



HAL
open science

Fonctionnement hydro-biogéochimique des hydrosystèmes karstiques : impact du changement climatique et du changement d'occupation des sols

Francesco Ulloa-Cedamano

► **To cite this version:**

Francesco Ulloa-Cedamano. Fonctionnement hydro-biogéochimique des hydrosystèmes karstiques : impact du changement climatique et du changement d'occupation des sols. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2021. Français. NNT : 2021INPT0098 . tel-04186473

HAL Id: tel-04186473

<https://theses.hal.science/tel-04186473v1>

Submitted on 23 Aug 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 :

Surfaces Interfaces Continentales Hydrologie

Présentée et soutenue par :

M. FRANCESCO ULLOA CEDAMANOS

le vendredi 19 novembre 2021

Titre :

Fonctionnement hydro-biogéochimique des hydrosystèmes karstiques:
Impact du changement climatique et du changement d'occupation des sols

Ecole doctorale :

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

Unité de recherche :

Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (LEFE)

Directeurs de Thèse :

M. JEAN-LUC PROBST

MME ANNE PROBST

Rapporteurs :

M. LAURENT PFISTER, LUXEMBOURG INSTITUTE OF SC. & TECH

M. LOUIS DERRY, CORNELL UNIVERSITY EU

Membres du jury :

M. DAVID LABAT, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Président

M. JEAN-LUC PROBST, TOULOUSE INP, Membre

MME ANNE PROBST, TOULOUSE INP, Membre

MME CHRISTELLE BATIOU-GUILHE, UNIVERSITE DE MONTPELLIER, Membre

MME SANDRA BERANGER, BRGM, Invitée

M. STEPHANE BINET, UNIVERSITE D'ORLEANS, Invité



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*



Spécialité : *Surfaces et interfaces continentales, Hydrologie*

Présentée et soutenue par **Francesco ULLOA CEDAMANOS**

Novembre 2021

Fonctionnement hydro-biogéochimique des hydrosystèmes karstiques: Impact du changement climatique et du changement d'occupation des sols



Jury

David LABAT, Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse 3 - Président

Louis A. DERRY, Professor, Cornell University - Rapporteur

Laurent J. A. PFISTER, Professor, Luxembourg Institute of Science and Technology - Rapporteur

Christelle BATIOU-GUILHE, Maître de conférences, Université de Montpellier - Examineur

Jean-Luc PROBST, Directeur de recherche CNRS, INPT - Directeur de thèse

Anne PROBST, Directeur de recherche CNRS, INPT - Co-directrice de thèse

Stéphane BINET, Maître de conférences, Université d'Orléans - Invité

Sandra BERANGER, Ingénieure, BRGM - Invitée

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace*

Unité de recherche : *Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement*

REMERCIEMENTS

Luego de un largo periodo de tesis, llega una de las partes más importantes de este manuscrito, que es la de agradecer a las personas que han aportado, directa e indirectamente, a esta etapa de mi vida que llega a su fin.

Creo conveniente agradecer primero a mis padres. A mi madre, que me formo desde pequeño, inculcándome la disciplina, el empeño y la perseverancia, valores que me han permitido llegar a donde estoy ahora. A mi padre, que siempre se preocupó por nuestro bienestar, que siempre nos motivó y nos dio su apoyo para seguir adelante. Espero se sientan orgullosos de mí, como yo lo estoy de ustedes. A mis hermanos, a quienes sin saberlo me han ayudado a ser mejor persona. A mis abuelos, mis segundos padres, quienes siempre estuvieron allí acompañado cada uno de mis pasos. Al resto de mi familia, en Perú y en España, que fueron parte de mi crecimiento personal y con quienes comparto recuerdos invaluableles.

Al llegar a este último escalón de la vida como estudiante, no quisiera proseguir sin agradecer a todos aquellos que formaron parte de mi formación académica. Desde aquella profesora de inicial que, con el apoyo de mi madre, permitió explotar el potencial, al niño inquieto y con dificultades para hablar que era yo. Agradecer también a la profesora de secundaria que me transmitió la pasión por la lectura. Así mismo, a aquellos profesores que incitaron en mi la llama de la curiosidad, de buscar entender lo que me rodea. Enfin, je remercie les professeurs et chercheurs qui m'ont aidé à m'adapter à une nouvelle culture après mon arrivée en France.

Anne et Jean-Luc, merci pour votre estime et votre soutien inconditionnel en tant qu'étudiant, mais aussi en tant que personne. Merci pour le temps partagé lors de nos longues discussions, qui m'ont permis de mûrir mes idées et mon esprit critique. Anne, j'ai rencontré en toi non seulement une chercheuse talentueuse, mais aussi une amie/mère/grand-mère. La rigueur et la précision d'écriture que vous m'avez inculquée sont telles que lorsque je suis en pleine activité, j'ai déjà le réflexe acquis de ce que je dois modifier pour répondre à vos attentes. Jean Luc, dès le premier instant, tu m'as toujours inspiré beaucoup de respect, et au fur et à mesure que je te connaissais, le respect s'est accompagné d'admiration et de beaucoup d'estime. Chaque fois que j'avais une question, je pouvais m'arrêter à vos bureaux et échanger des idées. Je repartais généralement avec la réponse, mais avec beaucoup plus de travail à faire, ce qui m'a aidé de plus en plus à mener à bien ce travail de recherche. Vous deux aurez toujours mon estime et mon plus profond respect.

My gratitude also to the members of the jury. Thanks to Dr. Louis Derry, Dr. Laurent Pfister and Dr. Christelle Batiot-Guilhe for having accepted to evaluate my thesis. I want also to thank Eng.

Sandra Beranger, Dr. David Labat and Dr. Stéphane Binet for having accompanied me during the thesis committees, bringing me new perspectives to approach my research.

Je suis également reconnaissant du soutien de l'infrastructure de recherche OZCAR, qui a financé mon voyage aux États-Unis dans le cadre du congrès international AGU Fall Meeting 2019.

Mes remerciements vont aux membres du laboratoire Écologie fonctionnelle et environnement, à commencer par le directeur adjoint Franck Gilbert, qui a été l'une des premières personnes que j'ai rencontrées et qui était toujours prêt à m'apporter son soutien. Je ne peux pas continuer sans remercier Annick Corrège, qui avait toujours le sourire aux lèvres et trouvait toujours une solution à tout. Sur le plan administratif, mes plus vifs remerciements vont également à Cyril Pouzac et Yann Morell, ainsi qu'à Marie-Claude Portell.

Je tiens également à remercier : les chercheurs de l'équipe ECOBIZ, qui m'ont accueilli dès mon arrivée, en particulier Sabine Sauvage, José Sanchez, Gaël Le Roux, Laure Gandois et Benjamin Pey, ceux qui m'ont donné l'opportunité de commencer l'enseignement universitaire, à savoir Anne Bernadac, Maritxu Guiesse et Roman Teisserenc, également, les personnels des plateformes analytiques PACP et SHIVA, ainsi que la formidable équipe technique d'ECOBIZ, avec qui j'ai partagé de nombreuses anecdotes qui me sont chères : Thierry, Virginie, Corinne, Franck, Marie-Jo, Pierre et Lise. Merci à Eva Vrech, stagiaire M2, Claire Marais-Sicre (CESBIO) et Eric Maire (GEODE), avec lesquels une nouvelle méthodologie a été développée pour étudier l'évolution de l'occupation des sols, un outil très utile pour cette thèse.

Mes remerciements vont également à ceux avec qui j'ai partagé le bureau pendant ces trois années : Vivien, Amine, Steve, Déonie, Oussama, Joggi, Sara, Columba et Ty. Également à mes amis doctorants et post-doctorants, avec qui j'ai partagé de nombreuses expériences, dans et hors du travail, qui sont partis à la recherche de nouvelles opportunités : Thomas, Chuxian, Xi, Juan D., Pilar, Marine, Eva, Jaime, Xinda ; ou qui sont toujours là : Vanessa, Roxelane, Betty, Janna, Dahedrey, Benjamin, Théo, Jérémy, Sarah, Adriana, Pankyes, Oskar, Osvaldo. Mes excuses aux personnes que j'ai oubliées et qui liront ces remerciements.

Mes derniers remerciements, mais non les moins importants, vont à Anna, avec qui j'ai partagé toute l'expérience de la thèse, du début à la fin. Merci beaucoup de m'avoir accompagnée et soutenue dans les moments difficiles, mais aussi de vous être réjouis avec moi dans les bons moments, tout au long de cette belle étape de notre vie.

¡Muchas gracias a todos ustedes! — Merci beaucoup à vous tous !

Thank you all very much!

RESUME

Les hydrosystèmes karstiques sont des environnements très sensibles aux activités anthropiques (AA) et aux variations hydroclimatiques, telles que celles entraînées par le Changement Climatique (CC). Au sein de la Zone Critique (ZC), ces milieux sont les plus réactifs et également les plus vulnérables à ces forçages qui peuvent modifier le transfert interne rapide des éléments dissous, et notamment des contaminants. Ces systèmes karstiques sont donc d'excellents candidats pour étudier l'impact du CC et des AA sur les ressources en eau et sur les cycles biogéochimiques des éléments, notamment C et S, fortement perturbés par les changements d'occupation des terres, ainsi que par les retombées atmosphériques liées aux AA (dépôts acides). L'objectif de cette thèse est donc de comprendre le fonctionnement hydro-biogéochimique des systèmes karstiques en milieu tempéré et d'identifier l'impact du CC et des AA. Ces questionnements ont été abordés à différentes échelles spatiales et temporelles sur le bassin versant karstique du Baget (BC, Pyrénées Ariégeoises, bassin forestier, multilithologique et quasi pristine) et sur une vingtaine d'autres bassins versants karstiques à l'échelle régionale (Pyrénées et Massif Central). Ces bassins disposent d'une base de données robuste pour étudier à long ou moyen terme leur réponse hydrogéochimique à ces impacts. Sur BC, depuis les années 70, les suivis hydroclimatiques (précipitation, température, débit), hydrochimiques (éléments majeurs) et isotopiques (^{13}C , ^{34}S), ont permis: (i) d'identifier et quantifier la contribution des sources atmosphérique, biologique, anthropique et lithologique aux flux d'éléments dissous exportés par la rivière; (ii) de déterminer les principaux facteurs environnementaux contrôlant les concentrations et les flux d'éléments dissous exportés par la rivière, tels que la lithologie, le drainage, l'épikarst, la température et l'occupation des sols; (iii) d'établir les bilans de matières dissoutes et particulaires, l'intensité de l'érosion mécanique et chimique, et la consommation de CO_2 par l'altération chimique des roches et; (iv) de mettre en évidence de mécanismes internes au cours d'eau comme la précipitation de la calcite et le dégazage de CO_2 , grâce au développement innovant de diagrammes de mélange basés sur le $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. De plus, l'analyse haute fréquence a permis: (i) d'identifier l'importance des différents types d'écoulements (écoulements à réponse rapide, de subsurface et de base) sur la qualité des eaux; (ii) d'établir une typologie des crues en fonction de leur nature, de leur intensité et du comportement des éléments; (iii) de quantifier l'importance des événements hydrologiques majeurs sur les flux totaux annuels de matières en suspension (90%) et d'éléments en solution (>50%) pendant moins d'un tiers du temps de l'année. L'évolution des concentrations en éléments majeurs dans le BC est globalement comparable aux tendances observées dans les Pyrénées (5 bassins étudiés) et le Massif Central (15 bassins). L'augmentation de $\text{Ca}+\text{Mg}$ ($+5 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$) et de l'alcalinité ($+9 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$) dans les eaux de drainage du BC sur les 40 dernières années, est statistiquement liée à l'augmentation de la température ($+0,03 \text{ °C}.\text{an}^{-1}$), à la diminution du débit ($-4 \text{ L}.\text{s}^{-1}.\text{an}^{-1}$) et à la

fermeture du milieu (reprise de la forêt de $+0,05 \text{ Km}^2.\text{an}^{-1}$). Cette quantification a été rendue possible grâce à la détermination d'un indicateur original d'évolution du paysage par analyse d'images depuis les années 40. De plus, la baisse des sulfates ($-2,2 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$) du cours d'eau est le reflet de la diminution du dépôt atmosphérique acide observée dans les zones rurales françaises. Cette baisse continue suggère que le déstockage du soufre des sols, issu des apports atmosphériques acides, se produit encore aujourd'hui vers le cours d'eau.

ABSTRACT

Karst hydrosystems are very sensitive environments to anthropogenic activities (AA) and hydroclimatic variations, such as those caused by Climate Change (CC). Within the Critical Zone (CZ), these environments are the most reactive and the most vulnerable to these forces, which can alter the rapid internal transfer of dissolved elements, including contaminants. These karst systems are therefore excellent candidates to study the impact of CC and AA on water resources and on biogeochemical cycles of elements, especially C and S, strongly disturbed by land use changes, as well as by atmospheric deposition linked to AA (acid deposition). The objective of this thesis is therefore to understand the hydro-biogeochemical functioning of karst systems in temperate environments and to identify the impact of CC and AA. These questions were addressed at different spatial and temporal scales in the Baget karst watershed (BC, Ariège Pyrenees, forest basin, multilithological and quasi-pristine) and in about twenty other karst watersheds at the regional scale (Pyrenees and Massif Central). These basins have a robust database for studying their hydrogeochemical response to these impacts in the long or medium term. In BC, since the 1970s, hydroclimatic (precipitation, temperature, discharge), hydrochemical (major elements) and isotopic (^{13}C , ^{34}S) monitoring has allowed: (i) to identify and quantify the contribution of atmospheric, biological, anthropic and lithological sources to the fluxes of dissolved elements exported by the river; (ii) to determine the main environmental factors controlling the concentration and fluxes of dissolved elements exported by the river, such as lithology, drainage, epikarst, temperature and land use; (iii) establish the dissolved and particulate matter balance, the intensity of mechanical and chemical erosion, and the consumption of CO_2 by chemical weathering of rocks and; (iv) highlight in-stream mechanisms such as calcite precipitation and CO_2 outgassing, through the innovative development of $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -based mixing diagrams. In addition, the high frequency analysis allowed: (i) to identify the importance of the different types of flows (quick-response, subsurface and baseflows) on water quality; (ii) to establish a typology of floods according to their nature, intensity and element behavior; (iii) to quantify the importance of major hydrological events on the total annual fluxes of suspended solids (90%) and elements in solution (>50%) for less than one third of the time of the year. The evolution of major element concentrations in the BC is globally comparable to the trends observed in the Pyrenees (5 basins studied) and the Massif Central (15 basins). The increase in $\text{Ca}+\text{Mg}$ ($+5 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$) and alkalinity ($+9 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$) in the BC drainage water over the last 40 years is statistically linked to the increase in temperature ($+0.03 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{yr}^{-1}$), the decrease in flow ($-4 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$) and the closure of the environment (recovery of the forest by $+0.05 \text{ Km}^2\cdot\text{yr}^{-1}$). This quantification was made possible by determining an original indicator of landscape evolution by image analysis since the 1940's. Moreover, the decrease in sulphates ($-2.2 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$) in the rivers reflects the decrease in acidic atmospheric deposition observed in French rural areas. This

continuous decrease suggests that the destocking of sulphur from the soils, originating from acid atmospheric inputs, is still occurring today.

RESUMEN

Los hidrosistemas kársticos son entornos muy sensibles a las actividades antropogénicas (AA) y a las variaciones hidroclimáticas, como las provocadas por el cambio climático (CC). Dentro de la Zona Crítica (CZ), estos ambientes son los más reactivos y también los más vulnerables a estas fuerzas, que pueden alterar la rápida transferencia interna de elementos disueltos, incluidos los contaminantes. Los sistemas kársticos son, por tanto, excelentes candidatos para estudiar el impacto del CC y el AA en los recursos hídricos y en los ciclos biogeoquímicos de los elementos, especialmente el C y el S, fuertemente perturbados por los cambios en el uso del suelo, así como por la deposición atmosférica ligada al AA (deposición ácida). El objetivo de esta tesis es, por tanto, comprender el funcionamiento hidro-biogeoquímico de los sistemas kársticos en ambientes templados e identificar el impacto del CC y el AA. Estas incógnitas se han abordado a diferentes escalas espaciales y temporales en la cuenca kárstica de Baget (CB, Pirineos Ariegos, cuenca forestal, multilitológica y cuasi prístina) y en una veintena de otras cuencas kársticas a escala regional (Pirineos y Macizo Central). Estas cuencas disponen de una sólida base de datos para estudiar su respuesta hidrogeoquímica a estos impactos a largo o medio plazo. En BC, desde la década de 1970, el seguimiento hidroclimático (precipitación, temperatura, caudal), hidroquímico (elementos mayores) e isotópico (^{13}C , ^{34}S) ha permitido (i) identificar y cuantificar la contribución de las fuentes atmosféricas, biológicas, antrópicas y litológicas a los flujos de elementos disueltos exportados por el río; (ii) determinar los principales factores ambientales que controlan las concentraciones y los flujos de elementos disueltos exportados por el río, tales como la litología, el drenaje, el epikarst, la temperatura y el uso del suelo (iii) establecer los balances de materia disuelta y particulada, la intensidad de la erosión mecánica y química, y el consumo de CO_2 por la meteorización química de las rocas y; (iv) poner en evidencia los mecanismos internos en los cursos de agua, como la precipitación de calcita y la desgasificación de CO_2 , mediante el desarrollo innovador de diagramas de mezcla basados en $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. Además, el análisis de datos a alta frecuencia permitió: (i) identificar la importancia de los diferentes tipos de flujos (de respuesta rápida, subsuperficiales y de base) en la calidad del agua; (ii) establecer una tipología de las inundaciones según su naturaleza, intensidad y comportamiento de los elementos; (iii) cuantificar la importancia de los principales eventos hidrológicos en los flujos anuales totales de sólidos en suspensión (90%) y elementos en solución (>50%) durante menos de un tercio del tiempo del año. La evolución de las concentraciones de elementos principales en la BC es globalmente comparable a las tendencias observadas en los Pirineos (5 cuencas estudiadas) y en el Macizo Central (15 cuencas). El aumento del $\text{Ca}+\text{Mg}$ ($+5 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$) y de la alcalinidad ($+9 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$) en el agua de drenaje del BC en los últimos 40 años está estadísticamente relacionado con el aumento de la temperatura ($+0,03 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{yr}^{-1}$), la disminución del caudal ($-4 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$) y el cierre del entorno (recuperación del bosque en $+0,05 \text{ Km}^2\cdot\text{yr}^{-1}$).

¹). Esta cuantificación fue posible gracias a la determinación de un indicador original de la evolución del paisaje mediante el análisis de imágenes desde la década de 1940. Además, la disminución de los sulfatos ($-2,2 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{yr}^{-1}$) en el curso de agua refleja la disminución de la deposición atmosférica ácida ya observada en las zonas rurales francesas. Esta disminución continua sugiere que la liberación de azufre de los suelos, originado por los aportes atmosféricos ácidos, sigue produciéndose hacia el curso de agua en la actualidad.

Table des matières

REMERCIEMENTS	II
RESUME	IV
ABSTRACT	VI
RESUMEN	VIII
LISTE DES TABLEAUX	11
LISTE DES FIGURES	13
LISTE DES ABREVIATIONS	19
INTRODUCTION GENERALE	21
CHAPITRE 1 - CONTEXTE GENERAL ET PROBLEMATIQUE	25
I.1. LA ZONE CRITIQUE	25
I.2. LE CYCLE DE L'EAU	27
I.2.1. LE FONCTIONNEMENT DU CYCLE DE L'EAU.....	27
I.2.2. LE BILAN HYDRIQUE.....	29
I.2.3. LES CRUES.....	30
I.3. LE CYCLE DU CARBONE	32
I.3.1. LES RESERVOIRS ET LES FLUX DE CARBONE.....	32
I.3.2. LE CYCLE DU CARBONE A LONG TERME.....	33
I.3.3. LE CYCLE DU CARBONE A COURT TERME.....	35
I.3.4. LES CARBONATES EN MILIEU KARSTIQUE.....	38
I.3.4.1. LES SYSTEMES KARSTIQUES.....	38
I.3.4.2. LES CARBONATES.....	39
I.3.4.3. FACTEURS DE CONTROLE DE L'ALTERATION DES ROCHES.....	40
I.3.4.3.1. LA LITHOLOGIE.....	40
I.3.4.3.2. LE DRAINAGE.....	41
I.3.4.3.3. LE CLIMAT ET LA TEMPERATURE.....	41
I.3.4.3.4. L'EPIKARST.....	42
I.3.4.3.5. L'EROSION MECANIQUE.....	42
I.3.4.3.6. LE BIOTE ET LES SOLS.....	42
I.3.4.3.7. AUTRES SOURCES D'ACIDITE.....	43
I.3.4.4. L'ANHYDRIDE CARBONIQUE (CO ₂).....	44
I.3.4.5. MECANISMES DE PRODUCTION DU CO ₂	45
I.3.4.5.1. LE CO ₂ D'ORIGINE MINERALE.....	45
I.3.4.5.2. LE CO ₂ D'ORIGINE PEDOLOGIQUE.....	45

I.3.4.6.	FACTEURS DETERMINANT LA PRODUCTION DE CO ₂ DES SOLS	46
I.3.4.6.1.	LES FACTEURS CLIMATIQUES	46
I.3.4.6.2.	LES FACTEURS PEDOLOGIQUES	46
I.3.4.6.3.	LES FACTEURS BIOLOGIQUES	47
I.4.	LE CYCLE DU SOUFRE	48
I.4.1.	LE CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU SOUFRE	48
I.4.2.	LE CYCLE DU SOUFRE EN MILIEU KARSTIQUE.....	50
I.5.	LA ZONE CRITIQUE FACE AU CHANGEMENT CLIMATIQUE ET AUX ACTIVITES ANTHROPIQUES	51
I.5.1.	LE CHANGEMENT CLIMATIQUE	51
I.5.2.	LES PERTURBATIONS ANTHROPIQUES	53
CHAPITRE 2 - MATERIELS ET METHODES		57
II.1.	CADRE DE L'ETUDE.....	57
II.1.1.	LE BASSIN VERSANT DE LA GARONNE.....	57
II.1.1.1.	LE BASSIN VERSANT DE LA GARONNE PYRENEENNE	60
II.1.1.1.1.	SITUATION, RELIEF ET RESEAU HYDROGRAPHIQUE.....	60
II.1.1.1.2.	CLIMATOLOGIE ET HYDROLOGIE	61
II.1.1.1.3.	CADRE PEDOLOGIQUE ET OCCUPATION DE SOLS	61
II.1.1.1.4.	CADRE GEOLOGIQUE ET GEOMORPHOLOGIQUE.....	62
II.1.1.2.	LE BASSIN VERSANT DE LA GARONNE DU MASSIF CENTRAL	62
I.1.2.1.	SITUATION, RELIEF ET RESEAU HYDROGRAPHIQUE.....	62
I.1.2.2.	CLIMATOLOGIE ET HYDROLOGIE	63
I.1.2.3.	CADRE PEDOLOGIQUE ET OCCUPATION DE SOLS	63
I.1.2.4.	CADRE GEOLOGIQUE.....	64
II.1.2.	LE BASSIN VERSANT KARSTIQUE DU BAGET : STRUCTURE ET FONCTIONNEMENT	65
II.1.2.1.	CONTEXTE DU SITE	65
II.1.2.2.	CARACTERISTIQUES HYDRO-CLIMATOLOGIQUES	66
II.1.2.3.	CARACTERISTIQUES GEOLOGIQUES, LITHOLOGIQUES ET PEDOLOGIQUES	67
II.1.2.4.	OCCUPATION DES SOLS.....	68
II.2.	METHODOLOGIE	70
II.2.1.	STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE DES EAUX DE SURFACE ET DES PRECIPITATIONS ...	70
II.2.1.1.	APPROCHE SPATIALE A PARTIR D'UN RESEAU DE BASSINS VERSANTS.....	70
II.2.1.1.1.	LE BASSIN VERSANT DU BAGET	70
II.2.1.1.2.	AUTRES BASSINS ETUDIES AU SEIN DU BV DE LA GARONNE POUR COMPARAISON.....	71
II.2.1.2.	APPROCHE TEMPORELLE SUR LES DIFFERENTS BASSINS VERSANTS	71

II.2.1.3.	DISPOSITIFS EN PLACE SUR LE BASSIN VERSANT DU BAGET	72
II.2.1.3.1.	Station d'observation à l'exutoire	72
II.2.1.3.2.	Station météorologique et de mesures chimique et isotopique des précipitations	73
II.2.2.	METHODES DE PRELEVEMENT ET CONDITIONNEMENT	75
II.2.2.1.	MESURES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LE TERRAIN	75
II.2.2.2.	ANALYSES AU LABORATOIRE	75
II.2.2.3.	ANALYSES ISOTOPIQUES SUR LES EAUX ET LES SEDIMENTS	76
II.2.3.	METHODES D'ANALYSES.....	77
II.2.3.1.	CATIONS et ANIONS MAJEURS DANS LES EAUX.....	77
II.2.3.2.	ISOTOPES STABLES DANS LES EAUX ET LES SEDIMENTS	78
II.2.4.	ANALYSES ET TRAITEMENTS DE DONNEES.....	78
II.2.4.1.	METHODES DE CALIBRATION	78
II.2.4.2.	OUTILS STATISTIQUES.....	79
II.2.4.2.1.	LES TESTS PARAMETRIQUES.....	79
II.2.4.2.2.	LES TESTS NON- PARAMETRIQUES.....	80
II.2.4.3.	AUTRES METHODES UTILISEES	80
CHAPITRE 3 - ANALYSE HYDROCHIMIQUE SPATIO-TEMPORELLE DU BASSIN KARSTIQUE DU BAGET: CONTROLE LITHOLOGIQUE ET HYDROCLIMATIQUE		83
III.1.	INTRODUCTION	83
III.2.	VARIATION TEMPORELLE HYDROCHIMIQUE A L'ECHELLE INTER-MENSUELLE ET INTER-ANNUELLE	84
1.	Introduction	85
2.	Materials and Methods	88
2.1.	Site Description	88
2.2.	Sampling and Analytical Methods.....	90
2.3.	Data Treatment	92
2.3.1.	pCO ₂ and Calcite Saturation Index (SIc).....	92
2.3.2.	Statistics.....	93
3.	Results	93
3.1.	Stream Water Physico-Chemical Characteristics	93
3.1.1.	Hydrochemical Composition of the Baget Stream Water	93
3.1.2.	Multivariate Statistical Analysis	96
3.1.3.	Alkalinity Decrease (Δ_{Alk})	97
3.2.	Long Term Trends in Stream Water Chemistry: Instantaneous Values and Mean Annual Data	99
3.3.	Seasonal Patterns Based on Long Term Data Series in Stream Water Chemistry	101

4. Discussion	103
4.1. Natural vs. Anthropogenic Sources of Elements.....	103
4.2. Role of Discharge, Temperature and Vegetation on Stream Water Composition and Trends	107
4.3. Respective Control of Karst and Epikarst on Stream Water Chemical Composition and Trends.....	109
5. Conclusions	111
Supplementary Materials:	112
Author Contributions:	112
Funding:	112
Acknowledgments:	113
Conflicts of Interest:	113
References	113
Supplementary Materials	122
III.3. VARIATION SPATIALE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DE SURFACE A L'ECHELLE DU BASSIN VERSANT DU BAGET	131
III.3.1. CONTEXTE ET OBJECTIF	131
III.3.2. RESULTATS ET DISCUSSION	133
III.4. SYNTHESE DU CHAPITRE 3	138
III.4.1. OBTECTIFS DU CHAPITHRE	138
III.4.1.1. PARTIE A	138
III.4.1.2. PARTIE B	138
III.4.2. HYPOTHESES DE DEPART.....	138
III.4.2.1. PARTIE A	138
III.4.2.2. PARTIE B	139
III.4.3. RESULTATS.....	139
III.4.3.1. PARTIE A	139
III.4.3.2. PARTIE B	140
III.5. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE	141
CHAPITRE 4 –DYNAMIQUE DU TRANSFERT DE MATIERES AU COURS DE L'ANNEE HYDROLOGIQUE ET LORS DES EVENEMENTS DE CRUE	143
IV.1. INTRODUCTION	143
IV.2. ORIGINE ET MECANISMES DE TRANSFERT DES ELEMENTS DISSOUS LORS DES EVENEMENTS DE CRUE AU COURS D'UNE ANNEE HYDROLOGIQUE	144
1. Introduction	147
2. Materials and Methods	148
2.1. Study area.....	148

2.2. Sampling and analysis.....	150
2.2.1. Hydrochemical measurements.....	150
2.3. Data treatment.....	151
2.3.1. Hydrograph separation method.....	151
2.3.2. Analyses of C-Q relationships.....	153
2.3.3. Hysteresis analyses.....	153
2.3.4. Method of flux calculation	154
3. Results	155
3.1. Hydrochemical survey during the period 2019-2020.....	155
3.2. Hydrochemical features of flood events	158
3.2.1 Flood hydrological characteristics.....	158
3.2.2 C-Q relationships	158
3.3. Specific patterns of representative flood events	161
3.3.1 C-Q patterns for representative floods	161
3.3.2 Typology of flood events	163
3.3.3 Hydrochemical patterns and streamflow components during floods 2 and 11	164
4. Discussion	166
4.1. Sources and major processes controlling streamwater chemistry.....	166
4.2. Contribution of the different reservoirs.....	169
5. Conclusions	172
Author Contributions:	173
Funding:	173
Data Availability Statement:	173
Acknowledgments:	173
Conflicts of Interest:	174
Abbreviations	174
Appendix A	175
Appendix B	176
References	177
IV.3. FLUX ET BILANS DE MATIERES	183
IV.3.1. CONTEXTE ET OBJECTIF	183
IV.3.2. METHODOLOGIE.....	183
IV.3.2.1. CALCUL DES CONCENTRATIONS MOYENNES	183
IV.3.2.2. CALCUL DES CONCENTRATION IONIQUES NON MARINES (nss)	184
IV.3.2.3. CALCUL DU BILAN	184
IV.3.2.4. NORMALISATION DES DONNEES.....	185

IV.3.3.	RESULTATS ET DISCUSSION	186
IV.3.3.1.	ENTREES ATMOSPHERIQUES	186
IV.3.3.2.	ELEMENTS EXPORTES	194
IV.3.3.3.	BILAN GLOBAL	201
IV.3.3.4.	CONTRIBUTION DES EVENEMENTS DE CRUE AUX FLUX D'ELEMENTS EXPORTES	204
IV.4.	SYNTHESE DU CHAPITRE 4	206
IV.4.1.	OBTECTIFS DU CHAPITRE	206
IV.4.1.1.	PARTIE A	206
IV.4.1.2.	PARTIE B	206
IV.4.2.	HYPOTHESES DE DEPART	206
IV.4.2.1.	PARTIE A	206
IV.4.2.2.	PARTIE B	207
IV.4.3.	RESULTATS.....	207
IV.4.3.1.	PARTIE A	207
IV.4.3.2.	PARTIE B	208
IV.5.	CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE	211
CHAPITRE 5 – BILAN ET PROCESSUS D’ALTERATION ET D’EROSION SPATIO-TEMPORELS AVEC CONTRAINTE ISOTOPIQUE ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$).....	213	
V.1.	INTRODUCTION.....	213
V.2.	BILAN D’ALTERATION CHIMIQUE EN MILIEU KARSTIQUE	214
	Résumé.....	214
	Abstract.....	215
1.	Introduction	216
2.	Materials and methods	218
2.1.	Description of the study area and sampling sites.....	218
2.2.	Sampling and analysis.....	220
2.2.1.	Hydrochemical measurements	220
2.2.2.	Isotopic analyses.....	221
2.3.	Data treatment	222
2.3.1.	Statistical analysis.....	222
2.3.2.	Partial pressure of carbon dioxide and calcite saturation index calculations	222
2.3.3.	Flux calculation method	223
2.4.	Discrimination of major ions in streamwaters	223
3.	Results.....	223

3.1.	Chemical and isotopic compositions of streamwaters.....	223
3.2.	Clustering analysis on major elements in streamwaters	225
3.3.	Temporal and Spatial variations of the different sources.....	226
3.4.	Carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) and sulfur ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$) isotopic signatures in streamwaters.....	229
4.	Discussion.....	230
4.1.	Sources of dissolved elements and weathering processes: geochemical and isotopic constraints.....	230
4.2.	Chemical weathering budget and CO_2 consumption fluxes	234
4.3.	Factors controlling bedrock weathering rate	237
5.	Conclusion.....	241
6.	Author Contributions.....	242
7.	Declaration of Competing Interest.....	242
8.	Funding.....	242
9.	Acknowledgments	242
10.	Supplementary Information.....	243
11.	References.....	244
	Supplementary Information A. Geochemical discrimination.....	255
1.	Atmospheric input correction	256
2.	Biogenic/anthropogenic input correction.....	256
3.	Rock Types Contributing to weathering products using MEGA model.....	257
4.	References.....	258
	Supplementary Information B. Supplementary Material.....	260
	Supplementary Information C. Isotopic constrain	271
V.3.	BILAN D'ÉROSION PHYSIQUE EN MILIEU KARSTIQUE	275
V.4.	SYNTHESE DU CHAPITRE 5	278
V.4.1.	OBTECTIFS DU CHAPITRE.....	278
V.4.1.1.	PARTIE A	278
V.4.1.2.	PARTIE B	278
V.4.2.	HYPOTHESES DE DEPART.....	278
V.4.2.1.	PARTIE A	278
V.4.2.2.	PARTIE B	278
V.4.3.	RESULTATS.....	279
V.4.3.1.	PARTIE A	279
V.4.3.2.	PARTIE B	280
V.5.	CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE	281

CHAPITRE 6 - IMPACT DES VARIATIONS TEMPORELLES DES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX ET ANTHROPIQUES SUR LA QUALITÉ DES EAUX A DIFFERENTES ECHELLES SPATIALES	283
VI.1. INTRODUCTION	283
VI.2. EVOLUTION DE L'OCCUPATION DES SOLS A L'ECHELLE DU BASSIN VERSANT DU BAGET : INFLUENCE SUR LA QUALITE DES EAUX	284
Résumé.....	285
Abstract.....	286
1. Introduction	287
2. Materials and methods	289
2.1. Description of the study area.....	289
2.2. Hydrochemical survey	291
2.3. Landscape classification	291
2.3.1. Input imagery data	291
2.3.2. Data treatment	292
2.3.3. Processing and exploitation of imagery data	293
2.3.4. Evaluation of the classified image	293
2.4. Indicators of changes for landscape and water chemistry	294
2.5. Statistical analysis.....	294
3. Results.....	295
3.1. Reconstructing the evolution of landscapes	295
3.2. Long-term trends in stream water chemistry and landscape	298
4. Discussion.....	299
4.1. Evolution of the landscape in the Baget catchment.....	299
4.2. Link between changes in landscape and in water quality.....	301
5. Conclusions	305
Declaration of Competing Interest.....	306
Funding.....	306
Acknowledgments:	306
Appendix A. Synthetic flowchart of the methodological approach.....	308
Appendix B. Main land cover types in the Baget catchment	314
Appendix C. Supplementary data and methods.....	310
References.....	316
VI.3. VARIATIONS DE LA QUALITE DES EAUX A L'ECHELLE DU TERRITOIRE PYRENEES-GARONNE ...	325
VI.3.1. CONTEXTE ET OBJECTIF	325
VI.3.2. RESULTATS ET DISCUSSION	326

VI.3.2.1.	Caractérisation physico-chimique des eaux de rivière.....	326
VI.3.2.2.	Classification des sites par analyse statistique multivariée	331
VI.3.2.3.	Variations spatiales des éléments majeurs et de l'altération chimique	332
VI.3.2.4.	Lien entre les sources d'acidité et l'accélération de l'altération de roches	336
VI.3.2.5.	Influence des changements environnementaux sur la qualité de l'eau	338
VI.4.	SYNTHESE DU CHAPITRE 6	345
VI.4.1.	OBTECTIFS DU CHAPITHRE	345
VI.4.1.1.	PARTIE A	345
VI.4.1.2.	PARTIE B	345
VI.4.2.	HYPOTHESES DE DEPART.....	345
VI.4.2.1.	PARTIE A	345
VI.4.2.2.	PARTIE B	345
VI.4.3.	RESULTATS.....	346
VI.4.3.1.	PARTIE A	346
VI.4.3.2.	PARTIE B	347
VI.5.	CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE	349
DISCUSSION, CONCLUSION ET PERSPECTIVES	351
1. DISCUSSION GENERALE	351
1.1.	Le cycle de l'eau, du carbone et du soufre au sein du bassin karstique du Baget.....	351
1.1.1.	Sources des éléments dissous dans les eaux superficielles	351
1.1.2.	Contrôle des paramètres environnementaux sur la composition chimique des eaux	352
A.	La lithologie	353
B.	L'eau : les précipitations, le drainage et l'écoulement souterraine.....	353
C.	La température et la végétation.....	355
1.1.3.	Réponses hydrologiques et hydrochimiques aux variations des forçages.....	355
A.	A une échelle spatiale, le long du BC.....	355
B.	A une échelle saisonnière à l'exutoire du BC	356
C.	A l'échelle des événements de crues	358
1.1.4.	Bilan des flux d'éléments dissous et de matières en suspension	360
1.1.5.	Altération et consommation de CO ₂ associée.....	362
1.2.	Impact du CC et des AA sur la qualité des eaux au sein du BC.....	364
1.3.	Impact du CC et des AA sur la qualité des eaux à l'échelle du territoire Pyrénées-Garonne	366
2. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	369
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	375

ANNEXES	405
ANNEXE 1. POSTER.....	405
ANNEXE 2. PROCEEDING PAPER	407
ANNEXE 3. MATERIELS ET DONNEES SUPPLEMENTAIRES DU CHAPITRE 4	421
ANNEXE 4. MATERIELS ET DONNEES SUPPLEMENTAIRES DU CHAPITRE 6	423
LISTE DES VALORISATIONS SCIENTIFIQUES.....	428
SUMMARY FOR THE GENERAL PUBLIC.....	431
RESUME DE VULGARISATION	431
RESUMEN PARA EL PÚBLICO EN GENERAL	431

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 3

(Cf. article publié)

Tableau 1. Principales caractéristiques physico-chimiques des eaux drainant le bassin versant du Baget. Les codes (B1 à B14) représentent les sites échantillonnés lors de l'échantillonnage spatial de septembre 2019 (voir Figure 25). Les unités sont $L.s^{-1}$ (Q, débit), $^{\circ}C$ (T° , température de l'air), $\mu S.cm^{-1}$ (Cond, conductivité), $meq.L^{-1}$ (éléments majeurs), $mmol.L^{-1}$ (H_4SiO_4), $mg.L^{-1}$ (TDS). Tableau reproduit de Ulloa-Cedamano et al., 2021b. 133

Chapitre 4

(Cf. article publié)

Tableau 2. Flux annuels spécifiques des principaux éléments ($t.km^{-2}.an^{-1}$) et débits annuels ($mm.an^{-1}$) à l'exutoire du bassin versant du Baget au cours de la période entre 1994-2006 et 2016-2020. 194

Tableau 3. Bilan annuel ($\Delta=IN-OUT$) des différents éléments sur le bassin versant du Baget au cours de l'année hydrologique Octobre 2019 à Septembre 2020. Avec F_{DH} , F_{DS} et F_{EXU} pour les flux des précipitations et du ruisseau à l'exutoire. Avec $\Delta\%= 200 \times (IN-OUT)/(IN+OUT)$ 201

Chapitre 5

(Cf. article soumis)

Tableau 4. Lame d'eau annuelle écoulée (Q) flux spécifiques de MES exportés à l'exutoire et vitesse d'érosion mécanique des sols du bassin versant du Baget pour les 3 années de suivi. 276

Chapitre 6

(Cf. article à soumettre)

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

- Figure 1. La zone critique accueille les interactions complexes entre la roche, le sol, l'eau, l'air et les organismes vivants. Figure reproduite à partir de Chorover et al. (2007), illustration de R. Kindlimann. 25
- Figure 2. La zone critique à l'échelle du bassin versant localisé entre la basse atmosphère et le substrat rocheux non altéré. La liste non-exhaustive, des sciences étudiant la ZC, est présentée. Figure reproduite à partir de Gaillardet et al. (2018). 26
- Figure 3. Représentation des (A) principaux réservoirs d'eau (unités en 10^3 Km^3) et (B) flux d'eau (unités en $10^3 \text{ Km}^3 \cdot \text{yr}^{-1}$) du cycle hydrologique global au cours de l'Anthropocène. L'incertitude est exprimée en %. L'utilisation totale de l'eau par l'homme a été séparée en eau verte (humidité du sol utilisé par les activités humaines, flèches vertes) ; en eau bleu (consommation d'eau, flèches bleues cyan) ; et en eau gris (eau nécessaire pour diluer les polluants humains, ombrage rose et flèches roses). Figure reproduite à partir de Abbott et al. (2019). 28
- Figure 4. Composantes du cycle de l'eau à l'échelle du bassin versant. Inspiré de Musy and Soutter, (1991). 30
- Figure 5. Représentation schématique du cycle global du carbone. Les principaux réservoirs du carbone sont affichés avec leur taille (en GtC). Les flèches représentent les flux naturels (noir) et anthropiques (rouge) en $\text{GtC} \cdot \text{an}^{-1}$. Schéma inspiré de Heimann (1997) and, Sarmiento and Gruber (2002) 32
- Figure 6. Cycle biogéochimique du carbone, ciblé sur le CO_2 . Les flèches représentent les interactions naturelles (noir) et anthropiques (rouge). Schéma inspiré de Bakalowicz (1979). 36
- Figure 7. Genèse naturelle des systèmes karstiques par l'action de l'acide carbonique issue de la combinaison du dioxyde de carbone et de l'eau. 39
- Figure 8. Représentation schématique du cycle biogéochimique du soufre dans les écosystèmes terrestres et aquatiques. Flèches bleues et jaunes : réactions biogéochimiques par voie aérobie et anaérobie, respectivement. Les processus indiqués en rouge sont favorisés par les activités humaines, comme la combustion de combustibles fossiles ou le drainage minier acide. 48
- Figure 9. Variations interannuelles des émissions de CO_2 produites par les combustibles fossiles, du taux de croissance du CO_2 dans l'atmosphère et des puits de carbone terrestres et océaniques au cours de la période 1980-2016. Figure reproduite à partir de Piao et al. (2019). 52

Chapitre 2

- Figure 10. Situation géographique du bassin de la Garonne avec ses principaux affluents (le Lot, le Tarn et l'Aveyron, et L'Ariège). 57
- Figure 11. Topographie du bassin versant de la Garonne et des principales régions hydro-climatiques du bassin versant de la Garonne (adapté de Probst and Tardy, 1985). 58

Figure 12. Cartes des sols du bassin de la Garonne. Le bassin est découpé en 5 grandes zones d'étude de caractéristiques homogènes (Grusson, 2016). Source: European Soil Data Base of Eurasia, 2006.	59
Figure 13. Situation géographique du bassin de la Garonne Pyrénéenne avec ses principaux affluents (adapté de Probst and Bazerbachi, 1986). Les cercles noirs désignent de sources karstiques étudiées.	60
Figure 14. Occupations des sols du bassin de la Garonne Pyrénéenne avec ses principales agglomérations. Source: Corine Land Cover 2012.	61
Figure 15. Situation géographique du bassin de la Garonne du Massif Central avec ses principaux affluents (adapté de Grusson, 2016). Les cercles noirs désignent de sources karstiques étudiées.	62
Figure 16. Occupations des sols du bassin de la Garonne du Massif Central avec ses principales agglomérations. Source: Corine Land Cover 2012.	63
Figure 17. Localisation du bassin versant karstique du Baget avec : (A) les courbes de niveau (modifié d'après Labat et al., 2011) et (B) la lithologie basée sur les principales formations (1/50 000) (modifié d'après BRGM, 2020).	65
Figure 18. Rose des vents de la station météorologique à Balagué pour l'année 2020.	66
Figure 19. Photos du bassin versant du Baget : (A) fond de vallon à l'exutoire du bassin versant du Baget, (B) haut du bassin au sud de la station météorologique avec vue du fond de la vallée et du pic de Peymiqueu, et (C) centre du bassin versant du Baget.	68
Figure 20. Localisation du bassin versant karstique du Baget avec les principales formations lithologiques (1/50 000, modifié d'après BRGM, 2020) et les sites d'échantillonnage (B1 à B14).	70
Figure 21. Photos du ruisseau du Lachein à l'exutoire du bassin versant du Baget : (A) en étiage et (B) lors d'un événement de crue.	72
Figure 22. Courbe de tarage de l'échelle à l'exutoire du bassin versant du Baget (B1, Figure 20). La conversion hauteur d'eau (H) vers débit (Q) est faite avec une interpolation linéaire pour $H < 0,24$ m et polynomiale pour $H > 1,3$ m (Mangin, 1975).	73
Figure 23. Divers équipements du bassin versant du Baget : (A) Station de suivi hydrologique et hydrochimique à l'exutoire; (B) limnigraphe mécanique; (C) ; échelle de 1 m (D) la sonde multi-paramètres YSI 6920V2-01; (E) le préleveur automatique ISCO (déclenchement asservi aux hauteurs d'eau); (F) station météorologique ; (G) pluviomètre à auget basculeur ; (H) collecteur de précipitations pour analyses chimiques et isotopiques.	74
Figure 24. Chroniques de la hauteur d'eau (A), des chlorures (B) et des nitrates (C) mesurées par la sonde et comparées aux valeurs mesurées dans l'eau du ruisseau du Lachein à l'exutoire du bassin versant du Baget. Lignes bleues continues : données brutes de la sonde non corrigées ; lignes rouges continues : données corrigées de la sonde ; triangles blancs : mesures bimensuelles sur le terrain pour la hauteur d'eau ou en laboratoire pour les chlorures et les nitrates. Les périodes sans données de la sonde sont représentées en lignes pointillées.	81

Chapitre 3

(Cf. article publié)

Figure 25. Localisation du bassin versant karstique du Baget (BC) avec les principales formations lithologiques (1/50 000, modifié d'après BRGM-Info-Terre et Ulloa-Cedamanos et al., 2020) et les 10 sites d'échantillonnage (B1 à B14). Figure reproduite de Ulloa-Cedamanos et al., 2021b. 132

Figure 26. Diagramme ternaire de Piper pour les concentrations en ions majeurs (en meq.L⁻¹) lors de l'échantillonnage spatial (B1 à B14 en septembre 2019, points rouges) et lors du suivi hydrochimique à l'exutoire du bassin versant du Baget (B1) pour la période entre 1994 à 2006 et 2016 à 2019 (points gris). Figure reproduite de Ulloa-Cedamanos et al., 2021b. 134

Figure 27. Distributions spatiales des histogrammes des rapports de concentration de chaque ion normalisé à la valeur de sa concentration à l'exutoire (B1) ou à la résurgence B2 pour NO₃⁻ : (A) pour les cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) et (B) pour les anions (HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻) et de la silice dans les eaux de surface du BC lors de la campagne d'échantillonnage..... 136

Figure 28. Comparaison des profils chimiques à l'aide du diagramme de Stiff (A) et de l'analyse de regroupement hiérarchique (B) de la composition chimique de l'eau des cours d'eau des différents sites de la campagne d'échantillonnage spatial. Les roches mères drainées sont mentionnées pour chaque groupe de sites. Figure reproduite de Ulloa-Cedamanos et al., 2021b..... 137

Chapitre 4

(Cf. article publié)

Figure 29. Relations entre le calcium (A), le magnésium (B), le potassium (C), et le sodium (D) avec les chlorures, ainsi qu'entre le calcium et le bicarbonate (E), et l'ammonium et les nitrates (F). Les concentrations dans les précipitations proviennent du BC, le site Iraty (Sicard, 2006), le site SO11 (Pascaud et al., 2016a), du réseau MERA et CATAENAT (Coddeville et al., 2016), ainsi que de la France (Sicard, 2006). Les droites noires représentent la régression linéaire du nuage de points noirs du BC et les grises représentent le rapport des éléments dans l'eau de mer (A-D, Semhi, 1996) ou le rapport 1:1 (E-F). La période d'étude et le nombre de stations sont données entre parenthèses. 189

Figure 30. Evolution des concentrations par période des éléments majeurs dans les eaux des précipitations hors couvert entre Octobre 2019 et Mai 2021. Les concentrations sont exprimés en µeq.L⁻¹. nssCa²⁺, nssMg²⁺, nssK⁺, nssSO₄²⁻ et nssCB expriment les concentrations ioniques non marines de ces éléments (voir IV.3.2.2). 190

Figure 31. Variations des concentrations (en µeq.L⁻¹, A-F) et des flux mensuels (en T.an⁻¹, G-K) des éléments majeurs apportés dans la phase dissoute des précipitations (L) au cours de l'année hydrologique 2019-2020 (entre Octobre 2019 et Septembre 2020). Les droites horizontales représentent la moyenne pour chaque élément. 193

Figure 32. Relation entre les flux annuels des éléments dissous normalisés et les débits normalisés (selon eq. 36 et 37). Les surfaces rouges, blanches et bleues correspondent aux années sèches (débit normalisé entre 0 et 0,33), « normales » (entre 0,33 et 0,67) et humides (entre 0,67 et 1),

respectivement. Les années indiquent l'année hydrologique, par exemple l'année 1995 indique l'année hydrologique 1994-1995. La ligne diagonale noire indique le rapport 1:1.....	197
Figure 33. Variations intermensuelles du débit (en mm.mois ⁻¹) et des flux (en T.an ⁻¹) des éléments majeurs, du carbone organique dissous (COD, 2017-2020) et des matières en suspension (MES, 2017-2020) entre les années hydrologiques du 1994-2006 et 2016-2020.	198
Figure 34. Evolutions temporelles des pourcentages de flux d'éléments et du débit (A) cumulés entre 1994 et 2020, et (B) entre Octobre 2018 et Septembre 2020. A noter l'absence d'échantillonnage entre 2006 et 2016. Les points bleus sur la figure B représentent l'échantillonnage ponctuel des eaux du ruisseau du Lachein à l'exutoire.....	200
Figure 35. Bilans mensuels des éléments majeurs (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ et NO ₃ ⁻) entre Octobre 2019 et Septembre 2020.....	203
Figure 36. Pourcentages des débits écoulés et des éléments transportés au cours des années hydrologiques 2018-2019 (sèche) et 2019 et 2020 (humide). Chaque année est divisée en trois périodes hydrologiques : basses eaux (B) et hautes eaux : moyennes (M) et élevées (H). Les valeurs sur les barres de la première figure indiquent les flux de matière exportés en T.an ⁻¹	205

Chapitre 5

(Cf. article accepté)

Figure 37. Variations intermensuelles du débit (en mm.mois ⁻¹) et de l'érosion mécanique des sols (mm.ka ⁻¹) entre les années hydrologiques 2017-2020.	277
---	-----

Chapitre 6

(Cf. article à soumettre)

Figure 38. Localisation des sites d'étude avec la topographie. En haut : dans la zone haute du Massif Central (points de couleur marron, n=9) et de la plaine du Massif Central (points de couleur verte) qui appartient au bassin de la Garonne (n=4) et en dehors du bassin de la Garonne (n=2). En bas : dans la zone Pyrénéenne (points de couleur jaune, n=5). Les sites entourés par un carré noir seront l'objet d'une analyse plus approfondie dans la section VI.3.2.5.	327
Figure 39. Boite à moustache de (A) l'altitude à l'exutoire du bassin et des valeurs moyennes de (B) le débit spécifique (la valeur des sites 31, 37 et 42 est la moyenne de la région dont ces sites font partie, Annexe 4), (C) la température de l'eau ; (D) la pCO ₂ ; (E) le TDS (total des solides dissous), conductivité et ; (F) les concentrations en éléments majeurs dans le Massif Central et dans sa plaine (n=15) et les Pyrénées (n=5). Les moustaches du graphique s'étendent aux percentiles 10e et 90e. Le bas et le haut de la boîte correspondent respectivement au 25e et au 75e percentile, et la bande à l'intérieur de la boîte correspond au 50e percentile.	328
Figure 40. Diagramme ternaire de Piper pour les concentrations en ions majeurs dans les eaux de ruisseau des 20 sites sélectionnés dans les Pyrénées et le Massif Central.....	330

Figure 41. Analyse statistique de la composition chimique (mmol.L^{-1}), la pCO_2 (atm), le débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) et la température de l'eau ($^{\circ}\text{C}$) des 20 sites étudiés. En haut : (A) Analyse de regroupement hiérarchique (CAH). La répartition des zones sont mentionnées pour chaque groupe de sites issue du CAH. En bas : (B) Analyse en composantes principales (ACP) des composantes 1 vs 2 qui illustre la distribution des variables et des sites étudiés. 333

Figure 42. Dissolution des carbonates indiquée par les concentrations de (A) $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ (meq.L^{-1}) et HCO_3^- (meq.L^{-1}) en fonction de la pCO_2 avec une ligne noire en pointillés représentant l'équilibre thermodynamique avec la calcite à 10°C . (B) Influence des sources lithologiques (carbonates, silicates et évaporites) selon les rapports élémentaires du $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ en fonction du $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$. Relations de mélange basées sur le rapport $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en fonction (C) de HCO_3^- et (D) de SO_4^{2-} . Les lignes noires montrent les principaux processus d'altération potentiels dans l'eau du cours d'eau (Liu and Han, 2020b; Liu and Han, 2020c; Liu and Han, 2021)..... 335

Figure 43. (A) Relation entre $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ et HCO_3^- et (B) la diminution de l'alcalinité moyenne (ΔAlk) en fonction des rapports moyens de $\text{NO}_3^-/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ et de $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$. Dans (A), les lignes théoriques 2:1 et 1:1 (correspondant au rapport équivalent attendu $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ selon les équations 5, 7, 9-12, 15-17, 21, 39, 40) sont indiquées. Les lignes en pointillés ont une différence de pente de 0,2 entre elles. Relation entre la diminution de l'alcalinité (ΔAlk) et (C) le rapport $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ et (D) le rapport $\text{NO}_3^-/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$. Les lignes noires montrent les principaux processus d'altération potentiels dans l'eau du cours d'eau (Liu and Han, 2020b; Liu and Han, 2020c; Liu and Han, 2021)..... 337

Figure 44. (A) Analyse de la redondance (RDA) de la moyenne des valeurs instantanées de la composition chimique (mmol.L^{-1}) en fonction de la pCO_2 (atm), le débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), le débit spécifique ($\text{L.Km}^2.\text{s}^{-1}$) et la température de l'eau ($^{\circ}\text{C}$) dans les 20 sites étudiés. (B) RDA des tendances ($p > 0,2$) de la composition chimique en fonction de la pCO_2 , le débit et la température de l'eau dans les 20 sites étudiés. Signification des codes : « *** » ($p \leq 0,001$), « ** » ($p \leq 0,01$), « * » ($p \leq 0,05$) et « · » ($p \leq 0,1$). 340

Figure 45. Variations à long terme des valeurs instantanées des concentrations de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et NO_3^- (meq.L^{-1}), de la pCO_2 (1×10^{-2} atm), du débit annuel ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) de la température de l'eau ($^{\circ}\text{C}$) pour les sites sélectionnés. Les sites sont : 7 (plaine du Massif Central), 11 (zone haute du Massif Central), 18 (Pyrénées) et 40 (zone haute du Massif Central). Les lignes représentent les lignes de régression des tendances à long terme avec $p > 0,2$. Les détails des régressions linéaires sont indiqués dans l'Annexe 4. 342

Discussion, Conclusion et Perspectives

Figure 46. Rétroaction du CO_2 due au changement climatique et à la déprise agricole en milieu carbonaté de montagne..... 368

LISTE DES ABREVIATIONS

BC :	Baget Catchment (Bassin versant du Baget)
CC :	Changement Climatique
CID :	Carbone Inorganique Dissous
CIP :	Carbone Inorganique Particulaire
COD :	Carbone Organique Dissous
COP :	Carbone Organique Particulaire
CZO :	Critical Zone Observatory (Observatoire de la Zone Critique)
GES :	Gaz à Effet de Serre
IPCC :	International Panel for Climate Change
MES :	Matières en suspension
MO :	Matière organique
NSF :	National Science Fondation
OZCAR :	Observatoire de la Zone Critique, Application, Recherche.
pH :	potentiel hydrogène
ZC :	Zone Critique

LISTE DES PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES

CO ₂ :	Anhydride Carbonique	HCl :	Halite
CaCO ₃ :	Calcite	HCO ₃ ⁻ :	Bicarbonate
CaSO ₄ .2H ₂ O :	Gypse	H ₂ CO ₃ :	Acide carbonique
CH ₂ O :	Biomasse	H ₂ SO ₄ :	Acide sulfurique
CH ₄ :	Méthane	MgCO ₃ :	Magnésite
Fe ₂ S :	Pyrite	NH ₄ ⁺ :	Ammonium
H ⁺ :	Ion hydrogène	SO ₂ :	Anhydride sulfureux

INTRODUCTION GENERALE

Depuis l'ère industrielle, le développement de la société humaine a entraîné une perturbation majeure sur le cycle de l'eau et les cycles biogéochimiques primordiaux au sein de la zone critique. Cette disruption est importante à l'échelle des temps géologiques et marque le passage à l'ère de l'Anthropocène (Piao et al., 2019). Elle s'est traduite par une altération des flux du carbone provoquant une libération accélérée du CO₂ vers l'atmosphère. Cette émission de CO₂, issue principalement de la combustion des hydrocarbures fossiles, atteint plus de 11 GtC.an⁻¹, dont leur assimilation par les puits océanique et terrestre ne représente que la moitié du flux de CO₂ total émis à l'atmosphère (Sabine et al., 2004b; Sabine et al., 2004a; Le Quéré et al., 2009).

Tout d'abord, les niveaux de CO₂ observés dans l'atmosphère ont presque doublé depuis la révolution industrielle (IPCC, 2014). L'augmentation de la teneur en CO₂ atmosphérique conduit au renforcement de l'effet de serre (Parker et al., 1994; Jones et al., 1999) et, par conséquent, au réchauffement climatique qui accompagne le changement climatique (CC) (Luterbacher et al., 2004; Zeng et al., 2008; Barriopedro et al., 2011; Lewis et al., 2011). Le CC impacte aussi le cycle de l'eau à tous les niveaux. Il bouleverse les régimes d'écoulement et de stockage de l'eau, entraîne des inondations, des sécheresses ou des incendies de forêts (Robertson et al., 2000; Guo and Zhou, 2007; Y. Liu et al., 2013). Il entraîne une intensification du cycle hydrologique, à l'échelle locale et mondiale (Probst and Tardy, 1987; Probst and Tardy, 1989; Labat et al., 2004; Kundzewicz et al., 2018). De plus, la hausse des températures couplée à l'augmentation exponentielle de la consommation de la ressource en eau a créé une crise de l'eau pour de nombreuses populations et pour de nombreux écosystèmes dans le monde (Heathwaite, 2010; Rockström et al., 2012; Abbott et al., 2019). La hausse des teneurs en CO₂ dans l'atmosphère a également affecté les océans, comme le montre l'acidification de 0,1 (pH) de leur surface depuis la révolution industrielle (Dove et al., 2013; IPCC, 2014) ainsi que la diminution de la capacité de dissolution du CO₂ dans les océans (Greenblatt and Sarmiento, 2004).

Le changement de l'occupation de terres est une autre activité anthropique qui altère également les processus biogéochimiques dans la zone critique. Ceci englobe la conversion de terres à l'agriculture ou à l'élevage, l'exploitation des ressources minières ou forestières, l'urbanisation et l'aménagement des cours d'eau (Ellis et al., 2010; Wang et al., 2019; Wang et al., 2020). Ces activités entraînent non seulement une énorme perte de carbone stocké dans les sols (Lal, 2004b; Sharma and Rai, 2004; Dötterl, 2013), mais également une source d'acidité qui peut influencer les taux d'altération des minéraux silicatés et carbonatés (Amiotte Suchet et al., 1995; Semhi et al., 2000a; Perrin, 2008; Brunet et al., 2011; Zhao et al., 2019; Probst and Ambroise, 2019). Depuis l'époque pré-industrielle, les dépôts de soufre et d'azote ont été multipliés par 2 et jusqu'à 10 fois, respectivement. Bien qu'entre

1980 et 1990, les réglementations mise en place en Europe et Amérique du Nord ont réduit les émissions de soufre (Schöpp et al., 2003; Fowler et al., 2005; Lehmann et al., 2007; Sicard et al., 2007; Monks et al., 2009; Pascaud et al., 2016a), ces dépôts restent abondants dans d'autres régions du monde, comme en Chine, où la principale source d'énergie est la combustion de charbon (Li et al., 2008). En outre, si ce dépôt atmosphérique n'est pas tamponné par les réactions d'altération des minéraux carbonatés et silicatés, les sols et les eaux de surface comme les rivières et les lacs peuvent devenir acides (Probst et al., 1992; Pierret et al., 2019; Binet et al., 2020).

Les carbonates, un des principaux réservoirs de carbone (50×10^6 Gt C, Falkowski et al., 2000), correspond à plus de 1200 fois la quantité combinée de carbone contenu par l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère. Les système karstiques, régions constituées par des roches carbonatées, sont des zones sensibles (« Hot spots ») pour les ressources en eau, la dissolution des carbonates et de la consommation de CO_2 associée (Plan et al., 2009; Gaillardet et al., 2019; Binet et al., 2020). De plus, les formations karstiques couvrent entre le 10 et 15% de la surface des continents (Ford and Williams, 2007), dont environ la moitié se situe entre les latitudes 20° et 40° nord (Amiotte Suchet et al., 2003). Les zones montagneuses du sud de l'Europe semblent être particulièrement vulnérables et sensibles au CC ainsi qu'aux changements de l'occupation des sols (López-Moreno et al., 2014; Szczypta et al., 2015; Jódar et al., 2021). C'est le cas des montagnes des Pyrénées (sud de la France), qui devraient être sévèrement affectées par les perturbations environnementales au cours du 21^{ème} siècle, principalement par la diminution de la disponibilité en eau.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de tenter de mieux contraindre et de quantifier l'impact du CC et des activités anthropiques sur les bilans d'altération chimique dans un milieu karstique montagnard à l'échelle temporelle et spatiale. Le suivi hydrochimique depuis les années 1979 à l'exutoire du bassin versant du Baget, ainsi qu'une campagne spatiale en 2019 sur l'ensemble du bassin versant ont fourni les données en appui à cette étude.

Les tendances à la hausse de la température et du drainage devraient augmenter les taux d'altération chimique dans le système karstique. En plus, la caractéristique multi-lithologique de ce bassin versant conduit à chercher à contraindre le rôle des sources d'acidité, dont la principale devrait être la dissolution du CO_2 . Les roches riches en pyrites, présentes dans ce bassin, sont susceptibles de produire de l'acide sulfurique et de modifier ainsi les taux d'altération, car il n'y a pas de consommation de CO_2 par cette voie. En plus, la pression partielle en CO_2 ($p\text{CO}_2$) disponible dans les sols varie fortement en fonction de l'occupation des sols.

Au cours de cette étude, nous nous attacherons à montrer le contexte général, à faire un état de l'art ainsi qu'à définir la problématique abordée. Tout d'abord, nous nous référerons à la zone

critique, puis au cycle de l'eau, qui est à son tour interconnecté avec les cycles biogéochimiques tels que les cycles du carbone et de l'azote (Chapitre 1). Ensuite, nous ferons une présentation complète du bassin versant d'étude ainsi que de la méthodologie suivie qui comprend la stratégie d'échantillonnage, les procédures de prélèvements et d'analyses et le traitement de données recueillies (Chapitre 2).

Dans le Chapitre 3, la base de données hydrochimiques et isotopiques compilées sur le système karstique du Baget depuis 1979 (plus de 40 ans de données) est analysée de façon à comprendre et contraindre : (i) l'impact des changements globaux sur la dissolution des carbonates et l'hydrochimie des eaux fluviales, (ii) les sources des éléments dissous qui composent la chimie des eaux, ainsi que (iii) le rôle des paramètres environnementaux sur la composition chimique des eaux du ruisseau à l'échelle inter-annuelle, inter-saisonnière et spatiale. Le chapitre 3 est valorisé sous forme d'une publication dans *Water*.

Dans le Chapitre 4, on fait une analyse hydrochimique à une échelle fine lors des crues. Ce chapitre est basé sur l'étude temporelle des changements de la chimie de l'eau pendant les événements de crue, surveillés à haute fréquence avec des données physicochimiques provenant d'une sonde, acquises toutes les 10 minutes et complétées par un échantillonnage à un pas de temps minimum bimensuel. Cette analyse a été menée sur la base de 2 années de suivi à haute résolution des flux élémentaires dans les eaux de drainage et les précipitations au sein du bassin du Baget. Le chapitre 4 est valorisé sous forme d'une publication dans *Water*.

Le chapitre 5 correspond à une étude hydrochimique et isotopique visant à quantifier et contraindre les flux d'altération chimique dans des zones carbonatées. Cette étude aborde l'évolution de la consommation de CO₂ qui y est associée à l'échelle temporelle (depuis 1994) et spatiale (comparaison avec de bassins partout dans le monde). Le chapitre est valorisé sous forme d'une publication dans *Chemical Geology*.

Dans le Chapitre 6, il s'agit d'analyser l'impact du changement de l'occupation des sols sur l'évolution de la chimie des eaux sur le système karstique du Baget ainsi que sur différentes autres sources karstiques dans les Pyrénées et le Massif Central. Ce chapitre 6 a été soumis à *Science of the Total Environment*.

Ce travail de recherche est consacré aux hydrosystèmes karstiques qui sont impactés par le CC et les activités anthropiques, en s'appuyant sur l'hydrologie, l'hydrogéologie, la géochimie et l'isotopie à différentes échelles, tant spatiales que temporelles. Comme on peut s'y attendre, donner une réponse à ces problèmes nécessite une bonne connaissance de l'environnement lui-même, en

commençant par le cycle de l'eau, vecteur de la vie, et les cycles biogéochimiques qui nous concernent, en mettant l'accent sur un milieu complexe que constituent les systèmes karstiques.

Cette thèse s'appuie sur le bassin expérimental du Baget, qui fait partie du Service National d'Observation du Karst français (SNO Karst ; Jourde et al., 2018) et est un des observatoires de l'infrastructure de recherche (IR) française OZCAR (Observatoire de la Zone Critique : Application et Recherche ; Gaillardet et al., 2018a). Ces recherches s'inscrivent aussi à l'échelle régionale dans le cadre de la plateforme de recherche collaborative du CNRS appelée Zone Atelier Pyrénées-Garonne (ZA PYGAR), qui a été labellisée en 2017 (INEE-CNRS) et qui fait partie de l'infrastructure de recherche (IR) française RZA (Réseau des Zones Ateliers) et du « French LTSER » au niveau européen (Bretagnolle et al., 2019). L'IR RZA constitue, avec l'IR OZCAR, la contribution française à l'infrastructure de recherche européenne eLTER (Parr et al., 2002; Mirtl et al., 2018).

CHAPITRE 1 - CONTEXTE GENERAL ET PROBLEMATIQUE

I.1. LA ZONE CRITIQUE

La zone critique est un terme récemment introduit par Ashley (1998) lors d'une présentation à la Geological Society of America, mais dont la signification est familière à l'homme depuis les temps les plus reculés. Les premières représentations, en tant que peintures et gravures rupestres, ont été laissées dans les grottes par l'homme préhistorique, comme celle de Lascaux, en France. C'est ici, dans la zone critique (ZC), que les civilisations se sont développées grâce à sa compréhension.

La ZC est le support hétérogène proche de la surface terrestre, siège d'interactions complexes entre les roches, les sols, l'eau, l'air et les organismes vivants (Figure 1). Elle se situe entre la basse atmosphère et le plus profond substratum rocheux non altéré. Elle permet de réguler l'habitat naturel et de déterminer la disponibilité des ressources nécessaires au maintien de la vie terrestre (Council, 2001). L'étude de cette zone devient donc complexe, regroupant de nombreuses disciplines (Figure 2) telles que la géologie, la géochimie, la biogéochimie, la géomorphologie, la géophysique, la pédologie, l'hydrologie, l'hydrogéologie, la climatologie, l'écologie, entre autres (Brantley et al., 2017).

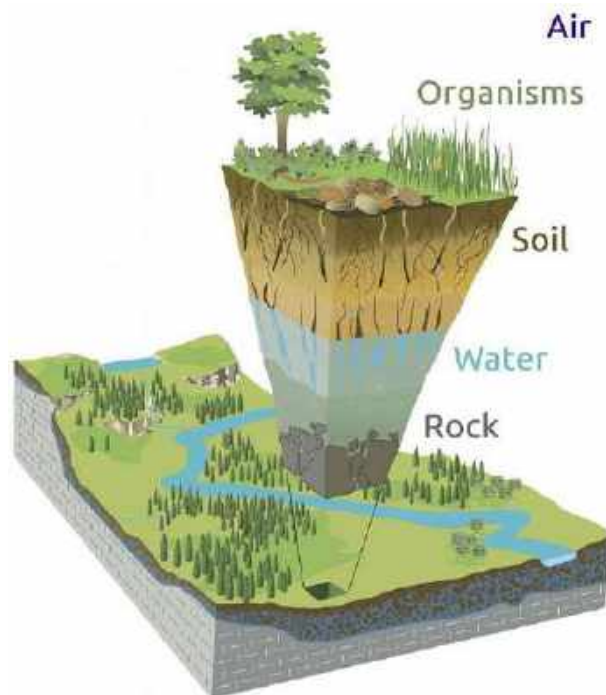


Figure 1. La zone critique accueille les interactions complexes entre la roche, le sol, l'eau, l'air et les organismes vivants. Figure reproduite à partir de Chorover et al. (2007), illustration de R. Kindlimann.

Un enjeu essentiel pour la science de la zone critique est la compréhension des propriétés biologiques, chimiques et physiques qui contrôlent l'altération de la roche-mère et des dépôts superficiels (Pope, 2015). Ces composants de la ZC jouent un rôle clé dans des problématiques globales

comme la rétroaction entre les taux d'altération et les concentrations de CO₂ atmosphérique et dans les échanges entre les réservoirs de matière et d'énergie dans la zone critique (Richardson, 2017).

Un autre enjeu important de l'étude de la ZC est d'observer, de quantifier, d'interpréter et de modéliser l'adaptation de la ZC à l'évolution actuelle et future des forçages anthropiques et climatiques (Latour, 2018). A l'échelle mondiale, ces forçages se traduisent, par exemple, par la hausse des températures, due en partie, à l'augmentation des concentrations de CO₂ dans l'atmosphère (IPCC, 2014). Les changements de l'occupation des sols affectent les processus qui régulent la productivité de la biomasse, la formation des sols, les cycles géochimiques des éléments et la ressource en eau (Hooke et al., 2012). À l'échelle locale, les forçages anthropiques sont illustrés par les activités industrielles ou agricoles qui ont un impact sur la qualité de l'eau, du sol ou de l'air au sein d'un bassin hydrographique, d'une forêt ou d'une parcelle de terrain.

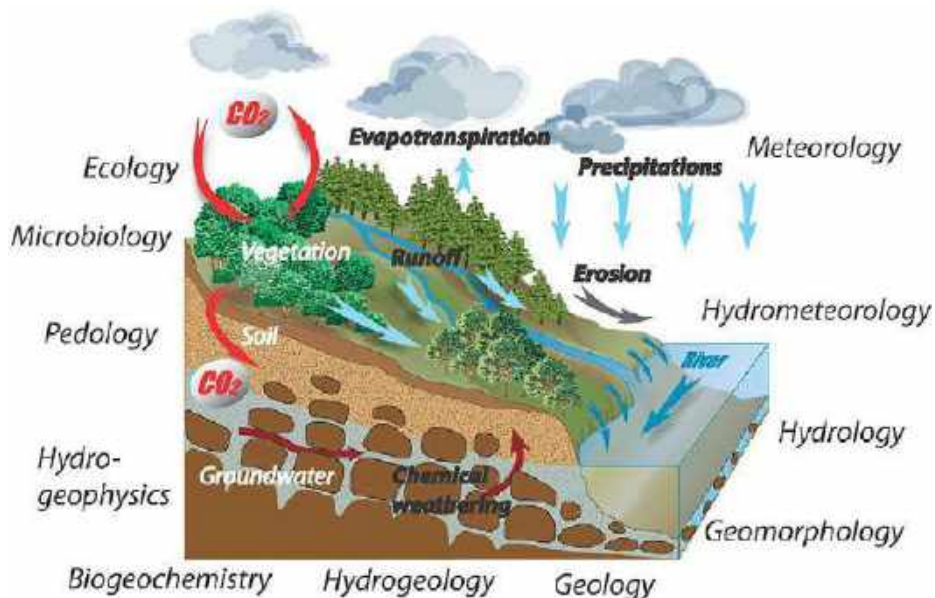


Figure 2. La zone critique à l'échelle du bassin versant localisée entre la basse atmosphère et le substratum rocheux non altéré. La liste non-exhaustive, des sciences étudiant la ZC, est présentée sur cette figure reproduite à partir de Gaillardet et al. (2018).

L'étude approfondie de la ZC a débuté par la mise en place de la Critical Zone Observatory (CZO) par la National Science Foundation (NSF) des Etats-Unis en 2001. En France, l'infrastructure de recherche nationale OZCAR (Observatoire de la Zone Critique-Application et Recherche) fait partie du CZO depuis 2015 et comprend plus de 100 sites instrumentés répartis dans 21 observatoires (Gaillardet et al., 2018), dont le site expérimental du Baget, principal bassin versant étudié dans cette thèse.

De nombreux cycles essentiels à la vie, tels que le cycle de l'eau et les principaux cycles biogéochimiques, se déroulent dans la ZC. Cette étude portera, en dehors du cycle de l'eau, sur les cycles biogéochimiques du carbone et du soufre auxquels nous nous intéressons plus particulièrement.

I.2. LE CYCLE DE L'EAU

La surface du globe est recouverte à plus du 70% par les océans, grâce auxquels la terre est souvent appelée la planète bleue. Toutefois, les ressources en eau douce ne représentent que 2,5% des réserves totales en eau, dont la plupart (~98%) se trouvent dans des zones d'accès très restreint, telles que les eaux souterraines et les glaciers (Oki and Kanae, 2006, Figure 3A). Malgré son infime disponibilité, l'eau douce a été importante pour le développement de l'homme depuis les temps anciens, lorsque les premiers groupes sédentaires se sont installés près des rivières pour développer leurs activités agricoles. Aujourd'hui, l'eau est indispensable non seulement pour la consommation directe, mais aussi pour le secteur agricole qui englobe plus des deux tiers de la consommation mondiale, mais aussi pour les secteurs industriel et urbain (Steinfeld et al., 2006).

I.2.1. LE FONCTIONNEMENT DU CYCLE DE L'EAU

Le cycle hydrologique est une conception qui rassemble les phénomènes de mouvement et de renouvellement des eaux sur terre. Il est donc nécessaire d'étudier les différents réservoirs d'eau ainsi que les interactions entre eux (Figure 3). La distribution des réservoirs d'eau (Figure 3A) montre que plus de la moitié du volume d'eau des lacs est douce ($110 \pm 22 \times 10^3 \text{ Km}^3$) et que presque toutes les eaux souterraines (97%) ne sont pas renouvelables à l'échelle du siècle (recharge insuffisante ou inadaptée à l'usage humain en raison d'une salinité élevée) (Abbott et al., 2019).

L'eau est une ressource qui circule naturellement. Les océans contiennent plus du 95% de l'eau disponible sur terre. Ils subissent des processus d'évaporation dont les flux sont plus importants que ceux des précipitations, permettant au surplus ($40 \pm 8 \times 10^3 \text{ Km}^3 \cdot \text{yr}^{-1}$) d'atteindre les continents par le biais de l'atmosphère (Figure 3B). En revanche sur les continents, les précipitations sont plus importantes que l'évapotranspiration (différence de $41 \pm 4,1 \times 10^3 \text{ Km}^3 \cdot \text{yr}^{-1}$), ce qui entraîne un retour de l'eau vers l'océan par le biais des rivières et des fleuves (Oki and Kanae, 2006). Les terres cultivées ($7,6 \times 10^3 \text{ Km}^3 \cdot \text{yr}^{-1}$) et les pâturages ($14,4 \times 10^3 \text{ Km}^3 \cdot \text{yr}^{-1}$) représentent environ un tiers de l'évapotranspiration terrestre (Oki and Kanae, 2006). La vapeur d'eau provenant de l'évaporation est transformée en précipitation au moyen des noyaux de condensation (Triplet and Roche, 1986) d'origine naturelle (pollen, poussières) ou anthropique (particules issues des émissions) (Sicard, 2006). Ces précipitations se caractérisent par une énorme variabilité spatiale (à l'échelle régionale et locale, entre autres) mais aussi temporelle (à l'échelle annuelle, saisonnière ou à celle d'un événement pluvieux). Entre la formation de la goutte d'eau et son arrivée au sol, elle sera enrichie d'autres éléments tels que des particules ou des gaz. Puis, dès qu'elle atteint la surface terrestre, l'eau pourra retourner à l'atmosphère par évapotranspiration, être stockée dans les réservoirs terrestres

(aquifères) ou écoulée vers les océans. Ces écoulements permettront aussi le transport de matières dissoutes et particulaires des continents vers les océans.

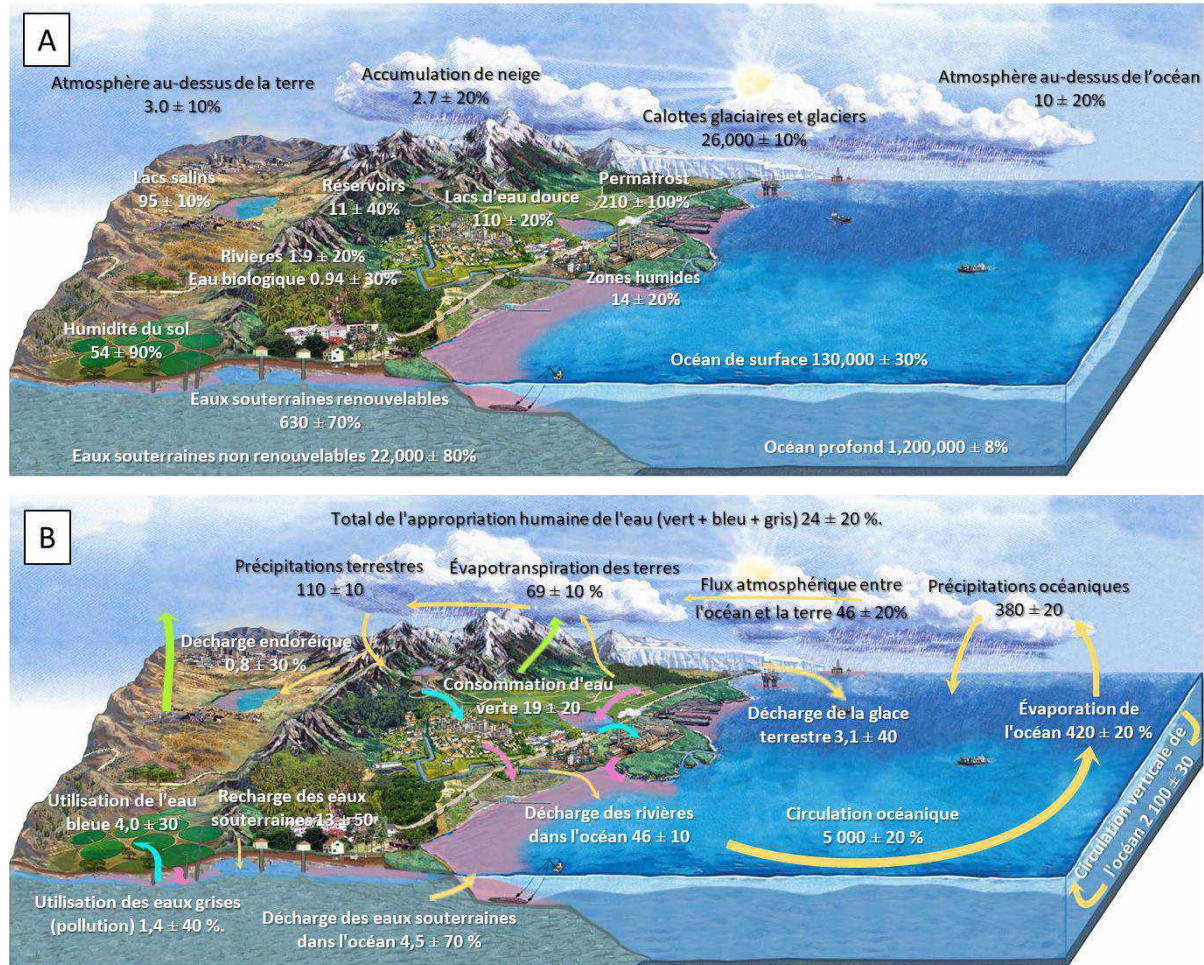


Figure 3. Représentation des (A) principaux réservoirs d'eau (unités en 10^3 Km^3) et (B) flux d'eau (unités en $10^3 \text{ Km}^3 \cdot \text{yr}^{-1}$) du cycle hydrologique global au cours de l'Anthropocène. L'incertitude est exprimée en %. L'utilisation totale de l'eau par l'homme a été séparée en eau verte (humidité du sol utilisé par les activités humaines, flèches vertes) ; en eau bleue (consommation d'eau, flèches bleues cyan) ; et en eau grise (eau nécessaire pour diluer les polluants humains, ombrage rose et flèches roses). Figure reproduite à partir de Abbott et al. (2019).

Si on considère les flux d'eau, la vitesse de circulation de l'eau devient cruciale. Le temps de résidence de l'eau, c'est-à-dire la durée de son séjour dans un réservoir donné, est estimé autour de deux semaines et demi pour les rivières non-anthropisées, tandis qu'il est estimé à des centaines, voire des milliers d'années pour les aquifères souterrains. Les flux d'eau durablement accessibles à l'homme représentent moins de 10 % des précipitations terrestres annuelles, 25 % du débit annuel des cours d'eau (Oki and Kanae, 2006) et seulement entre 1 et 5 % des eaux douces souterraines sont durablement exploitables. Cela signifie que l'eau bleue accessible et durable à l'échelle mondiale se situe probablement entre 5 000 et 9 000 $\text{Km}^3 \cdot \text{yr}^{-1}$, ce qui est extrêmement proche des estimations

actuelles de la consommation d'eau mondiale, qui se situent entre 3 800 et 5 000 $\text{Km}^3\cdot\text{yr}^{-1}$ (Oki and Kanae, 2006; Abbott et al., 2019).

I.2.2. LE BILAN HYDRIQUE

Le cycle de l'eau englobe des processus complexes et variés dont la force motrice est le soleil. Ces processus composent le bilan hydrique qui, sur les continents, prend la forme de l'équation suivante (hauteur de la lame d'eau en mm) :

$$\textit{Précipitation} = \textit{Ruissellement} + \textit{Infiltration} + \textit{Evapotranspiration} \quad (1)$$

Les précipitations représentent le flux le plus important de cette équation ($110 \pm 11 \times 10^3 \text{ Km}^3\cdot\text{yr}^{-1}$) sur les continents. Cette entrée est principalement compensée par l'évapotranspiration ($69 \pm 6,9 \times 10^3 \text{ Km}^3\cdot\text{yr}^{-1}$) et par les écoulements de surface (ruissellement, $46 \pm 4,6 \times 10^3 \text{ Km}^3\cdot\text{yr}^{-1}$) et de subsurface ou souterrains (infiltration, $4,5 \pm 3,2 \times 10^3 \text{ Km}^3\cdot\text{yr}^{-1}$) (Figure 3B). Ces deux écoulements sont les principaux vecteurs d'échange entre les différents cycles intégrés dans la ZC.

L'équilibre de ces quantités d'eau entrantes et sortantes peut être aussi défini à une échelle spatiale et temporelle plus restreinte. Si ce système est délimité à l'échelle spatiale d'un bassin versant¹ et à l'échelle temporelle d'une année hydrologique², l'équation 1 devient :

$$\textit{Précipitation} = \textit{Ruissellement} + \textit{Infiltration} + \textit{Evapotranspiration} \pm \textit{Stockage} \quad (2)$$

Une partie de la pluie qui tombe sur un bassin versant peut être évapotranspirée par la végétation et retourner directement à l'atmosphère ; le reste de la pluie atteint alors le sol. Selon les conditions du bassin, l'eau peut s'évaporer par action du rayonnement solaire, s'écouler en surface et former les cours d'eau, s'infiltrer dans le sol et former un écoulement de subsurface ou, s'infiltrer encore plus profondément pour alimenter les écoulements souterrains (Figure 4). Il existe aussi la possibilité d'un emmagasinement temporaire de l'eau infiltrée au niveau des sols (sous forme d'humidité) ou des couches géologiques (renouvellement des aquifères). Ces écoulements d'eau dépendront des conditions hydrologiques précédentes, de l'intensité des précipitations, de la végétation, de la topographie ainsi que des propriétés physiques et chimiques du sol (Feyen, 1998). Au cours de ce parcours, l'eau va interagir avec les différents compartiments qu'elle traverse, l'air, le sol, les roches et les organismes vivants. Ces interactions chargeront l'eau en éléments dissous et particuliers, tels que le carbone organique des sols issu de la production biologique (Ludwig and

¹ Le bassin versant est défini comme la zone géographique drainée par un cours d'eau et ses affluents et délimitée par la ligne de crête qui constitue la ligne de partage des eaux entre deux bassins versants.

² Période d'une année choisie en fonction des conditions climatiques du bassin versant.

Probst, 1996) ou le carbone inorganique issu de la dissolution des carbonates et de l'hydrolyse des silicates (Meybeck, 1987).

Les flux d'eau varient temporellement en suivant des cycles interannuels, annuels et saisonniers. Au cours de l'année, les crues sont les événements hydrologiques majeurs vis-à-vis des transferts d'eau et d'élément dissous et particuliers.

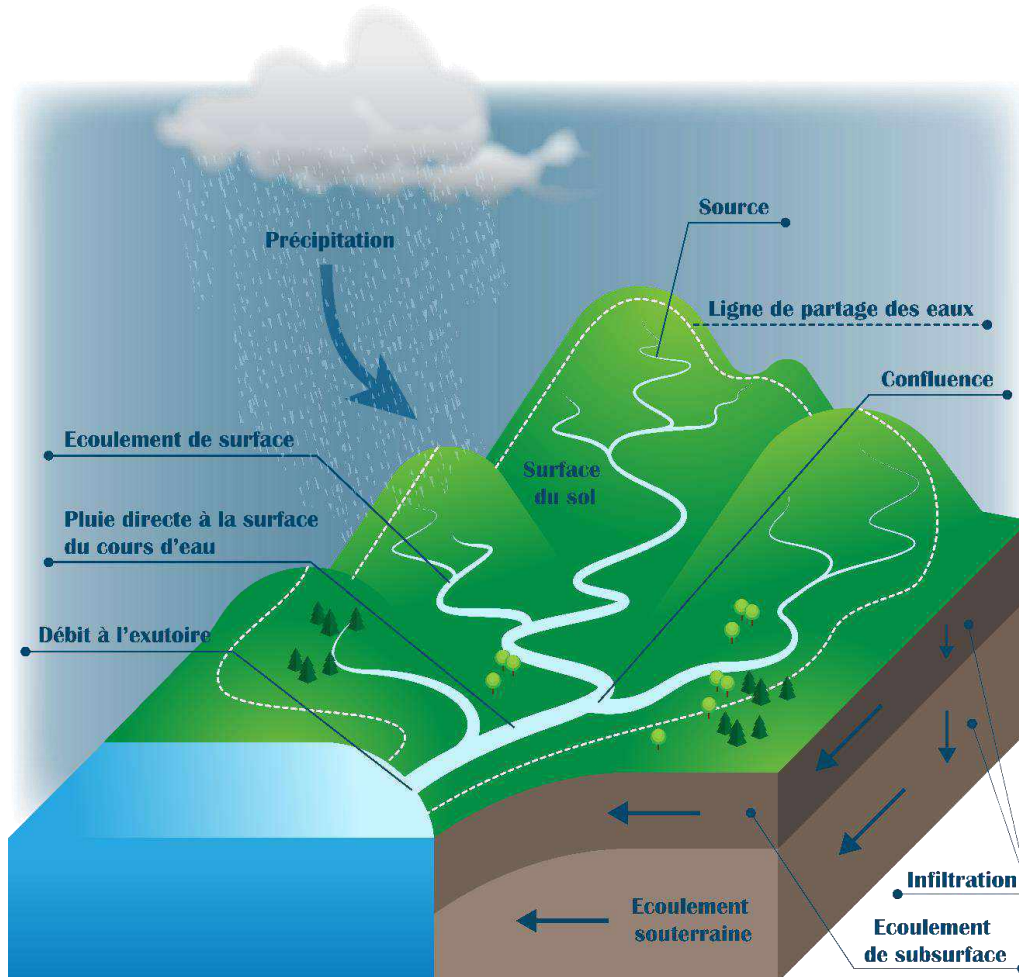


Figure 4. Composantes du cycle de l'eau à l'échelle du bassin versant. Inspiré de Musy and Soutter, (1991).

I.2.3. LES CRUES

Les crues sont la réponse hydrologique à d'importantes précipitations sur un bassin versant. Cappus (1960) les définit comme une augmentation très nette du débit d'un cours d'eau. La durée, l'intensité et la périodicité des crues dépendent de la climatologie (notamment des précipitations), mais aussi de la géomorphologie, de la géologie, de l'occupation des sols, de la végétation et de la saturation en eau des différents compartiments de l'hydrosystème (Anderson and Burt, 1978).

Lors de crues intenses, le transport de matière dissoute et particulaire, atteint son maximum (Dötterl, 2013). D'après Idir et al. (1999), 77% du ruissellement et entre 68 et 92% des flux dissous

exportés se produisent lors des crues dans le bassin versant du Strengbach dans les Vosges. Dans les grands bassins comme celui de la Garonne en amont, 25% du flux annuel de matières en suspension (MES) peuvent être exportés lors d'une seule crue (Probst and Bazerbachi, 1986), alors que dans les petits bassins cette valeur peut atteindre plus de 80% pour une seule crue (Roussiez et al., 2013).

L'eau est un vecteur d'informations qui permet, dans un premier temps, d'éclaircir l'origine minéralogique/lithologique de la chimie des eaux (Bakalowicz, 1979). Lors des crues, l'eau nous permet également de mettre en évidence les contributions des différents écoulements/compartiments existants aux flux de matières dissoutes et particulaires exportés dans un bassin versant. Par exemple, le ruissellement de surface, qui se situe entre le début de la crue et le pic de crue, est relativement chargé en MES issues de l'érosion physique des sols, ainsi qu'en sodium et chlorure apportés par les précipitations (Meybeck, 1986).

Le découpage d'un hydrogramme de crue permet d'identifier, de différencier et de quantifier les contributions relatives de trois composantes de l'écoulement fluvial lors d'une crue : les écoulements de surface, hypodermique (dit de subsurface) et de nappe (dit de base). Cette séparation des composantes peut être abordée d'une part, de manière graphique (Probst, 1983; El Azzi, 2012) en utilisant la loi de Maillet (Maillet, 1905), et d'autre part, en utilisant les concentrations en éléments dissous et particulaires (Pinder and Jones, 1969; Idir et al., 1999) ou les isotopes stables de l'eau (Mcdonnell et al., 1990; Laudon and Slaymaker, 1997; Ladouche et al., 2001) dans un modèle de mélange à différents réservoirs.

Lors d'une crue, la relation entre la concentration de chaque élément chimique et le débit (C-Q, Musolff et al., 2015) peut former une hystérésis qui, en fonction de sa forme et du sens de rotation, fournit des informations sur la contribution des différents réservoirs/écoulements aux flux exportés par le cours d'eau (Evans and Davies, 1998).

Comme on a pu le voir, le cycle de l'eau est un élément clé dans les interactions biogéochimiques au sein de la ZC, en permettant le développement de la vie. Un autre cycle important est celui du carbone, la base de la vie telle que nous la connaissons sur notre planète.

I.3. LE CYCLE DU CARBONE

I.3.1. LES RESERVOIRS ET LES FLUX DE CARBONE

Le carbone est l'élément essentiel à la vie, même s'il n'est pas le plus abondant sur Terre. Il existe sous une forme organique (CO) associée à d'autres éléments (notamment l'hydrogène, l'azote et l'oxygène) et sous une forme inorganique (CI) tels que l'anhydride carbonique (CO₂) et les carbonates (par exemple, la calcite – CaCO₃ ou la dolomite – MgCO₃).

Le carbone est présent dans quatre grands réservoirs qui interagissent entre eux (Figure 5) : la lithosphère (>75 x 10⁶ GtC) >> l'hydrosphère (38 x 10³ GtC) >> la biosphère (2 x 10³ GtC) > l'atmosphère (0,7 x 10³ GtC) (Falkowski et al., 2000). Ces réserves en carbone, qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeur, sont dynamiques au cours des temps géologiques, variant entre les périodes glaciaires et les périodes de réchauffement dues à l'effet de serre. Tandis que sur des échelles de temps plus courtes, le cycle du carbone peut être considéré comme stationnaire.

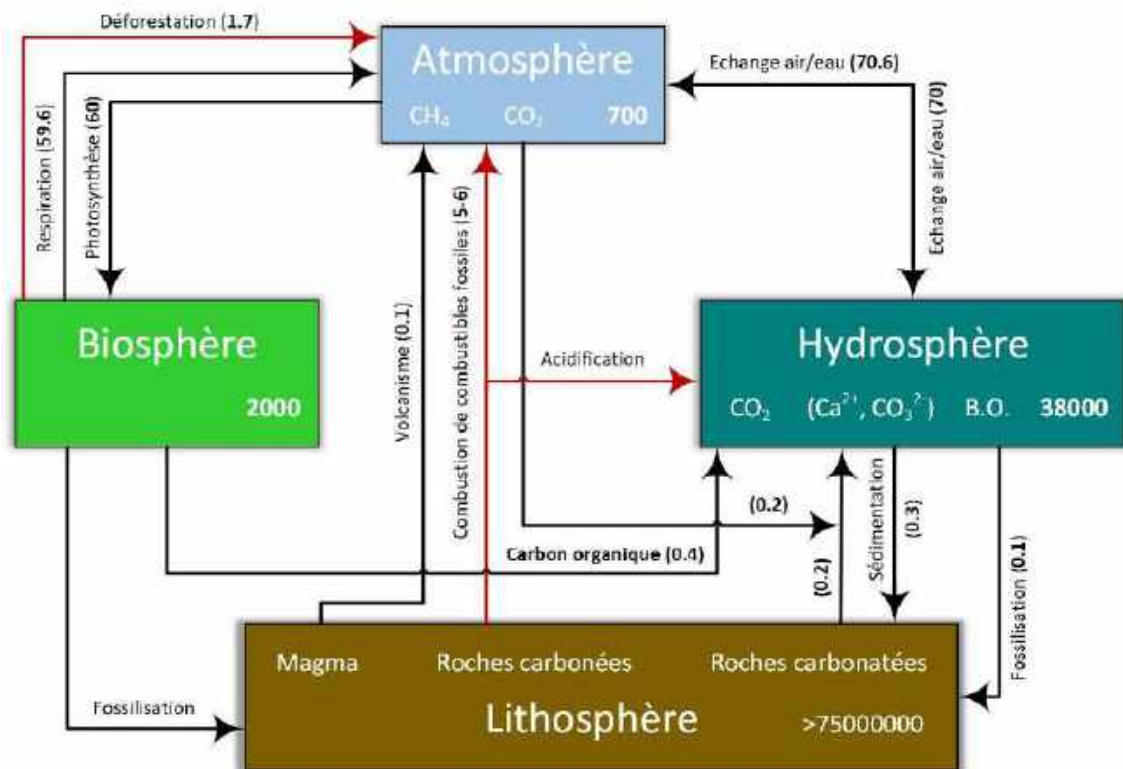


Figure 5. Représentation schématique du cycle global du carbone. Les principaux réservoirs du carbone sont affichés avec leur taille (en GtC). Les flèches représentent les flux naturels (noir) et anthropiques (rouge) en GtC.an⁻¹. Schéma inspiré de Heimann (1997) et de Sarmiento et Gruber (2002).

L'atmosphère est l'unique réservoir dont le carbone est relativement bien mélangé et assez bien quantifié, contrairement aux océans et à la biosphère, qui présentent une grande variabilité spatiale et temporelle des teneurs en carbone. Lerman and Mackenzie (2005) ont montré que le taux

d'augmentation moyen du CO₂ dans l'atmosphère a été d'environ 0,01 GtC.an⁻¹ entre le dernier maximum glaciaire et la fin de la période pré-industrielle. Depuis la période post-industrielle (ère de l'anthropocène), le flux entre ces réservoirs a subi des changements importants, notamment par la combustion du carbone organique fossile stocké dans la lithosphère. L'oxydation de ce carbone a libéré d'énormes quantités de CO₂ vers l'atmosphère avec un flux atteignant jusqu'à 7 GtC.an⁻¹. Les concentrations atmosphériques de CO₂ ont grimpé de 315 ppm en 1958, à 370 ppm en 2001 et ont atteint 410 ppm en 2019, ce qui correspond à une augmentation d'environ 1,63 ppm.an⁻¹ (Neftel et al., 1985; Keeling and Whorf, 2004). Les changements de l'occupation des sols, essentiellement représentés par la déforestation, engendrent des flux de 1,7 GtC.an⁻¹ (IPCC, 2014) (Figure 5).

Le CO₂ est l'élément de base du cycle du carbone (Figure 6). Le cycle du carbone peut être étudié comme un cycle biogéochimique à l'échelle d'une centaine d'années ou à l'échelle de plusieurs millions d'années.

I.3.2. LE CYCLE DU CARBONE A LONG TERME

Ce cycle long du carbone repose sur les processus géologiques de transfert du carbone de l'atmosphère aux océans en passant par le plus grand réservoir, la lithosphère. Ces processus contribuent au façonnement des reliefs par érosion et altération.

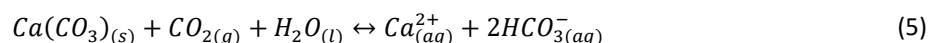
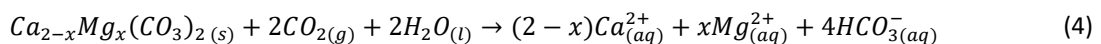
Le carbone inorganique existe principalement sous forme de carbonates dans les minéraux des sols et des roches et de bicarbonates et carbonates dans les eaux.

Les minéraux carbonatés et silicatés vont subir de processus d'altération chimique par l'acide carbonique issu du CO₂ atmosphérique, via la photosynthèse puis la minéralisation de la matière organique des sols (Equation 3 à 9), libérant ainsi dans les eaux des ions bicarbonates (Hartmann et al., 2009; Moquet et al., 2011; Cao et al., 2019).

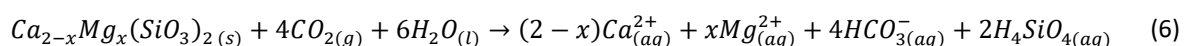
Pour la photosynthèse (Equation 3) et la respiration ou l'oxydation de la matière organique (sens inverse de l'Equation 3) :

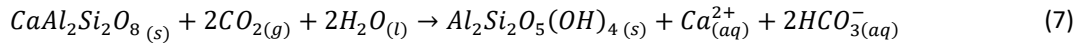


Pour les minéraux carbonatés calciques (ex. la calcite) ou magnésiens :

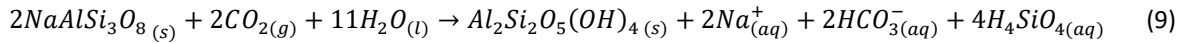
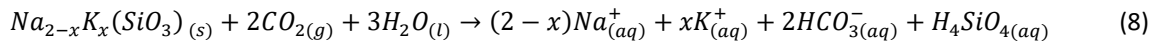


Pour les minéraux silicatés calciques (ex. l'anorthite) ou magnésiens :





Pour les minéraux silicatés sodiques (ex. l'albite) ou potassiques :



Le carbone inorganique dissous (CID) produit sous forme de bicarbonate (HCO_3^-) sera transporté par les fleuves vers les océans. Les fleuves transportent aussi le carbone inorganique particulaire (CIP), résultat de l'érosion mécanique des carbonates. Bien que le CIP ne consomme pas du CO_2 atmosphérique, son érosion physique favorise l'altération chimique des minéraux.

L'altération des silicates et la dissolution des carbonates servent de piégeage du CO_2 atmosphérique, i.e. comme puit de carbone (Daoxian, 1997; Cao et al., 2012). Cependant, dans des périodes de temps supérieures à 10^5 ans, les bicarbonates précipitent sous forme de carbonates, s'accumulant partiellement dans les bassins sédimentaires marins. D'après Berner et al. (1983), le temps de résidence des ion bicarbonates est d'environ $8,3 \times 10^4$ ans. Le stock de carbone marin ne sera dégazé que pendant les processus volcaniques, métamorphiques ou de diagenèse profonde (Volk, 1987). Le temps de résidence du $CaCO_3$ dans les roches océaniques a été estimé à $3,6 \times 10^8$ ans (Garrels and Perry, 1974). Le carbonate précipité sous forme de calcite ($CaCO_3$) libère du CO_2 dans les océans (sens inverse de l'Equation 5). Ce processus de source de CO_2 compense le processus de puit de CO_2 du début du cycle de l'altération des carbonates, entraînant un bilan équilibré en termes de puits/sources de CO_2 (Berner et al., 1983; Khadka et al., 2014). Cependant, l'altération des silicates calciques et magnésiens consomme deux fois plus de CO_2 que la dissolution des carbonates (Equation 6 et 7). Lors de la précipitation des carbonates, seulement la moitié du CO_2 consommé est libéré vers l'atmosphère. Ceci montre que seule l'altération des silicates est un mécanisme capable de piéger efficacement du CO_2 atmosphérique à long terme (Francois and Walker, 1992; Dalai et al., 2002; Hartmann et al., 2009; Curl, 2012). Cependant, la dissolution des carbonates ainsi que l'altération des silicates sodiques et potassiques jouent un rôle clé comme puit géologique du CO_2 atmosphérique sur de périodes inférieures à 10^5 ans (court terme) (Mackenzie et al., 1995). Par exemple, la faible teneur en CO_2 atmosphérique observée au cours du dernier maximum glaciaire serait due en partie à l'abaissement du niveau de la mer, qui a entraîné la dissolution chimique des sédiments marins riches en carbonates récemment exposés (Gaillardet, 2006).

Par ailleurs, le carbone organique fait partie du cycle long du carbone. Une partie de ce carbone qui est exporté vers les océans, peut être reminéralisée ou enfouie dans les bassins sédimentaires. Une fraction de ce carbone est transformée en combustibles fossiles, tandis qu'une autre fraction subite des processus de diagenèse et est piégée dans les roches sédimentaires. Le temps de résidence

compris entre le dépôt sédimentaire et l'émergence du dépôt pendant l'orogénèse est d'environ 200 millions d'années.

En conclusion, à l'échelle des temps géologiques, les processus les plus efficaces de puit du carbone sont l'enfouissement du carbone organique et l'altération des minéraux silicatés calciques et magnésiens. Cependant, sur des périodes inférieures à 10^5 ans, la consommation du CO_2 par l'altération des carbonates et des silicates agit comme puit de carbone et permet même réguler la température de l'air en modulant l'effet de serre (Walker et al., 1981; Berner et al., 1983).

1.3.3. LE CYCLE DU CARBONE A COURT TERME

Si on ne considère que le cycle géologique, la concentration en CO_2 atmosphérique dépendrait de l'activité volcanique et de l'altération des silicates et de la dissolution des carbonates qui, peuvent par la suite reprécipiter et libérer du CO_2 . Il existe également une composante biologique terrestre qui régule les flux de CO_2 . Elle comprend les processus de photosynthèse des plantes terrestres (Equation 3), ainsi que ceux de la respiration et de la minéralisation de la matière organique (sens inverse de l'Equation 3). La photosynthèse utilise le rayonnement solaire pour fixer le carbone du CO_2 sous forme d'hydrates de carbone. D'après la chaîne alimentaire, les organismes consommateurs prennent leur énergie des organismes producteurs primaires en les mangeant et en respirant. La biomasse qui n'est pas oxydée par la consommation peut subir une réaction de minéralisation.

Une partie de la biomasse terrestre (CH_2O) est transformée en carbone organique (CO) sous forme dissoute (COD) et particulaire (COP), laquelle est transportée par les fleuves vers les océans. Une partie du CO fluvial est minéralisé avant de se déverser à l'océan, provoquant un dégazage de CO_2 . D'après Ludwig and Probst (1996), 45% du CO apportés aux océans sont issus des climats tropicaux ou subtropicaux humides. Le flux de CO total a été calculé à $0,38 \text{ Gt}\cdot\text{yr}^{-1}$, dont 55% de ce flux correspond au COD et 45% au COP.

Le piégeage du CO_2 atmosphérique dans les océans est dû à deux mécanismes : la pompe physique et la pompe biologique (Figure 6). Le premier mécanisme fonctionne grâce à la circulation thermohaline des océans tandis que le deuxième mécanisme se base sur la photosynthèse du phytoplancton et la calcification des organismes marins.

La circulation océanique, mécanisme majeur de la pompe physique, commence aux pôles, lorsque l'eau de mer réduit sa température et s'enrichit des sels laissés par la formation des blocs de glace. Elle s'enfonce ensuite dans les profondeurs océaniques en raison de sa densité (eau plus salée et froide). Elle entame alors un long voyage vers les régions intertropicales, où elle se réchauffe, perd de sa densité et remonte à la surface avant de retourner à nouveau vers les pôles. L'absorption du CO_2 a lieu, en partie, lors de cette circulation océanique dans les pôles car l'eau froide absorbe plus

facilement le CO₂. Le CO₂ dissous est ensuite transféré vers les profondeurs océaniques. Plusieurs siècles plus tard, le CO₂ est dégazé vers l'atmosphère quand l'eau se réchauffe et se sature en CO₂ dans les zones intertropicales.

La pompe biologique est impliquée dans la diminution temporaire des niveaux de CO₂, car la biomasse de ces organismes est recyclée dans les eaux océaniques et la majeure partie est ensuite renvoyée dans l'atmosphère. L'autre partie, environ un dixième de la biomasse, ainsi que les organismes calcifiants, séjourneront au fond des océans au cours des temps géologiques sous forme de sédiments. La production du CaCO₃ a lieu grâce aux organismes calcifiants, tels que les coraux (aragonite), les algues coralliennes (calcite magnésienne biogénique), certains mollusques et foraminifères (calcites). Certains de ces carbonates se déposeront dans les sédiments des eaux de surface ou profondes, subiront une diagenèse importante et remonteront à la surface lors de la baisse du niveau de l'eau ou par des mouvements tectoniques.

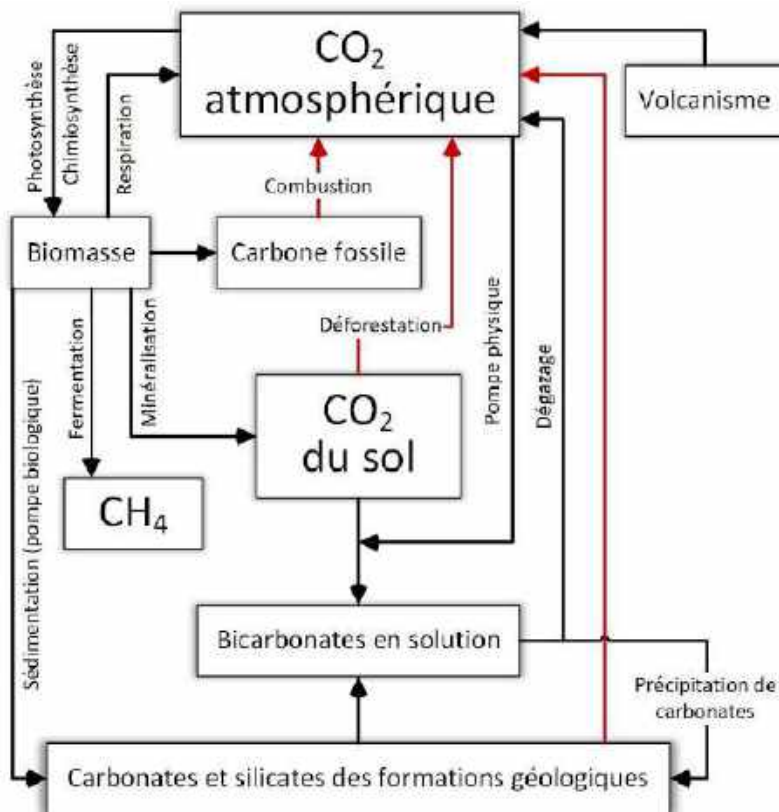


Figure 6. Cycle biogéochimique du carbone, ciblé sur le CO₂. Les flèches représentent les interactions naturelles (noir) et anthropiques (rouge). Schéma inspiré de Bakalowicz (1979).

Les estimations de la quantité totale de carbone fluvial exportée vers les océans et la consommation de CO₂ associée à l'altération des roches sont déterminées à partir des mesures des compositions des éléments majeurs dissous et de l'utilisation de modèles géochimiques d'altération des roches à l'échelle globale (Garrels and MacKenzie, 1972; Berner et al., 1983; Meybeck, 1987;

Probst, 1992; Amiotte Suchet, 1995; Amiotte Suchet and Probst, 1995; Probst et al., 1997; Gaillardet et al., 1999a; Amiotte Suchet et al., 2003) et régionale (Stallard and Edmond, 1983; Négrel et al., 1993; Probst et al., 1994; Millot et al., 2003). Ces estimations se sont principalement concentrées sur les bassins de grands fleuves sous (1) climat tropical comme le fleuve Amazone (Gibbs, 1972; Stallard and Edmond, 1983; Stallard and Edmond, 1987; Mortatti and Probst, 2003; Moquet et al., 2011), le fleuve Orénoque (Mora et al., 2010), le fleuve Congo (Négrel et al., 1993; Amiotte Suchet and Probst, 1993; Probst et al., 1994); (2) climat subtropical comme le fleuve Niger (Boeglin and Probst, 1998) ou le fleuve Pearl alimentée par la rivière Beijiang (Cao et al., 2019), la rivière Xijiang (Gao et al., 2009) et la rivière Zhujiang (Zhang et al., 2007) ; (3) climat tempéré comme les Alpes victoriennes australiennes (Hagedorn and Cartwright, 2009), le leave Huanghe (fleuve Yellow, Zhang et al., 1995), les rivières du plateau tibétain du Sud-Est (Jiang et al., 2018), la Garonne (Etchanchu and Probst, 1988; Amiotte Suchet and Probst, 1993; Amiotte Suchet and Probst, 1996), les rivières de la région alpine (Donnini et al., 2016), les rivières de la Cordillère canadienne (Spence and Telmer, 2005) et ; (4) le climat boréal/polaire comme certaines rivières du bassin versant de la mer Baltique (Sun et al., 2017), le bassin du fleuve Mackenzie (Millot et al., 2003; Calmels et al., 2007) et le fleuve Lena dans la plateforme sibérienne (Huh et al., 1998). A l'échelle globale, ces estimations sont de l'ordre de 1-3 GtC.an⁻¹, flux distribué entre le CID (38%), le CIP (17%), le COD (25%) et le COP (20%) (Amiotte Suchet et al., 2003). D'après Gaillardet et al. (1999b), le flux global de matières dissoutes issu de l'altération, calculé en faisant la somme des 60 principaux fleuves, est de 2,13 Gt.an⁻¹, dont 60% sont issus de la dissolution des carbonates. Les estimations globales du taux de dénudation chimique montrent des valeurs d'entre 21 et 26 t C.Km⁻².an⁻¹ (Meybeck, 1979; Probst, 1992; Gaillardet et al., 1999b) pour un fleuve drainant un bassin de composition lithologique similaire à celle de la terre.

De nombreuses études ont également calculé les flux d'alcalinité provenant des processus d'altération (Amiotte Suchet and Probst, 1993; Liu and Zhao, 2000). Ces flux sont estimés à 0,14 et 0,29 GtC-HCO₃⁻.an⁻¹ pour les silicates et les carbonates, respectivement (Gaillardet et al., 1999b) et à 0,07 à 0,1 GtC.an⁻¹ pour le flux d'altération organique (Lerman and Wu, 2008). L'altération des silicates et des carbonates consommerait donc autour de 0,140 (dont le 60% appartiennent aux silicates riches en Ca et/ou Mg, tandis que le reste est attribué aux silicates riches en Na et/ou K) et 0,145 GtC-CO₂.an⁻¹, respectivement.

Comme on a pu le voir, le cycle long du carbone concerne les processus d'altération des minéraux silicatés et carbonatés ainsi que la transformation de la matière organique en carbone organique fossile qui servent de puit potentiel du CO₂ atmosphérique. Nous allons maintenant aborder plus en détail, la dissolution des carbonates, acteur majeur du cycle du carbone à court terme et de la formation des systèmes karstiques.

I.3.4. LES CARBONATES EN MILIEU KARSTIQUE

I.3.4.1. LES SYSTEMES KARSTIQUES

Le karst a été défini comme un « milieu constitué par des roches carbonatées, compactes et solubles, dans lesquelles apparaissent des formes superficielles et souterraines caractéristiques » (Bernard, 1973). Ces caractéristiques morphologiques sont, d'une part, l'absence d'écoulement de surface en raison de la forte infiltration des eaux lors des précipitations, et de d'autre part, la présence de dépressions fermées et de cavités souterraines qui forment la géomorphologie typique de ces régions (Bakalowicz, 1979). Cependant, cette définition a évolué au cours des années, Bakalowicz (1999) le définit comme suit : « le karst est un paysage résultant de processus particuliers d'érosion (la karstification). Ces processus sont commandés par la dissolution des roches carbonatées (calcaires et dolomies) constituant le sous-sol des régions concernées ». Le paysage karstique englobe le paysage de surface, constitué par des dépressions fermées, et le paysage souterrain illustré par les grottes et les gouffres. La karstification est rendue possible grâce à la formation de l'acide carbonique issu de la combinaison entre l'eau de pluie infiltrée dans ces formations rocheuses et le CO₂ produit par la minéralisation de la matière organique dans les sols (Figure 7). Par extension, on peut aussi considérer l'ensemble des formations comparables qui se développent dans les évaporites (roches salines) comme le gypse (CaSO₄.2H₂O), l'anhydrite (CaSO₄) ou l'halite (NaCl).

Sur la Terre, les systèmes karstiques sont des zones sensibles (« Hot spots ») pour les ressources en eau, la dissolution des carbonates et de la consommation de CO₂ associée (Plan et al., 2009; Gaillardet et al., 2019; Binet et al., 2020).. Les formations karstiques couvrent entre le 10 et 15% de la surface des continents (Ford and Williams, 2007), dont environ la moitié se situe entre les latitudes 20° et 40° nord (Amiotte Suchet et al., 2003). En Europe, 35% de la surface des continents (Perrin et al., 2003) sont couverts par des karsts. Les aquifères karstiques sont une ressource essentielle puisqu'ils fournissent près de 25 % de l'eau utilisée pour l'alimentation mondiale en eau potable (Ford and Williams, 2007), tandis qu'en France, ils fournissent plus de 55% de l'eau potable.

Les systèmes karstiques sont principalement alimentés par les eaux de pluie, où l'infiltration de l'eau est rendue facilitée par la nature fracturée et karstique de la roche calcaire (Mokadem et al., 2015). L'hydrosystème karstique comprend à la fois la zone d'infiltration (y compris l'épikarst) et la zone saturée, et par extension, le système hydrologique qui s'écoule dans les fractures et dans les conduits formés principalement par la dissolution de la roche carbonatée (Bakalowicz, 2012). Ces hydrosystèmes carbonatés sont aussi sensibles aux changements environnementaux en raison de leurs caractéristiques karstiques telles qu'une transmissivité élevée (temps de résidence plus faible), une cinétique de dissolution élevée et un faible rôle filtrant de la zone d'infiltration (Daher et al., 2011).

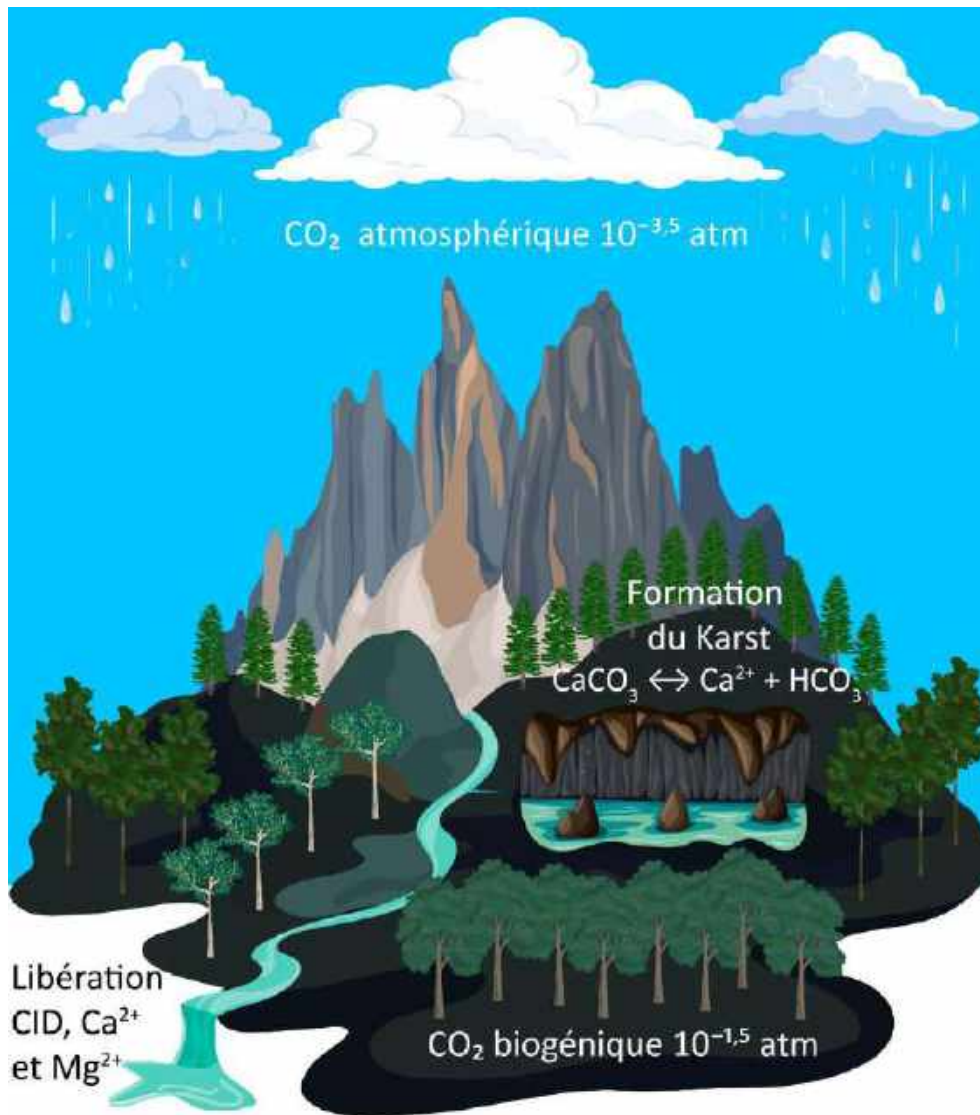


Figure 7. Genèse naturelle des systèmes karstiques par l'action de l'acide carbonique issue de la combinaison du dioxyde de carbone et de l'eau.

I.3.4.2. LES CARBONATES

Les carbonates jouent un rôle central dans le cycle du carbone. Le puits de CO₂ atmosphérique et le transfert de carbone inorganique dissous (CID) de la zone critique vers les océans, via les fleuves, sont largement contrôlés par la dissolution des carbonates (Meybeck, 1987; Gaillardet et al., 1999b). Ce réservoir carbonaté contient 50×10^6 Gt C qui correspondent à plus de 1200 fois la quantité combinée de carbone contenu dans l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère (Figure 5). Les roches carbonatées occupent environ 15-25% de la surface continentale mondiale (Meybeck, 1987; Ludwig and Probst, 1996; Amiotte Suchet et al., 2003; Ford and Williams, 2007; Lerman et al., 2007; Chen et al., 2017) et représentent 75 % de la surface terrestre mondiale occupée par des roches sédimentaires (Pettijohn, 1957). En France, cette lithologie recouvre environ 45% de la surface du territoire dont 82% sont considérés comme des terrains karstiques (Mangin, 1975b).

Le fort lien entre la morphologie karstique et les roches carbonatées repose sur la grande solubilité des carbonates sous l'action combinée de l'eau et de l'acide carbonique (Figure 7). La solubilité de la calcite (CaCO_3) ou de la magnésite (MgCO_3) dans l'eau pure est de 14 à 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et 94 à 117 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour des pressions partielles de CO_2 de l'atmosphère normale et à 25°C, respectivement (Schoeller, 1962). Par conséquent, la mise en solution des carbonates ne peut être attribuée à une dissolution simple dans de l'eau pure mais à l'action du CO_2 (phase gazeuse) dans la solution eau-roche, provoquant une véritable attaque chimique des minéraux carbonatés sous l'action de l'acide carbonique.

L'étendue des surfaces de roches carbonatées sur les continents et la très grande réactivité (dissolution cinétique rapide) des minéraux carbonatés font que leur altération a une influence déterminante sur les flux de carbone et la quantité de CO_2 consommée qui y est associée. Entre 45 et 70% des flux de calcium transportés par les fleuves proviennent de l'altération des roches carbonatées, tandis que le reste est attribué à la dissolution des évaporites et à l'hydrolyse des silicates (Gaillardet et al., 1999b; Meybeck, 2003). Ainsi, la dissolution des carbonates contrôle les concentrations en CID dans presque tous les bassins versants carbonatés (Blum et al., 1998; Gombert, 2002; Jacobson et al., 2002; Liu et al., 2011; Liu et al., 2018). D'après Gaillardet et al. (1999a) tous les principaux fleuves de la planète seraient soumis, à des degrés divers, à l'influence des carbonates.

I.3.4.3. FACTEURS DE CONTROLE DE L'ALTERATION DES ROCHES

La comparaison entre diverses études menées sous différents climats permet d'isoler les facteurs de contrôle de l'altération des minéraux (White and Blum, 1995). De plus, ces facteurs environnementaux sont interconnectés les uns avec les autres (Goudie and Viles, 2012) et ils peuvent agir comme des catalyseurs ou, au contraire, comme des inhibiteurs de l'altération chimique dans un bassin versant donné.

I.3.4.3.1. LA LITHOLOGIE

Les processus d'altération des roches sont contrôlés par la nature même de la roche, notamment sa composition minéralogique, car les vitesses de dissolution, l'intensité de dissolution ou même les solubilités sont différentes pour chaque minéral présent dans une roche donnée. Par exemple, les minéraux présents dans les roches silicatées (à l'exception de la calcite parfois présentes à l'état de traces) sont un peu moins solubles que ceux des roches carbonatées, mais ces derniers sont très éloignés d'autres minéraux très solubles comme ceux présents dans les évaporites (tels que l'halite – NaCl ou le gypse – CaSO_4) (Meybeck, 1987). Le taux d'altération chimique moyen relatif à l'altération du granite proposé par Meybeck (1987), donne une valeur 5 fois plus élevée que celle des roches carbonatées, 12 fois plus que le gypse et de 80 fois plus que la halite. Ceci a été mis en évidence lors

de l'étude des flux de matières dissoutes exportées des bassins versants, dont les taux d'altération varient fortement en fonction de leur lithologie (Meybeck, 1986; Meybeck, 1987; Amiotte Suchet and Probst, 1993; Amiotte Suchet and Probst, 1995; Meybeck, 2003; Viers et al., 2014). Il faut noter que les minéraux traces dans un type de roche, tels que la pyrite, peut modifier considérablement la chimie des eaux au sein du bassin versant.

I.3.4.3.2. LE DRAINAGE

Depuis longtemps, l'eau est prise comme un vecteur d'informations et aussi comme créateur d'informations, en interagissant avec le milieu (Bakalowicz, 1979). Ainsi, par exemple, l'étude de la chimie des eaux karstiques permet d'évaluer la quantité de roche dissoute (y compris la vitesse de la karstification) et la consommation de CO₂ associée (Bakalowicz, 2005). Le drainage, aussi appelé lame d'eau écoulée, est le principal acteur de l'altération chimique des minéraux (Amiotte Suchet and Probst, 1993; Bluth and Kump, 1994; Liu and Zhao, 2000; Tipper et al., 2006; Moquet et al., 2016; Ding et al., 2017; Cao et al., 2019) parce que : (i) le CO₂ se dissout dans l'eau en formant de l'acide carbonique (Equations 3 à 8), principale source d'acidité naturelle, (ii) la lame d'eau écoulée limite la saturation vis-à-vis du minéral carbonaté (calcite ou dolomite), en renouvelant l'eau du milieu et en augmentant les taux d'altération et (iii) le drainage permet le transport des produits d'altération des minéraux (Alkattan et al., 1998; Tipper et al., 2006; Clow and Mast, 2010; Liu et al., 2018; Qin et al., 2019). Néanmoins, une augmentation importante du débit peut diminuer les concentrations des éléments libérés par l'altération chimique des carbonates en raison de l'effet de dilution et des temps de contact eau-roche plus courts (Probst and Bazerbachi, 1986; Amiotte Suchet and Probst, 1993; Ladouche et al., 2001; Zhong et al., 2017).

I.3.4.3.3. LE CLIMAT ET LA TEMPERATURE

L'influence de la température sur les taux d'altération chimique des carbonates a été très largement étudiée en laboratoire (Morse and Arvidson, 2002). Cependant, ces études diffèrent de l'altération sur le terrain car il existe des processus spécifiques aux conditions du minéral, tels que la diminution de la surface spécifique initiale ou l'occlusion physique par la précipitation de carbonates ; et aux conditions environnementales, tels que les variations du drainage et la disponibilité du CO₂ pour l'altération chimique.

D'un point de vue thermodynamique, la température exerce un contrôle positif sur les taux d'altération des minéraux, sauf pour les carbonates pour lesquels l'augmentation de la température conduit à une diminution de leur solubilité (Plummer and Busenberg, 1982; White and Blum, 1995; Drever, 1997; Parkhurst and Appelo, 1999; Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001; Eiriksdottir et al., 2011; Gaillardet et al., 2019). Par exemple, d'après Ludwig and Probst (1998), l'altération chimique sous

climats froids et secs libèrent dans les rivières plus de bicarbonates en moyenne que sous climats chauds et humides. De plus, à partir d'une base de données mondiale de lithologies carbonatées pures, Probst (1992), Amiotte Suchet et al. (2003) et Gaillardet et al. (2018b) ont mis en évidence un contrôle de la température sur l'intensité de l'altération des carbonates, avec un pic de concentration en $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ dans l'eau de rivière en conditions tempérées.

I.3.4.3.4. L'ÉPIKARST

L'épikarst est la couche saturée quasi-permanente, peu profonde et discontinue, où l'eau infiltrée dissout le minéral carbonaté et modifie les caractéristiques géochimiques de la roche (Bakalowicz, 2005).

L'épikarst conduit l'eau de pluie dans un réseau de drainage (Klimchouk, 2004; Zou et al., 2008). Pendant la saison des pluies, une partie de l'eau de pluie qui recharge l'aquifère karstique est partiellement stockée dans l'épikarst, ce qui provoque trois processus différents : (i) des processus d'évaporation d'une grande fraction de l'eau stockée (avec concentration de sels dissous), (ii) une infiltration lente à travers les fissures et les pores fins, et (iii) une infiltration retardée pendant les fortes pluies rechargeant l'épikarst (Aquilina et al., 2006; Trček, 2007; Bakalowicz, 2012). L'épikarst joue également un rôle important (i) en permettant un échange actif entre le flux de subsurface et le flux de base (Li et al., 2010), (ii) en permettant un effet d'accumulation de CO_2 (Peyraube et al., 2013) et, (iii) en provoquant un effet de concentration dans l'eau stockée pendant l'été, période de forte minéralisation du sol et par conséquent, de forte altération/dissolution de la roche par des niveaux élevés de pCO_2 . Ces eaux épikarstiques chargées devraient être libérées avec les premières fortes pluies d'automne (Aquilina et al., 2006; Bakalowicz, 2012).

I.3.4.3.5. L'ÉROSION MECANIQUE

L'érosion mécanique altère la surface des roches et produit notamment du Carbone Inorganique Particulaire (CIP). Cette altération physique permet aussi d'augmenter la surface réactive avec l'eau des roches, accroissant ainsi l'altération chimique (Stallard and Edmond, 1981; Gaillardet et al., 1995; Hagedorn and Cartwright, 2009). Jacobson et al. (2003) ont observé que des taux d'altération mécanique élevés accroissaient nettement les taux de dissolution des carbonates dans les zones montagneuses de la Nouvelle-Zélande. D'ailleurs, les taux d'altération mécanique sont plus importants dans des milieux avec une couverture végétale faible, comme dans les environnements glaciaires et de haute montagne (Anderson et al., 1997).

I.3.4.3.6. LE BIOTE ET LES SOLS

Le principal agent de dissolution des carbonates est le CO_2 biogénique, fourni par la minéralisation de la matière organique et stocké dans le sol, à quelques mètres au-dessus de l'épikarst

(Bakalowicz, 2003). L'évolution des micro-organismes et des plantes aurait déclenché une hausse de deux ordres de grandeur ou plus des taux d'altération des roches et des sols (Drever, 1994; Moulton et al., 2000).

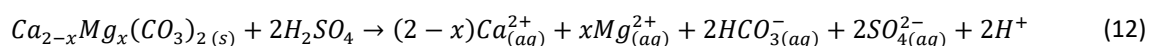
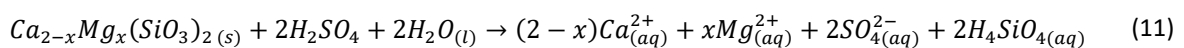
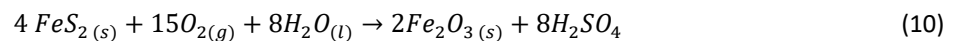
La végétation et le microbiote du sol jouent un rôle clé dans la séquestration et le stockage du CO₂ atmosphérique pour être transformé en matière organique (Berner, 1997; Lucas, 2001; Lenton and Britton, 2006; Calmels et al., 2014; Reynolds et al., 2017; Zhao et al., 2019). Les communautés microbiennes sont responsables de la dégradation de la biomasse. La minéralisation de cette matière organique et la respiration racinaire libèrent du CO₂ dans les sols (Rasse et al., 2001). La végétation peut aussi accroître l'altération grâce à la pompe à proton autour du voisinage des racines (Hinsinger et al., 2001; Lucas, 2001), à la production d'acides organiques de faible masse (Drever, 1994; Oliva et al., 1999) et à l'altération physique par les racines lesquelles peuvent augmenter la surface altérable des minéraux (Lucas, 2001).

Le sol est le substratum de la production du CO₂ biogénique, mais son développement peut créer des conditions défavorables à l'altération physique et chimique des minéraux. La formation d'un sol de plus en plus épais éloigne graduellement la roche mère des processus d'érosion mécanique, en les rendant moins accessibles à l'altération chimique (Gíslason et al., 1996). En conséquence, cette situation renforcerait le constat que les flux d'éléments dissous exportés dans les environnements tropicaux et subtropicaux avec des sols très anciens et profonds ont tendance à être plus faibles que dans les régions tempérées.

1.3.4.3.7. AUTRES SOURCES D'ACIDITE

Source d'acide sulfurique

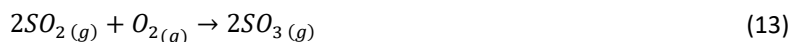
Les minéraux soufrés sont assez fréquents comme minéraux traces dans les roches sédimentaires et magmatiques. La pyrite (FeS), le sulfure le plus fréquent, forme de l'acide sulfurique (H₂SO₄) lors de son oxydation (Equation 10). Cette acide fort dissout facilement les minéraux silicatés (Equation 11) et (Equation 12) carbonatés (Garrels and Perry, 1974; Hercod et al., 1998; Galy and France-Lanord, 1999; Dalai et al., 2002; Millot et al., 2003; Calmels et al., 2007; Turchyn et al., 2013).



La dissolution des carbonates par l'acide sulfurique issu de l'oxydation de la pyrite n'est pas négligeable dans certains bassins versants. D'après Spence and Telmer (2005), ce processus amène une augmentation de 25% du flux d'altération des carbonates dans les rivières de la Cordillère canadienne.

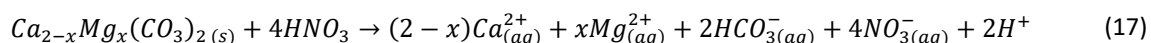
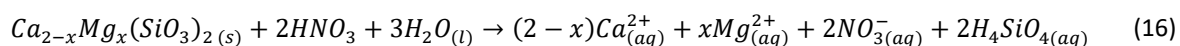
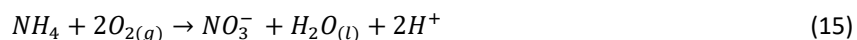
A l'échelle globale, l'oxydation naturelle de la pyrite est responsable de 1% des flux de HCO_3^- des fleuves (Lerman et al., 2007). En plus, ces processus sont une source de libération vers l'atmosphère du CO_2 piégé lors de l'altération des silicates et des carbonates.

Le volcanisme est un autre élément produisant de l'acide sulfurique par l'oxydation (Equation 13) puis l'hydratation (Equation 14) des oxydes de soufre émis lors des éruptions volcaniques.



Source d'acide nitrique

Quelques roches ignées et sédimentaires ont une quantité non-négligeable d'azote sous forme de cation ammonium (NH_4^+) (Stevenson, 1962). Les processus de nitrification (Equation 15) peuvent former de l'acide nitrique et altérer les minéraux silicatés (Equation 16) et carbonatés (Equation 17).

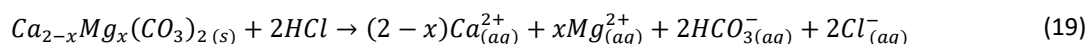


Le volcanisme est un autre élément produisant de l'acide nitrique par l'hydratation au contact de l'humidité de l'air (Equation 18) des oxydes d'azote émis lors des éruptions volcaniques.



Source d'acide chlorhydrique

Le volcanisme ou la circulation hydrothermale sont des sources possibles d'acide chlorhydrique qui sont susceptibles d'altérer les minéraux silicatés et carbonatés (Equation 19).



1.3.4.4. L'ANHYDRIDE CARBONIQUE (CO_2)

Le CO_2 est un gaz très soluble dans l'eau. La dissolution de l'anhydride carbonique dans l'eau est contrôlée par la loi approchée de Henry (Plummer and Busenberg, 1982). Par conséquent, à l'équilibre, la quantité de gaz carbonique dissous dans l'eau diminue avec l'augmentation de la température, passant de $77,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $38,9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivement en allant de 0°C à 20°C (Stumm and Morgan, 1970). Par contre, l'eau solide comme la neige ou la glace, possède une très faible capacité de dissolution du CO_2 , raison pour laquelle les eaux de fonte de neige ou de glace sont très peu agressives (Miotke, 1968; Ford, 1971). En plus, la dissolution du CO_2 dans l'eau ou l'évasion

du CO₂ n'est pas instantanée, l'équilibre est atteint en quelques minutes pour le premier cas et après plusieurs heures dans le deuxième cas (Bakalowicz, 1979).

I.3.4.5. MECANISMES DE PRODUCTION DU CO₂

I.3.4.5.1. LE CO₂ D'ORIGINE MINERALE

Une mode de production du CO₂ dans les eaux souterraines est celui provenant de remontées magmatiques profondes comme par exemple, celles des eaux thermales des sources du Lez et du Liron dans la région de Montpellier.

Par ailleurs, la dissolution des carbonates par d'autres acides est susceptible de libérer du CO₂ grâce au dégazage du CID, d'origine minérale, dissous dans l'eau. Certains acides forts, tels que l'acide nitrique et l'acide sulfurique apportés par les pluies acides ou même les acides organiques rencontrés dans les sols, peuvent donc entraîner une production de CO₂. Toutefois, leur rôle est très limité vis-à-vis de ces concentrations généralement faibles. D'autre part, lorsque les roches calcaires sont associées à des minéraux sulfureux, comme la pyrite, la production d'acide sulfurique et, par conséquent, le dégazage du CO₂ devient non négligeable dans les eaux (cf. I.4.2).

I.3.4.5.2. LE CO₂ D'ORIGINE PEDOLOGIQUE

La source la plus importante de CO₂ est celle d'origine biologique. Les végétaux peuvent agir à la fois comme un puits et une source de carbone. L'activité photosynthétique fixe le CO₂ atmosphérique en formant de la matière organique (MO) grâce au rayonnement solaire reçu (Equation 3). Le processus inverse, l'oxydation de la MO libère du CO₂ et de l'eau au sol (sens inverse de l'Equation 3).

Lors de l'arrivée de la matière organique fraîche au sol, les processus d'humification se déclenchent. Ces réactions successives de dégradation ont comme acteurs, les animaux du sol qui réduisent la taille des débris organiques et les bactéries et champignons qui entraînent l'humification proprement dite de ces débris, libérant du CO₂. Une autre voie pour la libération de CO₂ est la minéralisation de substances humiques et fulviques ainsi que la respiration racinaire des plantes (Clark and Fritz, 1997; Rasse et al., 2001; Cornillier and Vial, 2008; Porcal et al., 2015; Catalán et al., 2016). Cependant, la complexité des mécanismes de dégradation fait que tout le carbone du sol n'est pas instantanément minéralisable.

D'après Bakalowicz (1975), au laboratoire, 15% du carbone total d'un sol brun calcaire est minéralisé après un an et à 30°C. Par conséquent, le sol est une réserve de carbone organique. De plus, cet auteur a observé dans le système karstique du Baget, qu'entre 90 et 95 % du carbone minéralisé dans les sols est renvoyé dans l'atmosphère, alors qu'une faible fraction reste sous forme

dissoute, pouvant contribuer à l'altération chimique des roches. Le CO₂ pédologique a diverses conséquences sur les réactions d'altération chimique impliquant l'acidification et les échanges cationiques.

Par ailleurs, la production de CO₂ est restreinte par la présence d'oxygène. Dans les milieux à forte pression partielle de CO₂ (supérieures à 10^{-0,8}), l'activité biologique devient nulle (Bakalowicz, 1975).

I.3.4.6. FACTEURS DETERMINANT LA PRODUCTION DE CO₂ DES SOLS

I.3.4.6.1. LES FACTEURS CLIMATIQUES

La température est considérée comme le facteur clé dans l'activité biologique des sols (y compris la production de CO₂) depuis longtemps. Lorsque la température du sol est basse, les conditions de minéralisation du carbone sont très peu favorables. Ainsi, le maximum de production de CO₂ est observé pendant la saison chaude tandis que le minimum est observé pendant la saison froide.

L'humidité, qui quantifie la présence d'eau dans les sols, est aussi un facteur d'importance non-négligeable. La présence d'eau est indispensable pour le développement du microbiote dans les sols. Néanmoins, un excès d'humidité amène à la disparition de la phase gazeuse et au ralentissement de la production de CO₂. D'après Bakalowicz (1975), l'humidité optimale pour une production maximale de CO₂ varie entre 20% et 30%.

Par conséquent, d'un point de vue climatique, les régions les plus favorables à la production de CO₂ sont les régions méditerranéennes et tropicales, tandis que les régions les plus défavorables sont les zones arctiques/subarctiques ainsi que les zones touchées par une sécheresse excessive, telles que les déserts.

I.3.4.6.2. LES FACTEURS PEDOLOGIQUES

L'activité biologique du sol a besoin de consommer de l'oxygène pour produire du CO₂. Par conséquent, un gradient de concentration se forme, en provoquant des échanges entre l'air du sol et l'atmosphère. Les conditions de ces échanges sont déterminées par la taille des particules du sol : les valeurs de pCO₂ sont bien plus élevées dans les sols de texture argileuse (mal aérés et mal drainés) que dans les sols de texture sableuse (bien aérés et mieux drainés). Une pression partielle élevée de CO₂ dans le sol peut donc être un indicateur d'une production élevée de CO₂ mais aussi d'une mauvaise aération et d'un mauvais drainage.

Le pH contrôle aussi l'activité biologique dans les sols. Par exemple, un pH proche de la neutralité ou légèrement basique favorisent la minéralisation de la matière organique, tandis qu'un pH acide est plutôt défavorable à l'activité biologique.

En particulier, les sols des régions carbonatées seraient susceptibles d'avoir une plus grande activité biologique et donc une production de CO₂ plus élevée, car ils ont un drainage (faible épaisseur) et une aération convenable (faible présence de sols argileux) ainsi qu'un pH proche de la neutralité, voire basique, lié aux carbonates.

I.3.4.6.3. LES FACTEURS BIOLOGIQUES

Les organismes vivants qui comprennent la végétation en surface et les microorganismes en profondeur sont le principal moteur de la production de CO₂. Par exemple, l'absence de végétation dans les régions de haute altitude conduit à des pCO₂ faibles, proches de celle de l'atmosphère (~10^{3,5} atm).

Les facteurs biologiques sont étroitement liés aux facteurs climatiques et pédologiques. Lors de conditions climatiques extrêmes (longues périodes de gel ou de sécheresse), l'activité biologique diminue sévèrement. De même, un mauvais drainage décroît l'activité microbiologique du sol, en augmentant l'accumulation de matière organique provenant de la végétation en surface mais en diminuant la production de CO₂, comme dans le cas des tourbières.

L'étude et la compréhension du cycle du carbone ont mis en évidence son importance et son rôle vis-à-vis de la biosphère terrestre et marine. Nous allons maintenant passer à un autre cycle important : le cycle du soufre, qui est également interconnecté avec le cycle du carbone.

I.4. LE CYCLE DU SOUFRE

I.4.1. LE CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU SOUFRE

Le cycle du soufre est représenté schématiquement sur la Figure 8. Ce cycle, tout comme celui du carbone, englobe des processus biogéochimiques complexes qui sont pilotés par les conditions environnementales telles que la température, l'humidité, le pH ou le potentiel redox (Le Gall et al., 2004).

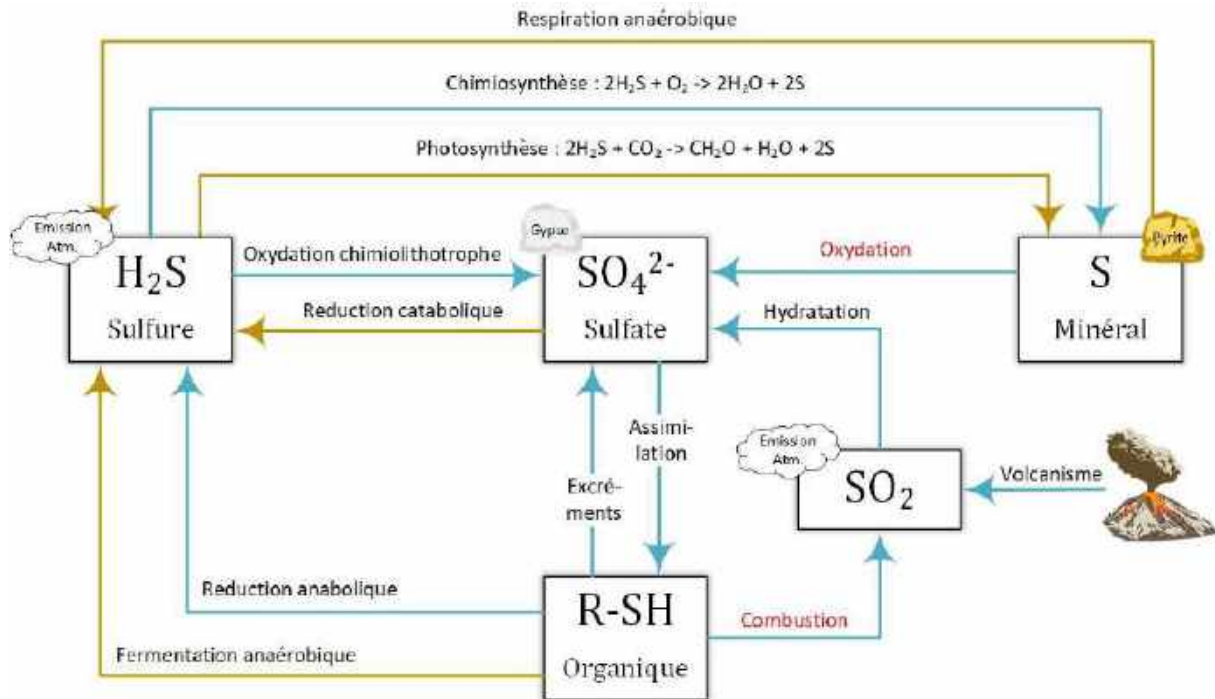


Figure 8. Représentation schématique du cycle biogéochimique du soufre dans les écosystèmes terrestres et aquatiques. Flèches bleues et jaunes : réactions biogéochimiques par voie aérobie et anaérobie, respectivement. Les processus indiqués en rouge sont favorisés par les activités humaines, comme la combustion de combustibles fossiles ou le drainage minier acide.

Le soufre est un constituant majeur dans chacun des grands réservoirs: la lithosphère (2×10^{22} g S), l'hydrosphère (océans : $1,3 \times 10^{21}$ g S ; rivières et lacs : 3×10^{14} g S), la biosphère (3×10^{17} g S) et l'atmosphère ($4,8 \times 10^{12}$ g S) (Schoonen, 2016).

Le soufre est présent sous forme de sulfates dissous dans les océans avec une concentration moyenne mondiale de 2717 mg/L (Riley and Chester, 1971), beaucoup plus élevée que celle dans les rivières (11,2 mg/L ; Livingstone, 1963) et dans les lacs (1-70 mg/L, Martinez, 2019). Certains lacs impactés par le drainage acide minier, par l'évacuation d'eaux usées ou par une intrusion saline atteignent une concentration de 200 mg/L (Holmer and Storkholm, 2001). Dans la lithosphère, la principale source de soufre provient des minéraux de la croûte terrestre, tels que la pyrite (FeS) ou le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Les sources naturelles de soufre dans l'atmosphère (H_2S et SO_2) proviennent: (i)

des émissions volcaniques (6-20 TgS.an⁻¹; Andres and Kasgnoc, 1998), (ii) des échanges avec l'océan, sous forme de soufre biogénique ou de sulfate (Martinez, 2019) (iii) de la décomposition de la matière organique selon les conditions de pH et le potentiel d'oxydoréduction (0,3-1,2 TgS.an⁻¹; Langner and Rodhe, 1991; Bates et al., 1992) (iv) de la réduction catabolique des sulfates (SO₄²⁻) par des bactéries appelées sulfatoréductrices (comme les *Deltaproteobacteria*) (Pikuta et al., 2000; Alain et al., 2010; Rabus et al., 2013), capables de catalyser la réaction suivante :



Le sulfure d'hydrogène (H₂S) peut être transformé en soufre colloïdal (S) par réactions simples d'oxydoréduction (chimiosynthèse) chez les bactéries sulfuraires incolores ou de photosynthèse chez les bactéries sulfuraires vertes et pourpres (Figure 8).

L'oxydation des combustibles fossiles est la principale source anthropogénique de soufre dans l'atmosphère sous forme d'oxyde (SO_x, 60-90 TgS.an⁻¹) (Cullis and Hirschler, 1980; Várhelyi, 1985; Benkovitz et al., 1996). Maier (2015) a déterminé que presque la moitié des émissions de SO₂ proviennent des secteurs industriel et automobile. La quantité libérée de soufre dépend de la teneur en soufre et de la teneur en énergie du combustible. Par exemple la concentration de soufre varie entre 1 à 9% dans le charbon dont la capacité énergétique peut varier d'un facteur d'environ 3 (Cosme, 2002). Au cours des dernières décennies, les pays industrialisés utilisent de moins en moins le charbon comme source d'énergie, et de plus en plus des méthodes basées sur la désulfuration des gaz émis. Par conséquent ces émissions anthropiques de soufre ont montré une tendance à la baisse (Gschwandtner et al., 1986). De plus, le trafic aérien (0,03-1,0 TgS.an⁻¹) et maritime (2,3-4,2 TgS.an⁻¹) utilise des essences lourdes chargées en soufre, émettant du SO_x en abondance sur des milieux peu pollués (Corbett et al., 1999). Les feux de biomasse liés au changement de l'occupation des sols forestiers vers des sols agricoles où le brûlage des déchets (3 TgS.an⁻¹; Andreae, 1990) est aussi une source de SO_x pour l'atmosphère.

Comme on a pu le voir dans la sous-section I.3.4.3.4, l'hydratation des SO_x dans l'atmosphère peut donner place à la formation de l'acide sulfurique (H₂SO₄, Equation 13-14). Cet acide fort, composé de deux protons (H⁺) et d'un ion sulfate (SO₄²⁻), fait partie des dépôts atmosphériques acides qui sont déposés sur les écosystèmes terrestres et aquatiques. Le soufre dans les sols provient principalement des dépôts atmosphériques secs (poussières, particules) et humides (pluie, neige, embruns). Le sulfate qui atteint le sol peut être immobilisé dans des minéraux insolubles ou rester sous forme ionique (Manahan, 1994). La charge négative des ions sulfates est équilibrée principalement par des cations basiques comme Ca²⁺ ou Mg²⁺. Ce sulfate est aussi indispensable pour la croissance des plantes car il est utilisé pour la production de certains aminoacides (Le Gall et al., 2004). Lors de la dégradation de la matière organique, une petite partie du soufre est minéralisée et transformée en sulfure ou sulfate.

Si le sol arrive à saturation en sulfate, l'excès est lessivé vers les eaux de surface, emportant ainsi les éléments nutritifs du sol. L'érosion, l'altération ou la dissolution de minéraux riches en soufre (FeS) ou sulfate (CaSO₄) mobilisent d'importantes quantités de soufre vers les cours d'eau, sous forme de sulfate (Zehnder and Zinder, 1980). Les rivières transportent les sulfates issus des dépôts atmosphériques et de l'altération de roches jusqu'à l'océan. Le sulfate est le deuxième anion le plus abondante après le chlorure dans l'eau de mer (environ 8 % du total des ions ; Crépeau, 2010) et après le bicarbonate dans l'eau douce (Loka Bharathi, 2008). Finalement, le soufre qui arrive à l'océan est sédimenté sur le fond océanique sous forme de minéraux sulfurés (pyrite) et sulfatés (gypse).

I.4.2. LE CYCLE DU SOUFFRE EN MILIEU KARSTIQUE

Dans les eaux des régions carbonatées, l'ion sulfate est généralement l'anion le plus abondant après le bicarbonate. En tant que minéral, il peut être liée au calcium et former l'anhydrite ou le gypse (sa forme hydratée). Le sulfate de calcium semble être assez soluble avec une constante de dissociation K_s de $2,83 \times 10^{-5}$ à 25°C. La dissolution de ce minéral entraîne la libération des ions Ca²⁺ et SO₄²⁻.

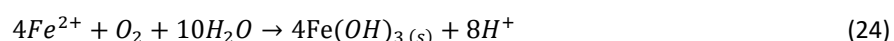
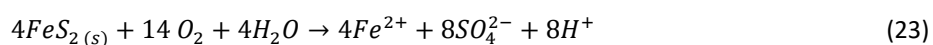


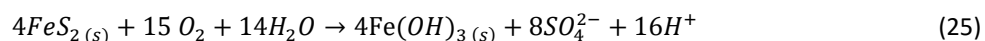
Bien que l'origine des teneurs en sulfates les plus élevées sont l'anhydrite et le gypse, les précipitations atmosphériques sont la source la plus fréquente de sulfates dans les bassins versants. Cet anion provient principalement de la réaction entre l'eau de pluie et le produit de l'oxydation de l'anhydride sulfureux (SO₂) dans l'atmosphère, dérivant lui-même de l'oxydation du soufre au cours de la combustion du charbon et du pétrole (Equation 22).



L'acidité libérée peut participer à la mise en solution des poussières minérales de l'atmosphère ou être conservée jusqu'au sol (Bakalowicz, 1979).

En tant que source de sulfates, les minéraux sulfurés sont fréquemment associés dans les eaux carbonatées. Ces minéraux réagissent avec l'oxygène et l'eau pour libérer des sulfates en solution. La pyrite est le minéral sulfuré le plus courant dont l'oxydation peut jouer un rôle important en tant qu'agent de dissolution des carbonates. Comme on peut l'observer (Equation 22 à 24), l'oxydation de la pyrite libère en abondance des ions hydrogène (H⁺), et engendre une solution acide très agressive pour les minéraux environnants.





Bien que l'intervention de microorganismes soit envisageable, la mise en solution du SO_4^{2-} est toujours une réaction lente, de plusieurs semaines à plusieurs mois (Bakalowicz, 1979).

I.5. LA ZONE CRITIQUE FACE AU CHANGEMENT CLIMATIQUE ET AUX ACTIVITES ANTHROPIQUES

La zone critique et les cycles biogéochimiques abordés précédemment, sont fortement altérés par les activités anthropiques (Galloway et al., 1995; Wang et al., 2007; Zhao et al., 2019). Depuis la révolution industrielle, les activités humaines ont engendré un déséquilibre notable des cycles étudiés au sein de la zone critique. Ce déséquilibre sans précédent est principalement attribuable (i) à la combustion de la biomasse (bois) et des hydrocarbures fossiles (charbon, pétrole ou gaz), (ii) à l'utilisation des roches carbonatées (fours à chaux, cimentiers), (iii) au changement de l'occupation des sols qui entraîne la perte de puits de carbone (forêts, tourbières) ou même (iv) à l'élevage intensif produisant du méthane (CH_4). Ces activités anthropiques nous amènent à des niveaux croissants d'émission de gaz à effet de serre (tels que le CO_2 et CH_4) qui contribuent au réchauffement climatique de la planète (Petit et al., 1999; Spahni et al., 2005).

I.5.1. LE CHANGEMENT CLIMATIQUE

Le CO_2 est catalogué comme le principal élément qui contribue au renforcement de l'effet de serre (Parker et al., 1994; Jones et al., 1999). Les émissions anthropiques de CO_2 ont des effets clairs et bien documentés depuis de nombreuses années, comme la hausse de la quantité de carbone présente dans l'atmosphère et contenue dans les océans (Keeling and Peng, 1995). Ce phénomène est principalement déclenché par la combustion des réserves fossiles en carbone (comme le pétrole ou le charbon) pour la production d'énergie qui provoque des émissions de CO_2 dans l'atmosphère (Figure 5). Ces émissions ont presque doublé depuis la révolution industrielle, passant de 280 ppm à 410 ppm en 2019. Elles sont à l'origine des augmentations de température qui accompagnent le changement climatique (IPCC, 2014). La tendance à l'augmentation du CO_2 a un effet rétroactif sur le changement climatique et notamment, sur la fréquence des événements hydroclimatiques extrêmes (Robertson et al., 2000; Guo and Zhou, 2007; Y. Liu et al., 2013). Ces dernières années, le changement climatique a été mis en évidence par des événements climatiques notables comme les canicules européennes de 2003 et 2010 (Luterbacher et al., 2004; Barriopedro et al., 2011) et les sécheresses amazoniennes de 2005 et 2010 (Zeng et al., 2008; Lewis et al., 2011). D'après l'IPCC (2014), la fréquence et l'étendue spatiale des extrêmes climatiques mondiaux vont augmenter rapidement au cours du 21^{ème} siècle. Ces événements pourraient dépasser la résilience des écosystèmes et infliger des dommages persistants

et irréversibles (Ciais et al., 2005). D'après Le Quéré et al. (2009), le puits de carbone terrestre mondial a compensé 25 à 30 % du CO₂ émis par les activités humaines au cours des 50 dernières années. Cependant, le puits de carbone terrestre a montré qu'il était très sensible au changement climatique et aux événements climatiques extrêmes (Figure 9 ; Piao et al., 2013; Wang et al., 2014; Piao et al., 2019).

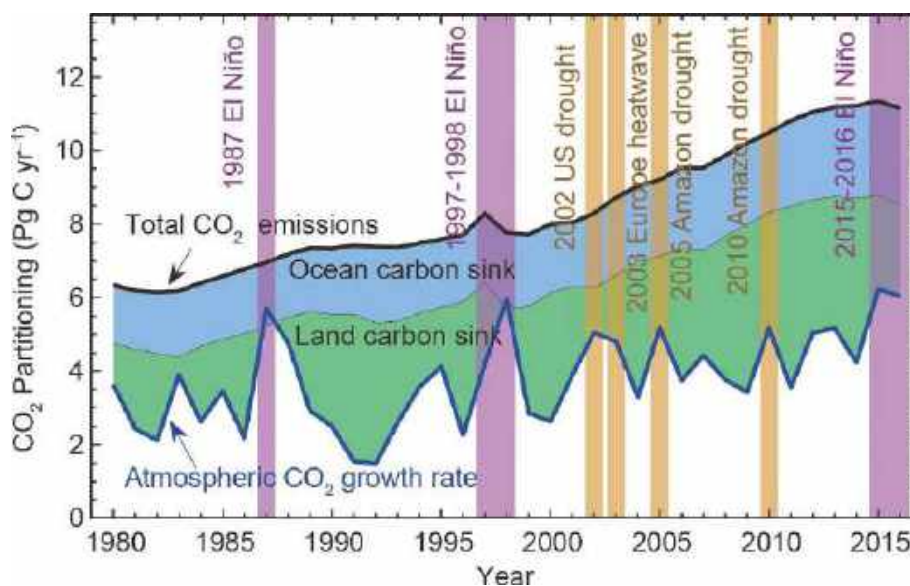


Figure 9. Variations interannuelles des émissions de CO₂ produites par les combustibles fossiles, du taux de croissance du CO₂ dans l'atmosphère et des puits de carbone terrestres et océaniques au cours de la période 1980-2016. Figure reproduite à partir de Piao et al. (2019).

Les teneurs en CO₂ atmosphérique peuvent être atténuées par les échanges avec les océans (tamponnage inférieur au 30% de la teneur en CO₂ atmosphérique) (Figure 5) et la biosphère terrestre (compensation d'environ 20%) (Sabine et al., 2004a), couplés aux processus des cycles géologiques tels que l'altération de silicates et l'enfouissement des matières organiques fossiles (Figure 6). La pompe physique et la pompe biologique dans les océans produit un effet tampon qui permet de stocker, temporairement, le CO₂ rejeté dans l'atmosphère. Entre 20 et 30% des émissions anthropiques de CO₂ retournent aux océans dues à la mise en solution du CO₂ atmosphérique dans l'eau (Sarmiento and Sundquist, 1992; Sabine et al., 2004a). Ce retour provoque une acidification de la surface des océans par la formation d'acide carbonique qui libère des protons (H⁺). Ce phénomène a été mis en évidence par la diminution du pH de 0,1 depuis la révolution industrielle (IPCC, 2014). Cette modification du pH a touché de nombreux organismes marins tels que le plancton et les coraux (Dove et al., 2013). De plus, la hausse des températures atmosphériques favorise une diminution de la capacité de dissolution du CO₂ dans les océans. Cette diminution de la capacité d'assimilation du CO₂ est estimée entre 4 et 15% à la fin du 21^{ème} siècle, comparé à un scénario sans changement de température (Greenblatt and Sarmiento, 2004). Les variations de température influencent aussi les flux d'altération des minéraux.

Raymond et Oh (2007) ont estimé qu'une augmentation d'un degré de température entraînerait une diminution de 0,2 à 0,3 g C.m⁻².an⁻¹ de la concentration en bicarbonate au sein de trois bassins versants carbonatés aux Etats Unis. L'augmentation du drainage observée dans les dernières années (Probst and Tardy, 1987; Labat et al., 2000a) couplée à la hausse de la pCO₂ dans les sols et les grottes (Ek and Godissart, 2014; Jeannin et al., 2016) provoquerait une hausse des flux d'altération sur les bassins carbonatés (Raymond and Cole, 2003; Yan et al., 2011; Stets et al., 2014). Tipper et al. (2006) ont démontré la forte sensibilité de l'altération au drainage dans les régions carbonatées de l'Himalaya, ceci basé sur leur grande réactivité.

Le cycle hydrologique peut être influencé à des degrés divers par des forçages externes. Une des premières conséquences observables du changement climatique (CC) a été la fonte des glaciers, avec pour conséquence directe l'élévation du niveau des océans. D'après l'IPCC, en plus des glaciers, le CC impactera le cycle de l'eau à tous les niveaux. Le CC bouleverse encore plus les régimes d'écoulement et de stockage de l'eau à l'échelle locale et mondiale (Abbott et al., 2019). Les conditions météorologiques extrêmes entraîneront des inondations, des sécheresses ou des incendies forestiers ainsi qu'une intensification globale du cycle hydrologique. Depuis des années, de nombreuses études ont montré une tendance à la hausse des écoulements superficiels exportés vers les océans (Probst and Tardy, 1987; Probst and Tardy, 1989; Labat et al., 2004) ainsi que la fréquence des évènements de crues, principales périodes de transfert de matières vers les cours d'eau et les océans (Kundzewicz et al., 2018). En plus, la hausse des températures moyennes mondiales entraînerait l'augmentation de la consommation d'eau d'irrigation (Haddeland et al., 2014), l'intermittence du débit des cours d'eau, la modification des courants océaniques et l'intrusion d'eau salée (Abbott et al., 2019). En termes de ressource en eau, le changement climatique couplé à l'augmentation exponentielle de la consommation de la ressource en eau a créé une crise de l'eau pour l'homme et de nombreux écosystèmes dans le monde.

I.5.2. LES PERTURBATIONS ANTHROPIQUES

Les activités anthropiques altèrent le cycle de l'eau de manières distinctes mais liées entre elles (Abbott et al., 2019). Les activités d'élevage, d'agriculture et de sylviculture entraînent une empreinte hydrique, liée à l'utilisation de l'humidité du sol (utilisation de l'eau dite « verte », Figure 3B), au prélèvement d'eau pour l'irrigation des cultures et l'élevage du bétail (utilisation de l'eau dite « bleue » Figure 3B) et enfin pour l'épuration des eaux polluées (utilisation de l'eau dite « grise » Figure 3B) (Heathwaite, 2010; Rockström et al., 2012). En plus, la plupart des études relatives à l'eau supposent que les ressources en eau sont stables sur des échelles de temps saisonnières à interannuelles. Cependant, la variabilité de l'eau disponible est une caractéristique de l'hydrosphère, qui ne fera qu'augmenter avec le CC. Par exemple, le débit mensuel moyen à la station d'Obidos sur le

fleuve Amazone diffère d'un facteur 2 entre les mois de plus forts débits et les mois de débits les plus faibles (Oki and Kanae, 2006). Cette méconnaissance du cycle de l'eau et de sa variabilité a conduit à un taux d'exploitation des eaux souterraines qui dépasse le taux de recharge à l'échelle mondiale, au déclin des lacs et des zones humides endoréiques sur tous les continents, à l'exception de l'Antarctique, et à la désertification des régions semi-arides (Abbott et al., 2019).

La conversion de terres pour l'agriculture, la destruction des zones humides, la déforestation ou la construction de barrages ont perturbé environ les trois quarts de la surface terrestre (Ellis et al., 2010). Ces perturbations modifient les caractéristiques physiques, chimiques ou même biologiques des composantes du cycle de l'eau à l'échelle continentale. Les perturbations humaines comprennent également l'aménagement des cours d'eau (Wang et al., 2019; Wang et al., 2020). La construction de barrages entraîne la rétention des eaux mais aussi la production de gaz à effet de serre tels que le méthane (CH_4) par la décomposition anaérobie de la matière organique, l'accumulation de sédiments et de leurs contaminants associés, susceptibles d'être libérés lors de crues (Benabdelkader et al., 2018) ou même l'eutrophisation due à la rétention de nutriments et au manque de renouvellement des eaux.

Comme on l'a évoqué précédemment, les changements de l'occupation des sols incluent l'utilisation de terres pour l'exploitation des ressources, pour l'agriculture et l'élevage ou pour l'urbanisation. Ces activités anthropiques entraînent la perte de surfaces couvertes par les forêts qui ont un rôle de puits de carbone, i.e. cette perte de surfaces vertes entraîne la libération du carbone stocké à la fois dans la végétation et dans le sol (Dötterl, 2013). Quant à l'agriculture, l'érosion mécanique provoquée par le labour amène à la perte en terre des sols et du carbone stocké qui est ensuite transporté par les rivières (Lal, 2004b). La déforestation des terres destinées à l'agriculture entraîne, par conséquent, une énorme perte de carbone dans le sol (Sharma and Rai, 2004). De plus, il faut ajouter que les pratiques agricoles sont souvent associées à l'élevage du bétail qui représente lui-même 14% des émissions anthropiques de gaz à effet de serre (GES) (Gerber et al., 2013). Par ailleurs, même si une atmosphère enrichie en CO_2 peut augmenter temporairement le potentiel photosynthétique de la végétation, on observe ensuite une diminution rapide de ce pouvoir fertilisant (Mohan et al., 2007). Les projections climatiques prévoient également que l'effet potentiel de fertilisation diminuerait si l'augmentation de la température n'est pas suivie d'une augmentation des quantités de précipitations (Cao and Woodward, 1998).

Les activités anthropiques sont également une source d'acidité qui peut entraîner une augmentation des taux d'altération des minéraux, en remplaçant la captation du CO_2 et la production d'acide carbonique (Equation 4 à 9) par d'autres acides tels que l'acide sulfurique (Equation 10 à 12) ou l'acide nitrique (Equation 15 à 17). Contrairement à la dissolution des carbonates par l'acide carbonique qui génère deux moles de bicarbonates en consommant une mole de CO_2 , les acides

sulfurique et nitrique ne libèrent qu'une mole de bicarbonates, qui peuvent par la suite en fonction du pH libérer du CO_2 vers l'atmosphère ou vers la colonne d'eau. (Zhao et al., 2019).

Les activités minières peuvent exposer des minéraux sulfurés tels que la pyrite, dont l'oxydation produit de l'acide sulfurique. Ce drainage acide minier augmente les taux d'altération chimique des roches mais il contamine aussi les eaux de surface et souterraines avec les produits métalliques de la réaction (Fonyuy and Atekwana, 2008; Ali and Atekwana, 2011). En outre, l'agriculture intensive et l'utilisation d'engrais organiques et inorganiques ajoutent de l'azote qui peut être transformé en acide nitrique lors de la nitrification. Certaines activités tels que la remobilisation dans l'atmosphère des fertilisants (Semhi et al., 2000a; Perrin et al., 2008; Brunet et al., 2011) ou la combustion d'hydrocarbures fossiles, peuvent rendre les dépôts humides (appelée aussi pluies) plus acides, et augmenter les dépôts secs (dépôts par gravité de particules atmosphériques) d'espèces chimiques issues d'émissions diffuses ou ponctuelles (Probst et al., 1990; Li et al., 2008; Ding et al., 2013; Pascaud et al., 2016a; Probst and Ambroise, 2019). D'après Amiotte Suchet et al., (1995), l'altération des silicates par les pluies acides a entraîné une diminution de 73% de l'altération de ces minéraux par l'acide carbonique (issue de la dissolution du CO_2 dans l'eau) dans un petit bassin versant forestier dans les Vosges au début des années 1990.

La source de cette acidité est l'oxydation et l'hydratation des composés soufrés (Equation 13 et 14) et azotés (Equation 15 et 18). Depuis l'époque pré-industrielle, les dépôts de soufre et d'azote ont été multipliés par 2 et jusqu'à 10 fois, respectivement. Si ce dépôt atmosphérique n'est pas tamponné par les réactions d'altération des minéraux carbonatés et silicatés, les sols et les eaux de surface comme les rivières et lacs peuvent devenir acides. L'enjeu de l'acidification des sols a été largement étudié en Amérique du Nord et en Europe (Van Breemen et al., 1984; Wright et al., 1988; Probst et al., 1992; Probst et al., 1995; Schöpp et al., 2003; De Vries et al., 2003; Pascaud et al., 2016a; Pierret et al., 2019; Binet et al., 2020). Foster (1987) a démontré que ce phénomène n'influence pas le pH dans un bassin forestier carbonaté aux Royaume-Uni puisque cette lithologie exerce un fort pouvoir de tampon. Dans les années 80, il a été démontré que les dépôts atmosphériques acides influençaient l'altération des roches, des sols et la qualité de l'eau, même dans des zones reculées comme le bassin versant du Strengbach dans les Vosges (Probst et al., 1992; Pierret et al., 2019) ou dans le bassin versant du Baget dans les Pyrénées (Binet et al., 2020). Depuis les années 80, les dépôts atmosphériques acides ont fortement diminué (Schöpp et al., 2003). Les concentrations et les dépôts de sulfates ont diminué depuis 1990 sur les sites ruraux français (Sicard et al., 2007; Pascaud et al., 2016a). Dans une plus large mesure, cette diminution est également rapportée pour d'autres pays européens (Fowler et al., 2005; Monks et al., 2009; van der Swaluw et al., 2011) et nord-américains (Lehmann et al., 2007; Zbieranowski and Aherne, 2011). La tendance à long terme à la réduction des

concentrations annuelles de SO_4^{2-} et NO_3^- est liée à celle des émissions de SO_2 et NO_x qui ont diminué de 65 % et 31% au cours de la période 1990-2009, respectivement (Monks et al., 2009). Entre 1980 et 1990, les réglementations mise en place en Europe et en Amérique du Nord ont permis de réduire les émissions de soufre et par conséquence, les dépôts acides soufrés. Cependant ces émissions restent encore abondantes dans d'autres régions du monde, comme en Chine, où la principale source d'énergie est la combustion du charbon. Les rejets atmosphériques de SO_2 ont été calculés à 22 Mt en Chine en 2003. D'après Li et al. (2008), l'émission du carbone ($1,0 \text{ MtC}\cdot\text{an}^{-1}$) par l'altération de carbonates par l'action de l'acide sulfurique issu des pluies acides représente le 32% du flux de carbone consommé par l'altération naturelle des carbonates dans la province de Guizhou en Chine.

CHAPITRE 2 - MATERIELS ET METHODES

II.1. CADRE DE L'ETUDE

II.1.1. LE BASSIN VERSANT DE LA GARONNE

Le bassin versant de la Garonne est l'un des principaux bassins versants en France, avec une surface totale de 56 554 Km² et de 52 000 Km² à la station du Mas d'Agenais (Probst and Bazerbachi, 1986; Etchanchu and Probst, 1988; Cakir, 2020). Le fleuve Garonne, principal cours d'eau du sud-ouest de la France, parcourt 647 Km depuis sa source dans le Val d'Aran (Pyrénées espagnoles) jusqu'à l'océan atlantique. Les affluents principaux de la Garonne se situent en rive droite avec le Lot (11 500 Km²) et le Tarn et son affluent principal, l'Aveyron (surface du bassin versant de 15 700 Km²), issus du Massif Central et l'Ariège (4135 km²) issue de la chaîne des Pyrénées (Figure 10).

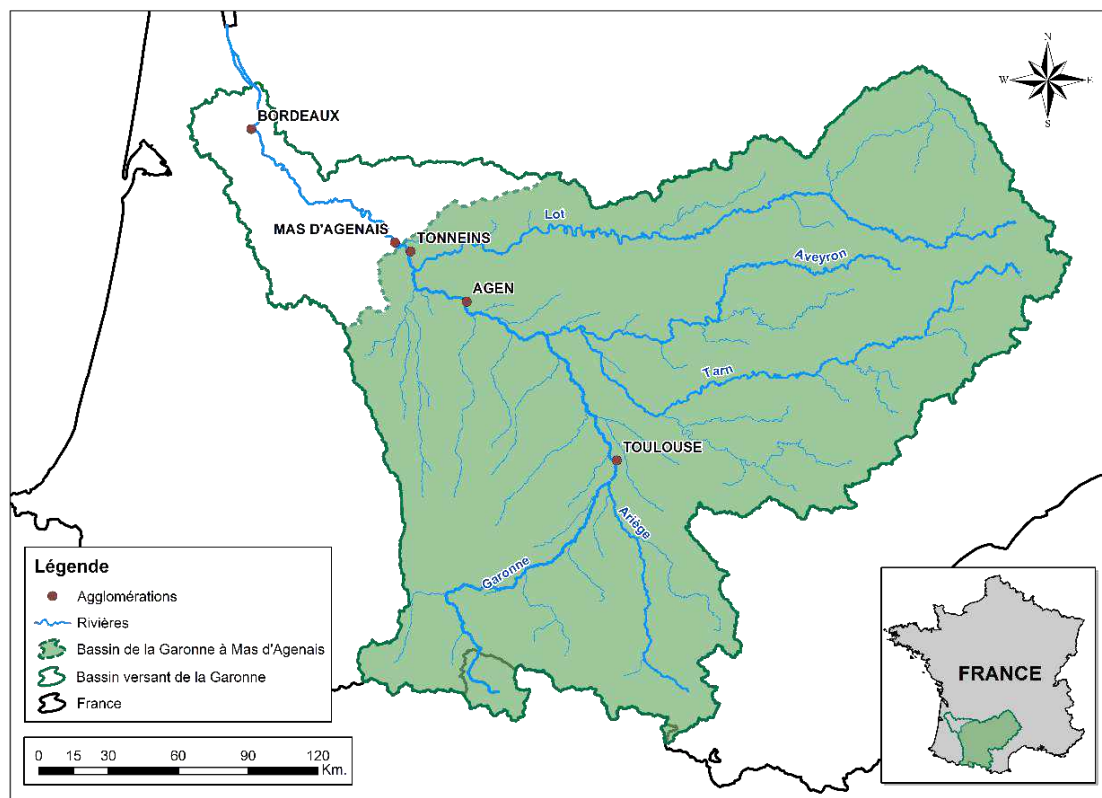


Figure 10. Situation géographique du bassin de la Garonne avec ses principaux affluents (le Lot, le Tarn et l'Aveyron, et l'Ariège).

Le régime climatique est influencé majoritairement par l'Océan Atlantique qui entraîne un climat doux et humide mais aussi par la mer Méditerranée (Joly et al., 2010). La période des crues correspond au printemps (entre mai et juin), tandis que les étiages sont estivaux. Les précipitations moyennes annuelles sont de l'ordre de 900 mm (Cakir, 2020). Probst and Tardy (1985) ont identifié 3 régions hydroclimatiques homogènes : les plaines centrales (régime pluvial) entourées par la chaîne

des Pyrénées (régime nival) et le Massif central (régime pluvio-océanique) (Figure 11), dont l'altitude maximale atteint respectivement autour de 3000 et 1900 m (Probst, 1983; Etchanchu and Probst, 1988; Cakir, 2020).

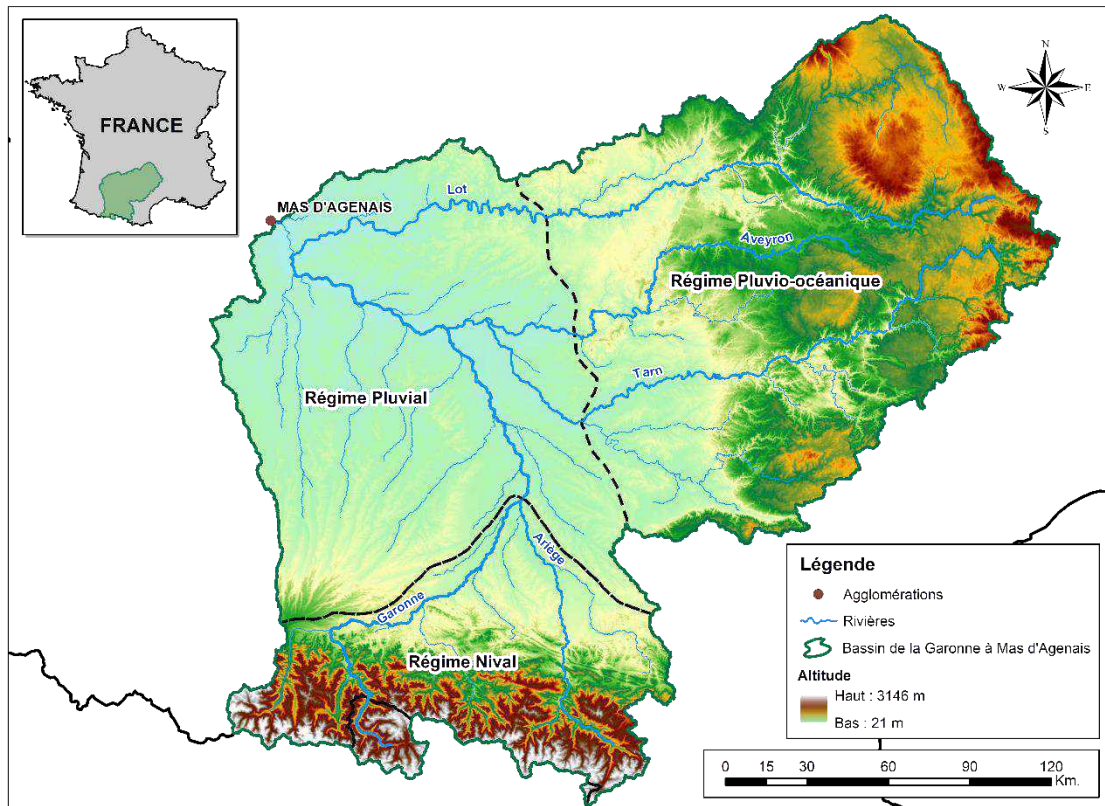


Figure 11. Topographie du bassin versant de la Garonne et des principales régions hydro-climatiques du bassin versant de la Garonne (adapté de Probst and Tardy, 1985).

A Bordeaux, la confluence entre la Garonne et la Dordogne forme l'estuaire de la Gironde. L'estuaire de la Gironde provoque un effet de marée qui affecte la partie plus en aval de la Garonne. Cet effet n'existe plus à Tonneins où la surface du bassin se réduit à 50 414 Km², soit 89% du bassin. A la station de jaugeage du Mas d'Agenais (Figure 10), le débit moyen interannuel a été estimé à 684 m³.s⁻¹ sur 14 ans (Amiotte Suchet and Probst, 1996) et à 603 m³.s⁻¹ sur 91 ans entre 1917 et 2003 (Grusson, 2016). Le régime hydrologique est mixte de type pluvionival (Probst and Tardy, 1985; Tockner et al., 2009; Grusson, 2016) . Le changement saisonnier est assez important avec des débits très élevés en hiver et au printemps (5 700 m³.s⁻¹) et des débits très bas en été (37,5 m³.s⁻¹) (Grusson, 2016).

Les sols du bassin versant sont dominés par les cambisols, luvisols et fluvisols dans les zones de plaine, tandis que les zones des Pyrénées et du Massif Central sont couvertes par des sols peu évolués tels que les leptosols ou par les andosols qui se sont formés sur des matériaux volcaniques (Figure 12) (Grusson, 2016). D'après Amiotte Suchet (1995), le substratum du bassin de la Garonne est

formé par de roches plutoniques et métamorphiques (30%), de roches carbonatées (23%), de molasses non carbonatées (16%) et carbonatées (15%), d'alluvions récentes (13%) et de formations volcaniques (3%). Une grande partie (60%) du bassin versant (notamment sur la zone de plaine) est consacrée à l'activité agricole dont la moitié est utilisée pour les grandes cultures de maïs (60%), blé (30%), tournesol, colza et soja (10%) et l'autre moitié est destinée à la viticulture et à l'arboriculture fruitière (Tockner et al., 2009). Le reste des sols est occupé par les forêts (32%), les milieux semi-naturels (5%) comme les prairies, et les surfaces artificialisées (2,5%) comme les barrages, les canaux et les agglomérations.

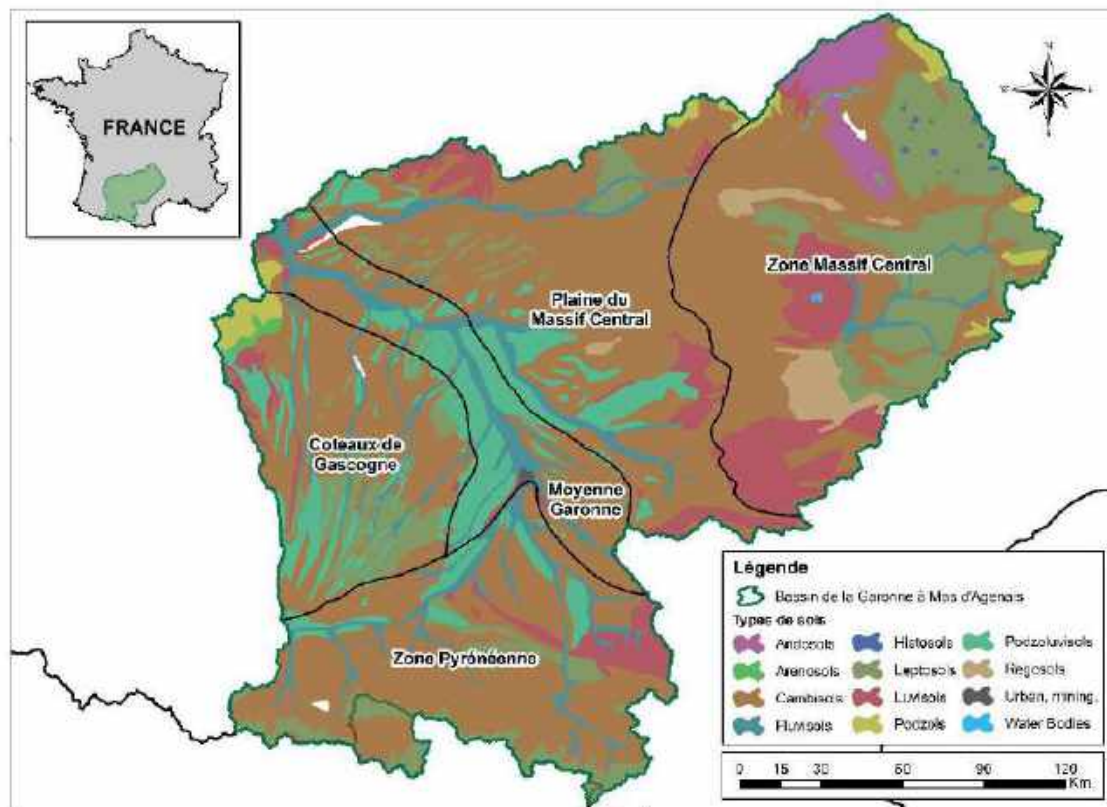


Figure 12. Cartes des sols du bassin de la Garonne. Le bassin est découpé en 5 grandes zones d'étude de caractéristiques homogènes (Grusson, 2016). Source : European Soil Data Base of Eurasia, 2006.

La formation de ce bassin commence par la formation du Massif Central (cycle hercynien, il y a 400-200 Ma), suivie par celle des Pyrénées (début de l'ère tertiaire, il y a 70-40 Ma) lors de la collision continentale. Cette collision a aussi formé des plissements assez complexes, provenant de la compression des sédiments du Jurassique et du Crétacé, vers le centre du bassin et recouverts par des sédiments tertiaires issus de l'érosion des deux chaînes de montagne (Grusson, 2016). Ce grand bassin est donc décomposé en trois structures géologiques bien différenciées (Amiotte Suchet and Probst, 1996): (i) le Massif central au nord-ouest constituée par des terrains métamorphiques et plutoniques du socle hercynien ; ces formations sont recouvertes par des formations volcaniques tertiaires au nord

et des carbonates mésozoïques au sud ; (ii) la chaîne des Pyrénées au sud constituée par des terrains métamorphiques et plutoniques, recouverts par des carbonates secondaires et tertiaires ; (iii) le bassin sédimentaire Aquitain au centre, couvert par des molasses du Miocène, riches en carbonates sur la rive droite de la Garonne et par des molasses de l'Oligocène et du Miocène sur la rive gauche de la Garonne.

Comme le but de cette recherche est l'étude des principales sources karstiques dans le bassin de la Garonne, les parties suivantes se centreront sur les Pyrénées, et le Massif Central et ses plaines (Figure 12).

II.1.1.1. LE BASSIN VERSANT DE LA GARONNE PYRENEENNE

II.1.1.1.1. SITUATION, RELIEF ET RESEAU HYDROGRAPHIQUE

Le bassin de la Garonne pyrénéenne englobe un tiers de la chaîne des Pyrénées (Grusson, 2016). La surface du bassin versant de la Garonne en amont de Toulouse est de 9 980 km², dont 34,5% et 53,5 % de la surface sont drainés par l'Ariège et par la Garonne elle-même, respectivement (Probst and Bazerbachi, 1986).

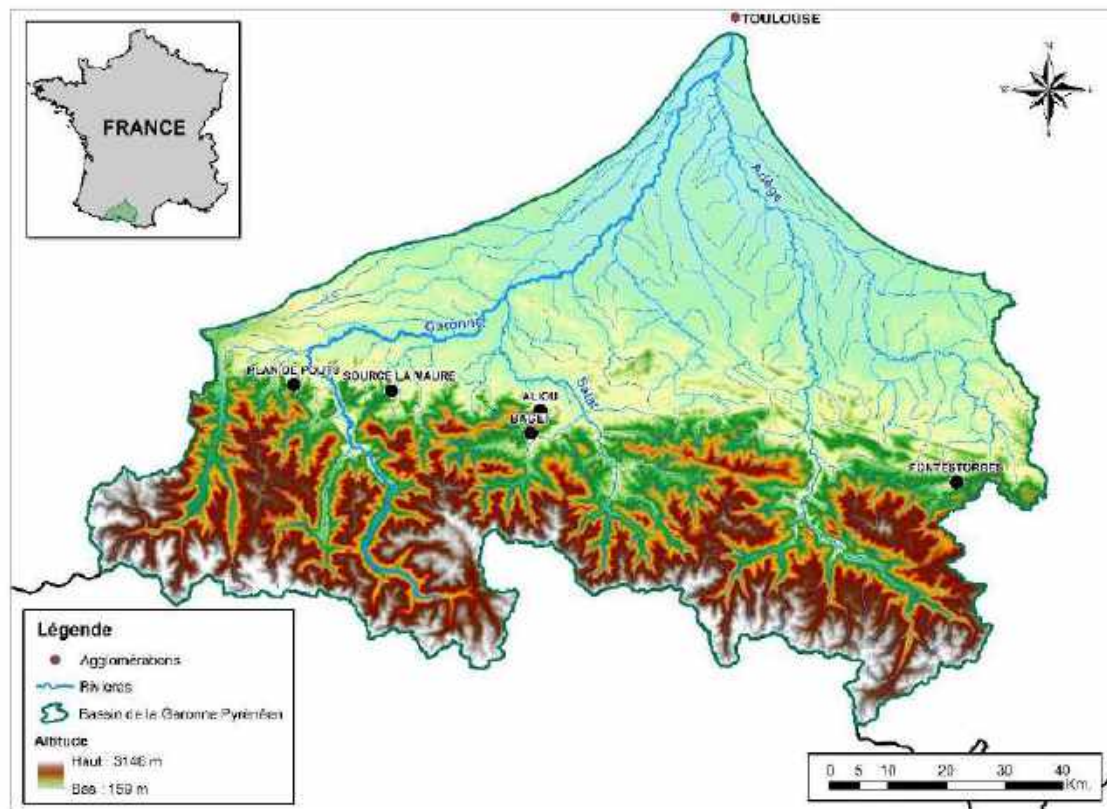


Figure 13. Situation géographique du bassin de la Garonne Pyrénéenne avec ses principaux affluents (adapté de Probst and Bazerbachi, 1986). Les cercles noirs représentent les sources karstiques étudiées.

II.1.1.1.2. CLIMATOLOGIE ET HYDROLOGIE

Les précipitations moyennes annuelles atteignent les 3600 mm et décroissent d'Ouest en Est (Probst and Bazerbach, 1986). Le débit moyen interannuel est estimé à $217 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à la station de jaugeage de Portet sur Garonne (Figure 13) sur 65 ans (Probst and Bazerbach, 1986). Le régime hydrologique est nival de transition avec des crues au printemps et des étiages estivaux, mais aussi parfois en hiver (Probst and Bazerbach, 1986). Les variations interannuelles sont peu marquées, avec un coefficient de variation ($\text{CV} = \text{écart-type/moyenne}$) de 0,25 sur 65 ans, avec seulement 7% des années qui sont considérées comme hydroclimatiquement exceptionnelles (Probst and Bazerbach, 1986).

II.1.1.1.3. CADRE PEDOLOGIQUE ET OCCUPATION DES SOLS

Les sols les plus abondants sont les cambisols, suivis de loin par des sols peu évolués comme les leptosols et aussi par les luvisols (Figure 12). En amont, la couverture des sols est dominée par la forêt et les prairies alpines, qui changent brusquement en allant vers les plaines en zones agricoles hétérogènes liées au pâturage et, enfin, en zones d'agriculture irriguée (Figure 14).

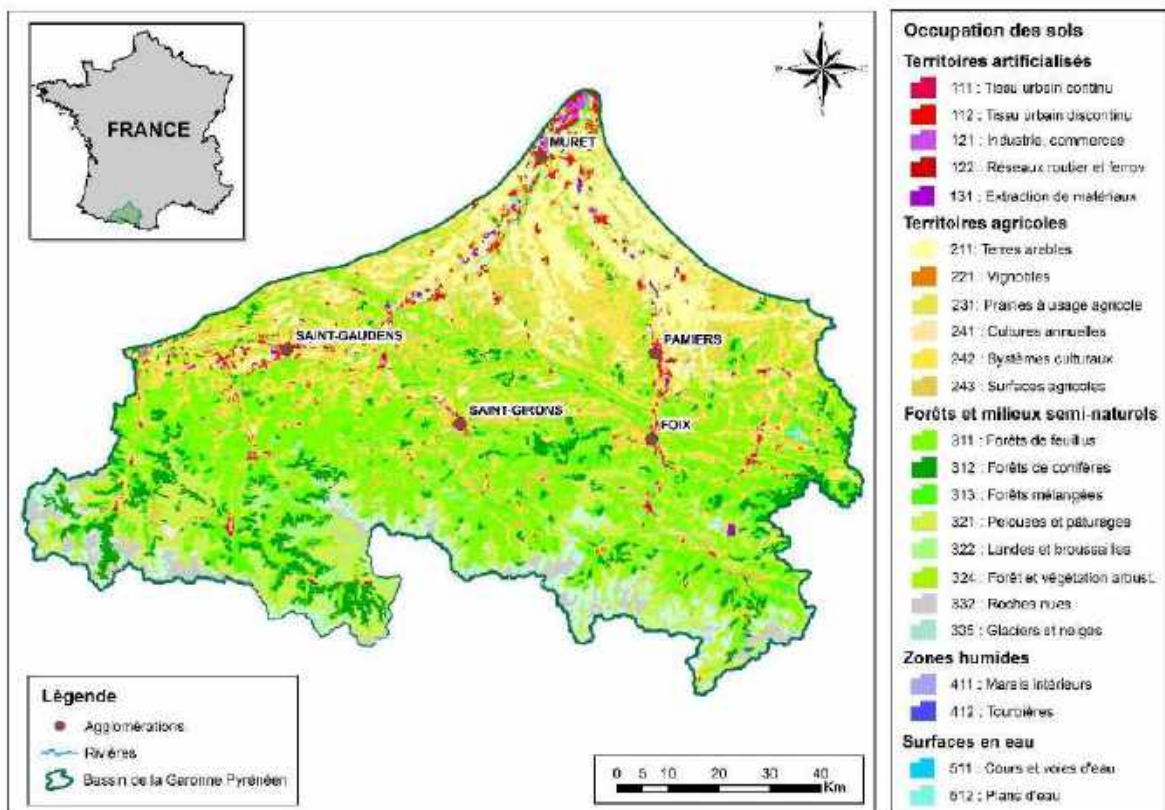


Figure 14. Occupations des sols du bassin de la Garonne Pyrénéenne avec ses principales agglomérations. Source: Corine Land Cover 2012.

II.1.1.1.4. CADRE GEOLOGIQUE ET GEOMORPHOLOGIQUE

La chaîne des Pyrénées peut-être simplifiée en trois grandes unités : (i) la zone axiale au centre avec des terrains du Primaire composés de gneiss, de granites précambriens et de schistes, (ii) la zone nord-pyrénéenne formée par des terrains métamorphiques (gneiss, migmatites et granites) pré-jurassiques et, (iii) la zone sud-pyrénéenne occupée par des terrains du Secondaire composés de calcaires mésozoïques, de marnes et de schistes (Probst and Bazerbachi, 1986; Semhi et al., 2000b).

II.1.1.2. LE BASSIN VERSANT DE LA GARONNE DU MASSIF CENTRAL

I.1.2.1. SITUATION, RELIEF ET RESEAU HYDROGRAPHIQUE

Le bassin versant s'étend dans le Massif Central sur un plateau d'altitude qui influence une grande zone de plaine (Figure 15). Même si le point culminant du Massif Central (Puy de Sancy à 1885 m) n'est pas comparable à celui des Pyrénées (Pic d'Aneto à 3404 m), sa contribution hydrologique est importante (Probst and Tardy, 1985). Les sources des trois affluents majeurs de la Garonne naissent sur ce territoire : le Tarn, l'Aveyron et le Lot. En plus, 62% du débit total de la Garonne est apporté par le Massif Central (Semhi et al., 2000b).

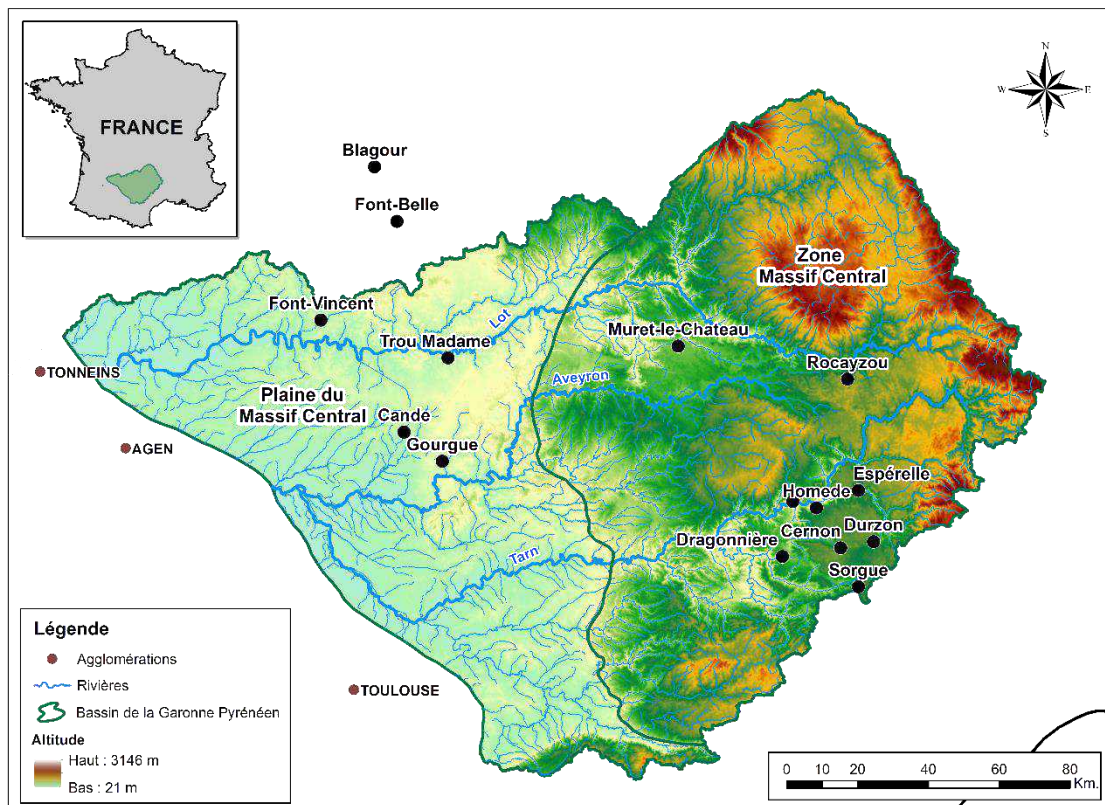


Figure 15. Situation géographique du bassin de la Garonne du Massif Central avec ses principaux affluents (adapté de Grusson, 2016). Les cercles noirs représentent les sources karstiques étudiées.

I.1.2.2. CLIMATOLOGIE ET HYDROLOGIE

Le régime hydrologique est pluvio-océanique avec des influences de type océanique mais aussi de type méditerranéen, qui entraînent des baisses de précipitations et des vents asséchant en période estivale (Grusson, 2016). Les précipitations dans les plaines sont moins importantes que dans le Massif Central car les masses d'air humides en provenance de l'Océan Atlantique se déchargent sur les premiers contreforts de ce dernier. De manière similaire, les masses d'air en provenance de la Mer Méditerranée rencontrent ces reliefs provoquant des épisodes cévenols en automne. Même si le Massif Central stocke peu de neige en hiver, les débits sont élevés durant cette période. Le débit augmente aussi dès les premiers mois de l'automne. Un comportement similaire est observé dans les plaines influencées par le Massif Central. Les variations interannuelles du débit sont assez importantes, avec des débits qui se dispersent largement autour de la moyenne interannuelle (Probst, 1983; Probst and Tardy, 1985).

I.1.2.3. CADRE PEDOLOGIQUE ET OCCUPATION DE SOLS

Le Massif Central est dominé par des étendues forestières et par des prairies pâturées, suivies d'une agriculture hétérogène. Cependant, la zone de plaine est principalement couverte par des surfaces agricoles et des pâturages (Figure 16).

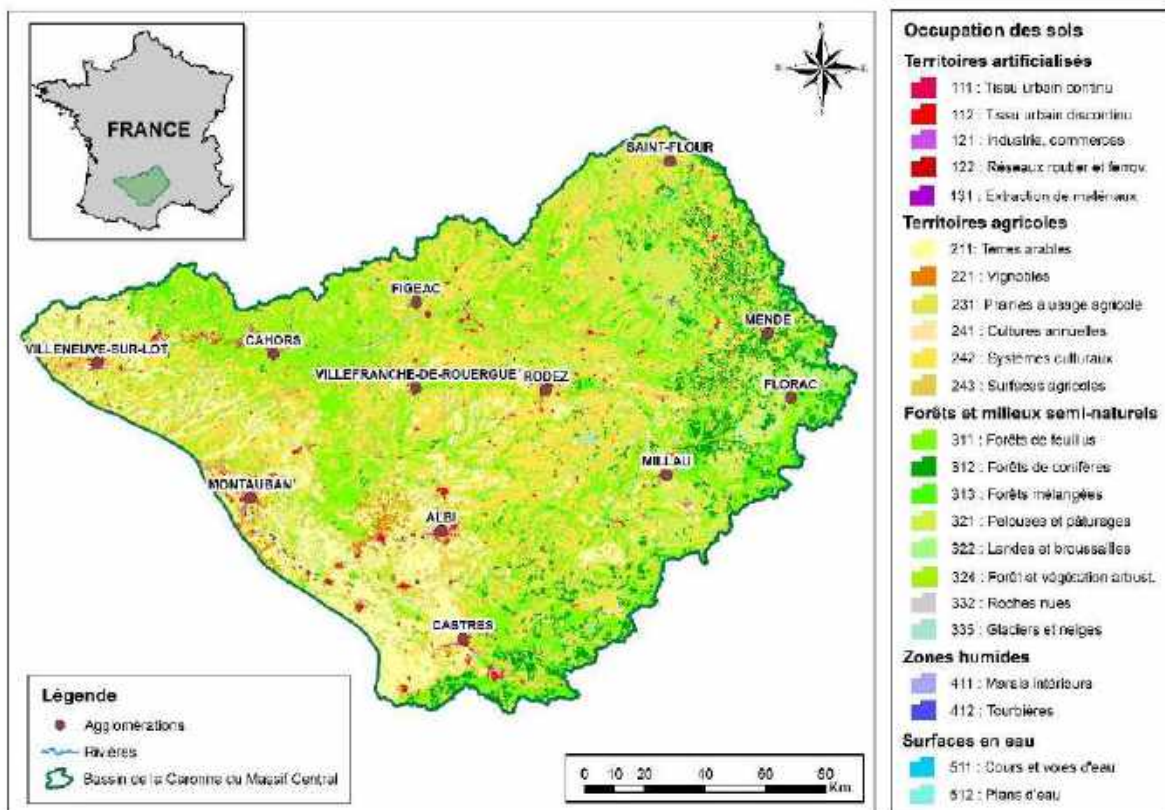


Figure 16. Occupations des sols du bassin de la Garonne du Massif Central avec ses principales agglomérations. Source : Corine Land Cover 2012.

Les sols les plus abondants sont les cambisols, suivis de loin par des sols relativement favorables à l'agriculture comme les luvisols, par des sols peu évolués comme les leptosols ou par les andosols qui se sont formés sur des matériaux volcaniques (Figure 12).

I.1.2.4. CADRE GEOLOGIQUE

Le Massif central présente des zones calcaires du Jurassique affectées au cours de l'ère tertiaire par des mouvements tectoniques provoquant des failles et renfermant des aquifères karstiques (Brunet and Coppolani, 1970). La lithologie de ces formations est principalement constituée de sédiments marins riches en carbonates du Jurassique, et des roches volcaniques du Tertiaire et du Quaternaire (Semhi et al., 2000b). Il existe aussi des socles granitiques fissurés et des formations issues du volcanisme, illustrées par des résidus de cendres ou d'altération qui s'étendent sur de courtes distances.

II.1.2. LE BASSIN VERSANT KARSTIQUE DU BAGET : STRUCTURE ET FONCTIONNEMENT

II.1.2.1. CONTEXTE DU SITE

Le bassin versant du Baget est un petit bassin versant montagneux à dominance forestière (Ulloa-Cedamanos et al., 2020). Il se situe dans la partie sud du massif de l'Estelas-Balaguères, partie inférieure des Pyrénées, dans le département de l'Ariège, au sud-ouest de la France (Figure 13, Figure 17). Le bassin versant du Baget est drainé par le ruisseau du Lachein qui est un affluent du Lez qui se jette dans le Salat, affluent rive droite de la Garonne. La surface du bassin versant du Baget est de 13,25 Km², avec une altitude minimale de 498 m (exutoire) et maximale de 1417 m. Les pentes sont souvent très abruptes, en particulier dans la partie médiane du bassin où elles atteignent 60%. La pression anthropique est très faible avec très peu d'habitants et quelques granges de montagne.

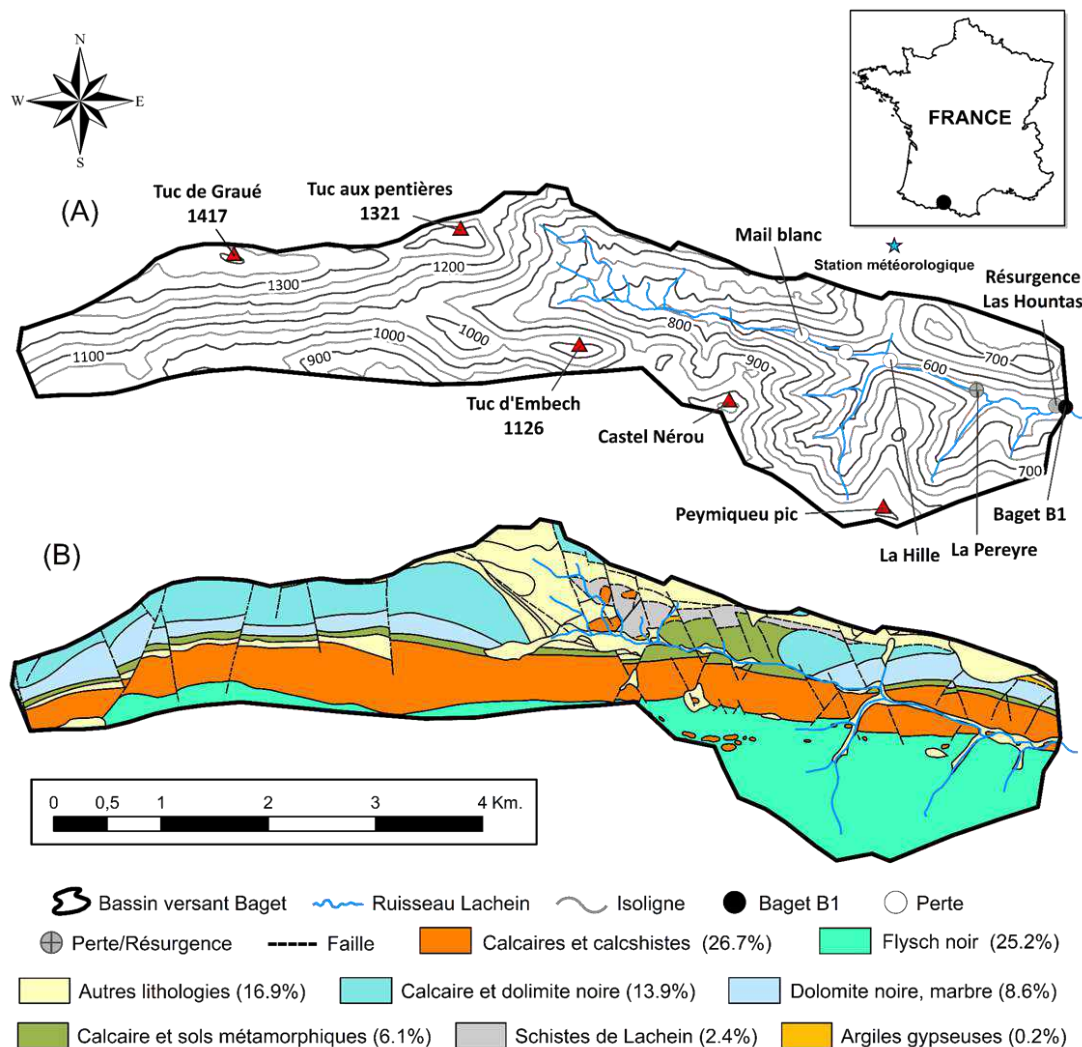


Figure 17. Localisation du bassin versant karstique du Baget avec : (A) les courbes de niveau (modifié d'après Labat et al., 2011) et (B) la lithologie basée sur les principales formations (1/50 000) (modifié d'après BRGM, 2020).

Ce système karstique a fait l'objet d'études depuis les années soixante par le Laboratoire souterrain de Moulis (CNRS) pour des suivis hydrologiques (Mangin, 1975b; Mangin, 1984; Padilla and Pulido-Bosch, 1995; Labat et al., 2000b; Labat et al., 2000a; Johannet, 2008; Moussu, 2011), hydrogéologiques (Labat and Mangin, 2015; Sivelle et al., 2019), hydrochimiques (Bakalowicz, 1979; Ulloa-Cedamano et al., 2020; Binet et al., 2020), isotopiques (Bakalowicz et al., 1974) et hydrobiologiques (Rouch, 1982; Rouch, 1993). Depuis 2014, la surveillance et l'expertise scientifique du site sont prises en charge par le Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle et Environnement.

A l'échelle nationale, ce bassin expérimental est intégré au Service National d'Observation du KARST (SNO Karst, Jourde et al., 2018) qui est un des réseaux d'observation de l'Infrastructure de Recherche (IR) nationale OZCAR (Observatoire de la Zone Critique : Applications et Recherche, Gaillardet et al., 2018). En plus, il est l'un des sites de la Zone Atelier Pyrénées-Garonne (ZA PYGAR) qui fait partie de l'IR nationale RZA (Réseau des Zones Ateliers, Bretagnolle et al., 2019). A l'échelle européenne, OZCAR et RZA font partie de l'ESFRI eLTER (European Strategy Forum on Research Infrastructures, European Long Term Ecological Research, Parr et al., 2002; Müller et al., 2010; Mirtl et al., 2018).

II.1.2.2. CARACTERISTIQUES HYDRO-CLIMATOLOGIQUES

Le climat des Pyrénées ariégeoises est tempéré mais soumis aux influences montagneuses, avec une température moyenne interannuelle de l'air de 12,3 °C. Les vents dominants sont des vents de Nord-Ouest qui proviennent de l'Océan Atlantique (39% et 32% pour le quart Nord et Ouest pour l'année calendaire 2020, respectivement) (Figure 18), tandis que les vitesses, mesurées à un pas de temps horaire, sont majoritairement inférieures à 1 m.s⁻¹.

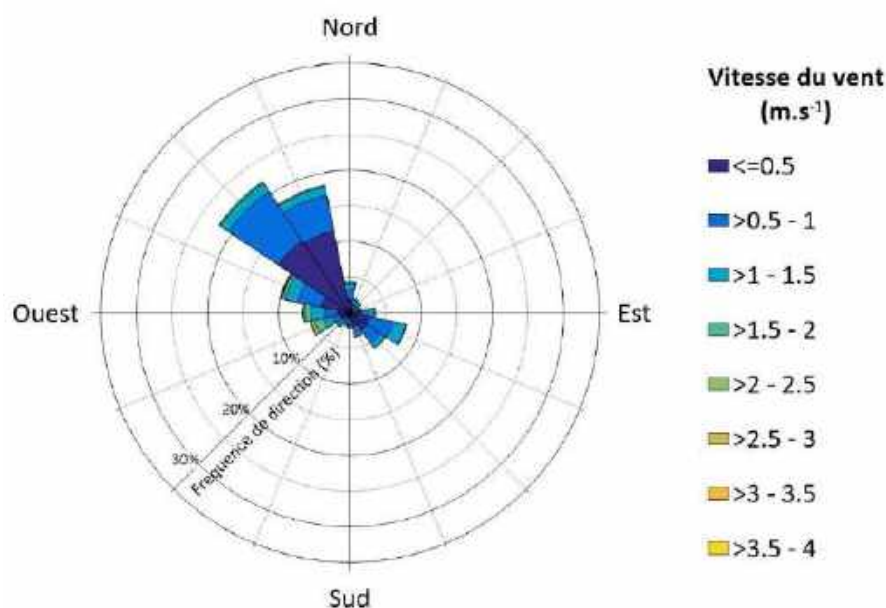


Figure 18. Rose des vents de la station météorologique de Balagué pour l'année 2020.

Le régime hydrologique montre une période de hautes eaux de novembre à mai, contrôlée par un régime pluvial bimodal avec généralement un premier pic au début de l'hiver en décembre et un second pic à la fin du printemps en mai. Les précipitations et l'évapotranspiration moyennes sont respectivement de 1700 mm et 540 mm (Mangin, 1975b; Mangin et al., 1994; Johannet et al., 2008). La température moyenne quotidienne de l'air est de $11,8 \pm 6,3$ °C et la moyenne interannuelle des précipitations est de 999 ± 155 mm pour la période entre 1961 et 2020, toutes les deux enregistrées à la station météorologique la plus proche de Saint Girons (43°00'19" N, 1°06'25" E, altitude 414 m, administrée par Météo France) à environ 8,3 km à vol d'oiseau de l'exutoire du bassin versant du Baget (Ulloa-Cedamano et al., 2020). L'altitude n'étant pas très élevée, le stockage de l'eau sous forme de neige est faible et la fonte des neiges n'entraîne pas d'augmentation significative du débit. Sur le bassin versant du Baget, l'écoulement est orienté d'Est en Ouest. Le débit moyen annuel du ruisseau du Lachein qui draine ce bassin est de $0,48 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (soit un débit spécifique de $36 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Km}^{-2}$) à l'exutoire (Mangin, 1975b; Labat et al., 2000a). Au cours de l'année hydrologique 2019-2020 (d'octobre 2019 à septembre 2020), 60% des précipitations ($1713 \text{ mm} \cdot \text{yr}^{-1}$) ont eu lieu de novembre à décembre, et de mars à mai (saisons humides) (Ulloa-Cedamano et al., 2021a). Les eaux de ruissellement qui drainent les lithologies calcaires peuvent être perdues par infiltration ou par des pertes d'eau du ruisseau de Lachein. C'est le cas par exemple des pertes de "La Hille" et de "La Peyrère", cette dernière fonctionnant comme une source en période de crue (Figure 17A) et alimentant ainsi le réseau karstique souterrain du Baget. En aval de la vallée du Baget, le ruisseau du Lachein reçoit en rive gauche les eaux de la principale source pérenne du système karstique du Baget appelée "Las Hountas" (Figure 17A). Bien que la vallée soit généralement sèche, lors des forts épisodes de crue, ce bassin enregistre des écoulements temporaires importants sous l'influence du ruissellement de surface et des apports souterrains.

II.1.2.3. CARACTERISTIQUES GEOLOGIQUES, LITHOLOGIQUES ET PEDOLOGIQUES

D'un point de vue géologique et lithologique, au nord de la faille nord-pyrénéenne affleurent des terrains datant du Jurassique et du Crétacé, composés de calcaires ainsi que de formations détritiques, ces dernières ayant connu un métamorphisme à haute température et à basse pression (Choukroune, 1970). Ainsi, une bande relativement étroite de calcaires d'environ 1 Km de large (calcaires et calcschistes ; Figure 17B) est bordée au sud par une couverture de roches imperméables (flyschs noirs ; Figure 17B). La structure géologique révèle que les calcaires plongent au sud de 45° environ (Mangin, 1975b). Ce bassin versant draine une zone calcaire avec des carbonates et des dolomites (Mangin, 1975b; Ulloa-Cedamano et al., 2020). D'après Bakalowicz (1979), les calcaires occupent 69% de la surface totale du bassin versant. Des études ultérieures ont affiné le pourcentage à 66% (Debroas, 2009; Ulloa-Cedamano et al., 2020). Ces calcaires se distinguent nettement des

autres systèmes karstiques des Pyrénées-ariégeoises par une dissolution spécifique des carbonates élevée et un taux de fissuration extrêmement élevé ainsi que, dans quelques endroits, par des calcaires contenant $98\% \pm 1,5\%$ de calcite (Mangin, 1975b). En plus, ils ont une coloration grise ou noire, liée à la présence de pyrite, abondante notamment au voisinage du contact d'une pelite argilo-gréseuse noire qui constitue une partie de la formation imperméable du flysch ardoisier noir (Bakalowicz, 1979; Figure 17B). Près du ruisseau du Lachein et en allant vers Tuc aux Pentières (Figure 17), des dolomies noires affleurent. D'après Mangin (1975), le BC est un bassin plus karstifié en amont qu'en aval, avec des retards dans les apports d'eau dus à la présence de zones non karstifiées. D'un point de vue pédologique, les formations carbonatées sont recouvertes par des sols bruns non continus, quelquefois des rendzines, qui se trouvent habituellement dans les fentes de lapiaz. Par contre, des podzols clairement identifiables recouvrent les formations détritiques (Bakalowicz, 1979).

II.1.2.4. OCCUPATION DES SOLS

Le bassin versant du Baget est essentiellement boisé (Figure 19). La couverture végétale est dominée par les forêts de feuillus et de résineux denses sur le versant nord, tandis que les prairies sont présentes sur la partie supérieure du versant sud et en fond de vallée, près de l'exutoire du bassin. En 2019, les milieux fermés, constitués de forêts de hêtres, de conifères et de futaies de feuillus indifférenciés, occupait 67%. Les milieux semi-ouverts, formés de boisements lâches de feuillus et taillis de feuillus indifférenciés, représentaient 17%, tandis que les milieux ouverts, composés de prairies et de landes, couvraient le reste du bassin versant (Vrech et al., 2020). La répartition de l'occupation des sols a changé au fil des ans, comme le démontre Bakalowicz (1975), qui a estimé que les milieux ouverts représentaient 28% du bassin dans les années 1970.

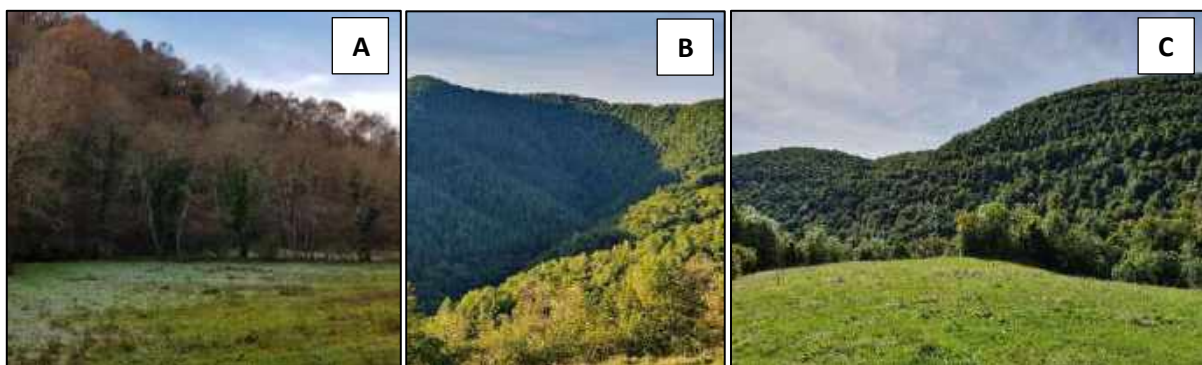


Figure 19. Photos du bassin versant du Baget : (A) fond de vallon à l'exutoire du bassin versant du Baget, (B) haut du bassin au sud de la station météorologique avec vue du fond de la vallée et du pic de Peymiqueu, et (C) centre du bassin versant du Baget.

D'un point de vue de l'activité humaine, Vrech et al., (2020) indique que les exploitations présentes sur ce territoire sont principalement dédiées à des activités d'élevages ovins. Seuls

quelques troupeaux pâturent en été et en automne, tandis que la plupart sont gardés dans la ferme en hiver. Les engrais organiques ne sont utilisés qu'en quantités très limitées. Aucune culture n'a été pratiquée depuis plusieurs décennies.

II.2. METHODOLOGIE

II.2.1. STRATEGIE D'ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX DE SURFACE ET DES PRÉCIPITATIONS

II.2.1.1. APPROCHE SPATIALE A PARTIR D'UN RESEAU DE BASSINS VERSANTS

II.2.1.1.1. LE BASSIN VERSANT DU BAGET

Le ruisseau du Lachein, principal cours d'eau du bassin versant du Baget a été échantillonné dans le temps à l'exutoire de ce bassin (B1, Figure 17). En complément de ces suivis temporels, une campagne d'échantillonnage spatiale a été réalisée pendant une période d'étiage (Septembre 2019). Ces prélèvements ont été effectués ponctuellement sur 10 sites distribués à l'intérieur de ce bassin (Figure 20), y compris sur la résurgence principale, La Hountas, située à quelques dizaines de mètres en amont de l'exutoire. (Voire chapitre 5 pour plus de détails).

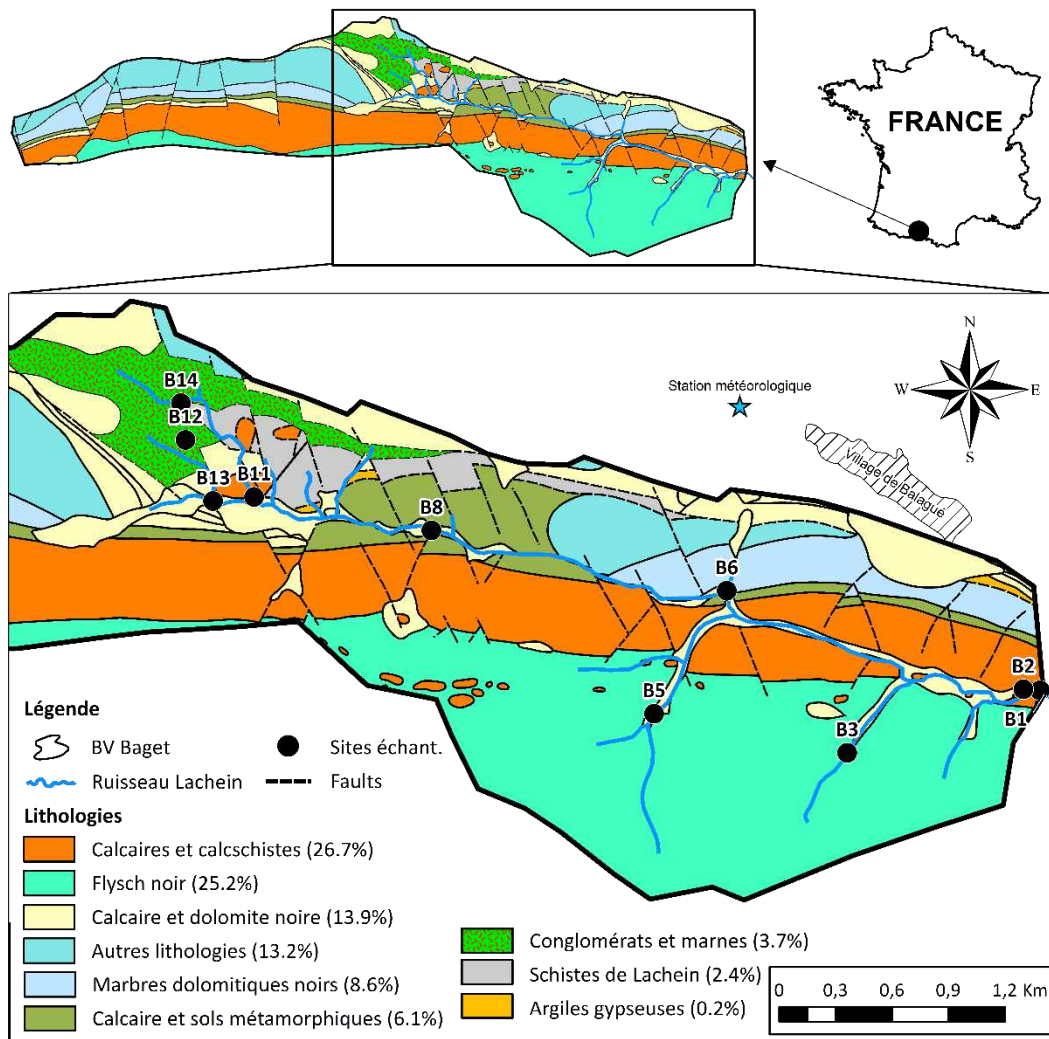


Figure 20. Localisation du bassin versant karstique du Baget avec les principales formations lithologiques (1/50 000, modifié d'après BRGM, 2020) et les sites d'échantillonnage (B1 à B14).

II.2.1.1.2. AUTRES BASSINS ETUDIÉS AU SEIN DU BV DE LA GARONNE POUR COMPARAISON

La recherche, la compilation et l'analyse de données des paramètres hydrologiques et physico-chimiques, ainsi que de la composition en éléments majeurs des cours d'eau drainant des bassins versants karstiques a été également menée. Les données instantanées disponibles concernant la qualité des ressources en eau, notamment la composition chimique en éléments majeurs et le débit ont été utilisées pour 20 bassins versants à partir du portail national d'accès aux données sur les eaux souterraines (ADES, <https://ades.eaufrance.fr/>) et du portail de la banque Hydro (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>), respectivement (cf. VI.3).

II.2.1.2. APPROCHE TEMPORELLE SUR LES DIFFÉRENTS BASSINS VERSANTS

La stratégie d'échantillonnage des eaux utilisée a une grande influence sur l'estimation des flux, surtout dans les petits bassins versants (Robertson and Roerish, 1999; Aulenbach and Hooper, 2006). D'après Coynel et al., (2004), la stratégie d'échantillonnage dépend de la taille du bassin versant et de son régime hydrologique. Perrin (2008) considère que la stratégie d'échantillonnage dépend aussi de la durée de l'étude et des caractéristiques pédo-géologiques. D'un côté, une étude portant sur une année, un échantillonnage mensuel accompagné d'un suivi des crues serait adapté. De l'autre côté, une étude portant sur 2 années ou plus, un échantillonnage bimensuel serait la méthode ayant le moins de biais, et aussi la méthode la plus précise pour les estimations de flux.

Le bassin du Baget précédemment évoqué a été suivi dans le cadre de cette thèse de manière plus intensive à son exutoire (Figure 21) sur la base d'un prélèvement bimensuel entre Octobre 2016 et Décembre 2020. De plus, on disposait également de données plus anciennes, depuis 1978 jusqu'à 2006 à une fréquence hebdomadaire provenant des archives des chercheurs du Laboratoire Souterrain de Moulis (CNRS) et aussi de données semestrielles entre 2006 à 2016 provenant du site ADES du BRGM (cf. III.2). Il faut noter qu'en 1990, un essai de pompage à long terme a asséché la source du Baget ("Las Hountas"), de sorte qu'aucune donnée n'était disponible pour une partie de cette année. En plus, lors des événements pluvieux entre les années 2019 et 2020, onze campagnes de suivis hydrochimiques des eaux du Lachein ont été faites à l'exutoire du bassin du Baget, avec un échantillon prélevé toutes les douze heures (cf. IV.2). Le but était d'avoir un échantillonnage beaucoup plus précis dans le temps afin de mieux mettre en évidence les processus biogéochimiques "occultés" lors d'un suivi bimensuel. Des échantillons d'eaux de pluie ont été récoltés d'août 2019 à mai 2021 avec une fréquence mensuelle et lors des événements pluvieux à la station climatologique du bassin du Baget, située près du village de Balagué (cf. IV.3).

Les jeux de données des 20 sites sélectionnés à l'échelle régionale commencent autour des années 2000 jusqu'à la fin de l'année 2018, avec une moyenne de 18 ans de suivis par site. Le nombre

de mesures varie entre 2 et 3 par an, sauf pour les sites 7, 31, 32 et 35 qui font l'objet de suivis mensuels (cf. VI.3).

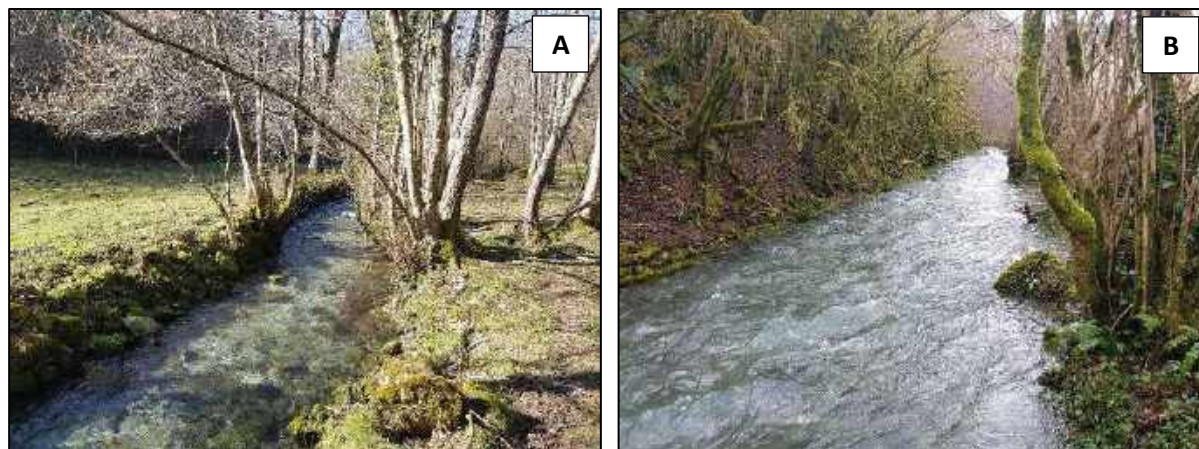


Figure 21. Photos du ruisseau du Lachein à l'exutoire du bassin versant du Baget : (A) en étiage et (B) lors d'un événement de crue.

II.2.1.3. DISPOSITIFS EN PLACE SUR LE BASSIN VERSANT DU BAGET

II.2.1.3.1. Station d'observation à l'exutoire

Les débits du ruisseau du Lachein ont été obtenus à partir des données de hauteurs d'eau mesurées à la station de surveillance placée à l'exutoire du bassin versant du Baget, en B1 (Figure 1A). Ces hauteurs d'eau ont été transformées en débits à partir d'une courbe de tarage (relation hauteur/débit, Figure 22). Cette station de surveillance (Figure 23A) est équipée d'un limnigraphe mécanique OTT 20 (réduction 1/5) avec un capteur de niveau d'eau à flotteur (OTT Thalimedes, Figure 23B) et d'une échelle de 1 m (Figure 23C). Le limnigraphe permet de tracer l'évolution de la hauteur d'eau sur une feuille de papier millimétré qui est ensuite numérisée et digitalisée à l'aide de plot digitalizer. En plus, une sonde multi-paramètres (YSI 6920V2-01, YSI Incorporated, Yellow Springs, OH, USA) placée à côté du cylindre métallique du limnigraphe, mesure en continu les variations des hauteurs d'eau grâce à la différence entre la pression de la colonne d'eau au-dessus du point de mesure de la sonde et la pression atmosphérique (Figure 23D). Elle enregistre aussi des paramètres physiques et chimiques à haute fréquence (cf. II.2.2.1).

Concernant les hautes eaux, onze périodes de crue ont été échantillonnées par le biais d'un préleveur automatique ISCO installé à l'intérieur d'une cabane en bois et relié à une batterie de 9V et à un panneau solaire (Figure 23E). Le déclenchement du prélèvement est couplé aux variations de hauteurs d'eau à l'exutoire du ruisseau. En été, dès que la hauteur d'eau atteint 0,28 m, le préleveur est déclenché et par la suite, un prélèvement est effectué toutes les 12 heures. En hiver, le niveau

d'eau doit monter jusqu'à 0,36 m pour déclencher le prélèvement. Ces deux seuils ont été choisis parce que le niveau de l'eau de base est d'environ 0,22 m en été et 0,30 m en hiver.

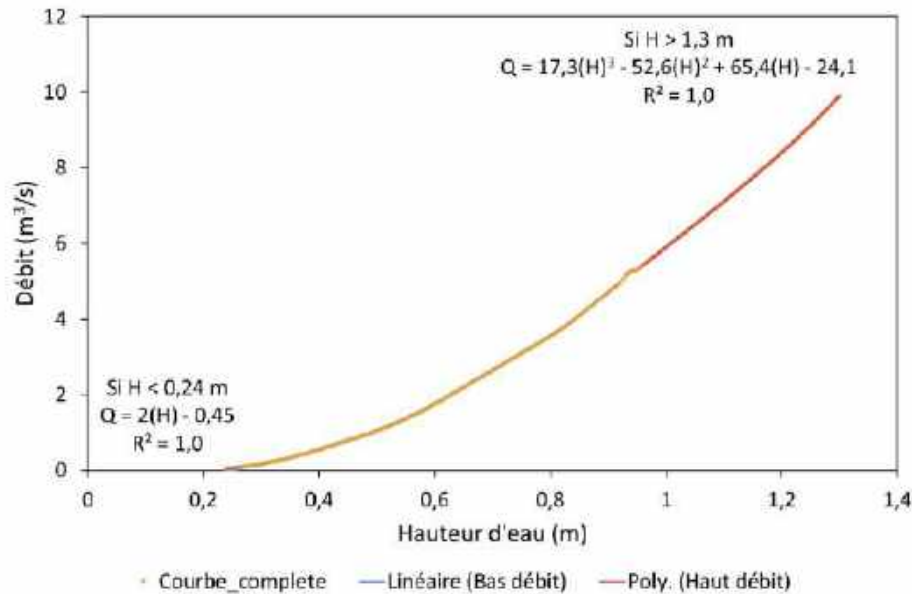


Figure 22. Courbe de tarage de l'échelle à l'exutoire du bassin versant du Baget (B1, Figure 20). La conversion hauteur d'eau (H) vers débit (Q) est faite par une interpolation linéaire entre $0,24 < H < 1,3$ m (Mangin, 1975b). Si $H < 0,24$ ou $H > 1,3$ m, l'équation linéaire ou polynomiale est utilisée pour le calcul du débit, respectivement.

II.2.1.3.2. Station météorologique et de mesures chimiques et isotopiques des précipitations

La station météorologique de Balagué (CR200 Campbell, Campbell Scientific, Figure 23F) a été mise en place en Août 2019 à 2,2 Km au nord-ouest de l'exutoire ($42^{\circ}58'06,5''$ N $1^{\circ}00'39''$ E, altitude de 658 m, Figure 20). Cette station météorologique nous a fourni des données de précipitation (pluviomètre à auget basculeur, Figure 23G), de température de l'air, d'humidité de l'air, de direction du vent et de radiation solaire à un pas de temps horaire et journalier. En plus, ce site fait partie du REseau français d'Observation des Isotopes dans les Précipitations (RENOIR), réseau qui est un Service National d'Observation (SNO). Il est en connection avec l'Agence International de l'Energie Atomique (AIEA). Cette station comporte donc un collecteur de précipitations de marque Palmex (standard international AIEA), qui a été installé dans le but de recueillir les précipitations et d'analyser leur composition chimique et isotopique (^2H et ^{18}O). Il se compose d'une colonne cylindrique sur laquelle est encastré un entonnoir en polypropylène (PP) surmontant un bidon de collecte de 3L en PP (Figure 23H). Pendant l'hiver, une deuxième colonne cylindrique est placée autour de l'entonnoir pour recueillir la neige. Ce système est équipé d'un clapet qui permet d'éviter les processus d'évaporation et par conséquence le fractionnement isotopique des isotopes de l'eau avant analyse au laboratoire. Les précipitations récoltées représentent les précipitations totales hors couvert (ou « bulk precipitations » des anglo-saxons), en plein champ.

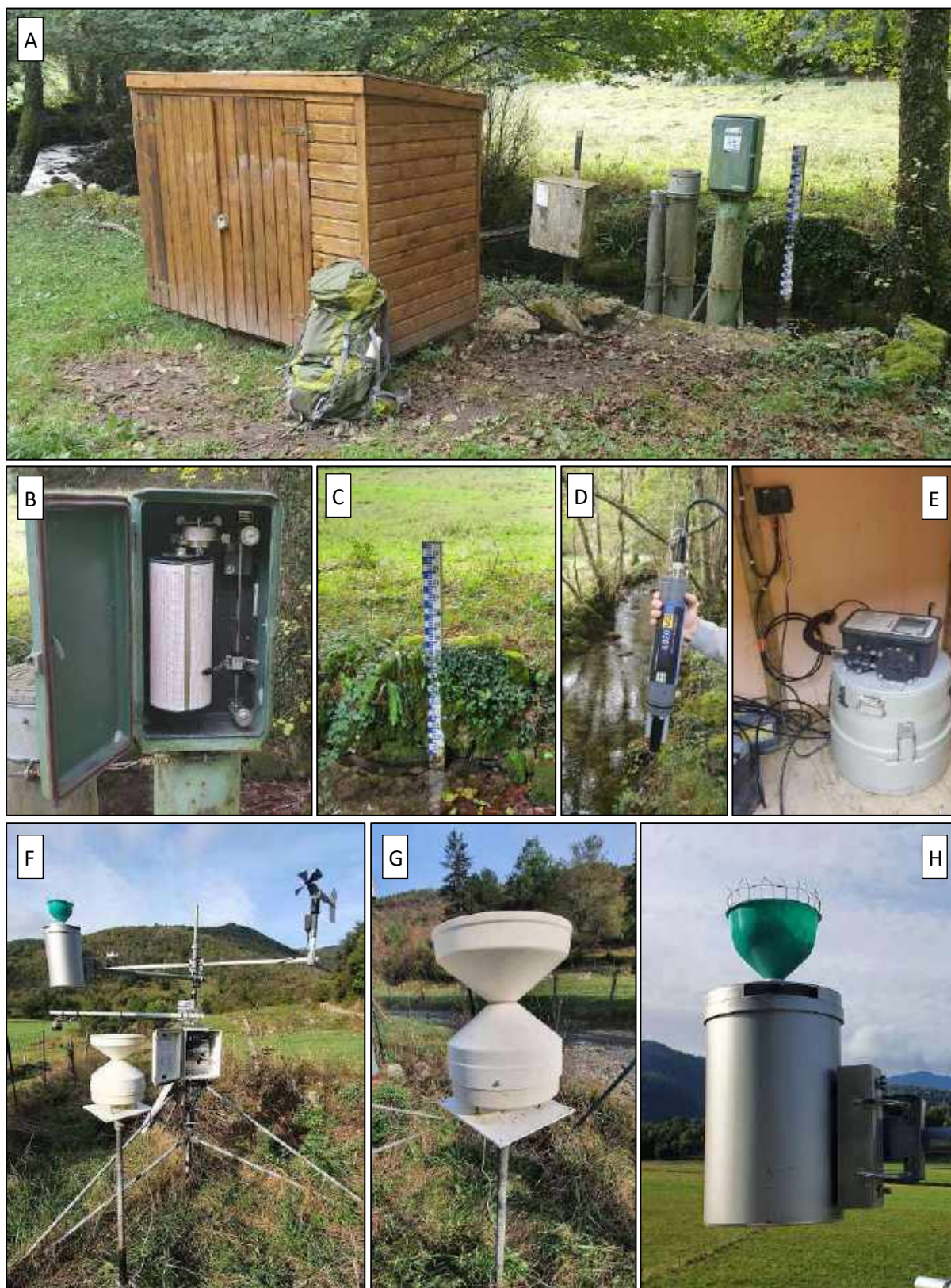


Figure 23. Divers équipements du bassin versant du Baget : (A) Station de suivi hydrologique et hydrochimique à l'exutoire ; (B) limnigraphe mécanique ; (C) échelle de 1 m (D) la sonde multi-paramètres YSI 6920V2-01 ; (E) le préleveur automatique ISCO (déclenchement asservi aux hauteurs d'eau) ; (F) station météorologique ; (G) pluviomètre à auget basculeur ; (H) collecteur de précipitations pour analyses chimiques et isotopiques.

II.2.2. METHODES DE PRELEVEMENT ET CONDITIONNEMENT

II.2.2.1. MESURES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LE TERRAIN

Depuis 2014, une sonde multi-paramètres YSI 6920V2-01 (YSI Incorporated, Yellow Springs, OH, USA) a été installée à l'exutoire du bassin sur le ruisseau du Lachein. Elle permet de mesurer à haute fréquence (chaque dix minutes) : le pH, la conductivité, la température de l'eau, la turbidité, les chlorures et les nitrates. Les dérives de ces valeurs ont été corrigées en utilisant les valeurs ponctuelles mesurées lors de chaque sortie terrain.

Depuis 2017, les valeurs de pH, conductivité, température de l'eau et oxygène dissous sont également mesurées de manière ponctuelle à l'aide d'une sonde multi-paramètres WTW (Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co., Weilheim, Germany), directement dans le cours d'eau lors de l'échantillonnage ou dans un aliquote d'eau de pluie.

II.2.2.2. ANALYSES AU LABORATOIRE

Depuis 2014, lors de chaque échantillonnage des eaux de surface, un litre d'eau environ a été récolté dans un flacon en polypropylène préalablement lavé à l'acide HCl 1N durant au moins 24 heures et soigneusement rincé à l'eau ultra pure (18,2 MOhm). Ce flacon a été rincé trois fois à l'eau du ruisseau juste avant chaque prélèvement. L'eau de pluie a été récoltée dans un bidon d'un litre en polypropylène préalablement lavé suivant la même procédure et très soigneusement rincé. Les flacons en verre pour l'analyse du DOC et pour l'analyse isotopique du ^{13}C sont pyrolysés sans le bouchon dans un four à 530°C pendant 2h, après ils sont conservés dans du papier d'aluminium pour minimiser les réactions photochimiques.

Dès leur arrivée au laboratoire, les échantillons d'eau ont été filtrés sous pression à l'aide d'une pompe à vide et à travers un filtre Millipore en nitrocellulose de 0,22 μm préalablement séché à 40° et pesé. Après filtration, le filtre a été mis à l'étuve (à 35°C) jusqu'à ce qu'il soit sec (environ deux jours). Ensuite, le filtre est pesé à nouveau afin de calculer le poids de matières en suspension (MES) déposées sur le filtre.

Pour chaque prélèvement, quatre flacons ont été stockés à l'obscurité à 4°C avant les analyses : (1) Un flacon de 125 ml, non acidifié pour la titration de l'alcalinité ; (2) un flacon de 125 ml, non acidifié pour le dosage des anions ; (3) un flacon de 125 ml, acidifié avec de l'acide nitrique 16 M (pH<3) pour le dosage des cations et de la silice et (4) un flacon en verre de 50 ml, acidifié avec l'acide chlorhydrique 6 N (pH<3) pour le dosage du COD.

II.2.2.3. ANALYSES ISOTOPIQUES SUR LES EAUX ET LES SEDIMENTS

A la fin du mois ou lors des événements de crues, deux flacons en verre de 10 ml ont été remplis avec de l'eau du ruisseau de Lachein à l'exutoire du BV du Baget. Le premier flacon destiné à l'analyse des isotopes de l'eau a été rincé trois fois avec l'eau du ruisseau et il a été rempli sans bulles d'air en le fermant sous l'eau. Le deuxième flacon pour l'analyse des isotopes du carbone inorganique dissous ($^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) a été rempli avec de l'eau filtrée sur le terrain en utilisant une membrane filtrante de 0,2 μm en prenant bien soin de ne pas laisser d'air dans les flacons.

De manière exceptionnelle, pendant la campagne d'échantillonnage spatial effectuée en période d'étiage (septembre 2019), d'autres analyses isotopiques ont été réalisées en plus sur les eaux de surface des différents points de prélèvement ($^{13}\text{C}_{\text{POC}}$, $^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ et $^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$) ainsi que sur les sédiments de fond ($^{13}\text{C}_{\text{POC}}$, $^{13}\text{C}_{\text{PIC}}$ et $^{13}\text{C}_{\text{TC}}$). Lors de cette campagne, différents échantillons d'eau (250 ml d'eau dans des flacons en verre et un litre d'eau dans des flacons de polypropylène) et de sédiments (environ de 500 milligrammes) ont été récoltés sur chacun des dix sites sélectionnés sur le bassin versant du Baget.

Dès leur arrivée au laboratoire, les flacons de 250 ml d'eau ont été filtrés à travers un filtre en microfibrilles de verre (GFF) de 0,7 μm , préalablement pyrolysé. Le filtre a ensuite été mis à l'étuve (à 35°C) jusqu'à ce qu'il soit sec (environ deux jours). Puis, les matières déposées sur le filtre ont été décarbonatées avec de l'acide chlorhydrique 2N sur plaque chauffante, sous hotte, puis rincé avec de l'eau ultra pure. Le filtrat a été congelé pour subir par la suite une lyophilisation à froid. La poudre résultante de la lyophilisation a été décarbonatée sur des filtres GFF en suivant le même protocole que précédemment.

En même temps, les flacons d'un litre d'eau ont été filtrés à travers un filtre Millipore en nitrocellulose de 0,22 μm . Le filtrat a été acidifié avec l'aide de l'acide chlorhydrique 36 N ($\text{pH}<4$). Le filtrat a été chauffé (à 80°C) et agité sur plaque chauffante sous hotte pendant 30 minutes. Après refroidissement, 6 millilitres de chlorure de baryum 1M ont été introduits goutte à goutte sur la paroi intérieure du bécher. La solution a été chauffée à 80°C et agitée à nouveau pendant 30 minutes. La solution résultante a été filtrée à travers un filtre en polycarbonate de 0,2 μm , préalablement pesé. Le filtre utilisé a été séché toute une nuit dans l'étuve à 60 °C. Le jour suivant, la surface du filtre a été grattée à l'aide d'une spatule pour récupérer le maximum de matière. La poudre récupérée est stockée dans un vial en verre de 10ml avant l'analyse du $^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$.

De la même manière, les échantillons de sédiment ont été séchés à l'étuve à 40 °C. Afin d'homogénéiser l'échantillon, le sédiment sec a été broyé grâce à l'action d'un pilon sur un mortier en agate, sans le transformer en poudre. Un échantillon du sédiment broyé a été obtenu par quartage et

ensuite tamisé pour obtenir quatre fractions : supérieure à 2000 μm , entre 2000 et 200 μm , entre 200 et 63 μm et inférieure à 63 μm . Deux aliquotes d'un milligramme chacun, de la fraction inférieure à 63 μm , sont placés sur des filtres de verre de 0,7 μm (GFF) préalablement pyrolysés. L'un des deux aliquotes a été décarbonaté avec de l'acide chlorhydrique 2N sur plaque chauffante et sous hotte, suivi du rinçage du filtre avec de l'eau ultra pure. Chaque paire de filtres correspondant à chaque site a été gardée dans une boîte de pétri et placée dans l'étuve avant les analyses du $^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ et du $^{13}\text{C}_{\text{OC}}$, ainsi que du $^{13}\text{C}_{\text{IC}}$ de manière indirecte. Cette procédure a été répliquée pour les fractions entre 2000 et 200 μm et entre 200 et 63 μm .

II.2.3. METHODES D'ANALYSES

II.2.3.1. CATIONS et ANIONS MAJEURS DANS LES EAUX

De 1978 à 2006, l'alcalinité carbonatée totale (en mmol.L^{-1} ; 0,2 TAC = HCO_3^-) et la dureté totale de l'eau (en mmol.L^{-1} ; 0,1 TWH = $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, $R^2 = 0,92$, $N = 541$) ont été mesurées par une méthode titrimétrique. Les ions majeurs ont été analysés par chromatographie ionique.

Depuis 2014, l'alcalinité a été déterminée par titration à l'acide chlorhydrique HCl 0,02 N au titrimètre (716 DMS Titrino, Metrohm, Riverview, Florida, USA). Les cations majeurs Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+ et la silice (Si) ont été analysés par ICP-OES (Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, Iris Intrepid II XLD, Thermo Electron, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) sur les échantillons acidifiés. Les concentrations des anions majeurs (NO_3^- , Cl^- et SO_4^{2-}) ont été mesurées par HPLC (High Performance Liquid ion-Chromatography, Dionex apparatus ICS 5000+, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

Pour le dosage du carbone organique dissous, l'échantillon d'eau est tout d'abord décarbonaté en milieu acide puis il est injecté dans un analyseur TOC-L (Total Organic Carbon, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) et porté à très haute température (720°C) avec mesure infrarouge du CO_2 .

En ce qui concerne l'assurance qualité (AQ) et le contrôle qualité (CQ), la série de données est trop longue pour avoir une procédure AQ/CQ sur toute la période de 1978 à 2018. En ce qui concerne l'assurance qualité (AQ), les protocoles d'échantillonnage, de filtration, de prétraitement et de stockage des eaux de rivière et de pluie avant analyse ont toujours été respectés. En ce qui concerne le contrôle de qualité (CQ), toutes les méthodes d'analyse utilisées suivent les normes françaises (NF), européennes (EN) et internationales (ISO). La précision des analyses a été contrôlée en utilisant des blancs et deux matériaux de référence certifiés (ION-96,4 et ION SUPER 05) en fonction de la gamme de concentration des ions. Les limites de détection des ions majeurs sont comprises entre 0,2 et 65 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ selon les éléments. De plus, la Plateforme d'Analyses Physico-Chimiques (PAPC) du

Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement participe chaque année à l'intercomparaison ICP-Water avec l'Institut Norvégien de Recherche sur l'Eau (NIVA), qui suit une procédure AQ/CQ.

Enfin, la validité des résultats de concentrations en ions majeurs a été contrôlée par le biais des balances ioniques, basées sur le principe de l'électroneutralité des solutions. La somme des cations (en équivalents) doit être égale à la somme des anions (en équivalents). Pour les analyses des eaux du ruisseau du Lachein entre 2016 et 2020, les balances ioniques (BI, équation 26) sont en moyenne de $4,7\% \pm 4,4\%$, avec 62% des échantillons présentant une BI inférieure à 5%. Pour l'étude à l'échelle du bassin de la Garonne, les balances ioniques bouclent généralement à moins de 5% (80% des échantillons, nombre total de mesures = 1478) et pour presque tous les autres à moins de 10% (99,5% des échantillons). Ces résultats indiquent qu'il existe un bon équilibre entre les charges des cations et des anions, et par conséquent, que la contribution des anions organiques à la charge anionique reste négligeable.

$$BI \text{ (en \%)} = 200 * (\Sigma \text{ Cation} - \Sigma \text{ Anions}) / (\Sigma \text{ Cation} + \Sigma \text{ Anions}) \text{ (en équivalents)} \quad (26)$$

II.2.3.2. ISOTOPES STABLES DANS LES EAUX ET LES SEDIMENTS

Les isotopes stables de l'hydrogène (^2H), de l'oxygène (^{18}O) et du carbone (^{13}C) dans l'eau ont été analysés en flux constant (MultiFlow-Geo) et en spectroscopie de masse à ratio isotopique (CF-IRMS, IsoPrime100, Cheadle Hulme, UK) à la plateforme d'isotopie stable SHIVA du Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle et Environnement. La précision de la méthode était meilleure que $\pm 0,2\%_{\text{ovpdb}}$ pour tous les échantillons sur la base d'analyses répétées des échantillons et des normes.

Les isotopes stables du soufre ($^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$) ont été analysés sur une EA-IRMS (Elemental Analyzer Isotope Ratio Mass Spectrometer) au laboratoire Iso-Analytical à Crewe (Angleterre, <http://www.iso-analytical.co.uk>). Les valeurs $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ont été déterminées et rapportées par rapport à la Troilite du Canyon Diablo (CDT), avec une précision de $\pm 0,1\%_{\text{CDT}}$ par comparaison avec des analyses d'échantillons répétées et avec des matériaux de référence étalonnés et traçables aux normes internationales (NBS-127 et IAEA-S-1).

II.2.4. ANALYSES ET TRAITEMENTS DE DONNEES

II.2.4.1. METHODES DE CALIBRATION

La sonde multi-paramètres YSI 6920V2-01 subit une dérive des valeurs mesurées par ses capteurs. Une calibration des mesures de conductivité et de pH a été effectuée à partir des relevés qui ont été effectués sur le terrain avec la sonde WTW lors de sorties bimensuelles. Dans le même esprit, la hauteur mesurée par la sonde a été calibrée avec les relevés observés sur l'échelle de 1 m à côté du

ruisseau (Figure 23C). Les concentrations en nitrates et en chlorures mesurées par la sonde ont été calibrées en utilisant les résultats obtenus en laboratoire par les analyses effectuées par HPLC sur les échantillons ponctuels prélevés à chaque sortie. La méthode de calibration, identique pour toutes les variables mesurées par la sonde, se base sur le rapport entre la valeur de la sonde et celle de référence, point à point, en considérant que la relation entre la valeur sonde et la valeur laboratoire est linéaire entre deux points de prélèvement. A titre d'exemple, les signaux enregistrés par la sonde en continu pour la hauteur d'eau, les chlorures et les nitrates sont représentés pour l'année hydrologique 2018-2019 et comparés avec les valeurs mesurées (Figure 24). Le signal corrigé passe forcément par chaque valeur de référence mesurée.

Par ailleurs, les précipitations et la température de l'air sont mesurées à la station météorologique de Saint Girons (administrée par Météo France) qui est située à 8,3 Km de l'exutoire du bassin versant du Baget. En raison de cette distance, ces données ont été « calibrées » en utilisant la relation entre les mesures des deux stations grâce aux données acquises à la station météorologique de Balagué (plus proche de l'exutoire du bassin versant du Baget : 2,2 Km) disponibles pour la période de Septembre 2019 à Août 2020. La pente des relations entre les stations de Balagué et de St. Girons pour les précipitations et la température de l'air au pas journalier est de $1,39 \text{ mm.mm}^{-1}$ ($R^2 = 0,80$, Ulloa-Cedamano et al., 2021) et de $0,91 \text{ }^{\circ}\text{C.}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($R^2 = 0,85$), respectivement. Ainsi, les précipitations moyennes interannuelles et la température moyenne journalière de l'air recalculées, sont respectivement de $1381 \pm 217 \text{ mm}$ et $10,7 \pm 5,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour la période hydrologique de 1961 au 2020.

II.2.4.2. OUTILS STATISTIQUES

Parmi les tests statistiques, il y a les tests paramétriques et non-paramétriques. Tandis que la première catégorie s'applique aux variables quantitatives qui suivent une loi normale de distribution, la deuxième catégorie correspond aux variables qualitatives et quantitatives qui ne suivent pas une loi normale de distribution.

II.2.4.2.1. LES TESTS PARAMETRIQUES

Le test paramétrique le plus souvent utilisé est la régression linéaire entre deux variables ($Y=aX+b$) et son coefficient de corrélation de Pearson (R). Ce test a été effectué à l'aide du logiciel R, du package « stats » et du test « lm ».

Une Analyse en Composante Principale (ACP) consiste en une transformation linéaire d'un jeu de données dans un espace multi-dimensionnel. Chaque axe correspond à une composante principale et essaie d'expliquer les variances les plus fortes dans le jeu de données analysées. Il est alors possible de faire ressortir des structures ou dynamiques difficiles à identifier dans un ensemble important et complexe de données (Wold et al., 1987). Afin de réaliser une ACP, les données sont centrées et

réduites dans le but de donner un poids identique à l'ensemble des variables étudiées. Ce test a été effectué à l'aide du logiciel R, du package « stats » et du test « princomp ».

Les analyses de Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) et les méthodes graphiques telles que le diagramme de Stiff (Stiff, 1951) et le diagramme de Piper (Piper, 1944; Hamilton, 2018) ont été réalisées à l'aide de R (CRAN, the Comprehensive R Archive Network).

II.2.4.2.2. LES TESTS NON- PARAMETRIQUES

Le test tau de Kendall et le test de Spearman servent à mesurer l'association ou la corrélation de rang entre deux variables. Un nombre positif et significatif permet de montrer une tendance positive de la variable sur la période considérée. Ce test a été effectué à l'aide du logiciel R, du package « stats » et du test « cor.test » par la méthode de « kendall » ou « Spearman », respectivement.

II.2.4.3. AUTRES METHODES UTILISEES

L'estimation de la pression partielle du dioxyde de carbone ($p\text{CO}_2$) et de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite (SIc), ont été calculés en utilisant le logiciel PHREEQC (Version 3,4 ; Parkhurst and Appelo, 1999) et sont décrits dans le chapitre 3 où ils sont abordés dans la partie « Materials and Methods » de la publication correspondante.

La démarche et les méthodes utilisées pour le découpage de l'hydrogramme de crue, l'étude des relations concentration-débit (C-Q) et le calcul des flux d'éléments sont intégrées au chapitre 4 et abordées dans la partie « Materials and Methods » de la publication correspondante.

Enfin, les méthodes relatives au calcul des sources d'éléments majeurs dissous et de la consommation de CO_2 par le modèle géochimique MEGA (« Major Element Geochemical Approach » ; Amiotte-Suchet et Probst, 1996), utilisées dans le chapitre 5, sont abordées dans la partie « Materials and Methods » de la publication correspondante.

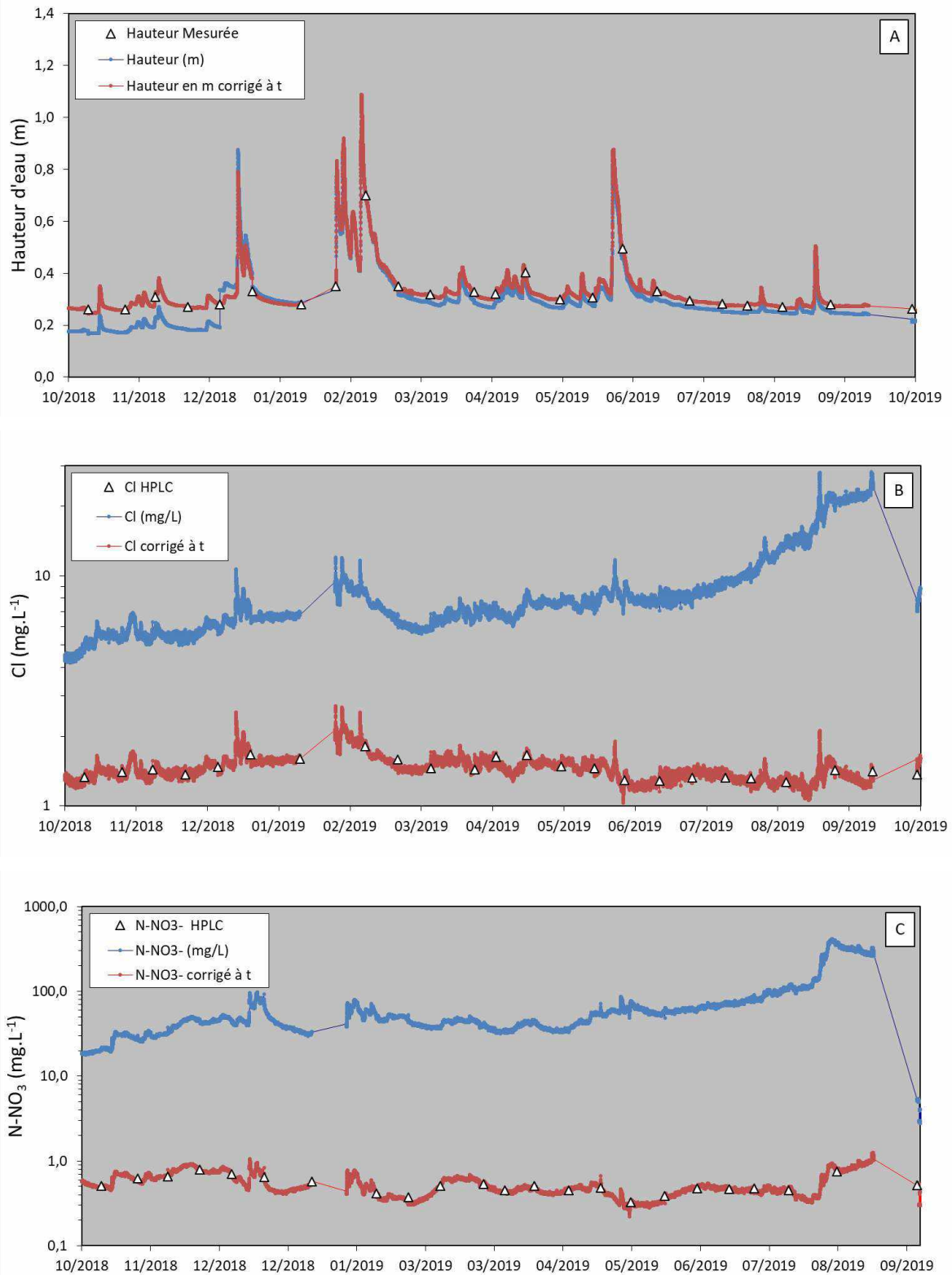


Figure 24. Chroniques de la hauteur d'eau (A), des chlorures (B) et des nitrates (C) mesurées par la sonde et comparées aux valeurs mesurées dans l'eau du ruisseau du Lachein à l'exutoire du bassin versant du Baget. Lignes bleues continues : données brutes de la sonde non corrigées ; lignes rouges continues : données corrigées de la sonde ; triangles blancs : mesures bimensuelles sur le terrain pour la hauteur d'eau ou en laboratoire pour les chlorures et les nitrates. Les périodes sans données de la sonde sont représentées en lignes pointillées.

CHAPITRE 3 - ANALYSE HYDROCHIMIQUE SPATIO-TEMPORELLE DU BASSIN KARSTIQUE DU BAGET: CONTROLE LITHOLOGIQUE ET HYDROCLIMATIQUE

III.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est le premier consacré à la présentation des résultats. Il se centre sur les variations spatio-temporelles de l'hydrologie et de la chimie des eaux au sein du bassin versant karstique du Baget (BC). La première partie qui suit l'introduction (cf. III.2) porte sur l'étude des tendances hydrochimiques à long terme et les comportements saisonniers sur 40 ans de suivi. En complément, cette étude cherche à identifier l'origine de ces variations qui ne sont contrôlées que par leurs sources atmosphériques, lithologiques et/ou biologiques, mais aussi par des facteurs environnementaux tels que la température et le débit, les caractéristiques structurelles et morphologiques typiques du karst, et le fonctionnement hydrodynamique de l'épikarst. La seconde partie (cf. III.3) de ce chapitre traite de l'étude des variations spatiales de la composition chimique de l'eau de surface lors de la saison de basses eaux dans le BC. Cette sous-partie vise à identifier le rôle des différents types de roches sur l'acquisition de la composition chimique des eaux dans ce bassin versant multilithologique.

Ces travaux ont été valorisés par les productions suivantes :

- Une présentation orale lors du *workshop 2019 du SNOKarst* à Orléans, France, le 12 juin 2019.
- Une présentation orale et un poster lors de la conférence *27th International Karstological School* à Postojna, Slovénie, le 19 juin 2019. Le résumé est disponible sur: <https://iks.zrc-sazu.si/wp-content/uploads/2019/12/IKS-27-Guide-book-2019-2.pdf> (pages 132-133).
- Un poster présenté à la conférence internationale *Fall Meeting 2019 AGU* à San Francisco, Etats-Unis, le 12 du décembre 2019. Le résumé est disponible sur: <https://doi.org/10.1002/essoar.10501771.1> (Annexe 1).
- Une publication dans la revue internationale *Water*: Ulloa-Cedamano, F.; Probst, J.-L.; Binet, S.; Camboulive, T.; Payre-Suc, V.; Pautot, C.; Bakalowicz, M.; Beranger, S.; Probst, A. A Forty-Year Karstic Critical Zone Survey (Baget Catchment, Pyrenees-France): Lithologic and Hydroclimatic Controls on Seasonal and Inter-Annual Variations of Stream Water Chemical Composition, pCO₂, and Carbonate Equilibrium. *Water* **2020**, *12*, 1227. <https://doi.org/10.3390/w12051227>

III.2. VARIATION TEMPORELLE HYDROCHIMIQUE A L'ECHELLE INTER-MENSUELLE ET INTER-ANNUELLE



Article

A Forty-Year Karstic Critical Zone Survey (Baget Catchment, Pyrenees-France): Lithologic and Hydroclimatic Controls on Seasonal and Inter-Annual Variations of Stream Water Chemical Composition, pCO₂, and Carbonate Equilibrium

Francesco Ulloa-Cedamano^{1,2,3,*}, Jean-Luc Probst^{1,2,3}, Stephane Binet^{1,4}, Thierry Camboulive^{1,2,3}, Virginie Payre-Suc^{1,2,3}, Corinne Pautot^{1,2,3}, Michel Bakalowicz⁵, Sandra Beranger⁶ and Anne Probst^{1,2,3,*}

- ¹ Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement, Université de Toulouse, CNRS, UPS, INPT, Campus ENSAT, 31326 Castanet Tolosan, France; jean-luc.probst@toulouse-inp.fr (J.-L.P.); stephane.binet@univ-orleans.fr (S.B.); thierry.camboulive@univ-tlse3.fr (T.C.); virginie.payre@ensat.fr (V.P.S.); corinne.pautot@toulouse-inp.fr (C.P.)
 - ² Long Term Socio-Economic and Ecosystem Research, Zone Atelier Pyrénées-Garonne, CNRS, Université de Toulouse, Campus ENSAT, 31326 Castanet Tolosan, France
 - ³ Long Term Ecosystem Research, Bassin versant du Baget, SNO Karst, IR OZCAR, CNRS, Université de Toulouse, Campus ENSAT, 31326 Castanet Tolosan, France
 - ⁴ Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Université d'Orléans, CNRS, BRGM, 45100 Orléans, France
 - ⁵ HydroSciences Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, 34095 Montpellier, France; michel.bakalowicz@gmail.com
 - ⁶ Bureau de Recherches Géologiques et Minières - Occitanie, 31520 Ramonville-Saint-Agne, France; s.beranger@brgm.fr
- * Correspondence: francesco.ulloacedamano@toulouse-inp.fr (F.U.-C.); anne.probst@ensat.fr (A.P.)

Received: 26 March 2020; Accepted: 20 April 2020; Published: 25 April 2020.



Résumé: Les tendances à long terme et les comportements saisonniers de la composition chimique des cours d'eau superficielle dans un petit bassin karstique forestier éloigné ont été étudiés de 1978 à 2018. Le calcium, le magnésium et les bicarbonates, les ions dominants, ont augmenté au cours de la période avec la température, tandis que les sulfates ont diminué. La dissolution des minéraux carbonatés et sulfatés était la principale source de ces éléments. Ces tendances et les comportements saisonniers opposés du débit par rapport à la température, de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite par rapport au pCO₂ et du bicarbonate par rapport aux sulfates, suggèrent (i) l'influence du débit, (ii) de la réduction de la pollution atmosphérique à longue distance et, (iii) de l'augmentation de la température de l'air sur l'activité biologique et la dissolution des carbonates. De plus, le régime hydrologique contrôle la composition chimique et les flux saisonniers des cours d'eau par : (i) une dilution pendant la période de fort débit, (ii) une modification du taux de contribution des eaux drainant différentes zones lithologiques du bassin versant, par exemple, l'augmentation du rapport sulfates/bicarbonates pendant les faibles débits estivaux, avec une diminution maximale de l'alcalinité de 24 %, et (iii) des effets de "piston" et de "flushing" des éléments dissous stockés dans les sols et l'épikarst avec les premières fortes pluies d'automne. Les études hydrochimiques à long terme des cours d'eau du système karstique se sont avérées être des indicateurs puissants des

processus biogéochimiques, des sources d'eau et des « pathways » dans des conditions variables de pression environnementale naturelle et anthropique.

Mots-clés: Suivi à long terme ; tendances hydrochimiques ; dissolution des carbonates ; altération minérale ; tendances saisonnières ; réchauffement climatique ; bassin versant montagneux.

Abstract: The long-term trends and seasonal patterns of stream water chemical composition in a small remote forested karst catchment were investigated from 1978 to 2018. Calcium, magnesium, and bicarbonates, the dominant ions, increased over the period together with temperature, while sulfates decreased. Carbonate and sulfate mineral dissolution was the main source of these elements. These trends and the seasonal opposite patterns of discharge vs. temperature, calcite saturation index vs. pCO₂ and bicarbonate vs. sulfates, suggested the influence of discharge, of reduced long-range atmospheric pollution, and of increasing air temperature on biological activity and carbonate dissolution. Furthermore, the hydrological regime controlled the seasonal stream water chemical composition and fluxes by: (i) a dilution during the high discharge period, (ii) a change in the contribution rate of the waters draining different lithological areas in the catchment, e.g., the increased sulfates to bicarbonates ratio during summer low flows, with a maximum alkalinity decrease of 24%, and (iii) a “piston” and a “flushing” effects of dissolved elements stored in soils and epikarst with the first autumn heavy rains. Long-term stream water hydrochemical surveys of karst system have proved to be powerful indicators of biogeochemical processes, water sources and pathways under variable natural and anthropogenic environmental pressure conditions.

Keywords: Long-term monitoring; hydrochemical trends; carbonate dissolution; mineral weathering; seasonal patterns; global warming; mountainous catchment

1. Introduction

The increasing trend of CO₂ has a feedback effect on climate change and noticeably on the frequency of extreme hydro-climatic events [1–3]. The atmospheric CO₂ sink and the transfer of dissolved inorganic carbon (DIC) from the atmosphere to the critical zone and to the oceans, via the rivers is greatly controlled by carbonate dissolution [4,5]. Although carbonates constitute between 10%–15% of the continental surfaces [6–9], their chemical weathering has an important role: (i) in the annual production of dissolved elements exported (between 45% and 60%) annually by rivers to the oceans [5,10] and (ii) in the consumption of atmospheric/soil CO₂ (0.38 Gt·yr⁻¹) at the global scale [7]. Even though carbonate dissolution is the main part of the karstification process, it is not considered on a global scale as a carbon sink over geological timescales [11] because carbonate precipitation in the oceans (source of CO₂) compensates carbonate dissolution on the continents (sink of CO₂). However, its role on regulating global atmospheric CO₂ becomes relevant over short timescales. This

is due to the quick kinetic dissolution [12] getting to the control of DIC concentrations in almost all carbonated catchment areas [13–17].

In addition, karst aquifers provide almost 25% of the water used for drinking water supply [8] and about half of the world's karst area lies between latitudes 20° and 40° north [7]. Furthermore, mountainous areas in southern Europe appear to be particularly vulnerable and sensitive to climate change [18–22] and also to land cover changes [23,24]. This is the case of the Pyrenees Mountains (South of France), which are expected to be severely affected by environmental perturbations during the 21st century, mainly with the decrease in water availability [25,26].

The karst system is mainly recharged by rainwater, where water seepage is enabled by the fractured and karstic nature of the calcareous rock [27]. The karst system includes both the infiltration zone (including epikarst) and the saturated zone, and by extension, the hydrological system that flows in the fractures and in the conduits formed mainly by the dissolution of carbonate rock [28]. Epikarst is the quasi-permanent shallow and discontinuous saturated layer, where the infiltrated water dissolves the carbonate mineral and changes the geochemical features of the rock [29]. Indeed, the main agent of the dissolution of carbonates is the biogenic CO₂, supplied by the organic matter mineralization and stored in the soil, a few meters above the epikarst [30]. However, the CO₂-H₂O-Ca_(1-x)Mg_(x)CO₃ system is sensitive to environmental changes due to karstic characteristics such as high transmissivity (lower residence time), high dissolution kinetics, and low filtering role of the infiltration zone [31].

Among the parameters that play a role in the dissolution of carbonates, we can highlight hydrology [29,32], climate [17,33], land-use/vegetation [34,35], lithology [7,36,37], and human activities [38,39].

Several studies have shown the strong control that runoff has over carbonate dissolution flow [7,40]. Moreover, during the high flow period, the huge and rapid water flow through the karstic network could reduce the dissolution due to less water-rock interaction [41] but on the opposite, enhance the dissolution by renewal of the solutions in contact with the mineral [42]. Then, it may also explain a gradual increase in element concentrations as runoff increases.

Temperature is another parameter, which strongly influences carbonate dissolution. Thermodynamically, an increase in temperature leads to a decrease in carbonate solubility [43–45]. However, increasing temperatures also enhance biological activity and decomposition of soil organic matter, causing an increasing pCO₂, carbonic acid, and organic acid contents in the critical zone, particularly in epikarsts and caves, accelerating carbonate dissolution [34,46–48]. In addition, based on a global database of pure carbonate lithologies, Probst [49], Amiotte-Suchet et al. [7], and Gaillardet

et al. [50] evidenced a control of temperature over carbonate weathering intensity, with a $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ concentration peak in river water under temperate conditions.

The CO_2 mainly originates from atmospheric and soil sources. Vegetation plays a key role in sequestering and storing atmospheric CO_2 to be transformed into organic matter [51]. Subsequently, the decomposition of organic matter and root respiration lead to the production of CO_2 in soils [52]. Between these two CO_2 sources, the direct input of atmospheric CO_2 to the soils is usually low due to high pressure of soil CO_2 and low pH values (lower than 5.6) of rainwater [53]. The dissolution of CO_2 , mainly resulting from the oxidation of organic matter, is illustrated by the following chemical reactions:



Furthermore, in recent years, increases of pCO_2 in soils and caves [33,54], total dissolved solids (TDS) and alkalinity in rivers have been observed [55–57]. In the meantime, the reduction of annual streamflows, particularly in Mediterranean rivers was evidenced [58–60]. These changes suggest the intervention of external driving factors such as climate change [61–63] and/or land use change [24,38,64,65].

Carbonate dissolution can also be carried out by chemical agents other than carbonic acid. Anthropogenic disturbances such as agricultural practices using N-fertilizers [66–68], atmospheric deposition from long-distance sources of air pollution [69–72] and acid mine drainage [73,74], are potential sources of sulfuric and nitric acids that can add to or substitute carbonic acid in carbonate dissolution process. Likewise, there are also natural sources of sulfuric acid from volcanoes and hot springs as well as sulfur minerals in soils and sediments [75,76]. Additionally, by enhancing the capture of dry deposition, coniferous forests can contribute to the increase in sulfuric acid inputs to soils by atmospheric deposition (dry and wet deposition), particularly from throughfalls [77,78] at the catchment scale. Unlike carbonate dissolution by carbonic acid that generates two moles of bicarbonates consuming one mole of CO_2 , sulfuric and nitric acids only release one mole of bicarbonates, which could escape from the water in the form of gas (CO_2 gas), or could enter seepage water and dissolves carbonate again (aqueous CO_2) [39].

In this context, the Baget catchment in the Pyrenees Mountains, was selected as a research area to analyze the fluctuations of physico-chemical composition of stream waters over a 40-years period. This catchment has been already extensively studied using time series data for a hydrological perspective [79–81] and for some chemical parameters until 2005 [82,83]. However, this is the first time that all the hydrogeochemical data available between 1978 and 2018 were investigated and the

pCO₂ in stream water was reconstituted at both interannual and seasonal scales. Then, long-term trends as well as interannual seasonal variations for all the physico-chemical parameters allow to better understand the karst biogeochemical functioning.

The objectives were: (i) to investigate the variation of discharge, temperature, CO₂, SIc (Calcite Saturation Index), and major element concentrations in the river water using long-term surveys at various time scales (instantaneous, monthly, and annual values); (ii) to depict the impact of global changes on carbonate dissolution and hydrochemistry of stream waters; (iii) to elucidate the key factors controlling carbonate dissolution (such as temperature, discharge, and vegetation), and the respective contributions of water sources, particularly from karst and epikarst; and iv) to understand the dynamics of CO₂, carbonate dissolution, and stream water chemistry.

According to described uplines, several hypotheses were set up to explain the observed trends. At the year scale, the discharge would cause an increase in carbonate dissolution, but with a dilution effect during the highest flow conditions. The increase in air temperature should finally enhance indirectly carbonate dissolution due to the rise in organic matter mineralization and production of carbonic and organic acids, even if carbonate solubility would decrease with temperature increase [82]. Therefore, an increase in global air temperature and change in land use, i.e., from crops or grasslands to forest, should increase carbonate dissolution on the long-term. However, other external anthropic pressures might add other drivers to the karstic system and change the dynamic of carbonate dissolution.

2. Materials and Methods

2.1. Site Description

The small Baget catchment (BC, 13.25 km²; 42°57'42" N 0°58'30" E; Figure 1) is located in the lower part of the Pyrenees Mountains, in the Ariège department, in the Southwest of France. Its altitude ranges from 498 to 1417 m.s.l., with a water flow orientation from West to East [84]. Slopes are very steep, particularly in the middle part of the basin, where they reach 60% [79].

BC drains a karst area, mainly in the calcareous formation of the Jurassic and Lower Cretaceous, relatively homogeneous at the outcrop and with a mineralogical composition usually greater than 98% of calcite. However, they are associated with pyrite, which is sometimes abundant in the area of contact with the impermeable formation of black flysch (Figure 1b) [83]. Some schists (with small pyrite impurities), minor gypsum rocks and dolomitic rocks were also observed in the BC [85].

The catchment is essentially forested. The land cover is dominated by fir-beech forests and it is particularly dense on the north-facing slope, whereas, grassland occupies partly the upper part and the lower part close to the outlet of the south-facing slope. Although there is an extensive vegetation,

the soils are generally very thin. The limestones are covered by discontinuous brown soils, sometimes with rendzina soils, generally occupying the limestone pavement slits. Podzols are developed on detrital formations. The grasslands are located on podzolic soils well exposed to the south near to the Lachein stream water and also, in the bottom of the valley, downstream, on the alluvium [83]. BC is weakly exposed to local anthropogenic pollution with only few remaining mountain stockbreeding on the upper part of the south facing slope.

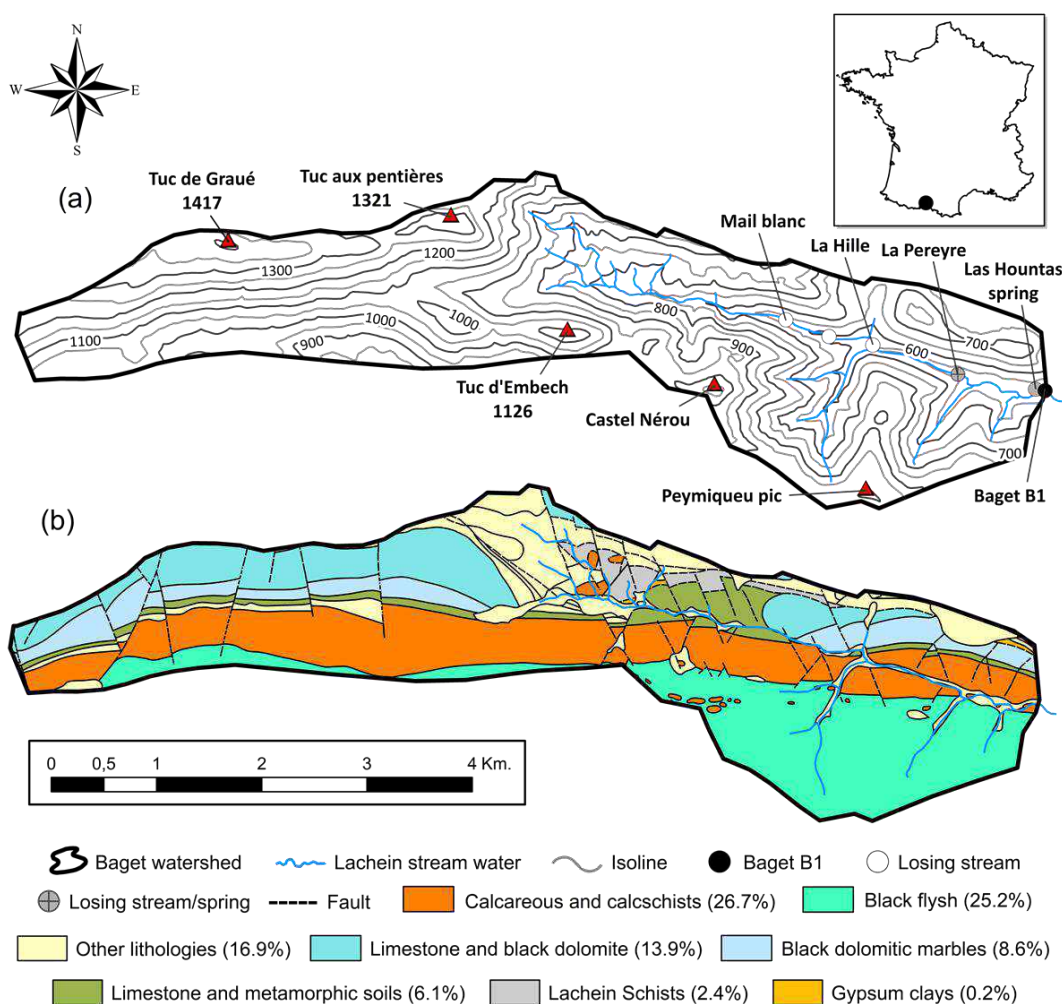


Figure 1. Location of the Baget karstic catchment with: (a) altitude isolines (modified from Labat et al. [80]) and (b) lithology based on main formations (1/50,000) modified from BRGM [86], this study).

BC is under the influence of the Atlantic oceanic climate characterized by a clear mountain tendency with an average annual air temperature of 12.3 °C, an average annual rainfall close to 1700 mm and an estimated annual evapotranspiration of 540 mm [79,87,88]. Those values are close to the daily average air temperature of 12.0 ± 6.3 °C and higher than the annual average rainfall of 975.5 mm, registered at the closest Météo-France meteorological station of St. Giron (43°00'19" N 1°06'25" E, elevation 414 m), located 8.3 km downstream from the outlet of BC. The precipitation gradient

between the two stations is of +138 mm/100 m, which is close to that reported for the Jura Mountains [34], but much greater than that mentioned by Joly [89] for the Pyrenees Mountains (>25 mm/100 m). Indeed, this gradient depends on factors such as wind direction, relief, distance to the ocean and latitude, highly variable in mountainous areas [90].

The runoff which drains calcareous lithology can be lost through seepage or in losses of the Lachein stream water (e.g., losses of “La Hille” and “La Peyrère”, this last one performing as a spring during flood period, Figure 1a), thus feeding the Baget groundwater karstic network. Downstream of the Baget valley, the Lachein stream water (usually dried up in summer) connects with the main perennial spring of the Baget karst system called “Las Hountas” (Figure 1a) [79]. The high-water flow period (from November to April) displays a bimodal rainfall regime with usually a first peak in December and a second one in February [79]. Considering the mean altitude, the storage of water in the form of snow is low and snowmelt does not result in significant increases in discharge. The average annual discharge is $0.48 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ with a specific discharge of $36 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ [79,91], as measured at the outlet station (Baget B1, Figure 1a).

This experimental catchment belongs to the French Karst Network (SNO Karst, Jourde et al., 2018) [92] and is one of the observatories of the French Research Infrastructure called OZCAR (Observatoire de la Zone Critique: Application et Recherche) [93], which is part of the European Research Infrastructure eLTER (Long Term Ecosystem Research in Europe) [94,95].

2.2. Sampling and Analytical Methods

The hydrochemical monitoring station is located at the outlet of the catchment (Baget B1, Figure 1a). The water level was measured continuously using a mechanical limnigraph (OTT 20 1/5) and a float-type water level sensor (OTT Thalimedes) [96]. Discharge is estimated from the rating curve calibrated for this gauging station [79]. For water quality purpose, we used, the samples collected weekly from 1978 to 2006 by the CNRS “Laboratoire Souterrain de Moulis” [82] and every six months from 2007 to 2014 by the Adour-Garonne Water Agency (accessible via the ADES database, BRGM) [96]. By 2014, water sampling and hydrochemical parameters analyses were performed by EcoLab (Laboratoire Ecologie fonctionnelle et Environnement in Toulouse), fortnightly and more frequently during flood events using an automatic sampler. It should be noted that in 1990, a long-term pumping test dried the Baget spring (“Las Hountas”), so no data was available for part of this year.

From 1978 to 2006, pH, total carbonate alkalinity (in $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $0.2 \text{ TAC} = \text{HCO}_3^-$) and total water hardness (in $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $0.1 \text{ TWH} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, $R^2 = 0.92$, $N = 541$) were measured using a titrimetric method. Major ions were analyzed by ion chromatography.

Since April 2014, pH, pressure (water level), conductivity, water temperature, turbidity, dissolved O₂, N-NO₃⁻, and Cl⁻ concentrations were registered at a high frequency (every 10 mn) in the mid-depth of the water column (at Baget B1) using a multiparameter probe (YSI 6920V2-01, YSI Incorporated, Yellow Springs, Ohio, United States of America) equipped with different sensors and an atmospheric pressure correction. Moreover, from 2017 to present-day, a portable multi-parameter (WTW probe) was used to measure physicochemical parameters of water in the field, including water temperature (WT), pH, and electrical conductivity (EC) at the time of sampling.

Samples were collected in polypropylene plastic bottles of 1 L, then filtered immediately back to field in the laboratory using a Millipore 0.22 µm cellulose nitrate membrane. Since 2014, the protocol for sample treatment in the laboratory is as follows: firstly, an aliquot of 125 mL was taken to measure cation concentrations. This sub-sample was acidified with 3 drops of 16N HNO₃ (to prevent complexation and precipitation) and stored until the analyze by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES; Iris Intrepid II XLD, Thermo Electron, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, United States of America); secondly, an aliquot of 2 mL was used to analyze major anion concentrations (SO₄²⁻, NO₃⁻, and Cl⁻) by ion chromatography (Dionex apparatus ICS 5000⁺, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, United States of America); lastly, an aliquot of 20 mL was taken to measure alkalinity concentration using standard acid titration method with HCl 0.02N and a Metrohm titrant (716 DMS Titrino) within 12 h after sampling. DOC was analyzed on a Shimadzu TOC 5000 analyzer using the 680 °C combustion catalytic oxidation method and CO₂ detection using an infrared gas analyzer (NDIR). All samples were stored in darkness at 5 °C before analysis.

Concerning the quality assurance (QA) and the quality control (QC), the data set is too long to have a QA/QC procedure over the whole period from 1978 until 2018. Anyway, concerning the QA, the protocols for sampling, filtration, pre-treatment and storage of the stream water before analysis were carefully controlled during the whole period. Concerning the QC, all the methods of analysis are normalized following French (NF), European (EN), and international (ISO) standards. The accuracy of analyses was controlled using blanks and two Certified Reference Materials (ION-96.4 and ION SUPER 05) depending on the range of ion concentration. The detection limits for major ions range between 0.2 and 65 µmol·L⁻¹ according to the elements.

For each sample analysis, the Net Inorganic Charge Balance (NICB % = $100 \times (TZ^+ - TZ^-)/(TZ^+ + TZ^-)$) between the sum of cations (TZ⁺) and the sum of anions (TZ⁻) (considered both in meq·L⁻¹) was calculated and was inferior to 5% for almost all samples, indicating that there is a good equilibrium between cation and anion charges, and consequently that the contribution of organic anions to the anionic charge remain negligible. This is confirmed by the low DOC concentrations (0.82 ± 0.79 mg·L⁻¹, N = 39, from November 2016 to September 2018).

Furthermore, since several decades, the physico-chemical analysis laboratory of EcoLab participates each year to the ICP-Water Intercomparison with the Norwegian Institute for Water Research (NIVA), which follows a QA/QC procedure.

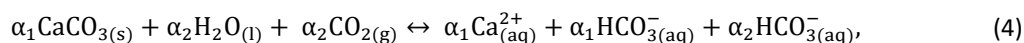
2.3. Data Treatment

2.3.1. pCO₂ and Calcite Saturation Index (Sic)

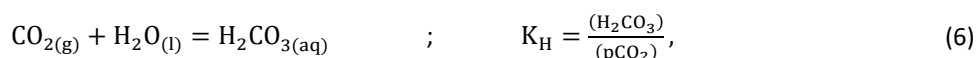
The partial pressure of carbon dioxide (pCO₂) and calcite saturation index (Sic) were calculated using the mass equation. The calculations were computed with PhreeqC Interactive 3.4 software and the database "phreeqc.dat" [44], using the analyzed major element concentrations in stream water as well as the physicochemical parameters measured in the field during the water sampling.

In addition, stream water temperature was necessary to calculate pCO₂. The air temperature available for the full period and the water temperature available from 2014 to 2018 (N = 73) confirmed that the water temperature in stream varied very slightly during the year (from 9.5 to 11 °C). It could thus be estimated using the air temperature in centigrade degrees ($T_{\text{water}} = 0.03 T_{\text{air}} + 9.93$, R = 0.6, N = 59, p-value < 0.0001).

Due to the absence of concentration data for some major ions (SO₄²⁻; Cl⁻; NO₃⁻, Na⁺, and K⁺) during certain time slots, pCO₂ was also calculated manually, assuming the dissolution of pure calcite and using the following chemical reaction [97]:



The coefficients α_1 and α_2 had the same value but showed that, when the dissolution of carbonates by carbonic acid, one bicarbonate ion came from the mineral dissolution and the other one came from the consumption of atmospheric/soil CO₂.



where the round parenthesis represents the activities of the respective species, and K, the equilibrium constants calculated using the temperature dependence of thermodynamic constants defined by Plummer and Busenberg [98].

Assuming that the dissolution of carbonates took place under open system conditions and in equilibrium with regard to calcite, the Ca^{2+} or pCO_2 could be estimated using the following equation:

$$(\text{Ca}^{2+}) = \left(\frac{K_1 K_H K_S}{4 K_2 \gamma_1^2 \gamma_2} \text{pCO}_2 \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (10)$$

where γ_1 and γ_2 , the ion activity coefficients for single-charge and dual-charge species, respectively. These activity coefficients were calculated using the Davies equation [99] with the PhreeqC Interactive 3.4 software [44].

These pCO_2 values calculated using the PhreeqC Interactive 3.4 software and manually calculations for the periods 1994–2006 and 2016–2018 confirmed that both results are consistent ($R^2 = 1.00$).

Likewise, the calcite saturation indexes were calculated using the thermodynamic constant K_s (solubility product of calcite) at given water temperature, as given below by Clark and Fritz [97]:

$$\text{SIc} = \log((\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})) / K_s, \quad (11)$$

2.3.2. Statistics

All calculations were computed on a hydrological year basis (October–September). For simplicity, only the second year of each period will be indicated, for example the period from October 1978 to September 1979 will be shown as the year 1979. The mean concentrations were discharge-weighted. Statistical data treatments like correlation matrix and principal component analysis (PCA) were done using R Studio software (CRAN, the Comprehensive R Archive Network, version 3.5.1, RStudio, Inc., Boston, MA, USA). PCA was performed on raw data transformed with log-ratio data using the “rgr” package. The detection of the change-points was calculated using the Buishand test [100,101]. Due to non-normal distribution of the data: (i) trends were determined using the Mann Kendall trend test on linear regression and (ii) the degree of association between two variables was evaluated by the Spearman’s correlation coefficient. Plotting for ternary diagram (Piper diagram, [102]) was performed using the method developed by Hamilton [103].

3. Results

3.1. Stream Water Physico-Chemical Characteristics

3.1.1. Hydrochemical Composition of the Baget Stream Water

The hydrochemical properties are reported in Table 1. All available data from 1978 to 2018 were considered in the sub-Sections 3.1.1 and 3.2 whereas the others sub-sections only concerned the dataset from the period October 1994 to September 2006, plus October 2016 to September 2018 ($N =$

592). This allowed to homogenize the periods of time studied since the parameters had different sampling frequencies. The values show averages with a 95% confidence interval ($\pm 2\sigma$).

Table 1. Comparison of the main physico-chemical parameter characteristics of the Baget stream water for the two periods: 1978–2018 (first number) versus 1994–2006 plus 2016–2018 (second number), both periods separated by a slash, respectively. Max., maximum; Min., minimum, Std. Dev., standard deviation; CV, coefficient of variation (σ/\bar{X}). The units are $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (Q, discharge), $^{\circ}\text{C}$ (T° , air temperature), $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Cond, conductivity), $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ (major elements), $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (TDS) and atm (pCO_2). The mean concentrations are discharge-weighted. Sic is the calcite saturation index.

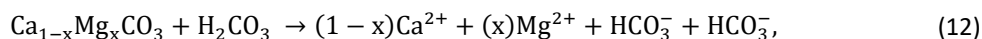
Parameter	N	Max.	Min.	Mean (\bar{X})	Median	Mode	Std. Dev. (σ)	CV
Q	14609/592	10.10/5.41	0.02/0.04	0.44/0.39	0.22/0.20	0.13/0.15	0.67/0.54	1.52/1.40
Air T°	14604/592	29.5/28.2	-11.1/-5.0	12.0/12.2	11.9/12.0	9.2/8.4	6.33/6.35	0.53/0.52
pH	1506/592	8.4/8.4	6.5/6.9	7.7/7.7	7.7/7.7	7.6/7.7	0.18/0.18	0.02/0.02
Cond	637/381	398/398	223/268	306/317	307/316	319/319	24.90/18.97	0.08/0.06
Ca^{2+}	1504/592	3.65/3.55	2.40/2.57	2.97/3.03	2.96/3.01	3.00/3.15	0.18/0.17	0.06/0.05
Mg^{2+}	1504/592	0.75/0.75	0.23/0.23	0.36/0.37	0.36/0.36	0.34/0.40	0.05/0.06	0.13/0.15
Na^{+}	880/592	0.07/0.06	0.03/0.03	0.05/0.05	0.05/0.05	0.05/0.05	0.01/0.00	0.11/0.10
K^{+}	880/592	0.19/0.04	0.00/0.00	0.01/0.01	0.01/0.01	0.01/0.01	0.01/0.00	0.57/0.28
HCO_3^{-}	1501/592	4.40/3.66	2.43/2.57	2.90/2.98	2.88/2.96	2.76/2.76	0.22/0.19	0.07/0.06
SO_4^{2-}	763/592	0.84/0.78	0.01/0.04	0.35/0.35	0.34/0.34	0.27/0.27	0.13/0.13	0.37/0.36
Cl^{-}	893/592	0.25/0.13	0.00/0.02	0.05/0.05	0.05/0.05	0.04/0.04	0.01/0.01	0.27/0.23
NO_3^{-}	705/592	0.17/0.17	0.00/0.00	0.03/0.03	0.03/0.03	0.03/0.03	0.02/0.02	0.57/0.56
TDS	642/592	331.5/327.5	229/229	272.8/273.6	272.0/272.8	264.3/264.3	15.02/14.41	0.06/0.05
pCO_2	1498/592	$1 \times 10^{-1.64}$ / $1 \times 10^{-1.68}$	$1 \times 10^{-3.23}$ / $1 \times 10^{-3.23}$	$1 \times 10^{-2.45}$ / $1 \times 10^{-2.48}$	$1 \times 10^{-2.50}$ / $1 \times 10^{-2.52}$	$1 \times 10^{-2.44}$ / $1 \times 10^{-2.50}$	0.002/0.001	0.53/0.46
Sic	1482/592	0.78/0.78	-0.88/0.64	0.03/0.09	0.03/0.07	0.03/0.04	0.18/0.18	6.09/2.12

To ensure the consistency of common parameters, the averages were compared for the two studied periods (Table 1). It could be noted that the average and median values for the physico-chemical parameters were similar, with an average variation always less than 5% for almost all the considered parameters. The exception was mainly for discharge (Q) whose mean value decreased from 0.44 to 0.39 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ and the calcite saturation index (Sic) which increased from 0.03 to 0.09, comparing the whole period (1978–2018) to the 1994–2006 plus 2016–2018 period, respectively.

As a whole, Q exhibited a high variability (coefficient of variation (σ/\bar{X}), CV = 1.52) compared to the variability in air temperature (T° , CV = 0.53), sulfate (SO_4^{2-} , CV = 0.37), partial pressure of CO_2 (pCO_2 , CV = 0.53), magnesium (Mg^{2+} , CV = 0.13), alkalinity (HCO_3^{-} , CV = 0.07), and calcium (Ca^{2+} , CV = 0.06).

Over the whole period, Q and T° values registered daily in BC were in the range of 0.02 to 10.10 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ and -11.1 to 29.5 $^{\circ}\text{C}$, respectively. Stream water pH averages 7.7 ± 0.4 and the conductivity varied from 223 to 398 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

The total dissolved solid content ($TDS = (Ca^{2+}) + (Mg^{2+}) + (Na^+) + (K^+) + (HCO_3^-) + (SO_4^{2-}) + (Cl^-) + (NO_3^-) + (H_4SiO_4)$) varies from 229 to 331.5 $mg \cdot L^{-1}$, with a mean value of $273 \pm 30 mg \cdot L^{-1}$. The relative abundance of each ion or group of ions (ex: monovalent or divalent cations) can be expressed as the percentage of the total respective sum of cations or anions in equivalents per liter (Figure S1). Whatever the season and the hydrological conditions, the stream water chemistry was dominated by calcium and alkalinity (mainly corresponding to bicarbonate), which are controlled by carbonate dissolution as follows:



Calcium was the most abundant cation with a concentration varying from 2.40 to 3.65 $meq \cdot L^{-1}$, i.e., 80.1%–92.0% of the sum of cations. The second most important one was Mg^{2+} with a mean value of $0.36 \pm 0.10 meq \cdot L^{-1}$.

Then, the mean Ca^{2+}/Mg^{2+} equivalent ratio was 8.4 ± 1.8 . This ratio in Baget was higher than in the Beipanjiang River (3.6) from the Asian Karts Region [70], in the Hérault River (2.5) from southern France [104], in the Alpine region (3.7 ± 2.8) [105], in the Ibrahim River–Lebanon (5.8) [106], and exceeded the average value of the world's carbonate basins (4.4) [4]. Nevertheless, it was lower than in the springs of the karstic area of the Jura Mountains (22) in France [34] or in the La Sigouste River (54 ± 39) from the French Southern Alps [107]. In any case, it was rather consistent with the mean value proposed by Meybeck [4] for the French monolithologic basins draining carbonate rocks (12).

Likewise, HCO_3^- was the most abundant anion (75.5%–99.6% of total anions) with a mean concentration of $2.90 \pm 0.42 meq \cdot L^{-1}$, while SO_4^{2-} varies from 0.01 to 0.84 $meq \cdot L^{-1}$. In addition, the equivalent ratio of $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ to $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ was close to a constant value of 1 ($1.02 \pm 0.06 N = 734$). The SO_4^{2-}/HCO_3^- equivalent ratio was more variable and ranged from 0 to 0.29 and exhibits a mean value of $0.12 \pm 0.10 (N = 735)$, indicating during some hydroclimatic conditions that the stream water was slightly enriched in SO_4^{2-} .

Concentrations of sodium and potassium were much lower, with mean values of 0.05 ± 0.01 and $0.01 \pm 0.00 meq \cdot L^{-1}$, respectively. Chloride and nitrate ions exhibited also low concentrations, with mean values of 0.05 ± 0.01 and $0.03 \pm 0.02 meq \cdot L^{-1}$, respectively. The respective contribution of these strong acid anions did not exceed 6.5% of the total anions.

The pCO_2 in stream water, which was mainly a function of organic matter degradation and soil respiration, varied from $1 \times 10^{-3.23}$ to $1 \times 10^{-1.64}$ atm with a mean of $1 \times 10^{-2.45}$ atm. The highest pCO_2 values are during low water flow period from June to October. Stream water pCO_2 was always higher than the atmospheric pCO_2 ($1 \times 10^{-3.5}$). SIc varied in the range of -0.88 to 0.78 , and 57% of the samples had $SIc > 0$. Moreover, SIc in BC was lower in the dry season than in the wet season.

3.1.2. Multivariate Statistical Analysis

The principal component analysis (PCA, Figure 2) sets the studied variables according to factors explaining their relative variations [108]. The correlation between the variable and the factor was indicated by a factor loading varying from 1 (strong positive correlation) to -1 (strong negative correlation) [109]. In order to improve the representation of the variables in the PCA, it was decided to consider only 11 variables, the least ones autocorrelated and representative of the hydrochemical processes in the BC. Thus, for example, neither pH nor Slc were considered in the PCA, both strongly correlated with pCO_2 (see Equations 10 and 11), or the TDS which was significantly correlated with Ca^{2+} and HCO_3^- , these two ions representing more of the 75% of TDS. The results of PCA are presented in Figure 2, Table S1, and Table S2.

The percentage of variance in the data explained by the first four axes was 83.6%. The first axis (Table S1), responsible for 42.6% of the variance, contrasted Ca^{2+} (87% of contribution to this axis), air temperature (79%), HCO_3^- (74%), Na^+ (68%), Mg^{2+} (60%), and SO_4^{2-} (30%) on the upper positive side of the PCA biplot, with NO_3^- (40%) and discharge Q (17%) positioned in the lower negative side.

The second axis (Table S1 and Table S2), which extracted 18.9% of the variance, contrasted Q (76%) and HCO_3^- (14%) in the right-hand side with SO_4^{2-} (53%), NO_3^- (37%), and Mg^{2+} (16%) positioned in the left-hand side. This distribution is reinforced by the positive correlation between Q and HCO_3^- and the negative one between SO_4^{2-} and Mg^{2+} (Table S2), suggesting that during low-water level period, SO_4^{2-} and Mg^{2+} concentrations increased, while HCO_3^- decreased. Also, Ca^{2+} with HCO_3^- on one side and Mg^{2+} with SO_4^{2-} on the other side, appeared in opposite position relatively to Axis 2 in the PCA plot (Figure 2a, Table S1).

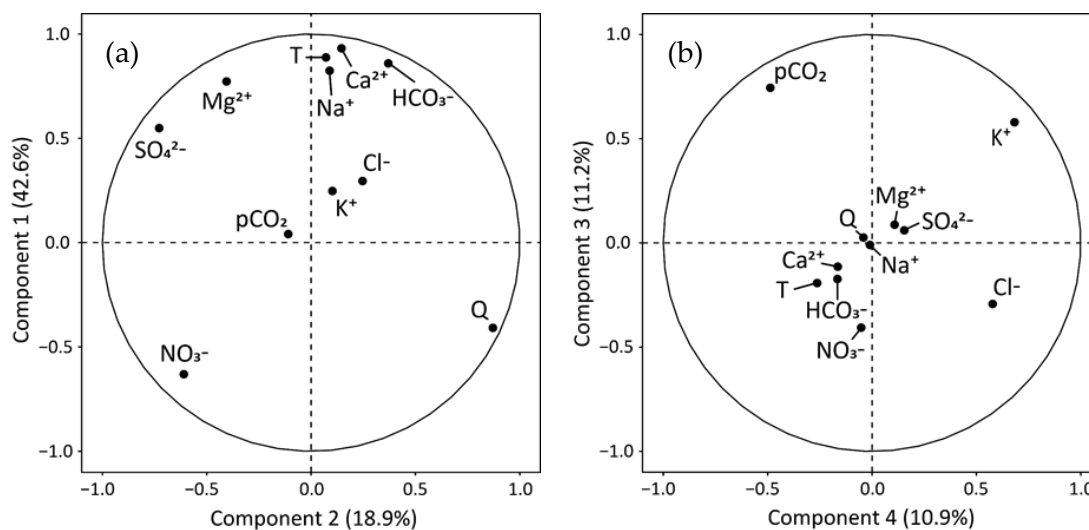
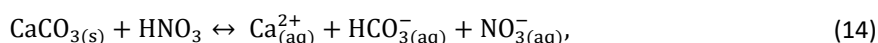
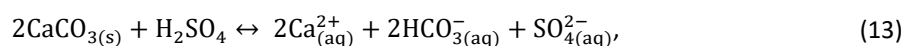


Figure 2. Principal component analysis (PCA) of the main hydrologic and physico-chemical parameters measured in the Baget stream waters for the period 1994–2006 plus 2016–2018 of common measurements (N = 594): (a) components 1 vs. 2 and (b) components 3 vs. 4.

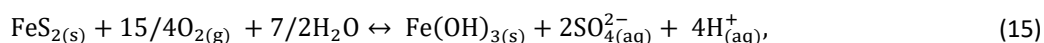
The third axis (Figure 2b and Table S1) accounted for 11.2% of the variance (Table S2). It opposed $p\text{CO}_2$ (55%) and K^+ (34%) with NO_3^- (16%), meanwhile the fourth axis, contributing 10.9% to the variance, contrasted K^+ (47%) and Cl^- (33%) with $p\text{CO}_2$ (24%). Besides, Cl^- exhibited a positive correlation with K^+ and NO_3^- (Table S2).

3.1.3. Alkalinity Decrease (Δ_{Alk})

When the main lithology of a catchment is composed of carbonate rocks, the natural dissolution of carbonate by carbonic acid (see Equation 4) led to an equivalent ratio $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ of 1 since for two equivalent of calcium, two equivalents of bicarbonate were released, one coming from the soil CO_2 and the other one from the calcite. However, if the carbonate is dissolved by strong acids such as H_2SO_4 (see Equation 13) or HNO_3 (see Equation 14), all the bicarbonates released in solution originated from the CO_3 of the minerals as follows:



These strong acids can be supplied by atmospheric acid deposition over the catchment or by pyrite oxidation (Equation 15) if there are any pyrite minerals in the geological formation:



Then, in calcareous environments, the sulfuric acid released can be rapidly neutralized by carbonate dissolution [110], following the Equation 13. In that case, the equivalent ratio $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ increases to 2 if the carbonate is only dissolved by the sulfuric acid.

Nevertheless, in the Baget catchment, there is a mixing of carbonate dissolution by carbonic acid and by strong acids like sulfuric acid, releasing sulfates into solution. Finally, the sum $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ is generally equilibrated by the sum $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ and thus the equivalent ratio $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}/\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ tends to 1.

Consequently, strong acid inputs also result in a decrease of the stream water alkalinity, mainly composed by HCO_3^- [72,111]. This acidification process due to strong acids can be estimated by the decrease of alkalinity. Indeed, the amount of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ released by natural dissolution of carbonates by carbonic acid produces a higher alkalinity than that observed (Equation 4). The decrease of alkalinity (Δ_{Alk} , expressed in equivalent percentage), can be thus calculated as follows for carbonated systems [67]:

$$\Delta_{\text{Alk}} (\%) = \frac{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \text{HCO}_3^-}{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})} \times 100 \quad (16)$$

As seen in Figure 3a, there is a significant positive relationship between $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and HCO_3^- in the stream waters of BC but the slope (equivalent ratio) was slightly greater than 1 (Figure 3a), and the cluster of points is above the theoretical line of carbonate dissolution by carbonic acid.

Then, the lag observed in Figure 3a could be both attributed to a relative decrease of alkalinity and to a relative increase of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ concentration, from theoretical alkalinity and $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ values corresponding to Equation 4 (line 1/1 in Figure 3a). Nevertheless, the lag observed in Figure 3a could be also attributed to gypsum dissolution as follows:

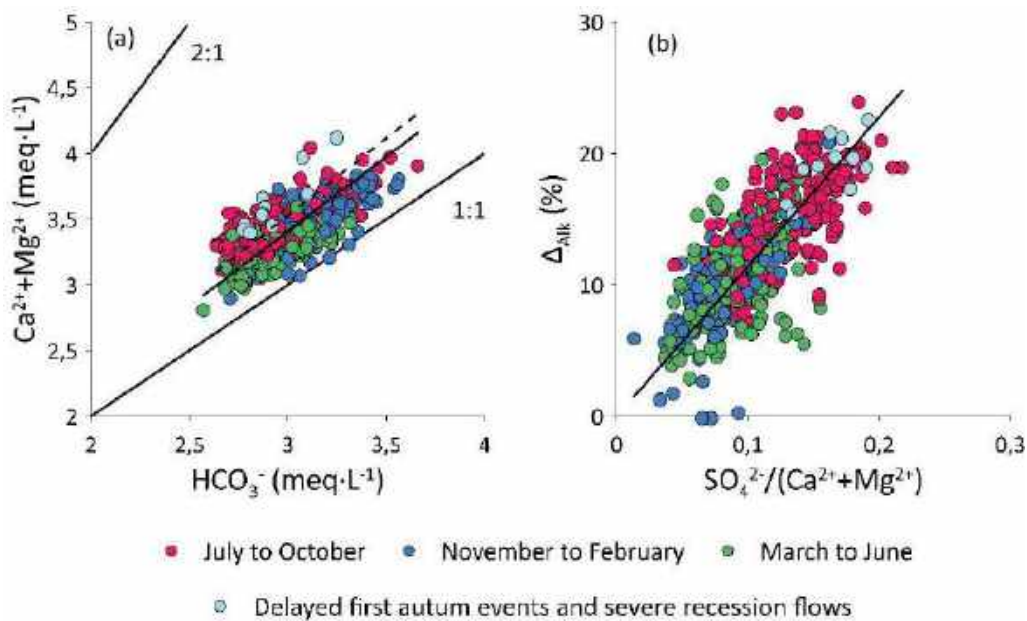
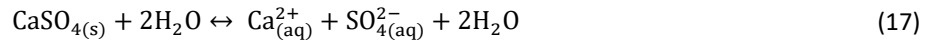


Figure 3. Relationship between (a) ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) vs. (HCO_3^-) and (b) alkalinity decrease (Δ_{Alk}) vs. ($\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$) equivalent ratio. Regression equations were as follows: (a) the straight line: $y = 1.14x$, $R^2 = 0.98$ ($p \leq 0.001$; $n = 592$) concern all data, the dashed line: $y = 1.18x$, $R^2 = 1.00$ ($p \leq 0.001$; $n = 204$) concern data from July to October, the theoretical lines 2:1 and 1:1 (corresponding to expected $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-)$ equivalent ratio according to Equations (12)–(14) were indicated; (b) the straight line: $y = 113.8x$, $R^2 = 0.95$ ($p \leq 0.001$ $n = 592$) represent the linear regression for all data. The light blue circles represent flows less than $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and the first floods of the hydrological year that were delayed in the period between November and December.

In order to detect a seasonal and hydrological influence, instantaneous values were gathered into three groups: from July to October (predominantly warm and dry conditions), from November to February (winter time), and from Mars to June (mainly cold and wet conditions). The summer-autumn group exhibited the highest ratios with a mean slope of 1.18 for the regression (dashed line on Figure 3a; $p \leq 0.001$; $n = 204$).

The alkalinity decreases due to strong acids and to gypsum dissolution was correlated with the SO_4^{2-} to $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ equivalent ratio, with an average Δ_{Alk} of $15.2 \pm 7.5\%$ which corresponds to an average ratio of 0.13 ± 0.07 (Figure 3b). Thus, as this ratio increased, the Δ_{Alk} also increased, reaching 24% when the ratio was close to 0.2. These highest Δ_{Alk} values were associated with the highest equivalent ratios between $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and HCO_3^- (Figure 3a), also displayed mainly between July and October (red points). On the opposite, the lowest Δ_{Alk} values were observed during the winter (blue points) and spring (green points) periods.

3.2. Long Term Trends in Stream Water Chemistry: Instantaneous Values and Mean Annual Data

Long-term trends of the dissolved elements at the outlet of BC for both instantaneous (Figure 4) and mean annual values (Figure 5) were considered to elucidate their behavior over time and their control by environmental factors.

Over the whole 40 years, the air temperature, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and HCO_3^- trends slightly increased, meanwhile the discharge and the pCO_2 trends are not significant (Table S3). The moving averages, which allow to smooth the seasonal variations [112], exhibit the same trends. The two statistical tests applied on these trends (Mann Kendall trend test and linear regression of instantaneous values) were only significant ($p < 0.01$) for temperature, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and HCO_3^- (Table S4).

During the period 1978–2006, similar increasing trends were observed for air temperature, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and HCO_3^- . On the opposite, discharge and SO_4^{2-} concentrations decreased (Table S3). Similarly, as for the longest time period, these trends were only significant ($p < 0.01$) for temperature, discharge, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, and HCO_3^- (Table S4).

The Buishand test performed on instantaneous values evidenced the common ruptures in the time series (Table S4). Concerning $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, a breaking point was observed in September 1988, just following a breaking point for discharge in July 1988, at the beginning of the driest period of the whole series: 1988–1989 ($0.22 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, deficit of 49% compared to the inter-annual average) and 1989–1990 ($0.24 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, deficit of 45% compared to the inter-annual average). Regarding HCO_3^- , the breaking point was in October 1991 and occurred six months after the breaking point of pCO_2 in the same year. All these breakpoints are in the period of the pumping test carried out in 1990.

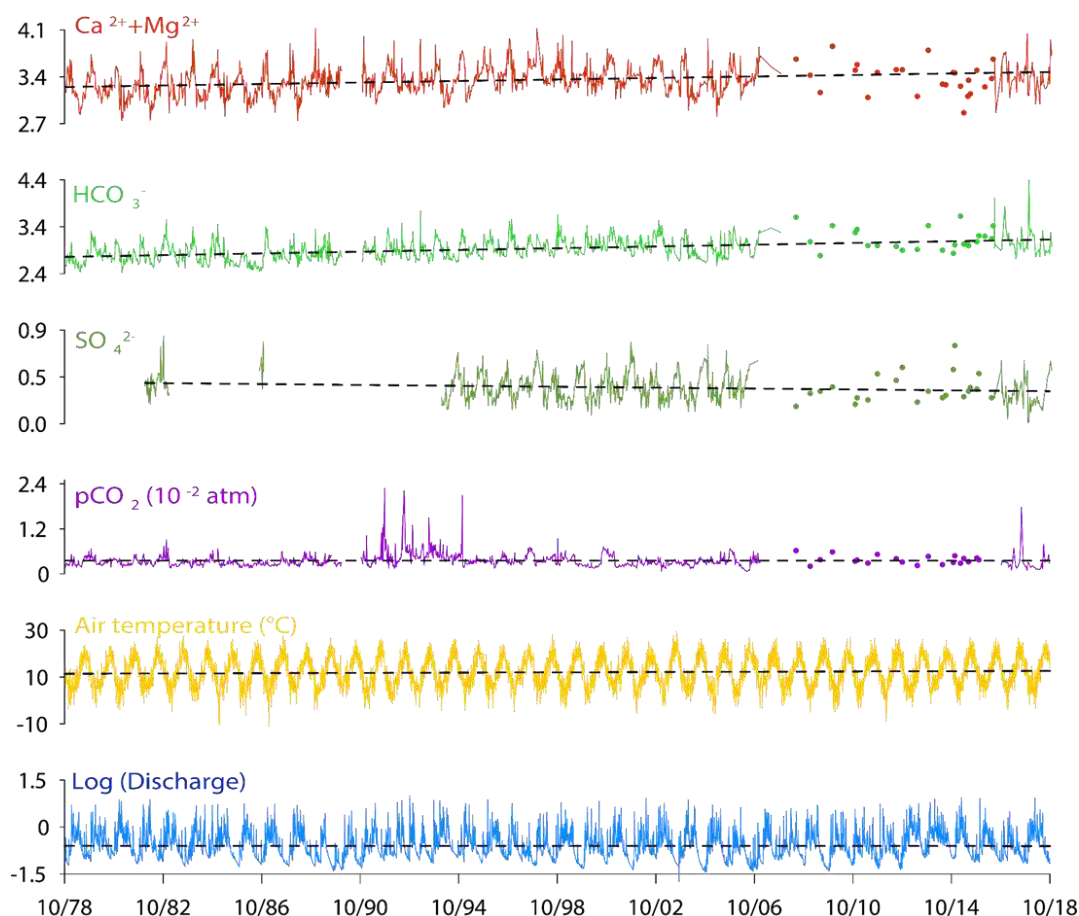


Figure 4. Long-term variations of instantaneous values for ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), HCO_3^- , and SO_4^{2-} concentrations ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$), pCO_2 (1×10^{-2} atm), air temperature ($^{\circ}\text{C}$), and log of discharge ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) for the Lachein stream water in the Baget catchment over the period 1978–2018 (data from Binet et al. [82] until 2006 for ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), HCO_3^- , and SO_4^{2-} , and this study for the rest). Dotted lines represent the regression lines of the long-term trends. For details of linear regressions, Mann Kendall trend tests and 5-year annual moving average are reported in Tables S3 and S4.

Looking at the mean annual values over the study period, as shown by the deviation to the interannual mean (Figure 5), the air temperature showed an increasing trend with the lower values at the beginning of the survey period (1978–1981, 1983–1986, and 1990–1993), while the highest temperatures were registered at the middle and end of the period (1989–1990, 2002–2003, and 2014–2018). Furthermore, the discharge displayed a succession of dry periods (1988–1990, 1997–1998, 2005–2006, and 2016–2017) with a mean discharge of $0.25 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, deficit of 43% compared to the inter-annual average) and humid ones (1980–1981, 1993–1994, 2012–2014, and 2017–2018) with a mean discharge of $0.67 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, increase of 52% compared to the inter-annual average).

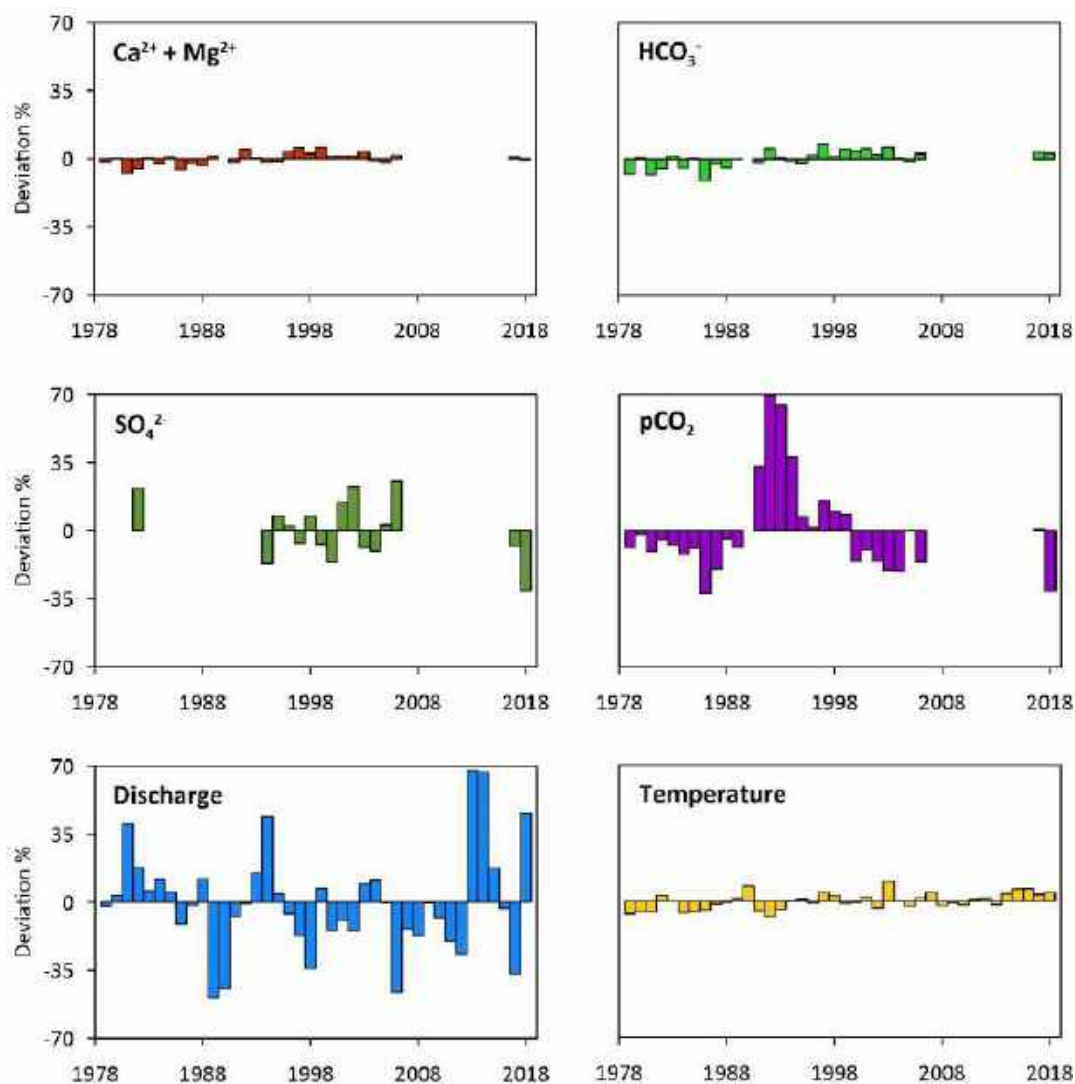


Figure 5. Deviation (in %, $100 \times (y_i - \bar{y})/\bar{y}$) of the mean annual values from the mean interannual values for ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), bicarbonate, and sulfate concentrations ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$), pCO_2 (atm), discharge ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), and air temperature ($^{\circ}\text{C}$). The mean concentrations are discharge-weighted. For more detail, see Table S5.

Additionally, the three strongest flood events over the whole period were recorded (in decreasing order of mean daily discharge) in October 1993 ($10.10 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), February 2015 ($8.94 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) and May 2002 ($8.54 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). Regarding the temperature, the highest daily air temperature was observed in August 2003 ($29.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Furthermore, even if there is no clear relationship between pCO_2 , discharge and temperature, pCO_2 showed the highest values during humid periods with low temperature (1990–1994), the highest one being in October 1991 ($1 \times 10^{-1.64} \text{ atm}$).

3.3. Seasonal Patterns Based on Long Term Data Series in Stream Water Chemistry

The seasonal variations of discharge, temperature, pCO_2 and the dynamics of ion concentrations throughout the year were assessed in Figure 6 using the mean monthly values calculated over the whole period 1994–2006 plus 2016–2018.

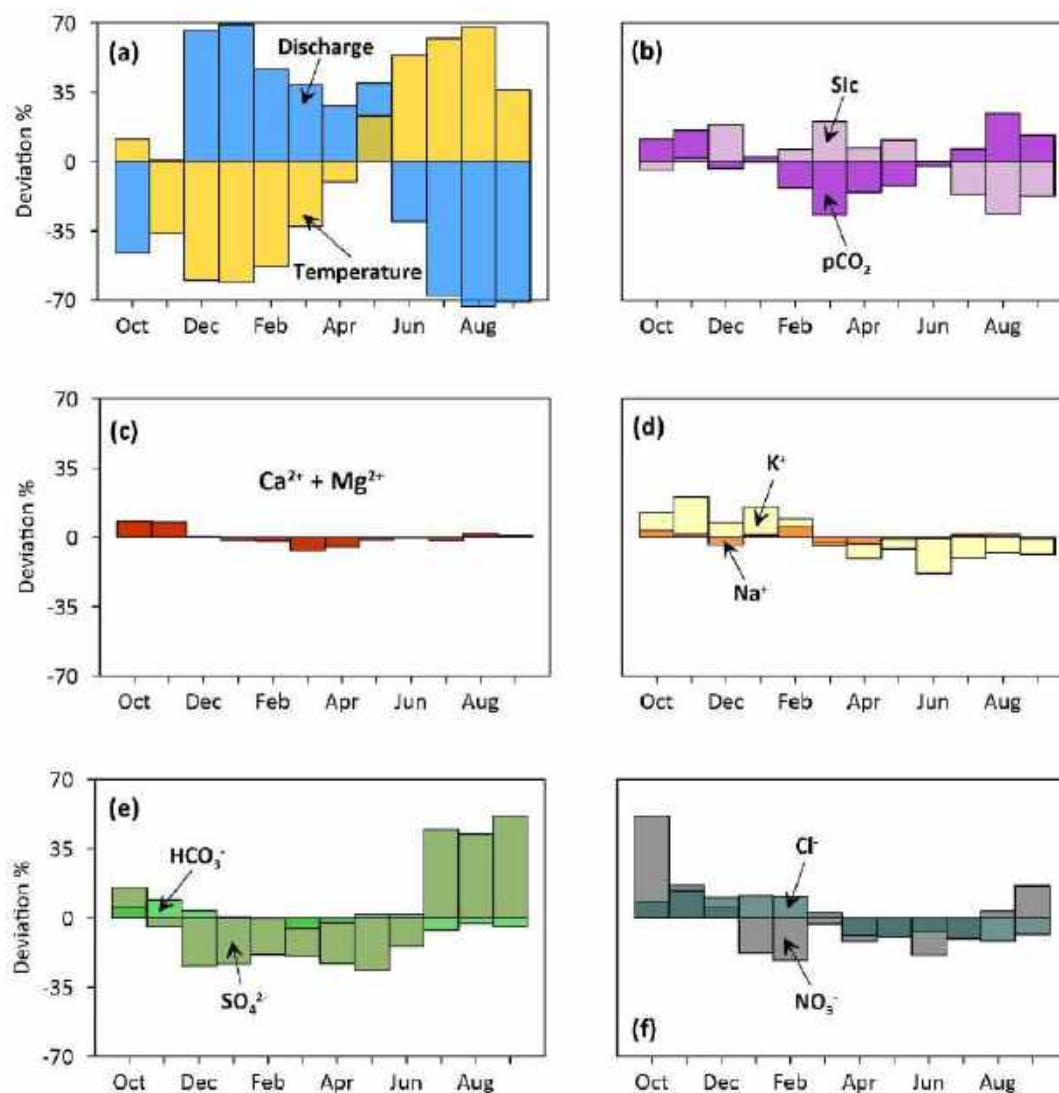


Figure 6. Fluctuation of the mean monthly deviation (in %, $100 \times (y_i - \bar{y})/\bar{y}$) from the mean interannual monthly values of the different hydrochemical parameters for the period 1994–2006 plus 2016–2018. The mean concentrations are discharge-weighted. For more detail see Table S6.

The discharge and air temperature exhibited seasonal patterns which are characteristic of the Pyrenees Mountains [88,113]. The fluctuations of mean monthly discharge deviation from the interannual monthly average showed two high flow level periods: the first and highest one from December to February in winter ($0.66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $5.0 \text{ }^\circ\text{C}$) and a second and lower one between March and May in spring ($0.54 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $11.3 \text{ }^\circ\text{C}$). On the opposite side, the lowest water flow period was from June to October during summer ($0.17 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $19.3 \text{ }^\circ\text{C}$). The air temperature fluctuations presented an exact inverse pattern to discharge (Figure 6a).

Moreover, pCO_2 increased in summer, with the highest average peak in August ($1 \times 10^{-2.42}$ atm) and it began to decrease slowly in autumn reaching its minimum average peak in March ($1 \times 10^{-2.64}$ atm). Inversely, spring waters were in equilibrium or undersaturated with respect to calcite at the end

of summer and oversaturated with respect to calcite the rest of the year with the highest average peak in March (Figure 6b), corresponding to the lowest mean $p\text{CO}_2$.

Regarding major elements, K^+ and Cl^- concentrations were higher during the rainy period in winter and decreased as summer approaches (Figure 6d,f, respectively). Conversely, NO_3^- and SO_4^{2-} showed a different pattern with low concentrations during both high flow periods and an accentuated increase in summer especially for SO_4^{2-} (Figure 6e,f).

In addition, $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, HCO_3^- , and Na^+ varied slightly during the year (Figure 6c–e, respectively). In fact, $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ and HCO_3^- exhibited the maximum concentrations at the end of autumn (October and November), meanwhile, the lowest concentrations occurred in spring for $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ and in summer for HCO_3^- .

4. Discussion

4.1. Natural vs. Anthropogenic Sources of Elements

To elucidate the export dynamics of major ions, we analyzed in detail their origin and each of the factors that could influence the export patterns of the major elements in BC.

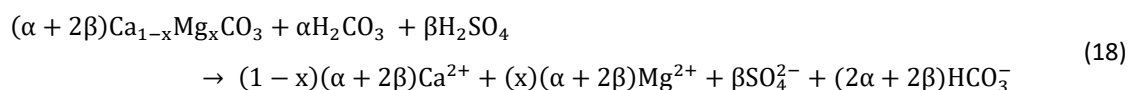
The dissolved elements in stream water result of the interaction between the anthropogenic activities, the atmospheric deposition, the biosphere, the soils and the chemical weathering of rocks and sediments [114].

The natural weathering process due to the reaction of the carbonic acid on minerals, provides dissolved elements such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , and SO_4^{2-} . These elements originate mainly from the dissolution of silicates, carbonates, and sometimes from evaporite dissolution or from the pyrite oxidation [115–118]. This is evidenced in the BC stream waters by the distribution of these dissolved elements along the Factor 1 in the PCA (Figure 2a). According to the major lithology of BC (Figure 1), the main source of Ca^{2+} and HCO_3^- is the calcite dissolution (Equation 2), these two dominant ions (Figure S1) being strongly positively correlated (Figure 2a, Table S1). Dolomite and magnesian calcite dissolutions are part of the origin of Mg^{2+} [83], however a positive correlation linked Mg^{2+} and SO_4^{2-} (Table S1 and Figure 2). This relationship is related to their higher relative contribution for both elements during the summer period (Figure 6c,e), but only the first one would come from carbonates (Figure 1).

Indeed, sulfate in stream water may have several origins. According to the different lithologies in the basin, two minerals can be sources of sulfate. The first one is gypsum (CaSO_4), which dissolution produces Ca^{2+} and Mg^{2+} , respectively, but does not produce HCO_3^- . A gypsum origin must be considered since although the gypsum outcrop is only about 0.2% [83,85], its dissolution remains still

possible due to its very high solubility, even after the calcite and dolomite reach saturation [27]. The second mineral is pyrite (FeS₂), whose oxidation produces sulfuric acid (see Equation 15). The pyrite presence in limestones and schists is confirmed by Bakalowicz [83] and Debroas [85]. Many authors have mentioned that sulfuric acid can substitute carbonic acid in the dissolution of carbonates [70,76,107,119]. This substitution can be proposed as a hypothesis because of the relative decrease in HCO₃⁻ during summer whereas the SO₄²⁻ concentration increases during low water period (Figure 6e) as illustrated also by the PCA factor 2 (Figure 2). However, one must also keep in mind that another hypothesis can be put forward: the higher relative contribution of enriched-sulfur sources at the outlet during the summer period compared to high water conditions. This might also explain this relative balance between HCO₃⁻ and SO₄²⁻ (see Section 4.2.1).

Indeed, the influence of sulfuric acid on the dissolution of carbonate could be demonstrated by the molar ratio Ca²⁺ + Mg²⁺ over HCO₃⁻ slightly greater than 0.5 (Figure 3a). It indicates that: (1) some Ca²⁺ + Mg²⁺ comes from the gypsum dissolution, but also (2) some carbonate dissolution could be induced by sulfuric acid. Therefore, because both sulfuric and carbonic acids are weathering actors in BC, the new weathering equation would be as follows [39]:



This equation is under alkaline conditions and it is pH-dependent process [120]. Also, when bicarbonate ions released will be exported downstream, a significant amount could be transformed to dissolved CO₂ if the pH of stream waters decreases downstream [121].

The influence of sulfuric acid on carbonate dissolution and the gypsum dissolution are both supported by the significant positive correlation between the alkalinity decrease and the relative sulfate content in the Baget stream water (Figure 3b). Nevertheless, during the low water period (Figure 7a,b and Figure 8a), the influence of sulfuric acid on carbonate dissolution is consistent with: (i) the increase of sulfate and the slightly lower pH values in the stream water and (ii) the opposite ratio Mg²⁺/Ca²⁺ pattern observed between HCO₃⁻ and SO₄²⁻ indicating an enhanced dolomite dissolution, which is less soluble than calcite. Moreover, the increase of carbonate dissolution by sulfuric acid during summer causes an undersaturation of stream waters regarding calcite (Figure 8b).

Finally, recent results [122] on spatial isotopic analysis of δ³⁴S_{SO₄} carried out on spring and stream waters during summer 2019 based on the lithology of their sub-catchments, give arguments for the major origin of sulfates in stream waters. The presence of sulfate released by pyrite oxidation was detected mainly in waters draining the black flysch (δ³⁴S_{SO₄} = -8.1‰) and the sulfate from gypsum dissolution in waters draining the evaporite clays (δ³⁴S_{SO₄} = 13.3‰). However, the δ³⁴S_{SO₄} isotopic

signature of the riverine sulfates ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = 11.3\text{‰}$) at the outlet of BC was close to the gypsum signature, showing that sulfate at BC outlet would be mainly supplied by gypsum dissolution [122], even if the contribution of sulfuric acid to carbonate dissolution is higher during the summer period.

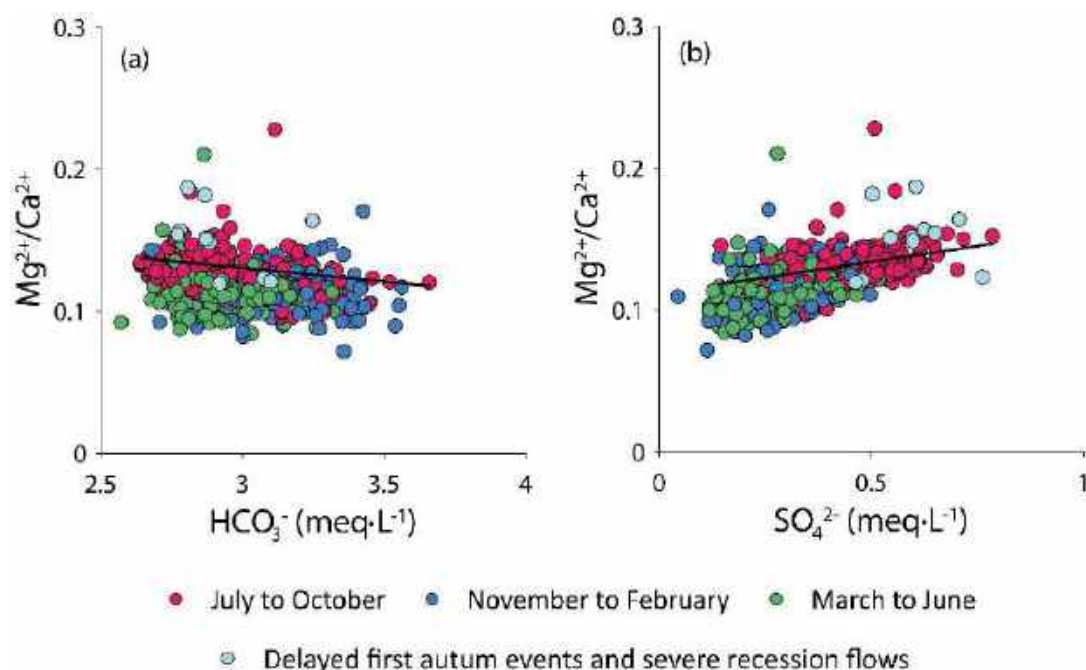


Figure 7. Relationship between the equivalent ratio of $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ and the concentration of: (a) HCO_3^- and (b) SO_4^{2-} in stream-water. Regression lines represent the equations for the summer period (red points); (a): $y = -0.02x + 0.19$, $R^2 = 0.08$ ($p \leq 0.001$; $n = 204$) and (b): $y = 0.04x + 0.11$, $R^2 = 0.12$ ($p \leq 0.001$; $n = 204$). The light blue circles represent flows less than $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and the first floods of the hydrological year that were delayed in the period between November and December.

Atmospheric deposition is also a potential source of sulfate. The $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in precipitation is unknown in BC but Puig et al. [123] reported values between $+3.3\text{‰}$ and $+0.2\text{‰}$ for Vallcebre (Pyrenees) with a potential atmospheric deposition regional background of 7.2‰ , and Probst A. and Fritz B. (unpublished data, 1994) reported values between $+5.2\text{‰}$ and $+1.8\text{‰}$ for the Strengbach catchment (Vosges). These data do not allow to discriminate the atmospheric contribution of sulfates for the BC stream waters. However, despite the BC remote position, Binet et al. [82] proposed that a non-negligible part of sulfate would be deposited as dry deposition, particularly by the early sixties. Indeed, some French unpolluted catchments also exhibit high sulfate concentrations [36]. These catchments, which are covered by coniferous forests, were probably also affected by enhanced sulfuric acid inputs due to atmospheric pollution, particularly captured as dry deposits, as already shown for example by Probst et al. [78] and Pierret et al. [124] for the coniferous Strengbach catchment in the Vosges Mountains (France).

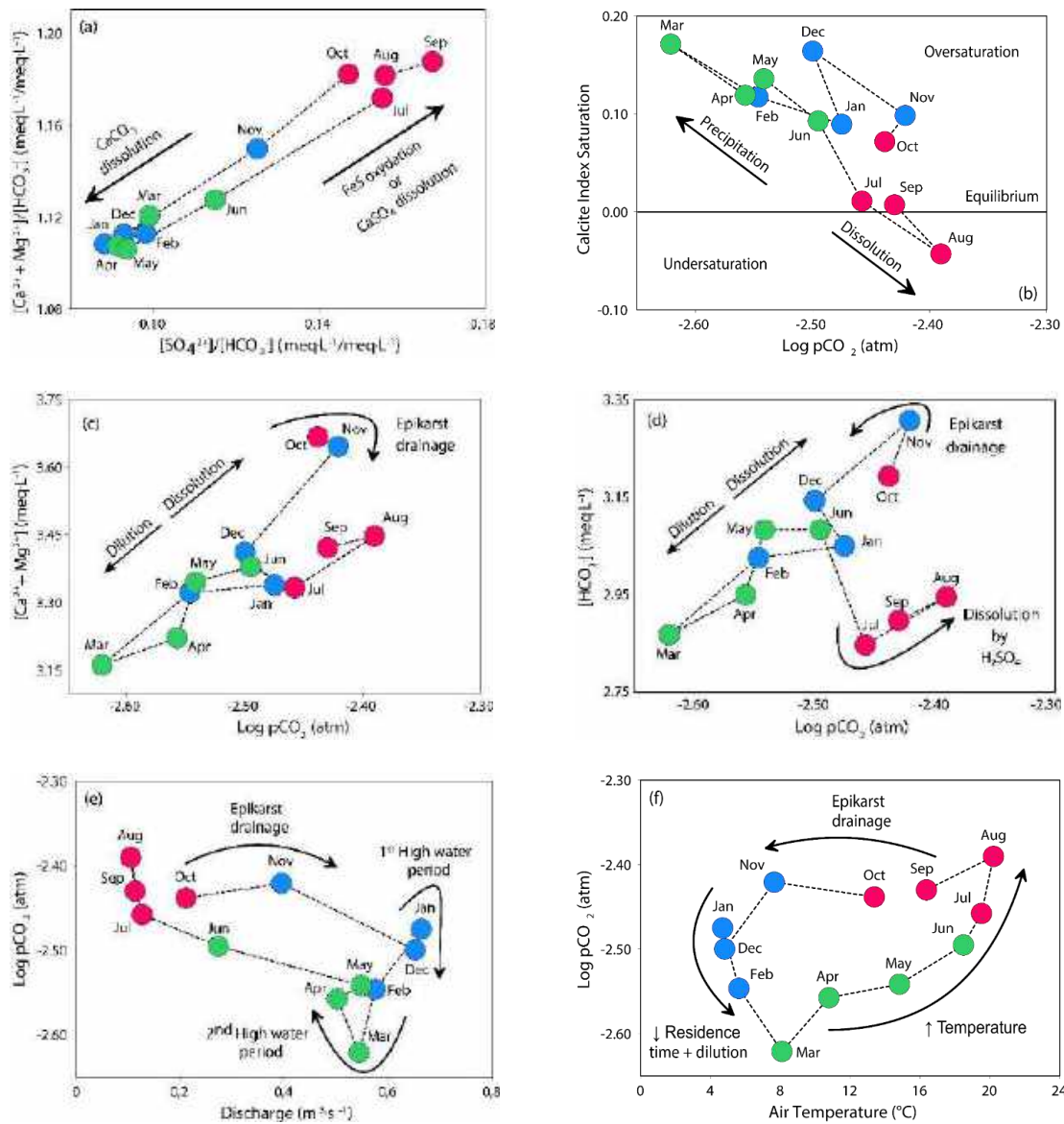


Figure 8. Relationships between interannual mean monthly values of different hydroclimatic and physico-chemical parameters in the Baget stream water for the period 1994–2006 plus 2016–2018: $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ ratio versus $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ratio (a), SI_c , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and HCO_3^- vs. pCO_2 (respectively (b), (c) and (d)), pCO_2 versus discharge (e) and air temperature (f). For more detail, see Table S6.

After a significant increase until the 1980s, like in other regions in the northern hemisphere [125], acid atmospheric deposition was reduced by half from 1980 to 2005, and has probably decreased at the Baget site like in other sites in France located in remote areas [126]. This might explain the general decreasing trend observed in stream water ($\text{SO}_4^{2-} (\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}) = -6 \times 10^{-6}(\text{date}) + 0.6; n = 763; p < 0.001$ from 1982 to 2018, Figure 4 and Table S3). This trend is very consistent (similar slope) with that observed in the Strengbach stream, which is strongly linked to the decreasing atmospheric sulfates input by precipitation [127].

Even if the atmospheric contribution to riverine sulfate in BC might be lower than the lithological contributions, the long-term influence on carbonate dissolution and CO₂ consumption, has been proved to be non-neglectable at least during the last decades (16%–25% of the total Ca²⁺ + Mg²⁺ concentration could have been due to an increase of carbonate dissolution by acid deposition [82]). In addition, sulfuric acid atmospheric deposition decreases during these last decades would have led to stream water Ca²⁺ + Mg²⁺ decrease contrary to what happens, indicating that other processes are involved such as indirect effect of temperature increase or land use change (see sub-Section 4.2).

In the BC, chloride mainly originates from rainfall because there is no anthropogenic activities (such as agriculture) which could supply chloride and there is no evaporitic formation containing halite or sylvite (Figure 1b) [36,128]. This is supported in the PCA (Figure 2b), where this conservative anion is opposed to pCO₂ and Cl⁻ concentration increasing when pCO₂ decreases during the rainy periods. The positive correlation between K⁺ and Cl⁻ (Figure 2a, Table S1), and their joined substantial increase during the rainy season in winter, argue for an atmospheric origin of the two elements, and possibly a soil contribution for K⁺ since it is a largely recycled element not used by vegetation during winter time (Figure 6d,f). Furthermore, Cl⁻ and NO₃⁻ increase in autumn with the first flood events at the beginning of the hydrological year. These high concentrations of Cl⁻ and NO₃⁻, with peaks in October and November, would be due to the onset of rainfall and the leaching of the fir–beech forest or epikarst (see Section 4.3, for NO₃⁻), respectively (Figure 6f) [36].

4.2. Role of Discharge, Temperature and Vegetation on Stream Water Composition and Trends

The hydrological cycle plays a major role in controlling the carbon dynamics in the karst critical zone [129]. The stream discharge, which shows the highest variability during the year, is a key factor in relation to mineral dissolution processes (Equation 4). Its primary control exerting over fluxes of dissolved elements has long been demonstrated [7,34,37,56,130,131].

However, due to dilution processes, discharge also contributes to concentration decrease. This is mainly due to the input of rainwater and surface runoff, which are less concentrated than groundwater flow [132–134]. This could be illustrated by the decrease in both pCO₂ and ions loads due to high discharge during winter and spring in BC (Figure 8c–e).

In addition, it was observed that the decrease in discharge would lead to an increase in Ca²⁺ and HCO₃⁻ in BC (Figure 6a,c,e). A similar effect was observed on the Houzhai catchment, southwestern China, where a decrease of rainfall between 2007 and 2013 led to an annual mean increase of dissolved element concentrations in stream water [53,129].

Moreover, in BC, during the low water flow period in summer, some tributaries dry out completely, causing particular areas to increase their relative contribution of dissolved elements to the

waterbody. Evidence of this process can be supported by the contrast between discharge and Mg^{2+} and SO_4^{2-} on factor 2 in PCA (Figure 2a) and the significant relative increase of SO_4^{2-} in summer (Figure 6e). As evoked before, the change in the relative contribution of water sources can explain the variation of around 10% in Mg^{2+} (coming from dolomitic lithology) and of around 20% in SO_4^{2-} (coming from pyritic lithology) in the piper diagram (Figure S1).

In addition to discharge, the temperature is another factor of similar importance, but with an opposite tendency (Figure 2 and 6a, Table S1). This antagonism related to the climate characteristics of the Pyrenees Mountains (high water flow with lower temperature in winter and early spring, and low water flow with higher temperature during summer and early autumn). It is also supported by the negative relationship between temperature and both Cl^- and K^+ (Figure 2), which are rainfall or vegetation dependent elements.

Indeed, temperature is an important catalytic agent in the dissolution reactions of minerals. However, carbonate dissolution was shown as an exception. The increase in temperature contributes to a decrease in the dissolution because the solubility of calcite increases when temperature decreases [12,98]. In BC, this is opposite to the observed long-term trend patterns of increasing temperature and $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ and HCO_3^- (Figure 4), indicating the influence of other key factors. Indeed, air temperature is considered as the main factor related to seasonal changes in soil pCO_2 as demonstrated by the nice anti-clockwise hysteresis observed in Figure 8f. In summer, low soil moisture could enhance the diffusion of biogenic CO_2 to the atmosphere and could also limit the growth rate of plants by decreasing their role in the soil [135]. Despite these processes, Zhao et al. [39] showed that the increase in temperature not only improves pCO_2 derived from root respiration, but also stimulates the decomposition of organic matter in the soil. Therefore, the increase in temperature would rise the generation of biogenic CO_2 , which can enhance the dissolution of carbonates. The factor 1 in PCA (Figure 2a) shows this influence, in which the temperature is resembled with SO_4^{2-} but also with Ca^{2+} and HCO_3^- . Additional evidence is shown with the positive relationship between $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ and HCO_3^- with pCO_2 (Figure 8c,d), denoting that a higher pCO_2 level in water promotes higher carbonate dissolution rates. Figure 8f also shows a net pCO_2 decrease from end-of-summer to winter, probably due to the increase in water flow level and to the decrease of temperature [136,137]. But outside the dilution effect during the high flow period, the lower content of bicarbonate could be attributed to the consumption of DIC by secondary formation of $CaCO_3$ and also to losses by CO_2 degassing into the atmosphere (inverse reaction of Equation 4). This hypothesis is supported by a higher SIc and a lower pCO_2 during high flow conditions (Figure 8b) [138]. The lowest pCO_2 values could be also related to a lower residence time during the spring period. After this period, stream water pCO_2 increases again

with temperature increase until August. Previous studies showed similar behavior at stream water BC: $p\text{CO}_2$ was $1 \times 10^{-1.9}$ atm in summer and $1 \times 10^{-2.6}$ atm in winter [83].

At the annual and inter-annual scale, it is difficult at this stage (more data in Ulloa-Cedamano PhD in progress) to provide complete evidence that the trends observed for Ca^{2+} and HCO_3^- are mostly related to climate change or land-use change (Figure 5). The observed significant increasing trends over time of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and HCO_3^- (Figure 4) could be explained by the temperature increase ($p < 0.01$) as described above and the discharge decrease ($p < 0.01$ from 1978 to 2006). However, surprisingly, under usual hydroclimatic conditions without extreme events, there is no relationship between $p\text{CO}_2$ level and $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and bicarbonates (Figure 5). The $p\text{CO}_2$ peaks observed in the early 1990s could be due to a side effect of the long-term pumping test of 1990 (Figures 4 and 5). At this period, the decrease of the discharge corresponds to a pH decrease. This could be interpreted as: (1) a decrease of the relative contribution of waters draining carbonates and (2) a relative increase of the contribution of waters draining lithological formations containing pyrites. This pH decreases of the water would have caused the transformation of bicarbonate ions into dissolved CO_2 (Equation 19). In fact, Mangin [79] has shown that a very severe low water flow conditions can impact the hydrological functioning of a karst system for a long period (at least 5 years in the case of Baget).

At the seasonal scale, most of stream waters in BC had SIc above 0 (Figure 8b), indicating that Equation 4 would occur in the opposite direction in response to calcite oversaturation, allowing calcite precipitation and CO_2 degassing to the atmosphere. Indeed, it has been shown by several studies [38,53,139] based on a theoretical diffusion model of CO_2 fluxes between river waters and atmosphere, that CO_2 evasion is important in the riverine carbon cycle. Conversely, August is the only month showing an undersaturation with regard to calcite and holding the highest $p\text{CO}_2$. In fact, the $p\text{CO}_2$ increase leads to the increase in calcite dissolution needed to reach the equilibrium.

Additionally, $p\text{CO}_2$ of stream water in winter and spring tends towards low values but remaining always greater than the atmospheric $p\text{CO}_2$ ($>1 \times 10^{-3.5}$ atm). This shows that the direct atmospheric CO_2 contribution to DIC can be ignored in BC. At the same time, this could be a clue showing that groundwater stored near the surface in the epikarst could be in relation to a gas phase permanently enriched with the soil $p\text{CO}_2$ [28]. Therefore, the role of epikarst on the dynamics of carbonate dissolution is important to consider.

4.3. Respective Control of Karst and Epikarst on Stream Water Chemical Composition and Trends

The epikarst drives rainwater into a network of drainage pathways [140,141]. During the rainy season, a part of rainwater which recharges the karst aquifer is partly stored in the epikarst causing

three different processes: (i) evaporation processes of a large fraction (with concentration of dissolved salts), (ii) slow infiltration through the fine cracks and pores, and (iii) delayed infiltration during the heavy rains recharging the epikarst (“piston effect”) [28,142,143]. These processes can be observed directly and indirectly in BC. For example, all dissolved elements, even SO_4^{2-} , would be concentrated in the epikarst during summer, a period of intense mineralization in the soils. Later, all these major elements subjected to a delayed infiltration by storage near the surface, are released with the first heavy rainfalls in autumn, in particular NO_3^- (Figure 6f and Figure 8c,d). This “piston effect” may be displayed by the positive correlation between dissolved elements coming from the dissolution of carbonates, mainly calcite (Ca^{2+} and HCO_3^-) and those coming from rainwater or vegetation interface recycling (Cl^- and K^+) (Figure 2, Table S1).

The decrease of sulfate concentrations observed in autumn with the inputs of the first rainfalls, illustrate the contribution of water draining lithological areas less concentrated in sulfate (see November position on Figure 8a). Subsequently, since the pre-stored water in the epikarst has been released in winter, the ions exhibiting the greatest increase are those mainly originating from rainfall (i.e., Cl^-), or less recycled by the vegetation due to the dormant period (i.e., K^+) (Figure 6f,d, respectively). Lastly, during the spring, part of rainwater incoming will be used to recharge the epikarst [79] and then, during summer, the epikarst water is progressively mineralized.

The epikarst also appears as a reservoir with higher pCO_2 values than those measured in the surrounding soils and caves, due to an active exchange between the sub-surface flow and deep flow [53], and to a CO_2 accumulation effect [47,144]. Therefore, during the temperature conditions in summer, carbonate dissolution is enhanced by high concentrations of soil CO_2 . Then, Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations increase in epikarst aquifers. Afterwards, large amounts of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and HCO_3^- can be released during the epikarst drainage in autumn (Figure 8b,c, respectively). Also, the higher exchange between epikarst zone and the atmosphere can be evaluated by the pCO_2 decrease and the calcite oversaturation ($\text{SIc} > 0$) during the epikarst drainage (Figure 8b).

Lastly, the rise in ion concentrations observed in stream water during autumn with the first stormflow events occurring after the strong summer evaporation period, is supposed to come from soil horizons and epikarst drainage. This “flushing effect” was evidenced by Walling and Foster [145] and later on by several authors on catchment draining various lithologies and under various climate conditions: on silicate basins such as the Mont-Lozère, the Strengbach and Ringelbach [72,111], the silicate-rich Chari–Logone River catchment in Chad [146], the Vantaa River boreal catchment in southern Finland [147], the Heidingzi agricultural catchment in China [137], and also on calcareous basins such as the Oka River forested catchment in Spain [148], the Middle Bussento Karst System in Italy [149], and the Chenqi agricultural karstic catchment [150].

5. Conclusions

This study investigated the response of a small, remote, and forested karst catchment to the impact of inter-annual and seasonal changes on stream water hydrochemistry using a 40-year period survey, through instantaneous, monthly, and annual data series.

Over the long-term, the significant rising trends in $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and bicarbonate concentrations could be related to the global warming as shown by the air temperature increase, which enhanced the biogenic activity and then the carbonate dissolution. Whereas discharge and pCO_2 trends are not significant, except for discharge during the period 1978–2006 (decreasing trend). In contrast, a decreasing trend was observed for sulfates, which might be related to atmospheric deposition decrease over the last decades. Indeed, in the context of global warming and hydroclimatic fluctuations, the increasing trends of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and bicarbonates could be a consequence of the buffering effect of carbonate dissolution on the global increasing trends of atmospheric CO_2 , and then on short time scales, an important CO_2 sink.

The seasonal patterns allowed to decipher the origin and the export dynamics of major ions in the BC: (i) a major lithological origin for the main base cations (Ca^{2+} and Mg^{2+}) and anions (bicarbonates and sulfates) from carbonates and/or sulfate mineral dissolution; (ii) a major atmospheric origin for chloride and potassium, and (iii) a biological origin for nitrates. Besides, calcite undersaturation and carbonate dissolution increase were observed during the warm climatic conditions and low flow period, in relation with the biogenic CO_2 production.

Outside the classical controls of water–rock interactions (depending on water residence time), dilution effect (by precipitation input), and concentrating effect (by evapotranspiration output), the water discharge regime induces a variable importance of water source contribution from the different lithologies. This is illustrated by the increased sulfate to bicarbonate ratio up to two-times higher during low water flow period. Moreover, the role of the epikarst contribution was highlighted, and particularly illustrated by the first heavy rains in autumn, which cause by “piston effect” and “flushing effect”, the release of large amounts of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and bicarbonates previously stored in the epikarst solutions.

Such long-term studies of the critical zone must be promoted since they have proven to be efficient in identifying: water and element sources and trends, weathering and biogeochemical processes, at various time scales, and the key controlling parameters. In a period of contrasting regional climate patterns, such critical zone survey provides robust validation data for the development of predictive models.

Supplementary Materials:

The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4441/12/5/1227/s1>, Figure S1: Piper ternary diagram for major ion concentrations in Baget stream waters for the period from 1994 to 2006 and 2016 to 2018, Table S1: Principal Component Analysis (PCA). Contribution of the main physico-chemical parameters and discharge to the four first PCA factors (in %, N = 592). In bold the percentages greater than 10. The signs (+) or (−) indicate positive and negative correlation, respectively, Table S2: Eigenvalues relative to the 10 main axis of the PCA (N = 594), Table S3: Regression coefficients (a and b) for the linear trends ($Y = aX + b$) for the main hydrochemical parameters over the periods 1978–2018 (all elements, except sulfates, 1982–2018) and 1978–2006 (all elements, except sulfates, 1994–2018). *p*-value: significance level, R^2 : Pearson correlation coefficient, N: number of observations (in the calculations, X was expressed in days from 01-01-1900), Table S4: Change-points (according to Buishand tests), statistical trend test (Mann Kendall trend tests and linear regression test for instantaneous, mean monthly and mean annual values) as well as on 5-year annual moving average, for the main physico-chemical parameters over the considered study periods. *p*-values were lower than 0.01, except when *p*-values were mentioned. The sign (+) and (−) indicated a positive or negative trend, respectively, Table S5: Mean annual values of the physico-chemical parameter characteristics of the Baget stream water for the period 1978-2018. The units are $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (Q, discharge), °C (T° , air temperature), $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Cond, conductivity), $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ (major elements), $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (TDS), and atm (pCO_2). The mean concentrations are discharge-weighted. Sic is the calcite saturation index. Each hydrological year (H.Y.) starts on 1 October and ends on the next 30 September. Table S6: Mean interannual monthly values of the physico-chemical parameter characteristics of the Baget stream water for the period 1994–2006 plus 2016–2018. The units are $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (Q, discharge), °C (T° , air temperature), $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Cond, conductivity), $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ (major elements), $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (TDS), and atm (pCO_2). The mean concentrations are discharge-weighted. Sic is the calcite saturation index. N is the number of samples for each month.

Author Contributions:

Conceptualization, F.U.-C., A.P., and J.-L.P.; methodology, F.U.-C., A.P., and J.-L.P.; validation, F.U.-C., A.P., and J.-L.P.; formal analysis, F.U.-C.; investigation, F.U.-C., A.P., and J.-L.P.; resources, F. U.-C., T.C., V.P.-S., and C.P.; data curation, F.U.-C.; writing—original draft preparation, F.U.-C.; writing—review and editing, A.P., J.-L.P., S.B (Stéphane Binet), M.B., and S.B. (Sandra Béranger); visualization, F.U.-C.; supervision, A.P. and J.-L.P.; project administration, A.P. and J.-L.P.; funding acquisition, A.P. and J.-L.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding:

This research was funded by the CNRS INSU-INEE.

Acknowledgments:

The authors specially thank the support from CNRS INEE and INSU, SNO KARST, OZCAR, and Zone Atelier Pyrénées-Garonne (LTSER ZA PYGAR). The data of this work were gathered and partly monitored within the framework of the French KARST Observatory Network SNO KARST (www.sokarst.org) initiative of the INSU/CNRS, which aims to strengthen knowledge-sharing and to promote cross-disciplinary research on karst systems. The SNO Karst is also included in the French Research Infrastructure OZCAR, the French network of Critical Zone Observatories. The EcoLab analytical platforms, PAPC (F. Julien, D. Lambrigot, and W. Amblas) and the chemical lab service from the GET (C. Causserand and P. Besson) contribute to the analytical work during the more recent years. F. Ulloa-Cedamano's PhD was supported by a fellowship from the French Ministry of Higher Education, Research and Innovation. Special thanks go to those who helped at a given period in the field for data collection or analytical work: a particular thought goes to Alain Mangin to whom this work is dedicated.

Conflicts of Interest:

The authors declare no conflict of interest.

References

1. Robertson, G.P.; Paul, E.A.; Harwood, R.R. Greenhouse Gases in Intensive Agriculture: Contributions of Individual Gases to the Radiative Forcing of the Atmosphere. *Science* **2000**, *289*, 1922–1926.
2. Guo, J.; Zhou, C. Greenhouse gas emissions and mitigation measures in Chinese agroecosystems. *Agric. For. Meteorol.* **2007**, *142*, 270–277.
3. Liu, Y.; Wan, K.; Tao, Y.; Li, Z.; Zhang, G.; Li, S.; Chen, F. Carbon Dioxide Flux from Rice Paddy Soils in Central China: Effects of Intermittent Flooding and Draining Cycles. *PLoS ONE* **2013**, *8*, e56562.
4. Meybeck, M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Am. J. Sci.* **1987**, *287*, 401–428.
5. Gaillardet, J.; Dupre, B.; Louvat, P.; Allegre, C.J. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* **1999**, *159*, 3–30.
6. Ludwig, W.; Probst, J.-L. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Glob. Biogeochem. Cycles* **1996**, *10*, 23–41.
7. Amiotte-Suchet, P.; Probst, J.-L.; Ludwig, W. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Glob. Biogeochem. Cycles* **2003**, *17*, doi:10.1029/2002GB001891.
8. Ford, D.; Williams, P. *Karst Hydrogeology and Geomorphology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2007; pp. 562.
9. Chen, Z.; Auler, A.S.; Bakalowicz, M.; Drew, D.; Griger, F.; Hartmann, J.; Jiang, G.; Moosdorf, N.; Richts, A.; Stevanovic, Z.; et al. The World Karst Aquifer Mapping project: concept, mapping procedure and map of Europe. *Hydrogeol. J.* **2017**, *25*, 771–785.
10. Meybeck, M. 5.08—Global Occurrence of Major Elements in Rivers. In *Treatise on Geochemistry*; Holland, H.D., Turekian, K.K., Eds.; Elsevier: Pergamon, New York, 2003; Volume 5, pp. 207–223.

11. Curl, R.L. Carbon Shifted but Not Sequestered. *Science* **2012**, *335*, 655.
12. Cao, J.; Yuan, D.; Groves, C.; Huang, F.; Yang, H.; Lu, Q. Carbon Fluxes and Sinks: The Consumption of Atmospheric and Soil CO₂ by Carbonate Rock Dissolution. *Acta Geol. Sinica Engl. Ed.* **2012**, *86*, 963–972.
13. Blum, J.D.; Gazis, C.A.; Jacobson, A.D.; Page Chamberlain, C. Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline Series. *Geology* **1998**, *26*, 411–414.
14. Jacobson, A.D.; Blum, J.D.; Walter, L.M. Reconciling the elemental and Sr isotope composition of Himalayan weathering fluxes: insights from the carbonate geochemistry of stream waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66*, 3417–3429.
15. Gombert, P. Role of karstic dissolution in global carbon cycle. *Glob. Planet. Change* **2002**, *33*, 177–184.
16. Liu, Z.; Dreybrodt, W.; Liu, H. Atmospheric CO₂ sink: Silicate weathering or carbonate weathering? *Appl. Geochem.* **2011**, *26*, S292–S294.
17. Liu, Z.; Macpherson, G.L.; Groves, C.; Martin, J.B.; Yuan, D.; Zeng, S. Large and active CO₂ uptake by coupled carbonate weathering. *Earth Sci. Rev.* **2018**, *182*, 42–49.
18. Messerli, B.; Viviroli, D.; Weingartner, R. Mountains of the world: vulnerable water towers for the 21st century. *Ambio* **2004**, *13*, 29–34.
19. IPCC. *Climate Change 2007 Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Core writing team, Pachauri, P.K., Reisinger, A., Eds.; IPCC: Geneva, Switzerland, 2007.
20. IPCC. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Core Writing Team, Pachauri, R.K., Meyer, L.A., Eds.; IPCC: Geneva, Switzerland, 2014.
21. Viviroli, D.; Archer, D.R.; Buytaert, W.; Fowler, H.J.; Greenwood, G.B.; Hamlet, A.F.; Huang, Y.; Koboltschnig, G.; Litaor, M.I.; López-Moreno, J.I.; et al. Climate change and mountain water resources: Overview and recommendations for research, management and policy. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2011**, *15*, 471–504.
22. Beniston, M.; Stoffel, M. Assessing the impacts of climatic change on mountain water resources. *Sci. Total Environ.* **2014**, *493*, 1129–1137.
23. Morán-Tejeda, E.; Ceballos-Barbancho, A.; Llorente-Pinto, J.M. Hydrological response of Mediterranean headwaters to climate oscillations and land-cover changes: The mountains of Duero River basin (Central Spain). *Glob. Planet. Change* **2010**, *72*, 39–49.
24. López-Moreno, J.I.; Zabalza, J.; Vicente-Serrano, S.M.; Revuelto, J.; Gilaberte, M.; Azorin-Molina, C.; Morán-Tejeda, E.; García-Ruiza, J.M.; Taguac, C. Impact of climate and land use change on water availability and reservoir management: Scenarios in the Upper Aragón River, Spanish Pyrenees. *Sci. Total Environ.* **2014**, *493*, 1222–1231.
25. López-Moreno, J.I.; Beniston, M.; García-Ruiz, J.M. Environmental change and water management in the Pyrenees: Facts and future perspectives for Mediterranean mountains. *Glob. Planet. Change* **2008**, *61*, 300–312.
26. Szczypta, C.; Gascoïn, S.; Houet, T.; Hagolle, O.; Dejoux, J.F.; Vigneau, C.; Fanise, P. Impact of climate and land cover changes on snow cover in a small Pyrenean catchment. *J. Hydrol.* **2015**, *521*, 84–99.
27. Mokadem, N.; Hamed, Y.; Hfaïd, M.; Dhia, H.B. Hydrogeochemical and isotope evidence of groundwater evolution in El Guettar Oasis area, Southwest Tunisia. *Carbonates Evaporites* **2015**, *30*, 417–437.

28. Bakalowicz, M. Epikarst. In *Encyclopedia of Caves (Second Edition)*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2012, pp. 284–288, doi:10.1016/B978-0-12-383832-2.00038-4.
29. Bakalowicz, M. Karst groundwater: A challenge for new resources. *Hydrogeol. J.* **2005**, *13*, 148–160.
30. Bakalowicz, M. *The Epikarst, the Skin of Karst*. Karst Waters Institute Special Publication 9: Charles Town, WV, USA, 2003, pp. 16–22.
31. Daher, W.; Pistre, S.; Kneppers, A.; Bakalowicz, M.; Najem, W. Karst and artificial recharge: Theoretical and practical problems. A preliminary approach to artificial recharge assessment. *J. Hydrol.* **2011**, *408*, 189–202.
32. Raymond, P.A.; Oh, N.-H.; Turner, R.E.; Broussard, W. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature* **2008**, *451*, 449.
33. Jeannin, P.-Y.; Hessenauer, M.; Malard, A.; Chapuis, V. Impact of global change on karst groundwater mineralization in the Jura Mountains. *Sci. Total Environ.* **2016**, *541*, 1208–1221.
34. Calmels, D.; Gaillardet, J.; François, L. Sensitivity of carbonate weathering to soil CO₂ production by biological activity along a temperate climate transect. *Chem. Geol.* **2014**, *390*, 74–86.
35. Romero-Mujalli, G.; Hartmann, J.; Börker, J.; Gaillardet, J.; Calmels, D. Ecosystem controlled soil-rock pCO₂ and carbonate weathering—Constraints by temperature and soil water content. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2018**, *769*, 71–84.
36. Meybeck, M. Composition chimique des ruisseaux non pollués en France. Chemical composition of headwater streams in France. *Sci. Géol. Bull.* **1986**, *39*, 3–77.
37. Amiotte-Suchet, P.; Probst, J.-L. Modelling of atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering of rocks: Application to the Garonne, Congo and Amazon basins. *Chem. Geol.* **1993**, *107*, 205–210.
38. Wang, F.S.; Wang, Y.; Zhang, J.; Xu, H.; Wei, X. Human impact on the historical change of CO₂ degassing flux in River Changjiang. *Geochem. Trans.* **2007**, *8*, 1–10.
39. Zhao, R.; Liu, Z.; Huang, H.; Dong, L. Difference in the relationship between soil CO₂ concentration and the karst-related carbon cycle under different land use types in southwest China. *Carbonates Evaporites* **2019**, *34*, 1569–1581.
40. Hartmann, J.; Jansen, N.; Dürr, H.H.; Kempe, S.; Köhler, P. Global CO₂-consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Glob. Planet. Change* **2009**, *69*, 185–194.
41. Zhong, J.; Li, S.L.; Tao, F.; Yue, F.; Liu, C.Q. Sensitivity of chemical weathering and dissolved carbon dynamics to hydrological conditions in a typical karst river. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–9.
42. Clow, D.W.; Mast, M.A. Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: Implications for CO₂ consumption by mineral weathering. *Chem. Geol.* **2010**, *269*, 40–51.
43. Drever, J.I. *The Geochemistry of Natural Waters, Surface and Groundwater Environments*, 3rd ed.; Prentice-Hal: Upper Saddle River, NJ, USA, 1997.
44. Parkhurst, D.L.; Appelo, C.A.J. *User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*; Geological Survey: Denver, CO, USA, 1999.
45. Zeebe, R.; Wolf-Gladrow, D. *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*, 1st ed.; Elsevier Oceanography Series: Amsterdam, The Netherlands, 2001.
46. Troester, J.W.; White, W.B. Seasonal Fluctuations in the Carbon Dioxide Partial Pressure in a Cave Atmosphere. *Water Resources Research* **1984**, *20*, 153–156, doi:10.1029/WR020i001p00153.
47. Peyraube, N.; Lastennet, R.; Denis, A. Geochemical evolution of groundwater in the unsaturated zone of a karstic massif, using the PCO₂–SiC relationship. *J. Hydrol.* **2012**, *430–431*, 13–24.

48. White, W.B. Carbon fluxes in Karst aquifers: Sources, sinks, and the effect of storm flow. *Acta Carsol.* **2013**, *42*, 177–186.
49. Probst, J.-L. Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années. *Sci. Géol. Mem.* **1992**, *94*, 3–164.
50. Gaillardet, J.; Calmels, D.; Romero-Mujalli, G.; Zakharova, E.; Hartmann, J. Global climate control on carbonate weathering intensity. *Chem. Geol.* **2019**, *527*, 118762, doi:10.1016/j.chemgeo.2018.05.009.
51. Reynolds, C.C.; Escobedo, F.J.; Clerici, N.; Zea-Camaño, J. Does “greening” of neotropical cities considerably mitigate carbon dioxide emissions? The case of Medellín, Colombia. *Sustainability* **2017**, *9*, 785.
52. Rasse, D.P.; François, L.; Aubinet, M.; Kowalski, A.S.; Vande Walle, I.; Laitat, E.; Gérard, J.-C. Modelling short-term CO₂ fluxes and long-term tree growth in temperate forests with ASPECTS. *Ecol. Modell.* **2001**, *141*, 35–52.
53. Li, S.-L.; Liu, C.-Q.; Li, J.; Lang, Y.-C.; Ding, H.; Li, L. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints. *Chem. Geol.* **2010**, *277*, 301–309.
54. Ek, C.; Godissart, J. Carbon dioxide in cave air and soil air in some karstic areas of Belgium. A prospective view. *Geol. Belgica* **2014**, *17*, 102–106.
55. Raymond, P.A.; Cole, J.J. Increase in the Export of Alkalinity from North America's Largest River. *Science* **2003**, *301*, 88–91.
56. Yan, J.; Wang, Y.P.; Zhou, G.; Li, S.; Yu, G.; Li, K. Carbon uptake by karsts in the Houzhai Basin, southwest China. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* **2011**, *116*, doi:10.1029/2011JG001686.
57. Stets, E.G.; Kelly, V.J.; Crawford, C.G. Long-term trends in alkalinity in large rivers of the conterminous US in relation to acidification, agriculture, and hydrologic modification. *Sci. Total Environ.* **2014**, *488–489*, 280–289.
58. Lespinas, F.; Ludwig, W.; Heussner, S. Impact of recent climate change on the hydrology of coastal Mediterranean rivers in Southern France. *Clim. Change* **2010**, *99*, 425–456.
59. García-Ruiz, J.M.; López-Moreno, J.I.; Vicente-Serrano, S.M.; Lasanta-Martínez, T.; Beguería, S. Mediterranean water resources in a global change scenario. *Earth Sci. Rev.* **2011**, *105*, 121–139.
60. López-Moreno, J.I.; Vicente-Serrano, S.M.; Moran-Tejeda, E.; Zabalza, J.; Lorenzo-Lacruz, J.; García-Ruiz, J.M. Impact of climate evolution and land use changes on water yield in the Ebro basin. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2011**, *15*, 311–322.
61. Brunetti, M.; Buffoni, L.; Mangianti, F.; Maugeri, M.; Nanni, T. Temperature, precipitation and extreme events during the last century in Italy. *Glob. Planet. Change* **2004**, *40*, 141–149.
62. Alpert, P.; Krichak, S.O.; Shafir, H.; Haim, D.; Osetinsky, I. Climatic trends to extremes employing regional modeling and statistical interpretation over the E. Mediterranean. *Glob. Planet. Change* **2008**, *63*, 163–170.
63. Ashofteh, P.S.; Bozorg Haddad, O.; Mariño, M.A. Scenario Assessment of Streamflow Simulation and its Transition Probability in Future Periods Under Climate Change. *Water Resour. Manag.* **2013**, *27*, 255–274.
64. Rabbinge, R.; Van Diepen, C.A. Changes in agriculture and land use in Europe. *Eur. J. Agron.* **2000**, *13*, 85–99.
65. García-Ruiz, J.M.; Lana-Renault, N. Hydrological and erosive consequences of farmland abandonment in Europe, with special reference to the Mediterranean region—A review. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2011**, *140*, 317–338.

66. Semhi, K.; Amiotte-Suchet, P.; Clauer, N.; Probst, J.-L. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin. *Appl. Geochem.* **2000**, *15*, 865–878.
67. Perrin, A.S.; Probst, A.; Probst, J.-L. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, *72*, 3105–3123.
68. Brunet, F.; Potot, C.; Probst, A.; Probst, J.L. Stable Carbon isotope evidence for nitrogenous fertilizer impact on carbonate weathering in a small agricultural watershed. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2011**, *25*, 2682–2690.
69. Probst, A.; Dambrine, E.; Viville, D.; Fritz, B. Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges Massif, France). *J. Hydrol.* **1990**, *116*, 101–124.
70. Li, S.-L.; Calmels, D.; Han, G.; Gaillardet, J.; Liu, C.Q. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: Examples from Southwest China. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**, *270*, 189–199.
71. Ding, H.; Lang, Y.C.; Liu, C.Q.; Liu, T.Z. Chemical characteristics and $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ of acid rain: Anthropogenic sulfate deposition and its impacts on CO₂ consumption in the rural karst area of southwest China. *Geochem. J.* **2013**, *47*, 625–638.
72. Probst, A.; Ambroise, B. Disturbance and resilience of a granitic critical zone submitted to acid atmospheric influence (the Ringelbach catchment, Vosges Mountains, France): Lessons from a hydrogeochemical survey in the nineties. *J. Hydrol.* **2019**, *569*, 77–92.
73. Fonyuy, E.W.; Atekwana, E.A. Effects of acid mine drainage on dissolved inorganic carbon and stable carbon isotopes in receiving streams. *Appl. Geochem.* **2008**, *23*, 743–764.
74. Ali, H.N.; Atekwana, E.A. The effect of sulfuric acid neutralization on carbonate and stable carbon isotope evolution of shallow groundwater. *Chem. Geol.* **2011**, *284*, 217–228.
75. Spence, J.; Telmer, K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}\ \text{SO}_4$ in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69*, 5441–5458.
76. Calmels, D.; Gaillardet, J.; Brenot, A.; France-Lanord, C. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology* **2007**, *35*, 1003–1006.
77. Lindberg, S.E.; Garten, C.T. Sources of sulphur in forest canopy throughfall. *Nature* **1988**, *336*, 148–151.
78. Probst, A.; Viville, D.; Fritz, B.; Ambroise, B.; Dambrine, E. Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition: The Strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water Air Soil Pollut.* **1992**, *62*, 337–347.
79. Mangin, A. Contribution à l'étude Hydrodynamique des Aquifères Karstiques. Ph.D. Thesis, Université de Dijon, Dijon, France, 1974, published in *Ann. Spéléo.*, 1974 29: 283-332; 1974 29: 495-601; 1975 30: 21-124.
80. Labat, D.; Masbou, J.; Beaulieu, E.; Mangin, A. Scaling behavior of the fluctuations in stream flow at the outlet of karstic watersheds, France. *J. Hydrol.* **2011**, *410*, 162–168.
81. Sivelle, V.; Labat, D.; Mazzilli, N.; Massei, N.; Jourde, H. Dynamics of the Flow Exchanges between Matrix and Conduits in Karstified Watersheds at Multiple Temporal Scales. *Water* **2019**, *11*, 569.
82. Binet, S.; Probst, J.L.; Batiot, C.; Seidel, J.L.; Emblanch, C.; Peyraube, N.; Charlier, J.B.; Bakalowicz, M.; Probst, A. Global warming and acid atmospheric deposition impacts on carbonate dissolution and CO₂ fluxes in French karst hydrosystems: Evidence from hydrochemical monitoring in recent decades. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2020**, *270*, 184–200.

83. Bakalowicz, M. Contribution de la Géochimie des Eaux a la Connaissance de L'aquifère Karstique et de la Karstification. Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1979.
84. Mangin, A. Le système karstique du Baget (Ariège). *Ann. Spéléol.* **1970**, *25*, 560–580.
85. Debroas, E. Géologie du bassin versant du Baget (zone nord-pyrénéenne, Ariège, France): Nouvelles observations et conséquences. *Assoc. Strata* **2009**, *46*, 1–93.
86. Info Terre: Téléchargement des Cartes Géologiques. Available online: <http://infoterre.brgm.fr/page/telechargement-cartes-geologiques> (accessed on 3 March 2020).
87. Padilla, A.; Pulido-Bosch, A.; Mangin, A. Relative Importance of Baseflow and Quickflow from Hydrographs of Karst Spring. *Groundwater* **1944**, *32*, 267–277.
88. Johannet, A.; Vayssade, B.; Bertin, D. Neural Networks: From Black Box towards Transparent Box - Application to Evapotranspiration Modelling. *Int. J. Comput. Intell.* **2008**, *4*, 163–170.
89. Joly, D. Variation spatiale des facteurs qui expliquent le volume des précipitations en France ; analyse à échelle locale. In *Journées de Climatologie de la Commission "Climat et Société" du CNFG, Climat et Eau*; Lyon, France, 2011; p. 16. Available online: hal.archives-ouvertes.fr/hal-00941124.
90. Douguédroit, A.; de Saintignon, M.-F. Les gradients de températures et de précipitations en montagne. *Revue Géograph. Alpine* **1984**, *72*, 225–240.
91. Labat, D.; Ababou, R.; Mangin, A. Rainfall–runoff relations for karstic springs. Part I: Convolution and spectral analyses. *J. Hydrol.* **2000**, *238*, 123–148.
92. Jourde, H.; Massei, N.; Mazzilli, N.; Binet, S.; Batiot-Guilhe, C.; Labat, D.; Steinmann, M.; Bailly-Comte, V.; Seidel, J.L.; Arfib, B.; et al. SNO KARST: A french network of observatories for the multidisciplinary study of critical zone processes in karst watersheds and aquifers. *Vadose Zone J.* **2018**, *17*, 1–18. doi:10.2136/vzj2018.04.0094
93. Gaillardet, J.; Braud, I.; Hankard, F.; Anquetin, S.; Bour, O.; Dorfliger, N.; de Dreuzy, J.R.; Galle, S.; Galy, C.; Gogo, S.; et al. OZCAR: The French network of critical zone observatories. *Vadose Zone J.* **2018**, *17*, 1–24.
94. Parr, T.W.; Ferretti, M.; Simpson, I.C.; Forsius, M.; Kovács-Láng, E. Towards A Long-Term Integrated Monitoring Programme In Europe: Network Design in Theory and Practice. *Environ. Monit. Assess* **2002**, *78*, 253–290.
95. Müller, F.; Baessler, C.; Schubert, H.; Klotz S. (Eds.). *Long-Term Ecological Research. Between Theory and Application*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2010.
96. ADES—Eau France: Point d'eau BSS002MAYC (10734X0010/HY) BAGET. Available online: <https://ades.eaufrance.fr/Fiche/PtEau?Code=10734X0010/HY> (accessed on 3 March 2020).
97. Clark, I.D.; Fritz, P. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*; Lewis Publishers: New York, NY, USA, 1997.
98. Plummer, L.; Busenberg, E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 1011–1040.
99. Davies, C.W. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. *J. Chem. Soc.* **1938**, 2093–2098, doi:10.1039/JR9380002093.
100. Buishand, T.A. Some methods for testing the homogeneity of rainfall records. *J. Hydrol.* **1982**, *58*, 11–27.
101. Buishand, T.A. Tests for detecting a shift in the mean of hydrological time series. *J. Hydrol.* **1984**, *73*, 51–69.

102. Piper, A.M. A graphic procedure in geochemical interpretation of water analyses. *Trans. Am. Geophys. Union* **1944**, 25, 914–923.
103. Hamilton. ggtern: An Extension to 'ggplot2', for the Creation of Ternary Diagrams. R Package Version 2.2.2. 2018. Available online: <https://CRAN.R-project.org/package=ggtern> (accessed on 3 March 2020).
104. Petelet, E.; Luck, J.-M.; Ben Othman, D.; Negrel, P.; Aquilina, L. Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: The Hérault, southern France: 1. Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major, and trace elements. *Chem. Geol.* **1998**, 150, 63–83.
105. Donnini, M.; Frondini, F.; Probst, J.-L.; Probst, A.; Cardellini, C.; Marchesini, I.; Guzzetti, F. Chemical weathering and consumption of atmospheric carbon dioxide in the Alpine region. *Glob. Planet. Change* **2016**, 136, 65–81.
106. El Najjar, P.; Kassouf, A.; Probst, A.; Probst, J.-L.; Ouaini, N.; Daou, C.; El Azzi, D. High-frequency monitoring of surface water quality at the outlet of the Ibrahim River (Lebanon): A multivariate assessment. *Ecol. Indic.* **2019**, 104, 13–23.
107. Sarazin, G.; Ciabrini, J.P. Water Geochemistry of Three Mountain Streams from Carbonate Watersheds in the Southern French Alps. *Aquatic Geochem.* **1997**, 3, 233–265.
108. Laffitte P. *Traite D'informatique Géologique*; Masson: Paris, France, 1972; 624 p.
109. Kaiser, H.F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika* **1958**, 23, 187–200.
110. Nicholson, R.V.; Gillham, R.W.; Reardon, E.J. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1988**, 52, 1077–1085.
111. Probst, A.; Lelong, F.; Viville, D.; Durand, P.; Ambroise, B.; Fritz, B. Comparative Hydrochemical Behaviour and Element Budgets of the Aubure (Vosges Massif) and Mont-Lozère (Southern Massif Central) Norway Spruce Forested Catchments. In *Atmospheric Deposition Effects in the French Mountains*; Landmann, G., Bonneau, M., Kaennel, M., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1995; pp. 203–225.
112. Kayser, N.; Probst, J.-L.; Cadet, D.; Tardy, Y. Propagation des ondes de sécheresse et d'humidité à travers le monde. *Comptes Rendus de l'Academie des Sci. Ser. IIA—Earth and Planet. Sci.* **1990**, 310, 757–763.
113. Mangin, A. Transfer function approach for artificial tracer test interpretation in karstic systems. *J. Hydrol.* **2015**, 529, 866–871.
114. Viers, J.; Oliva, P.; Dandurand, J.; Dupre, B.; Gaillardet, J. 7.6 - Chemical Weathering Rates, CO₂ Consumption, and Control Parameters Deduced from the Chemical Composition of Rivers. In *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*; Heinrich D. Holland, Karl K. Turekian, Eds.; Elsevier; pp. **2014**, 7, 175–194.
115. Probst, J.-L.; Mortatti, J.; Tardy, Y. Carbon river fluxes and weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basins. *Appl. Geochem.* **1994**, 9, 1–13.
116. Amiotte-Suchet, P. Cycle du carbone, érosion chimique des continents et transferts vers les océans. *Sci. Géol. Mem.* **1995**, 97, 3–156.
117. Amiotte-Suchet, P.; Probst, J.-L. Origines du carbone inorganique dissous dans les eaux de la Garonne. Variations saisonnières et interannuelles. *Sci. Géol. Bull.* **1996**, 49, 101–126.
118. Mortatti, J.; Probst, J.-L. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: Seasonal and spatial variations. *Chem. Geol.* **2003**, 197, 177–196.
119. Takano, B.; Asano, Y.; Watanuki, K. Characterization of sulfate ion in travertine. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1980**, 72, 197–203.

120. Stumm W.; Morgan J. J. *Aquatic Chemistry—Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. Wiley: New York, NY, USA, 1996.
121. Marcé, R.; Obrador, B.; Morguá, J.A.; Lluís Riera, J.; López, P.; Armengol, J. Carbonate weathering as a driver of CO₂ supersaturation in lakes. *Nat. Geosci.* **2015**, *8*, 107–111.
122. Ulloa-Cedamanos, F. Impacts du Changement Climatique et des Activités Anthropiques sur les Cycles Biogéochimiques du Carbone et de L'azote Dans les Hydrosystèmes Karstiques. Ph.D. Thesis, Toulouse University, Toulouse, France, 2021 (in progress).
123. Puig R.; Avila A.; Soler A. Sulphur isotopes as tracers of the influence of a coal-fired power plant on a Scots pine forest in Catalonia (NE Spain). *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 733–745.
124. Pierret, M.C.; Viville, D.; Dambrine, E.; Cotel, S.; Probst, A. Twenty-five-year record of chemicals in open field precipitation and throughfall from a medium-altitude forest catchment (Strengbach—NE France): An obvious response to atmospheric pollution trends. *Atmos. Environ.* **2019**, *202*, 296–314.
125. Schöpp, W.; Posch, M.; Mylona, S.; Johansson, M. Long-term development of acid deposition (1880–2030) in sensitive freshwater regions in Europe. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2003**, *7*, 436–446.
126. Pascaud, A.; Sauvage, S.; Coddeville, P.; Nicolas, M.; Croisé, L.; Mezdoor, A.; Probst, A. Contrasted spatial and long-term trends in precipitation chemistry and deposition fluxes at rural stations in France. *Atmos. Environ.* **2016**, *146*, 28–43.
127. Pierret, M.C.; Cotel, S.; Ackerer, P.; Beaulieu, E.; Benarioumlil, S.; Boucher, M.; Boutin, R.; Chabaux, F.; Delay, F.; Fourtet, C.; et al. The Strengbach Catchment: A multidisciplinary environmental sentry for 30 years. *Vadose Zone J.* **2018**, *17*, 1–17, doi:10.2136/vzj2018.04.0090.
128. Meybeck, M. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. IAHS Publ.: PHamburg Symposium, Germany, Webb B.W Editor, **1983**, *141*, 173–192.
129. Qin, C.; Li, S.; Yue, F.; Xu, S.; Ding, H. Spatiotemporal variations of dissolved inorganic carbon and controlling factors in a small karstic catchment, Southwestern China. *Earth Surf. Process. Landf.* **2019**, *44*, 2423–2436.
130. Liu, Z.; Zhao, J. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environ. Geol.* **1999**, *39*, 1053–1058.
131. Tipper, E.T.; Bickle, M.J.; Galy, A.; West, A.J.; Pomiès, C.; Chapman, H.J. The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: Insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 2737–2754.
132. Probst, J.-L.; Bazerbachi, A. Transports en solution et en suspension par la Garonne supérieure. Solute and particulate transports by the upstream part of the Garonne river. *Sci. Géol. Bull.* **1986**, *39*, 79–98.
133. Ladouche, B.; Probst, A.; Viville, D.; Idir, S.; Baqué, D.; Loubet, M.; Probst, J.-L.; Bariac, T. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *J. Hydrol.* **2001**, *242*, 255–274.
134. Ponnou-Delaffon, V.; Probst, A.; Payre-Suc, V.; Granouillac, F.; Ferrant, S.; Perrin, A.-S.; Probst, J.-L. Long and short-term trends of stream hydrochemistry and high frequency surveys as indicators of the influence of climate change, agricultural practices and internal processes (Aurade agricultural catchment, SW France). *Ecol. Indic.* **2020**, *110*, 105894.
135. Ilstedt, U.; Nordgren, A.; Malmer, A. Optimum soil water for soil respiration before and after amendment with glucose in humid tropical Acrisols and a boreal mor layer. *Soil Biol. Biochem.* **2000**, *32*, 1591–1599.
136. Drake, J. The effect of soil activity on the chemistry of carbonate groundwaters. *Water Resour. Res.* **1980**, *16*, 381–386.

137. Zhao, Q.; Chang, D.; Wang, K.; Huang, J. Patterns of nitrogen export from a seasonal freezing agricultural watershed during the thawing period. *Sci. Total Environ.* **2017**, *599–600*, 442–450.
138. Van Rampelbergh, M.; Verheyden, S.; Allan, M.; Quinif, Y.; Keppens, E.; Claeys, P. Monitoring of a fast-growing speleothem site from the Han-sur-Lesse cave, Belgium, indicates equilibrium deposition of the seasonal $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signals in the calcite. *Clim. Past* **2014**, *10*, 1871–1885.
139. Telmer, K.; Veizer, J. Carbon fluxes, pCO_2 and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives. *Chem. Geol.* **1999**, *159*, 61–86.
140. Klimchouk, A.-B. Towards defining, delimiting and classifying epikarst: Its origin, processes and variants of geomorphic evolution. *Speleogenesis Evol. Karst Aquifers* **2004**, *2*, 1–13.
141. Zou, S.; Deng, Z.; Zhu, Y.; Liang, B.; Xia, R.; Tang, J. Hydrologic Features and Eco-Environmental Classification of Epikarst Springs in Luota, West of Hunan, China. *Earth Sci. Front.* **2008**, *15*, 190–197.
142. Aquilina, L.; Ladouche, B.; Dörfli, N. Water storage and transfer in the epikarst of karstic systems during high flow periods. *J. Hydrol.* **2006**, *327*, 472–485.
143. Trček, B. How can the epikarst zone influence the karst aquifer hydraulic behaviour? *Environ. Geol.* **2007**, *51*, 761–765.
144. Peyraube, N.; Lastennet, R.; Denis, A.; Malaurent, P. Estimation of epikarst air PCO_2 using measurements of water $\delta^{13}\text{C}$ TDIC, cave air PCO_2 and $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, *118*, 1–17.
145. Walling, D.E.; Foster, I.D.L. Variations in the natural chemical concentration of river water during flood flows, and the lag effect: Some further comments. *J. Hydrol.* **1975**, *26*, 237–244.
146. Mahamat Nour, A.; Vallet-Coulomb, C.; Bouchez, C.; Ginot, P.; Doumnang, J.C.; Sylvestre, F.; Deschamps, P. Geochemistry of the Lake Chad Tributaries Under Strongly Varying Hydro-climatic Conditions. *Aquatic Geochem.* **2020**, *26*, 3–29.
147. Kämäri, M.; Tattari, S.; Lotsari, E.; Koskiaho, J.; Lloyd, C.-E.-M. High-frequency monitoring reveals seasonal and event-scale water quality variation in a temporally frozen river. *J. Hydrol.* **2018**, *564*, 619–639.
148. Martínez-Santos, M.; Antigüedad, I.; Ruiz-Romera, E. Hydrochemical variability during flood events within a small forested catchment in Basque Country (Northern Spain). *Hydrol. Process.* **2014**, *28*, 5367–5381.
149. Bovolin, V.; Cuomo, A.; Guida, D. Monitoring activity at the Middle Bussento Karst System (Cilento Geopark, southern Italy). *Eng. Geol. Soc. T.* **2015**, *3*, 275–279.
150. Qin, C.; Li, S.-L.; Waldron, S.; Yue, F.-J.; Wang, Z.-J.; Zhong, J.; Ding, H.; Liu, C.-Q. High-frequency monitoring reveals how hydrochemistry and dissolved carbon respond to rainstorms at a karstic critical zone, Southwestern China. *Sci. Total Environ.* **2020**, *714*, 136833.



© 2020 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Supplementary Materials

F. ULLOA-CEDAMANOS, J.-L. PROBST, S. BINET, T. CAMBOULIVE, V. PAYRE-SUC, C. PAUTOT, M. BAKALOWICZ, S. BERANGER and A. PROBST: A forty-year karstic critical zone survey (Baget catchment, Pyrenees-France): lithologic and hydroclimatic controls on seasonal and inter-annual variations of stream water chemical composition, pCO₂ and carbonate equilibrium

Supplementary material Figure 1

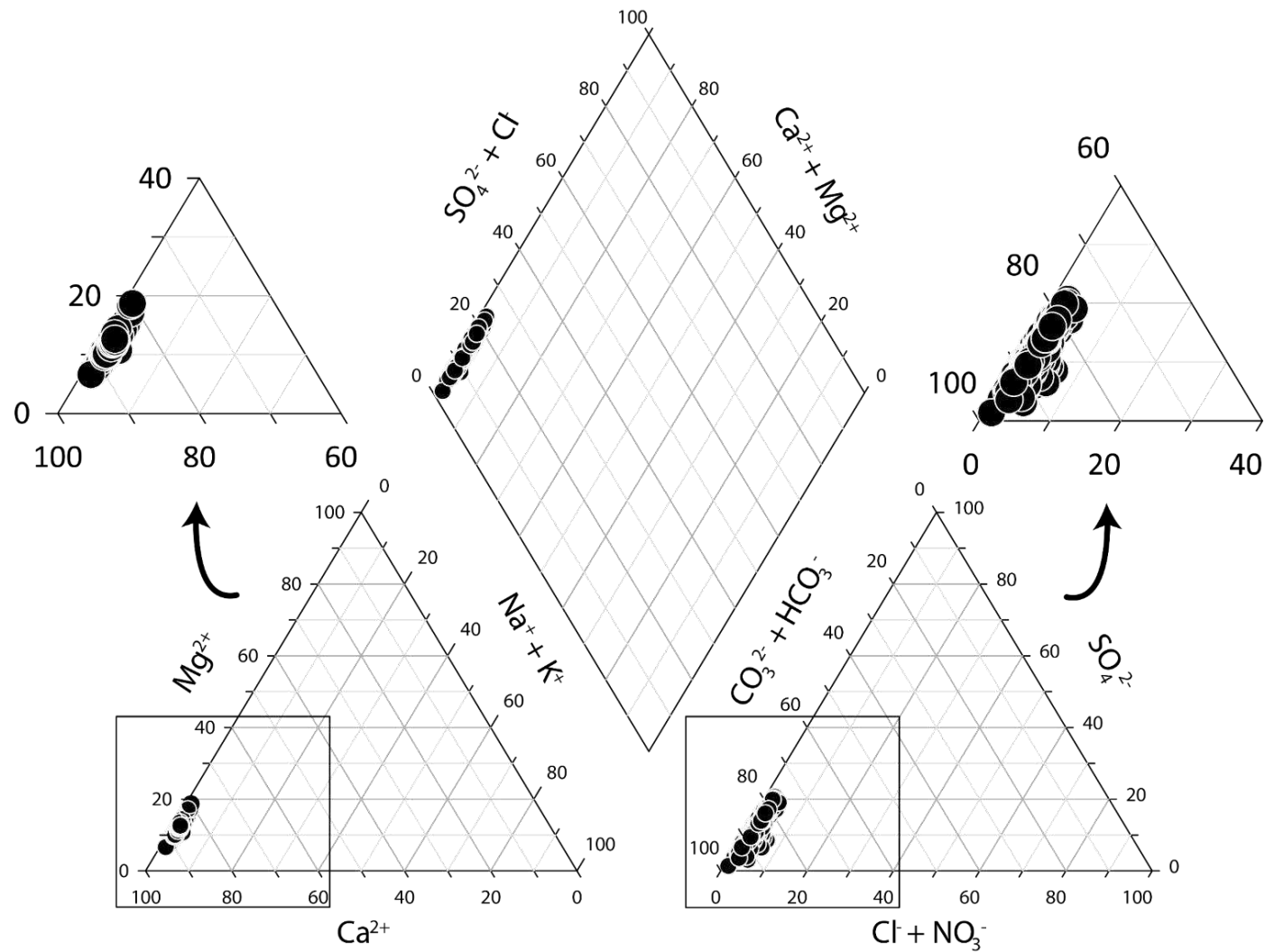


Figure S1. Piper ternary diagram for major ion concentrations in Baget stream waters for the period from 1994 to 2006 and 2016 to 2018.

Supplementary material Table 1

Table S1. Principal Component Analysis (PCA). Contribution of the main physico-chemical parameters and discharge to the four first PCA factors (in %, N= 592). In bold the percentages greater than 10. The signs (+) or (-) indicate positive and negative correlation, respectively.

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Temperature (°C)	(+) 79	1	4	7
Discharge (m ³ ·s ⁻¹)	(-) 17	(+) 76	0	0
pCO ₂ (atm)	0	1	(+) 55	(-) 24
[Ca ²⁺] (mmol·L ⁻¹)	(+) 87	2	1	3
[Mg ²⁺] (mmol·L ⁻¹)	(+) 60	(-) 16	1	1
[Na ⁺] (mmol·L ⁻¹)	(+) 68	1	0	0
[K ⁺] (mmol·L ⁻¹)	6	1	(+) 34	(+) 47
[HCO ₃ ⁻] (mmol·L ⁻¹)	(+) 74	(+) 14	3	3
[SO ₄ ²⁻] (mmol·L ⁻¹)	(+) 30	(-) 53	0	2
[Cl ⁻] (mmol·L ⁻¹)	9	6	9	(+) 33
[NO ₃ ⁻] (mmol·L ⁻¹)	(-) 40	(-) 37	(-) 16	0

Supplementary material Table 2

Table S2. Eigenvalues relative to the 10 main axis of the PCA (N= 594)

Factor	Eigenvalues (Variance)	Eigenvalues (% of Variance)
1	4.69	42.61
2	2.08	18.90
3	1.23	11.20
4	1.20	10.92
5	0.75	6.84
6	0.37	3.35
7	0.29	2.66
8	0.25	2.28
9	0.11	1.01
10	0.02	0.21

Supplementary material Table 3

Table S3. Regression coefficients (a and b) for the linear trends ($Y = aX + b$) for the main hydrochemical parameters over the periods 1978-2018 (all elements, except sulfates, 1982-2018) and 1978-2006 (all elements, except sulfates, 1994-2018). P value: significance level, R^2 : Pearson correlation coefficient, N: number of observations (in the calculations, X was expressed in days from 01-01-1900).

	Temperature		Discharge		pCO ₂		[Ca ²⁺ +Mg ²⁺]		[HCO ₃ ⁻]		[SO ₄ ²⁻]	
Unit	°C		m ³ ·s ⁻¹		atm		meq·L ⁻¹					
Period	1978-2018	1978-2006	1978-2018	1978-2006	1978-2018	1978-2006	1978-2018	1978-2006	1978-2018	1978-2006	1982-2018	1994-2018
a	8.4*10 ⁻⁵	1.2*10 ⁻⁴	4.6*10 ⁻⁷	-1.1*10 ⁻⁵	-6.0*10 ⁻⁹	1.0*10 ⁻⁸	1.5*10 ⁻⁵	1.8*10 ⁻⁵	2.5*10 ⁻⁵	2.6*10 ⁻⁵	-6.0*10 ⁻⁶	-4.2*10 ⁻⁶
b	9.0	7.8	0.4	0.8	0.0	0.0	2.8	2.7	2.0	2.0	0.6	0.5
p-value	<0.0001	<0.0001	0.7	<0.0001	0.67	0.54	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0004	0.07
R ²	3*10 ⁻³	3*10 ⁻³	8*10 ⁻⁶	2*10 ⁻³	1*10 ⁻⁴	3*10 ⁻⁴	6*10 ⁻²	7*10 ⁻²	2*10 ⁻¹	1*10 ⁻¹	2*10 ⁻²	5*10 ⁻³
N	14604	10227	14609	10226	1498	1414	1504	1414	1501	1414	763	664

Supplementary material Table 4

Table S4. Change-points (according to Buishand tests), statistical trend test (Mann Kendall trend tests and linear regression test for instantaneous, mean monthly and mean annual values) as well as on 5 years annual moving average, for the main physico-chemical parameters over the considered study periods. p-values were lower than 0.01, except when p-values were mentioned. The sign (+) and (-) indicated a positive or negative trend, respectively.

Test	Temperature		Discharge		pCO ₂		[Ca ²⁺ +Mg ²⁺]		[HCO ₃ ⁻]		[SO ₄ ²⁻]	
Unit	°C		m ³ ·s ⁻¹		atm		meq·L ⁻¹					
Period	1978-2018	1978-2006	1978-2018	1978-2006	1978-2018	1978-2006	1978-2018	1978-2006	1978-2018	1978-2006	1982-2018	1994-2018
Buishand	04/1994	04/1994	11/2012	06/1988	04/1991	04/1991	09/1988	09/1988	09/1994	10/1991	03/1998 (p=0.09)	07/2006 (p=0.01)
MannKendall trend test	+	+	- (p=0.28)	-	- (p=0.86)	+ (p=0.44)	+	+	+	+	- (p=0.06)	- (p=0.58)
Linear regression of instantaneous values	+	+	+ (p=0.70)	-	- (p=0.67)	+ (p=0.54)	+	+	+	+	-	- (p=0.07)
Linear regression of mean monthly values	+ (p=0.17)	+ (p=0.24)	+ (p=0.86)	- (p=0.13)	+ (p=0.66)	+ (p=0.70)	+	+	+	+	- (p=0.02)	- (p=0.14)
Linear regression of mean annual values	+	+ (p=0.03)	+ (p=0.80)	- (p=0.14)	- (p=0.62)	+ (p=0.93)	+ (p=0.02)	+	+	+	- (p=0.11)	- (p=0.33)
5-years annual moving average	+	+	+ (p=0.54)	- (p=0.05)	- (p=0.74)	+ (p=0.86)	+	+	+	+	+ (p=0.72)	+ (p=0.57)

Supplementary material Table 5

Table S5. Mean annual values of the physico-chemical parameter characteristics of the Baget stream water for the period 1978-2018. The units are $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Q, discharge), $^{\circ}\text{C}$ (T° , air temperature), $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Cond, conductivity), $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ (major elements), $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (TDS) and atm (pCO_2). The mean concentrations are discharge-weighted. Slc is the calcite saturation index. (-): no data. Each hydrological year (H.Y.) starts on 1st October and ends on the next 30th September.

H.Y.	Q	T°	pH	Cond	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	TDS	pCO_2	Slc
1978/1979	0,43	11,2	7,64	281	2,90	0,35	-	-	2,74	-	-	-	-	$10^{-2,49}$	-0,02
1979/1980	0,46	11,4	7,63	281	2,96	0,36	-	-	2,99	-	-	-	-	$10^{-2,46}$	0,01
1980/1981	0,62	11,3	7,65	-	2,74	0,32	-	-	2,73	-	-	-	-	$10^{-2,50}$	0,00
1981/1982	0,52	12,4	7,63	-	2,81	0,33	0,05	0,01	2,83	0,32	0,05	0,03	-	$10^{-2,47}$	-0,03
1982/1983	0,47	12,0	7,68	-	2,98	0,35	-	-	3,02	-	0,06	0,02	-	$10^{-2,49}$	0,05
1983/1984	0,49	11,3	7,67	-	2,90	0,33	0,04	0,01	2,83	-	-	-	-	$10^{-2,51}$	0,03
1984/1985	0,46	11,4	7,65	-	3,00	0,34	0,05	0,02	2,99	-	-	-	-	$10^{-2,49}$	0,02
1985/1986	0,39	11,5	7,74	-	2,78	0,34	-	-	2,65	-	-	-	-	$10^{-2,62}$	0,07
1986/1987	0,43	11,8	7,71	-	2,89	0,34	-	-	2,90	-	-	-	-	$10^{-2,55}$	0,08
1987/1988	0,49	11,9	7,63	-	2,84	0,34	-	-	2,84	-	-	-	-	$10^{-2,47}$	0,00
1988/1989	0,22	12,1	7,66	-	3,01	0,36	-	-	2,97	-	0,06	-	-	$10^{-2,49}$	0,04
1989/1990	0,24	12,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1990/1991	0,41	11,4	7,55	-	2,90	0,35	-	-	2,92	-	0,05	-	-	$10^{-2,33}$	-0,07
1991/1992	0,44	11,0	7,48	-	3,09	0,38	-	-	3,13	-	-	-	-	$10^{-2,23}$	-0,11
1992/1993	0,51	11,5	7,42	283	2,96	0,36	-	-	2,99	-	-	-	-	$10^{-2,24}$	-0,20
1993/1994	0,63	12,0	7,48	283	2,92	0,33	0,04	0,01	2,94	0,22	0,04	0,01	228,7	$10^{-2,31}$	-0,14
1994/1995	0,46	12,1	7,63	300	2,93	0,33	0,04	0,01	2,91	0,28	0,05	0,02	246,5	$10^{-2,43}$	0,02
1995/1996	0,41	11,8	7,63	316	3,08	0,35	0,05	0,02	3,04	0,27	0,04	0,03	361,0	$10^{-2,45}$	0,03
1996/1997	0,37	12,5	7,59	-	3,12	0,37	0,05	0,02	3,20	0,24	0,05	0,03	344,8	$10^{-2,39}$	0,00
1997/1998	0,29	12,3	7,59	-	3,03	0,37	0,05	0,01	3,02	0,28	0,05	0,04	503,6	$10^{-2,41}$	-0,02

Supplementary material Table 5

Table S5. (continued)

	Q	T°	pH	Cond	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	TDS	pCO ₂	Slc
1998/1999	0,47	11,8	7,62	-	3,12	0,37	0,05	0,02	3,13	0,24	0,05	0,02	222,7	10 ^{-2,42}	0,03
1999/2000	0,38	11,9	7,76	-	3,00	0,36	0,05	0,02	3,09	0,22	0,05	0,03	448,5	10 ^{-2,53}	0,15
2000/2001	0,40	12,2	7,73	-	3,02	0,35	0,05	0,01	3,13	0,30	0,05	0,03	305,4	10 ^{-2,50}	0,14
2001/2002	0,37	11,6	7,71	326	3,00	0,37	0,05	0,02	3,04	0,32	0,06	0,03	340,1	10 ^{-2,53}	0,11
2002/2003	0,48	13,2	7,74	325	3,11	0,32	0,04	0,01	3,15	0,24	0,04	0,00	346,3	10 ^{-2,55}	0,14
2003/2004	0,49	12,0	7,73	316	2,97	0,30	0,04	0,01	2,98	0,23	0,05	0,04	183,7	10 ^{-2,56}	0,10
2004/2005	0,44	11,7	7,62	316	2,94	0,31	0,04	0,01	2,94	0,27	0,05	0,04	161,8	10 ^{-2,45}	-0,02
2005/2006	0,24	12,2	7,80	319	3,03	0,34	0,05	0,01	3,05	0,33	0,05	0,02	331,9	10 ^{-2,53}	0,20
2006/2007	0,38	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2007/2008	0,37	11,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2008/2009	0,44	11,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2009/2010	0,41	11,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2010/2011	0,35	12,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2011/2012	0,32	12,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2012/2013	0,74	11,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2013/2014	0,73	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2014/2015	0,52	12,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2015/2016	0,43	12,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2016/2017	0,28	12,4	7,72	324	3,01	0,33	0,04	0,01	3,07	0,24	0,05	0,04	291,9	10 ^{-2,45}	0,13
2017/2018	0,64	12,5	7,85	316	2,93	0,37	0,05	0,01	3,06	0,18	0,05	0,03	189,6	10 ^{-2,62}	0,24

Supplementary material Table 6

Table S6. Mean interannual monthly values of the physico-chemical parameter characteristics of the Baget stream water for the period 1994-2006 plus 2016-2018. The units are $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Q, discharge), $^{\circ}\text{C}$ (T° , air temperature), $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Cond, conductivity), $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ (major elements), $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (TDS) and atm (pCO_2). The mean concentrations are discharge-weighted. Slc is the calcite saturation index. N is the number of samples for each month.

	Q	T°	pH	Cond	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	TDS	pCO_2	Slc	N
January	0,66	4,7	7,7	318	3,00	0,30	0,05	0,02	3,05	0,23	0,05	0,03	269,7	$10^{-2,47}$	0,09	49
February	0,57	5,6	7,7	310	3,00	0,30	0,05	0,02	3,03	0,25	0,05	0,03	267,3	$10^{-2,55}$	0,12	43
March	0,54	8,1	7,8	304	2,84	0,29	0,04	0,01	2,87	0,24	0,05	0,03	261,5	$10^{-2,62}$	0,17	49
April	0,50	10,8	7,7	305	2,90	0,29	0,04	0,01	2,95	0,23	0,04	0,03	260,6	$10^{-2,56}$	0,12	53
May	0,55	14,8	7,7	306	3,01	0,30	0,04	0,01	3,08	0,22	0,04	0,03	260,7	$10^{-2,54}$	0,14	54
June	0,27	18,5	7,7	310	3,04	0,31	0,04	0,01	3,08	0,26	0,04	0,03	271,4	$10^{-2,50}$	0,09	47
July	0,13	19,5	7,6	315	2,95	0,34	0,05	0,01	2,85	0,44	0,04	0,03	270,5	$10^{-2,46}$	0,01	48
August	0,10	20,2	7,6	318	3,04	0,36	0,05	0,01	2,95	0,43	0,04	0,03	275,8	$10^{-2,39}$	-0,04	51
September	0,11	16,4	7,6	326	3,02	0,36	0,04	0,01	2,90	0,46	0,04	0,04	282,1	$10^{-2,43}$	0,01	47
October	0,21	13,4	7,7	330	3,25	0,37	0,05	0,02	3,19	0,35	0,05	0,05	294,2	$10^{-2,44}$	0,07	58
November	0,39	7,6	7,7	330	3,27	0,34	0,05	0,02	3,31	0,29	0,05	0,04	295,8	$10^{-2,42}$	0,10	49
December	0,65	4,8	7,7	328	3,07	0,31	0,04	0,02	3,14	0,23	0,05	0,03	290,1	$10^{-2,50}$	0,16	44

III.3. VARIATION SPATIALE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DE SURFACE A L'ECHELLE DU BASSIN VERSANT DU BAGET

III.3.1. CONTEXTE ET OBJECTIF

L'altération chimique des silicates et carbonates est l'un des principaux processus géologiques impliqués dans le piégeage du CO₂ atmosphérique et donc dans le changement climatique à la surface de la Terre (Spence and Telmer, 2005). Bien que ce processus fondamental soit relativement bien connu, la compréhension de son rôle dans le temps et dans l'espace sur le cycle du carbone restent une question essentielle (Berner and Kothavala, 2001). Depuis plusieurs décennies, de nombreuses études ont estimé l'altération chimique à différentes échelles (Garrels and MacKenzie, 1972; Berner et al., 1983; Stallard and Edmond, 1983; Meybeck, 1987; Probst, 1992; Négrel et al., 1993; Probst et al., 1994; Amiotte Suchet, 1995; Amiotte Suchet and Probst, 1995; Probst et al., 1997; Gaillardet et al., 1999a; Amiotte Suchet et al., 2003; Millot et al., 2003). Cependant, peu d'études se sont concentrées sur la dynamique temporelle et spatiale de la chimie de l'eau dans la Zone Critique Karstique (K-CZ) (Zhong et al., 2017; Nannoni et al., 2020; Qin et al., 2020b), et encore plus rarement dans les K-CZ multi-lithologiques (Ulloa-Cedamano et al., 2020).

Dans ce contexte, et en complément de la sous-section précédente, nous avons étudié la contribution de l'empreinte de l'altération des principales formations lithologiques à la chimie des eaux de surface le long du bassin du Baget (BC, Figure 25). Le BC est un relief karstique développé sur des roches carbonatées du Jurassique et du Crétacé, qui ont été exposées à un métamorphisme à haute température et basse pression (Choukroune, 1970). Ces roches calcaires forment une bande relativement étroite bordée au nord et au sud par des roches imperméables (Figure 25). Ce bassin multilithologique est également composé par : (i) des minéraux sulfurés (principalement de la pyrite) qui sont présents dans tout le bassin comme phase mineure ou accessoire dans des unités lithologiques telles que les calcaires (Mangin, 1975b) ; (ii) des affleurements de dolomite noire finement cristallisée qui peuvent être trouvés près du site B6 et en amont du site B13 (Figure 25) ; (iii) des alternances de conglomérats argilo-graveleux du Crétacé supérieur autour des sites B14 et B12 ; (iv) de minces affleurements de gypse du Trias supérieur entre les sites B8 et B11 (Debroas, 2009) et ; (v) des flyschs noirs en contact avec les calcaires au sud du BC (Debroas and Souquet, 1972).

Pour obtenir la signature géochimique de chaque lithologie, notre stratégie d'échantillonnage a ciblé 10 sites le long du bassin versant qui sont supposés exprimer cette signature pour : (i) l'ensemble du bassin (site B1, ruisseau du Lachein à l'exutoire du BC) et la source pérenne Las Hountas (site B2, cette source peut alimenter jusqu'à 100% du débit du B1 pendant l'été) ; (ii) la partie plus en aval composé par le flysch noir (sites B3 et B5) et les formations dolomitiques (site B6); (iii) la zone

moyenne supérieure du ruisseau de Lachein (site B8) ; (iv) la partie plus en amont constituée par la zone d'affleurement des conglomérats (sites B12 et B14) des schistes de Lachein couplés avec des carbonates (site B11) ; et (v) la partie supérieure du ruisseau de Lachein (site B13).

L'échantillonnage spatial hydrochimique a été mené lors de la période d'étiage à la fin de l'été 2019 (12-13/09/2019, Figure 25) pour se situer en conditions hydrologiques stables et non influencées, ainsi d'éviter les processus de dilution des eaux superficielles par les eaux météoriques et pour mieux contraindre la contribution des principales formations lithologiques (Ulloa-Cedamano et al., 2020). Lors de l'échantillonnage, le débit était stable avec une valeur moyenne de $0,08 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, autour de la moyenne interannuelle du débit pour le mois d'août ($0,10 \pm 0,05 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et pour le mois de septembre ($0,11 \pm 0,09 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (Ulloa-Cedamano et al., 2021b).

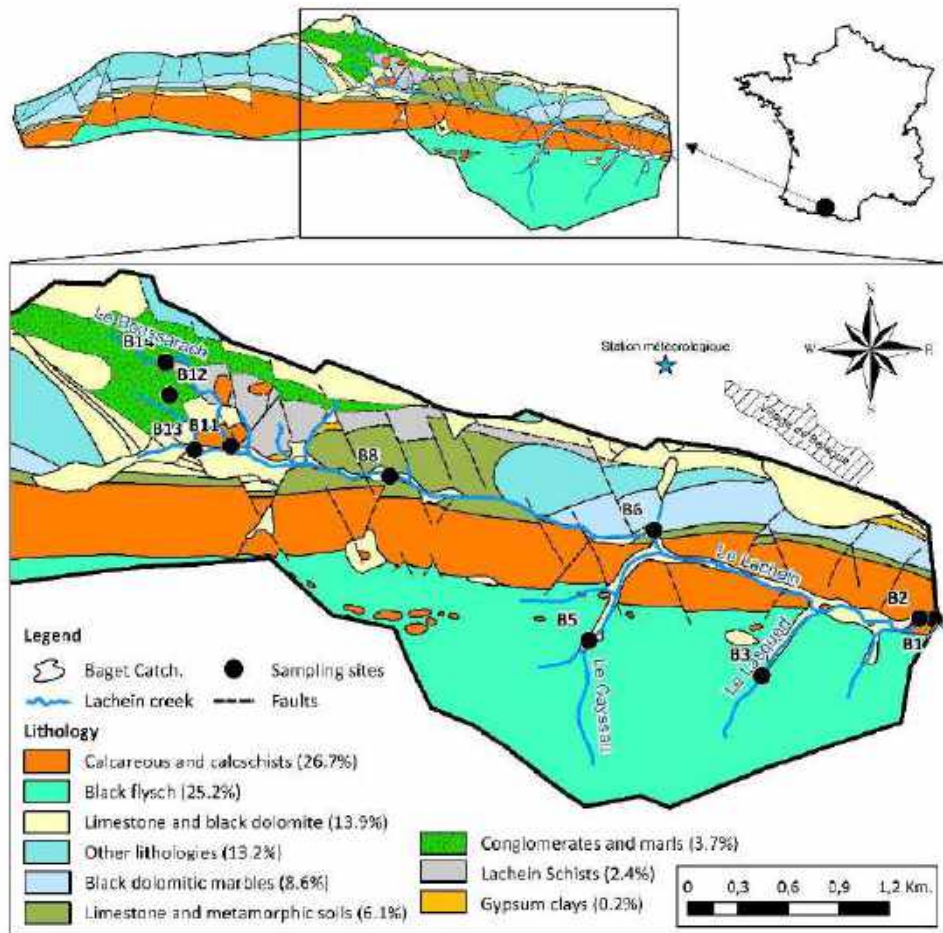


Figure 25. Localisation du bassin versant karstique du Baget (BC) avec les principales formations lithologiques (1/50 000, modifié d'après BRGM-Info-Terre et Ulloa-Cedamano et al., 2020) et les 10 sites d'échantillonnage (B1 à B14). Figure reproduite de Ulloa-Cedamano et al., 2021b.

III.3.2. RESULTATS ET DISCUSSION

Lors de la campagne d'échantillonnage spatial du BC, le débit à l'exutoire (B1) était 6 fois plus faible que la valeur moyenne interannuelle, concordant avec une période de basses eaux. La résurgence pérenne (B2) alimente 78% du débit à l'exutoire. Les principaux affluents des eaux superficielles au ruisseau du Lachein sont Le Boussarach ($Q = 0,84 \text{ L.s}^{-1}$ au site B14 et $Q = 0,24 \text{ L.s}^{-1}$ au site B11), Le Cayssau ($Q = 0,64 \text{ L.s}^{-1}$ au site B5), le ruisseau en amont du site B6 ($Q = 0,35 \text{ L.s}^{-1}$) et le Lasquert ($Q = 0,15 \text{ L.s}^{-1}$ au site B3) (Figure 25). Les très faibles valeurs des débits s'expliquent par cette saison de l'année caractérisée par une forte évapotranspiration et l'absence de précipitations significatives (la dernière crue a eu lieu en mai 2019), ainsi que par la nature karstique du BC. Il y a une forte infiltration dès que les cours d'eau de surface atteignent les formations carbonatées karstiques. Ce phénomène de captation karstique (Guyot et al., 1997; Grandjouan et al., 2017) est illustré par la perte de plus de deux tiers du débit entre le site B14 et B11 dans le ruisseau du Boussarach.

Tableau 1. Principales caractéristiques physico-chimiques des eaux drainant le bassin versant du Baget. Les codes (B1 à B14) représentent les sites échantillonnés lors de la campagne d'échantillonnage spatial de septembre 2019 (voir Figure 25). Les unités sont L.s^{-1} (Q, débit), $^{\circ}\text{C}$ (T° , température de l'air), $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (Cond, conductivité), meq.L^{-1} (éléments majeurs), mmol.L^{-1} (H_4SiO_4), mg.L^{-1} (TDS). Tableau reproduit de Ulloa-Cedamano et al., 2021b.

	Moy. inter-annuelle	Été 2019									
	B1 ($\pm \sigma$) ⁽¹⁾	B1	B2	B3	B5	B6	B8	B11	B12	B13	B14
Q	465 \pm 734	78	61	0,15	0,64	0,35	1,38	0,24	0,02	0,002	0,84
T°	10,3 \pm 0,17	10,5	10,4	12,2	12,5	13,7	11,1	14,2	13,6	13,8	12,7
pH	7,7 \pm 0,21	7,8	7,7	8,3	8,2	8,3	8,3	8,3	7,7	8,3	8,2
Cond	317 \pm 19	365	364	343	347	401	835	327	525	488	336
Ca^{2+}	3,02 \pm 0,17	2,99	3,02	3,16	3,26	2,71	7,22	2,76	3,88	3,44	2,98
Mg^{2+}	0,36 \pm 0,06	0,44	0,44	0,13	0,12	1,31	1,01	0,35	0,51	0,61	0,25
Na^{+}	0,05 \pm 0,01	0,04	0,04	0,14	0,13	0,10	0,07	0,05	0,04	0,04	0,06
K^{+}	0,01 \pm 0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,09	0,04	0,01	0,01	0,02	0,01
HCO_3^{-}	2,99 \pm 0,20	2,79	3,00	2,84	3,14	3,97	3,08	3,19	4,25	4,08	3,18
SO_4^{2-}	0,34 \pm 0,13	0,53	0,54	0,47	0,56	0,29	5,94	0,27	0,48	0,17	0,12
Cl^{-}	0,05 \pm 0,01	0,04	0,05	0,06	0,05	0,13	0,05	0,04	0,03	0,04	0,03
NO_3^{-}	0,03 \pm 0,02	0,00	0,04	0,09	0,03	0,09	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
H_4SiO_4	0,04 \pm 0,01	0,05	0,05	0,15	0,11	0,07	0,08	0,06	0,06	0,07	0,05
TDS ⁽²⁾	273 \pm 15	268	285	286	303	350	644	277	375	344	271

⁽¹⁾ La moyenne inter-annuelle B1 est la moyenne de la période 1994-2006 plus 2016-2019 (Ulloa-Cedamano et al., 2021b).

⁽²⁾ Le TDS est le total des éléments dissous ($\text{TDS} = \text{NH}_4^{+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + \text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^{-} + \text{NO}_3^{-} + \text{H}_4\text{SiO}_4$).

Les pH mesurés sur les sites B1 et B2 ainsi que sur le site B12 -une petite source située dans la partie supérieure du bassin (Figure 25)- sont similaires et équivalents à la valeur moyenne interannuelle du pH à l'exutoire (Ulloa-Cedamano et al., 2021b). Les autres sites d'échantillonnage

sont plus alcalins (entre 8,2 et 8,3). La température de l'eau aux sites B1 et B2 est la plus faible et est très proche de la moyenne interannuelle des eaux à l'exutoire (B1). Ces sources souterraines sont peu affectées par la température de l'air. Les températures plus élevées mesurées sur les autres sites indiquent qu'elles sont davantage influencées par les températures atmosphériques. La conductivité à l'exutoire (B1), similaire à celle du site B2, est plus élevée qu'aux sites B3, B5, B11 et B14.

La contribution des ions à la charge ionique totale à l'exutoire (B1) pendant le suivi long-terme indique que Ca^{2+} est le cation dominant, suivi de loin par Mg^{2+} , tandis que HCO_3^- est l'anion dominant, suivi également de loin par SO_4^{2-} (Figure 26).

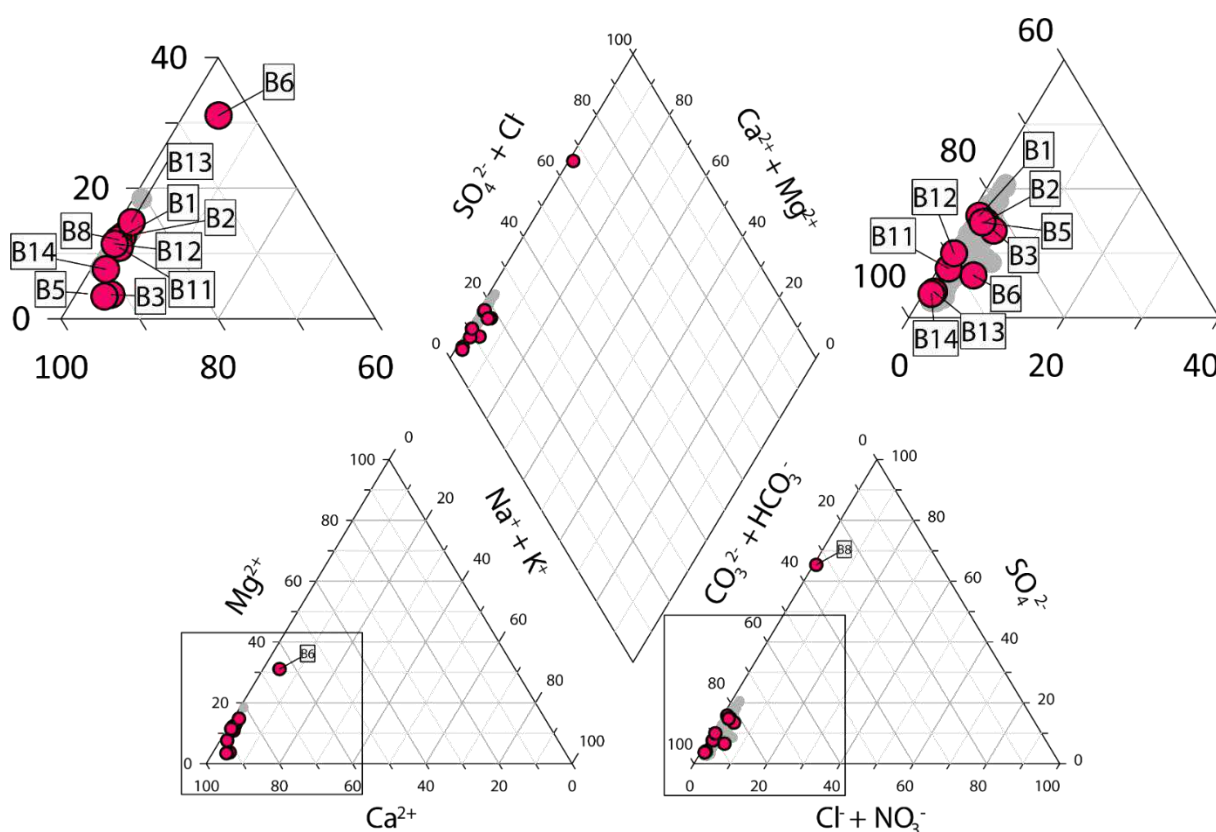


Figure 26. Diagramme ternaire de Piper pour les concentrations en ions majeurs (en meq.L⁻¹) lors de l'échantillonnage spatial (B1 à B14 en septembre 2019, points rouges) et lors du suivi hydrochimique à l'exutoire du bassin versant du Baget (B1) pour la période entre 1994 à 2006 et 2016 à 2019 (points gris). Figure reproduite de Ulloa-Cedamano et al., 2021b.

Au cours de l'échantillonnage spatial, un comportement similaire a été observé pour les cations (Figure 27), sauf pour le site B6 où la concentration en Mg^{2+} (31% de la somme totale de cations) n'était pas très différente de celle en Ca^{2+} (64%), et pour B3 et B5, où la contribution de Na^+ a légèrement dépassé Mg^{2+} . Le rapport molaire interannuel moyen $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ de 8 à B1 n'est plus que de 6,8 lors de l'échantillonnage spatial et il varie fortement entre 2 (site B6) et 27 (site B5). Pour les anions, un comportement similaire a également été observé au cours de la campagne d'échantillonnage, à l'exception du site B8 où HCO_3^- ne contribue que pour 34% à la somme totale des

anions, alors que SO_4^{2-} représente 65% (Figure 26). Pour les autres sites, la contribution de SO_4^{2-} varie entre 4% et 16%. La gamme du rapport molaire $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ est très large, il varie entre 0,5 (B8) et 27 (B14). Les contributions des concentrations en Cl^- et NO_3^- à la charge anionique sont très faibles (<3%, sauf Cl^- en B6). Les concentrations en nitrates étaient relativement plus élevées au site B3, ainsi que dans la partie inférieure du bassin. La silice varie de $45 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (B1 et B2) à $148 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (B3). Le rapport molaire $\text{H}_4\text{SiO}_4/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ est plus élevé dans les sites B3 et B5 drainant des roches silicatées (0,09 et 0,07, respectivement) par rapport aux autres sites (entre 0,01 et 0,04). La moitié des sites a une valeur de TDS similaire à la valeur à l'exutoire (B1), mais elle est inférieure pour les sites suivants : $\text{B5} < \text{B13} < \text{B6} < \text{B12} \ll \text{B8}$ (Tableau 1).

Le diagramme de Stiff (Figure 28A) nous a permis de comparer graphiquement les profils chimiques des différents sites en traçant conjointement les concentrations en éléments majeurs dissous. Il a permis de distinguer les sites particulièrement concernés par des formations lithologiques distinctes (Hem, 1986; Hounslow, 1995). Sur la base des formes des diagrammes et de la localisation des sites sur la carte lithologique (Figure 25), nous avons pu différencier a priori des sites ayant des contributions lithologiques très différentes (Figure 28A). Cependant, cette méthode graphique présente certaines limites telles que l'incapacité à analyser les espèces chimiquement neutres telles que la silice dissoute (SiO_2), et le pH de l'eau (Voudouris et al., 1997). L'analyse de regroupement hiérarchique (HCA, Figure 28B) compense les limites de la méthode graphique et permet d'intégrer davantage de variables chimiques. Le nombre de clusters (ou groupes) dépend du seuil de la distance de liaison. Le seuil a été fixé à 1 afin de pouvoir distinguer six clusters (C1 à C6) (Figure 28B) sur la base de la composition chimique des eaux (Ulloa-Cedamano et al., 2021b). Ces clusters sont mis en relation avec le drainage des roches mères suivantes : (C1) B8 pour les roches évaporitiques (gypse) ; (C2) B3 et B5 pour les roches silicatées ; (C3) B1 et B2 pour un mélange de lithologies principalement carbonatées; (C4) B11 et B14 pour les conglomérats et les marnes ; (C5) B6 pour les roches dolomitiques et (C6) B12 et B13 pour les roches calcaires.

Malgré la multilithologie du bassin (présence de silicates, de gypse et de pyrites), l'impact de la dissolution des carbonates prédomine largement à l'exutoire (Figure 28B) (Bakalowicz, 1979; Binet et al., 2020), même si seulement deux tiers de la surface en BC est occupée par des terrains carbonatés (Figure 25). Leur simple présence dans le bassin versant entraîne une forte proportion de leur dissolution dans la chimie des eaux (Blum et al., 1998; Liu et al., 2018). La moindre empreinte de l'altération des silicates est la conséquence d'une plus faible solubilité des minéraux silicatés par rapport aux carbonates. Bien que le sulfate soit le deuxième anion le plus important dans ce bassin, il ne représente que 10 % de la concentration totale des anions (Figure 26). La très faible empreinte de la dissolution du gypse et de l'oxydation de la pyrite qui représentent les principales sources de sulfate est due à la très faible abondance relative de ces minéraux dans le BC (Figure 25).

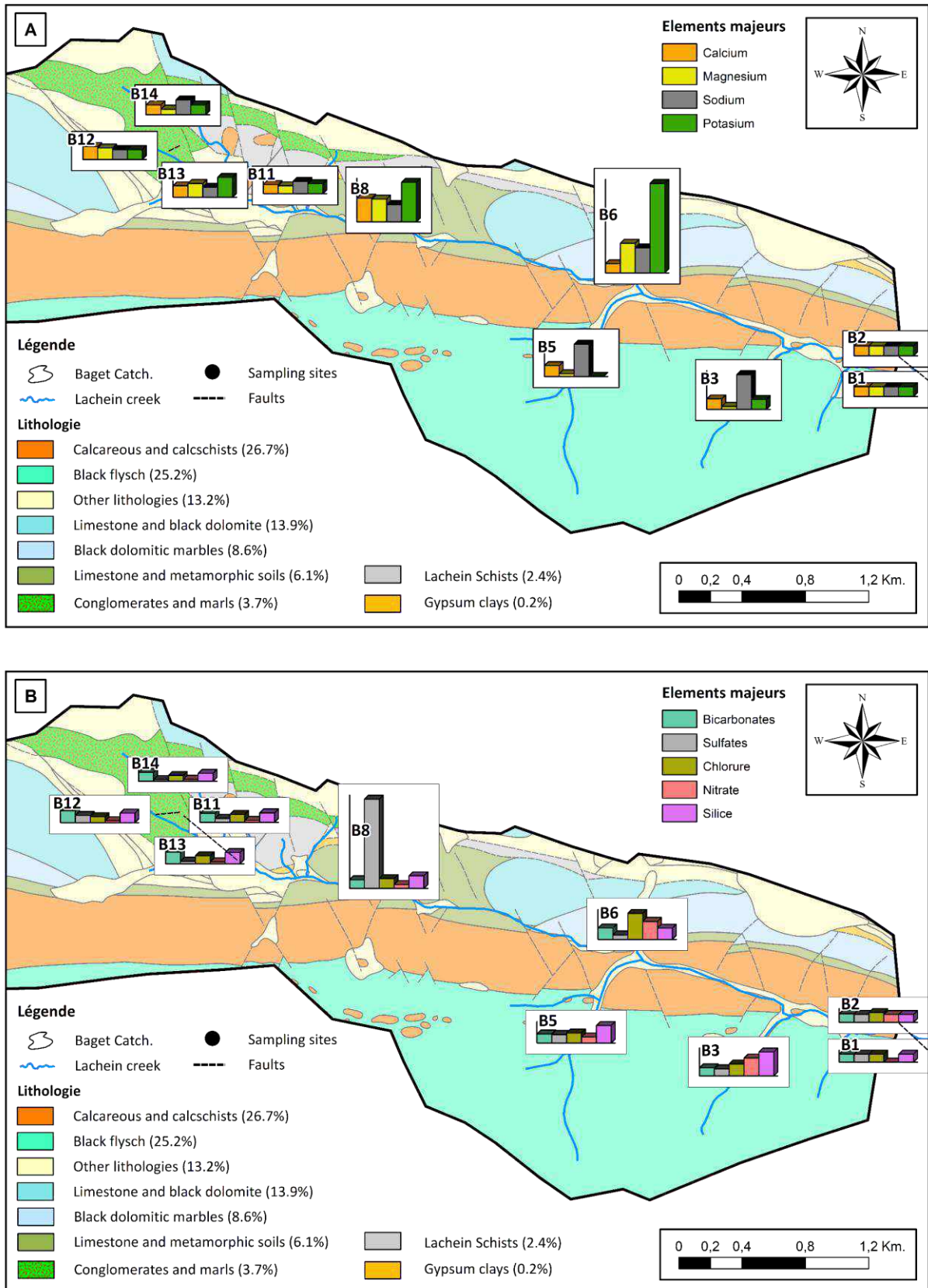


Figure 27. Distributions spatiales des histogrammes des rapports de concentration de chaque ion normalisé à la valeur de sa concentration à l'exutoire (B1) ou à la résurgence B2 pour NO_3^- : (A) pour les cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) et (B) pour les anions (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) et de la silice dans les eaux de surface du BC lors de la campagne d'échantillonnage.

À l'échelle spatiale, même si la dominance de la dissolution des carbonates est observée pour la plupart des sites échantillonnés, durant cette campagne d'été, l'altération des silicates a contribué le plus à la composition chimique des eaux aux sites B3 (67 % des TDS) et B5 (61 % des TDS), suivie de loin par la contribution de la dissolution des carbonates (20 % et 26 % des TDS, respectivement). En outre, la dissolution du gypse contrôle la chimie de l'eau dans le site B8 (60% du TDS). Ces résultats soulignent que même dans un système karstique carbonaté dominant, le type de roche-mère et sa distribution dans le bassin versant jouent un rôle important sur la composition chimique des eaux de rivière qui ne peut pas être négligé selon les conditions de niveau d'eau (Meybeck, 2003; Viers et al., 2014 et ses références). Ces contributions peuvent toutefois être minimisées en aval par une simple dilution à partir d'une source carbonatée, comme c'est le cas dans le ruisseau de Lachein (exutoire B1) lequel est influencé par la source carbonatée B2.

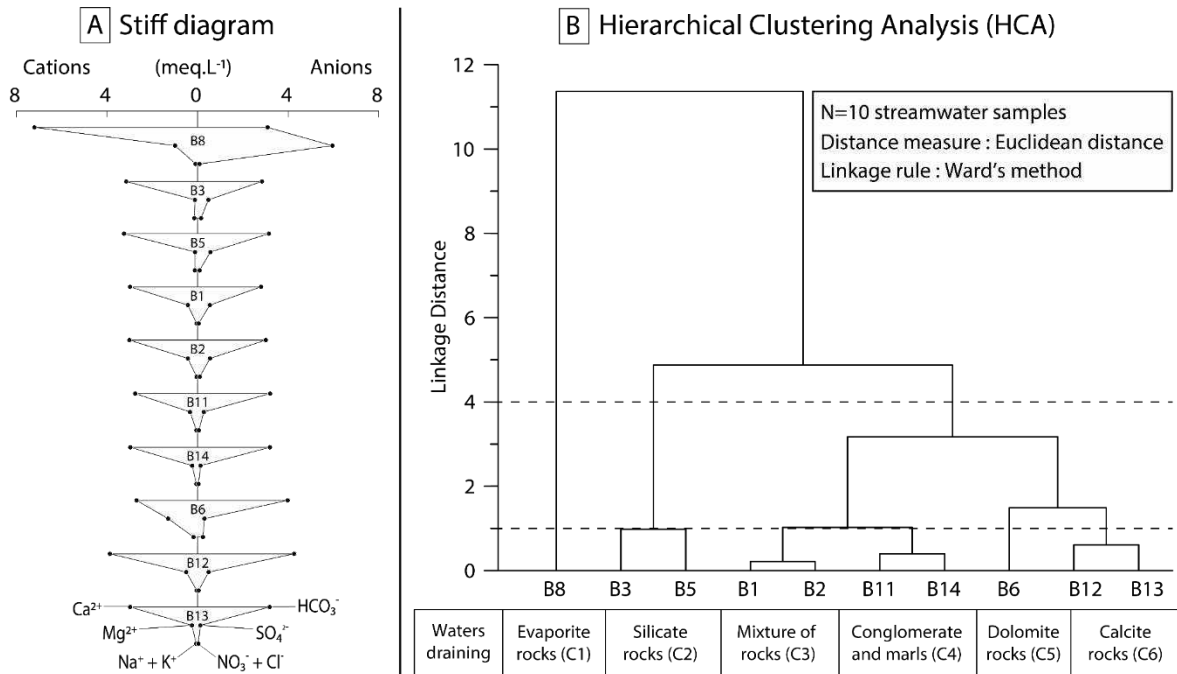


Figure 28. Comparaison des profils chimiques à l'aide du diagramme de Stiff (A) et de l'analyse de regroupement hiérarchique (B) de la composition chimique de l'eau des cours d'eau des différents sites de la campagne d'échantillonnage spatial. Les roches mères drainées sont mentionnées pour chaque groupe de sites. Figure reproduite de Ulloa-Cedamano et al., 2021b.

III.4. SYNTHÈSE DU CHAPITRE 3

III.4.1. OBJECTIFS DU CHAPITRE

III.4.1.1. PARTIE A

- (1) Montrer les variations temporelles du débit, de la température, du CO₂, de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite (SIc) et des concentrations en éléments majeurs dans les eaux de ruisseau en utilisant le suivi à long terme (valeurs instantanées, mensuelles et annuelles) ;
- (2) Elucider les facteurs clés qui contrôlent la dissolution des carbonates (tels que la température, le débit et la végétation), ainsi que les contributions respectives des sources d'eau, en particulier du karst et de l'épikarst ;
- (3) Décrire l'impact des changements globaux sur la dissolution des carbonates et l'hydrochimie des eaux des rivières.

III.4.1.2. PARTIE B

- (4) Mettre en évidence les variations spatiales des concentrations en éléments majeurs en fonction de l'empreinte de l'altération des principales formations rocheuses ;

III.4.2. HYPOTHESES DE DEPART

III.4.2.1. PARTIE A

- (1) Les variations hydroclimatiques entraînent des effets divers sur la chimie des eaux, tels que l'augmentation des concentrations, la dilution, le dégazage du CO₂, la précipitation de la calcite, entre autres.
- (2) Le débit peut provoquer une augmentation de la dissolution des carbonates, mais avec un effet de dilution lors des conditions de plus forts débits. L'augmentation de la température de l'air devrait favoriser indirectement la dissolution des carbonates en raison de l'augmentation de la minéralisation de la matière organique (notamment la végétation) et de la production d'acide carbonique (plus de CO₂) et acides organiques, et malgré le fait que la solubilité des carbonates diminuerait avec l'augmentation de la température.
- (3) Une augmentation de la température globale de l'air et un changement dans l'utilisation des terres, c'est-à-dire le passage de cultures ou de prairies à la forêt, devraient augmenter la dissolution des carbonates sur le long terme. Cependant, d'autres pressions anthropiques externes pourraient modifier la dynamique de la dissolution des carbonates.

III.4.2.2. PARTIE B

- (4) Le type de roches et leurs distributions au sein du bassin versant jouent un rôle clé sur la composition chimique des eaux, visible en condition d'étéage.

III.4.3. RESULTATS

III.4.3.1. PARTIE A

Tendances à long terme et changements globaux

- Les concentrations en calcium, magnésium et bicarbonates, les ions dominants, ont augmenté avec la température entre 1978 et 2018, tandis que celles en sulfates ont diminué.
- Les tendances à l'augmentation de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ et de HCO_3^- sont conditionnées par le réchauffement global. Ces tendances pourraient également être une conséquence de l'augmentation globale observée du CO_2 atmosphérique qui influence les taux de dissolution des carbonates.
- L'augmentation du rapport entre les bicarbonates et les sulfates témoigne de la réduction de la pollution atmosphérique à longue distance au cours des dernières décennies.

Variations hydrodynamiques intermensuelles ou saisonnières

- Les comportements saisonniers ont permis d'élucider les principales origines des ions majeurs dans le BC : lithologique (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-}), atmosphérique (Cl^- et K^+) et biologique (NO_3^-).
- Les taux de contribution des eaux drainant différentes zones lithologiques du bassin versant varient au cours de l'année. Ceci est illustré par une perte d'alcalinité de 24% due à l'oxydation de la pyrite ou par une augmentation de 10% et 20% de Mg^{2+} et SO_4^{2-} , respectivement, pendant les faibles débits estivaux.
- Lors des premières fortes pluies d'automne, les éléments dissous stockés dans les sols et l'épikarst, tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^- sont libérés par des effets de "piston" et de "flushing".

Contrôle environnemental sur l'hydrochimie

- L'augmentation de la température entraîne une hausse de la production de CO_2 biogénique issu de la respiration des racines et de la décomposition de la matière organique du sol, qui favorise la dissolution des carbonates.
- Le débit, qui présente la plus grande variabilité au cours de l'année, est le facteur de contrôle principal des flux d'éléments dissous provenant de l'altération des roches.
- Le régime hydrologique induit des variations de la composition chimique des eaux par des processus (i) de dilution des concentrations pendant la période des hautes eaux, *i.e.* par

l'entrée des eaux météoriques dans le système, ou (ii) d'augmentation des concentrations en raison d'une évapotranspiration très élevée.

- La sous-saturation vis-à-vis de la calcite et la diminution de la dissolution naturelle des carbonates sont observées pendant les conditions hydroclimatiques chaudes et de faible débit.

III.4.3.2. PARTIE B

Variations hydrodynamiques spatiales

- En dépit de la présence de plusieurs types de roches dans le bassin versant (présence de silicates, de gypse et de pyrites), l'impact de la dissolution des carbonates prédomine largement sur la qualité de l'eau à l'exutoire du BC.
- À l'échelle spatiale, même si la dominance de la dissolution des carbonates est observée pour la plupart des sites échantillonnés, l'altération des silicates et la dissolution du gypse régissent la chimie de l'eau dans quelques secteurs du BC.

III.5. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE

Ce chapitre a permis d'étudier les relations « cause-effet » des variations temporelles et spatiales des paramètres environnementaux tels que le débit et la température, sur les concentrations d'éléments majeurs dans l'eau des rivières au sein du bassin versant karstique et multilithologique du Baget. Les tendances à long terme révèlent que le réchauffement climatique est possiblement une cause de la hausse des teneurs en Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^- provenant de la dissolution des carbonates. L'augmentation de ce puits de carbone peut à court terme (à l'échelle des temps géologiques) compenser l'augmentation globale du CO_2 atmosphérique. On observe aussi la diminution des concentrations en SO_4^{2-} , en relation avec la réduction de la pollution atmosphérique à longue distance depuis les années 80.

La dynamique de la chimie de l'eau tout au long de l'année a révélé : (i) l'activation/désactivation de différentes zones lithologiques, montrant par exemple une oxydation plus importante de la pyrite exprimée par une perte d'alcalinité plus élevée (jusqu'à 24%) pendant la saison estivale ; et (ii) la libération des eaux plus concentrées dans les sols et l'épikarst par effet piston et "flushing effect" avec les premières fortes pluies d'automne. Ces variations sont contrôlées principalement par le régime hydrologique, représenté par les fluctuations du « runoff », connu aussi comme écoulement superficiel. Le débit est le facteur de contrôle principal des flux d'éléments dissous provenant de l'altération des roches. Son augmentation peut avoir un effet de dilution des ions (par l'apport des eaux météoriques), alors que sa baisse peut entraîner des processus de concentrations (par exemple, en raison d'une évapotranspiration plus importante). En climat tempéré, le comportement saisonnier du débit est antagoniste de la température, un autre paramètre clé dans le contrôle de l'altération de roches. L'augmentation de la température entraîne une hausse de la production de CO_2 biogénique issu de la respiration des racines et de la décomposition de la matière organique du sol, qui favorise la dissolution des carbonates.

Les principales origines des ions majeurs dans le BC sont lithologiques (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-}), atmosphériques (Cl^- et K^+) et biologiques (NO_3^-). Dans un contexte multilithologique tel que celui du bassin du Baget, la haute solubilité et la large distribution des carbonates conduisent à une nette dominance sur les TDS des cours d'eau par rapport aux autres lithologies dans l'ensemble du bassin versant. En général, le type de roches-mères et leurs distributions dans le bassin versant jouent un rôle important sur la composition chimique des eaux de rivière, l'investigation spatiale réalisée au sein du bassin versant a permis de le mettre en évidence.

Ce chapitre 3 s'est centré sur la chimie des eaux et les facteurs qui la contrôlent à différentes échelles spatiales et temporelles. À une échelle plus fine, ces processus biogéochimiques et les paramètres de contrôle qui donnent naissance à la signature chimique des eaux restent-ils les mêmes

et interagissent-ils de la même manière ? C'est l'une des questions sur lesquelles se concentre le prochain chapitre.

CHAPITRE 4 –DYNAMIQUE DU TRANSFERT DE MATIERES AU COURS DE L'ANNEE HYDROLOGIQUE ET LORS DES EVENEMENTS DE CRUE

IV.1. INTRODUCTION

Ce quatrième chapitre propose, tout d'abord, d'étudier les fluctuations de la chimie de l'eau au cours d'une année hydrologique comportant plusieurs événements de crues ainsi que la réponse hydrochimique aux variations des principaux paramètres environnementaux (cf. IV.2). Les réponses des éléments majeurs, de la silice, du COD et des MES seront mises en évidence grâce aux relations concentration-débit (C-Q) couplées à l'analyse des hystérésis, tandis que la contribution des différents compartiments hydrologiques à la chimie des eaux sera élucidée à l'aide du chimiographe et de la décomposition graphique de l'hydrogramme. Ensuite, l'identification et la quantification des flux entrants (issus du dépôt atmosphérique) et sortants (mesurés à l'exutoire du bassin versant) nous permettra d'établir le bilan des transferts au cours d'une année hydrologique complète et lors des événements de crue (cf. IV.3).

Ces travaux ont fait l'objet des productions suivantes :

- Une publication sous forme de proceeding paper lors de la *5th International Electronic Conference on Water Sciences*: Ulloa-Cedamano, F.; Probst, A.; Dos-Santos, V; Probst, J.-L. What can we learn about the hydrochemical dynamics of streamwater during flood events in a forested karstic catchment from the Pyrenees Mountains (Southwestern France)? ECWS 2020. <https://doi:10.3390/ECWS-5-08058> (Annexe 2).
- Un poster présenté lors de la conférence *First OZCAR TERENO International Conference*, Strasbourg, France, entre le 5 et 7 octobre 2021.
- Une publication dans la revue internationale *Water*: Ulloa-Cedamano, F.; Probst, A.; V. Dos-Santos; T. Camboulive, F. Granouillac, J.-L. Probst. Stream hydrochemical response to flood events in a multi-lithological karstic catchment from the Pyrenees Mountains (SW France). *Water* **2021**, 13, 1818. <https://doi.org/10.3390/w13131818>.

IV.2. ORIGINE ET MECANISMES DE TRANSFERT DES ELEMENTS DISSOUS LORS DES EVENEMENTS DE CRUE AU COURS D'UNE ANNEE HYDROLOGIQUE



Article

Stream hydrochemical response to flood events in a multi-lithological karstic catchment from the Pyrenees Mountains (SW France)

F. Ulloa-Cedamano^{1,2,3}, A. Probst^{1,2,3}, V. Dos-Santos^{1,2,3}, Thierry Camboulive^{1,2,3}, Franck Granouillac¹, J.-L. Probst^{1,2,3*}

¹ Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement, Université de Toulouse, CNRS, Auzeville Tolosane, 31326 Castanet Tolosan, France

² LTSER Zone Atelier Pyrénées-Garonne, CNRS, Université de Toulouse, 31326 Castanet Tolosan, France

³ LTER Bassin versant du Baget ; SNO Karst, IR OZCAR, CNRS, Université de Toulouse, 31326 Castanet Tolosan, France

* Correspondence: francesco.ulloacedamano@toulouse-inp.fr (F.U.-C.); jean-luc.probst@toulouse-inp.fr (J.L. P.)

Résumé:

Les variations hydrologiques ont une influence significative sur la chimie de l'eau dans la zone critique karstique. Dans ce contexte, le bassin versant karstique du Baget (BC) a été suivi à haute résolution pendant deux ans à l'exutoire afin d'établir une typologie des événements de crue. L'objectif était d'évaluer les multiples caractéristiques physico-chimiques de l'eau en réponse aux variations hydrologiques, à la composante du débit (écoulement à réponse rapide, de subsurface et de base) et aux contributions lithologiques, ainsi qu'aux processus biogéochimiques. Le bassin versant karstique a présenté une réponse impulsive aux événements de crue en relation avec les caractéristiques structurales et morphologiques typiques du karst. De plus, cette réponse était limitée par l'intensité des précipitations et les conditions hydroclimatiques précédentes. La variabilité de la charge dissoute dans le débit des cours d'eau était étroitement associée aux caractéristiques des roches altérées et aux conditions hydrologiques tout au long de l'année. Deux indicateurs simples permettent de caractériser les relations concentration-débit avec différents modèles d'hystérésis sur une série de crues avec différentes intensités et formes de l'hydrogramme et dans différentes conditions hydrologiques avant la crue. Presque tous les éléments ont présenté soit des boucles horaires, soit des comportements plus complexes, suggérant une concentration globale plus élevée lorsque la contribution majeure de l'eau provient de l'écoulement à réponse rapide (fraction karstique et écoulement de surface). En outre, le rinçage de l'épikarst dans des conditions sèches a conduit à des modèles d'hystérésis antihoraire pour le calcium (Ca^{2+}) et le bicarbonate (HCO_3^-), ce qui révèle un comportement chemostatique global résultant de la dissolution des carbonates dans le karst. Au contraire, le sulfate (SO_4^{2-}) a présenté la plus grande variation relative pendant les événements de crue et a montré une sensibilité significative au processus de dilution avec l'augmentation du débit. Pour

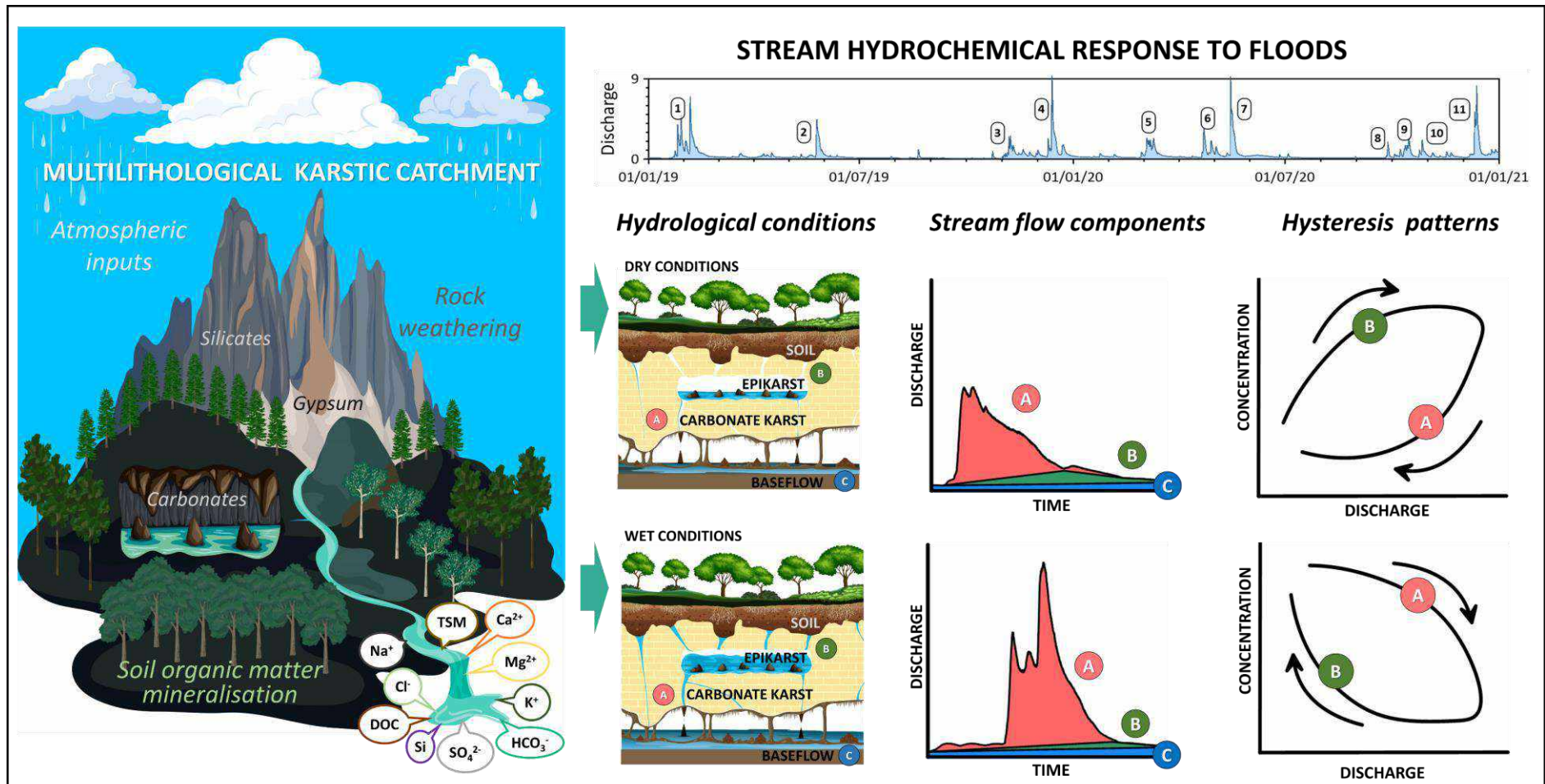
les épisodes de crue moyenne ($Q_{\max} < 4.4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), une augmentation globale de la concentration ou un comportement chemostatique a pu être observé pendant la montée de l'hydrogramme. Au contraire, lors d'épisodes de crues extrêmes ($Q_{\max} < 8.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) survenant après plusieurs événements pluvieux, un modèle de dilution a été noté pour tous les éléments provenant de l'altération des roches. Enfin, l'échantillonnage à haute fréquence pendant les événements pluvieux a amélioré la compréhension des facteurs contrôlant la dynamique hydrochimique dans les bassins versants karstiques.

Mots-clés: Dissolution des carbonates, altération chimique, composantes du débit, comportement chemostatique et hystérique, événements pluvio-orageux, étude hydrochimique, surveillance à haute fréquence, surveillance discrète, zone critique karstique.

Abstract: Hydrological variations hold a significant influence over the water chemistry in the karstic critical zone. In this context, the karstic Baget Catchment (BC) has been monitored at high-resolution over two years at the outlet in order to set up a typology of the flood events. The objective was to assess the multiple streamwater physico-chemical patterns in response to hydrological variations, streamflow component (quick-response, subsurface and baseflow) and lithological contributions, and biogeochemical processes. The karstic catchment exhibited an impulsive response to flood events in relation to the typical structural and morphological characteristics of the karst. In addition, this response was constrained by the magnitude of the rainfall and the preceding hydroclimatic conditions. The variability of the dissolved load in streamflow was closely associated to the characteristics of the weathered rocks and the hydrological conditions throughout the year. Two simple indicators allow to characterize the concentration-discharge relationships with different hysteresis patterns on a set of floods with various intensities and shapes of the hydrograph and under different hydrological conditions before the flood. Almost all elements exhibited either clockwise loops or more complex behaviors, suggesting a higher overall concentration when the major water contribution comes from the quick-response flow (karst and surface runoff fraction). Besides, the epikarst flushing under dry conditions led counterclockwise hysteresis patterns for calcium (Ca^{2+}) and bicarbonate (HCO_3^-) which revealed an overall chemostatic behavior as a result of carbonate dissolution in the karst. On the contrary, sulfate (SO_4^{2-}) exhibited the widest relative variation during flooding and showed a significant sensitivity to dilution process with increasing discharge. For medium flood episodes ($Q_{\max} < 4.4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), an overall concentration increase or chemostatic behavior could be observed during the rising limb of the hydrograph. On the opposite, under extreme flood episodes ($Q_{\max} > 8.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) occurring after several rain events, a dilution pattern was noted for all elements originating from rock weathering. Finally, high-frequency sampling during storm events improved the understanding of the factors controlling the hydrochemical dynamic in karstic catchments.

Keywords: Carbonate dissolution, chemical weathering, streamflow components, chemostatic and hysteretic behavior, rainstorm events, hydrochemical survey, high frequency monitoring, discrete monitoring, karstic critical zone.

Graphical Abstract



1. Introduction

The Critical Zone is the heterogeneous support at the Earth's surface, in which occur complex interactions between rocks, soils, water, air and living organisms. It is located between the lower atmosphere and the deepest layer of aquifers, regulating the natural habitat and determining the availability of resources necessary to sustain life on earth [1–3]. In the karstic Critical Zone (K-CZ), the fractured nature of the carbonate rocks and the thin soil cover enhance the water-rock interaction and promote a rapid transfer of surface waters to the underground system, including the epikarst [4]. Epikarst is a discontinuous saturated layer, in which the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ mixed system also occurs, i.e., the carbonate mineral is dissolved by the infiltrated water and the biogenic CO_2 stored in the soil [5,6]. Despite the uncertainty, the estimation of the average fluxes of carbonate weathering reaches $1.3 \text{ Gt C}\cdot\text{yr}^{-1}$, while the associated CO_2 consumption is above $0.1 \text{ Gt C}\cdot\text{yr}^{-1}$ at the global scale [7,8].

K-CZ developed in the orogenic context, such as in the Pyrenees Mountains, are considered relevant water supplies [9–11], but are also particularly sensitive to anthropogenic activities and climate change [12,13]. Springs and rivers are key vectors of information for understanding and constraining biogeochemical changes in the K-CZ. For instance, local hydrochemistry can elucidate lithological origins and help to understand the streamwater chemistry response face to hydrological changes [14]. Hydrology is closely associated with seasonal changes, which are very marked and contrasted in temperate climates. The dry and the wet (with heavy rains) seasons occur mainly during summer (July, August and September) and winter and spring, respectively. During the wet season, the forthwith variations due to storms modify the hydrological conditions, leading to dilution processes of some dissolved element concentrations [15]. Based on the water saturation of the hydrological system, dissolved matter can be stored in the epikarst and/or aquifer and/or transported to the outlet through the piston effect [16,17]. High frequency temporal data series are therefore crucial to better understand and constrain the hydrogeological compartment contributions and biogeochemical processes influencing the variation of the hydrodynamic and hydrochemical responses within the K-CZ.

Hydrological, geochemical and isotopic methods have been used : (i) to differentiate the water origins during a stormflow event, i.e. water from rainfall (event water) or from groundwater and soil storage (pre-event water) [18–20] (ii) to determine the contribution of the different streamflow components in diverse catchments under various climate conditions [21–26], (iii) to elucidate the contribution of different sources to the fluxes of dissolved and particulate matter [27–29], and (iv) to assess chemostatic or chemodynamic behaviors at the catchment scale using the relationships between the discharge (Q) and the concentration of dissolved elements (C) [30]. However, few studies have focused on the temporal dynamics of water chemistry using long-term and high-frequency

monitoring [31–33], particularly in carbonate K-CZ [29,34,35], and even scarcer in multi-lithological K-CZ [17].

The main objective of this study is to assess in a typical multilithological K-CZ catchment, the Baget Catchment (BC), the multiple physico-chemical patterns of streamwater in response to hydrological variations, streamflow component (quick-response, subsurface and baseflow) and lithological contributions, and biogeochemical processes. Based on the high-frequency survey of streamwater hydrochemistry, particularly during flood events at the outlet of BC, the objectives of this paper are (i) to investigate the sensitivity (chemostatic or chemodynamic responses) of streamwater chemistry to sudden hydrological variations; (ii) to quantify the contribution of each streamflow component for different rainstorm conditions; (iii) to elucidate the dominant controlling factors of changes in hydrochemistry during storm events.

The BC, located in the French Pyrenees Mountains has been monitored since the 1970s, owning a long-term survey hydrogeochemical database [17]. In addition to the background survey, a high-frequency flood survey of multi physico-chemical parameters was set up since 2019, based on continuous measurements and instantaneous sampling allowing to set up a typology of flood events.

The supporting hypotheses were that: (i) the response of major dissolved elements to flash floods would be diverse according to the multi-lithological characteristics of BC, some element concentrations will increase (concentration) while others will decrease (dilution) or remain unchanged (chemostatic behavior); (ii) the major streamflow component would be the quick-response flow (karst and surface runoff fraction) due to the open fractures and developed drainage networks, typical of a karstic system; and (iii) the environmental characteristics would drive the water chemistry, primarily the drainage intensity and the lithology with their spatial distribution and temporal activation of their sources, the biogeochemical processes, the hydroclimatic variations and the antecedent hydrological conditions.

2. Materials and Methods

2.1. Study area

The BC (42°57'42" N, 0°58'30" E) is a small (13.25 Km²) forested karstic catchment with an altitude range between 498 (at the outlet) and 1417 m.a.s.l. The BC is located in the lower part of the Pyrenees Mountains, in the Southwest of France (Figure 1A). It is drained in its middle and lower parts by the Lachein stream. Mangin [36] described the BC as more karstified in the upper part of the catchment than downstream. The presence of non-karstified terrains in the lower part delays the water infiltration to groundwater.

The BC is influenced by an Atlantic oceanic climate coupled with a clear mountainous tendency. The daily mean air temperature registered at the closest Météo-France meteorological station situated 8.3 km downstream from the outlet of BC (Saint Girons, 43°00'19" N, 1°06'25" E) is 11.8 ± 6.3 °C (from January 1960 to December 2018, N=21531). The rainfall regime is bimodal with runoff peaks of the Lachein stream water in early winter (end of December) and late spring (around May) [17]. During the hydrological year 2019-2020 (from October 2019 to September 2020), 60% of annual rainfall (1713 mm·yr⁻¹) occurred from November to December, and from March to May (wet season).

The Lachein stream is fed by four small tributaries draining impermeable surfaces (from upstream to downstream): the Boussarach creek on the left bank, and the Cayssau and Lasquert creeks on the right bank. The BC is characterized by losses and temporary springs (Figure 1B) feeding the karstic network up to 498 m altitude where the main perennial spring, Las Hountas, defines the limit between the temporary stream of Lachein (dried up during the low water level period, discharge at the outlet < 0.15 m³·s⁻¹) and the permanent Lachein stream. The latter joins the Lez River 1 km to the east. The mean annual discharge at the outlet, located 60 meters downstream of Las Hountas, is 0.48 m³·s⁻¹, i.e. a specific discharge of 36 L·s⁻¹·Km⁻² (Labat et al., 2000a). As the system is flooded, overflows appear and surface runoff is lost at different levels depending on the magnitude of the flood event (Figure 1B). During flood conditions, the surface runoff closely follows the evolution of the flood event. However, in spring, surface runoff emerges at the slightest rainfall and disappears after the rainy episode, unlike in winter or late summer, when it shows rather low discharge values [36].

The BC landscape is mostly covered by forests (67% of the basin area in 2019), followed by grasslands located near to the outlet and some pastures in the upper part of BC. Despite its small drainage area, the BC includes almost all the geological formations of the central North Pyrenean zone owing to the major North Pyrenean fault, called Alas (Appendix A) [38]. This catchment lays on calcareous formations of the Jurassic and Cretaceous represented by a band of limestone bordered to the north and south by impermeable silicate rocks (black flysch in the south and breccia -metamorphic rock- in the north, both Na-rich [39] and from the Cretaceous period) and by dolomitic outcrops from Jurassic in the northern upper section bordered also by silicate rocks (Cretaceous flysch of Arbas – other lithologies- and Paleozoic Lachein schists) (Figure 1C, Appendix A). Sulfide minerals (mainly pyrite, FeS) are associated as a minor phase to limestones and flysches [14,36], while sulfate minerals (mainly gypsum, CaSO₄·2H₂O) from the Upper Triassic represent only 0.2% of the BC surface area.

The experimental BC is part of the French Karst Observatory Network (SNO Karst) [37] and belongs to the observatories of the French Research Infrastructure called OZCAR (Observatoire de la Zone Critique: Application et Recherche) [38], included in the European Research Infrastructure eLTER (Long Term Ecosystem Research in Europe) [39,40].

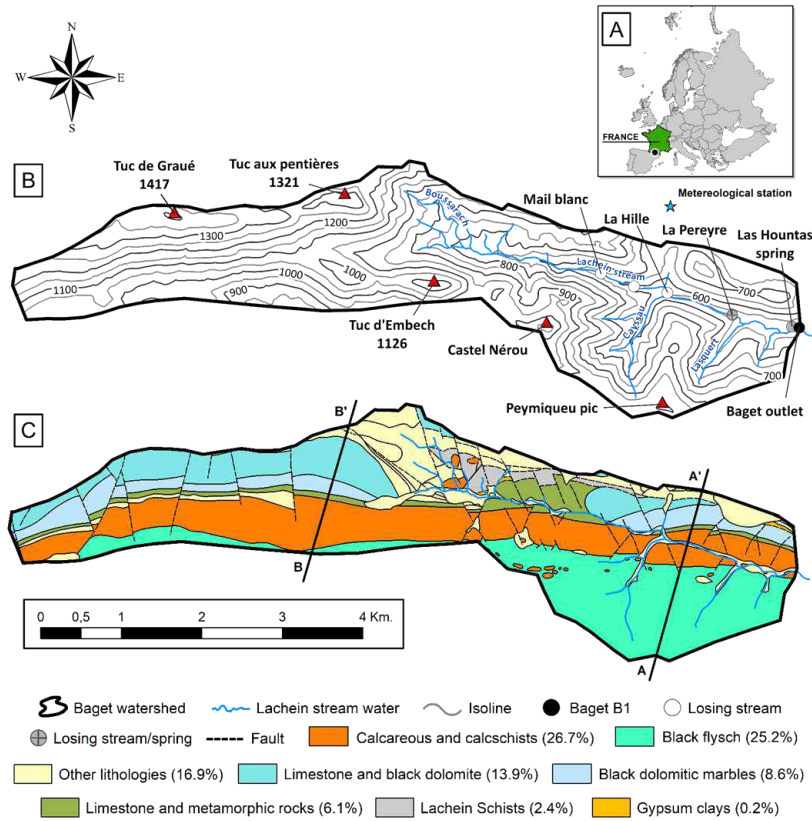


Figure 1. (A) Geographical location of the study area in the European map. (B) Relief map of BC with contour lines (in meters) and (C) Simplified lithological map of BC with two geological pro-file sections (A-A' and B-B', see Appendix B) (modified from Ulloa-Cedamanos et al. [17]).

2.2. Sampling and analysis

2.2.1. Hydrochemical measurements

The hydrochemical survey was carried out at the BC outlet (Baget outlet, Figure 1B): (i) a weekly sampling between 1978 and 2006 by CNRS laboratory of Moulis [44], (ii) every 6 months by BRGM Occitanie [45] from 2007 to 2014 and, (iii) a biweekly sampling starting in 2014 to nowadays by the Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement [17]. In addition, a high frequency sampling was conducted between February 2019 and December 2020 during the flood events. Rainfall and rainwater samples were also collected monthly from September 2019 to December 2020 at the meteorological station of Balagué (42°58'06.5" N 1°00'39" E, elevation 658 m, Figure 1B). Rainfall between January 2019 and August 2019 was calculated using the daily rainfall registered at the closest Météo-France meteorological station of St. Giron (elevation 414 m), situated 8.3 km downstream from the outlet of BC. The very significant relationship ($R^2 = 0.80$; $p < 0.001$; $n = 365$, with a slope of 1.39) between the rainfall at Balagué and at St. Giron stations, was used for this calculation.

The physico-chemical parameters such as water temperature (Water T°), specific conductivity (Cond), dissolved oxygen (DO) and pH were measured at the time of sampling using a portable multi-parameter (WTW probe, Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co., Weilheim, Germany) at Baget outlet. This site is equipped with a mechanical limnigraph (OTT 20 1/5) and a float-type water level sensor (OTT Thalimedes). Several gauges served to plot the rating curve and thus estimate the discharge from the water height. Discharge data at the outlet since 1968 are freely accessible [46]. In addition, since April 2014, water level and different physico-chemical parameters (Water T°, pH, Cond, Turbidity, DO, nitrate and chloride) were measured continuously at a high frequency (10-minute interval) in the mid-depth of the water column (at the outlet) using a multi-parameter probe (YSI 6920V2-01, YSI Incorporated, Yellow Springs, OH, USA) equipped with multiple sensors and an atmospheric pressure correction.

Water samples were collected in a clean and dry 1 L HDPE bottle, triple rinsed with stream water before sampling, and stored in darkness at 5°C until analyses. All samples were filtered using Millipore 0.22 µm cellulose nitrate membranes. Alkalinity was determined using standard acid titration method with HCl 0.02N and a Metrohm titrant (716 DMS Titrino, Metrohm, Riverview, Florida, USA). Major anion concentrations (SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^-) were analyzed by ion chromatography (Dionex apparatus ICS 5000+, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Major cation (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+) and silica concentrations were measured using an acidified sample with 16N HNO_3 , later analyzed by an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES; Iris Intrepid II XLD, Thermo Electron, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). The total dissolved solids content (TDS) was calculated by adding up all the dissolved species mentioned above. Dissolved Organic Carbon (DOC) was measured on a Shimadzu TOC 5000 analyzer (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), coupled to the CO_2 detection by an infrared gas analyzer (NDIR).

Regarding the quality assurance (QA), the protocols for sampling, filtration, pre-treatment and storage of the stream and rain water before analysis were always controlled. Concerning the quality control (QC), all the methods of analysis were controlled following French (NF), European (EN), and international (ISO) standards. In addition, the physico-chemical analysis laboratory of the Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement takes part every year to the ICP-Water Intercomparison with the Norwegian Institute for Water Research (NIVA), which follows a QA/QC procedure.

2.3. Data treatment

2.3.1. Hydrograph separation method

The streamflows were split into the quick-response flow (karst and surface runoff fraction), the subsurface flow (epikarst and infiltration fraction) and the baseflow (groundwater fraction) (Figure 2).

The onset of a storm period was established when the discharge increased suddenly exhibiting a marked inflection (Point A, Figure 2.A). This sudden change was assessed when the discharge change rate (DCR, Equation 1) was greater than 100%.

$$DCR = (Q_{i+1} - Q_i) / Q_i * 100 \quad (1)$$

where Q_i and Q_{i+1} are the daily discharge at time-step i and $i+1$. The end of the storm period was determined when the DCR was greater than -20% and the base discharge was lower than $300 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ in BC (Point D, Figure 2.A). Moreover, small floods leading to discharge variation only within $\pm 1 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ were not considered.

The quantitative analysis of the recession curves is derived from the research of Maillet [47] who indicated that the recession curve of the hydrograph during a storm period can be characterized by an exponential decrease of the discharge (Equation 2), suggesting a linear relationship between piezometric head and flowrate [48].

$$Q_t = Q_0 * e^{-\alpha t} \quad (2)$$

where Q_t is the instantaneous discharge at time-step t (in days in our study), Q_0 is the initial discharge at time zero and α is the recession coefficient. This coefficient depends on the characteristics of each flow associated with the reservoir it drains, allowing to differentiate the different streamflow components on the basis of their “ α ” coefficient.

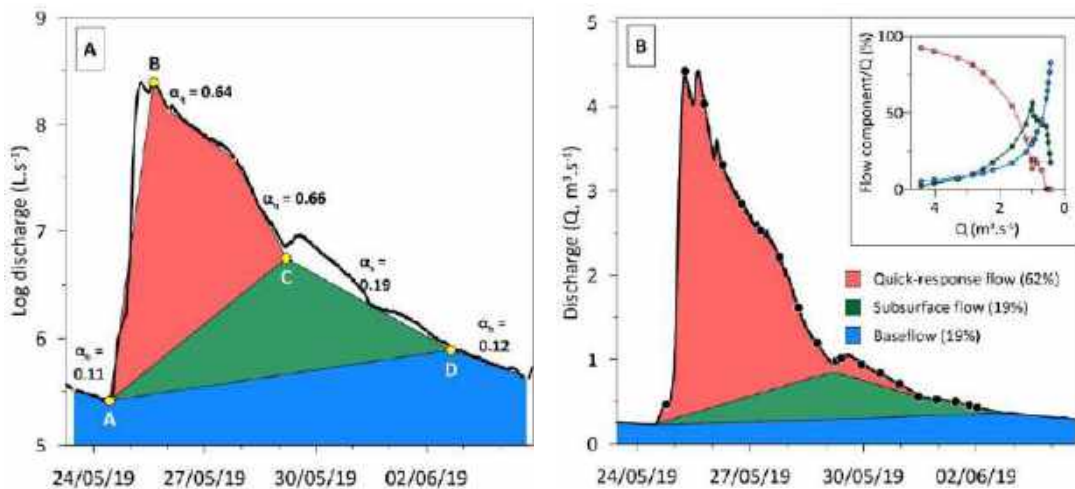


Figure 2. Hydrograph separation (A- in logarithmic scale and B- in normal scale) of the different streamflow components on the flood event 2 with their respective recession coefficients (α_q , α_s , α_b , corresponding to t in days, see equation 2). The embedded small graph exhibits the relationship between the discharge contribution of each flow component (%) and the total stream discharge during the recession period. The black points on the hydrograph B correspond to water sampling.

The hydrograph separation method proposed by Probst [24,49,50] was adapted for karst systems, assuming that the quick-response flow (karst and surface runoff fraction), the subsurface flow (epikarst and infiltration fraction) and the baseflow (groundwater fraction) occur simultaneously. The first step is to transform the curves of the hydrograph into straight lines by using the logarithm of the discharge. Then, the descending limb corresponding to the recession period is divided into three straight lines with different slopes through the determination of 2 inflection points (points C and D, Figure 2.A corresponding to the end of quickflow and subsurface flow contribution, respectively [24]). Then, the separation line between the subsurface runoff with the quick-response runoff and with the baseflow was drawn by connecting points A-C and A-D, respectively.

2.3.2. Analyses of C-Q relationships

The temporal variations of both discharge and concentrations can be analyzed also using the relationships between concentrations and discharges, which generally follow a power-law function (Equation 3) [51]:

$$C_i = a Q_i^b \quad (3)$$

where Q_i and C_i are the instantaneous discharges and dissolved element concentrations respectively, at time-step i . The exponent b is a useful indicator of the chemodynamic features of dissolved element behavior. If $b < 0$, the dilution effect produced by Q is the major regulator on C ; if $b = 0$, C exhibits a chemostatic behavior, without influence of Q variation; if $b > 0$, an enrichment takes place on the solutes when the discharge increases.

2.3.3. Hysteresis analyses

During a flood, the C-Q relationship can take the shape of a straight line or a loop, called hysteresis [52]. This hysteresis reflect the different concentration responses to a same discharge during the rising and falling limbs of the hydrograph.

To characterize the hysteresis patterns, we used two simple descriptors that describe the relative changes in dissolved concentrations (ΔC), the direction of rotation and the relative amplitude of the loop pattern (ΔI).

$$\Delta C = \begin{cases} \frac{C_p - C_b}{C_p} \times 100, & \text{if } C_p > C_b \\ \frac{C_p - C_b}{C_b} \times 100, & \text{if } C_p < C_b \end{cases} \quad (4)$$

where C_b and C_p are the instantaneous dissolved element concentrations at the base flow and during the peak flow of the flood event, respectively. Positive and negative values of ΔC indicate

concentration increase or dilution, respectively [53]. ΔC values ranging between -10 and 10 can be considered as corresponding to neutral responses discharge increase.

The normalized data, was also used to compare the hysteresis behavior of each parameter within and between different flood events (Equation 5 and 6).

$$\text{Normalized } Q_i = (Q_i - Q_{min}) / (Q_{max} - Q_{min}) \quad (5)$$

$$\text{Normalized } C_i = (C_i - C_{min}) / (C_{max} - C_{min}) \quad (6)$$

where Q_i and C_i are the instantaneous discharge and dissolved element concentrations at time-step i , respectively. The Q_{min} , Q_{max} and C_{min} , C_{max} correspond to the minimum and maximum values of discharges and concentrations during a complete flood event, respectively.

The relative amplitude of the loop pattern (ΔI) can be calculated as follows:

$$\Delta I (\%) = (C_{i-RL_{norm}} - C_{i-FL_{norm}}) \times 100 \quad (7)$$

where $C_{i-RL_{norm}}$ and $C_{i-FL_{norm}}$ refer to the normalized concentrations on the rising limb (RL) and on the corresponding falling limb (FL) of the hydrograph respectively, for each 25% increase in discharge [54,55]. Positive and negative values of ΔI indicate clockwise or counterclockwise loops, respectively. For ΔI values between -10 and 10, one can consider that there is no loop or ambiguous rotational response to increasing discharge.

2.3.4. Method of flux calculation

The total flux (F_{total}) was estimated by adding all fluxes corresponding to each flood event, estimated between two sampling intervals (i to $i+1$) using the discharge-weighted average concentration (C_j) and the water volume (V_j), according to the following equations:

$$C_j = \frac{\sum_i^{i+1} (C_i \times Q_i)}{\sum_i^{i+1} Q_i}, \quad (8)$$

$$V_j = \frac{(\sum_i^{i+1} Q_i) \times (t_{i+1} - t_i)}{2}, \quad (9)$$

$$F_{total} = \sum_j^n (C_j \times V_j), \quad (10)$$

with C_i : concentration at time i ; Q_i : discharge at time i , respectively; V_j : volume of water flow between i and $i+1$.

3. Results

3.1. Hydrochemical survey during the period 2019-2020

The summary of the hydrochemical and physicochemical characteristics of streamwaters are reported in Table 1. All parameters reacted to different extents to the hydrological variations as indicated by their coefficient of variation ($CV = \sigma/\bar{X}$).

The discharge, the water and air temperatures (Figure 3) exhibited an obvious seasonality during the two years of survey, but their CV is very different: the highest variation was for the discharge ($CV=1.03$) and the lowest one was for the water temperature ($CV=0.02$). The study period is 20% wetter ($Q = 0.53 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) compared to mean of the last 40 years ($Q = 0.44 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) [17]. The total rainfall amount was 1543 mm and 1632 mm for the years 2019 and 2020, respectively. The mean volume of rainfall was $21.0 \times 10^6 \text{ m}^3$ per year. Open field precipitation is circumneutral, and very low concentrated in major dissolved elements ($< 25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Na^+ and Cl^- are the dominant ions whereas Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations are very low (mean concentration $< 6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Appendix B).

The stream water in BC is mildly alkaline and pH showed low fluctuations (7.9 ± 0.2). The water temperature is highly stable ($10.1 \pm 0.2^\circ\text{C}$) throughout the study period. Conductivity is related to total dissolved solids ($R^2=0.4$, $p<0.01$). The mean concentrations of the different elements in streamwater exhibited the following abundance order during the study period: for cations, calcium (Ca^{2+} , 88.8% of total cationic concentration in $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$) \gg magnesium (Mg^{2+} , 9.7%) \gg sodium (Na^+ , 1.1%) $>$ potassium (K^+ , 0.4%) and for anions, bicarbonate (HCO_3^- , 93.5% of total anionic concentration in $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$) \gg sulphate (SO_4^{2-} , 4.4%) $>$ chloride (Cl^- , 1.3%) $>$ nitrate (NO_3^- , 0.8%). The predominance of Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- which represent 96 % of the ionic charge is related to the dominant carbonate lithology of BC [14,17]. The discharge-weighted mean concentration of sulphate has significantly decreased during the study period ($0.15 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$) compared to the period 1978-2018 ($0.35 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$) [17]. In addition, Ca^{2+} and HCO_3^- were the most stable ions, while SO_4^{2-} , K^+ , NO_3^- and DOC exhibited higher CV (Table 1). The HCO_3^- is the dominant species of DIC according to the water pH and its concentration is much higher than the world river average concentration of $850 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [56].

The concentrations of major elements, represented by TDS, show significant temporal variations in BC (Figure 3). The average TDS ($285.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) is around 3 times the world river TDS average ($97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) [56]. Compared to other rivers draining carbonates in the world, the mean TDS in BC is higher than those of the Wujiang River in the Yunnan-Guizhou plateau ($265 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) [35], the Ganges and Indus rivers in the Himalayas ($164 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) [57,58] or the Mackenzie River in the Rocky Mountains ($160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) [59]. However, compared to rivers in temperate karst terrains, the TDS values measured in BC are similar to those measured in rivers of the Alps Mountains ($253 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during spring and $378 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during winter) [60] and lower than in the Jura Mountains ($378 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) [61].

The Net Inorganic Charge Balances (NICB % = $200 \times (TZ^+ - TZ^-) / (TZ^+ + TZ^-)$) between the sum of anions (TZ^-) and the sum of cations (TZ^+) (both in $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$) are on average 4.0 ± 3.5 %, with 70% of the samples having an NICB of less than 5%. This indicates that the contribution of unanalyzed ions such as organic anions play a negligible role in the water chemistry.

Table 1. Statistics data of streamwater hydrochemical and physicochemical parameters during the period January 2019-December 2020 (Number of samples = 297). The units are $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (Q, discharge), $^{\circ}\text{C}$ (Water T° , water temperature), $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Cond, conductivity), $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (major cations and anions: Ca^{2+} to NO_3^-), $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (H_4SiO_4), $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (TDS, total dissolved solids), $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (DOC, dissolved organic carbon). Coefficient of variation (CV) is the ratio between standard deviation (Std. dev.) and the mean for each parameter. The discharge-weighted mean (DWM) was calculated according to Equation 6.

Parameter	Maximum	Minimum	Mean	DWM	Median	Std. dev.	CV
Q	8575.0	95.0	1046.7	525.8 ^(a)	645.6	1077.3	1.03
Water T°	10.6	9.6	10.1	10.1	10.1	0.2	0.02
Cond	375.7	271.8	329.1	324.0	329.1	19.5	0.06
pH	8.5	7.3	7.9	7.8	7.8	0.2	0.02
Ca^{2+}	3542.9	1942.0	3081.6	3080.1	3120.6	203.0	0.07
Mg^{2+}	512.2	244.0	350.5	336.8	348.3	46.9	0.13
Na^+	67.1	22.6	40.4	39.8	41.9	6.9	0.17
K^+	31.6	5.7	13.3	13.6	12.4	4.2	0.32
HCO_3^-	4218.8	2094.2	3196.4	3206.7	3219.0	294.7	0.09
SO_4^{2-}	658.4	0.1	197.3	149.1	171.0	106.5	0.54
Cl^-	76.6	0.4	43.0	43.7	43.9	9.7	0.22
NO_3^-	64.7	0.0	29.0	28.4	28.8	8.6	0.30
H_4SiO_4	60.3	30.4	44.4	42.8	43.4	5.6	0.13
TDS ^(b)	357.9	210.5	285.5	283.4	286.7	21.3	0.07
DOC	8.0	0.4	1.1	1.3	1.1	0.5	0.48

^(a) This mean discharge was calculated using the sampling interval method (see Equation 7) for the entire sampling period.

^(b) $\text{TDS} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{H}_4\text{SiO}_4$.

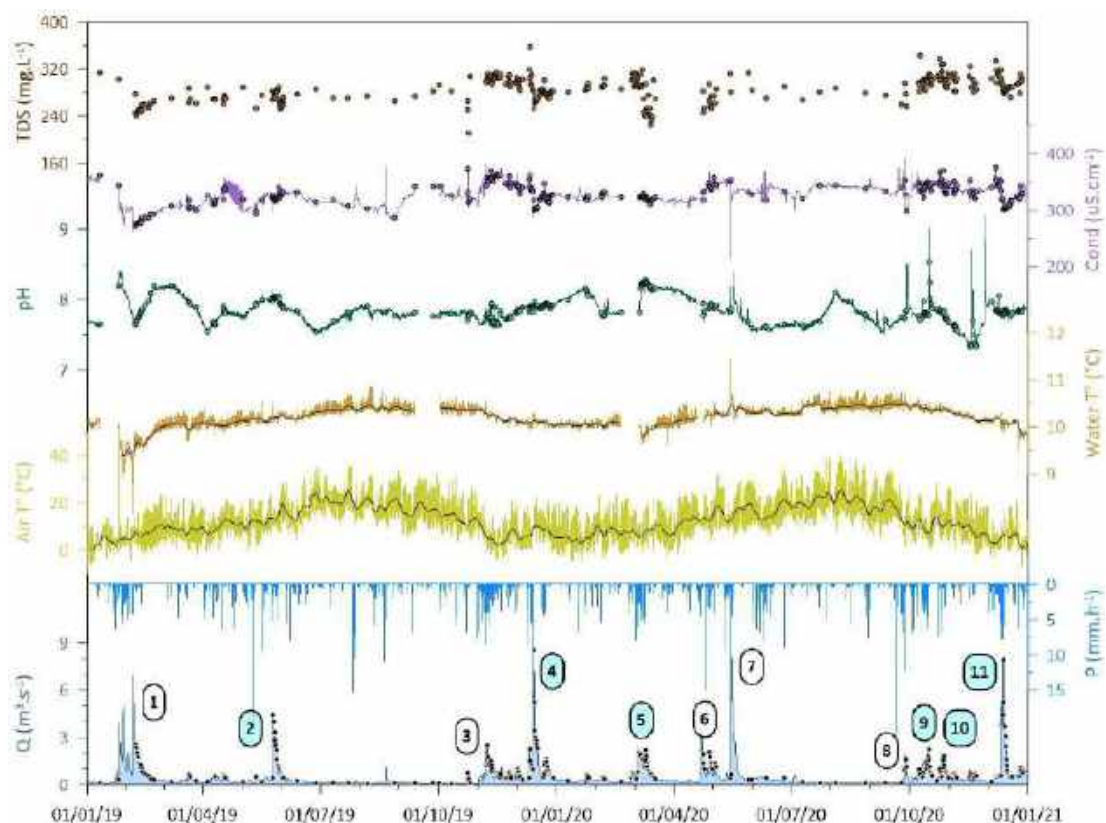


Figure 3. High frequency temporal series of stream discharge (Q), rainfall (P) and physicochemical parameters (air temperature (air T°), water temperature (water T°), pH and conductivity (Cond), TDS (total dissolved solids)) during the two years 2019 and 2020. Black solid lines represent 5-days daily moving average for air and water temperature. Dots represent punctual streamwater sampling during the study period ($N=297$). The numbers circled refer to the major floods sampled during the study period. The flood events 2, 4, 5, 9, 10 and 11 (light blue circles) were considered further as typical examples.

3.2. Hydrochemical features of flood events

3.2.1 Flood hydrological characteristics

During the study period, eleven hydrological events were observed (Figure 3, Table 2). The duration of these events was variable but closely within the range of influence on discharge, between 10 and 20 days as shown by Mangin [36] for the BC.

The contrasted flood events 2, 9, 10 and 11 (Figure 3, Table 2) were analyzed in more detail. These flood events were chosen based on: (i) the period of the hydrological year: beginning of the hydrological cycle (floods 9 and 10), first high-water level period (flood 11), and the last flood of the hydrological cycle (flood 2); (ii) the intensity/magnitude of the flood event reflected by the differentiated discharge peaks (2.13, 2.29, 4.42 and 8.25 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, respectively) and specific discharges (44.6, 63.7, 92.5 and 165.3 mm, respectively); (iii) similar discharge values ($Q_{\text{mean-24h}}$) preceding the flood event and (iv) the potential influence of past and/or successive floods.

During the last three studied flood events (9, 10 and 11), pH of open field precipitation was between 6 and 7, and Ca^{2+} is as a major element in rainwater together with Na^+ and Cl^- ions ($< 25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Unlike flood events 10 and 11, the flood event 2 followed a relatively dry period straight after a major flood, i.e., flood 1 (discharge peak of $7.0 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) and 4 (discharge peak of $9.4 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), respectively. The flood 9 was preceded by the smallest flood identified (discharge peak of $1.9 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ with a total duration of 5 days) whose influence on water chemistry was minor.

3.2.2 C-Q relationships

The control of discharge over the dissolved element concentrations can be observed by comparing the temporal variations of TDS and of discharge (Figure 3), and by the relationships between concentrations and discharges (C-Q) (Figure 4).

The C-Q relationships indicated consistent patterns between some elements, like Ca^{2+} and HCO_3^- on one way, Cl^- and K^+ on the other way. A similar pattern was also detected between Mg^{2+} , Si and Na^+ , even slightly less evident. Nevertheless, the global relationships were not significant for Ca^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , K^+ and NO_3^- , showing globally a chemostatic behavior during the whole period. On the contrary, the C-Q relationship for SO_4^{2-} is significant and follows a dilution curve. The slope ($b = -0.45$) of the power-law function ($C = aQ^b$) for SO_4^{2-} tends to a pure dilution curve ($b = -1$). For Mg^{2+} ($b = -0.07$), Si ($b = -0.07$) and Na^+ ($b = -0.05$) concentrations undergone a significant low dilution. DOC was the only parameter with a clear enrichment with increasing discharge, exhibiting a positive significant relationship ($b = 0.19$). Among those global trends, specific patterns can however be observed during the flood events (Figure 4). For instance, flood events 10 (October) and 11 (December) exhibited concentrations of Ca^{2+} and HCO_3^- much higher (Figure 4) than during the flood events 5 (February) and

2 (May). The flood event 5 displayed the lowest concentration of Na⁺ and DOC but the highest concentration of Cl⁻, K⁺ and Si (Figure 4).

Table 2. Summary of mean hydrological characteristics for each flood event. Q and Qs refer to discharge (in m³·s⁻¹) and specific discharge (in mm). “Time before” refers to the period between the last flood event and the beginning of the current flood event analyzed, “Q_{mean-24h}” to the average discharge the day before the start of the flood event, “Time start Q” to the date and hour of the beginning of the flood, “Start Q” to the discharge value at the beginning of the flood, “Peak Q” to the discharge value at the peak flow, “End Q” to the discharge value at the end of the flood, “Duration” to the total event, “Total Qs” to the average specific discharge during the flood. For time and duration, the unit is in hours.

Flood	Time before	Q _{mean-24h}	Time start Q	Start Q	Peak Q	End Q	Duration	Total Qs
1	36.4	0.39	25/01/2019 12:00	0.31	6.96	0.70	18.47	250.0
2	99.5	0.24	24/05/2019 11:40	0.23	4.42	0.36	10.39	92.5
3	150.7	0.05	31/10/2019 13:40	0.05	2.60	0.46	14.70	76.3
4	25.3	0.24	09/12/2019 14:10	0.23	9.35	0.37	21.72	207.0
5	59.7	0.19	28/02/2020 00:15	0.20	2.35	0.36	21.12	133.6
6	31.9	0.17	20/04/2020 00:15	0.17	3.45	0.38	17.70	115.6
7	2.3	0.32	09/05/2020 00:30	0.30	9.24	0.48	14.87	163.3
8	125.4	0.12	25/09/2020 07:10	0.12	1.92	0.29	5.14	19.1
9	11.0	0.31	10/10/2020 10:10	0.28	2.29	0.35	9.92	63.7
10	4.6	0.23	23/10/2020 21:30	0.22	2.13	0.33	9.69	44.6
11	34.6	0.23	06/12/2020 04:10	0.23	8.25	0.43	14.90	165.3

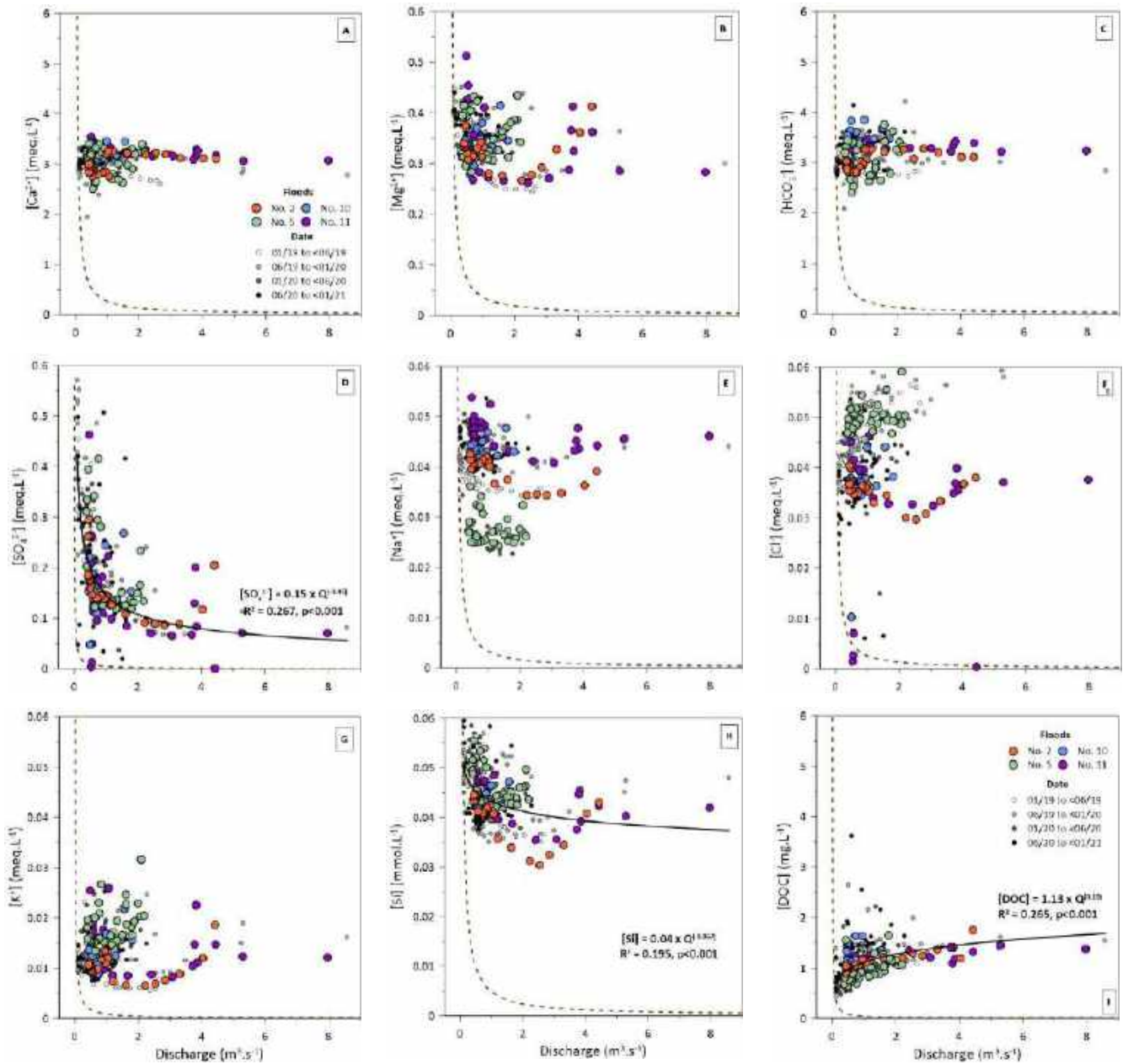


Figure 4. C-Q relationships for major dissolved elements (A- Ca^{2+} , B- Mg^{2+} , C- HCO_3^- , D- SO_4^{2-} , E- Na^+ , F- Cl^- , G- NO_3^- , H- Si and I- DOC). The theoretical dilution curve (brown dashed line) represents a dilution of the concentration during the non-influenced baseflow by deionized water ($b = -1$, Equation 1). The studied floods events are mentioned, as well as the background data discriminated according to four periods.

3.3. Specific patterns of representative flood events

3.3.1 C-Q patterns for representative floods

Considering all the data together, no clear relationships could be observed between C and Q (Figure 4), but single flood events exhibited more obvious C/Q patterns (Figure 5). The overall patterns can be illustrated for flood events 2 and 11 (Figure 5), which in essence represented similar initial hydrological conditions observed for flood 9 and for flood 4, 5 and 10, respectively.

Loop trajectories of Ca^{2+} and HCO_3^- exhibited clockwise (flood 4, 5, 10 and 11) but also counterclockwise responses (flood 2 and 9). For the other dissolved elements, loop trajectories displayed clockwise responses or more complex behaviors as figure-of-eight shape (Figure 5).

The decrease of Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations with increasing discharges was observed during the major peak flow ($8.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) of flood 11. Similar behavior was observed during the major peak flow ($9.4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) of flood 4. For the other floods, such as the flood 2, a slight variation was observed in Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations (Figure 5A).

During the flood events 2 (peak $Q = 4.4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and 11 (peak $Q = 8.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), Na^+ , Si , Mg^{2+} and K^+ concentrations showed a similar trend during the recession period: decreasing concentrations up to about $2.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and then increasing concentrations (Figure 5B and 4C). This behavior was also observed for flood 4, unlike floods 5, 9 and 10 whose peak discharges were lower than $2.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

An overall dilution was observed for SO_4^{2-} concentration (Figure 5D), except during the first peak of the minor flood event 11 as well as in flood 5 and 10 ($Q_{\text{peak}} < 1.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). DOC concentration showed a clear increase with discharge for all flood events (Figure 5F), except flood 10.

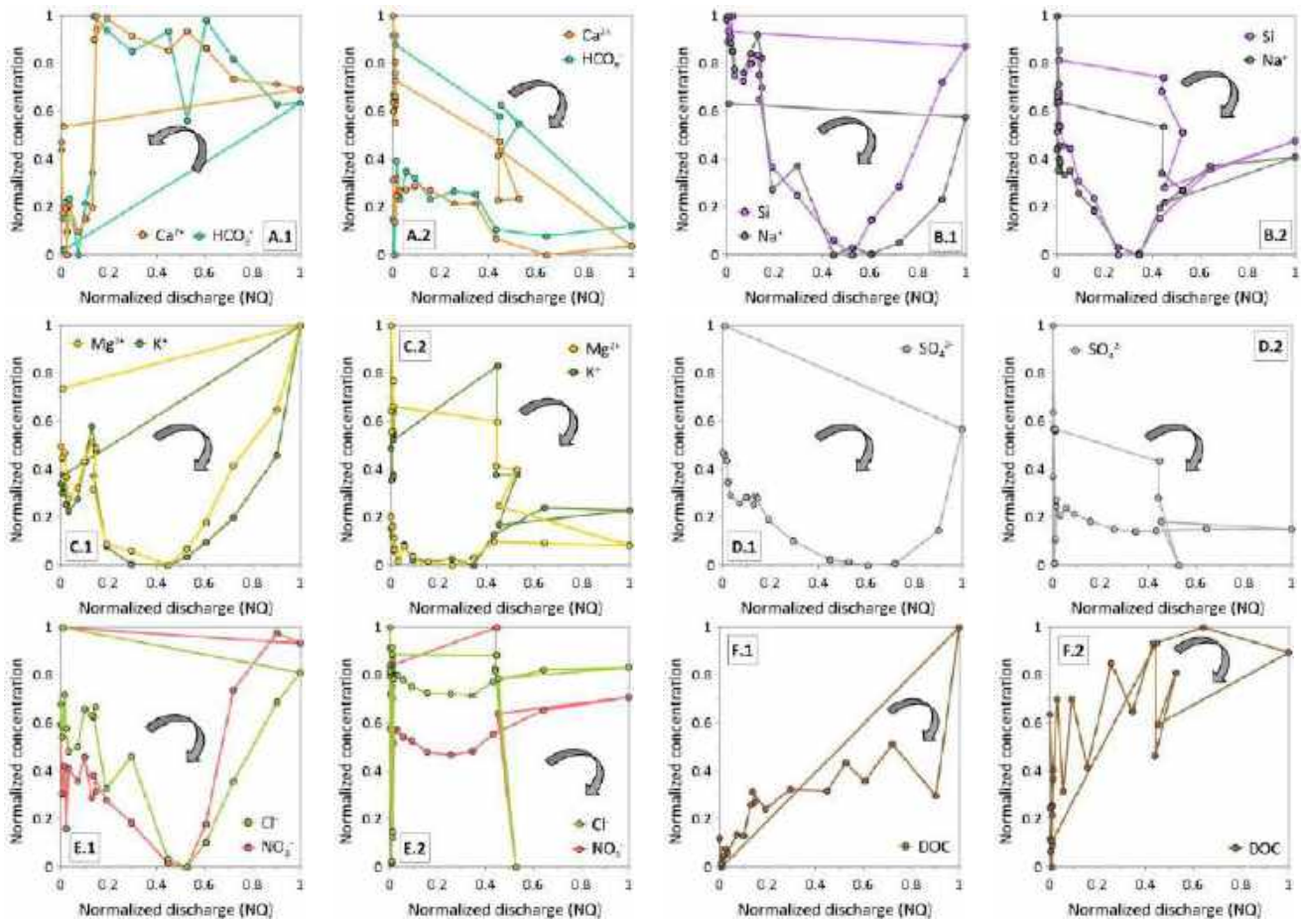


Figure 5. C-Q relationships showing the hysteresis loops for major elements (A- Ca^{2+} and HCO_3^- , B- Si and Na^+ , C- Mg^{2+} and K^+ , D- SO_4^{2-} , E- Cl^- and NO_3^- , F- DOC) during the flood events 2 (number 1) and 11 (number 2). For example, A.1 and A.2 refer to Ca and HCO_3^- during flood events 2 and 11, respectively. The data are normalized (see equations 3 and 4).

3.3.2 Typology of flood events

Based on the hydrological events sampled in BC, the main hydrochemical patterns were characterized during flood events, depending on the initial hydrological conditions before the flood, the intensity and the shape of the flood hydrograph (Table 3).

Table 3. Summary of the main C-Q responses in BC according to distinct hydrological conditions. The schematic representation of the hysteresis loop correspond to the C-Q behavior during the major peak.

		Initial dry hydrological conditions ^(a)		Initial wet hydrological conditions ^(a)		
		$Q_{max} \approx 2.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q_{max} \approx 4.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q_{max} \approx 2.1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q_{max} \approx 9.4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q_{max} \approx 8.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Flood event number		9	2	10	4	11
Number of peaks		3	2	2	3	3
Shape of the flood hydrograph						
Hysteresis loops	Ca²⁺ HCO₃⁻					
	Na⁺, Si, Mg²⁺					
	K⁺					
	SO₄²⁻					
	Cl, NO₃⁻					
	DOC					

^(a) The duration of the previous recession period was higher than 95 days and lower than 35 days for the dry and wet hydrological conditions, respectively.

The initial dry conditions correspond to long periods of very low rainfall and relatively high evapotranspiration. The floods occurring after these dry conditions are typically of short duration and intensity. Their chemical response to increasing discharge is characterized by slight anti-clockwise variations for Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations and clockwise variations for Na^+ , Si and Mg^{2+} . The SO_4^{2-} concentration is systematically diluted while K^+ and DOC are concentrated. Cl^- and NO_3^- exhibit different clockwise behaviors depending on the intensity of flooding.

During the initial wet conditions, the C-Q relationships displayed an overall dilution (except for DOC) if the intensity of the flood event is extremely high associated with a long period of intermittent rainfalls before the major peak. Under low flooding intensity, Ca^{2+} and HCO_3^- , Na^+ , Si and Mg^{2+} concentrations displayed a clockwise hysteresis with non-significant concentration variation. Meanwhile, SO_4^{2-} , K^+ , Cl^- and NO_3^- showed a concentration increase response, unlike DOC concentration.

Based on the C/Q patterns (Figure 5) and on the typology of flood events (Table 3), we selected the representative flood events 2 and 11 for more in-depth analysis. These two floods represent the hydrological and hydrochemical responses under dry and wet hydrological conditions, respectively. Besides, the shape of these hydrographs are less complex and allows better separation of the different streamflow components.

3.3.3 Hydrochemical patterns and streamflow components during floods 2 and 11

The hydrological event 2 (Figure 6A) started on May 24th and ended 10 days later, with most rainfall on the first day. The major peak flow was reached 25 hours after the rainfall peak in hourly precipitation (5.2 mm on May 24th 06:00). Several small rainfall events perturbed the discharge during the recession limb of the flood event.

The hydrograph separation of the flood event 2 (Figure 2.A, Figure 6A) exhibited three distinct recession coefficients (α), respectively for the quick-response flow (α_q : 0.64 - 0.66), the subsurface flow (α_s : 0.19) and the baseflow (α_b : 0.11 - 0.12). The analysis of the other flood events in BC (Figure 3) showed that the different α values (with t in days) ranged between 0.40 and 0.80 for α_q , from 0.10 to 0.20 for α_s and between 0.04 and 0.12 for α_b .

During the first part of the recession, the quick flow-response represented the main contribution (>50%) to streamflow during one-third (3.5 days) of the flooding episode up to a stream discharge higher than $1.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Its contribution decreased progressively while the subsurface flow became dominant for a stream discharge close to $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure 2.B, Figure 6A). Likewise, the baseflow dominance corresponds to a stream discharge lower than $0.65 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

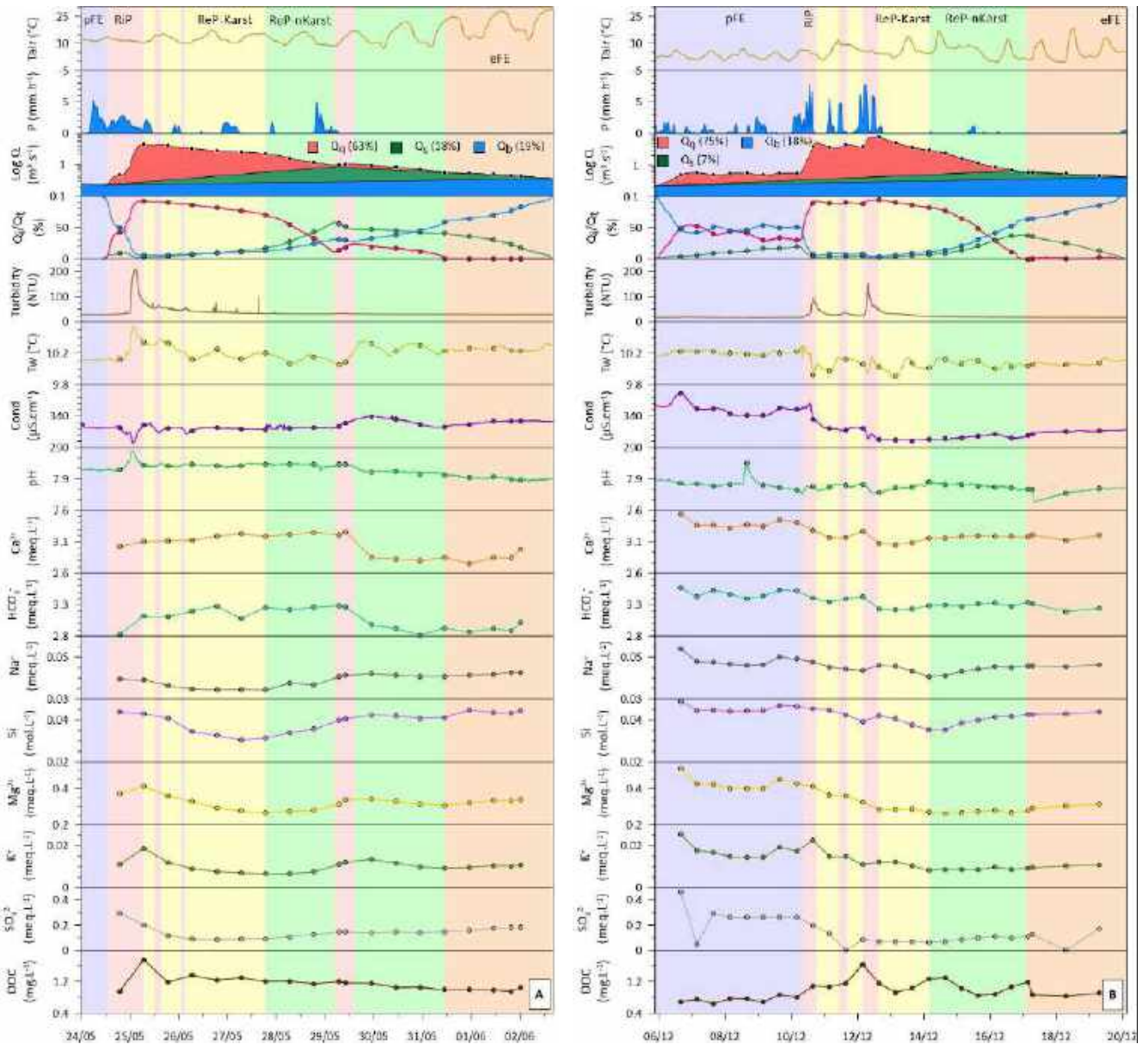


Figure 6. Hydrograph and chemographs of floods 2 (A) and 11 (B) during the study period. The colors represent five stages during the flood event (violet = pre-flood event (pFE), pink = rising period (RiP), yellow = recession period, karst dominated flow (ReP- Karst), green = recession period, other lithologies dominated flow (ReP-nKarst) and orange = end of flood event (eFE). The ratio Q_x/Q_t represents the contribution (%) of each stream flow component to the total stream discharge: quick flow-response (Q_q) in red, subsurface flow (Q_s) in green and baseflow (Q_b) in blue.

Water temperature and turbidity increased (up to 0.4°C and 180 NTU, respectively) with increasing discharge and then returned to initial values. The increasing discharge caused a sharply decrease in conductivity (up to a minimum of 297 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) followed by a return to previous conditions, except after the last rainy episode when it showed a positive synchronism as discharge increases (May 29th). The pH presented a small increase with the main discharge peak and remained stable until May 29th and then it gradually decreased. During the first part of the falling limb, Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations and the molar ratio Ca/Na increased, unlike Mg^{2+} , SO_4^{2-} and Si concentrations and the

molar ratio SO_4/HCO_3 . The concentrations of the first group of elements decreased or stabilized till the last rainfall episode of May 29th, after what Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations decreased sharply. For the second group of elements, they increased from May 27th onwards, when the contribution of the quick-response flow decreased markedly (Figure 6A). A peak of DOC concentration is observed with the peak flow, followed by a slight and regular decrease.

The hydrological event 11 started on 6th December till 20th December 2020 (Figure 6B). During this event, two minor flow peaks preceded the major flow peak. The first flow peak was reached 6 hours after the first highest hourly rainfall (7.8 mm on December 10th 17:00), while the major flow peak was reached 8 hours after the second highest hourly rainfall (7.8 mm on December 12th 10:00). Note that a long period of light rains (42% of total rainfall event during 4.5 days) preceded these rainfall and flow peaks. Contrary to the event 2, the recession limb of this flood event was not perturbed by new rainfall events. The quick-response flow was the main compartment (>50% of total stream discharge) during more than one-third (5.9 days) of the flooding episode up to a stream discharge around $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The baseflow dominance corresponds to a stream discharge lower than $0.75 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure 6B).

4. Discussion

4.1. Sources and major processes controlling streamwater chemistry

The streamwater chemical signature is derived from atmospheric, biological and anthropogenic inputs and rock weathering [62,63], with the carbonate dissolution as the dominant process controlling BC streamwater chemistry [17]. The C-Q (Figure 4) and flux-Q (Figure 7) relationships can be used to identify changes in sources and to assess the sensitivity of solute concentrations and fluxes to runoff during changing hydrological conditions [64]. A general concentration increase or chemostatic pattern (except for SO_4^{2-}) could be observed in the rising limb of flood episodes such as in floods 2, 4 –first flood peak–, 9 or 10 ($Q_{\text{max}} < 4.4$). Whereas a dilution behavior was observed for all dissolved elements coming from rock weathering in extreme flood episodes such as floods 4 –second flood peak– or 11 ($Q_{\text{max}} > 8.3$) (Figure 5). These patterns suggest that the dilution effect due to the discharge increase can be affected by other processes, supplying additional and variable inflow contributions of solute elements with changes in discharge [65]. Among the power-law functions that can be calculated in BC, the lowest b-value corresponds to the C-Q relationship for SO_4^{2-} , which potentially comes from the gypsum dissolution and to a lesser extent from pyrite oxidation [17]. Although gypsum, probably the most soluble mineral present in BC, represents 66% of the SO_4^{2-} in streamwater [39], its limited point distribution in the catchment promotes a strong dilution effect. Other elements exhibited a slight dilution, such as Mg^{2+} , Na^+ and Si, which come from the dolomite dissolution (Mg^{2+}) and the silicate weathering (Mg^{2+} , Na^+ and Si). The dilution is more noticeable when the discharge increases for Mg^{2+}

and Si as opposed to Na^+ (Figure 4). The explanation lies in that rainfall (mean $\text{Na}^+_{\text{rain}} = 21.8 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) can be also considered as an additional important source for Na^+ in streamwater (mean $\text{Na}^+_{\text{streamwater}} = 40.4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), unlike the other two elements. Another ion coming from precipitation is Cl^- , whose origin is mainly rainfall, since no evaporitic deposit of halite (NaCl) have been identified in BC [38].

The main products of carbonate dissolution, Ca^{2+} and HCO_3^- showed an overall chemostatic behavior as the discharge increases (Figure 4). Such behavior could initially be based on a counterbalance between their low-concentration in rainwater input and the rapid kinetic of carbonate dissolution with biogenic soil CO_2 [29], indicating a control by process-limited regime. The high concentration of Ca^{2+} and HCO_3^- at the beginning of the hydrological year (flood events 10 and 11), suggested a piston effect of more concentrated water, probably stored in the epikarst before the flood event (Figure 4).

DOC is an important component of the terrestrial and aquatic ecosystem dynamics and is affected by the temperature, the soil leaching and the streamwater flow pathways associated with discharge changes [35]. In the BC streamwater, DOC exhibited the highest b-value in its C-Q relationship (Figure 4) and a clear upward trend of DOC concentration (Figure 5) and flux (Figure 7) as discharge increases. This suggests multiple sources mobilized during the flood events and a regulation by a transport-limited regime. Ladouche et al. [20] observed that the stream water DOC response corresponds to the leaching of the upper soil layer or saturated areas containing organic matter compounds in forested catchments. In addition, the enrichment in K^+ as discharge increases could be due to cation exchange in soils [66] and to its high mobility/availability within the biomass [67].

Fluxes of Ca^{2+} , HCO_3^- , Na^+ and Si showed a strong correlation with discharge suggesting that hydrological conditions dominate rock weathering fluxes (Figure 7). The sensitivity of the dissolved element concentrations to discharge changes is illustrated by the power law exponents “b” of the F-Q relationships, ranging from -1 (dilution) to 0 (“chemostasis”). Ca^{2+} and HCO_3^- fluxes lie just above the power law line 0 indicating higher carbonate dissolution rates as discharge increases for all flood events. The lower temperatures in winter and spring during the periods of the highest flows have increased the carbonate dissolution kinetics, leading to a greater amount of Ca^{2+} and HCO_3^- released into the stream [26]. In addition, during flooding, physical erosion of rocks and soils released fine carbonate particles, that could be dissolved in surface runoff during their transfer to the streamwater, and participate to Ca^{2+} and HCO_3^- concentration increase [12,64]. Na^+ and Si values lie mainly below the power law line 0 indicating a slight dilution effect, which depends on the discharge but also on the preceding hydrological conditions. For instance, Si fluxes displayed clear dilution during flood events with high peak discharges (flood events 2 and 11). Conversely, Na^+ fluxes exhibit chemostatic behavior for flood events (10 and 11) occurring at the beginning of the hydrological year, in contrast to the dilution effect observed for those occurring in the middle (flood event 5) or at the end of the

hydrological year (flood event 2). The dilution effect also observed for Mg^{2+} (flood events 2 and 11) and more obviously for SO_4^{2-} fluxes (all flood events) is due to their continuous and rapid mobilization which contributed to deplete their source reservoirs [29]. The higher concentrations of K^+ and Cl^- during flood 5 (Figure 4) lead to higher fluxes of these dissolved elements with slopes greater than C_b (base flow concentration) or even C_m (mean concentration) (Figure 7). This suggests an origin of these elements from forest recycling [68], coupled with a release from some punctual livestock activities in BC [39], accumulated in the soil.

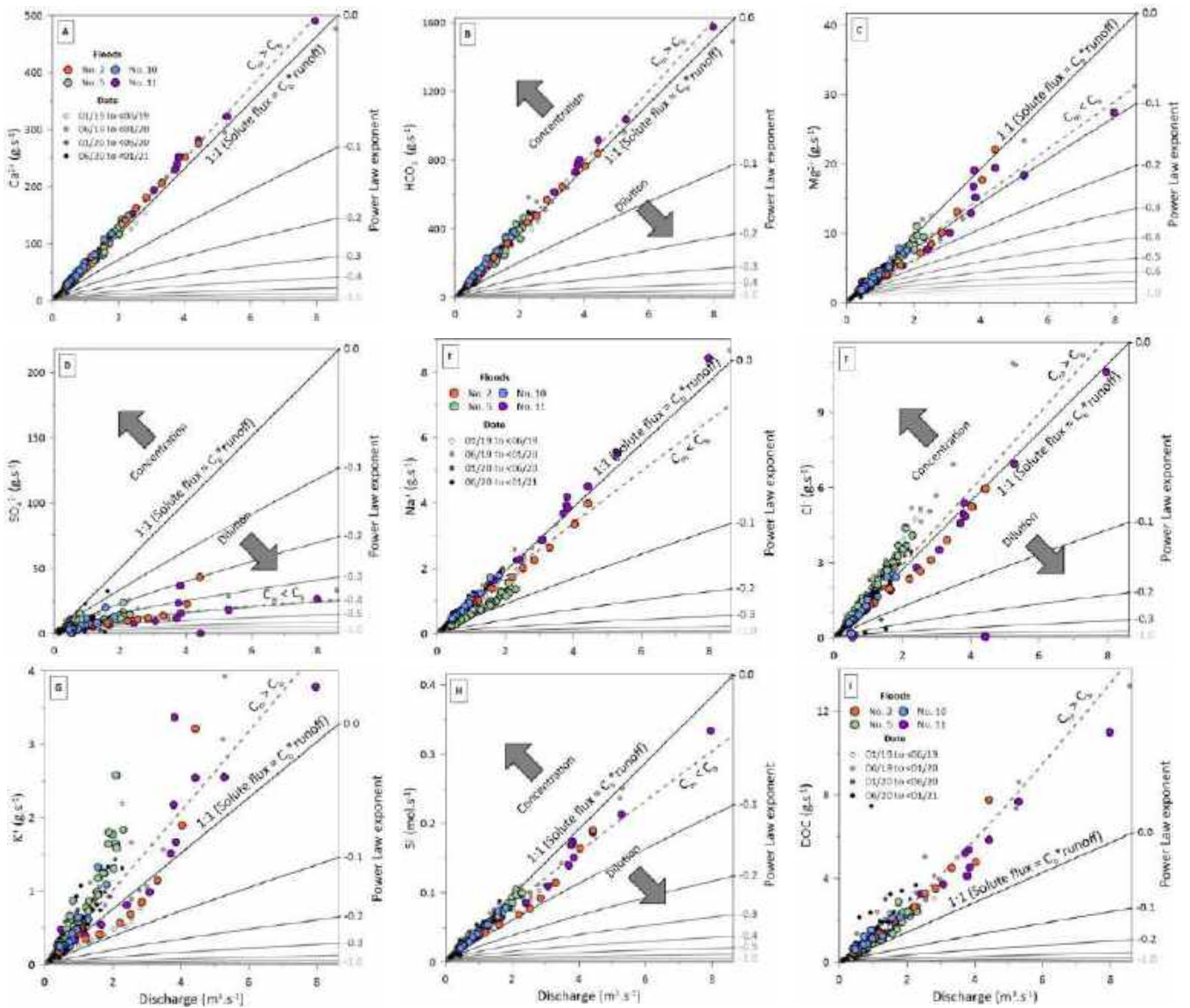


Figure 7. Relationship between flux (F) of major dissolved elements (A- Ca^{2+} , B- HCO_3^- , C- Mg^{2+} , D- SO_4^{2-} , E- Na^+ , F- Cl^- , G- K^+ , H- NO_3^- and I- Si) and discharge (Q). The power-law function is $F=C_b \cdot Q^{b+1}$. b is the power law exponent shown in the figures. For $b=0$ (base flow concentration), C_b is the concentration when the discharge and flux were minimal during the study period (2019-2020). The dashed brown line is the trend line for stream water samples, whose slope is the mean concentration of each dissolved element (C_m). When $C_m > C_b$, cluster of points is above the line 1:1 (DOC , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} and HCO_3^-), on the contrary when $C_m < C_b$ the cluster of points is below (SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} and Si).

4.2. Contribution of the different reservoirs

The karstic catchments show an impulsive response to flood events [34]. The graphical hydrograph separation which has been performed allowed to quantify the contributions of the different streamflow components (quick-response, subsurface and baseflow) to the total discharge (Appendix A). The contribution of the quick-response flow (karst flow and surface runoff fraction) represents 63% and 75% for floods 2 and 11, respectively. The magnitude of the rainfall and preceding hydroclimatic conditions play a pivotal role in the karst systems (Table 3) [34]. The first rainfalls of the hydrological year are mainly stored in the soil (or the epikarst) due to the preceding dry summer conditions (flood events 3, 8 and 9). For instance, the rainfall amount was measured at 212.0 and 105.2 mm during the floods 3 (October 2019) and 8 (September 2020), while the total streamflow was estimated at 76.3 and 19.1 mm, i.e., only 36% and 18% of the total rainfall, respectively. In addition, Mangin [36] reported that the flood events around March reconstitutes the water reserves in this karst system. This replenishment of water reserves in the aquifer can be observed during the second period of high water flow level, such as flood events 5 and 6, whose total streamflow represented 67% and 73% of the total rainfall.

The typology of flood events initially proposed in Table 3 was improved by using two simple indicators. They allow to quantify the shape of the C-Q relationships, based on relative changes in dissolved concentrations (ΔC) and on the rotation direction and the relative amplitude of the loop pattern (ΔI) (Figure 8). For most elements and flood events, the main loop rotation direction is clockwise ($\Delta I > 10$), due to a higher concentration during the rising limb of the hydrograph (when the major water contribution comes from the quick-response flow) than during the falling limb. However, for Ca^{2+} and HCO_3^- , the C-Q relationship exhibited an anticlockwise loop pattern ($\Delta I < -10$) under dry hydrological conditions, indicating higher concentrations during the falling limb of the hydrograph (when the major water contribution comes from the subsurface flow). The contribution of the epikarst to this subsurface flow explains this hydrochemical response. Indeed, water can be stored and concentrated into the epikarst and then flushed with the first rain events [4,62–65].

During the flood event 11, a general dilution ($\Delta C < -10$) is observed for all elements, except for DOC. This dilution can be attributed to high discharges with intermittent rainfall inputs (Figure 6B) combined with a continuous concentration decrease in the different hydrological reservoirs for more than 4 days before the major discharge peak (pre-flood event in Figure 6B). During the other floods, Na^+ and Si originating both from silicate weathering and Mg^{2+} from dolomite dissolution exhibited a similar response pattern (Figure 8) due to the main location of their lithological sources in the downstream part of the catchment which is the most hydrologically active, to the north (Lachein tributary to the north of the La Hille losing stream) and south (Cayssau and Lasquert creek) of the

Lachein stream (Figure 1). Furthermore, the increase of K^+ concentration (Figure 8) may be related to its biogenic source [67,68] but also to the same order of magnitude of its concentration in rainwater (mean $K^+_{rain} = 5.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and streamwater (mean $K^+_{streamwater} = 13.6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (Appendix B).

The in-depth investigation of the two major flood events (2 and 11) with different initial hydrological conditions, selected on the basis of the typology of flood events (Table 3, Figure 8), allowed to identify the contribution of the different compartments to the streamflow, i.e., surface runoff, karst, epikarst, infiltration and baseflow. Their respective contributions during each flood event were evaluated regarding four representative hydrological periods (pre-flood event, rising period, recession period and post-flood event) by coupling a detailed hydrograph with discrete sampling chemographs (Figure 6).

At pre-flood event (pFE), two scenarios are clearly differentiated (Figure 6). In flood event 2, the total streamflow is supplied by the baseflow as attested by the undisturbed signal (turbidity, water temperature, conductivity and pH). The opposite scenario took place during the flood event 11, where the hydrochemical and physicochemical signals were disturbed by a long period of light rainfalls which increased the stream discharge and decreased the relative contribution of baseflow fraction to the total streamflow (around of 50%). This can be confirmed by the increase in conductivity, Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- and Si before the minor discharge peaks, and their subsequent gradual decrease, particularly visible during the first minor peak. As was evidenced by Walling and Foster [73] on several Devon catchments and by other authors on several calcareous basins [17,29,34,74], a mobilization of solute elements stored during the summer in the karst system and released by the flushing effect, explained the variations in the conductivity and concentration of these elements (coming from the rock weathering) as discharge slightly increases.

During the rising period (RiP), up to 94% of the total streamflow is supplied by the quick-response flow (Figure 6). The sudden increase in discharge was accompanied by an increase in turbidity (Figure 6) and DOC (Table 3, Figure 8), whose peaks were almost simultaneous. The water entering the system, i.e., rainfall, can modify the streamwater temperature, increasing (flood 2, spring) or decreasing this signal (flood 11, autumn). This was illustrated by an upward water temperature signal during the flood event 2 and downward values during the flood event 11. Conductivity shows two antagonist patterns as discharge increases. On the one hand, a dilution effect by weakly concentrated rainwater in a period of low CO_2 production and therefore of reduced rock weathering [14,17] explain the reduction in streamwater conductivity (flood 2). On the other hand, a piston-flow behavior on the last reserves of concentrated water mobilized during the rising limb of the first major peak (December 10th 22:30) accounts for the slight increase in streamwater conductivity (flood 11). However, these reserves are then depleted and a general dilution occurs as discharge continues to increase. This is demonstrated by a global drop in conductivity up to the highest peak flow (-19% regarding the initial value) and the

decrease in concentrations of dissolved elements originating from rock weathering: Ca^{2+} ($\Delta\text{C} = -13\%$), Mg^{2+} (-45%), HCO_3^- (-9%), SO_4^{2-} (-85%) and Si (-14%). The dilution by continuous heavy precipitation is more effective on inputs supplied by silicate weathering and gypsum dissolution than on inputs originating from carbonate dissolution, as evidenced by a 14% increase in the Ca/Na ratio and 80% decrease in the SO_4/HCO_3 ratio, compared to initial conditions.

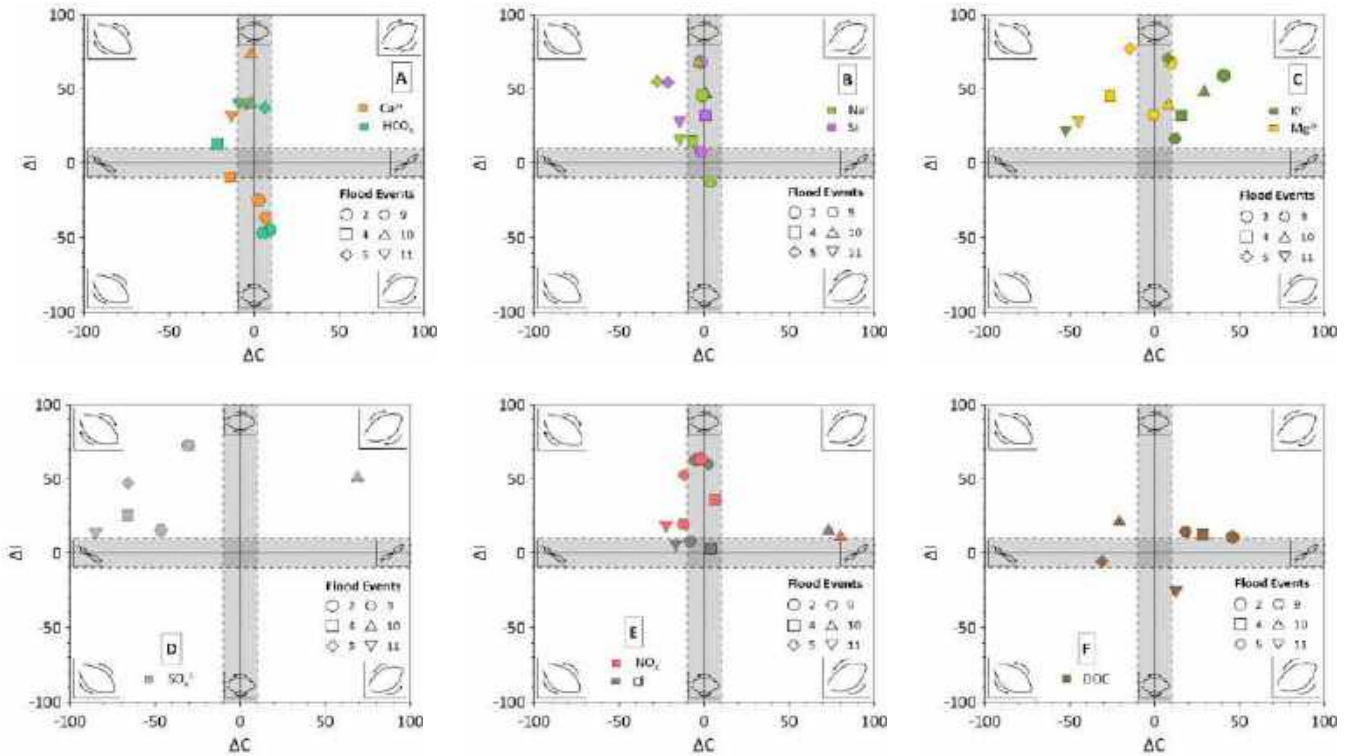


Figure 8. Characterization of the hysteresis loops using the relationships between ΔI and ΔC for the different dissolved elements and during the flood events 2, 4, 5, 9, 10 and 11. The dotted lines split the plane into nine discrete different types of C-Q response represented by a small graphical representation of the C-Q relationship. The grey areas represent $\pm 10\%$ along the axes.

The recession period (ReP) was separated into two sub-periods: the first one controlled by the quick-response flow (ReP-Karst), and the second one by the subsurface flow together with the baseflow (ReP-nKarst) (Figure 6). The sub-period ReP-Karst was characterized by a stable (flood 2) or a decreasing (flood 11) conductivity signal. A dilution effect observed in the flood event 11 was evidenced by a global decrease in the concentrations of all dissolved elements. Conversely, flood event 2 showed an increase in Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations but a decrease in Mg^{2+} and Si concentrations. The rapid mobilization of dissolved elements and the hydrological conditions cause a decrease of concentration in the reservoirs and hinder an immediate return to the initial conditions in the stream, in particular for source-limited elements, such as SO_4^{2-} (Figure 6) [29]. The sub-period ReP-nKarst was characterized by (1) an accelerated decrease in the contribution of the quick-response flow and, (2) unchanged evolution of the concentration or a slight trend to return to their initial values. The

weathering contribution of the different rocks to the streamwater chemistry also changed. A higher contribution from silicate weathering is demonstrated by a pronounced and constant decrease of the Ca/Na molar ratio (from 46 to 35) coupled to an increase in Si concentrations. A higher relative contribution from gypsum dissolution was underlined by stronger SO_4^{2-} concentrations and a slight increase of SO_4/HCO_3 molar ratio (from 0.01 to 0.03) (Figure 6). The change in the trend of these ratios at the beginning of the sub-period ReP-nKarst thus marked the beginning of the increase in the relative contribution of lithological formations containing silicate and gypsum. Therefore, for both flood events (Figure 6), the first inputs of water and dissolved elements reaching the catchment outlet come mainly from the draining of the karst carbonate area (quick-response flow). The inputs from the other lithologies reach the outlet later on, becoming relatively more important as the quick-response flow decreases. Finally, the end of the flood event (eFE) was marked by a general trend towards a return to initial conditions (Figure 6).

5. Conclusions

This paper revealed hydrological and hydrochemical behaviors in response to stream discharge variations in a multilithological karstic catchment located in the French Pyrenees Mountain. These changes are complex and showed different patterns regulated by the complexity of the fractured geological substratum, the magnitude of the rainfall and the hydroclimatic conditions preceding the flood event. A high solute river load during a flood event at the beginning of the hydrological year, suggest an initial piston effect of more concentrated waters in the different compartments of the catchment, which is then diluted with the increase in discharge. The fast mobilization and the antecedent hydrological conditions deplete progressively the karst and epikarst reserves of dissolved elements and delay a quick return to the initial conditions. During the flood events, the rapid kinetic of carbonate dissolution with biogenic soil CO_2 offsets the dilution effect by rainwater, suggesting a control by process-limited regime as illustrated by an overall chemostatic behavior of Ca^{2+} and HCO_3^- . Besides, the slower outputs and/or reduced amount sources of SO_4^{2-} led a strong rainwater dilution as the discharge increases. DOC was mobilized with increasing discharge, most likely from the upper soil horizons (litter fall and organic layers), suggesting a regulation by a transport-limited regime. Extreme flood events ($Q_{\text{max}} > 8.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) associated with prolonged rainfall events contributed to a dilution pattern in rock weathering products during the rising limb, even though an overall concentration increase or chemostatic response was noticed for smaller flood events ($Q_{\text{max}} < 4.4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). The contribution from non-carbonate lithological compartments was shown during the second part of the recession period in both floods. The hysteresis analysis, based on two simple indicators, revealed an overall clockwise hydrochemical response, indicating higher concentrations when the major water contribution comes from the karst and the surface runoff. However, carbonate dissolution products

showed an anti-clockwise response under dry hydrological conditions, suggesting a flushing of more concentrated water into the epikarst during the subsurface flow. This research points out the importance of high-frequency hydrochemical monitoring coupled with a well-integrated discrete sampling, and of the use of a combination of hydro-physico-chemical tracers. This combined approach is a pivotal tool to better understand the dynamics of water-solute element coupling mechanisms in the critical zone of such karstic multilithological catchments.

Author Contributions:

Conceptualization, F.U.-C., A.P., and J.-L.P.; methodology, F.U.-C., A.P., and J.-L.P.; validation, F.U.-C., A.P., and J.-L.P.; formal analysis, F.U.-C.; investigation, F.U.-C., A.P., and J.-L.P.; resources, F.U.-C., and V.D-S.; data curation, F.U.-C.; writing—original draft preparation, F.U.-C.; writing—review and editing, A.P. and J.-L.P.; visualization, F.U.-C.; supervision, A.P. and J.-L.P.; project administration, A.P. and J.-L.P.; funding acquisition, A.P. and J.-L.P.

Funding:

This research was funded by the CNRS INSU through the IR OZCAR and the SNO KARST and by the CNRS-INEE through an annual allocation and through the LTSER platform ZA PYGAR.

Data Availability Statement:

The data presented in this study are available on request from the corresponding author. The data are not publicly available because F. Ulloa-Cedamano has not yet defended his PhD.

Acknowledgments:

The authors are particularly grateful for the support from SNO KARST, IR OZCAR, CNRS-INEE, CNRS-INSU and Zone Atelier Pyrénées-Garonne (LTSER ZA PYGAR). The data of this research were collected and partly monitored under the initiative of the French KARST Observatory Network SNO KARST (www.sokarst.org) initiative of the INSU/CNRS, whose purpose is to reinforce the exchange of knowledge and encourage interdisciplinary research on karst systems. The SNO Karst is also a member of the French Research Infrastructure OZCAR, the French network of Critical Zone Observatories. The authors thank S. Beranger from BRGM-Occitanie for facilitating the access to part of the discharge data from the ADES database. Special thanks are given to T. Camboulive, B. Chaumet F. Granouillac, C. Pautot, V. Payre-Suc and M.J. Tavella for their help in the field samplings and/or lab works. The analytical platforms of the Laboratory of Functional Ecology and Environment, PAPC (V. Payre-Suc, F. Julien, D. Lambrigot, and W. Amblas) and the chemical laboratory department of the GET (C. Causserand and P. Besson) make a significant contribution to the analytical work. F. Ulloa-Cedamano's

PhD was financed by a fellowship from the French Ministry of Higher Education, Research and Innovation.

Conflicts of Interest:

The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

BC	Basin Catchment
C	Concentration of dissolved elements
C_b	Concentration when the discharge and flux were minimal ($b = 0$)
C_m	Mean concentration of each dissolved element
CV	Coefficient of Variation
Cond	Specific Conductivity
DCR	Discharge Change Rate
DO	Dissolved Oxygen
DOC	Dissolved Organic Carbon
eFE	End of Flood Event
K-CZ	Karstic Critical Zone
NICB	Net Inorganic Charge Balances
P	Rainfall
Q	Discharge
Q_s	Specific discharge
pFE	Pre-Flood Event
ReP-Karst	Karst dominated Recession Period
ReP-nKarst	Other lithologies dominated Recession Period
RiP	Rising Period
TDS	Total Dissolved Solids
Water T°	Water Temperature

Appendix A.

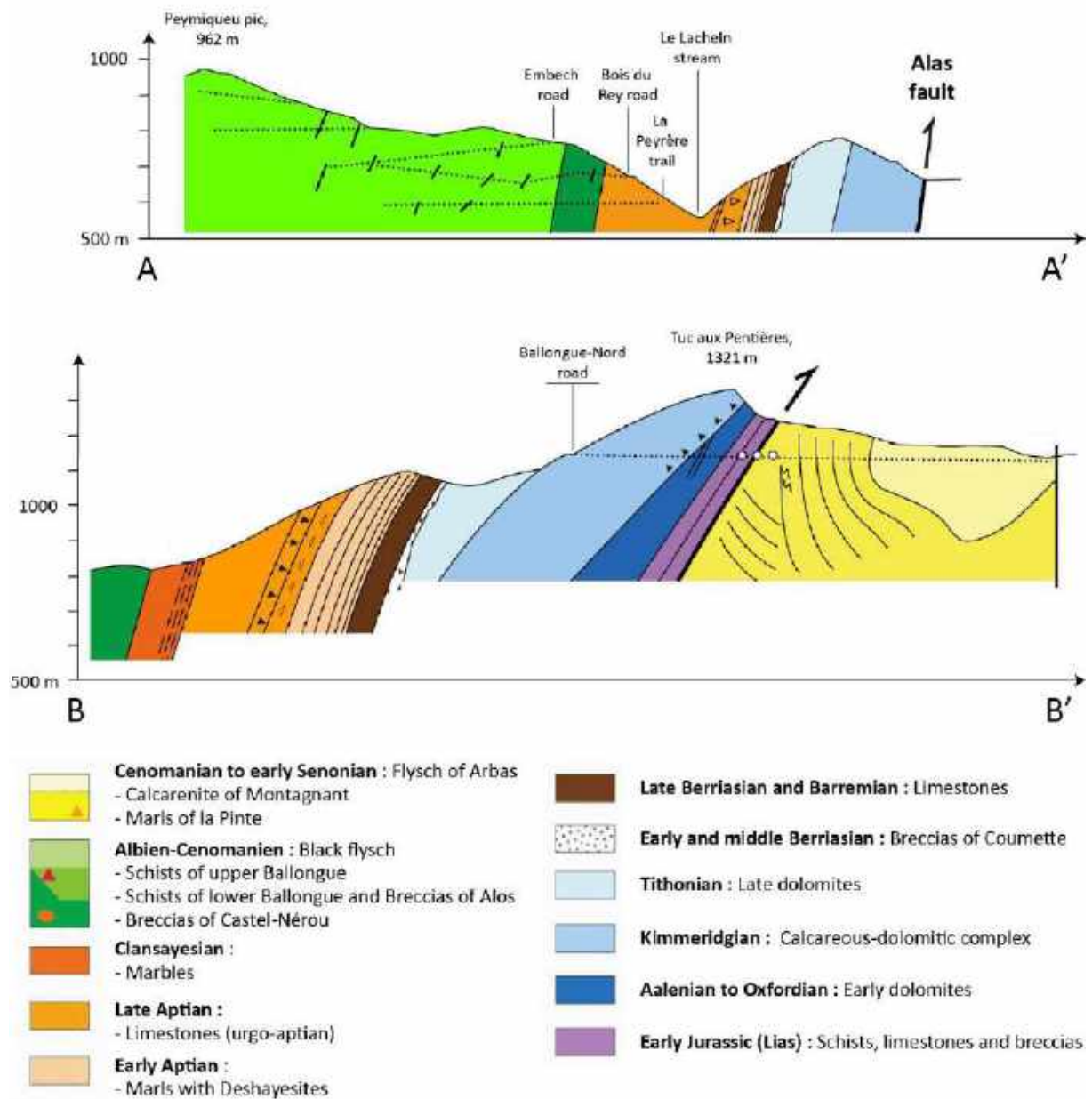


Figure A1. Geological profile sections of the Baget catchments (modified from Debroas (Debroas, 2009)). Line profiles are presented in Figure 1C.

Appendix B.

Table B1. Hydrochemical data of rainwater samples during the period October 2019 to December 2020 (Number of samples = 15). The units are $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$.

Date	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
10/10/2019	15,3	5,2	36,4	4,0	8,1	34,7	12,2
25/10/2019	11,0	1,6	6,0	3,3	3,4	6,0	5,8
22/11/2019	16,2	4,9	19,8	5,7	0,6	2,6	0,1
19/12/2019	7,1	4,1	32,8	4,5	2,3	42,9	1,3
23/01/2020	4,8	3,4	29,4	5,8	3,7	32,5	3,4
05/03/2020	5,7	4,3	43,2	4,2	6,0	42,9	2,7
23/04/2020	5,9	3,9	33,8	3,5	5,2	36,3	7,6
14/05/2020	9,8	1,7	7,5	7,4	5,0	9,1	7,0
28/05/2020	3,4	0,6	0,4	2,4	0,9	1,7	3,0
25/06/2020	18,5	5,0	15,3	5,9	7,5	19,4	17,8
24/09/2020	27,4	4,8	22,2	7,3	5,5	32,9	8,3
08/10/2020	4,3	4,4	30,2	3,5	1,6	23,9	1,0
22/10/2020	2,0	1,9	10,7	3,3	1,9	10,7	4,6
05/11/2020	25,6	6,5	10,6	21,9	2,3	23,2	4,3
17/12/2020	10,0	4,2	19,9	0,0	0,1	18,1	2,3

References

1. Brantley, S.L.; Goldhaber, M.B.; Ragnarsdottir, K.V. Crossing Disciplines and Scales to Understand the Critical Zone. *Elements* 2007, 3, 307–314.
2. Council, N.R. *Basic Research Opportunities in Earth Science*; The National Academies Press: Washington, DC, 2001; ISBN 978-0-309-07133-8.
3. Richardson, J.B. Critical Zone. In *Encyclopedia of Geochemistry*. *Encyclopedia of Earth Sciences*; White, W.M., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp. 1–5 ISBN 978-3-319-39193-9.
4. Bakalowicz, M. Epikarst. *Encycl Caves* 2012, 284–288, doi:10.1016/B978-0-12-383832-2.00038-4.
5. Bakalowicz, M. The Epikarst, the Skin of Karst. *Karst Waters Inst Spec Publ* 9 Epikarst 2003, 16–22.
6. Bakalowicz, M. Karst groundwater: A challenge for new resources. *Hydrogeol J* 2005, 13, 148–160, doi:10.1007/s10040-004-0402-9.
7. Gaillardet, J.; Dupre, B.; Louvat, P.; Allegre, C.J. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem Geol* 1999, 159, 3–30, doi:10.1016/S0009-2541(99)00031-5.
8. Amiotte Suchet, P.; Probst, J.-L.; Ludwig, W. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochem Cycles* 2003, 17, 1038, doi:10.1029/2002gb001891.
9. Messerli, B.; Viviroli, D.; Weingartner, R. Mountains of the world: vulnerable water towers for the 21st century. *Ambio* 2004, Spec No 13, 29–34.
10. López-Moreno, J.I.; Beniston, M.; García-Ruiz, J.M. Environmental change and water management in the Pyrenees: Facts and future perspectives for Mediterranean mountains. *Glob Planet Change* 2008, 61, 300–312, doi:10.1016/J.GLOPLACHA.2007.10.004.
11. Li, S.L.; Xu, S.; Wang, T.J.; Yue, F.J.; Peng, T.; Zhong, J.; Wang, L.C.; Chen, J.A.; Wang, S.J.; Chen, X.; et al. Effects of agricultural activities coupled with karst structures on riverine biogeochemical cycles and environmental quality in the karst region. *Agric Ecosyst Environ* 2020, 303, 107120, doi:10.1016/j.agee.2020.107120.
12. Tipper, E.T.; Bickle, M.J.; Galy, A.; West, A.J.; Pomiès, C.; Chapman, H.J. The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: Insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochim Cosmochim Acta* 2006, 70, 2737–2754, doi:10.1016/J.GCA.2006.03.005.
13. Raymond, P.A.; Oh, N.-H.; Turner, R.E.; Broussard, W. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature* 2008, 451, 449.
14. Bakalowicz, M. *Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification*, University Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1979.
15. Huang, X.; Fang, N.F.; Zhu, T.X.; Wang, L.; Shi, Z.H.; Hua, L. Hydrological response of a large-scale mountainous watershed to rainstorm spatial patterns and reforestation in subtropical China. *Sci Total Environ* 2018, 645, 1083–1093, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.248.
16. Yue, F.J.; Waldron, S.; Li, S.L.; Wang, Z.J.; Zeng, J.; Xu, S.; Zhang, Z.C.; Oliver, D.M. Land use interacts with changes in catchment hydrology to generate chronic nitrate pollution in karst waters and strong seasonality in excess nitrate export. *Sci Total Environ* 2019, 696, 134062, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134062.
17. Ulloa-Cedamanos, F.; Probst, J.L.; Binet, S.; Camboulive, T.; Payre-Suc, V.; Pautot, C.; Bakalowicz, M.; Beranger, S.; Probst, A. A forty-year karstic critical zone survey (baget catchment, pyrenees-france): Lithologic and hydroclimatic controls on seasonal and inter-annual variations of stream

- water chemical composition, pCO₂, and carbonate equilibrium. *Water* 2020, 12, doi:10.3390/W12051227.
18. McDonnell, J.J.; Bonell, M.; Stewart, M.K.; Pearce, A.J. Deuterium Variations in Storm Rainfall: Implications for Stream Hydrograph Separation. *Water Resour Res* 1990, 26, 455–458.
 19. Laudon, H.; Slaymaker, O. Hydrograph separation using stable isotopes, silica and electrical conductivity: An alpine example. *J Hydrol* 1997, 201, 82–101, doi:10.1016/S0022-1694(97)00030-9.
 20. Ladouche, B.; Probst, A.; Viville, D.; Idir, S.; Baqué, D.; Loubet, M.; Probst, J.-L.; Bariac, T. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *J Hydrol* 2001, 242, 255–274, doi:10.1016/S0022-1694(00)00391-7.
 21. Pinder, G.F.; Jones, J.F. Determination of the ground-water component of peak discharge from the chemistry of total runoff. *Water Resour Res* 1969, 5, 438–445, doi:https://doi.org/10.1029/WR005i002p00438.
 22. Sklash, M.G.; Farvolden, R.N. The role of groundwater in storm runoff. *Dev Water Sci* 1979, 43, 45–65, doi:10.1016/S0167-5648(09)70009-7.
 23. Maulé, C.P.; Stein, J. Hydrologic Flow Path Definition and Partitioning of Spring Meltwater. *Water Resour Res* 1990, 26, 2959–2970, doi:10.1029/WR026i012p02959.
 24. Probst, J.L. Hydrologie du bassin de la Garonne. Modèle de mélanges. Bilan de l'érosion. Exportation des phosphates et des nitrates, Toulouse III, 1983.
 25. Probst, J.; Tardy, Y. Fluctuations hydroclimatiques du Bassin d' Aquitaine au cours des 70 dernières années. *Rev géologie Dyn géographie Phys* 1985, 279701109.
 26. Probst, J.-L.; Bazerbachi, A. Transports en solution et en suspension par la Garonne supérieure. Solute and particulate transports by the upstream part of the Garonne river. *Sci Géologiques Bull* 1986, 39, 79–98, doi:10.3406/sgeol.1986.1720.
 27. Evans, C.; Davies, T.D. Causes of concentration/discharge hysteresis and its potential as a tool for analysis of episode hydrochemistry. *Water Resour Res* 1998, 34, 129–137, doi:10.1029/97WR01881.
 28. Darwiche-Criado, N.; Comín, F.A.; Sorando, R.; Sánchez-Pérez, J.M. Seasonal variability of NO₃-mobilization during flood events in a Mediterranean catchment: The influence of intensive agricultural irrigation. *Agric Ecosyst Environ* 2015, 200, 208–218, doi:10.1016/j.agee.2014.11.002.
 29. Qin, C.; Li, S.-L.; Waldron, S.; Yue, F.-J.; Wang, Z.-J.; Zhong, J.; Ding, H.; Liu, C.-Q. High-frequency monitoring reveals how hydrochemistry and dissolved carbon respond to rainstorms at a karstic critical zone, Southwestern China. *Sci Total Environ* 2020, 714, 136833, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2020.136833.
 30. Musolff, A.; Schmidt, C.; Selle, B.; Fleckenstein, J.H. Catchment controls on solute export. *Adv Water Resour* 2015, 86, 133–146, doi:10.1016/j.advwatres.2015.09.026.
 31. Kirchner, J.W.; Neal, C. Universal fractal scaling in stream chemistry and its implications for solute transport and water quality trend detection. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2013, 110, 12213–12218, doi:10.1073/pnas.1304328110.
 32. Van Geer, F.C.; Kronvang, B.; Broers, H.P. High-resolution monitoring of nutrients in groundwater and surface waters: Process understanding, quantification of loads and concentrations, and management applications. *Hydrol Earth Syst Sci* 2016, 20, 3619–3629, doi:10.5194/hess-20-3619-2016.
 33. Zeng, S.; Liu, Z.; Goldscheider, N.; Frank, S.; Goeppert, N.; Kaufmann, G.; Zeng, C.; Zeng, Q.; Sun, H. Comparisons on the effects of temperature, runoff, and land-cover on carbonate weathering

- in different karst catchments: insights into the future global carbon cycle. *Hydrogeol J* 2021, 29, 331–345, doi:10.1007/s10040-020-02252-5.
34. Nannoni, A.; Vigna, B.; Fiorucci, A.; Antonellini, M.; De Waele, J. Effects of an extreme flood event on an alpine karst system. *J Hydrol* 2020, 590, 125493, doi:10.1016/j.jhydrol.2020.125493.
 35. Zhong, J.; Li, S.L.; Tao, F.; Yue, F.; Liu, C.Q. Sensitivity of chemical weathering and dissolved carbon dynamics to hydrological conditions in a typical karst river. *Sci Rep* 2017, 7, 1–9, doi:10.1038/srep42944.
 36. Mangin, A. Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques (Ann. Spéleo., 1974 29: 283-332; 1974 29: 495-601; 1975 30: 21-124), Université de Dijon, Dijon, France, 1975.
 37. Labat, D.; Ababou, R.; Mangin, A. Rainfall–runoff relations for karstic springs. Part I: convolution and spectral analyses. *J Hydrol* 2000, 238, 123–148, doi:10.1016/S0022-1694(00)00321-8.
 38. Debroas, E. Géologie du bassin versant du Baget (zone nord-pyrénéenne, Ariège, France) : nouvelles observations et conséquences. *Strata* 2009, 46, 1–93.
 39. Ulloa-Cedamano, F.; Probst, A.; Moussa, I.; Probst, J. Chemical weathering and CO₂ consumption in a multi-lithological karstic critical zone: long term hydrochemical trends and isotopic survey. *Chem Geol* 2021, (under review).
 40. Jourde, H.; Massei, N.; Mazzilli, N.; Binet, S.; Batiot-Guilhe, C.; Labat, D.; Steinmann, M.; Bailly-Comte, V.; Seidel, J.L.; Arfib, B.; et al. SNO KARST: A french network of observatories for the multidisciplinary study of critical zone processes in karst watersheds and aquifers. *Vadose Zo J* 2018, 17, doi:10.2136/vzj2018.04.0094.
 41. Gaillardet, J.; Braud, I.; Hankard, F.; Anquetin, S.; Bour, O.; Dorfliger, N.; de Dreuzy, J.R.; Galle, S.; Galy, C.; Gogo, S.; et al. OZCAR: The French network of critical zone observatories. *Vadose Zo J* 2018, 17, 1–24, doi:10.2136/vzj2018.04.0067.
 42. Parr, T.W.; Ferretti, M.; Simpson, I.C.; Forsius, M.; Kovács-Láng, E. Towards A Long-Term Integrated Monitoring Programme In Europe: Network Design in Theory and Practice. *Environ Monit Assess* 2002, 78, 253–290, doi:10.1023/A:1019934919140.
 43. Mirtl, M.; T. Borer, E.; Djukic, I.; Forsius, M.; Haubold, H.; Hugo, W.; Jourdan, J.; Lindenmayer, D.; McDowell, W.H.; Muraoka, H.; et al. Genesis, goals and achievements of Long-Term Ecological Research at the global scale: A critical review of ILTER and future directions. *Sci Total Environ* 2018, 626, 1439–1462, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.001.
 44. Binet, S.; Probst, J.L.; Batiot, C.; Seidel, J.L.; Emblanch, C.; Peyraube, N.; Charlier, J.-B.; Bakalowicz, M.; Probst, A. Global warming and acid atmospheric deposition impacts on carbonate dissolution and CO₂ fluxes in French karst hydrosystems: Evidence from hydrochemical monitoring in recent decades. *Geochim Cosmochim Acta* 2020, 270, 184–200, doi:10.1016/J.GCA.2019.11.021.
 45. ADES database Point d'eau BSS002MAYC (10734X0010/HY) BAGET Available online: <https://ades.eaufrance.fr/Fiche/PtEau?Code=10734X0010/HY> (accessed on Nov 3, 2020).
 46. Banque Hydro O0485110 Le Lachein à Balaguères [Baget - Las Hountas] Available online: <http://www.hydro.eaufrance.fr/> (accessed on Jun 18, 2021).
 47. Maillet, E. Essais d'Hydraulique souterraine et fluviale; Herman, A., Ed.; Paris, 1905;
 48. Dewandel, B.; Lachassagne, P.; Bakalowicz, M.; Weng, P.; Al-Malki, A. Evaluation of aquifer thickness by analysing recession hydrographs. Application to the Oman ophiolite hard-rock aquifer. *J Hydrol* 2003, 274, 248–269, doi:10.1016/S0022-1694(02)00418-3.
 49. Probst, J.L. Nitrogen and phosphorus exportation in the Garonne Basin (France). *J Hydrol* 1985, 76, 281–305, doi:10.1016/0022-1694(85)90138-6.

50. Probst, J.L. Dissolved and suspended matter transported by the girou river (France): Mechanical and chemical erosion rates in a calcareous molasse basin. *Hydrol Sci J* 1986, 31, 61–79, doi:10.1080/02626668609491028.
51. Godsey, S.E.; Kirchner, J.W.; Clow, D.W. Concentration–discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. *Hydrol Process* 2009, 23, 1844–1864.
52. Lloyd, C.E.M.; Freer, J.E.; Johnes, P.J.; Collins, A.L. Using hysteresis analysis of high-resolution water quality monitoring data, including uncertainty, to infer controls on nutrient and sediment transfer in catchments. *Sci Total Environ* 2016, 543, 388–404, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.11.028.
53. Butturini, A.; Alvarez, M.; Bernal, S.; Vazquez, E.; Sabater, F. Diversity and temporal sequences of forms of DOC and NO₃- discharge responses in an intermittent stream: Predictable or random succession? *J Geophys Res Biogeosciences* 2008, 113, 1–10, doi:10.1029/2008JG000721.
54. Lloyd, C.E.M.; Freer, J.E.; Johnes, P.J.; Collins, A.L. Technical Note: Testing an improved index for analysing storm discharge-concentration hysteresis. *Hydrol Earth Syst Sci* 2016, 20, 625–632, doi:10.5194/hess-20-625-2016.
55. Lawler, D.M.; Petts, G.E.; Foster, I.D.L.; Harper, S. Turbidity dynamics during spring storm events in an urban headwater river system: The Upper Tame, West Midlands, UK. *Sci Total Environ* 2006, 360, 109–126, doi:10.1016/j.scitotenv.2005.08.032.
56. Meybeck, M. *Global Occurrence of Major Elements in Rivers*; HD Holland, K. T., Ed.; Pergamon, 2003; Vol. 5; ISBN 9780080548074.
57. Karim, A.; Veizer, J. Weathering processes in the Indus River Basin: Implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes. *Chem Geol* 2000, 170, 153–177, doi:10.1016/S0009-2541(99)00246-6.
58. Dalai, T.K.; Krishnaswami, S.; Sarin, M.M. Major ion chemistry in the headwaters of the Yamuna river system. *Geochim Cosmochim Acta* 2002, 66, 3397–3416, doi:10.1016/s0016-7037(02)00937-7.
59. Millot, R.; Gaillardet, J.; Dupré, B.; Allégre, C.J. Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochim Cosmochim Acta* 2003, 67, 1305–1329, doi:10.1016/S0016-7037(02)01207-3.
60. Donnini, M.; Frondini, F.; Probst, J.-L.; Probst, A.; Cardellini, C.; Marchesini, I.; Guzzetti, F. Chemical weathering and consumption of atmospheric carbon dioxide in the Alpine region. *Glob Planet Change* 2016, 136, 65–81, doi:10.1016/J.GLOPLACHA.2015.10.017.
61. Calmels, D.; Gaillardet, J.; François, L. Sensitivity of carbonate weathering to soil CO₂ production by biological activity along a temperate climate transect. *Chem Geol* 2014, 390, 74–86, doi:10.1016/j.chemgeo.2014.10.010.
62. Lechuga-Crespo, J.L.; Sánchez-Pérez, J.M.; Sauvage, S.; Hartmann, J.; Amiotte Suchet, P.; Probst, J.L.; Ruiz-Romera, E. A model for evaluating continental chemical weathering from riverine transports of dissolved major elements at a global scale. *Glob Planet Change* 2020, 192, 103226, doi:10.1016/j.gloplacha.2020.103226.
63. Qin, C.; Ding, H.; Li, S.-L.; Yue, F.-J.; Wang, Z.-J.; Zeng, J. Hydrogeochemical Dynamics and Response of Karst Catchment to Rainstorms in a Critical Zone Observatory (CZO), Southwest China. *Front Water* 2020, 2, 1–12, doi:10.3389/frwa.2020.577511.
64. Torres, M.; Joshua West, A.; Clark, K.E. Geomorphic regime modulates hydrologic control of chemical weathering in the Andes-Amazon. *Geochim Cosmochim Acta* 2015, 166, 105–128, doi:10.1016/j.gca.2015.06.007.

65. Clow, D.W.; Mast, M.A. Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: Implications for CO₂ consumption by mineral weathering. *Chem Geol* 2010, 269, 40–51, doi:10.1016/J.CHEMGEO.2009.09.014.
66. Boy, J.; Valarezo, C.; Wilcke, W. Water flow paths in soil control element exports in an Andean tropical montane forest. *Eur J Soil Sci* 2008, 59, 1209–1227, doi:10.1111/j.1365-2389.2008.01063.x.
67. Probst, A.; Viville, D.; Fritz, B.; Ambroise, B.; Dambrine, E. Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition: The strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air, Soil Pollut* 1992, 62, 337–347, doi:10.1007/BF00480265.
68. Pierret, M.C.; Viville, D.; Dambrine, E.; Cotel, S.; Probst, A. Twenty-five year record of chemicals in open field precipitation and throughfall from a medium-altitude forest catchment (Strengbach - NE France): An obvious response to atmospheric pollution trends. *Atmos Environ* 2019, 202, 296–314, doi:10.1016/j.atmosenv.2018.12.026.
69. Klimchouk, A.B. Towards defining, delimiting and classifying epikarst: Its origin, processes and variants of geomorphic evolution. *Speleogenes Evol Karst Aquifers* 2004, 2, 1–13.
70. Zou, S.; Deng, Z.; Zhu, Y.; Liang, B.; Xia, R.; Tang, J. Hydrologic Features and Eco-environmental Classification of Epikarst Springs in Luota, West of Hunan, China. *Earth Sci Front* 2008, 15, 190–197, doi:10.1016/S1872-5791(08)60053-6.
71. Aquilina, L.; Ladouche, B.; Dörfliger, N. Water storage and transfer in the epikarst of karstic systems during high flow periods. *J Hydrol* 2006, 327, 472–485, doi:10.1016/J.JHYDROL.2005.11.054.
72. Trček, B. How can the epikarst zone influence the karst aquifer hydraulic behaviour? *Environ Geol* 2007, 51, 761–765, doi:10.1007/s00254-006-0387-x.
73. Walling, D.E.; Foster, I.D.L. Variations in the natural chemical concentration of river water during flood flows, and the lag effect: Some further comments. *J Hydrol* 1975, 26, 237–244, doi:10.1016/0022-1694(75)90005-0.
74. Martínez-Santos, M.; Antigüedad, I.; Ruiz-Romera, E. Hydrochemical variability during flood events within a small forested catchment in Basque Country (Northern Spain). *Hydrol Process* 2014, 28, 5367–5381, doi:10.1002/hyp.10011.

IV.3. FLUX ET BILANS DE MATIERES

IV.3.1. CONTEXTE ET OBJECTIF

Les rivières transportent des éléments sous formes dissoute et particulaire de la surface terrestre vers les océans. Ces transports sont fonction notamment de l'intensité de l'écoulement, c'est-à-dire du débit (Etchanchu and Probst, 1988; Probst, 1992; Godsey et al., 2009). Les périodes de hautes eaux et les épisodes de crue jouent donc un rôle essentiel dans l'exportation de matières en suspension (MES) et de matières en solution composées notamment d'ions majeurs (Idir et al., 1999; Nannoni et al., 2020; Ponnou-Delaffon et al., 2020). Pour évaluer l'importance de ces périodes et de ces événements, il est nécessaire de déterminer les flux de matières et d'établir un bilan entre les flux entrants dans le bassin versant issus des précipitations atmosphériques (seule voie d'entrée dans le cadre d'absence d'intrants liés à une activité locale anthropique forte) et les flux sortants issus du drainage par les eaux de surface à l'exutoire du bassin versant. Le calcul de ces flux de matière permet de quantifier les transferts des différents éléments par les masses d'eau, les taux nets d'altération chimique et d'érosion physique des formations géologiques et pédologiques dans un bassin versant.

Dans ce contexte, l'objectif de cette section est : (i) de quantifier les flux de matières entrants (entre 2019 et 2020) et sortants (entre 1994-2006 et 2016-2020) ; (ii) de comparer les variations hydrochimiques interannuelles et intermensuelles sur la période 1994-2006 et 2016-2020 ; (iii) d'établir le bilan net global des transports de matières entre flux entrants et sortants sur la période 2019-2020 ; et (iv) de déterminer la contribution des crues à l'hydrochimie sur la période 2018-2020 au sein du bassin versant karstique du Baget (BC).

IV.3.2. METHODOLOGIE

IV.3.2.1. CALCUL DES CONCENTRATIONS MOYENNES

Les concentrations moyennes d'ions pondérées par volume d'eau (CMV) dans les cours d'eau (Equation 27.A) et les eaux de pluie (Equation 27.B) ont été calculées de la manière suivante :

$$CMV = \frac{\sum_i^n (Q_i \times C_i)}{\sum_i^n (Q_i)} \quad (27.A)$$

$$CMV = \frac{\sum_i^n (P_t \times X_t)}{\sum_i^n (P_t)} \quad (27.B)$$

où « C_i » est la concentration de chaque ion et « Q_i » est le débit mesuré en instantané (i) dans le cours d'eau. Tandis que, « P_t » est la précipitation et « X_t » est la concentration mesurée sur une période de temps donnée (t) avec « P_t » en correspondance.

IV.3.2.2. CALCUL DES CONCENTRATION IONIQUES NON MARINES (nss)

L'ion sodium a été utilisé pour estimer les concentrations ioniques non marines (nss) à partir des rapports ioniques dans l'eau de mer exprimés en eq/eq : SO_4^{2-}/Na^+ de 0,12, Ca^{2+}/Na^+ de 0,043, Mg^{2+}/Na^+ de 0,228 et K^+/Na^+ de 0,021 (Keene et al., 1986). Les concentrations de cations basiques non marins (nssCB) ont été obtenues en additionnant les concentrations de $nssCa^{2+}$, $nssMg^{2+}$ et $nssK^+$ (en $meq.L^{-1}$)

IV.3.2.3. CALCUL DU BILAN

Le flux massique d'un élément (F_x en $mg.s^{-1}$, par exemple) est calculé en multipliant la concentration (C_x en $mg.L^{-1}$, par exemple) par le débit du cours d'eau qui le transporte (Q en $L.s^{-1}$, par exemple) :

$$F_x = C_x \times Q \quad (28)$$

La différence entre les flux massiques d'entrée (F_{IN}) et de sortie (F_{OUT}) permet d'établir le bilan de masse pour un ou plusieurs éléments sous forme dissoute ou particulaire :

$$Bilan = F_{IN} - F_{OUT} \quad (29)$$

Les flux entrants

Les flux entrants (F_{IN}) dans le cas du BC, concernent les dépôts atmosphériques humides (F_{DH}) et secs (F_{DS}). Les échantillons de précipitations sont collectés tous les mois ou lors des événements de crue, le flux est donc calculé par la multiplication entre la concentration d'un élément (C_n) dans la phase dissoute et les quantités précipitées correspondantes enregistrées à la station météorologique de Balagué (P_i) (Equation 30). Ces flux partiels sont ensuite additionnés pour calculer le flux mensuel ou annuel (Equation 31).

$$F_j = \sum_i^n (P_i \times C_n) \quad (30)$$

$$F_{DH} = \sum_j^m F_j \quad (31)$$

Il faut noter que les concentrations en bicarbonates ont été calculées selon l'équilibre des charges cations et anions (en $meq.L^{-1}$) par différence avec les concentrations des autres éléments majeurs ($HCO_3^- = (NH_4^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+) - (SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-)$).

Les dépôts secs ne peuvent être quantifiés directement à cause de la surface complexe de contact entre la canopée et l'atmosphère (Gandois, 2009). La méthode la plus connue est d'utiliser la teneur des ions dans les pluviessivats et la teneur d'un ion dans la précipitation hors couvert, appelé

traceur, qui n'interagit pas avec la canopée (Ulrich, 1983). Cette méthode, connue comme approche par filtrage ("filtering approach") nous permet de calculer le dépôt sec (F_{DS}) par la formule suivante :

$$F_{DS} = F_{DHn} \times \frac{F_{DSN}}{F_{DHN}} \quad (32)$$

L'ion de référence (N) n'interagissant pas avec la canopée, le dépôt sec est calculé par la différence du flux du pluviollessivat et du flux du dépôt humide. Comme aucune mesure des pluviollessivats n'est disponible au Baget, le calcul du dépôt sec (F_{DS}) est expliqué dans la section IV.3.3.3.

Les flux sortants

Les flux sortants (F_{OUT}) sont calculés à l'exutoire du bassin versant du Baget (F_{EXU}). La méthode la mieux adaptée aux données dont nous disposons et pour ce type de taille de bassin versant est la méthode de bilans partiels avec pondération par le débit (Probst et al., 1992). Cette méthode repose sur le principe intégratif du calcul du volume d'eau écoulé (Equation 33) et la concentration associée (Equation 34) par chaque période de temps, en faisant ensuite la somme à l'échelle annuelle ou par épisode de crue, de ces bilans partiels (Equation 35). La concentration associée est calculée en la pondérant par le débit instantané correspondant (Idir et al., 1999).

$$V_j = \frac{(\sum_{i=1}^{i+1} Q_i) \times (t_{i+1} - t_i)}{2} \quad (33)$$

$$C_j = \frac{\sum_{i=1}^{i+1} (C_i \times Q_i)}{\sum_{i=1}^{i+1} Q_i} \quad (34)$$

$$F_{EXU} = \sum_j^n (C_j \times V_j) \quad (35)$$

Avec C_i et C_{i+1} : concentrations aux temps i et $i+1$, respectivement ; Q_i et Q_{i+1} : débits aux temps i et $i+1$, respectivement ; V_j : volume du flux d'eau entre i et $i+1$.

IV.3.2.4. NORMALISATION DES DONNEES

Les données normalisées ont été utilisées pour comparer le comportement de chaque paramètre dans différentes périodes d'étude.

$$\text{Normalisé } Q_i = \frac{Q_i - Q_{min}}{Q_{max} - Q_{min}} \quad (36)$$

$$\text{Normalisé } F_i = \frac{F_i - F_{min}}{F_{max} - F_{min}} \quad (37)$$

Avec Q_i et F_i les débits instantanés et les flux d'éléments dissous à l'étape temporelle i , respectivement. Les valeurs Q_{\min} , Q_{\max} et F_{\min} , F_{\max} correspondent aux valeurs minimales et maximales des débits et des flux, respectivement.

IV.3.3. RESULTATS ET DISCUSSION

IV.3.3.1. ENTREES ATMOSPHERIQUES

Une partie non-négligeable et variable de la composition chimique des eaux de surface provient des apports atmosphériques. Les dépôts atmosphériques peuvent être transportés sur de longues distances et transférés de l'atmosphère vers d'autres réservoirs (Pascaud et al., 2016b). Les concentrations de ces apports atmosphériques décroissent généralement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'océan et que l'altitude augmente (Meybeck, 1986). La principale source de la composition chimique des dépôts atmosphériques est l'océan, mais elle peut également être influencée par d'autres sources. Ces sources peuvent être liées à des phénomènes naturels comme le volcanisme (SO_2 et H_2S), ou à des activités anthropiques telles que les activités agricoles (principalement $NO_x = NO + NO_2$) ou la production d'énergie domestique et industrielle par la combustion du charbon ou du pétrole (principalement SO_2) (Cullis and Hirschler, 1980; Puig et al., 2008; Jiang, 2012). Ces composants émis directement dans l'atmosphère ou produits par des processus photochimiques peuvent être éliminés de l'atmosphère dans des dépôts secs et humides (Pascaud et al., 2016a).

En France, il existait trois réseaux d'observation des dépôts atmosphériques depuis les années 1980: BAPMoN (Background Air Pollution Monitoring Network) (Kohler, 1980), MERA (Mesure et Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance) (Plaisance et al., 1996a; Plaisance et al., 1996b) et CATAENAT/RENECOFOR (Charge d'Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes Naturels Terrestres) (Croisé et al., 2005). Aujourd'hui, seuls MERA et CATAENAT/RENECOFOR sont encore opérationnels. Ces observatoires quantifient les dépôts atmosphériques afin de surveiller la qualité de l'air et l'état de santé des écosystèmes forestiers depuis les années 90 (Coddeville et al., 2016; Pascaud et al., 2016b; Pascaud et al., 2016a). Dans la région pyrénéenne, on a identifié deux sites en zone rurale qui nous serviront de comparaison : (i) la station d'Iraty (Observatoire MERA, $43^{\circ}02'N$ $01^{\circ}05' W$, altitude 1300 m, précipitation entre 1200-1500 mm, période d'observation entre 1990 et 2003, Sicard, 2006; Pascaud et al., 2016a), et (ii) la station SO11 (Observatoire CATAENAT/RENECOFOR, $42^{\circ}52'N$ $02^{\circ}06' W$, élévation de 950 m, précipitation entre 960-1200 mm, période d'observation entre 1993 et 2007, Pascaud et al., 2016b).

Les données de précipitations et les teneurs en éléments majeurs des eaux météoriques récoltées sur le BC (Annexe 3 tableau S1) sont disponibles pour la période entre Octobre 2019 et Mai

2021. Au cours de l'année hydrologique 2019-2020 (d'octobre 2019 à septembre 2020), 60 % des précipitations annuelles (1713 mm.yr^{-1}) se sont produites de novembre à décembre et de mars à mai (saison humide) (Ulloa-Cedamano et al., 2021a). La moyenne des précipitations en France est de $1109 \pm 372 \text{ mm}$ ($n=37$ stations, altitude comprise entre 5 et 1750 m, période entre 1995-2007, Pascaud et al., 2016a). La valeur plus élevée que la moyenne française enregistrée dans le BC est principalement due à l'effet orographique, qui a déjà été mis en évidence dans les Alpes par Frei and Schär (1998). La station météorologique Météo-France (Saint Giron, $43^{\circ}00'19'' \text{ N}$, $1^{\circ}06'25'' \text{ E}$, 414 m) la plus proche est située à 8,3 km en aval de l'exutoire du BC. Les précipitations moyennes interannuelles à cette station sont de $999,3 \pm 125,8 \text{ mm}$ (d'octobre 1960 à septembre 2020, $N = 21\ 914$). Les variations interannuelles montrent que les trois dernières années de nos travaux sont plutôt humides, avec 33,3% (2017-2018), 19,5% (2018-2019) et 14,7% (2019-2020) de précipitations en plus de la moyenne des 60 années hydrologiques à Saint Giron.

Les concentrations en éléments majeurs des précipitations hors couvert suivent le patron de concentration moyenne suivant: Ca^{2+} ($23 \mu\text{eq.L}^{-1}$) > Na^+ ($22 \mu\text{eq.L}^{-1}$) >> Mg^{2+} ($7 \mu\text{eq.L}^{-1}$) > NH_4^+ ($6 \mu\text{eq.L}^{-1}$) > K^+ ($5 \mu\text{eq.L}^{-1}$) pour les cations et, HCO_3^- ($26 \mu\text{eq.L}^{-1}$) > Cl^- ($23 \mu\text{eq.L}^{-1}$) >> NO_3^- ($6 \mu\text{eq.L}^{-1}$) > SO_4^{2-} ($4 \mu\text{eq.L}^{-1}$) pour les anions. Ces valeurs diffèrent légèrement de la gamme de concentrations observées dans les eaux de pluie des sites des réseaux d'observation MERA et RENECOFOR mentionnés ci-dessus et des apports marins (Semhi, 1996) (Figure 29). Les différences observées concernent :

- (i) Les concentrations plus élevées en Ca^{2+} et HCO_3^- et des rapports $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ et $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ plus élevés que ceux de l'eau de mer (Figure 29A, 29B). L'enrichissement en Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^- peut être lié au substratum carbonaté de BC. Cette hypothèse est aussi renforcée par une relation proche de la ligne 1 :1 entre Ca^{2+} et HCO_3^- dans les eaux de précipitations (Figure 29E). D'autres sources sont les sources d'émissions lointaines, dont les émissions hors Europe qui peuvent représenter jusqu'à 20% des concentrations liées au transport longue distance (Carmichael and Wild, 2010). De plus, les apports de poussières sahariennes sont très fréquents en France et récemment observés de façon spectaculaire dans les Pyrénées lors de l'automne 2020 et le printemps 2021. Les concentrations élevées en Ca^{2+} peuvent donc être associées à l'érosion locale du sol et aux intrusions fréquentes de poussières sahariennes, avec des épisodes intenses spécifiques au printemps et en été (Calvo et al., 2012).
- (ii) Les concentrations plus élevées en Na^+ et Cl^- due à la différence d'altitude entre la station météorologique du BC et le site d'Iraty, en dépit de la proximité à l'océan du site d'Iraty (Figure 29D). Le rapport Na^+/Cl^- suggère également une origine principalement marine de ces éléments dans l'eau de pluie (Meybeck, 1986).

(iii) Les concentrations plus faibles en NO_3^- , NH_4^+ et SO_4^{2-} sont dues à la quasi-absence d'activités anthropiques, sources de ces éléments dans les eaux de pluies. Ces éléments dissous proviennent des émissions de gaz liées aux activités anthropiques comme les oxydes de soufre (SO_x), d'azote (NO_x) ou de l'ammoniac (NH_3). L'agriculture représentait 10 % des émissions de NO_x et 98% des émissions de NH_3 en 2014 en France (Coddeville et al., 2016). Avec SO_x , l'autre source importante de NO_x est la combustion de énergies fossiles, dont la plupart provient du transport routier (Coddeville et al., 2016). Etant donné que : (a) le transport automobile est quasi inexistant dans le bassin forestier du BC, (b) le transport longue distance de ces contaminants impacte de façon forte plutôt les massifs montagneux de l'est de la France (Vosges et Massif central, Coddeville et al., 2016) (c) les tendances de SO_4^{2-} dans les eaux de ruisseau du BC (principalement issu de la combustion du charbon), sont à la baisse (Ulloa-Cedamano et al., 2020) et, (d) que la relation entre les concentrations entre NO_3^- et NH_4^+ est proche de la ligne 1 :1 (Figure 29F), on suggère que les ions NH_4^+ mesurés dans les dépôts atmosphériques proviennent des aérosols d'ammonium produits par l'association de NH_3 avec les NO_x (Pascaud et al., 2016a). La dispersion des points peut être expliquée par l'influence d'autres polluants, comme le SO_2 , les composés organiques volatiles (CO), ou les nitrates de peroxyacétyle (PAN) dans la formation de ces dépôts atmosphériques (Stockwell et al., 2003; Pascaud et al., 2016b).

L'ion sulfate non marin (nssSO_4^{2-}) est représentatif de sources non marines de sulfate telles que les activités urbaines et industrielles (Lim et al., 2014; Watmough et al., 2014). La concentration moyenne de nssSO_4^{2-} est de $2,0 \mu\text{eq.L}^{-1}$ dans le BC pour la période 2019-2020 (Figure 25), alors que sur la période 1995-2007, la concentration annuelle de nssSO_4^{2-} variait de 16 à $38 \mu\text{eq.L}^{-1}$ en France (Pascaud et al., 2016a). La faible concentration en nssSO_4^{2-} est un indice évident de la faible empreinte des activités humaines actuelles sur le BC. Leur légère augmentation en été (Figure 25), peut être attribuée, en plus de l'effet de concentration lié aux faibles précipitations, à une formation plus importante d'acide sulfurique due à une photochimie renforcée et à un taux de conversion plus élevé pendant la saison chaude (Calvert and Stockwell, 1983). De plus, les nitrates sont aussi très faiblement concentrés ($6 \mu\text{eq.L}^{-1}$), comparés à la moyenne en France ($21 \pm 4 \mu\text{eq.L}^{-1}$, Pascaud et al., 2016a). Le rapport $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ de 5,2 indique que le sulfate n'est pas l'ion principal responsable de l'acidité des pluies.

La somme des concentrations en cations basiques non marins ($\text{nssCB} = \text{nssCa}^{2+} + \text{nssMg}^{2+} + \text{nssK}^+$) est composée en moyenne de 77% de nssCa^{2+} , 8% de nssMg^{2+} et 16% de nssK^+ (Figure 25). En moyenne, la concentration annuelle de nssCB est de $29 \mu\text{eq.L}^{-1}$, ce qui est légèrement supérieur à la moyenne en France de $24 \pm 14 \mu\text{eq.L}^{-1}$ (Pascaud et al., 2016a). Une grande partie des concentrations

en nssCB est due au nssCa^{2+} qui provient fréquemment de la re-suspension locale ou de sources à longue distance de poussières minérales transportées par le vent (Ulrich et al., 1998). Le désert du Sahara fournit la plupart des poussières minérales non locales dans les régions du sud-ouest de la Méditerranée, y compris dans la partie sud de la France (Avila et al., 1998; Calvo et al., 2010; Izquierdo et al., 2012; Vincent et al., 2015). Les ions Ca^{2+} provenant d'événements sahariens dans les dépôts atmosphériques ont également été trouvés en Belgique par Vanderstraeten et al. (2008). Les concentrations plus élevées en nssCB qu'en NH_4^+ ($6 \mu\text{eq.L}^{-1}$) suggèrent que les ions nssCB sont les principaux contributeurs à la neutralisation de l'acidité dans les eaux de pluie dans cette région de la France.

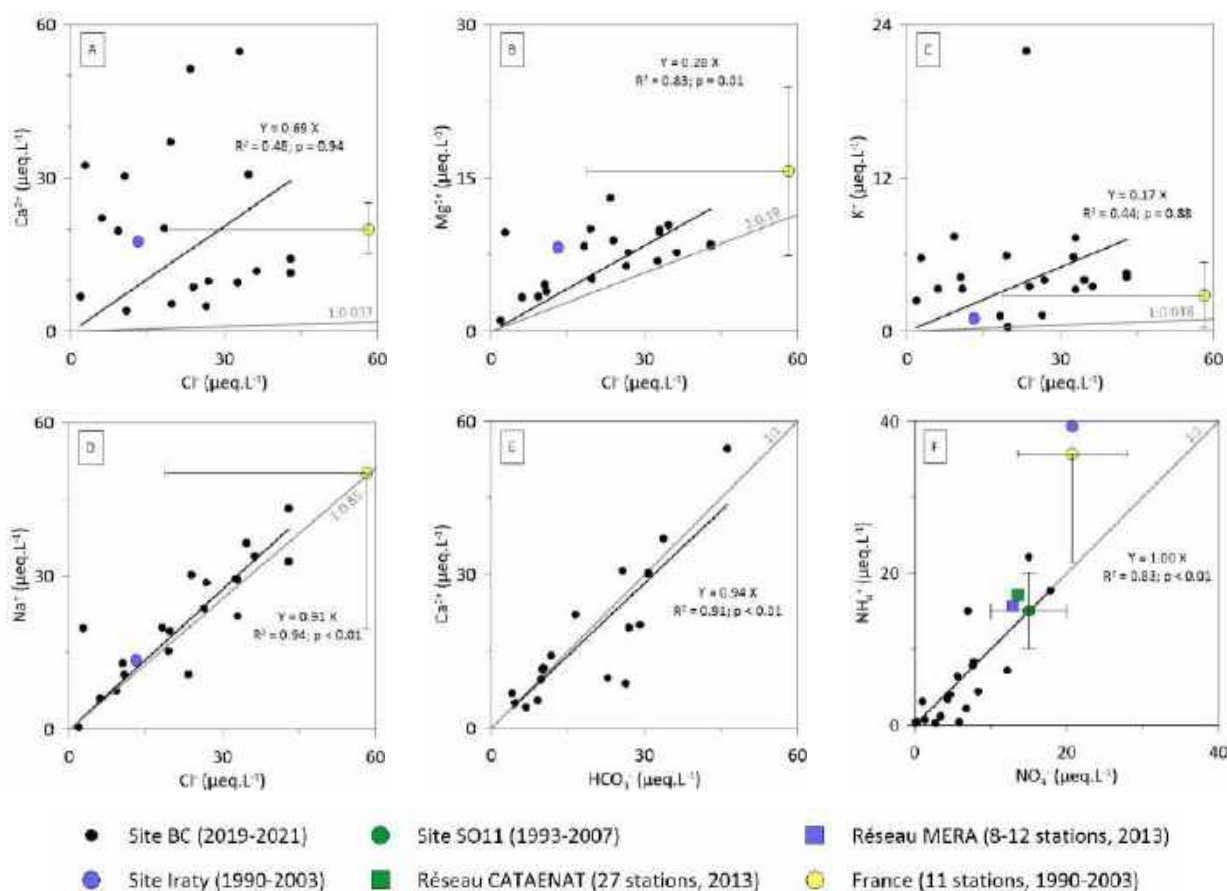


Figure 29. Relations entre calcium (A), magnésium (B), potassium (C), sodium (D) et les teneurs en chlorures, ainsi qu'entre calcium et bicarbonate (E), et entre ammonium et nitrates (F). Les concentrations dans les précipitations proviennent du BC, du site d'Iraty (Sicard, 2006), du site SO11 (NO_3^- et NH_4^+ , Pascaud et al., 2016a) des réseaux MERA et CATAENAT (Coddeville et al., 2016), ainsi que de la France (Sicard, 2006). Les droites noires représentent la régression linéaire du nuage de points noirs du BC et les grises représentent le rapport des éléments dans l'eau de mer (A-D, Semhi, 1996) ou le rapport 1:1 (E-F). La période d'étude et le nombre de stations sont données entre parenthèses.

La recherche actuelle s'intéresse aussi à l'évolution des composés atmosphériques car ils peuvent affecter le climat, la santé publique et l'équilibre des milieux naturels (De Vries and Posch,

2011). Cependant, ces concentrations dans le BC ne révèlent aucune tendance significative, ce qui est normal compte tenu de la courte durée d'observations (Pierret et al., 2019) (Figure 25). Les dernières études sur les projections des tendances montrent que les dépôts atmosphériques de sulfate, nitrate et ammonium seront susceptibles de diminuer dans la région pyrénéenne pour la période entre 2020 et 2040 comparé à la période 1990-2008 (Pascaud et al., 2016b). Ces tendances sont étroitement liées à la réduction observée de 60% pour les émissions de SO_2 et de 30% pour les émissions de NO_x depuis 1990 en Europe (Monks et al., 2009). De plus, les prévisions des émissions de SO_x et NO_x indiquent encore une réduction drastique de plus de 70% et de 65% en 2030 par rapport à 2005, respectivement (Amann et al., 2012). De même, les projections montrent aussi que les quantités de précipitations dans le Sud-Ouest de la France diminueront de 10% à 20% entre 2020 et 2040 (Pascaud et al., 2016b).

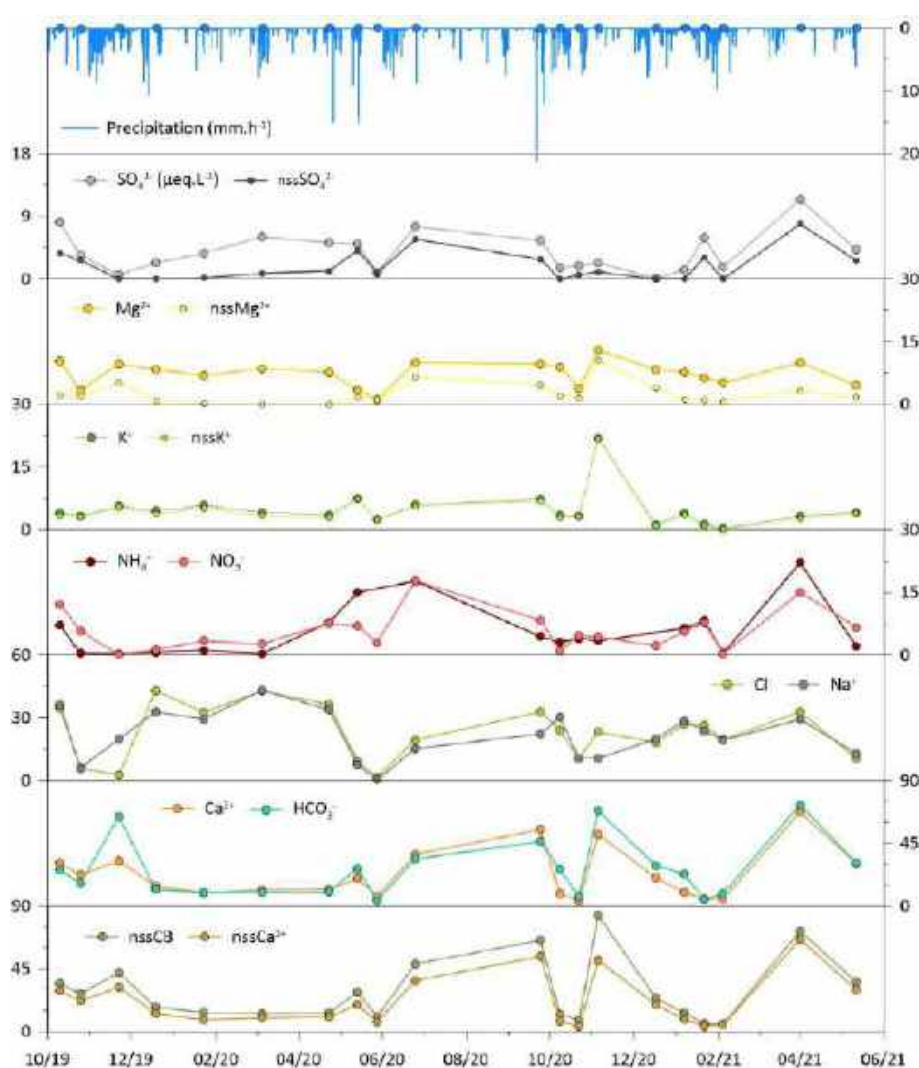


Figure 30. Evolution des concentrations par période des éléments majeurs dans les eaux des précipitations hors couvert entre Octobre 2019 et Mai 2021. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{eq.L}^{-1}$. nssCa^{2+} , nssMg^{2+} , nssK^+ , nssSO_4^{2-} et nssCB expriment les concentrations ioniques non marines de ces éléments (voir IV.3.2.2).

Les concentrations en éléments majeurs montrent des variations saisonnières marquées dans les eaux des précipitations hors couvert. Les variations saisonnières sont la réponse aux changements dans les apports de sources d'éléments et dans les quantités de précipitations. Des variations similaires sont observées tout au long de l'année pour les paires d'éléments Ca^{2+} - HCO_3^- (Figure 31A), Na^+ - Cl^- (Figure 31B) et NO_3^- - NH_4^+ (Figure 31C), ce qui confirme une origine ou une réponse chimique commune pour chaque paire. Lors de l'année d'étude, les concentrations de presque tous les éléments sont inférieures à la moyenne en juin (sauf NH_4^+ et K^+), et supérieures à la moyenne pendant la période d'étiage entre juin et septembre (sauf NH_4^+) (Figure 31A-F). Cette augmentation peut être liée à un effet de concentration dans les pluies en été (précipitations de faibles quantités couplées à une forte évapotranspiration, Figure 31L). Par exemple, bien que les concentrations en Ca^{2+} et HCO_3^- du mois de juillet soient très élevées, leurs flux sont très faibles, renforçant l'hypothèse d'un effet de concentration par faibles précipitations. De plus, l'augmentation isolée en été des teneurs en NO_3^- et NH_4^+ pourrait résulter des pratiques agricoles lointaines et des conditions météorologiques tels que les orages (Loubet et al., 2009; Pascaud et al., 2016a), comme cela a été observé dans des études antérieures (Anderson and Downing, 2006; Sicard, 2006; Avila et al., 2010). Le lien entre la variabilité saisonnière de NO_3^- et NH_4^+ est probablement dû à la formation de $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ en phase aérosol (Pascaud et al., 2016a). Les précipitations autour du mois de mai sont les plus érosives et génèrent des événements hydrologiques marqués (cf. III.3.2, Figure 37H). L'augmentation en juin de presque tous les éléments (ex. +160% de Ca^{2+} et 298% de Mg^{2+} par rapport au mois de mai) suggère aussi un apport non négligeable de la surface du BC. Cette augmentation n'est pas expliquée par une diminution des précipitations en juin (-23% par rapport au mois de mai), à la différence du mois de juillet (-85% par rapport au mois de mai). Les concentrations en Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et HCO_3^- présentent aussi un pic de concentration au début de l'année hydrologique lors de la reprise des précipitations après l'été. Les flux de ces éléments restent quand même plus importants que la moyenne pour un tel volume d'eau, on peut donc suggérer un lessivage de l'atmosphère plus chargée en poussières, aérosols et gaz après la période sèche estivale. Ce phénomène est appelé l'effet « washout » (Ulrich et al., 1998; Anderson and Downing, 2006; Aikawa and Hiraki, 2009). Après le « washout », les concentrations résultent principalement de la pluie des nuages, ce qui entraîne une concentration plus faible dans les échantillons avec des précipitations plus élevées, comme observé en hiver pour les teneurs en Ca^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- et NH_4^+ (Pascaud et al., 2016a). Globalement, les flux de matières (Figure 31G-K) présentent des tendances similaires à celles des précipitations (Figure 31L), avec de légères différences liées à des écarts importants des concentrations en éléments majeurs par rapport à la valeur moyenne de chaque élément majeur (Figure 31A-F). Sur l'année hydrologique étudiée, 60% des précipitations ont eu lieu de novembre à décembre, et de mars à mai. Le début de l'année hydrologique est marqué par de fortes précipitations qui entraînent des flux de matière importants, entre les mois d'octobre et

décembre. Des pics de flux en Ca^{2+} , HCO_3^- , Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} et K^+ sont observés pendant cette période. Une deuxième période de fortes pluies est observée entre mars et juin, ce qui provoque également des flux élevés pendant cette période, avec des pics majeurs de flux notamment pour NO_3^- , NH_4^+ et SO_4^{2-} , tout particulièrement en juin (Figure 31G-L).

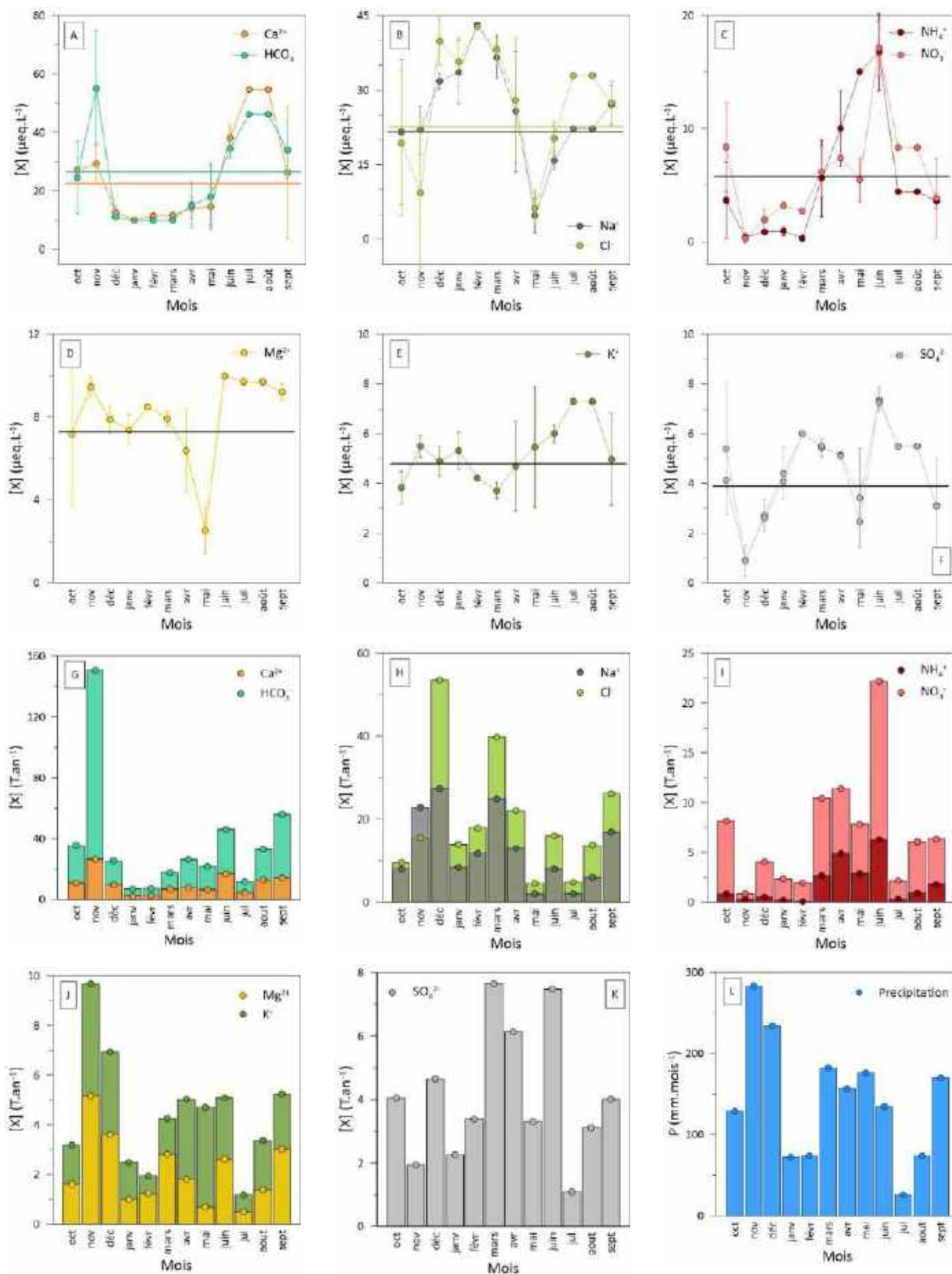


Figure 31. Variations des concentrations (en $\mu\text{eq.L}^{-1}$, A-F) et des flux mensuels (en T.an^{-1} , G-K) des éléments majeurs apportés dans la phase dissoute des précipitations (L) au cours de l'année hydrologique 2019-2020 (entre Octobre 2019 et Septembre 2020). Les droites horizontales représentent la moyenne pour chaque élément.

IV.3.3.2. ELEMENTS EXPORTES

Le calcul des flux d'éléments exportés a été fait en utilisant la concentration et le débit mesuré à l'exutoire du bassin versant du Baget. Les concentrations et débits moyens annuels et mensuels interannuelles ont été présentés dans le Chapitre III.2 – Supplementary Materials.

Les données hydrochimiques à l'exutoire du BC, sont disponibles depuis 1994 jusqu'à 2020, avec une période sans calcul de flux entre 2006 et 2016 (Tableau 2). Nous avons décidé de ne pas calculer les flux car l'échantillonnage lors de cette période était semestriel et les résultats obtenus ne reflétaient pas la réalité des variations hydrochimiques du BC.

Tableau 2. Flux annuels spécifiques des principaux éléments ($t.km^{-2}.an^{-1}$) et débits annuels ($mm.an^{-1}$) à l'exutoire du bassin versant du Baget au cours des périodes 1994-2006 et 2016-2020.

Année hydrologique	Débit (Q)	Eléments majeurs										
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₂	DOC	MES
1994 - 1995	952	55,9	3,8	1,0	0,5	168,9	12,8	1,5	1,5	2,2	-	-
1995 - 1996	1167	71,9	5,0	1,3	0,7	215,8	15,0	1,7	2,3	2,9	-	-
1996 - 1997	1023	63,2	4,5	1,1	0,7	198,4	11,6	1,6	1,9	2,3	-	-
1997 - 1998	602	37,7	3,0	0,7	0,4	112,0	10,5	1,2	2,0	1,6	-	-
1998 - 1999	1113	69,0	4,9	1,2	0,7	211,1	12,4	2,0	1,4	1,2	-	-
1999 - 2000	898	54,0	3,9	1,0	0,6	169,7	9,4	1,7	1,9	1,2	-	-
2000 - 2001	814	49,4	3,4	0,9	0,4	155,9	11,3	1,3	1,3	1,9	-	-
2001 - 2002	748	44,9	3,3	0,8	0,5	138,3	11,7	1,5	1,5	1,8	-	-
2002 - 2003	1013	63,1	3,9	0,9	0,5	194,8	11,2	1,6	0,1	1,8	-	-
2003 - 2004	1121	66,7	4,1	1,0	0,6	204,0	12,5	2,0	2,8	2,0	-	-
2004 - 2005	1052	62,0	4,0	0,9	0,6	188,6	13,5	1,7	2,9	2,7	-	-
2005 - 2006	504	30,7	2,0	0,5	0,3	94,3	7,8	0,8	0,8	0,7	-	-
2006 - 2016	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2016 - 2017	736	44,5	2,9	0,7	0,3	138,5	7,9	1,2	1,7	2,0	-	-
2017 - 2018	1384	81,2	6,1	1,5	0,6	258,5	11,6	2,6	2,3	3,9	1,7	26,2
2018 - 2019	760	45,2	3,3	0,7	0,3	142,1	8,8	1,2	1,6	2,0	0,7	1,8
2019 - 2020	1317	81,1	5,6	1,2	0,7	254,8	12,0	2,1	2,3	3,6	1,5	8,0
Moyenne	950,1	57,5	4,0	1,0	0,5	177,9	11,2	1,6	1,8	2,1	1,3	12,0
Médiane	982,6	58,9	3,9	1,0	0,5	179,1	11,6	1,6	1,8	2,0	1,5	8,0
Ecart-type	238,4	14,4	1,0	0,2	0,1	45,3	1,9	0,4	0,7	0,8	0,4	10,4

Les éléments exportés au cours de l'année hydrologique 2019-2020 seront ultérieurement utilisés pour le calcul du bilan hydrochimique (cf. IV.3.3.3), conjointement avec les données d'entrée de la section précédente (cf. IV.3.3.1). Les flux de cette année sont parmi les plus élevés de toute la période d'étude car les précipitations sont également très importantes (Tableau 2). L'ordre d'importance des éléments exportés, pour toutes les années d'étude, est toujours similaire à la moyenne. Les flux annuels les plus importants d'ions exportés de ce bassin karstique d'une surface de

13,25 Km² sont ceux des bicarbonates (moyenne de 2357 t.an⁻¹) et du calcium (moyenne de 762 t.an⁻¹) (voir flux annuels spécifiques, Tableau 2). L'abondance de ces flux d'éléments reflète bien l'influence majeure de la dissolution des carbonates majoritaires du bassin. Ces flux sont suivis de loin par ceux des sulfates, du magnésium, de la silice et du sodium. La présence significative de ces flux témoigne de l'apport secondaire aux flux exportés à l'exutoire des contributions des différentes lithologies présentes dans BC, comme les évaporites, les dolomites ou les silicates. Les flux des éléments ioniques mineurs, les nitrates, les chlorures et le potassium, restent faibles. Ces ions sont principalement d'origine non lithologique, ayant diverses sources telles que l'atmosphère, la biosphère ou secondairement les activités anthropiques.

Les flux de carbone organique dissous (DOC) du BC sont similaires à ceux des rivières Upper Hull et Lee au Royaume-Uni (0.5-1.2 tC.km⁻².yr⁻¹) qui reposent sur des sols 100% minéraux (Worrall et al., 2012). Par contre, ces flux de DOC sont faibles comparés à ceux des bassins versants couverts par des tourbières : 40 ± 4 t.km⁻².yr⁻¹ au Royaume-Uni (Worrall et al., 2012) et entre 16,1 ± 0,4 et 34,6 ± 1,5 t.km⁻².yr⁻¹ à Bernadouze, dans la partie orientale du massif pyrénéen français (Rosset et al., 2019). Ils restent également plus faibles que pour d'autres bassins forestiers comme celui en Corée couvert de forêts mixtes composées de feuillus et de conifères (13,3 t.km⁻².yr⁻¹; Yoon et al., 2010), mais plus élevés que pour des bassins versants agricoles de l'Illinois aux Etats-Unis (0,95 t.km⁻².yr⁻¹; Royer and David, 2005) ou pour celui du bassin versant du Montoussé dans la Sud-Ouest de la France (0,6 ± 0,4 t.km⁻².yr⁻¹; Ponnou-Delaffon, 2020). Les faibles valeurs dans les bassins agricoles reposent sur la forte érosion des sols due aux pratiques agricoles et à leurs faibles teneurs en matière organique dans les sols (<1%) (Royer and David, 2005; Ponnou-Delaffon, 2020).

Si l'on se réfère à la classification de Milliman and Syvitski (1992), le flux spécifique de MES à l'exutoire de BC, devrait être de 300 t.km⁻².yr⁻¹ (catégorie de hautes terres avec un drainage de 950 mm.an⁻¹). Cependant, cette classification globale est trop grossière car elle ne tient pas compte des caractéristiques spécifiques de chaque bassin versant, telles que la couverture végétale ou l'origine des eaux. Le flux spécifique de MES à l'exutoire de BC est faible (12 t.km⁻².yr⁻¹, Tableau 2). Sa principale source d'eau est une résurgence située à quelques mètres en amont de l'exutoire et de plus, sa couverture végétale est majoritairement forestière (67%) et secondairement composée de prairies et de landes (17%), ce qui réduit fortement l'érosion du sol même en présence de fortes pentes. Ces flux spécifiques de MES sont donc faibles comparés à des bassins versants agricoles comme ceux du Girou (27 t.km⁻².yr⁻¹; Probst, 1986) ou du Montoussé (412 t.km⁻².yr⁻¹; Ponnou-Delaffon, 2020) dans le Sud-Ouest de la France. Malgré le faible nombre d'années d'observations, les flux de matières en suspension (MES) présentent une forte variabilité avec notamment une valeur très fortement réduite lors de l'année sèche 2018-2019 (Tableau 2). Ceci montre la forte sensibilité et la dépendance des MES

aux variations du débit dans BC, en plus des autres facteurs connus comme la pente et le substratum géologique (Walling and Webb, 1996). En outre, la stratégie d'échantillonnage joue également un rôle clé dans les calculs de MES. Les valeurs très élevées de MES de l'année 2017-2018 ne sont pas dues qu'aux conditions humides, mais aussi au pas d'échantillonnage bimensuel. Si l'échantillonnage a lieu pendant une crue, l'empreinte de la crue impactera les calculs des flux 15 jours avant et 15 jours après, en contribuant à une augmentation des flux annuels de MES.

Les flux élémentaires normalisés montrent un fort lien positif avec le débit normalisé, et sont majoritairement contrôlés par celui-ci puisqu'ils sont distribués autour de la droite 1:1 (Figure 32). Néanmoins ces flux se dispersent largement autour de cette ligne, à l'exception de Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^- qui montrent une augmentation presque linéaire avec l'augmentation du débit (Figure 32A). Cette linéarité peut être expliquée par le fort pouvoir tampon de la dissolution de carbonates (tels que la calcite- CaCO_3 ou la dolomite- MgCO_3) soumis à une dilution simple. Le sodium et surtout la silice présentent des flux qui se situent au-dessus de la droite 1:1 lorsque l'année est sèche, et au-dessous au fur et à mesure que l'année devient plus humide (e.g. 1995, 1997, 2003-2005, 2020, Figure 32B). Ce comportement est un indicateur (i) d'une mise en charge différente des zones contributives silicatées, sources de ces éléments, selon les conditions de remplissage/drainage plus ou moins humides et/ou (ii) d'une sensibilité significative des flux issus des silicates à la dilution pendant les années humides. Cependant, les flux de potassium et de nitrates sont principalement positionnés au-dessus de la ligne 1:1 et ne montrent pas de dilution claire de ces flux lorsque l'année est plus humide (Figure 32C-D). Des conditions plus humides pourraient conduire à plus de lessivage de potassium et d'azote issus des sols et du recyclage par la végétation lors du lessivage par les précipitations. La plupart des flux de sulfates se trouvent au-dessus de la ligne 1:1, de plus toutes ces années sont antérieures à 2005 (Figure 32E). Contrairement aux autres éléments majeurs, les années les plus humides, 2018 et 2020, ne présentent pas les flux dissous les plus élevés pour les sulfates et les nitrates (Tableau 2). Le flux le plus élevé de sulfate est observé lors de la première année humide d'étude en 1996. Outre l'influence du débit, la baisse relative des flux sur la période récente s'explique par la tendance à la baisse des dépôts atmosphériques acides soufrés, source anthropique de sulfate dans les eaux superficielles (Probst et al., 1990), au cours des dernières décennies (Schöpp et al., 2003) et observés notamment pour la France dans des zones éloignées des sources de pollution (Pascaud et al., 2016a; Pierret et al., 2019; Probst and Ambroise, 2019), comme pour le BC (Binet et al., 2020).

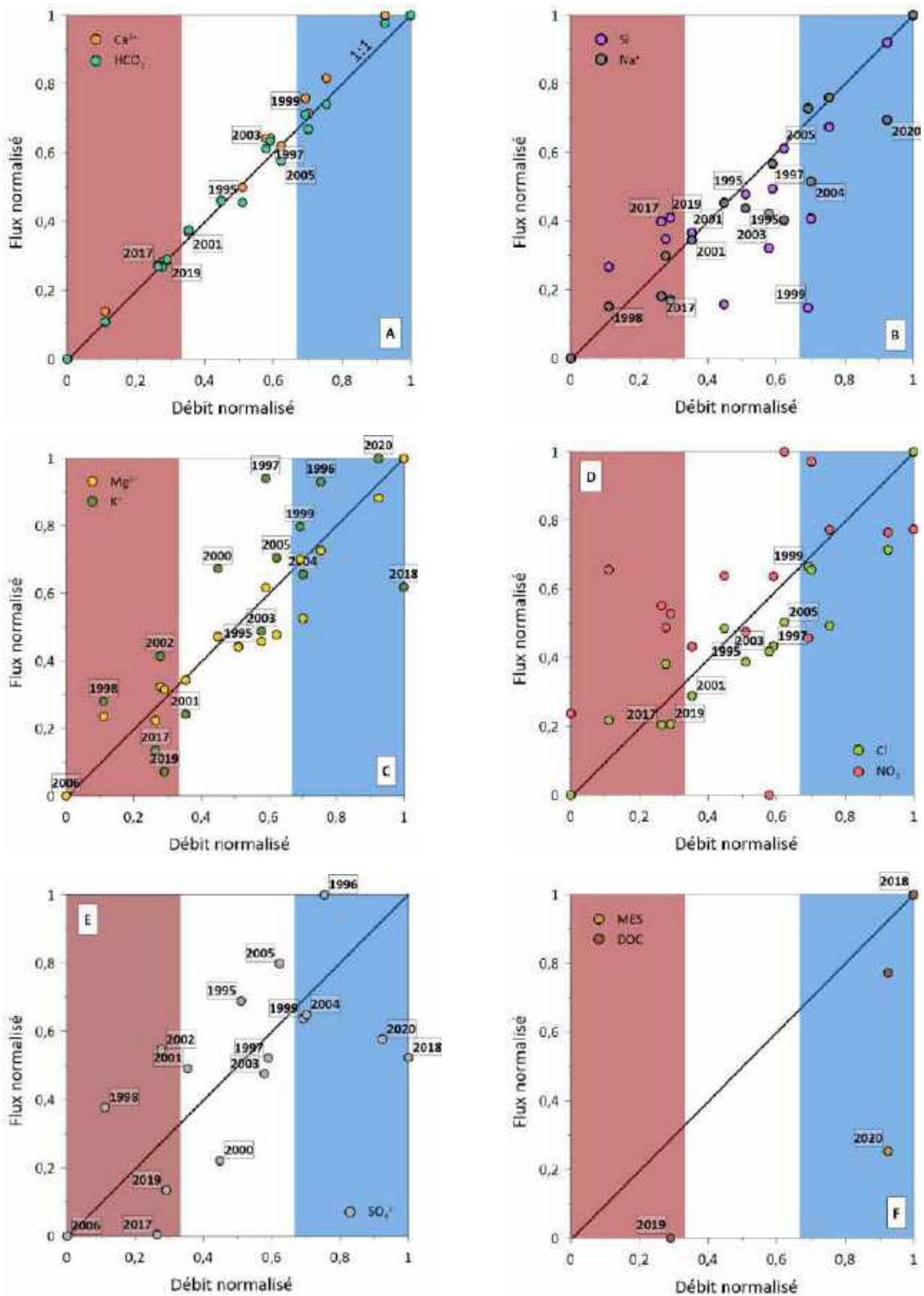


Figure 32. Relation entre les flux annuels des éléments dissous normalisés et les débits normalisés (selon eq. 36 et 37). Les surfaces rouges, blanches et bleues correspondent aux années sèches (débit normalisé entre 0 et 0,33), « normales » (entre 0,33 et 0,67) et humides (entre 0,67 et 1), respectivement. Les années indiquent l'année hydrologique, par exemple l'année 1995 indique l'année hydrologique 1994-1995. La ligne diagonale noire indique le rapport 1:1.

D'un point de vue saisonnier, les flux sont aussi fortement régulés par le débit (Figure 33). Comme attendu, bien qu'ils ne correspondent pas à la même période d'étude (1994-2020), les deux mois aux volumes écoulés les plus importants (décembre et mai) coïncident avec ceux dont les quantités précipitées mesurées en 2019-2020 sont les plus importantes (Figure 31). De plus, c'est au cours du mois de décembre que les flux exportés sont les plus importants. Le cas le plus emblématique (même si seulement concerné par la période récente) est celui des MES, qui révèle une nette influence des événements de crues sur leur exportation pendant la période de hautes eaux, généralement en décembre et en mai (cf. IV.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021).

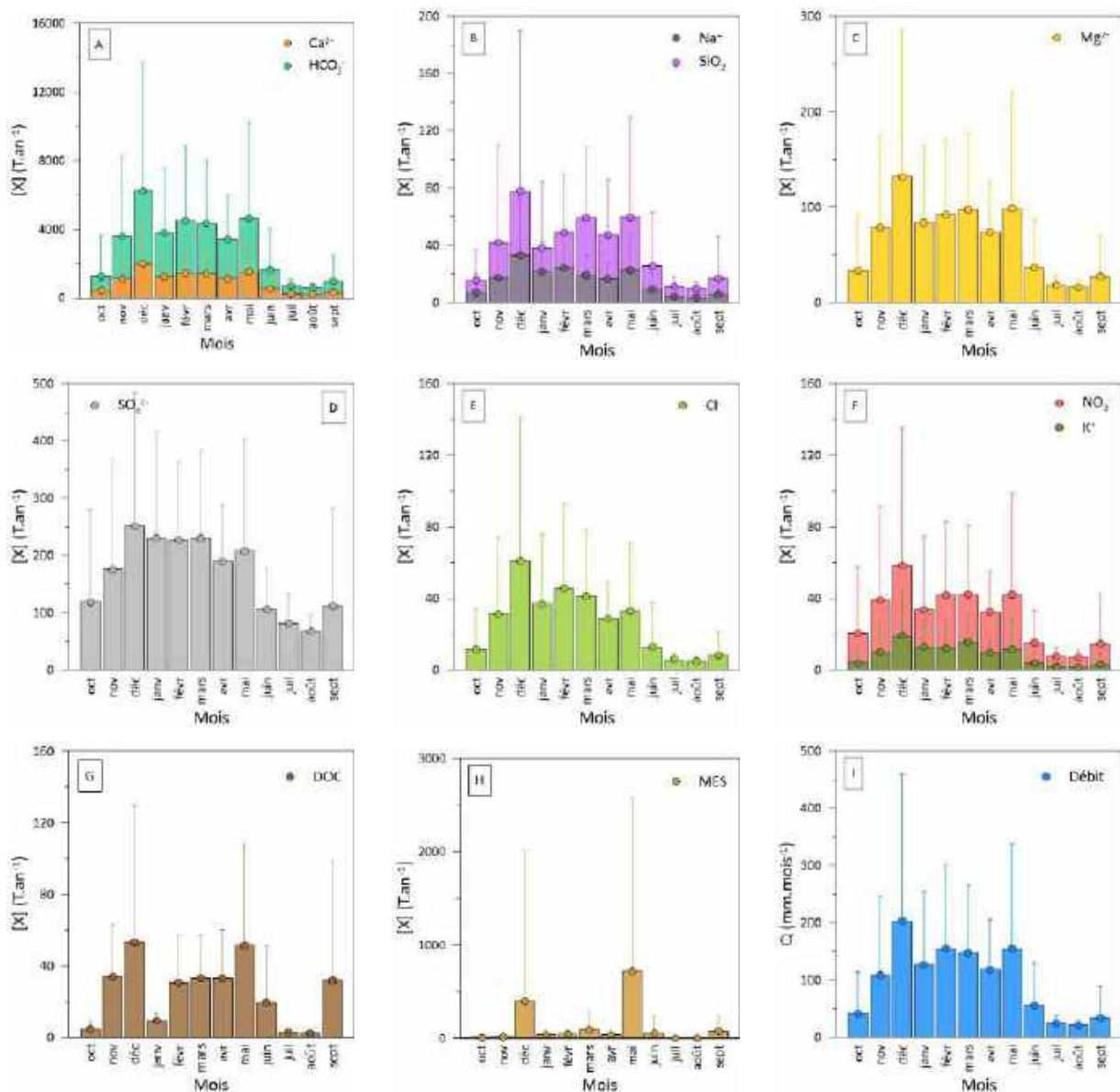


Figure 33. Variations intermensuelles des débits (en mm.mois⁻¹) et des flux (en T.an⁻¹) des éléments majeurs, du carbone organique dissous (COD, 2017-2020) et des matières en suspension (MES, 2017-2020) entre les années hydrologiques du 1994-2006 et 2016-2020.

Le sulfate montre un comportement très différencié au début de l'année hydrologique (Figure 33D). Cet élément est principalement produit et stocké en été et libéré avec les premières crues de l'année hydrologique (cf. IV.2). Cet effet, appelé "flushing effect" (Walling and Foster, 1975), se produit pour tous les éléments majeurs du BC, mais est plus facilement observé pour le sulfate. En effet, en décembre, mois où le flux est le plus élevé pour tous les éléments, le flux est multiplié jusqu'à 5 fois (Ca^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+) mais le sulfate ne fait que doubler en raison de sa sensibilité à la dilution. Ce phénomène de libération a déjà été observé dans d'autres bassins versants forestiers tels que le bassin silicaté du Ringelbach dans les Vosges (Probst and Ambroise, 2019), le bassin carbonaté de la rivière Oka (Martínez-Santos et al., 2014) ou le bassin karstique du Chenqi en China (Qin et al., 2020b).

Un phénomène similaire est observé pour les teneurs en COD qui provient de la minéralisation de la matière organique, très importante pendant l'été (cf. IV.2). La libération du COD, c.à.d. le relargage dans les solutions de sol après minéralisation de la matière organique (Zhong et al., 2017), se produit principalement pendant la période de hautes eaux du début de l'année hydrologique mais il est aussi observé vers le mois de mai.

La relation entre flux et débit peut être aussi explorée par l'étude de l'évolution des flux et des débits instantanés cumulés (en % du total) pendant la période d'étude (Figure 34A). La forme des courbes de ces flux d'éléments dissous, composée de plateaux et de brusques augmentations, s'explique principalement par l'évolution du débit, dont le profil à la même forme. Sur la courbe des flux cumulés, chaque saut représente un période de hautes eaux. La position des éléments au-dessus ou en-dessous de la courbe cumulée des débits indique si les concentrations augmentent ou diminuent avec le débit, respectivement. Ce sont celles des nitrates, du potassium, du sodium et surtout des sulfates qui augmentent le plus en général, tandis que les teneurs en silice n'augmentent que très peu pendant la période étudiée. Bien que la pente de l'augmentation des flux cumulés reste constante dans le temps, elle augmente fortement à partir de 2019 (Figure 34B). Cette rupture de pente s'explique d'une part par l'occurrence d'années humides en fin de période (2018 et 2020) et par une surveillance plus fine des crues au cours de la période février 2019 au octobre 2020.

Les flux exportés à l'exutoire du bassin versant sont donc majoritairement contrôlés par le débit (volume d'eau exporté). Bien qu'à une échelle plus fine d'étude, les variations de ces éléments dissous sont aussi influencées par d'autres paramètres environnementaux qui jouent sur les flux et les concentrations. La température, par exemple, exhibe une double influence sur les flux. D'une part, elle permet un contrôle thermodynamique (Plummer and Busenberg, 1982), en augmentant les taux d'altération des carbonates en hiver, car le principal acteur de leur dissolution, le CO_2 , devient plus soluble dans l'eau lorsque les températures baissent (Bakalowicz, 1979). Cette caractéristique unique permet une plus grande dissolution en hiver et évite la dilution de ces éléments pendant la période de hautes eaux (effet chemostatique, cf. IV.2) (Figure 34B). D'autre part, les températures estivales

élevées, associées à une augmentation de l'activité biologique, entraînent une évapotranspiration plus importante dans le BC et, par conséquent, une diminution du débit et des flux de matières exportées. Cette diminution est beaucoup plus importante que l'augmentation des concentrations, comme le montrent les plateaux des flux estivaux cumulés (Figure 34B). Le rôle de l'épikarst, un compartiment du système karstique (Bakalowicz, 2003; Klimchouk, 2004), est mis en évidence par l'augmentation soudaine, avec une pente plus élevée des flux cumulés lors des premiers épisodes de crue au début de l'année hydrologique (Aquilina et al., 2006; Trček, 2007) (Figure 34B).

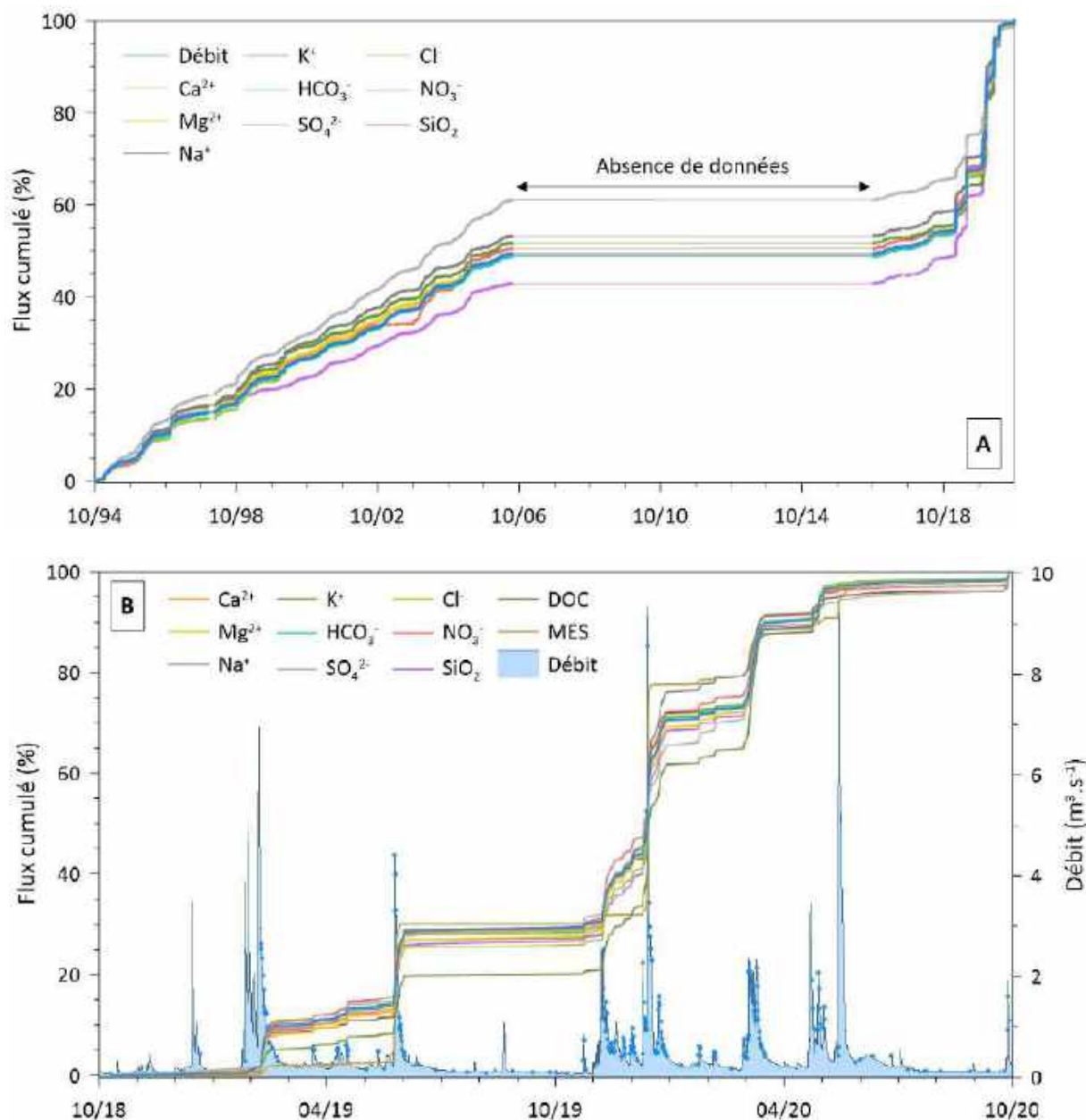


Figure 34. Evolutions temporelles des pourcentages de flux d'éléments et du débit (A) cumulés entre 1994 et 2020, et (B) entre Octobre 2018 et Septembre 2020. A noter l'absence d'échantillonnage entre 2006 et 2016. Les points bleus sur la figure B représentent l'échantillonnage ponctuel des eaux du ruisseau du Lachein à l'exutoire.

IV.3.3.3. BILAN GLOBAL

Le bilan complet entre les flux d'entrée et de sortie des éléments (Equation 29) a été calculé lors de l'année hydrologique 2019-2020 (Tableau 3). C'est à notre connaissance la première fois qu'un bilan hydrochimique d'éléments majeurs est réalisé sur ce bassin versant. Comme déjà discuté précédemment, les entrées sont les quantités d'éléments apportés par les précipitations, composées par les dépôts humides (F_{DH}) et secs (F_{DS}), tandis que les sorties sont les exportations d'éléments par le ruisseau à l'exutoire du bassin versant (F_{EXU}). Un autre élément à considérer comme sortie du système est la consommation des cations et de l'azote par les arbres pour leur croissance ("biomass removal", BIO). Même s'il n'a pas été possible de calculer ces valeurs pour ce bassin forestier (67% de la surface totale du BC), l'importance de ces flux est donné à titre indicatif pour un bassin de résineux et de feuillus en montagne (Strengbach dans les Vosges) (Tableau 3) (Probst et al., 1992).

Tableau 3. Bilan annuel ($\Delta=IN-OUT$) des différents éléments sur le bassin versant du Baget au cours de l'année hydrologique Octobre 2019 à Septembre 2020. Avec F_{DH} , F_{DS} et F_{EXU} pour les flux des précipitations et du ruisseau à l'exutoire. Avec $\Delta\%= 200 \times (IN-OUT)/(IN+OUT)$. Les flux de sortie (EXU et BIO) au bassin du Strengbach sont donnés à titre indicatif.

	Eléments majeurs (t.km ⁻² .an ⁻¹)							
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
F_{DH} (IN)	0,8	0,2	1	0,3	2,8	0,3	1,5	0,5
F_{DS} (IN)	0,3	0,1	0,4	0,1	1,1	0,1	0,6	0,2
F_{EXU} (OUT)	81,1	5,6	1,2	0,7	254,8	12	2,1	2,3
BILAN (Δ)	-80,0	-5,3	0,2	-0,3	-250,9	-11,6	0,0	-1,6
$\Delta\%$	-195	-181	15	-50	-194	-186	0	-107
Strengbach EXU	3,9	0,8	2,1	0,9	-	10,8	2,0	2,7
Strengbach BIO	0,8	0,1	0,1	0,5	-	0,3	-	4,0

La part des dépôts secs captés par la forêt n'est pas mesurée de manière directe. Le dépôt sec de chaque élément (n) est estimé à l'aide d'un élément de référence (N), supposé ne pas interagir avec la canopée (Equation 32). Les éléments les plus utilisées sont le sodium (Staelens et al., 2008), le calcium (Balestrini et al., 2007), le chlorure (Bouya et al., 1999) et le sulfate (Ignatova and Dambrine, 2000). Néanmoins, les dépôts de sulfate peuvent être influencés par les dépôt gazeux de SO₂ tandis que le calcium, le magnésium et surtout le potassium montrent une interaction importante avec la canopée (Probst et al., 1992). Le flux de dépôt sec de sodium ou chlorures (éléments inertes vis-à-vis de la canopée) devrait se calculer par la différence entre le flux de pluviolessivat et le flux du dépôt humide hors couvert (Matzner, 1986; Lindberg and Garten, 1988; Probst et al., 1990). Cependant, le flux de pluviolessivat n'est pas connu dans le BC. Pour compenser l'absence d'une telle mesure, nous avons considéré que la quantité de chlorure issue de la différence entre le F_{EXU} et le F_{DH} correspond au

flux du dépôt sec apporté au bassin versant (F_{DS}), puisque la seule source de chlorure dans le BC est le dépôt atmosphérique (F_{IN}) (Debroas, 2009; Ulloa-Cedamano et al., 2020). Le bilan doit donc être nul pour cet élément (Probst et al., 1995).

Lors de cette période humide d'étude, tous les éléments majeurs sont, en moyenne, exportés du bassin versant à différents degrés (Tableau 3), à l'exception du sodium. Les éléments majoritairement d'origine lithologique exhibent les bilans les plus négatifs car ils sont, par exemple, liés à la dissolution des carbonates (pour Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^-) et des évaporites (pour SO_4^{2-}) (Figure 35A-C). Les flux spécifiques sont par exemple beaucoup plus élevés dans le BC pour les éléments d'origine lithologique que ceux d'autres bassins forestiers sur granites dans les Vosges ou le Mont-Lozère en France (Probst et al., 1995). C'est le cas, par exemple, du calcium, dont les valeurs sont beaucoup plus élevées : $3,2 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Les Vosges) ou $0,5 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Mont-Lozère) comparées à celles du BC (Tableau 3). Cette forte différence est également observée dans les dépôts atmosphériques entre ces sites, à l'exception des sulfates et des nitrates, qui ont été beaucoup plus importants au siècle précédent en raison des émissions plus importantes de SO_x et de NO_x (Pascaud et al., 2016a). Les flux des autres ions (Na^+ , K^+ , Cl^- et NO_3^-) sont proches de zéro. Le BC est très éloigné de toute activité anthropique majeure. En effet, dans ce bassin montagneux mis à part une activité de pâturage de bovins en saison estivale, l'activité anthropique est très réduite. Tous les nitrates mesurés dans les eaux des ruisseaux sont ainsi considérés comme résultant principalement de l'oxydation de la matière organique du sol et du lessivage de la végétation forestière de sapins et de hêtres (Figure 35D). Comme nous l'avons dit ci-dessus, les chlorures d'origine lithologique sont inexistantes et puisque les activités anthropiques sont infimes dans l'ensemble du BC, tous les chlorures proviennent des dépôts atmosphériques et le bilan est donc nul (Figure 35E). Le bilan du potassium est légèrement négatif à cause de la faible contribution des précipitations et de leur libération pendant l'altération des silicates, ainsi qu'en raison de l'exportation biologique du potassium (Figure 35D). Le sodium est l'unique élément avec un bilan positif, malgré son origine lithologique possible dans les eaux drainant des silicates. Une première explication serait un léger stockage dans les arbres pour leur croissance (Tableau 3). Une autre explication serait une contribution relative plus importante à l'exutoire des eaux drainant les zones silicatées en période plus humide (Figure 35F).

Le but du calcul du dépôt atmosphérique sec n'était pas de donner un chiffre exact, mais un ordre de grandeur permettant de donner une indication de l'importance de cette contribution. Bien que le BC soit principalement forestier, les dépôts secs ne jouent un rôle important que pour les éléments de faible teneur, dont l'origine principale est l'atmosphère. D'après Probst et al. (1995), les concentrations de sulfate peuvent être 10 ou 12 fois plus concentrées dans les pluviollessivats sous résineux que dans les précipitations hors couvert (dépôt humide), provoquant une augmentation

d'entre 4 à 5 fois dans les pluviollessivats et donc dans les dépôts secs. La nette diminution des sources atmosphériques du soufre au cours des 20 dernières années (Coddeville et al., 2016) a dû avoir un effet de baisse des dépôts secs, notamment pour les espèces soufrées (Pierret et al., 2019).

Pour tous les éléments, les variations des flux d'eau (précipitations et débits) régissent les exportations interannuelles (Figure 32) et saisonnières (Figure 31, Figure 33) des flux de matières. Comme observé dans la plupart des rivières, les cycles intra-annuels observés pour tous les éléments sont principalement dus à des processus de dilution-concentration qui sont tributaires des variations de flux hydrologiques (Feller and Kimmins, 1979). Ce contrôle est aussi observé avec les variations saisonnières du bilan (Figure 35). L'exception est le sulfate, qui présente un comportement particulier au début de l'année hydrologique, avec un solde très négatif par rapport aux autres éléments, lié à une exportation d'eau concentrée pendant l'été (cf. IV.2, Probst and Ambroise, 2019). Les variations saisonnières des bilans d'éléments montrent des bilans systématiquement plus négatifs durant les mois les plus humides, vers décembre et avril. Lors des périodes de hautes eaux, une importante quantité de ces éléments est exportée par les rivières. Au contraire, lors des mois les plus secs entre juin et aout (été), les bilans sont en général très proches de zéro pour K^+ , NO_3^- et Na^+ ou présentent des valeurs moins négatives pour les autres éléments d'origine lithologique.

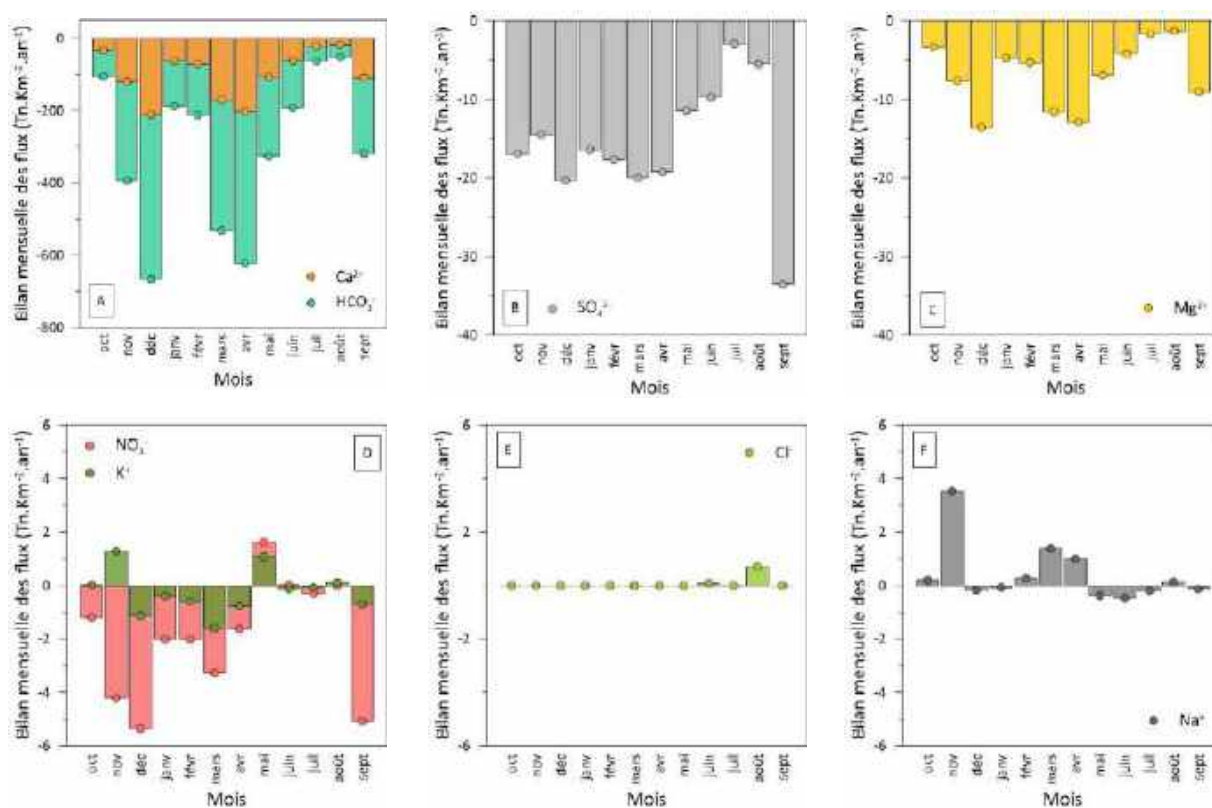


Figure 35. Bilans mensuels des éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- et NO_3^-) entre Octobre 2019 et Septembre 2020.

IV.3.3.4. CONTRIBUTION DES EVENEMENTS DE CRUE AUX FLUX D'ELEMENTS EXPORTES

La section II de ce chapitre nous a permis de montrer l'origine et les mécanismes de transfert des éléments dissous lors des crues. Ces événements sont les principales périodes (« hot moments » en termes d'exportation de flux d'éléments dissous et particulaires car ils correspondent aux périodes de débits et de volumes d'eau les plus élevés de l'année (Figure 36A).

L'année a été divisée en trois périodes selon la valeur des débits moyens: la période de basses eaux (B, $Q_B = 0,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, débit de base moyen hors épisode de crue), la période de hautes eaux moyennes (M, $Q_M = 0,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, débit moyen pour les crues de faible intensité et de courte durée) et la période de hautes eaux élevées en crues (H, $Q_H = 1,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, débit moyen pour les crues de forte intensité et de longue durée) (Figure 36B). Bien que la durée des périodes de hautes eaux (M+H) soit brève (ne représentant que 19% et 33% du temps pour les années hydrologiques 2018-2019 et 2019-2020, respectivement), les exportations de matière durant ces périodes représentent plus de la moitié du flux total annuel de TDS et environ 90% des exportations annuelles de MES. Ces taux d'exportations de MES en crues rentrent dans la gamme des variations mondiales où les crues exportent entre 65 et 99% des MES en 25% de temps sur la durée de l'année pour les petits bassins versants (> 500 Km²) (Meybeck, 2003).

Les éléments dissous les plus exportés (en quantité, Figure 36A) lors des périodes de hautes eaux sont le COD, Ca^{2+} , HCO_3^- , Na^+ et Cl^- , tandis que le moins exporté est SO_4^{2-} . L'augmentation de ces flux est basée sur l'activation des sources de ces éléments lors des crues (DOC et MES), leur origine atmosphérique (Na^+ et Cl^-), et le fort pouvoir tampon des carbonates, qui repose sur la grande capacité de dissolution naturelle de ces minéraux (Ca^{2+} et HCO_3^-). Les plus faibles flux de sulfates exportés en hautes eaux reposent sur la forte sensibilité à la dilution de cet élément qui possède les concentrations les plus élevées en été (cf. III.2).

L'année hydrologique 2018-2019 est plus sèche que l'année hydrologique 2019-2020, ce qui se reflète dans la baisse des flux exportés (Tableau 2). Lors de cette année sèche, 39% de l'eau écoulée est exportée pendant la période de hautes eaux élevées (H-2019, Figure 36), alors qu'elle est de 50% lors de l'année humide (H-2020, Figure 36). En revanche, pendant la période de hautes eaux moyennes, la quantité relative d'eau écoulée est similaire entre ces deux années ($13 \pm 1\%$ du volume total).

La quantité d'eau relative qui s'écoule dans le BC en périodes de hautes eaux est inférieure à celle d'autres bassins versants forestiers comme le Strengbach dans les Vosges, où 77% des eaux s'écoulent pendant la période de hautes eaux. Cependant, les flux d'éléments dissous dans le

Strengbach, qui varient entre 68 % et 92 %, ne sont que légèrement supérieurs à ceux de l'année humide 2019-2020 dans le BC (Idir, 1998).

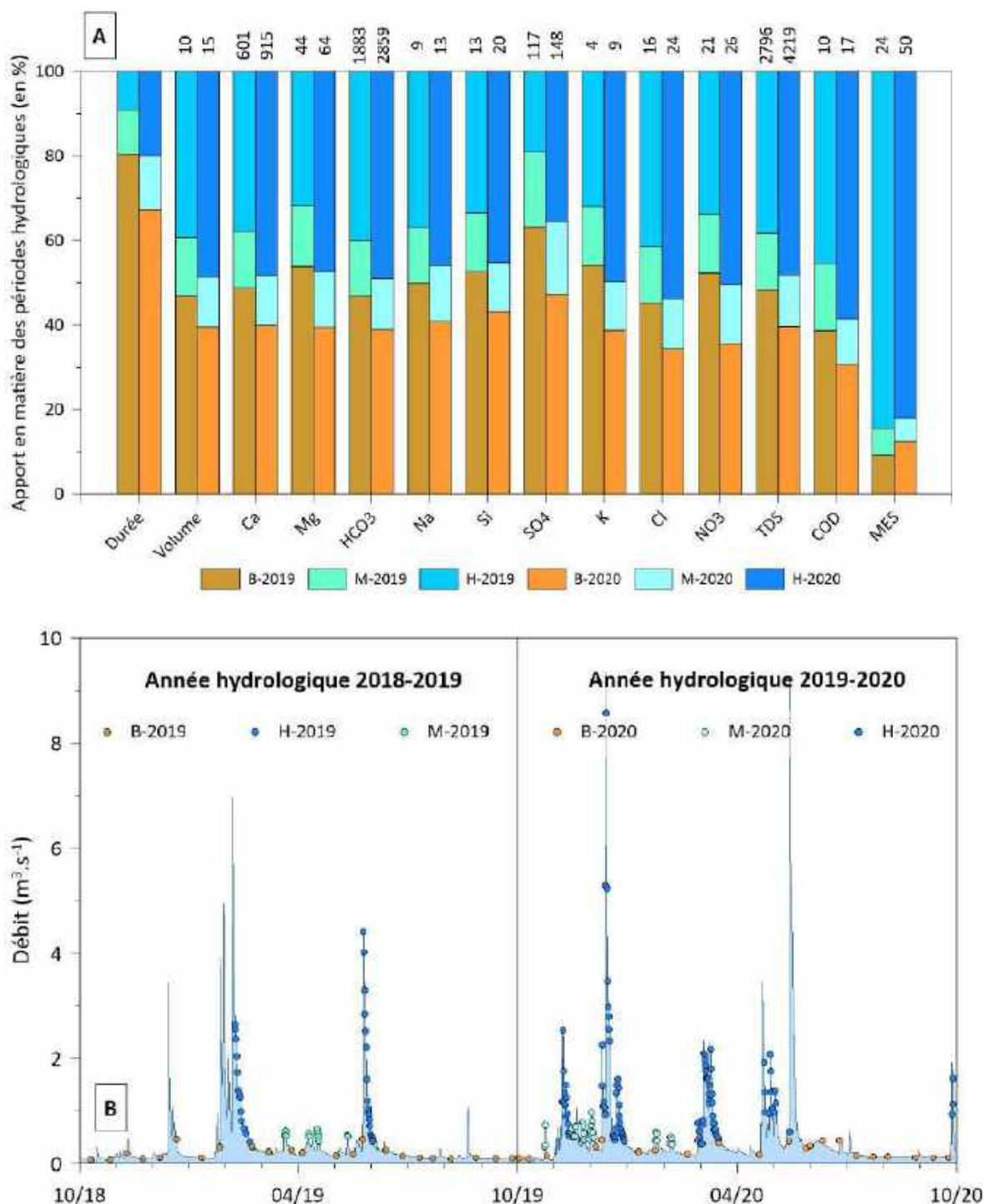


Figure 36. Pourcentages des débits écoulés et des éléments transportés au cours des années hydrologiques 2018-2019 (sèche) et 2019 et 2020 (humide). Chaque année est divisée en trois périodes hydrologiques : basses eaux (B) et hautes eaux : moyennes (M) et élevées (H). Les valeurs sur les barres de la première figure indiquent les flux de matière exportés en T.an⁻¹.

IV.4. SYNTHÈSE DU CHAPITRE 4

IV.4.1. OBJECTIFS DU CHAPITRE

IV.4.1.1. PARTIE A

- (1) Étudier la sensibilité (réponses chimiostatiques ou chimiodynamiques) de la chimie des eaux aux variations hydrologiques soudaines ;
- (2) Identifier et quantifier la contribution de chaque compartiment au débit pour différentes conditions hydroclimatiques ;
- (3) Déterminer les principaux facteurs de contrôle des changements dans l'hydrochimie pendant les événements de crue ;

IV.4.1.2. PARTIE B

- (4) Établir un bilan global entre les flux entrants et les flux sortants au sein du BC ;
- (5) Comparer les bilans hydrochimiques mensuels au cours de l'année hydrologique ;
- (6) Quantifier le rôle des conditions hydrologiques et notamment des crues sur le transport de matière.

IV.4.2. HYPOTHÈSES DE DÉPART

IV.4.2.1. PARTIE A

- (1) La réponse des éléments dissous majeurs aux crues serait diverse selon les caractéristiques multi-lithologiques du bassin, certaines concentrations d'éléments augmenteraient (accrétion) tandis que d'autres diminueraient (dilution) ou resteraient inchangées (comportement chimiostatique) ;
- (2) La composante majeure du débit devrait être l'écoulement de réponse rapide (fraction composée par l'écoulement dans le réseau du karst et par le ruissellement de surface) en raison des fractures ouvertes et des systèmes de drainage développés, typiques d'un système karstique ;
- (3) Les caractéristiques environnementales déterminent la chimie de l'eau, principalement le débit avec la distribution spatiale et l'activation temporelle des sources d'eau, les processus biogéochimiques, les variations hydroclimatiques et les conditions hydrologiques antérieures ;

IV.4.2.2. PARTIE B

- (4) Les flux entrants issus des précipitations atmosphériques sont beaucoup plus faibles que les flux sortants, notamment pour les éléments dissous provenant principalement de l'altération des roches.
- (5) Les variations des bilans hydrochimiques nets sont marqués par les caractéristiques hydroclimatiques des différentes saisons de l'année.
- (6) Les crues sont les événements hydrologiques majeurs de l'année. Leur rôle doit être crucial en ce qui concerne l'exportation d'éléments dissous et, surtout, d'éléments particuliers.

IV.4.3. RESULTATS

IV.4.3.1. PARTIE A

Caractéristiques hydrochimiques des événements de crue

- Une charge élevée en solutés lors d'un événement de crue au début de l'année hydrologique, suggère un effet de piston initial des eaux plus concentrées dans les différents compartiments du bassin versant, qui est ensuite diluée avec l'augmentation du débit.
- Le calcium (Ca^{2+}) et le bicarbonate (HCO_3^-) ont révélé un comportement chemostatique global résultant de la dissolution des carbonates dans le karst, contrairement au sulfate (SO_4^{2-}) qui présente la plus grande variation relative pendant les crues et montre une sensibilité significative au processus de dilution avec l'augmentation du débit.
- Le Carbone Organique Dissous (COD) est mobilisé avec l'augmentation du débit, très probablement à partir des horizons supérieurs du sol (litières végétales et horizons organiques des sols).
- Bien qu'un comportement global d'accrétion ou chemostatique ait pu être observé pendant la montée des épisodes de crue ($Q_{\text{max}} < 4,4$), un comportement de dilution est observé pour tous les éléments issus de l'altération des roches lors d'épisodes de crues extrêmes ($Q_{\text{max}} > 8,3$ couplés à des événements pluvieux prolongés avant le pic de débit majeur).

Analyses des relations C-Q et des hystérésis

- Les relations concentration-débit ont mis en évidence différents schémas d'hystérésis quantifiés par deux indicateurs simples et classés selon les conditions hydrologiques initiales avant la crue et selon l'intensité et la forme de l'hydrogramme de crue.
- Presque tous les éléments ont présenté soit des boucles d'hystérésis dans le sens horaire, soit des comportements plus complexes, suggérant une concentration globale plus élevée lorsque la contribution majeure de l'eau provient de l'écoulement de réponse rapide.

- Le « flushing » dans l'épikarst en conditions sèches conduit à des comportements montrant des hystérésis dans le sens antihoraire pour le calcium (Ca^{2+}) et le bicarbonate (HCO_3^-).

Contribution des compartiments au débit lors des évènements de crue

- La séparation des hydrogrammes de crues a montré trois écoulements différents avec des coefficients de récession (α) distincts : les écoulements de réponse rapide (α_r : 0,40 – 0,80), les écoulements de subsurface (α_s : 0,10 – 0,20) et les écoulements de base (α_b : 0,04 – 0,12).
- La principale contribution au débit est toujours l'écoulement de réponse rapide qui, par exemple, représente 63% et 75% du débit total pour les crues 2 et 11, respectivement.
- Les premières précipitations de l'année hydrologique sont principalement stockées dans le sol (ou l'épikarst) en raison des conditions estivales sèches précédentes. De plus, les événements de crue autour du mois de mars reconstituent les réserves en eau de ce système karstique.
- La contribution des compartiments lithologiques non carbonatés (silicatés et gypsifères) a été montrée pendant la deuxième partie de la période de récession.

Sources et principaux processus contrôlant la chimie des eaux

- L'étude à haute fréquence à l'exutoire du BC a montré de multiples comportements hydrochimiques en réponse aux variations hydrologiques, aux contributions des différents écoulements (écoulement de réponse rapide, écoulement de subsurface et de base) et aux processus biogéochimiques.
- Le bassin versant karstique présente une réponse impulsive aux événements de crue, liée aux caractéristiques structurelles et morphologiques typiques du karst, mais limitée par l'ampleur des précipitations et les conditions hydroclimatiques précédentes.
- La variabilité de la charge dissoute dans les eaux du ruisseau est étroitement liée aux caractéristiques des roches altérées et aux conditions hydrologiques tout au long de l'année.

IV.4.3.2. PARTIE B

Origine et variation des flux d'entrée du bassin

- Les éléments majeurs dans les eaux de pluie sont Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} et HCO_3^- (concentration > 20 $\mu\text{eq.L}^{-1}$). Leur abondance relative repose sur l'origine marine des précipitations, les apports de poussières sahariennes et l'érosion locale du substratum carbonaté du BC.
- Les concentrations plus faibles en SO_4^{2-} et en NO_3^- et NH_4^+ sont dues à la quasi absence d'activités anthropiques, sources de ces éléments dans les eaux de précipitations. Ceci est

également mis en évidence par des niveaux très faibles de sulfate non marin par rapport aux valeurs moyennes en France.

- Les concentrations en Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et HCO_3^- présentent un pic de concentration au début de l'année hydrologique lors de la reprise des précipitations après l'été. Ceci est expliqué par un lessivage de l'atmosphère plus chargée en poussières, aérosols et gaz après la période sèche estivale, appelé effet « washout ».
- Les variations saisonnières des teneurs en éléments majeurs illustrent la réponse aux changements dans les apports de sources d'éléments et les quantités de précipitations.

Origine et variation des flux de sortie du bassin

- Les flux annuels d'ions exportés les plus importants sont HCO_3^- et Ca^{2+} , leur abondance reflète l'influence de la dissolution des carbonates. Ces flux sont suivis de loin par le sulfate, le magnésium, la silice et le sodium, qui reflètent la contribution des lithologies secondaires.
- Les éléments ioniques mineurs sont les nitrates, les chlorures et le potassium ayant diverses sources telles que l'atmosphère (y compris le dépôt sec et humide) ainsi que la biosphère.
- Les flux spécifiques de MES des trois dernières années d'étude (2017-2020) sont faibles en dépit de leurs caractéristiques relativement humides. En effet, la principale source d'eau est une résurgence et le bassin est couvert par une forêt, ce qui réduit l'érosion du sol en dépit des fortes pentes.
- Les flux élémentaires montrent un fort lien positif avec le débit à l'échelle inter-annuelle et inter-mensuelle. Cependant, les conditions environnementales amènent aussi des variations sur les concentrations de certains éléments, tels que la silice et le sodium, et par conséquent à l'écart du rapport 1:1 de la relation normalisée C-Q. Cet écart serait la réponse à une mise en charge différente des zones contributives selon les conditions de remplissage/drainage plus ou moins humides et/ou une sensibilité significative à la dilution pendant les années humides.
- Les éléments dissous sont stockés en été et libérés lors de la première période de hautes eaux. Cet effet, appelé "effet chasse d'eau", est beaucoup plus évident pour le sulfate qui est également très sensible à la dilution.

Bilan hydrochimique tout au long de l'année hydrologique

- Le bilan net global des éléments, entrées moins sorties du bassin versant, est négatif ou très proche de zéro. Les éléments d'origine lithologique exhibent les bilans les plus négatifs, et sont donc déstockés du bassin versant. Les autres ions, issus principalement des dépôts atmosphériques, de l'oxydation de la matière organique du sol ou du lessivage de la forêt, présentent des bilans à l'équilibre.
- Le bassin perd le plus d'éléments systématiquement lors des mois les plus humides, contrairement aux mois les plus secs, pour lesquels les pertes sont minimisées, voire on observe une concentration des teneurs pour certains éléments d'origine lithologique et/ou biologique et atmosphérique.
- L'apport des dépôts secs estimé ne joue un rôle important que pour les éléments de faible teneur, dont l'origine principale est l'atmosphère, tels que les chlorures et le sodium.

Rôle des crues sur le transport de matière

- Bien que la durée de la période de hautes eaux soit brève, les exportations de TDS et de MES représentent plus de 50% et environ 90% des exportations annuelles durant cette période, respectivement.
- Les éléments dissous les plus exportés lors de la période de hautes eaux sont le COD, le Ca^{2+} , le HCO_3^- , le Na^+ et le Cl^- , tandis que les sulfates sont les moins exportés.

IV.5. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, dans un premier temps, l'étude des événements de crue nous a permis de préciser leurs caractéristiques hydrologiques et hydrochimiques au sein du bassin multi-lithologique du Baget. Ces crues, qui atteignent un débit important en un court laps de temps, peuvent s'étendre à plusieurs semaines pendant leur période de récession. Les réponses hydrochimiques et hydrologiques aux variations du débit lors de ces crues sont complexes et montrent différents comportements régulés par la complexité du substratum géologique fracturé, l'ampleur et l'intensité des précipitations et les conditions hydroclimatiques précédant l'événement de crue. La séparation des composantes de hydrogramme de crues nous a permis de différencier trois écoulements avec des coefficients de récession distincts : les écoulements de réponse rapide (karst et écoulement de surface), les écoulements de subsurface (y compris l'épikarst) et les écoulements de base. Lors de la montée de crues pour les épisodes avec un débit maximale inférieur à $4.4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, un comportement global d'accrétion ou chemostatique domine sur les concentrations en éléments majeurs. En revanche, lors d'épisodes de crue avec des événements pluvieux prolongés dont le débit maximal est supérieur à $8.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, un effet de dilution régule les concentrations des éléments dissous issus de l'altération de la roche. La contribution des compartiments lithologiques débute par le flux sortant des compartiments karstiques, qui est ensuite relayé par le flux entrant des compartiments non carbonatés pendant la deuxième partie de la période de récession. L'analyse des relations concentration-débit (C-Q) pour les éléments majeurs, la silice et le carbone organique dissous (DOC) nous a permis d'élucider les processus chimiostatiques ou chimiodynamiques (dilution ou accrétion). Pendant les événements de crue, la cinétique rapide de la dissolution des carbonates avec le CO_2 biogénique du sol compense l'effet de dilution par les précipitations, comme illustré par le comportement chimiostatique global de Ca^{2+} et HCO_3^- . En outre, les sorties plus lentes et/ou les sources de quantité réduite de SO_4^{2-} ont conduit à sa forte dilution par l'eau de pluie lorsque le débit augmente. Cependant, le DOC est fortement mobilisé avec l'augmentation du débit (accrétion). L'analyse des relations C-Q a révélé des hystérésis globalement horaires, indiquant une réponse hydrochimique avec des concentrations plus élevées lorsque la contribution majeure de l'eau provient de l'écoulement karstique et du ruissellement de surface. Toutefois, les produits de dissolution des carbonates ont montré une réponse antihoraire dans des conditions hydrologiques sèches, ce qui suggère un afflux d'eau plus concentrée dans l'épikarst pendant l'écoulement de subsurface, principalement au début de l'année hydrologique.

Dans un deuxième temps, nous avons déterminé le bilan de transfert des éléments entre les flux entrants et les flux sortants. Les flux entrants, composés des précipitations, ont révélé une origine marine mais influencée par les apports des poussières sahariennes et l'érosion locale du substratum carbonaté du BC. Ces variations saisonnières constituent la réponse aux changements dans les apports

de sources d'éléments et les quantités de précipitations. Les flux sortants, mesurés dans le ruisseau à l'exutoire du bassin, ont démontré l'importance de l'empreinte carbonatée dans le bassin, suivie de loin par celles des autres lithologies comme les silicates et les évaporites (gypse). Les flux des éléments sont clairement déterminés par la quantité d'eau, représentée par les précipitations et le débit pour les flux d'entrée et de sortie, respectivement. Néanmoins, les conditions environnementales entraînent, à leur tour, des variations dans les concentrations de certains éléments. Le bilan net global est très négatif pour les éléments provenant principalement de l'altération des roches et proche de zéro pour les éléments ayant d'autres origines (atmosphérique et biogénique). La saisonnalité des variations du bilan révèle également que le bilan est plus négatif pendant les mois les plus humides car les processus biogéochimiques (ex : altération, lixiviation) qui favorisent l'exportation de ces éléments vers la rivière, sont plus importants à cette période. Enfin, les événements de crues ont démontré leur rôle crucial dans l'exportation de matières dissoutes (plus du 50% du flux total annuel de TDS) et en suspension (environ 90% des exportations totales annuelles de MES), malgré leur courte durée tout au long de l'année hydrologique.

Dans ce chapitre et le précédent, les réponses hydrochimiques à différents facteurs environnementaux ont été explorées à diverses échelles temporelles (interannuelle, saisonnière, lors de crues) et spatiales. Cette analyse a été complétée par la détermination du bilan de transfert de matières entre les entrées et les sorties du bassin versant. Dans le chapitre suivant, nous n'explorerons pas l'hydrochimie en termes de flux d'éléments dissous, mais en termes d'origine quantitative (atmosphérique, biogénique, lithologique), ce qui nous permettra de déterminer le bilan de l'altération chimique et physique, également à différentes échelles de temps et d'espace.

CHAPITRE 5 – BILANS ET PROCESSUS D'ALTERATION ET D'EROSION SPATIO-TEMPORELS AVEC CONTRAINTE ISOTOPIQUE ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$)

V.1. INTRODUCTION

Les deux chapitres précédents se sont centrés sur l'étude des éléments dissous et particulaires à différentes échelles temporelles et spatiales dans le bassin karstique de Baget. Ce cinquième chapitre se concentre sur l'étude de l'altération chimique (cf. V.2) et mécanique (cf. V.3). Les principaux objectifs de la première partie du chapitre sur l'altération chimique visent à (1) identifier et quantifier les sources atmosphériques, biogéniques et lithologiques, (2) élucider les processus géochimiques au sein du bassin versant et du cours d'eau, (3) déterminer les flux d'altération et de consommation atmosphérique/biogénique de CO_2 , ainsi que l'influence des paramètres environnementaux sur ces variations temporelles et spatiales. La deuxième partie de ce chapitre estime les flux d'érosion mécanique à différentes échelles de temps.

Ce chapitre permettra de mettre en évidence l'importance de l'altération dans la composition chimique des eaux et dans le façonnage des sols. De plus, dans un contexte de changement global et de prévisions d'augmentation des événements de crues, l'altération risque de s'accroître, notamment l'altération mécanique, qui pourra entraîner la perte ou même la destruction des sols, déjà peu épais et très vulnérables dans les bassins karstiques de montagne.

Ces travaux ont fait l'objet des productions suivantes :

- Une présentation orale lors de la conférence *Goldschmidt Virtual 2021*, Lyon, France, le 5 juillet 2019. Le résumé est disponible sur: <https://2021.goldschmidt.info/goldschmidt/2021/meetingapp.cgi/Paper/3622>
- Une publication dans la revue internationale *Chemical Geology*: Ulloa-Cedamano, F.; Probst, A., Moussa I., Probst, J.-L. Chemical weathering and CO_2 consumption in a multi-lithological karstic critical zone: long-term hydrochemical trends and isotopic survey.

V.2. BILAN D'ALTERATION CHIMIQUE EN MILIEU KARSTIQUE

Article

Chemical weathering and CO₂ consumption in a multi-lithological karstic critical zone: long-term hydrochemical trends and isotopic survey

F. Ulloa-Cedamano^{1,2,3*}, A. Probst^{1,2,3}, I. Moussa¹, J.-L. Probst^{1,2,3*}

¹Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse INP, Université Toulouse 3 – Paul Sabatier (UPS), Toulouse, France

²LTSER Zone Atelier Pyrénées-Garonne, CNRS, University of Toulouse, France

³LTER Bassin versant du Baget; SNO Karst, IR OZCAR, CNRS, University of Toulouse, France

*Correspondence: francesco.ulloacedamano@toulouse-inp.fr (F.U.-C.); jean-luc.probst@toulouse-inp.fr (J.-L. P.)

Résumé

L'altération chimique (CW) des roches à la surface de la Terre joue un rôle clé dans le cycle global du carbone par de multiples voies. Les systèmes karstiques sont des zones carbonatées de premier plan, mais ils ne sont pas toujours monolithologiques. Il est donc difficile d'estimer le CW de ces zones complexes. Les variations interannuelles, saisonnières et spatiales des taux de CW et de la consommation de CO₂ ont été étudiées en utilisant une base de données hydrogéochimiques à long terme (1994-2019) provenant d'un bassin versant karstique montagneux du sud-ouest de la France (bassin versant du Baget). Un échantillonnage spatial géochimique et isotopique a permis d'identifier les principales sources minérales ou lithologiques du bassin versant, impactant la chimie de l'eau. Le bilan CW a montré que les flux de (Ca²⁺ + Mg²⁺) provenaient de la dissolution des carbonates (1.14 mol.m⁻².yr⁻¹ équivalent à 74%) et de l'altération des silicates (18%) par l'acide carbonique. La dissolution du gypse et l'altération des carbonates par l'acide sulfurique provenant de l'oxydation de la pyrite contribuent également à hauteur de 4 %, bien que la première représente 66 % des flux de sulfates dissous. Au cours d'un échantillonnage estival, une approche isotopique innovante du soufre, basée sur le δ³⁴S_{SO₄}, a permis de démontrer que l'acide sulfurique d'origine minérale est à l'origine de 9.0% de la dissolution totale des carbonates et ne représente que 16.8% des flux de sulfates dissous. Les conditions hydrologiques, la température, la végétation, l'épikarst (couche saturée quasi-permanente, peu profonde et discontinue sous le sol) et la dynamique de l'eau ont été des facteurs clés influençant les variations inter-annuelles et inter-saisonnières des taux de CW et de la consommation de CO₂. En outre, la signature isotopique du carbone a mis en évidence des processus géochimiques tels que le dégazage de CO₂ et les processus de précipitation de la calcite. Ces derniers pourraient éliminer jusqu'à 74 % de HCO₃⁻ dans l'eau du cours d'eau, en

fonction des conditions hydrologiques à l'exutoire entre 2016 et 2019. Enfin, l'étude souligne que les taux de CW et la consommation de CO₂ peuvent varier à des échelles inter-annuelles et inter-saisonnières, et spatialement même pour un petit bassin versant. En outre, la consommation globale de CO₂ semble principalement déterminée par l'intensité du ruissellement dans ces hydrosystèmes karstiques, où la dissolution des carbonates a consommé 71 % de consommation totale de CO₂ due à l'altération.

Mots-clés: Dissolution de carbonates, altération, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, diagrammes de mélange, étude hydrochimique à long terme, modèles saisonniers, karst, bassin versant montagneux forestier.

Abstract

The Chemical weathering (CW) of rocks at the Earth surface plays a key role in the global carbon cycle along multiple pathways. Karst systems are hotspot carbonated areas; however, they are not always monolithological. It is therefore challenging to estimate the CW of these complexed areas. Interannual, seasonal, and spatial variations of CW rates and CO₂ consumption were investigated using a long-term hydrogeochemical database (1994-2019) from a mountainous karstic catchment in Southwest France (Baget Catchment). A geochemical and isotopic spatial sampling allowed the identification of the main mineral or lithological sources in the catchment, impacting the water chemistry. The CW budget showed that the (Ca²⁺ + Mg²⁺) fluxes originated from carbonate dissolution (1.14 mol·m⁻²·yr⁻¹ equivalent to 74%) and silicate weathering (18%) by carbonic acid. Gypsum dissolution and carbonate weathering by sulfuric acid from pyrite oxidation contribute equally at 4%, although the former accounts for 66% of the dissolved sulfate fluxes. During a summer sampling survey, an innovative sulfur isotopic approach based on $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, allowed to demonstrate that the ore-nature sulfuric acid drove 9.0% of total carbonate dissolution and represented only 16.8% of the dissolved sulfate stream fluxes. Hydrological conditions, temperature, vegetation, the epikarst (quasi-permanent shallow and discontinuous saturated layer under the soil) and the water dynamic were key factors influencing the inter-annual and inter-seasonal variations of the CW rates and CO₂ consumption. Besides, carbon isotopic signature evidenced geochemical processes such as CO₂ outgassing and calcite precipitation processes. The latter could remove up to 74% of HCO₃⁻ in streamwater, depending on the hydrological conditions at the outlet between 2016 and 2019. Finally, the study highlights that CW rates and CO₂ consumption may vary at inter-annual and inter-seasonal scales, and spatially even for a small catchment. Furthermore, the global CO₂ consumption appears mainly driven by the runoff intensity

in such karst hydrosystems, where carbonate dissolution consumed 71% of total weathering CO₂ uptake

Keywords: Carbonate dissolution, weathering, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, mixing diagrams, long-term hydrochemical survey, seasonal patterns, karst, mountainous forested catchment.

1. Introduction

The chemical weathering of crustal rocks is one of the major geological processes involved in climatic and chemical changes on the earth surface (Spence and Telmer, 2005). Even though this fundamental process is relatively well known, the identification and quantification of its spatial and temporal role in the carbon cycle remains as a key question (Berner and Kothavala, 2001).

Biogenic CO₂, the main natural actor, drives chemical weathering of rocks, which is transformed into dissolved inorganic carbon (DIC) and transported to the oceans by the river systems. Biogenic CO₂ results from the sequestration of atmospheric CO₂ by vegetation due to net primary production and subsequently from soil CO₂ released by decomposition of organic matter and root respiration (Catalán et al., 2016; Clark and Fritz, 1997; Porcal et al., 2015). The two principal rock families consuming biogenic CO₂ are the silicates and the carbonates (Cao et al., 2019; Hartmann et al., 2009; Moquet et al., 2011). On the million years scales (geological timescales), only the chemical weathering of silicates plays a major role in the carbon budget as a sink for atmospheric CO₂ (Curl, 2012; Dalai et al., 2002; Francois and Walker, 1992; Hartmann et al., 2009), since the precipitation of carbonates in the ocean counterbalances the dissolution of carbonate crustal rocks (Berner et al., 1983; Khadka et al., 2014). Nonetheless, over shorter timescales (less than ~100,000 years), carbonate dissolution contribute to drawing down carbon from the atmospheric reservoir due to the rapid dissolution kinetics (Cao et al., 2012; Daoxian, 1997).

Chemical weathering rates (CWR) and CO₂ fluxes can be driven by environmental parameters such as discharge (Amiotte Suchet and Probst, 1993; Bluth and Kump, 1994; Cao et al., 2019; Ding et al., 2017; Gislason et al., 2009; Moquet et al., 2016), temperature (Eiriksdottir et al., 2011; Gaillardet et al., 2019; Liu et al., 2013; White and Blum, 1995), vegetation (Berner, 1997; Calmels et al., 2014; Lenton and Britton, 2006; Lucas, 2001; Zhao et al., 2019), lithology (Amiotte Suchet et al., 2003; Amiotte Suchet and Probst, 1993, 1995; Viers et al., 2014), relief (Cao et al., 2019), and mechanical erosion (Hagedorn and Cartwright, 2009; Jacobson et al., 2003; West et al., 2005). Indeed, the above-mentioned environmental factors, which are interrelated with each other (Goudie and Viles, 2012), can act as catalysts or, conversely, as inhibitors of chemical weathering in a given catchment.

For several decades, many studies have estimated the chemical weathering rates on a global scale (Amiotte Suchet, 1995; Amiotte Suchet et al., 2003; Amiotte Suchet and Probst, 1995; Berner et al., 1983; Gaillardet et al., 1999; Garrels and MacKenzie, 1972; Meybeck, 1987; Probst, 1992; Probst et al., 1997). These estimations have mainly been focused on large rivers basins under tropical/sub-tropical climate (Cao et al., 2019; Galy and France-Lanord, 1999; Gibbs, 1972; Mortatti and Probst, 2003; Stallard and Edmond, 1987, 1983), temperate climate (Amiotte Suchet and Probst, 1996, 1993; Donnini et al., 2016; Hagedorn and Cartwright, 2009; Jiang et al., 2018; Spence and Telmer, 2005; Zhang et al., 1995), and boreal/polar climate (Calmels et al., 2007; Huh et al., 1998; Millot et al., 2003). These assessments commonly rely on the composition of major elements in river waters to estimate the amount of dissolved matter and CO₂ consumption associated with rock weathering. A common obstacle with these calculations on a large scale is the discrimination and subsequent quantification of sulphur compounds in multi-lithological catchments. This difficulty lies for example in the multiple potential inputs of sulfate (SO₄²⁻) in rivers. In addition, sulfide oxidation releases sulfuric acid that causes the weathering of other minerals such as carbonates, whose later deposition in the oceans represents a net source of CO₂ in the atmosphere (Dalai et al., 2002; Galy and France-Lanord, 1999; Hercod et al., 1998; Millot et al., 2003; Spence and Telmer, 2005). This challenge has been solved by combining the major elements with sulfur isotopes (Burke et al., 2018; Calmels et al., 2007; Karim and Veizer, 2000; Kemeny et al., 2021; Spence and Telmer, 2005; Turchyn et al., 2013).

Globally, karst systems are hotspots of water resources and of carbonate dissolution and associated CO₂ uptake (Binet et al., 2020; Gaillardet et al., 2019; Plan et al., 2009). These areas are sometimes complexed and composed of multi-lithology, whose influence has largely been constrained and quantified over the short term (Gao et al., 2009; Han and Liu, 2004; Liu and Han, 2020a; Qin et al., 2019; Zhong et al., 2017), but rather poorly in the long term (Macpherson and Sullivan, 2019). A better understanding of the annual and seasonal variation of the chemical weathering of rocks and the associated CO₂ consumption on the long-term, and of the contribution of the different sources in multi-lithological conditions, is thus needed. This is even more relevant in active-relief regions, since the climate-weathering feedback is stronger, turning them into the most sensitive areas to climatic changes (Maher and Chamberlain, 2014). Catchments of limited areas are suitable critical zones (CZ) to constraint these variations and they can be investigated more easily and, in more detail, because the lithological stratum, structure and vegetation conditions are less complex and better known compared with larger basins (Marx et al., 2017).

Several processes regarding the carbon cycle can modify the intensity of carbonate dissolution rate and CO₂ consumption, such as vegetation respiration, mineralization of organic matter, soil

microbial activity and bedrock weathering (Clark and Fritz, 1997; Deines, 1980; Li et al., 2010), but also CO₂ outgassing (Doctor et al., 2008; Liu and Han, 2020a), calcite precipitation (Li et al., 2008) and even anthropic activities such as dams (Wang et al., 2019, 2020). In addition, the stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$) allow to identify the different carbon sources (Qin et al., 2019), thanks to the fractionation effects (Li et al., 2008) due to the different biogeochemical processes. Moreover, both sulphur and carbon isotope signatures have been used successfully to trace natural and anthropogenic contributions to water chemistry (Jiang, 2012; Lang et al., 2011; Qibo et al., 2016). However, their coupling to constraint source contributions and geochemical in-stream processes (Li et al., 2008; Schulte et al., 2011; Spence and Telmer, 2005) in multi-lithologic basins has been few exploited.

The small and mountainous karstic Baget catchment in the French Pyrenees has been monitored for hydrochemical survey since the 1980s, with a complete hydrogeochemical database since 1994. Based on these long-term dataset and on a spatial geochemical field investigation, the objectives of the paper aim at filling the gaps mentioned above by : (i) evaluating the potential contribution of the different lithological end-members at a spatial and temporal scale using chemical and isotopic composition of the streamwaters; (ii) determining the weathering flux and the atmospheric/biogenic CO₂ consumption through carbonate and silicate weathering pathways and their inter-annual, seasonal and spatial variations; (iii) identifying the key environmental parameters and the geochemical in-stream processes influencing the carbon cycle.

The supporting hypothesis were that (i) among multi-lithological sources, the carbonate dissolution by atmospheric/soil CO₂ remains the main source of the hydrogeochemical fingerprint in the quasi pristine karstic catchment, followed far behind by the weathering of less abundant bedrocks (silicate and evaporitic rocks) or even minerals like pyrite, which contributions vary according to hydrological conditions; (ii) among environmental factors, discharge is the main driver of the inter-annual and seasonal variations of the weathering rate, (iii) in-stream process such as calcite precipitation may modified the estimation of weathering CO₂ consumption.

2. Materials and methods

2.1. Description of the study area and sampling sites

The Baget catchment (hereafter, BC, Figure 1) drains an area of 13.25 Km² in the central part of the French Pyrenees Mountains. This karstic catchment has a mean altitude of 950 m (498 to 1417 m.s.l.) with slopes of up to 60% in the central section of the basin (Mangin, 1975).

The BC is a karst landform developed on Jurassic and Cretaceous carbonate rocks, which have been exposed to metamorphism at high temperature and low pressure (Choukroune, 1970). It lies on a mixed lithological area (Figure 1). A relatively narrow band of crystalline limestone is bordered

to the north and south by weakly permeable. Sulfide minerals are observed along the BC as minor or accessory phase within lithological units such as limestones (Mangin, 1975). Finely crystallized black dolomite crops out in the north (Figure 1). Upper Cretaceous formations appear as alternating clay-gravel conglomerates and, thin outcrops of Upper Triassic gypsum are reported by Debroas (2009). In the south, the limestones are in contact either with a breccia, or with a black clayey-sandstone pelite (Debroas and Souquet, 1972), which constitutes part of the black flysch.

The dominant land cover is the fir-beech forest and it is mainly located on the north-facing slope. Forest cover is continuous and occupied 67% of the catchment in 2019. In the upper middle section, the south-facing flank is characterized by numerous pastures, which change to scrubland towards the downstream side (Mangin, 1975). The calcareous formations are covered by thin and discontinuous brown soils or rendzina soils, while podzolic soils have developed on detrital formations (Bakalowicz, 1979). Anthropogenic pressure is very low with only very few human inhabitants and some crib barns (Bakalowicz, 1979). Some grasslands occupy the lower part close to the outlet on the south-facing slope.

The BC is subject to an Atlantic oceanic climate with a mountain influence resulting in a bimodal rainfall regime. The mean annual stream discharge at the catchment outlet (B1) is $0.48 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ corresponding to a specific discharge of $36 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$. Around 50% of the total discharge occurs between December and March (Ulloa-Cedamano et al., 2020). BC is a responsive hydro-system with a quick infiltration and a fast transit time between recharge area and discharge at the outlet (Mangin, 1975; Sivellet et al., 2019; Ulloa-Cedamano et al., 2021). The memory effect, which represents the inertia of the system, is estimated of 110 h based on hourly discharge series (Mangin, 1984).

The long-term hydrochemical survey (period 1994-2019) was performed at the catchment outlet (site B1, Figure 1) and allowed evaluation of the temporal patterns of interannual and seasonal variations (Ulloa-Cedamano et al., 2020). In addition, spatial water sampling was carried out during a low water condition at the end of 2019 summer (12-13/09/2019, B1 to B14 sites, Figure 1) to avoid dilution of streamwater by meteoric water and to get the hydrochemical signature of each lithology (Ulloa-Cedamano et al., 2020). During that period, the stream discharge was stable with a mean value of $0.08 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, which is within the interannual average (from 1994 to 2019) of daily discharge for August ($0.10 \pm 0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and for September ($0.11 \pm 0.09 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

The target sites were chosen as follows, in order to determine the potential weathering fingerprint contribution of the main lithological formations to the streamwater chemistry (Figure 1) : (i) the whole basin with the sites B1 (Lachein creek at the outlet) and B2 (spring called "Las Hountas", this spring can feed up to 100% of the discharge in B1 during summer), (ii) the black flysch

(sites B3 and B5), the dolomitic formations (site B6) and the conglomerates (sites B12 and B14), (iii) the upper middle area of the Lachein creek (site B8), (iv) the outcrop area of the conglomerates, but also the Lachein Schists together with the carbonate formation (site B11), and (v) the upper part of the BC (Lachein creek at site B13).

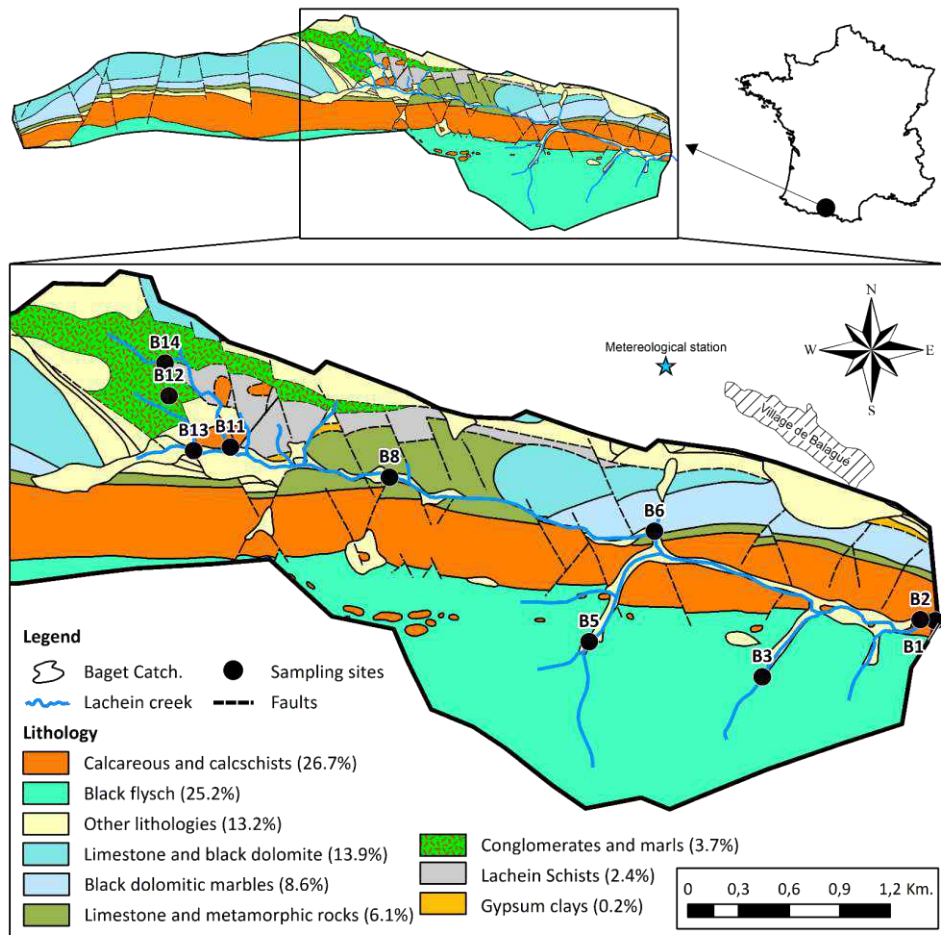


Figure 1. Location of the Baget karstic catchment with the main lithology formations (1/50 000, modified from BRGM-Info-Terre and Ulloa-Cedamanos et al., 2020) and the sampling stations (B1 to B14).

2.2. Sampling and analysis

2.2.1. Hydrochemical measurements

The hydrochemical monitoring was performed at the catchment outlet (B1, Figure 1). Streamwater samples were collected (i) every week by CNRS laboratory of Moulis from 1978 to 2006 (Binet et al., 2020), (ii) every 6 months by BRGM Midi-Pyrénées (ADES database) from 2007 to 2014 and (iii) fortnightly and more often during flood events by the Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement from 2014 to present (for more details on the hydrochemical

database until 2018, see Ulloa-Cedamano et al., 2020). During this latter period and the 2019 summer spatial campaign, streamwater temperature, pH, specific conductivity, and dissolved oxygen were also measured in the field using a portable multi-parameter (WTW probe, Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co., Weilheim, Germany). The pH electrode of the WTW probe was calibrated with three buffer solutions (at pH 4, 7 and 10) before each sampling. Water samples were collected in a clean 1 L HDPE bottle and filtered in the laboratory through Millipore 0.22 μm cellulose nitrate membranes within 48 h after sampling. Only the filtrate aliquots for cation analysis were acidified with 3 drops of 16N HNO_3 . Water samples were stored at 4°C in the dark from the time of collection to the time of analysis. Alkalinity was measured by standard titration method with HCl 0.02 N, using a Metrohm titrant (716 DMS Titrino, Metrohm, Riverview, Florida, USA). Major dissolved cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES; Iris Intrepid II XLD, Thermo Electron, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), while major dissolved anions (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) were measured by ion chromatography (Dionex apparatus ICS 5000+, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). The accuracy of analyses was controlled using blanks and two Certified Reference Materials (ION-96.4 and ION SUPER 05) depending on the range of ion concentration. Instrumental detection limits for major ions ranged between 0.2 and 65 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Regarding the quality assurance (QA) and the quality control (QC), the data set is too long to have a QA/QC procedure over the entire period from 1978 until 2019. Anyway, concerning the QA, the protocols for sampling, filtration, pre-treatment and storage of the streamwater before analysis were controlled during the entire period. In relation to the QC, all the methods of analysis are controlled following French (NF), European (EN), and international (ISO) standards. The Net Inorganic Charge Balance ($\text{NICB} = 200 \times (|\text{TZ}^+| - |\text{TZ}^-|) / (|\text{TZ}^+| + |\text{TZ}^-|)$) between the sum of cations (TZ^+) and the sum of anions (TZ^-) (considered both in $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$) was always within $\pm 10\%$ range for all species indicating that the water composition was well described by the measured major dissolved species. Moreover, for several decades, the physico-chemical analysis platform of the Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement participates each year in the ICP-Water Intercomparison protocol lead by the Norwegian Institute for Water Research (NIVA), which follows a QA/QC procedure.

2.2.2. Isotopic analyses

The carbon isotope analyses of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) were performed on stream waters collected once per month at the outlet of BC (B1, Figure 1) from 2016 onwards and during the spatial sampling (09/2019). Samples were collected using 10 mL glass vials, previously filtered using a 0.2 μm filter membrane. Before filling, the vial was rinsed three times with an aliquot of the

filtrate. Then, the sample was stored in darkness at 5°C before analysis. Additionally, in March 2019, water was sampled: (i) at sites B1, B2, B3 and B6 (Figure 1) following the same above collection procedure to later analyze $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and (ii) at site B1, filtering this water sample through a 0.7 μm glass microfiber filter (GFF) previously pyrolyzed. The remaining particulate matter in the dry filter was decarbonated to analyze particulate organic carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$). Isotopic analyses were performed using an isotope ratio mass spectrometer (CF-IRMS, Isoprime100, Cheadle Hulme, UK) with a continuous flow system (Elementar/Isoprime, Multiflow-Geo) at the Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement (SHIVA isotopic platform). Precision for the method was better than $\pm 0.2\text{‰}_{\text{ovpdb}}$ for all samples based on replicate analyses of samples and standards.

Sulfur isotopes of dissolved sulfates ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$) were only determined on samples collected during the spatial sampling under base flow conditions (09/2019). The water samples were collected in clean 1L bottles, filtered using a 0.22 μm filter membrane and acidified to pH 3 by addition of HCl 36N Suprapur. Then, 6 mL of 1M BaCl_2 solution was added dropwise to precipitate BaSO_4 for collection on 0.2 μm polycarbonate membrane and stored in glass capsules. All capsules were kept at 5°C in the dark from the time of collection to the time of analysis by an elemental analyzer interfaced to an Isotope Ratio Mass Spectrometry (EA-IRMS) at Iso-Analytical Limited, Crewe, UK (<http://www.iso-analytical.co.uk>). The $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ values were determined and reported relative to Canyon Diablo Troilite (CDT), with a precision of $\pm 0.1\text{‰}_{\text{CDT}}$ by comparison to replicate sample analyses and to reference materials calibrated and traceable to International Standards (NBS-127 and IAEA-S-1).

2.3. Data treatment

2.3.1. Statistical analysis

All calculations were computed at the scale of the hydrological year (H.Y., from October to September). For simplicity, only the second year of each period will be mentioned, for example the period from October 2018 to September 2019 will be indicated as the hydrological year 2019. The mean concentrations were discharge-weighted. Statistical data treatments like the hierarchical cluster analyses and the graphical methods such as Stiff diagram (Stiff, 1951) and Piper diagram (Piper, 1944; Hamilton, 2018) were performed using R (CRAN, the Comprehensive R Archive Network).

2.3.2. Partial pressure of carbon dioxide and calcite saturation index calculations

The partial pressure of carbon dioxide (pCO_2) and saturation index of calcite ($\text{SI}_{\text{calcite}}$) were computed by the PHREEQC program (Version 3.7; database wateq4f, Parkhurst and Appelo, 1999)

using the data of major ion concentrations, pH and water temperature measured in situ as initial conditions.

2.3.3. Flux calculation method

The annual fluxes (F_{annual}) of the different major elements, corresponding to each hydrological year are the result of the sum of all the fluxes (n) calculated between two sampling intervals (i to $i+1$) using the discharge-weighted mean concentration (C_j) and the water volume (V_j) for each time period (i to $i+1$) as follows:

$$C_j = \frac{\sum_i^{i+1} C_i \times Q_i}{\sum_i^{i+1} Q_i}, \quad (1)$$

$$F_{\text{annual}} = \sum_i^n (C_j \times V_j), \quad (2)$$

with C_i and C_{i+1} : concentrations at time periods i and $i+1$, respectively; Q_i and Q_{i+1} : discharge at time i and $i+1$, respectively; V_j : volume of water flow between i and $i+1$.

2.4. Discrimination of major ions in streamwaters

The sources of dissolved major elements at each sampling point include the atmospheric and biogenic inputs, and the different mineral/rock weathering contributions (Meybeck, 1986; Spence and Telmer, 2005). A geochemical model called MEGA (Amiotte Suchet, 1995) was developed to calculate the potential contribution of these inputs to the water chemistry and the associated CO_2 consumption (Amiotte Suchet and Probst, 1996). This model is based on the stoichiometry of the chemical reactions after correction of atmospheric and biogenic inputs (Probst et al., 1997). The methodology used to determine each end-member contribution, i.e., the MEGA model, is explained in detail in Supplementary Information A.

3. Results

3.1. Chemical and isotopic compositions of streamwaters

All the parameters and the major ion concentrations measured in streamwater samples were listed in Table 1 for the long-term monitoring at the outlet of BC (site B1, expressed as mean interannual value) and for the spatial sampling campaign. A similarity was expected between all values at the outlet (site B1) and the perennial spring Hountas (site B2), as site B2 is the main contributor to Lachein creek at site B1, especially during the period of low water flow in summer.

Streamwaters were circumneutral to alkaline. The pH measured during the spatial sampling campaign at sites B1 and B2 was similar to the mean interannual pH value at the outlet (B1), whereas the other sampling sites exhibited higher values (between 8.2 and 8.3). The exception is site B12, which is a small spring located in the upper part of the basin (Figure 1). A similar pattern

was observed for water temperature. The interannual mean value of TDS at the outlet was in the same order of magnitude as half of the sites, but it was lower than the following sites: B5 < B13 < B6 < B12 << B8.

Table 1. Main physico-chemical and isotope characteristics of the waters draining the Baget catchment. "Interannual Mean B1" is the average value for the period 1994-2006 plus 2016-2019 (up to 707 samples). The other codes (sites B1 to B14) represented the sites sampled during the spatial sampling in September 2019 (see Figure 1). The units are L·s⁻¹ (Q, discharge), °C (T°, water temperature), μS·cm⁻¹ (Cond, conductivity), meq·L⁻¹ (major elements), mmol·L⁻¹ (H₄SiO₄), mg·L⁻¹ (TDS), ‰_{VPDB} (δ¹³C_{DIC}) and ‰_{CDT} (δ³⁴S_{SO4}). (-) means no data. The mean pH (calculated from mean H⁺), concentrations and TDS were discharge-weighted.

	Interannual Mean B1 (± σ)	Summer 2019									
		B1	B2	B3	B5	B6	B8	B11	B12	B13	B14
Q	465 ± 734	78	61	0.15	0.64	0.35	1.38	0.24	0.02	0.002	0.84
T°	10.3 ± 0.17	10.5	10.4	12.2	12.5	13.7	11.1	14.2	13.6	13.8	12.7
pH	7.7 ± 0.21	7.8	7.7	8.3	8.2	8.3	8.3	8.3	7.7	8.3	8.2
Cond	317 ± 19	365	364	343	347	401	835	327	525	488	336
Ca ²⁺	3.02 ± 0.17	2.99	3.02	3.16	3.26	2.71	7.22	2.76	3.88	3.44	2.98
Mg ²⁺	0.36 ± 0.06	0.44	0.44	0.13	0.12	1.31	1.01	0.35	0.51	0.61	0.25
Na ⁺	0.05 ± 0.01	0.04	0.04	0.14	0.13	0.10	0.07	0.05	0.04	0.04	0.06
K ⁺	0.01 ± 0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.09	0.04	0.01	0.01	0.02	0.01
HCO ₃ ⁻	2.99 ± 0.20	2.79	3.00	2.84	3.14	3.97	3.08	3.19	4.25	4.08	3.18
SO ₄ ²⁻	0.34 ± 0.13	0.53	0.54	0.47	0.56	0.29	5.94	0.27	0.48	0.17	0.12
Cl ⁻	0.05 ± 0.01	0.04	0.05	0.06	0.05	0.13	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03
NO ₃ ⁻	0.03 ± 0.02	0.00	0.04	0.09	0.03	0.09	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
H ₄ SiO ₄	0.04 ± 0.01	0.05	0.05	0.15	0.11	0.07	0.08	0.06	0.06	0.07	0.05
TDS ^(a)	273 ± 15	268	285	286	303	350	644	277	375	344	271
pCO ₂	10 ^{-2.5}	10 ^{-2.7}	10 ^{-2.5}	10 ^{-3.2}	10 ^{-3.0}	10 ^{-3.0}	10 ^{-3.1}	10 ^{-3.1}	10 ^{-2.4}	10 ^{-3.0}	10 ^{-3.0}
Slc	0.1	0.2	0.1	0.7	0.6	0.8	0.9	0.7	0.4	0.9	0.6
δ ¹³ C _{DIC}	-12.3 ± 0.4 ^(b)	-12.4 ^(c)	- ^(c)	-11.0 ^(c)	-9.6	-8.8 ^(c)	-7.9	-8.8	-3.9	-10.9	-5.2
δ ³⁴ S _{SO4}	-	11.3	11.4	-5.5	-8.1	4.3	13.3	-5.4	-4.1	1.1	-2.2

^(a) TDS is the total dissolved solids (TDS=NH₄⁺+Ca²⁺ + Mg²⁺ + Na⁺ + K⁺ + HCO₃⁻ + SO₄²⁻ + Cl⁻ + NO₃⁻ + H₄SiO₄).

^(b) Mean interannual value was calculated based on the data available from October 2016 to September 2019.

^(c) The δ¹³C_{DIC} signature during the spatial sampling in March 2019 were -12.8 (B1), -11.7 (B2), -9.9 (B3) and -9.2 (B6).

The mean interannual concentrations of the different ions (Figure 1, Figure 2) and their respective contribution to the total anionic and cationic charges (Supplementary Information B Figure B1) indicated that Ca²⁺ followed far below by Mg²⁺ are the dominant cations, and HCO₃⁻ followed also far by SO₄²⁻ are the dominant anions at the outlet (site B1).

During the spatial sampling, a similar pattern was observed for cations, except at site B6 where Mg²⁺ and K⁺ have the highest contributions (31% and 2%, respectively), and at B3 and B5, where

Na^+ slightly exceeded Mg^{2+} . The mean interannual $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ molar ratio was 8 at B1, but it varied strongly among the sites between 2 (site B6) and 27 (site B5) for the spatial sampling. For anions, similar pattern was also observed during the sampling campaign, with the exclusion of site B8 where HCO_3^- represented only 34% of the total anions, while SO_4^{2-} represented 65% (Figure 1, Supplementary Information B Figure B1), whereas it ranged between 4% and 16% for the other sites. The $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ molar ratio oscillated widely from 0.5 (B8) to 27 (B14). The contributions of Cl^- and NO_3^- concentrations were very low (<3%, except Cl at B6), NO_3^- being relatively higher at site B3, as well in the lower part of the basin. Silica ranged from $45 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (B1 and B2) to $148 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (B3). The $\text{H}_4\text{SiO}_4/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ molar ratio was higher at the sites B3 and B5 draining silicate-bedrocks (0.09 and 0.07, respectively) compared with the other sites (between 0.01 and 0.04) (Table 1).

3.2. Clustering analysis on major elements in streamwaters

The Stiff diagram (Figure 2A) compares graphically the chemical patterns at the different sites by plotting jointly the concentrations of dissolved major elements during the spatial sampling (Table 1). It helped distinguish sites particularly affected by distinct lithological formations (Hem, 1986; Hounslow, 1995). Based on the diagram shapes and the location of the sites on the lithological map (Figure 1), we made an a priori classification of the sites (Figure 2A). The Hierarchical Clustering Analysis (HCA, Figure 2B) was used to augment the Stiff diagram results by integrating more chemical variables such as dissolved silica (H_4SiO_4) and the pH of the water (Table 1). HCA classifies a large number of individuals, reducing them to a small number of streamwater groups with similar lithological origins (Cloutier et al., 2008). The number of clusters depended on the threshold for the linkage distance. The threshold was fixed at 1 so that six clusters (C1 to C6) could be distinguished (Figure 2B) on the basis of the streamwater chemical composition. These clusters relate to the bedrocks over which the streams are draining: (C1) B8 for evaporitic rocks (gypsum); (C2) B3 and B5 for silicate rocks; (C3) B1 and B2 for a mixing of lithologies; (C4) B11 and B14 for conglomerates and marls; (C5) B6 for dolomitic rocks and (C6) B12 and B13 for calcite rocks.

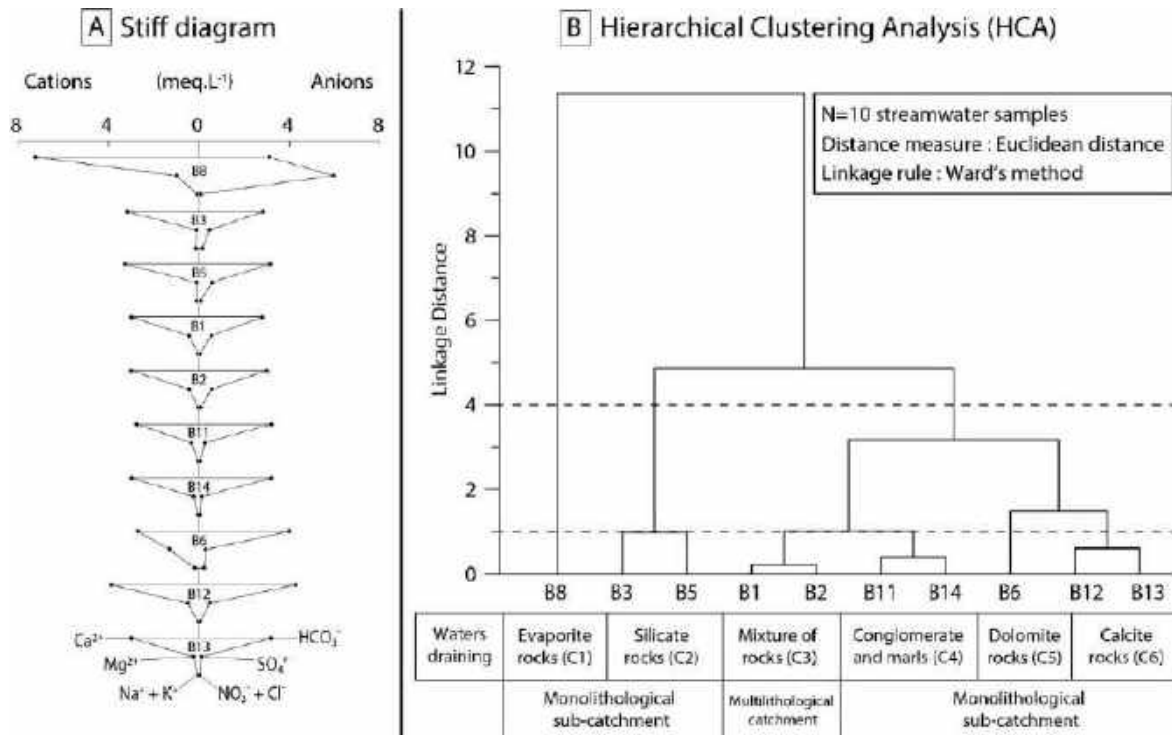


Figure 2. Comparison of the chemical patterns using the Stiff diagram (A) and hierarchical clustering analysis (B) of the streamwater chemical composition of the different sites for the spatial sampling campaign. The drainage bedrocks are mentioned for each cluster of sites.

3.3. Temporal and Spatial variations of the different sources

The average potential contributions of each lithological formation as well as the atmospheric and biogenic inputs to the riverine dissolved loads were assessed using the geochemical discrimination detailed in Supplementary Information A. These potential contributions were calculated at the catchment outlet (B1) for each year (annual average, Figure 3A) and each month (interannual monthly average, Figure 3B) during the period 1994-2019 (avoiding 2007-2016 due to sparse data), and for each site (B1 to B14) during the spatial sampling (Figure 3C).

The highest fluxes of all inputs occurred in periods with the largest amounts of precipitation and discharge. The inputs from the atmosphere (Atm, 2.9%) and from leaching of organic matter (Bio, 0.7%) represented 3.6% of the interannual mean TDS at the outlet (B1) (Figure 3A, 3B). The limited atmospheric input contribution is consistent with the low concentrations measured in open field precipitation (mean TDS = 4 ± 1 mg·L⁻¹). Indeed, Mg²⁺, K⁺, SO₄²⁻ NO₃⁻, and NH₄⁺ concentrations are very low (mean concentration of these major dissolved species < 6 μmol·L⁻¹) (Ulloa-Cedamano et al., 2021). Concerning the spatial sampling, results showed a quite homogenous variation of the low atmospheric input contribution to TDS (Figure 3C). The contribution of the leaching of fir–beech forest (Bio) was lower than 1%, except for sites B3 and B6. Due to the absence of a forest at site B6, unlike site B3, we considered a slight pollution (group “Ant” in red, Figure 3C) representing only

3.2% of TDS. This anthropogenic input is minimal at site B6 and it is not observed elsewhere. Furthermore, the overall catchment is considered as pristine (Bakalowicz, 1979; Mangin, 1975; Ulloa-Cedamano et al., 2020). Abnormally high potassium values in B6, which together with nitrate are closely related to some agricultural/livestock activities (Busico et al., 2020; Chetelat et al., 2008; Lechuga-Crespo et al., 2020; Xu and Liu, 2007), reinforced this hypothesis.

The mean interannual TDS potential contributions of mineral/rock weathering in B1 followed this pattern: pyrite oxidation (1% of TDS) < carbonate dissolution by H_2SO_4 (3%) \approx gypsum dissolution (3%) \ll silicate weathering by H_2CO_3 (16%) \ll carbonate dissolution by H_2CO_3 (73%).

Regarding interannual variations at B1 (Figure 3A), major elements coming from pyrite oxidation and from gypsum dissolution were low (up to 1.5% and from 1.6% to 4.9% of TDS, respectively). Carbonate dissolution by ore-nature sulfuric acid reached up to 4.2% of TDS. Inputs from silicate weathering showed a slightly oscillation between 3.4% ($4.0 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ of TDS) and 5.7% ($7.2 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$), while the TDS potential contribution of alkalinity released by the associated CO_2 consumption varied from 8.2% to 15.0%. The major TDS inputs, due to carbonate dissolution (including only 50% of the total alkalinity produced), range from 44.9% ($30.9 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$) to 50.7% ($60.9 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$) according to the year. The TDS potential contribution of alkalinity derived from the atmospheric/soil CO_2 (50% of the total alkalinity produced by carbonate dissolution) varies from 25.2% to 29.8% of TDS.

With respect to seasonal variations (Figure 3B), the highest fluxes were observed during winter, mainly in February, while the lowest ones occurred during summer, predominantly in August. However, the TDS potential contributions (in %) followed different variation patterns according to the lithological formation and to the mineral. The lowest TDS potential contributions from pyrite oxidation (1.0%), gypsum dissolution (2.3%) and silicate hydrolysis (13.6%) were observed in May and June, while that of carbonate dissolution (79.0%) exhibited the highest values. Conversely, carbonate dissolution presented its lowest TDS potential contribution (70.0%) from July to September, while pyrite oxidation (1.4%), gypsum dissolution (8.4%) and silicates weathering (18.0%) exhibited highest TDS potential contributions. Moreover, carbonate dissolution by sulfuric acid was on average lower than 3.8% of TDS but in July, it reached up to 8.4%. Furthermore, the TDS potential contribution of carbonate dissolution increased again by October, and it was counterbalanced by a relative decrease of the TDS potential contributions supplied by the weathering of the other lithological formations.

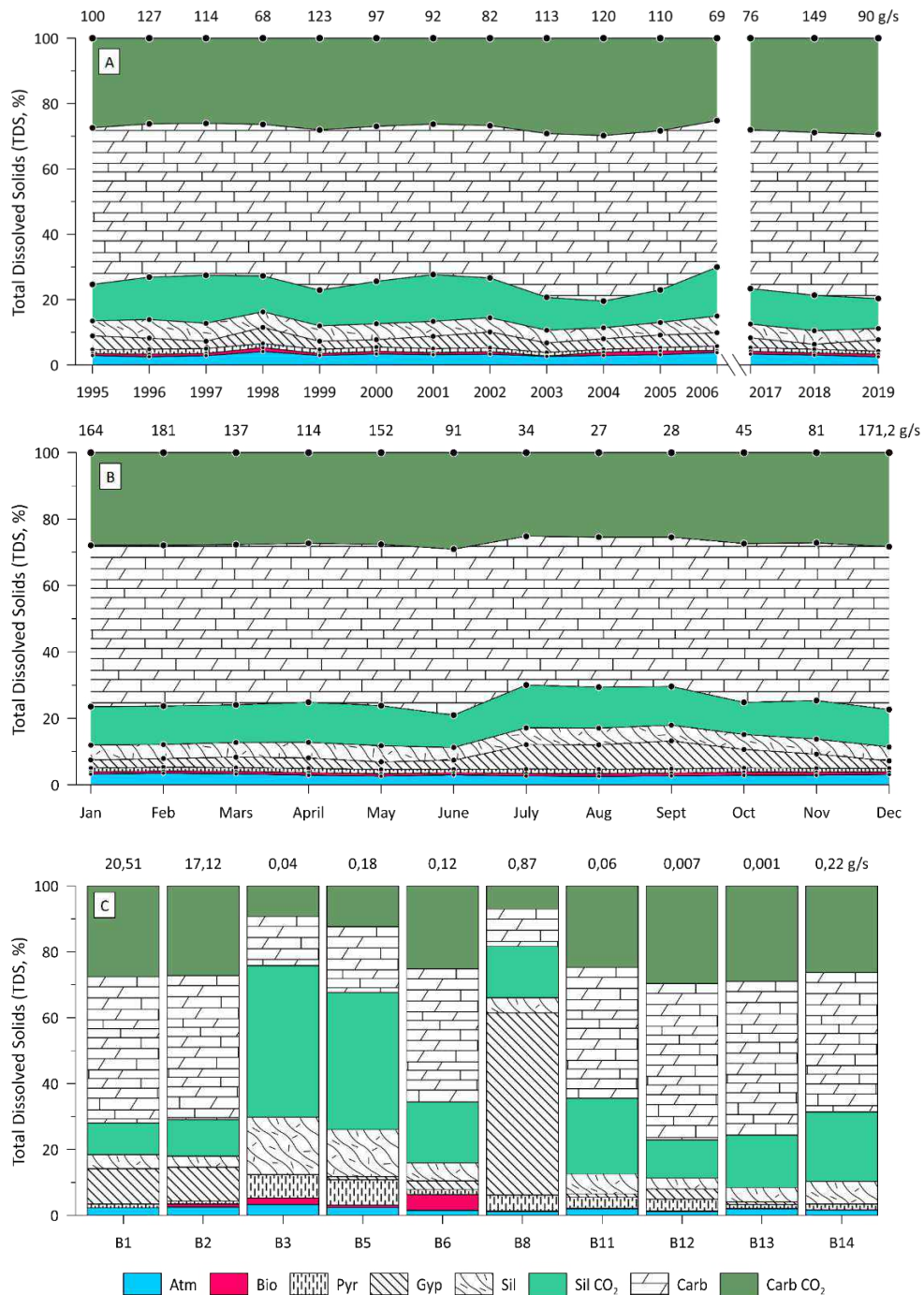


Figure 3. Potential Contribution (%) of the different rock/mineral weathering to the total TDS stream fluxes. (A) interannual variations for the period 1994 to 2006 plus 2016 to 2019, (B) interannual monthly average for the same period and (C) instantaneous values for the spatial sampling (sites B1 to B14) in summer 2019. For each year, month or site, the TDS stream fluxes ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) is given in the upper part of each figure at the top of each column. The TDS potential contribution is composed by atmospheric inputs (Atm), leaching of organic matter (Bio), anthropogenic (Ant), weathering of sulfide minerals (Pyr), gypsum dissolution (Gyp), silicates mineral hydrolysis (Sil), carbonate dissolution (Carb) and the CO_2 consumption associated to carbonate dissolution (Carb CO_2) and silicate weathering (Sil CO_2) released as part of the alkalinity. “Carb” includes the carbonate dissolution by H_2CO_3 and H_2SO_4 .

Concerning the spatial sampling, the discrimination (Figure 3C) was consistent with the results of the statistical analysis (Sub-section 3.2). There were remarkable differences in chemical characteristics between the outlet (site B1) and its tributaries. The pyrite oxidation (Pyr) and the consequent carbonate dissolution by sulphuric acid was non-negligible for sites B3 and B5, whereas gypsum dissolution (Gyp) represented 55% of TDS at site B8 while at the other sites, it was always less than 11%. Silicate weathering and associated CO₂ consumption depicted less of 29% for all sites, except for B3 (63%) and B5 (56%). Carbonate dissolution and associated CO₂ consumption were the most relevant contribution for the other sites: B11 (64% of the total TDS stream flux) < B6 (66%) < B14 (69%) < B2 (71%) < B1 (72%) < B13 (76%) < B12 (77%).

3.4. Carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) and sulfur ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$) isotopic signatures in streamwaters

According to the pH range in BC streamwaters, HCO₃⁻ (bicarbonate) was the dominant species of DIC (Schulte et al., 2011), and therefore $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ was rather similar to $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$. At the outlet of BC (site B1), the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ signature in streamwaters based on monthly monitoring between 2016 and 2019, ranged between -13.2 and -11.7‰_{VPDB} (Table 1). No significant correlation was found between HCO₃⁻ concentration and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values in the BC were in the same range of values measured in river water and spring water draining carbonate-rich basin like the Auradé catchment in Gascogne, France (between -15.2 and -10.7‰_{VPDB}; Brunet et al., 2011) or the Beipanjiang River basin (mean value of -10.5 and -8.3‰_{VPDB}; Li et al., 2008) or river water draining the silicate-rich catchments like the Strengbach in the Vosges mountains in France (yearly average of -11.8‰_{VPDB}; Amiotte-Suchet et al., 1999) or the Nyong in Cameroon (-21.8 to -11.3‰_{VPDB}; Brunet et al., 2009) which can be impacted by an important CO₂ degassing. Nevertheless, they were lower than those in the Rhône River basin mainly dominated by carbonate rocks and detrital sediments (between -10 and -5‰_{VPDB}; Aucour et al., 1999), the Patagonian rivers (between -10 and -3.8‰_{VPDB}; Brunet et al., 2005) or the multilithological Ganga-Brahmaputra River system (between -12 and 0‰_{VPDB}; Galy and France-Lanord, 1999). On the opposite, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in BC was higher than the spring and piezometer waters from the Strengbach silicate-rich catchment (mean values of -20.3 and -18.9‰_{VPDB}, respectively; Amiotte-Suchet et al., 1999) and the rivers draining the basalt-rich Deccan Traps (between -20.7 and -8.5‰_{VPDB}; Das et al., 2005). Besides, compared to the mean inter-annual variations (Table 1), the spatial sampling showed a marked variation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, ranging from -12.4‰_{VPDB} (B1) to -3.9‰_{VPDB} (B12).

The dissolved sulfate concentrations ranged from 0.12 to 0.56 meq·L⁻¹, except for site B8 (5.94 meq·L⁻¹). $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ varied widely from -8.1 (site B5) to +13.3‰_{CDT} (site B8).

4. Discussion

4.1. Sources of dissolved elements and weathering processes: geochemical and isotopic constraints

According to the geochemical discrimination (MEGA model), as expected, the major source contributing to streamwater chemistry was the chemical weathering of rocks, which is generally reflective of the imprint of the weathering product in the solutes of the river (Gaillardet et al., 1999; Lechuga-Crespo et al., 2020; Liu and Han, 2020b; Moon et al., 2007), whereas the atmospheric and the biogenic inputs were the lowest ones, accounting for only 2.9% and 0.7% of the mean interannual TDS, respectively. Despite the multilithology (presence of silicates, gypsum and pyrites), the impact of carbonate dissolution predominates at the outlet ($72.6 \pm 3.5\%$ of the mean interannual TDS; Figure 3), even if only around 66.5% of surface area in BC is occupied by carbonate terrains (Figure 1). Their mere presence in the catchment leads to a high proportion of their dissolution in the water chemistry (Blum et al., 1998; Liu et al., 2018), which is consequently stable due to the buffer capacity of carbonates. This is in agreement with previous studies in BC (Bakalowicz, 1979; Binet et al., 2020). The lesser fingerprint of silicate weathering by carbonic acid (15.9%) is the consequence of low silicate mineral solubility compared to carbonates. Sulfate represented only 10% of the total anion concentration despite being the second major anion in BC (Table 1). The very low fingerprint of gypsum dissolution (3.2%) and pyrite oxidation (1.2%) which represent the main sulfate sources, is due to the very low relative abundance of these minerals within BC.

The hydrological and lithological conditions play an important role in these respective contributions, as was revealed by the results obtained during the spatial campaign. At this low water flow period, most of the sampled sites evidenced the dominance of carbonate dissolution. Nevertheless, at sites B3 and B5, silicate weathering by carbonic acid contributed the most to the streamwater chemistry (67% and 61% of TDS, respectively), followed far behind by carbonate dissolution by carbonic acid (20% and 26% of TDS, respectively). In addition, gypsum dissolution governed the streamwater chemistry at site B8 (60% of TDS). Our investigations underline that the type of bedrocks and its distribution in the catchment play an important role on the chemical composition of stream waters even in dominant carbonated karst system. It cannot be neglected with reference to water level conditions (Meybeck, 2003; Viers et al., 2014 and references therein), but these potential weathering contributions can be minimized downstream by a simple dilution from a pure carbonated source, as it is the case in the Lachein creek (Cf. B1 outlet influenced by B2 source).

The geochemical approach using major dissolved elements was not completely constrained to assess the weathering processes and the understanding and quantification of the potential contributions to the weathering products. It remains challenging for example to discriminate the influence of sulfide oxidation and evaporite dissolution to riverine sulfate and to stream TDS. The large range of $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values observed for the different tributaries illustrate the complexity of the hydrochemistry in BC. An original approach combining sulfate isotope constraint to the geochemical discrimination, was thus developed (Supplementary Information C).

The geochemical potential contributions of these end members (sulfide oxidation and evaporite dissolution) were thus estimated using a novel mixing diagram based on the relationship between $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ (Supplementary Information C Eq. C1-C4) and R_{SO_4} , the molar ratio $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$, measured during the spatial sampling (Figure 4). For all sites, the values calculated from this mixing diagram are similar to those calculated using the geochemical discrimination (Supplementary Information B Figure B4). The most important differences between the two approaches occurred in B8, a gypsum-rich site. This difference revealed the strong sensitivity of the proposed mixing diagram of $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ to detect and to better restrict the potential contribution at sites where sulfate is the dominant anion. This difference was based on the complexity to estimate the R_{pyr} and R_{sil} ratios in site B8 (geochemical discrimination), since the potential contribution of gypsum represents 60.9%, while its outcrop is only 0.3% of the surface of the whole basin. For the rest of the sites, the difference was always less than $\pm 6\%$ (Supplementary Information B Figure B4). For instance, at the outlet of BC, the sulfuric acid released by pyrite oxidation drives 5.0% (geochemical discrimination) to 9.0% (mixing diagram) of total carbonate dissolution and represented 12.9% to 16.8% of the dissolved sulfate stream fluxes, respectively.

The two main sources of DIC are the carbonate mineral dissolution and the atmospheric/soil CO_2 consumed by carbonate dissolution and silicate hydrolysis. Carbon isotopes can also help to better constrain the geochemical approach. Carbonate rocks, mainly formed by the precipitation of carbonates in the ocean, show typical marine values of $\delta^{13}\text{C}$ close to 0‰_{VPDB} since the end of the Proterozoic (Veizer et al., 1999). The isotopic signature of biogenic CO_2 in soils rely directly on the dominant metabolism pathway, resulting mainly in C3 plants (estimated average isotopic composition of $-26\text{‰}_{\text{VPDB}}$) and C4 plants ($-12\text{‰}_{\text{VPDB}}$) (Deines, 1980). The $\delta^{13}\text{C}$ signature of Particulate Organic Carbon (POC) measured on March 2019 at the site B1 ($-28.6\text{‰}_{\text{VPDB}}$) can be associated to the presence of C3 plants (from -30‰ to -24‰ ; Clark and Fritz, 1997) as the dominant species in the catchment. Afterwards, this carbon is subject to fractionation depending on the temperature and the rate of CO_2 diffusion (Aucour et al., 1999; Deines et al., 1974).

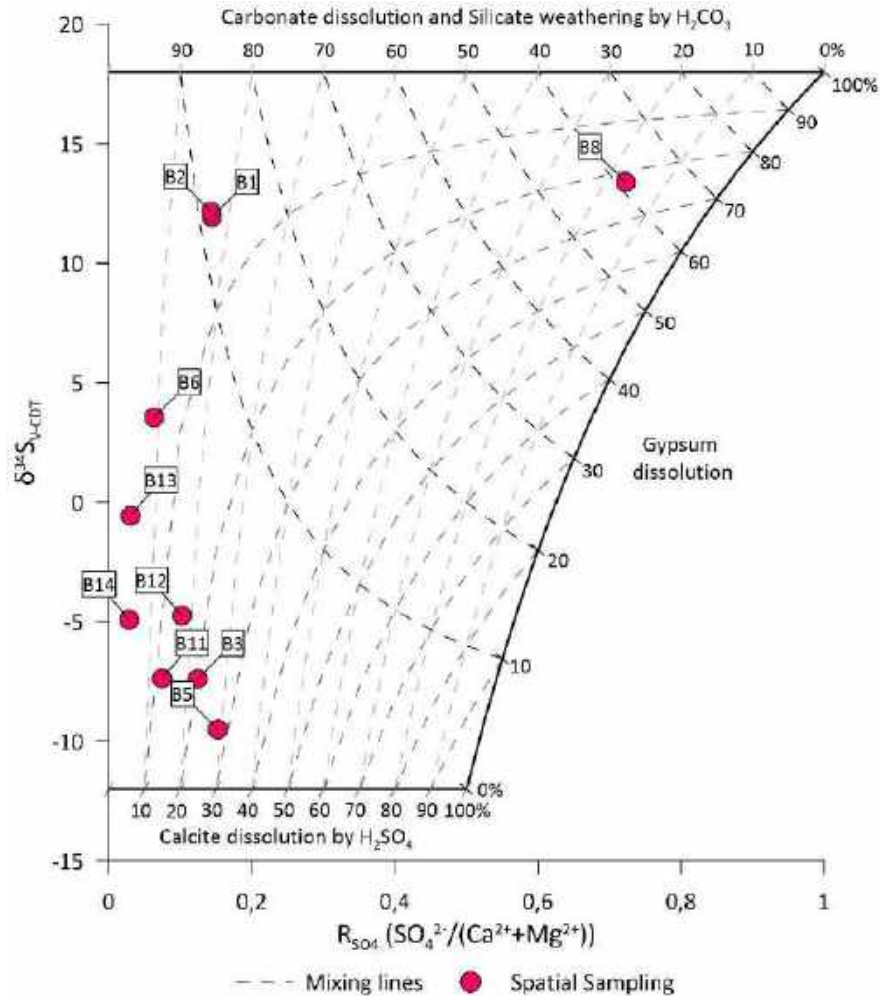


Figure 4. Relationship between $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $R_{\text{SO}_4} (\text{SO}_4^{2-}/\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+})$ for the water samples collected during the spatial sampling at the different sites (B1 to B14). The end-member compositions as described in the text are shown to represent the position of each site on the different mixing lines (dashed lines).

Therefore, we have defined the following three $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ weathering end-members based on the stoichiometry of mineral weathering (Supplementary Information B Table B1 Eq. B5-B12) and on the average isotopic compositions of the different sources (Doctor et al., 2008; Mook, 2000):

- (i) First end member (CW): the dissolution of one mole of carbonate by carbonic acid (Supplementary Information B Table B1 Eq. B9-B10, exponent "CW") requires one mole of dissolved soil CO_2 ($\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}_{\text{VPDB}}$, Amiotte-Suchet et al., 1999) and one mole of carbonate ($\delta^{13}\text{C} = 2 \pm 3.5\text{‰}_{\text{VPDB}}$), releasing DIC with a $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^{\text{CW}}$ signature around $-8.5 \pm 1.75\text{‰}_{\text{VPDB}}$;
- (ii) Second end member (SW): the dissolution of silicate minerals by carbonic acid (Supplementary Information B Table B1 Eq. B5-B8, exponent "SW") needs only dissolved soil CO_2 , producing DIC with a $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^{\text{SW}}$ signature around $-19\text{‰}_{\text{VPDB}}$;

- (iii) Third end member (pyr): the carbonate dissolution by sulfuric acid (Supplementary Information B Table B1 Eq. B11-B12, exponent "pyr") producing a DIC isotopic signature $\delta^{13}C_{DIC}^{pyr}$ close to that of carbonate, $2 \pm 3.5\text{‰}_{VPDB}$.

After identifying each end member, a mass balance can be applied to calculate an expected $\delta^{13}C_{DIC}$ signature (Spence and Telmer, 2005) in streamwaters using the results obtained from the hydrogeochemical discrimination (MEGA model results) for DIC origins:

$$\delta^{13}C_{DIC}^{exp} = \%DIC^{pyr} \times \delta^{13}C_{DIC}^{pyr} + \%DIC^{SW} \times \delta^{13}C_{DIC}^{SW} + \%DIC^{CW} \times \delta^{13}C_{DIC}^{CW} \quad (3)$$

The relationship between $\delta^{13}C_{DIC}$ and R_{SO4} (Figure 5A) indicated a slight enrichment in $\delta^{13}C_{DIC}$ between July and October at the outlet, even if the $\delta^{13}C_{DIC}$ of most samples have relatively narrow range. This suggested a relative increase of the contribution of carbonate dissolution by sulphuric acid during the summer, which was consistent with the observed relative increase in sulfide oxidation contribution (Figure 3B). The hypothesis of a CO_2 release was discarded since soil and water pCO_2 values are the highest during this season (Mangin, 1975; Ulloa-Cedamano et al., 2020), showing only calcite precipitation (Figure 5B). Moreover, the ratio R_{SO4} increased significantly from the wet season to the dry season, mostly due to the relative increase of gypsum dissolution contribution and, to a lesser extent, of sulfide oxidation contribution (Figure 3B; Figure 7B). The influence of gypsum dissolution is also observed in site B8, where R_{SO4} tends towards 1 (0.72, Figure 5A). Moreover, the spatial sampling allowed to highlight two biogeochemical processes, the CO_2 outgassing and the calcite precipitation which tend to increase or decrease the $\delta^{13}C_{DIC}$ signature in streamwaters, respectively. This leads to the positioning of the samples along the vertical axis, outside the mixing diagram (Figure 5A). The mixing diagram therefore illustrated the different processes but could not be used to estimate their influence. Instead, a theoretical $\delta^{13}C_{DIC}$ isotopic signature in streamwater ($\delta^{13}C$ MEGA) was calculated using the results of the geochemical discrimination concerning the DIC contributions of the different lithological sources (Eq. 3) and their respective average $\delta^{13}C_{DIC}$ signature. Then, these theoretical $\delta^{13}C_{DIC}$ values were compared with the $\delta^{13}C_{DIC}$ measured in the streamwater samples (Table 1; Figure 5B).

Some possible explanations for the difference between the measured and calculated $\delta^{13}C_{DIC}$ are described below:

- (1) The carbonate dissolution by sulfuric acid can be overestimated at the outlet (site B1). In this case, the R_{sil} and R_{pyr} ratios should be underestimated and overestimated, respectively. However, these ratios were determined for small rivers draining mono-lithological catchments in France (Meybeck, 1986) and were validated by the spatial sampling data as well as also by comparison with the results given by the $\delta^{34}S_{SO4}$ mixing diagram (Figure 4). Indeed, the contribution

of pyrite oxidation is already restricted, representing only 1.2% of the mean interannual TDS. Furthermore, during the spatial sampling, the contribution of carbonate dissolution by sulfuric acid represented only 3.3% (MEGA) and 5.7% ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ mixing diagram) of streamwater TDS from chemical weathering of rocks at the outlet (Figure 4).

(2) The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ can be shifted by outgassing of CO_2 from the river waters to the atmosphere. The groundwater and soil influx discharged into river water always have a remarkably high pCO_2 level compared with that in atmosphere (Boano et al., 2014; Deirmendjian and Abril, 2018; Doctor et al., 2008). Hence, this CO_2 concentration gradient between river water and atmosphere would cause a strong diffusion accompanied with a rapid CO_2 outgassing (Richey et al., 2002), which could lead to a higher $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ signature (Liu and Han, 2020a). This statement matches clearly with the surface water collected at the different sites (from B3 to B12, Figure 1) during the spatial sampling, where the streamwater pCO_2 have dropped down approaching the atmospheric pCO_2 (Figure 5B).

(3) Secondary calcite precipitation may be also a possible mechanism for $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ shifting (Li et al., 2008) toward lower values. Indeed, the position of the two spring waters (sites B2 and B13) and the outlet (B1) which is mainly fed by the spring waters of site B2, are deviated from the line 1:1 (Figure 5B). This could thus be explained by secondary carbonate precipitation which could remove up to 74% of HCO_3^- , according to hydrological conditions and/or to the end-member isotopic signatures (Figure 5A).

4.2. Chemical weathering budget and CO_2 consumption fluxes

The weathering rates calculated in this study are slightly different with previous calculations for this multilithological catchment. For example, the mean interannual flux of Ca+Mg due to carbonate dissolution by carbonic acid and by strong acid was calculated as $1.14 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ and $0.06 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$, respectively. Meanwhile, Binet et al. (2020) suggested higher flux of Ca+Mg released from carbonate dissolution by carbonic acid ($1.30 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) and by strong acid ($0.39 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$). The main difference resides in that our estimations also takes into account inputs from gypsum dissolution (Ca+Mg flux of $0.06 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) and Ca-Mg silicate weathering (Ca+Mg flux of $0.27 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$).

A total of 34% of the sulfate was attributed to sulfide oxidation which is lower but in the same order of magnitude as recent estimates for global average rivers (e.g., 46%; Burke et al., 2018). However, the sulfuric acid produced by sulfide oxidation drives only 6.8% of carbonate dissolution. Even though sulfide oxidation tends to occur much more rapidly than silicate weathering (Singer and Stumm, 1970), the limited presence of sulfide-rich deposits in BC led that the total DIC produced by sulfuric acid consumed from carbonate dissolution being five times lower than the DIC produced by Ca-Mg silicate hydrolysis in the BC.

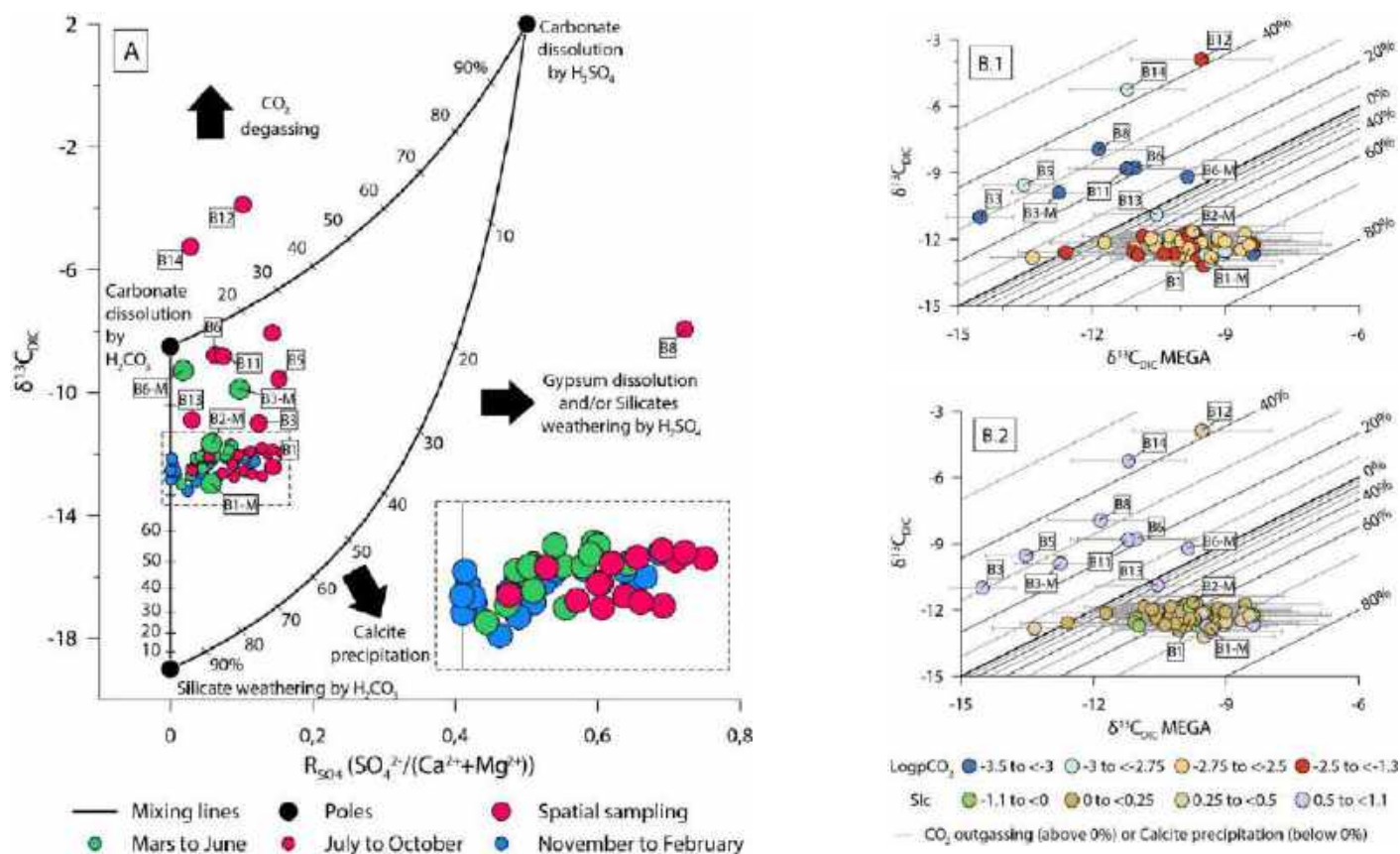


Figure 5. (A) Relationships between $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and R_{SO_4} ($\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$), showing the influences of the different processes. End-member compositions as described in the text are shown to illustrate that most of the waters are distributed along a mixing line. The black arrows indicate possible reasons for the deviations from these mixing lines. Values from 10 to 90 over the mixing lines represent the potential contribution percentage of each end member for each dot. Nomenclature of 4 sites sampled in March 2019 ends with “-M” (B) Relationships between the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ signature measured in streamwaters ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value calculated using the geochemical discrimination ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ MEGA): (B.1) according to the pCO_2 and (B.2) to the Saturation Index of calcite (SIc). The uncertainties (horizontal grey lines) are due to the isotopic signature of carbonate rocks. Straight black lines represent theoretical processes of CO_2 outgassing (above theoretical line 0%) and carbonate precipitation (under theoretical line 0%), according to the end-members compositions represented in Figure 5.A (for further details, see Supplementary Information B Table B4).

The contribution of carbonate dissolution and silicate hydrolysis to the total weathering CO₂ consumption ($1595 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) represent 71% and 29 % respectively. This CO₂ uptake is significantly higher than previous values estimated by Binet et al. (2020) for BC and for karstic carbonate catchments in France such as Lez, Farfal, Fontaine de Vaucluse and Val d'Orléans. Unlike to this study, Binet et al. (2020) considered carbonate dissolution as the single source of Ca²⁺, Mg²⁺ and HCO₃⁻, neglecting the contribution of silicate hydrolysis and evaporite dissolution to water chemistry. The BC CO₂ flux is also higher than the average CO₂ flux consumed by the world carbonate outcrops ($478 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$; Amiotte Suchet et al., 2003). Moreover, there are obvious climatic regional difference in the weathering rate and corresponding carbon sink capacity of river basins. Nevertheless, the runoff intensity remains the main driver of carbonate dissolution and CO₂ consumption during the formation of karst hydrosystems. As seen in Figure 6, there is a significant relationship between the weathering CO₂ fluxes and the runoff intensity for different carbonate-rich river basins worldwide under different morphologic and bio-climatic regions.

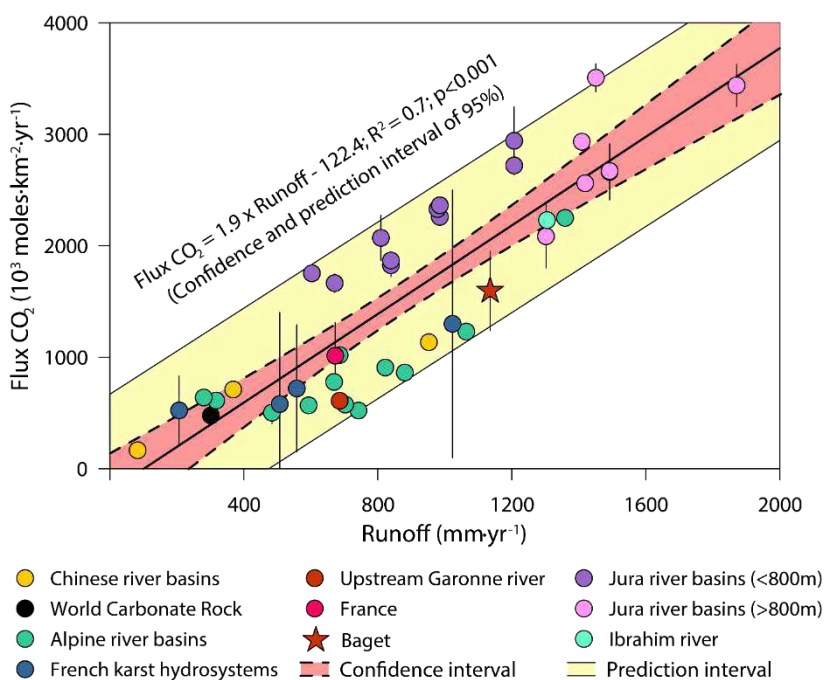


Figure 6. Relationship between the specific fluxes of CO₂ consumed by chemical weathering (in $10^3 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) and the mean runoff intensity (in $\text{mm}\cdot\text{yr}^{-1}$) for different carbonate hydrosystems in the world and for the world carbonate areas (for references and further details, see Supplementary Information B Table B5).

For instance, the total CO₂ consumption flux in BC is significantly higher than those in the Alps (Donnini et al., 2016), in the Himalayan Mountains such as the Si-Kiang river (Amiotte Suchet et al., 2003) and, in the Chinese karst hydrosystems (Liu and Zhao, 2000) (Figure 6). Meanwhile, the CO₂ consumption flux estimated in this study were lower than those calculated for the Ibrahim River in

Lebanese mountains (Assaker, 2016) or for the Jura mountains in the North East of France (Calmels et al., 2014).

The CO₂ consumption flux in the BC corresponds, on average, to 117 and 11 t·km⁻²·yr⁻¹ of carbonate and silicate weathering rates, respectively. For carbonate rocks (density of 2.7 g·cm⁻³), this specific weathering flux is equivalent to a mean denudation rate of about 43.4 mm·kyr⁻¹, accounting for less than half of the carbonate being dissolved in the Jura Mountains (Calmels et al., 2014), but much higher than in other catchments in Asia (Chetelat et al., 2008; Galy and France-Lanord, 1999; Xu and Liu, 2007). According to Viers et al. (2014), the chemical denudation rate varies between 15 and 100 mm·kyr⁻¹ for carbonates in the world.

4.3. Factors controlling bedrock weathering rate

The amount of draining water as reflected by the stream discharge plays a key control over the mineral weathering process and consequently, over the TDS exportation by the river (Cao et al., 2019). This primary control is evidenced by the strong positive dependence of all TDS fluxes on the stream discharge (Figure 3; Figure 7). Indeed, BC is a responsive karstic catchment with a rapid fluid transit time (Mangin, 1975; Sivelle et al., 2019; Ulloa-Cedamano et al., 2021). Consequently, the dissolved elements in streamwater mainly originate lithological formations of high dissolution kinetics, such as carbonates. Conversely, it was observed in BC that the sudden increase in discharge due to rainwater and surface runoff can lead to dilution processes (Ulloa-Cedamano et al., 2020) of the element concentrations. This is the case during the wet period for the waters draining the silicate and gypsum lithologies, which TDS contribution was decreased. On the contrary, the rapid dissolution rate of carbonates enables their greater contribution as a fingerprint to streamwater chemistry, even in periods of heavy rainfall characterized by short times of water-rock interaction (Figure 3B, Figure 7B; Alkattan et al., 1998; Tipper et al., 2006; Liu et al., 2018). As discharge increases, the carbonate predominance is also enhanced by an enlarge in reactive mineral surface area, promoting mineral weathering (Clow and Mast, 2010; Qin et al., 2020). In addition, the variations in stream discharge affect not only the TDS fluxes, but also play a key role in modifying the relative contribution of some rock weathering sources to streamwater chemistry, between high and low flow periods (Figure 3B). This process can be illustrated in summer when the water level decreases, more soil and rock surface areas would be exposed to oxidizing conditions, enabling for a higher relative contribution of sulfide oxidation (Spence and Telmer, 2005). This is supported by a relative increased contribution of pyrite oxidation releasing sulphuric acid, up to 8.4% of the total carbonate dissolution during the low water period in July and August (i.e., an increase of 48% compared to the lowest estimated contribution from pyrite oxidation, Figure 3B; Figure 7B). Also, some Lachein tributaries/sections dry out completely during the low water period in summer,

leading to an increased relative contribution of the permanent draining water areas. This explains the increased contribution to stream TDS (from 2.7% in June to 7.3% in July) of the gypsum dissolution (Figure 3B; Figure 7B). However, these processes can be highlighted only during the seasonal variations and cannot be observed through the inter-annual variations. At the inter-annual time scale, only primary control of the discharge over the TDS fluxes can be observed from year to year (Figure 3A; Figure 7A).

In the 1980's, acid atmospheric deposition has been shown to influence the weathering of rock, soil and the water quality, even in remote mountainous areas such as the Strengbach catchment (Vosges Mountains; Probst et al., 1992) or in the Baget catchment (Pyrenees Mountains; Binet et al., 2020). However, in the last decades, acid atmospheric deposition was strongly reduced (Pierret et al., 2019; Schöpp et al., 2003). In the BC, Binet et al. (2020) showed that the decreasing trend in sulfate deposition has an influence on the decreasing pattern observed for Ca+Mg concentration from the seventies. Nevertheless, in the recent decades, the contribution of atmospheric sulfuric acid deposition to carbonate dissolution remains very low as attested by the neutral precipitation with very low sulfate concentration ($< 8 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ from October 2019 to nowadays).

Temperature is another pivotal controlling factor on rock weathering rate. In temperate and mountainous climates such as the study site in the Pyrenees Mountains, it behaves inversely to discharge. In a strictly mineralogical point of view, temperature increase promotes the dissolution reactions of minerals, except for calcite whose solubility decreases with rising temperatures (Plummer and Busenberg, 1982). The observed increase in air temperature coupled to the vegetation cover are the main factors associated to seasonal changes of biogenic pCO_2 , which is involved in carbonate dissolution and silicate weathering (Supplementary Information B Table B1 Eq. B5-B10). Zeng et al. (2020) suggested that the role of biogenic pCO_2 in carbonate dissolution is critical in low-temperature zones ($< 15^\circ\text{C}$). This biogenic role decreases at high erosion rates in high altitude areas, which is associated with a stronger effect of climate (temperature and runoff) on weathering fluxes (Maher and Chamberlain, 2014; West, 2012). Although the BC is located in the Pyrenees, the average elevation is rather low (950 m) with a land cover mainly forested, which enhances the biological role over rock weathering.

The epikarst plays also an important role on carbonate dissolution and stream TDS fluxes. This compartment allows: (i) an active exchange between the subsurface flow and base flow (Li et al., 2010), (ii) a CO_2 accumulation effect (Peyraube et al., 2013) and, (iii) a concentration effect in the stored water during summer, period of high soil mineralization and consequently, a high weathering/dissolution of rock by high pCO_2 levels. These loaded epikarst waters (old water) should be released with the first heavy rainfalls in autumn (Aquilina et al., 2006; Bakalowicz, 2012;

Kirchner, 2003). This “piston effect” of waters from the epikarst influenced by these factors could be revealed by a sudden increase of Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- concentrations in the stream waters in October and November (Figure 3B; Figure 7B), following the dry summer season, when the discharge begins to rise from $107 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ in September to $165 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ in October and to $294 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ in November.

Finally, in the last century the abandonment of less productive lands in the mountain areas (Chassany, 1999) resulted in the progressive closure of the environment through successive phases of vegetation up to the forest stage (Génot and Schnitzler, 2012; Rameau, 1999). These changes in landscape should have a delayed effect on water chemistry by decreasing discharge and increasing organic matter in soils. The resulting higher production of CO_2 in soils favor the production of carbonic acid and, consequently, the dissolution of minerals leading to an increase of dissolved elements in streamwater. This pattern is being demonstrated in Ulloa-Cedamano's PhD (2021).

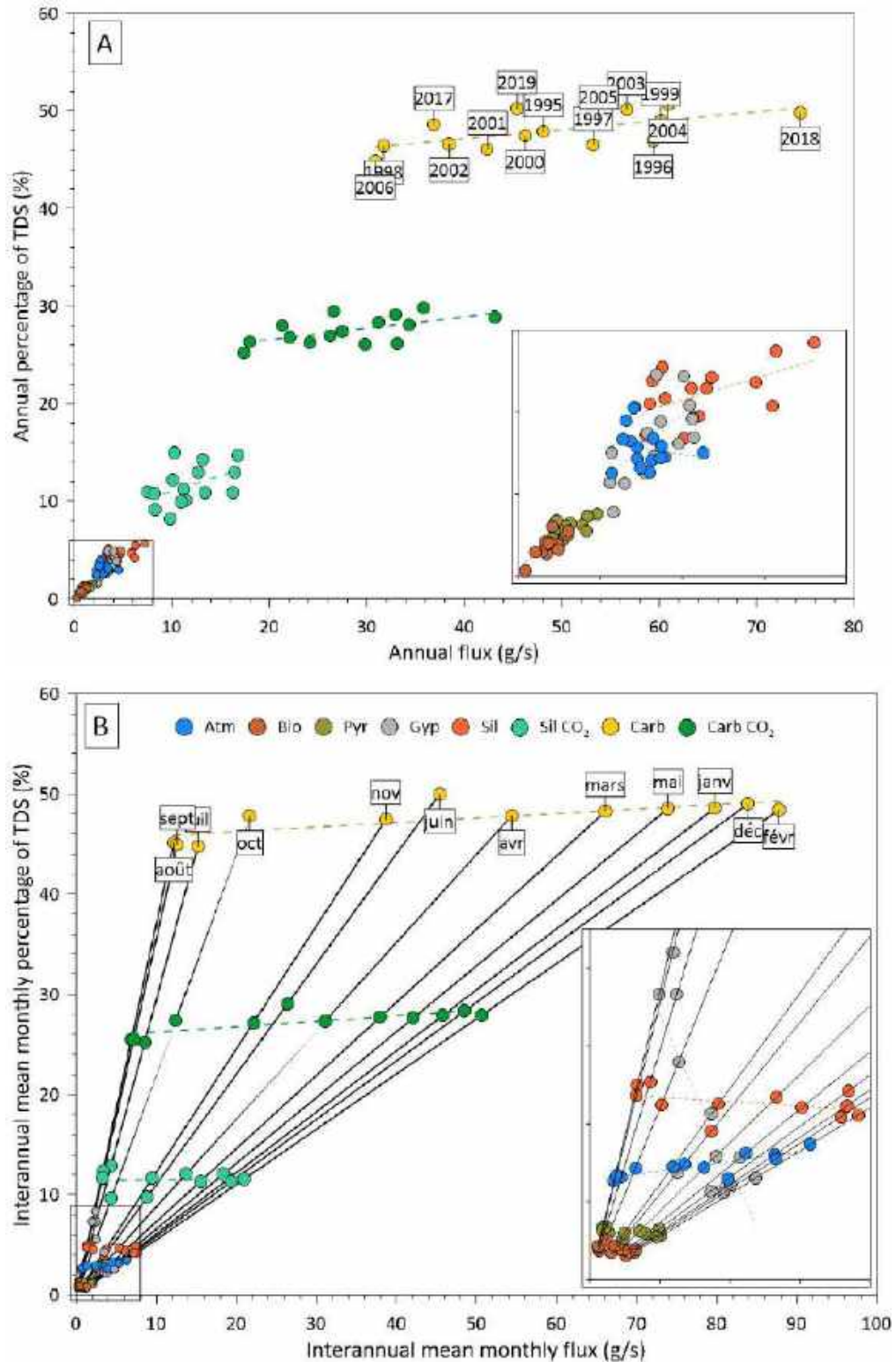


Figure 7. Relationships between TDS flux contribution (%) and TDS fluxes (g/s) for the different sources during the period 1994 to 2006 plus 2016 to 2019: (A) for mean annual values and (B) for interannual mean monthly values. The different sources contributing to stream TDS are: atmospheric inputs (Atm), organic matter leaching (Bio), sulfide mineral oxidation (Pyr), gypsum dissolution (Gyp), silicate mineral hydrolysis (Sil), carbonate dissolution (Carb) and the atmospheric/soil CO₂ consumption associated to the dissolution of carbonates (Carb CO₂) and the weathering of silicates (Sil CO₂). The anthropogenic (Ant) contribution is negligible at the outlet.

5. Conclusion

In this study, long-term trends in chemical weathering rates and the associated CO₂ uptake was evaluated based on a unique time data series of major element concentrations and C and S stable isotopes in streamwaters draining a multi-lithological complex karstic catchment. We highlighted that in a multi-lithological complex karst CZ, the different lithological/mineralogical sources can be identified using the distribution of major ions through stoichiometry and statistical method. Their respective potential contribution to the total stream TDS fluxes as well their specific weathering rate and CO₂ uptake, was determined by a geochemical discrimination combined to an isotopic approach using novel mixing diagrams based on $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ isotopic signatures. The following conclusions can be drawn:

- 1) Lithology plays an important role on local water chemistry as observed in some silicate-rich (sites B3 and B5) or gypsum-rich (site B8) tributaries in BC. However, in a multilithological context such as in BC, the high solubility of carbonates and their wide distribution led to a clear dominance on stream TDS compared to other lithologies in the whole catchment.
- 2) Carbonate dissolution plays a key role in the catchment carbon sink. The interannual mean weathering rate of carbonates ($\text{TZ}^+_{\text{carb}} + \text{HCO}_3^-_{\text{calc./dol.}}$, $117 \text{ t}\cdot\text{Km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) is 11 times higher than that of silicates (TZ^+_{sil}). Chemical weathering pathway is natural and dominated by carbonic acid from atmospheric/soil CO₂, whereas sulfuric acid released by pyrite oxidation takes part in the carbonate dissolution mainly during summer (up to 8.4% of interannual monthly carbonate dissolution).
- 3) Hydrological conditions, temperature and epikarst dynamic drive the seasonal variations of riverine TDS fluxes, while the interannual variations are mainly controlled by the discharge. Distribution of the different lithological formations and water dynamic characterize the spatial variations within the catchment. Besides, landscape changes overtime the last decades may have also influenced the chemical trends in BC.
- 4) CO₂ outgassing and calcite precipitation shift the riverine $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ signals inherited from the biogenic CO₂ or carbonate dissolution. This could be highlighted by isotopic values from the mixing diagram $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}-\text{R}_{\text{SO}_4}$ which displayed a large range of HCO₃⁻ removal by calcite precipitation at the outlet of BC.
- 5) A novel $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}-\text{R}_{\text{SO}_4}$ mixing diagram was proposed to determine the main weathering pathways in pristine sulfate-rich catchments. The proposed tool revealed a strong sensitivity to detect and to better restrict the potential contribution at sites where sulfate is the dominant anion. Thus, we could demonstrate the potential for $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ to be used as a diagnostic tool to help constrain chemical weathering processes in multilithological catchments.

- 6) The total CO₂ consumption ($1595 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) by carbonate dissolution and silicate hydrolysis in BC is relatively high compared with other regions in the world, particularly for carbonate dissolution which contributed to 71% of the total CO₂ uptake. On a global scale, the significant relationship between the weathering CO₂ fluxes and the runoff intensity for different regions in the world showed that the runoff remain the main driver for CO₂ uptake.

This study opens interesting prospects on the identification and quantification of the geochemical in-stream processes in complex carbonated areas, coupling classical geochemical discrimination (based on stoichiometry calculations) with C and S isotopic signatures. Continuous high-frequency monitoring in time and in space are needed in future works in order to highlight hot spots and hot moments of weathering processes and CO₂ uptake, and to better model carbon dynamics into the critical zone.

6. Author Contributions

Conceptualization, F.U.-C., A.P. and J.-L.P.; methodology, F.U.-C., A.P. and J.-L.P.; validation, F.U.-C., A.P., J.-L.P.; formal analysis, F.U.-C.; investigation, F.U.-C., A.P. and J.-L.P.; resources, F. U.-C. and I.M.; data curation, F.U.-C.; writing—original draft preparation, F.U.-C.; writing—review and editing, A.P. and J.-L.P.; visualization, F.U.-C.; supervision, A.P. and J.-L.P.; project administration, A.P., J.-L.P.; funding acquisition, A.P., J.-L.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

7. Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

8. Funding

This research was supported by the CNRS-INSU within the framework of the SNO Karst and IR OZCAR and by the CNRS-INEE within the framework of the LTSER Zone Atelier Pyrénées-Garonne, which is part of the IR RZA.

9. Acknowledgments

The BC belongs to the French Karst Network (SNO Karst, Jourde et al., 2018; www.sokarst.org) initiative of the INSU/CNRS, which aims to strengthen knowledge-sharing and to promote cross-disciplinary research on karst systems. It is one of the observatories of the French Research Infrastructure called OZCAR (the French network of Critical Zone Observatories, Gaillardet et al., 2018) and also a LTSER (Long-Term Socio-Ecological Research) research site of the CNRS (National Center for Scientific Research) collaborative research platform called “Zone Atelier Pyrénées-Garonne (ZA PYGAR)”, which is a French Research Infrastructure called RZA (Réseau des Zones

Ateliers, Bretagnolle et al., 2019). RZA grouped with OZCAR is the French contribution to the European Research Infrastructure eLTER (Long-Term Ecosystem in Europe, Mirtl et al., 2018). The authors specially thank the support from CNRS INEE and INSU, SNO KARST, OZCAR and Zone Atelier Pyrénées-Garonne (LTSER ZA PYGAR).

The analytical platforms, PAPC (F. Julien, V. Payre-Suc, D. Lambrigot, and W. Amblas) and SHIVA (I. Moussa and D. Dalger) at Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement, and the chemical lab service from the GET (C. Causserand and P. Besson) are thanked for their contribution to the analytical work during the more recent years. F. Ulloa-Cedamano's PhD was supported by a fellowship from the French Ministry of Higher Education, Research and Innovation. Special thanks are given to Thierry Camboulive, Virginie Payre-Suc, Corinne Pautot, Franck Granouillac, Betty Chaumet and Vanessa Dos-Santos for their help in the field samplings and/or lab works.

10. Supplementary Information

Supplementary Information A. Geochemical discrimination.

Supplementary Information B. Supplementary Material. The following materials are available in the section: **Figure B1**. Piper's ternary diagrams for major ion concentrations (in $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$) in water samples collected during the spatial sampling (B1 to B14 in September 2019, red dots) and monitored at the outlet of the Baget catchment (B1) for the period between 1994 to 2006 and 2016 to 2019 (grey surface). **Figure B2**. Schematic representation of the MEGA model (Amiotte Suchet, 1995; Amiotte Suchet and Probst, 1996; Probst et al. 1997): origin decomposition of the major elements resulting from the dissolution/weathering of minerals (all dissolved elements in moles). $(X)^{\text{litho}}$ mean concentration of X remaining after corrections for atmospheric and biogenic/anthropogenic inputs. The numbers surrounded by a blue circle indicate the order to follow when applying the MEGA model. **Figure B3**. Relationship between Na^+ and Cl^- concentrations in spring and streamwaters at the different sites (B1 to B14) during the spatial campaign of September 2019 (red dots) and the mean concentration at the outlet (B1) for the period between 1994 to 2006 and 2016 to 2019 (black dot). Samples lying on the 1:1 line or near are influenced by evapotranspiration processes. Samples showing relative enrichment in Na^+ are impacted by silicate weathering. Na-enriched sites are located mainly on black flysch lithology. Site B6 situated below the 1:1 line showed some Cl^- anthropogenic impacts. **Figure B4**. Relationship between the TDS contribution (in %) from the different weathering sources (squares, rounds and triangles) estimated using the $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4-\text{RSO}_4}$ mixing diagram and those obtained from the MEGA model for the different sampling sites (B1 to B14). **Table B1**. Simplified equations describing typical reactions of minerals weathering/dissolution/oxidation included in mass balance of MEGA model. The weathering of silicates and carbonates illustrates the "consumption" of CO_2 during weathering by carbonic acid,

as well as the contrasting role of strong acids such as H_2SO_4 , which may derive from the pyrite oxidation. **Table B2.** R_{sil} and R_{pyr} ratios calculated for small monolithologic catchments in France (Meybeck, 1986). **Table B3.** R_{sil} and R_{pyr} ratios calculated on the basis of the water chemistry for the sites (B1 to B14) sampled during the spatial campaign of September 2019. **Table B4.** Equations used to quantify the percentage of HCO_3^- removal by carbonate precipitation or CO_2 outgassing. **Table B5.** Runoff ($\text{mm}\cdot\text{yr}^{-1}$) and total CO_2 specific fluxes ($10^3 \text{ mol}\cdot\text{Km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) consumed by chemical weathering in carbonate hydrosystems. PCO is the percentage of carbonate outcrops regarding the whole basin. (n.d.) means no data. The Jura river basin were split in water samples draining catchment with a mean elevation under ($<800\text{m}$) and above 800 m ($>800\text{m}$). References: (1) Binet et al., 2020, (2) Probst, 1992, (3) Donnini et al., 2016, (4) Calmels et al., 2014, (5) Assaker, 2016, (6) Amiotte Suchet et al., 2003, (7) Liu and Zhao, 2000 and, (8) Amiotte Suchet et al., 2003.

Supplementary Information C. Isotopic constrain.

11. References

- ADES database Point d'eau BSS002MAYC (10734X0010/HY) BAGET. Available at: <https://ades.eaufrance.fr/Fiche/PtEau?Code=10734X0010/HY> [Accessed November 3, 2020].
- Alkattan M., Oelkers E. H., Dandurand J. L. and Schott J. (1998) An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80°C. *Chem Geol* 151, 199–214.
- Amiotte-Suchet P., Aubert D., Probst J. L., Gauthier-Lafaye F., Probst A., Andreux F. and Viville D. (1999) $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: The Strengbach case study (Vosges mountains, France). *Chem Geol* 159, 129–145.
- Amiotte Suchet P. (1995) Cycle du carbone, érosion chimique des continents et transferts vers les océans. *Sci Géologiques, Bull mémoires* 97, 3–156.
- Amiotte Suchet P. and Probst J.-L. (1993) Modelling of atmospheric CO_2 consumption by chemical weathering of rocks: Application to the Garonne, Congo and Amazon basins. *Chem Geol* 107, 205–210.
- Amiotte Suchet P. and Probst J.-L. (1996) Origines du carbone inorganique dissous dans les eaux de la Garonne. Variations saisonnières et interannuelles. *Sci Géologiques* 49, 101–126.
- Amiotte Suchet P., Probst J.-L. and Ludwig W. (2003) Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO_2 uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochem Cycles* 17, 1038.
- Amiotte Suchet P. and Probst J. L. (1995) Erosion chimique du bassin versant du Congo : variabilité spatio-temporelle des flux de CO_2 consommé par altération de la croute continentale. *Gd bassins fluviaux périalantiques Congo, Niger, Amaz*, 51–68.
- Aquilina L., Ladouche B. and Dörfliger N. (2006) Water storage and transfer in the epikarst of karstic systems during high flow periods. *J Hydrol* 327, 472–485.

- Assaker A. (2016) Hydrologie et Biogéochimie du Bassin Versant du Fleuve Ibrahim: Un Observatoire du Fonctionnement de la Zone Critique au Liban. University of Toulouse, Toulouse INP, France.
- Aucour A. M., Sheppard S. M. F., Guyomar O. and Wattelet J. (1999) Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhone river system. *Chem Geol* 159, 87–105.
- Bakalowicz M. (1979) Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification. University Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Bakalowicz M. (2012) Epikarst. *Encycl Caves*, 284–288.
- Berner E. K. and Berner R. A. (1987) *Global Water Cycle: Geochemistry and Environment.*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 07632, USA.
- Berner R. A. (1997) The Rise of Plants and Their Effect on Weathering and Atmospheric CO_2 . 276, 544–546.
- Berner R. A. and Kothavala Z. (2001) Geocarb III: A Revised Model of Atmospheric CO_2 over Phanerozoic Time. *Am J Sci* 301, 182–204.
- Berner R., Lasaga A. and Garrels R. (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am J Sci* 283, 641–683.
- Binet S., Probst J. L., Batiot C., Seidel J. L., Emblanch C., Peyraube N., Charlier J.-B., Bakalowicz M. and Probst A. (2020) Global warming and acid atmospheric deposition impacts on carbonate dissolution and CO_2 fluxes in French karst hydrosystems: Evidence from hydrochemical monitoring in recent decades. *Geochim Cosmochim Acta* 270, 184–200.
- Blum J. D., Gazis C. A., Jacobson A. D. and Page Chamberlain C. (1998) Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline Series. *Geology* 26, 411–414.
- Bluth G. J. S. and Kump L. R. (1994) Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochim Cosmochim Acta* 58, 2341–2359.
- Boano F., Harvey J. W., Marion A., Packman A. I., Revelli R., Ridolfi L. and Wörman A. (2014) Hyporheic flow and transport processes: Mechanisms, models, and biogeochemical implications. *Rev Geophys* 52, 603–679.
- Boeglin J. L. and Probst J. L. (1998) Physical and chemical weathering rates and CO_2 consumption in a tropical lateritic environment: the upper Niger Basin. USDA For Serv - Gen Tech Rep RMRS-GTR 148, 137–156.
- Bretagnolle V., Benoit M., Bonnefond M., Breton V., Church J. M., Gaba S., Gilbert D., Gillet F., Glatron S., Guerbois C., Lamouroux N., Lebouvier M., Mazé C., Mouchel J. M., Ouin A., Pays O., Piscart C., Ragueneau O., Servain S., Spiegelberger T. and Fritz H. (2019) Action-orientated research and framework: insights from the French longterm social-ecological research network. *Ecol Soc* 24.
- Brunet F., Dubois K., Veizer J., Nkoue Ndong G. R., Ndam Ngoupayou J. R., Boeglin J. L. and Probst J. L. (2009) Terrestrial and fluvial carbon fluxes in a tropical watershed: Nyong basin, Cameroon. *Chem Geol* 265, 563–572.
- Brunet F., Gaiero D., Probst J. L., Depetris P. J., Lafaye F. G. and Stille P. (2005) $\delta^{13}\text{C}$ tracing of dissolved

- inorganic carbon sources in patagonian rivers (Argentina). *Hydrol Process* 19, 3321–3344.
- Brunet F., Potot C., Probst A. and Probst J. L. (2011) Stable Carbon isotope evidence for nitrogenous fertilizer impact on carbonate weathering in a small agricultural watershed. *Rapid Commun Mass Spectrom* 25, 2682–2690.
- Busico G., Kazakis N., Cuoco E., Colombani N., Tedesco D., Voudouris K. and Mastrocicco M. (2020) A novel hybrid method of specific vulnerability to anthropogenic pollution using multivariate statistical and regression analyses. *Water Res* 171, 115386.
- Calmels D., Gaillardet J., Brenot A. and France-Lanord C. (2007) Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology* 35, 1003–1006.
- Calmels D., Gaillardet J. and François L. (2014) Sensitivity of carbonate weathering to soil CO₂ production by biological activity along a temperate climate transect. *Chem Geol* 390, 74–86.
- Cao J., Yuan D., Groves C., Huang F., Yang H. and Lu Q. (2012) Carbon Fluxes and Sinks: the Consumption of Atmospheric and Soil CO₂ by Carbonate Rock Dissolution. *Acta Geol Sin - English Ed* 86, 963–972.
- Cao Y., Xuan Y., Tang C., Guan S. and Peng Y. (2019) Temporary and net sinks of atmospheric CO₂ due to chemical weathering in subtropical catchment with mixing carbonate and silicate lithology. *Biogeosciences Discuss* 17, 1–38.
- Catalán N., Marcé R., Kothawala D. N. and Tranvik L. J. (2016) Organic carbon decomposition rates controlled by water retention time across inland waters. *Nat Geosci* 9, 501–504.
- Cerling T. E. (1984) The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth Planet Sci Lett* 71, 229–240.
- Cerling T. E., Solomon D. K., Quade J. and Bowman J. R. (1991) On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochim Cosmochim Acta* 55, 3403–3405.
- Chetelat B., Liu C. Q., Zhao Z. Q., Wang Q. L., Li S. L., Li J. and Wang B. L. (2008) Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering. *Geochim Cosmochim Acta* 72, 4254–4277.
- Choukroune P. (1970) Contribution à l'étude structurale de la zone nordpyrénéenne métamorphique: tectonique et métamorphisme des formations secondaires de la forêt de Boucheville (P.O.). *Bull BRGM sect 1, n° 4*, 46–63.
- Ciais P. (1995) Partitioning of ocean and land uptake of CO₂ as inferred by $\delta^{13}\text{C}$ measurements from the NOAA climate monitoring and diagnostics laboratory global air sampling network. *J Geophys Res* 100, 5051–5070.
- Clark I. and Fritz P. (1997) *Environmental isotopes in hydrogeology*, Boca Raton, FL : CRC Press/Lewis Publishers.
- Cloutier V., Lefebvre R., Therrien R. and Savard M. M. (2008) Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *J Hydrol* 353, 294–313.
- Curl R. L. (2012) Carbon Shifted But Not Sequestered. *Science* (80-) 335, 655–657.

- Dalai T. K., Krishnaswami S. and Sarin M. M. (2002) Major ion chemistry in the headwaters of the Yamuna river system: *Geochim Cosmochim Acta* 66, 3397–3416.
- Daoxian Y. (1997) Sensitivity of karst process to environmental change along the PEP II transect. *Quat Int* 37, 105–113.
- Das A., Krishnaswami S. and Bhattacharya S. K. (2005) Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: Sources of DIC and their magnitudes. *Earth Planet Sci Lett* 236, 419–429.
- Davidson G. R. (1995) The stable isotopic composition and measurement of carbon in soil CO₂. *Geochim Cosmochim Acta* 59, 2485–2489.
- Debroas E.-J. and Souquet P. (1972) Contribution à la connaissance du flysch ardoisier nord-pyrénéen : les “schistes métamorphiques” du synclinal de la Ballongue (Pyrénées centrales). *CR somm Acad Sci Paris II*, 2813–2816.
- Debroas E. (2009) Géologie du bassin versant du Baget (zone nord-pyrénéenne, Ariège, France) : nouvelles observations et conséquences. *Strata* 46, 1–93.
- Deines P. (1980) Chapter 9 - The Isotopic Composition of Reduced Organic Carbon. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (eds. P. Fritz and J. C. Fontes). Elsevier. pp. 329–406.
- Deines P., Langmuir D. and Harmon R. S. (1974) Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim Cosmochim Acta* 38, 1147–1164.
- Deirmendjian L. and Abril G. (2018) Carbon dioxide degassing at the groundwater-stream-atmosphere interface: isotopic equilibration and hydrological mass balance in a sandy watershed. *J Hydrol* 558, 129–143.
- Dever L., Durand R., Fontes J. C. and Vachier P. (1982) Géochimie et teneurs isotopiques des systèmes saisonniers de dissolution de la calcite dans un sol sur craie. *Geochim Cosmochim Acta* 46, 1947–1956.
- Ding H., Liu C. Q., Zhao Z. Q., Li S. L., Lang Y. C., Li X. D., Hu J. and Liu B. J. (2017) Geochemistry of the dissolved loads of the Liao River basin in northeast China under anthropogenic pressure: Chemical weathering and controlling factors. *J Asian Earth Sci* 138, 657–671.
- Doctor D. H., Kendall C., Sebestyen S. D., Shanley J. B., Ohte N. and Boyer E. W. (2008) Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon (DIC) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream. *Hydrol Process* 22, 2410–2423.
- Donnini M., Frondini F., Probst J.-L., Probst A., Cardellini C., Marchesini I. and Guzzetti F. (2016) Chemical weathering and consumption of atmospheric carbon dioxide in the Alpine region. *Glob Planet Change* 136, 65–81.
- Eiriksdottir E. S., Gislason S. R. and Oelkers E. H. (2011) Does runoff or temperature control chemical weathering rates? *Appl Geochemistry* 26, S346–S349.
- Etchanchu D. and Probst J. L. (1988) Evolution de la composition chimique des eaux de la Garonne entre 1971 et 1984. *Hydrol Sci J* 33, 243–256.
- Faure G. (1986) *Principles of Isotope Geology*. 2nd editio., John Wiley & Sons, Toronto.

- Francois L. M. and Walker J. C. G. (1992) Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate: constraints from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of seawater. *Am J Sci* 292, 81–135.
- Gaillardet J., Braud I., Hankard F., Anquetin S., Bour O., Dorfliger N., de Dreuzy J. R., Galle S., Galy C., Gogo S., Gourcy L., Habets F., Laggoun F., Longuevergne L., Le Borgne T., Naaïm-Bouvet F., Nord G., Simonneaux V., Six D., Tallec T., Valentin C., Abril G., Allemand P., Arènes A., Arfib B., Arnaud L., Arnaud N., Arnaud P., Audry S., Comte V. B., Batiot C., Battais A., Bellot H., Bernard E., Bertrand C., Bessière H., Binet S., Bodin J., Bodin X., Boithias L., Bouchez J., Boudevillain B., Moussa I. B., Branger F., Braun J. J., Brunet P., Caceres B., Calmels D., Cappelaere B., Celle-Jeanton H., Chabaux F., Chalikakis K., Champollion C., Copard Y., Cotel C., Davy P., Deline P., Delrieu G., Demarty J., Dessert C., Dumont M., Emblanch C., Ezzahar J., Estèves M., Favier V., Faucheux M., Filizola N., Flammarion P., Flourey P., Fovet O., Fournier M., Francez A. J., Gandois L., Gascuel C., Gayer E., Genthon C., Gérard M. F., Gilbert D., Gouttevin I., Grippa M., Gruau G., Jardani A., Jeanneau L., Join J. L., Jourde H., Karbou F., Labat D., Lagadeuc Y., Lajeunesse E., Lastennet R., Lavado W., Lawin E., Lebel T., Le Bouteiller C., Legout C., Lejeune Y., Le Meur E., Le Moigne N., Lions J., Lucas A., Malet J. P., Marais-Sicre C., Maréchal J. C., Marlin C., Martin P., Martins J., Martinez J. M., Massei N., Mauclerc A., Mazzilli N., Molénat J., Moreira-Turcq P., Mougïn E., Morin S., Ngoupayou J. N., Panthou G., Peugeot C., Picard G., Pierret M. C., Porel G., Probst A., Probst J. L., Rabatel A., Raclot D., Ravanel L., Rejiba F., René P., Ribolzi O., Riotte J., Rivière A., Robain H., Ruiz L., Sanchez-Perez J. M., Santini W., Sauvage S., Schoeneich P., Seidel J. L., Sekhar M., Sengtaheuanghoung O., Silvera N., Steinmann M., Soruco A., Tallec G., Thibert E., Lao D. V., Vincent C., Viville D., Wagnon P. and Zitouna R. (2018a) OZCAR: The French network of critical zone observatories. *Vadose Zo J* 17, 1–24.
- Gaillardet J., Calmels D., Romero-Mujalli G., Zakharova E. and Hartmann J. (2018b) Global climate control on carbonate weathering intensity. *Chem Geol*, 1–11.
- Gaillardet J., Dupre B., Louvat P. and Allegre C. J. (1999) Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem Geol* 159, 3–30.
- Galy A. and France-Lanord C. (1999) Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chem Geol* 159, 31–60.
- Gao Q., Tao Z., Huang X., Nan L., Yu K. and Wang Z. (2009) Chemical weathering and CO₂ consumption in the Xijiang River basin, South China. *Geomorphology* 106, 324–332.
- Garrels R. M. and MacKenzie F. T. (1972) A quantitative model for the sedimentary rock cycle. *Mar Chem* 1, 27–41.
- Gibbs R. J. (1972) Water chemistry of the Amazon River. *Geochim Cosmochim Acta* 36, 1061–1066.
- Gislason S. R., Oelkers E. H., Eiriksdottir E. S., Kardjilov M. I., Gisladottir G., Sigfusson B., Snorrason A., Elefsen S., Hardardottir J., Torssander P. and Oskarsson N. (2009) Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth Planet Sci Lett* 277, 213–222.
- Goudie A. S. and Viles H. A. (2012) Weathering and the global carbon cycle: Geomorphological perspectives. *Earth-Science Rev* 113, 59–71.
- Hagedorn B. and Cartwright I. (2009) Climatic and lithologic controls on the temporal and spatial variability of CO₂ consumption via chemical weathering: An example from the Australian

- Victorian Alps. *Chem Geol* 260, 234–253.
- Hamilton N. (2018) ggtern: An Extension to 'ggplot2', for the Creation of Ternary Diagrams. R Package Version 2.2.2. Available at: <https://cran.r-project.org/package=ggtern>.
- Hartmann J., Jansen N., Dürr H. H., Kempe S. and Köhler P. (2009) Global CO₂-consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Glob Planet Change* 69, 185–194.
- Hem J. D. (1986) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Third Edit., U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 2254.
- Hercod D. J., Brady P. V. and Gregory R. T. (1998) Catchment-scale coupling between pyrite oxidation and calcite weathering. *Chem Geol* 151, 259–276.
- Holser W. T. and Kaplan I. R. (1966) Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chem. Geol.* 1, 93–135.
- Hounslow A. W. (1995) *Water Quality Data: Analysis and interpretation.*, CRC Press.
- Huh Y., Tsoi M. Y., Zaitsev A. and Edmond J. M. (1998) The fluvial geochemistry of the rivers of eastern Siberia: I. Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton. *Geochim Cosmochim Acta* 62, 1657–1676.
- Jacobson A. D., Blum J. D., Chamberlain C. P., Craw D. and Koons P. O. (2003) Climatic and tectonic controls on chemical weathering in the New Zealand Southern Alps. *Geochim Cosmochim Acta* 67, 29–46.
- Jiang H., Liu W., Xu Z., Zhou X., Zheng Z., Zhao T., Zhou L., Zhang X., Xu Y. and Liu T. (2018) Chemical weathering of small catchments on the Southeastern Tibetan Plateau I: Water sources, solute sources and weathering rates. *Chem Geol* 500, 159–174.
- Jiang Y. (2012) Sources of sulfur in the Nandong underground river system, southwest China: A chemical and isotopic reconnaissance. *Appl Geochemistry* 27, 1463–1470.
- Jourde H., Massei N., Mazzilli N., Binet S., Batiot-Guilhe C., Labat D., Steinmann M., Bailly-Comte V., Seidel J. L., Arfib B., Charlier J. B., Guinot V., Jardani A., Fournier M., Aliouache M., Babic M., Bertrand C., Brunet P., Boyer J. F., Bricquet J. P., Camboulive T., Carrière S. D., Celle-Jeanton H., Chalikakis K., Chen N., Cholet C., Clauzon V., Dal Soglio L., Danquigny C., Défargue C., Denimal S., Emblanch C., Hernandez F., Gillon M., Gutierrez A., Hidalgo Sanchez L., Hery M., Houillon N., Johannet A., Jouves J., Jozja N., Ladouche B., Leonardi V., Lorette G., Loup C., Marchand P., de Montety V., Muller R., Ollivier C., Sivelle V., Lastennet R., Lecoq N., Maréchal J. C., Perotin L., Perrin J., Petre M. A., Peyraube N., Pistre S., Plagnes V., Probst A., Probst J.-L., Simler R., Stefani V., Valdes-Lao D., Viseur S. and Wang X. (2018) SNO KARST: A french network of observatories for the multidisciplinary study of critical zone processes in karst watersheds and aquifers. *Vadose Zo J* 17.
- Karim A. and Veizer J. (2000) Weathering processes in the Indus River Basin: Implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes. *Chem Geol* 170, 153–177.
- Khadka M. B., Martin J. B. and Jin J. (2014) Transport of dissolved carbon and CO₂ degassing from a

- river system in a mixed silicate and carbonate catchment. *J Hydrol* 513, 391–402.
- Lang Y. C., Liu C. Q., Li S. L., Zhao Z. Q. and Zhou Z. H. (2011) Tracing natural and anthropogenic sources of dissolved sulfate in a karst region by using major ion chemistry and stable sulfur isotopes. *Appl Geochemistry* 26, S202–S205.
- Lechuga-Crespo J. L., Ruiz-Romera E., Probst J. L., Unda-Calvo J., Cuervo-Fuentes Z. C. and Sánchez-Pérez J. M. (2020) Combining punctual and high frequency data for the spatiotemporal assessment of main geochemical processes and dissolved exports in an urban river catchment. *Sci Total Environ* 727, 138644. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138644>.
- Lenton T. M. and Britton C. (2006) Enhanced carbonate and silicate weathering accelerates recovery from fossil fuel CO₂ perturbations. *Global Biogeochem Cycles* 20, 1–12.
- Li S.-L., Liu C.-Q., Li J., Lang Y.-C., Ding H. and Li L. (2010) Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints. *Chem Geol* 277, 301–309.
- Li S. L., Calmels D., Han G., Gaillardet J. and Liu C. Q. (2008) Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{CDIC}$: Examples from Southwest China. *Earth Planet Sci Lett* 270, 189–199.
- Liu B., Liu C. Q., Zhang G., Zhao Z. Q., Li S. L., Hu J., Ding H., Lang Y. C. and Li X. D. (2013) Chemical weathering under mid- to cool temperate and monsoon-controlled climate: A study on water geochemistry of the Songhuajiang River system, northeast China. *Appl Geochemistry* 31, 265–278.
- Liu J. and Han G. (2020a) Effects of chemical weathering and CO₂ outgassing on $\delta^{13}\text{CDIC}$ signals in a karst watershed. *J Hydrol* 589, 125192.
- Liu J. and Han G. (2020b) Major ions and $\delta^{34}\text{SSO}_4$ in Jiulongjiang River water: Investigating the relationships between natural chemical weathering and human perturbations. *Sci Total Environ* 724, 138208.
- Liu Z., Macpherson G. L., Groves C., Martin J. B., Yuan D. and Zeng S. (2018) Large and active CO₂ uptake by coupled carbonate weathering. *Earth-Science Rev* 182, 42–49.
- Liu Z. and Zhao J. (2000) Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environ Geol* 39, 1053–1058.
- Lucas Y. (2001) The Role of Plants in Controlling Rates and Products of Weathering: Importance of Biological Pumping. *Annu Rev Earth Planet Sci* 29, 135–163.
- Mangin A. (1975) Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques (*Ann. Spéléo.*, 1974 29: 283-332; 1974 29: 495-601; 1975 30: 21-124). Université de Dijon, Dijon, France.
- Marx A., Dusek J., Jankovec J., Sanda M., Vogel T., van Geldern R., Hartmann J. and Barth J. A. C. (2017) A review of CO₂ and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective. *Rev Geophys* 55, 560–585.
- Meybeck M. (1986) Composition chimique des ruisseaux non pollués en France. Chemical composition of headwater streams in France. *Sci Géologiques* 39, 3–77.

- Meybeck M. (1987) Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Am J Sci* 287, 401–428.
- Meybeck M. (2003) *Global Occurrence of Major Elements in Rivers*. ed. K. T. HD Holland, Pergamon.
- Millot R., Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C. J. (2003) Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochim Cosmochim Acta* 67, 1305–1329.
- Mirtl M., T. Borer E., Djukic I., Forsius M., Haubold H., Hugo W., Jourdan J., Lindenmayer D., McDowell W. H., Muraoka H., Orenstein D. E., Pauw J. C., Peterseil J., Shibata H., Wohner C., Yu X. and Haase P. (2018) Genesis, goals and achievements of Long-Term Ecological Research at the global scale: A critical review of ILTER and future directions. *Sci Total Environ* 626, 1439–1462.
- Mook W. G. (2000) Volume I. Introduction, theory, methods, review. In *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle : Principles and Applications Technical Documents in Hydrology*, N° 39. UNESCO/ IAEA, Paris. pp. 1–170.
- Moon S., Huh Y., Qin J. and van Pho N. (2007) Chemical weathering in the Hong (Red) River basin: Rates of silicate weathering and their controlling factors. *Geochim Cosmochim Acta* 71, 1411–1430.
- Moquet J. S., Crave A., Viers J., Seyler P., Armijos E., Bourrel L., Chavarri E., Lagane C., Laraque A., Sven W., Casimiro L., Pombosa R., Noriega L., Vera A. and Guyot J. L. (2011) Chemical weathering and atmospheric / soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chem Geol* 287, 1–26.
- Moquet J. S., Guyot J. L., Crave A., Viers J., Filizola N., Martinez J. M., Oliveira T. C., Sánchez L. S. H., Lagane C., Casimiro W. S. L., Noriega L. and Pombosa R. (2016) Amazon River dissolved load: temporal dynamics and annual budget from the Andes to the ocean. *Environ Sci Pollut Res* 23, 11405–11429.
- Mora A., Baquero J. C., Alfonso J. A., Pisapia D. and Balza L. (2010) The Apure River: Geochemistry of major and selected trace elements in an Orinoco River tributary coming from the Andes, Venezuela. *Hydrol Process* 24, 3798–3810.
- Mortatti J. and Probst J.-L. (2003) Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: Seasonal and spatial variations. *Chem Geol* 197, 177–196.
- Négrel P., Allègre C. J., Dupré B. and Lewin E. (1993) Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river: The Congo Basin case. *Earth Planet Sci Lett* 120, 59–76.
- Parkhurst D. L. and Appelo C. A. J. (1999) *User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations.*, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- Pearson F. J. J. and Hanshaw B. B. (1970) Sources of Dissolved Carbonate Species in Groundwater and their Effects on Carbon-14 Dating., IAEA, International Atomic Energy Agency (IAEA).
- Peyraube N., Lastennet R., Denis A. and Malaurent P. (2013) Estimation of epikarst air PCO₂ using measurements of water $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, cave air PCO₂ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$. *Geochim Cosmochim Acta* 118,

1–17.

- Pierret M. C., Viville D., Dambrine E., Cotel S. and Probst A. (2019) Twenty-five year record of chemicals in open field precipitation and throughfall from a medium-altitude forest catchment (Strengbach - NE France): An obvious response to atmospheric pollution trends. *Atmos Environ* 202, 296–314.
- Piper A. (1944) A graphic procedure in geochemical interpretation of water analyses. *Trans Am Geophys Union* 25, 914–923.
- Plan L., Decker K., Faber R., Wagreich M. and Grasemann B. (2009) Karst morphology and groundwater vulnerability of high alpine karst plateaus. *Environ Geol* 58, 285–297.
- Plummer L. and Busenberg E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochim Cosmochim* 46, 1011–1040.
- Porcal P., Dillon P. J. and Molot L. A. (2015) Temperature dependence of photodegradation of dissolved organic matter to dissolved inorganic carbon and particulate organic carbon. *PLoS One* 10, 1–15.
- Probst A., Viville D., Fritz B., Ambroise B. and Dambrine E. (1992) Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition: The strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air, Soil Pollut* 62, 337–347.
- Probst J.-L. (1992) Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années. *Sci Géologiques Mémoire*, 94, 3–164.
- Probst J.-L., Ludwig W. and Amiotte Suchet P. (1997) Global modeling of CO₂ uptake by continental erosion and of carbon river transport to the oceans. *Sci Géologiques* 50, 131–156.
- Probst J.-L., Mortatti J. and Tardy Y. (1994) Carbon river fluxes and weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basins. *Appl Geochemistry* 9, 1–13.
- Qibo H., Xiaoqun Q., Qiyong Y., Pengyu L. and Jinsong Z. (2016) Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using $\delta^{13}\text{CDIC}$ and $\delta^{34}\text{S}$ in karst area, northern China. *Environ Earth Sci* 75, 1–10.
- Qin C., Li S. L., Yue F. J., Xu S. and Ding H. (2019) Spatiotemporal variations of dissolved inorganic carbon and controlling factors in a small karstic catchment, Southwestern China. *Earth Surf Process Landforms* 44, 2423–2436.
- Richey J. E., Melack J. M., Aufdenkampe A. K., Ballester V. M. and Hess L. L. (2002) Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. *Nature* 416, 617–620.
- Salomons W. and Mook W. G. (1986) Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone. In *Hand- book of Environmental Isotope Geochemistry, The Terrestrial Environment* (eds. P. Fritz and J. C. Fontes). Elsevier, Amsterdam. pp. 239–269.
- Schöpp W., Posch M., Mylona S. and Johansson M. (2003) Long-term development of acid deposition (1880–2030) in sensitive freshwater regions in Europe. *Hydrol Earth Syst Sci* 7, 436–446.
- Schulte P., van Geldern R., Freitag H., Karim A., Négrel P., Petelet-Giraud E., Probst A., Probst J.-L. L., Telmer K., Veizer J. and Barth J. A. C. (2011) Applications of stable water and carbon isotopes in

- watershed research: Weathering, carbon cycling, and water balances. *Earth-Science Rev* 109, 20–31.
- Singer P. C. and Stumm W. (1970) Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science* (80-) 167, 1121–1123.
- Spence J. and Telmer K. (2005) The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{CDIC}$, and $\delta^{34}\text{SSO}_4$ in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochim Cosmochim Acta* 69, 5441–5458.
- Stallard R. F. and Edmond J. M. (1983) Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *J Geophys Res Ocean* 88, 9671–9688.
- Stallard R. F. and Edmond J. M. (1987) Geochemistry of the Amazon 3. Weathering chemistry and limits to dissolved inputs. 92, 8293–8302.
- Stiff H. A. (1951) The Interpretation of Chemical Water Analysis by Means of Patterns. *J Pet Technol* 3, 15–3.
- Sun X., Mörth C. M., Humborg C. and Gustafsson B. (2017) Temporal and spatial variations of rock weathering and CO₂ consumption in the Baltic Sea catchment. *Chem Geol* 466, 57–69.
- Telmer K. and Veizer J. (1999) Carbon fluxes, pCO₂ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives. *Chem Geol* 159, 61–86.
- Tipper E. T., Bickle M. J., Galy A., West A. J., Pomiès C. and Chapman H. J. (2006) The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: Insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochim Cosmochim Acta* 70, 2737–2754.
- Turchyn A. V., Tipper E. T., Galy A., Lo J. K. and Bickle M. J. (2013) Isotope evidence for secondary sulfide precipitation along the Marsyandi River, Nepal, Himalayas. *Earth Planet Sci Lett* 374, 36–46.
- Ulloa-Cedamano, F., Probst, A., Dos-Santos, V., Camboulive, T., Granouillac, F., Probst, J.-L., 2021. Stream hydrochemical response to flood events in a multi-lithological karstic catchment from the Pyrenees Mountains (SW France). *Water* 13, 1818.
- Ulloa-Cedamano F., Probst J. L., Binet S., Camboulive T., Payre-Suc V., Pautot C., Bakalowicz M., Beranger S. and Probst A. (2020) A forty-year karstic critical zone survey (baget catchment, pyrenees-france): Lithologic and hydroclimatic controls on seasonal and inter- annual variations of stream water chemical composition, pCO₂, and carbonate equilibrium. *Water (Switzerland)* 12.
- Veizer J., Ala D., Karem A. and Bruckschen P. (1999) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater *Jan.* 40, 129–143.
- Viers J., Oliva P., Dandurand J., Dupre B. and Gaillardet J. (2014) Chemical Weathering Rates , CO₂ Consumption , and Control Parameters Deduced from the Chemical Composition of Rivers. Pergamon, Oxford 5, 1–25.
- Voudouris K. S., Lambrakis N. J., Papatheothorou G. and Daskalaki P. (1997) An application of factor analysis for the study of the hydrogeological conditions in Plio-Pleistocene aquifers of NW Achaia (NW Peloponnesus, Greece). *Math Geol* 29, 43–59.

- Wang W. F., Li S. L., Zhong J., Maberly S. C., Li C., Wang F. S., Xiao H. Y. and Liu C. Q. (2020) Climatic and anthropogenic regulation of carbon transport and transformation in a karst river-reservoir system. *Sci Total Environ* 707, 135628.
- Wang W., Li S. L., Zhong J., Li C., Yi Y., Chen S. and Ren Y. (2019) Understanding transport and transformation of dissolved inorganic carbon (DIC) in the reservoir system using $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and water chemistry. *J Hydrol* 574, 193–201.
- White A. F. and Blum A. E. (1995) Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Water-rock Interact Proc Symp Vladivostok, 1995* 59, 57–60.
- Xu Z. and Liu C. Q. (2007) Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China. *Chem Geol* 239, 83–95.
- Zeng S., Liu Z., Goldscheider N., Frank S., Goepfert N., Kaufmann G., Zeng C., Zeng Q. and Sun H. (2020) Comparisons on the effects of temperature, runoff, and land-cover on carbonate weathering in different karst catchments: insights into the future global carbon cycle. *Hydrogeol J*.
- Zhang J., Huang W. W., Létolle R. and Jusserand C. (1995) Major element chemistry of the Huanghe (Yellow River), China - weathering processes and chemical fluxes. *J Hydrol* 168, 173–203.
- Zhao R., Liu Z., Huang H. and Dong L. (2019) Difference in the relationship between soil - CO_2 concentration and the karst - related carbon cycle under different land use types in southwest China. *Carbonates and Evaporites*.
- Zhong, J., Li, S.L., Tao, F., Yue, F., Liu, C.Q., 2017. Sensitivity of chemical weathering and dissolved carbon dynamics to hydrological conditions in a typical karst river. *Sci. Rep.* 7, 1–9.

Supplementary Information A.

Geochemical discrimination

F. ULLOA-CEDAMANOS, A. PROBST, I. MOUSSA and J.-L. PROBST: CHEMICAL WEATHERING AND CO₂ CONSUMPTION IN A MULTI-LITHOLOGICAL KARSTIC CRITICAL ZONE: LONG TERM HYDROCHEMICAL TRENDS AND ISOTOPIC SURVEY

1. Atmospheric input correction

The decomposition of the different end-member contributions begins with the atmospheric inputs. Then, the chemical composition of the streamwaters must be first corrected from the atmospheric inputs. In BC streamwaters, chlorides coming from anthropic or mineralogical origins (Debroas, 2009) are negligible. Then, one can consider that the chlorides measured in the streamwaters originate from the atmospheric depositions. The first step involves the calculation of the annual chloride concentration coming from the atmosphere (\bar{Cl}_{atm}) using the annual concentration of chlorides in the river (\bar{Cl}_{river}), the annual discharge (\bar{Q}) and the annual rainfall (\bar{P}), as shown in Eq. A1.

$$\bar{Cl}_{atm} (\mu eq \cdot L^{-1}) = \bar{Cl}_{river} \times \bar{Q} / \bar{P} \quad (A1)$$

Thereafter, the annual ionic ratio (eq.eq⁻¹) from the atmospheric deposition ($(\bar{X}_i / \bar{Cl})_{atm}$) were calculated for each ion i using the annual \bar{Cl}_{atm} calculated from Eq. A1 and the diagrams of ionic ratio evolution in atmospheric precipitation in France (Meybeck, 1986). Thus, the instantaneous concentrations of the different ions ($X_{i atm}$) (except for bicarbonates) derived from the rainwater were calculated, adjusting the ionic ratio for each year (Eq. A2).

$$X_{i atm} (\mu eq \cdot L^{-1}) = Cl_{river} \times (\bar{X}_i / \bar{Cl})_{atm} \quad (A2)$$

Besides, bicarbonate concentration in the rainwater was calculated by the difference between cations ($\Sigma^+ = Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+$) and anions ($\Sigma^- = Cl^- + SO_4^{2-}$). Nitrates were globally considered negligible into the rainwater due to the absence of any agricultural activity in or near to the catchment.

2. Biogenic/anthropogenic input correction

To quantify chemical weathering contributions to river chemistry, anthropogenic pollution and biogenic sources of ions must also be considered. However, BC is far removed from any major anthropogenic activity. Indeed, this mountainous catchment is considered as pristine. Thus, we are confident that pollution sources do not significantly influence the major element budgets. Nonetheless, all nitrates measured in stream waters were considered as resulting mainly from the oxidation of soil organic matter and from the leaching of the fir-beech forest.

Concerning the low water flow spatial sampling, the results showed unusual chloride concentrations in streamwaters not observed at the outlet and not only related to straightforward atmospheric input. In order to understand this increase, we explore the relation between Cl⁻ and Na⁺ (Appendix B Figure B3). This diagram showed that the only site clearly located under the 1:1 line was B6. Note that the site B6 is located south (1 km) of the small village of Balagué. Then, the hypothesis of a 100% atmospheric origin of chloride, which works for the whole basin, was modified for the site B6. Therefore, in B6, we considered that only 28 μmol·L⁻¹ of chlorides (Table 1) had an atmospheric

origin, with the remaining Cl^- originating from anthropogenic sources due to the absence of Na-Cl evaporites in BC.

3. Rock Types Contributing to weathering products using MEGA model

After correction for atmospheric inputs, based on the lithology and the weathering/dissolution reactions, the flux of major dissolved elements at the outlet of a catchment can be used to determine the chemical weathering processes and rates of bedrocks within the basin (Spence and Telmer, 2005).

The mass balance calculations used are based on the MEGA hydrogeochemical model (Appendix B Figure B2; Amiotte Suchet, 1995; Amiotte Suchet and Probst, 1996; Probst et al., 1997). This modelling approach allows to reconstitute the mineralogical origin of the major elements coming from chemical dissolution/weathering of minerals, and to distinguish the bicarbonate origin from carbonate minerals or atmospheric/soil CO_2 . This model is based on five hypotheses (Amiotte Suchet and Probst, 1996) summarized in terms of equations in Appendix B Table B1.

Simplified reactions and generalized minerals (Garrels and Mackenzie, 1971) can be used to explain each hypothesis as well as to describe the relationship between chemical weathering and biogenic CO_2 :

(1) the chloride ions come from the atmospheric inputs and/or from the dissolution of evaporites such as halite or sylvite;

(2) the production of sulphate ions comes from the oxidation of sulfide minerals such as pyrite (FeS_2), which is the most common sulfide mineral (e.g., Holland, 1978) and/or from the gypsum dissolution;

(3) the sodium and potassium ions are provided by the hydrolysis of sodium and/or potassium silicate minerals, such as the albite and microcline, respectively;

(4) the calcium and magnesium ions can be supplied by (i) Ca and Mg silicates such as anorthite or chlorite, (ii) carbonate minerals such as calcite or dolomite and (iii) gypsum and epsomite dissolution.

The weathering of carbonate and silicate minerals is mainly due to carbonic acid (formed by the dissolution of biogenic CO_2 in water) which is most abundant in soils than in the atmosphere (around two orders of magnitude higher; Cerling et al., 1991). Thus, following the equations of chemical reactions (Appendix B Table B1 Eq. B5-B10), atmospheric/soil CO_2 will be converted into bicarbonate (HCO_3^-). Additionally, pyrite oxidation also produces sulfuric acid (H_2SO_4), which can also contribute to weathering of minerals.

Lastly, the balance of atmospheric/soil CO_2 consumption by chemical weathering of rocks can be estimated either directly (Eq. A5) or indirectly (Eq. A6-A8) (see also Appendix B Figure B2, square 7).

$$CO_{2total} (mol \cdot L^{-1}) = HCO_3^- total - (Ca^{2+} + Mg^{2+})_{carb}, \quad (A5)$$

$$CO_{2total} (mol \cdot L^{-1}) = CO_{2sil} + CO_{2carb}, \quad (A6)$$

$$CO_{2sil} (mol \cdot L^{-1}) = 2(Ca^{2+} + Mg^{2+})_{sil} + (Na^+ + K^+)_{sil}, \quad (A7)$$

$$CO_{2carb} (mol \cdot L^{-1}) = (Ca^{2+} + Mg^{2+})_{carb} - 2(SO_4^{2-})_{pyr}, \quad (A8)$$

Determination of R_{sil} and R_{pyr} ratios

The constant molar ratio R_{sil} (Eq. A9) of the water draining silicate rocks is used to calculate the amounts of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions originating from the hydrolysis of the Ca and Mg silicate minerals. Similarly, the molar constant ratio R_{pyr} (Eq. A10) allows to estimate the amount of sulphate ions originating from the oxidation of sulfides in the silicate rocks:

$$R_{sil} (mol \cdot mol^{-1}) = [(Na^+ + K^+) / (Ca^{2+} + Mg^{2+})]_{silicates}, \quad (A9)$$

$$R_{pyr} (mol \cdot mol^{-1}) = [(SO_4^{2-}) / (Na^+ + K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+})]_{silicates}, \quad (A10)$$

R_{sil} and R_{pyr} ratios can be estimated directly from the chemical composition of the waters draining each main silicate formations in the catchment or indirectly, using the database of major elements draining small monolithologic catchments in France (Meybeck, 1986).

Based on the data of Meybeck (1986), on the lithological map of BC (Figure 1) and on our spatial sampling results (Table 1), the ratios, R_{sil} and R_{pyr} , were calculated for the whole catchment and for each sampling site (B1 to B14) by weighting the ratios of each lithological formation by their corresponding drainage area (Appendix Table B2). For the outlet of BC (B1), the values are the same (0.1) for R_{sil} and R_{pyr} .

4. References

- Amiotte Suchet P. (1995) Cycle du carbone, érosion chimique des continents et transferts vers les océans. *Sci Géologiques*, Bull mémoires 97, 3–156.
- Amiotte Suchet P. and Probst J.-L. (1996) Origines du carbone inorganique dissous dans les eaux de la Garonne. Variations saisonnières et interannuelles. *Sci Géologiques* 49, 101–126.
- Cerling T. E., Solomon D. K., Quade J. and Bowman J. R. (1991) On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochim Cosmochim Acta* 55, 3403–3405.
- Debroas E. (2009) Géologie du bassin versant du Baget (zone nord-pyrénéenne, Ariège, France) : nouvelles observations et conséquences. *Strata* 46, 1–93.
- Garrels R. M. and Mackenzie F. T. (1971) *Evolution of Sedimentary Rocks.*, Norton, New York, N.Y.
- Holland H. D. (1978) *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans.*, Wiley, New York, N.Y.
- Meybeck M. (1986) Composition chimique des ruisseaux non pollués en France. Chemical composition of headwater streams in France. *Sci Géologiques* 39, 3–77.

- Probst J.-L., Ludwig W. and Amiotte Suchet P. (1997) Global modeling of CO₂ uptake by continental erosion and of carbon river transport to the oceans. *Sci Géologiques* 50, 131–156.
- Spence J. and Telmer K. (2005) The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{CDIC}$, and $\delta^{34}\text{SSO}_4$ in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochim Cosmochim Acta* 69, 5441–5458.

Supplementary Information B.

Supplementary Material

F. ULLOA-CEDAMANOS, A. PROBST, I. MOUSSA and J.-L. PROBST: CHEMICAL WEATHERING AND CO₂ CONSUMPTION IN A MULTI-LITHOLOGICAL KARSTIC CRITICAL ZONE: LONG TERM HYDROCHEMICAL TRENDS AND ISOTOPIC SURVEY

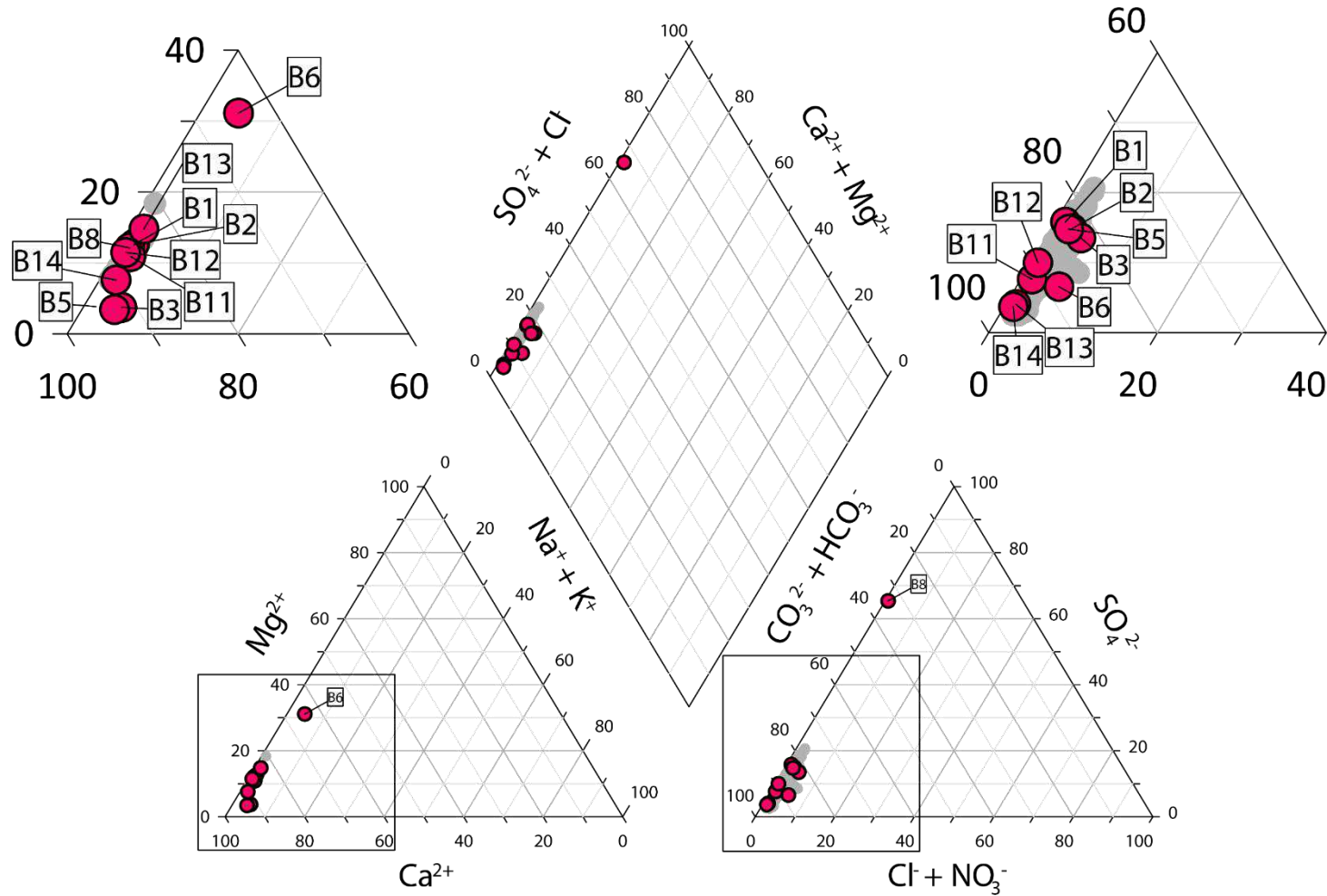


Figure B1. Piper's ternary diagrams for major ion concentrations (in meq.L⁻¹) in water samples collected during the spatial sampling (B1 to B14 in September 2019, red dots) and monitored at the outlet of the Baget catchment (B1) for the period between 1994 to 2006 and 2016 to 2019 (grey surface).

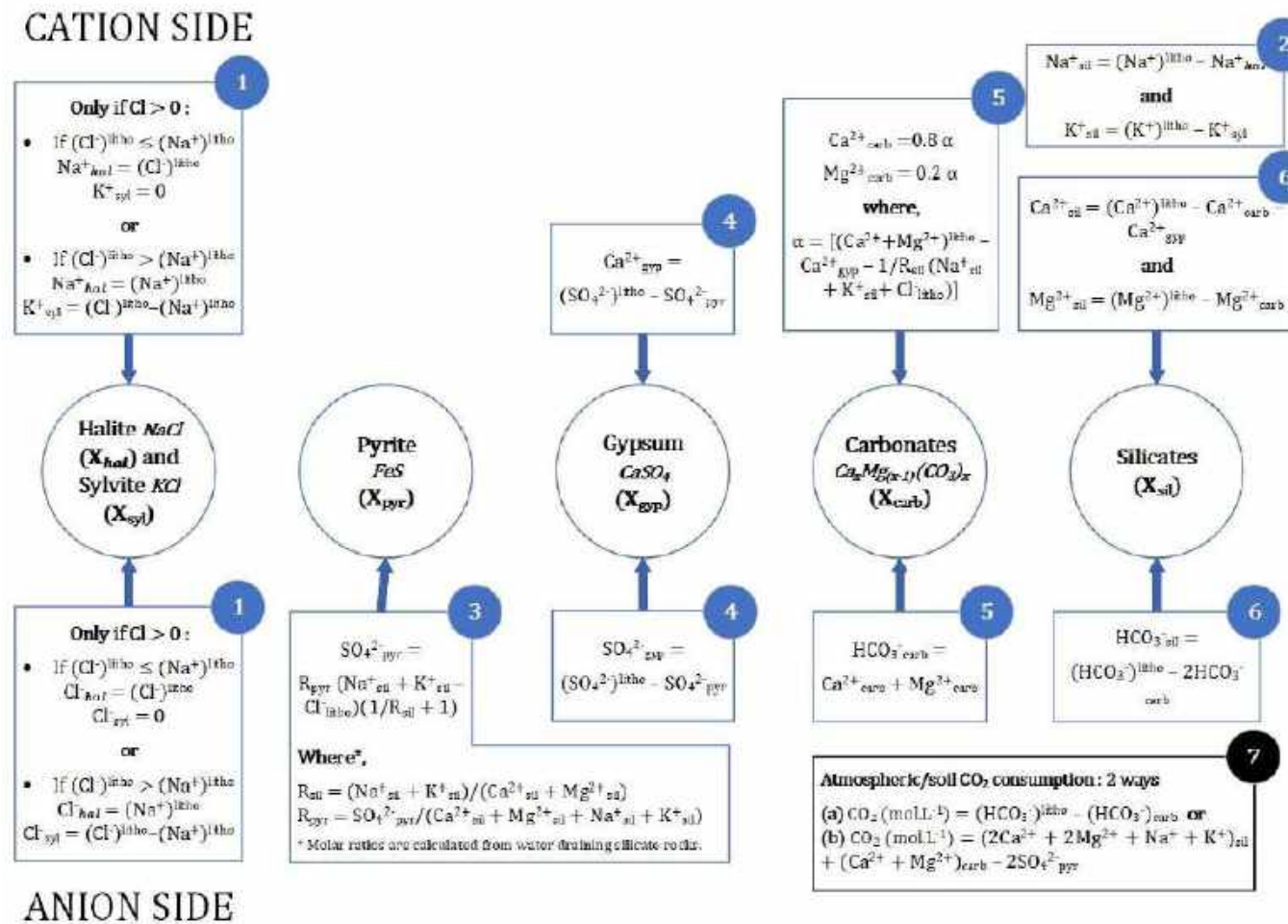


Figure B2. Schematic representation of the MEGA model (Amiotte Suchet, 1995; Amiotte Suchet and Probst, 1996; Probst et al. 1997): origin decomposition of the major elements resulting from the dissolution/weathering of minerals (all dissolved elements in moles). $(X)^{litho}$ mean concentration of X remaining after corrections for atmospheric and biogenic/anthropogenic inputs. The numbers surrounded by a blue circle indicate the order to follow when applying the MEGA model.

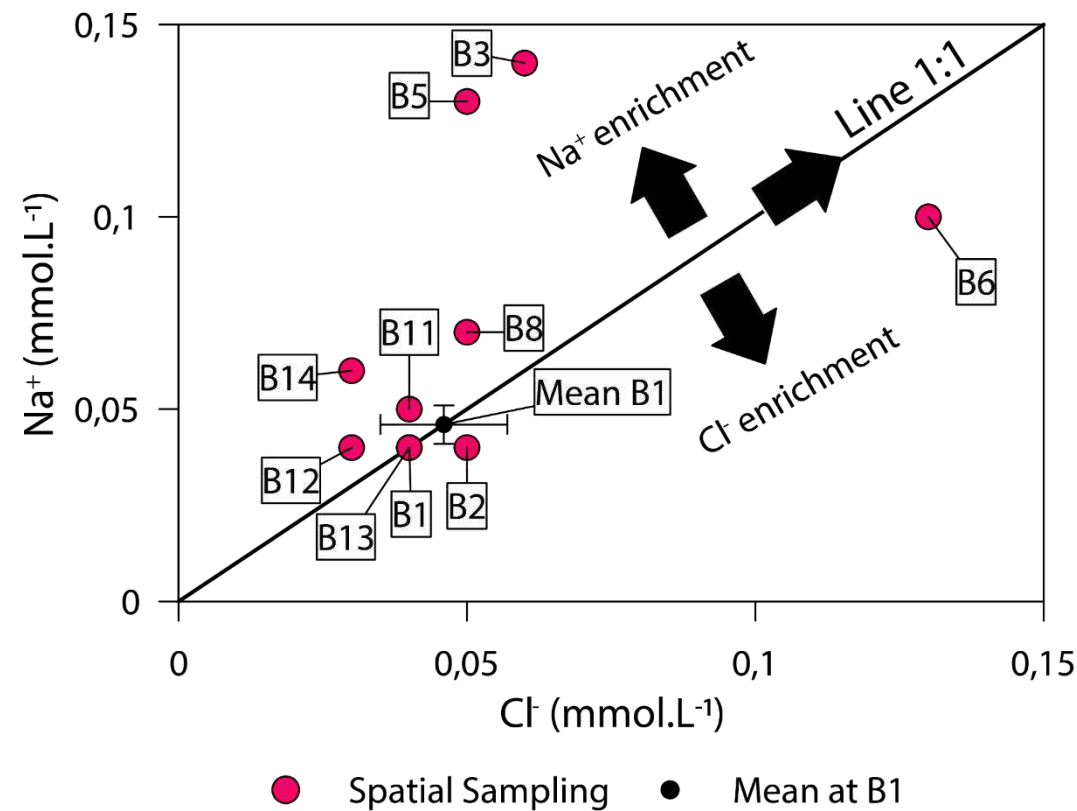


Figure B3. Relationship between Na^+ and Cl^- concentrations in spring and streamwaters at the different sites (B1 to B14) during the spatial campaign of September 2019 (red dots) and the mean concentration at the outlet (B1) for the period between 1994 to 2006 and 2016 to 2019 (black dot). Samples lying on the 1:1 line or near are influenced by evapotranspiration processes. Samples showing relative enrichment in Na^+ are impacted by silicate weathering. Na-enriched sites are located mainly on black flysch lithology. Site B6 situated below the 1:1 line showed some Cl^- anthropogenic impacts.

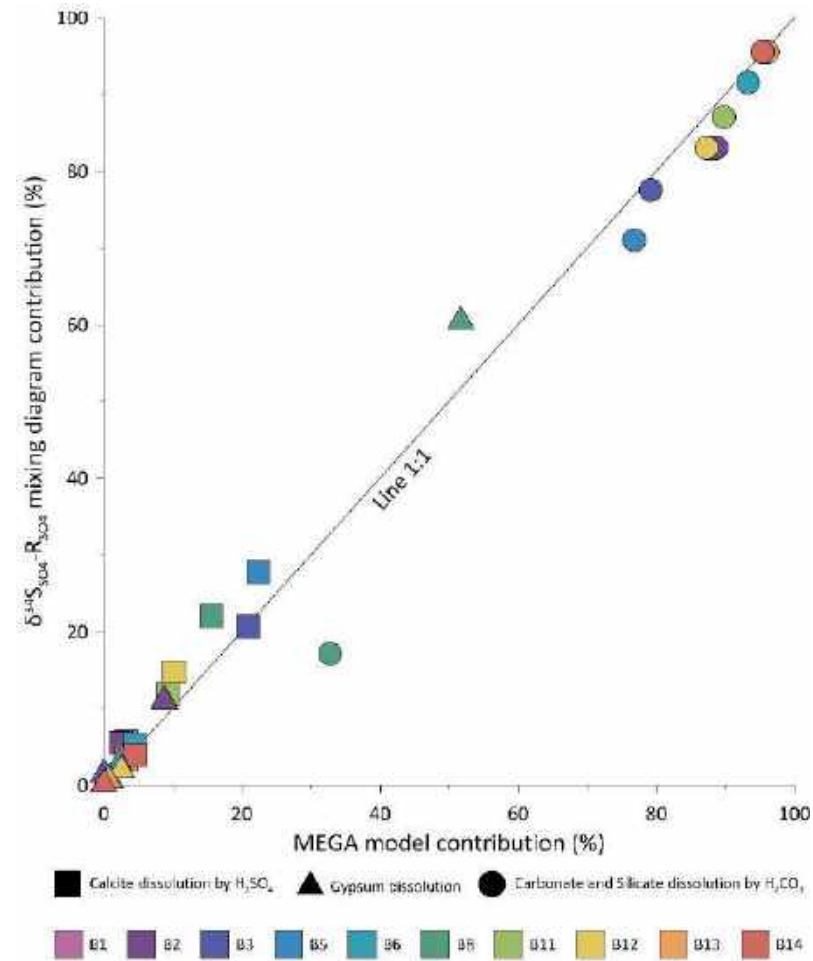


Figure B4. Relationship between the TDS contribution (in %) from the different weathering sources (squares, rounds and triangles) estimated using the $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}\text{-R}_{\text{SO}_4}$ mixing diagram and those obtained from the MEGA model for the different sampling sites (B1 to B14).

Table B1. Simplified equations describing typical reactions of minerals weathering/dissolution/ oxidation included in mass balance of MEGA model. The weathering of silicates and carbonates illustrates the “consumption” of CO₂ during weathering by carbonic acid, as well as the contrasting role of strong acids such as H₂SO₄, which may derive from the pyrite oxidation.

Reactions of mineral weathering/dissolution/oxidation	Eq.
$NaCl_{(s)}(\text{Halite}) + H_2O_{(l)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$,	(B26)
$KCl_{(s)}(\text{Sylvite}) + H_2O_{(l)} \rightarrow K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$,	(B27)
$FeS_{2(s)}(\text{Pyrite}) + 15/4 O_{2(g)} + 7/2 H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 2SO_{4(aq)}^{2-} + 4H^+_{(aq)}$,	(B28)
$CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)}(\text{Gypsum}) \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + SO_{4(aq)}^{2-} + 2H_2O_{(l)}$,	(B29)
$2NaAlSi_3O_8_{(s)}(\text{Albite}) + 2CO_{2(g)} + 11H_2O_{(l)} \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4(\text{kaolinite}) + 2Na^+_{(aq)} + 2HCO_3^-_{(aq)} + 4H_4SiO_4_{(aq)}$,	(B30)
$2KAlSi_3O_8_{(s)}(\text{orthoclase}) + 2CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \rightarrow Al_2Si_4O_{10}(OH)_2(\text{montmorillonite}) + 2K^+_{(aq)} + 2HCO_3^-_{(aq)} + 2H_4SiO_4_{(aq)}$,	(B31)
$CaAl_2Si_2O_8_{(s)}(\text{anorthite}) + 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4(\text{kaolinite}) + Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^-_{(aq)}$,	(B32)
$Mg_2SiO_4_{(s)}(\text{olivine}) + 4CO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)} \rightarrow 2Mg^{2+}_{(aq)} + 4HCO_3^-_{(aq)} + H_4SiO_4_{(aq)}$,	(B33)
$CaCO_3_{(s)}(\text{calcite}) + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^-_{(aq)}$,	(B34)
$CaMg(CO_3)_2_{(s)}(\text{dolomite}) + 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + Mg^{2+}_{(aq)} + 4HCO_3^-_{(aq)}$,	(B35)
$Ca_{2-x}Mg_x(CO_3)_2_{(s)}(\text{magnesian calcite}) + H_2SO_4 \rightarrow (2-x)Ca^{2+}_{(aq)} + xMg^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^-_{(aq)} + SO_{4(aq)}^{2-}$,	(B36)
$Ca_{2-x}Mg_x(SiO_3)_2_{(s)}(\text{Ca - Mg silicate}) + 2H_2SO_4 + 2H_2O_{(l)} \rightarrow (2-x)Ca^{2+}_{(aq)} + xMg^{2+}_{(aq)} + 2SO_{4(aq)}^{2-} + 2H_4SiO_4_{(aq)}$,	(B37)

Table B2. R_{sil} and R_{pyr} ratios calculated for small monolithologic catchments in France. Calculated from the data of Meybeck (1986).

Lithology	R_{sil}	R_{pyr}
Schists	0.23	0.21
Flysches	0.02	0.04
Marls	0.02	0.06
Limestones	0.03	0.02
Dolomitic limestones	0.04	0.02
Dolomites	0.08	0.00
Gypsum clays	0.83	0.01
Marbles	0.12	0.05

Table B3. R_{sil} and R_{pyr} ratios calculated on the basis of the water chemistry for the sites (B1 to B14) sampled during the spatial campaign of September 2019.

Site	R_{sil}	R_{pyr}
B1	0.1	0.1
B2	0.1	0.1
B3	0.1	0.2
B5	0.1	0.2
B6	0.2	0.1
B8	0.1	0.4
B11	0.1	0.2
B12	0.1	0.4
B13	0.1	0.1
B14	0.1	0.2

Table B4. Equations used to quantify the percentage of HCO_3^- removal by carbonate precipitation or CO_2 outgassing.

Calcite precipitation	Eq.
$(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{MEGA}} * \text{HCO}_3^- = (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{precip}} * \alpha * \text{HCO}_3^- + (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{measured}} * (1 - \alpha) * \text{HCO}_3^-$	(B38) ^(a)
$(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{precip}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{MEGA}} + 1.5 \text{ ‰}$	(B39) ^(b)
$(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{measured}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{MEGA}} - \frac{1.5 \alpha}{(1 - \alpha)}$	(B40) ^(c)
CO_2 outgassing	
$(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{MEGA}} * \text{HCO}_3^- = (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{outgassing}} * \alpha * \text{HCO}_3^- + (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{measured}} * (1 - \alpha) * \text{HCO}_3^-$	(B41) ^(a)
$(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{outgassing}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{MEGA}} - 8.0 \text{ ‰}$	(B42) ^(d)
$(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{measured}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})_{\text{MEGA}} + \frac{1.5 \alpha}{(1 - \alpha)}$	(B43) ^(c)

^(a) According to the pH range in BC streamwaters, HCO_3^- was the dominant species of DIC, and therefore $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ was rather similar to $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$.

^(b) Theoretically, the $\delta^{13}\text{C}$ of calcite precipitated should differ from the dissolved carbonate (between +2.3 and +2.9‰). Nevertheless, the observed differences in-situ are much smaller (Dandurand et al., 1982). Zeebe and Wolf-Gladrow (2001) propose that the isotopic value of precipitating carbonate should be 1.5‰ higher. This fractionation, which ranges between 0.35 and 3.37‰ at a temperature of 25°C, depends on the kinetics of precipitation (Turner, 1982).

^(c) The value “ $\alpha * 100$ ” is the percentage of HCO_3^- removal by carbonate precipitation or CO_2 outgassing.

^(d) Exchange of CO_2 between the atmosphere and water in a carbonate river fractionates the C isotopes by near 1.3–1.4‰ (Zavadlav et al., 2013) using the equilibrium equation from Vogel et al. (1970). However, quick CO_2 exchange can result in kinetic isotope fractionation in which the dehydration of HCO_3^- leads to ^{13}C -enrichment of 1‰ (at pH ~ 2; Zhang et al. 1995) or 14.7 ‰ in open system conditions at 24 °C (pH ~ 8.2; Marlier and O’Leary 1984). Several authors reported this fractionation as 8‰ (Mook et al., 1974; Zhang et al., 1995; Szaran, 1997).

Table B5. Runoff ($\text{mm}\cdot\text{yr}^{-1}$) and total CO_2 specific fluxes ($10^3 \text{ mol}\cdot\text{Km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) consumed by chemical weathering in carbonate hydrosystems. PCO is the percentage of carbonate outcrops regarding the whole basin. (n.d.) means no data. The Jura river basin were split in water samples draining catchment with a mean elevation under (<800m) and above 800 m (>800m). References: (1) Binet et al., 2020, (2) Probst, 1992, (3) Donnini et al., 2016, (4) Calmels et al., 2014, (5) Assaker, 2016, (6) Amiotte Suchet et al., 2003, (7) Liu and Zhao, 2000 and, (8) Amiotte Suchet et al., 2003.

N°	Basin/Area Name	Group/Region Name	Runoff ($\text{mm}\cdot\text{yr}^{-1}$)	PCO (%)	CO_2 flux ($10^3 \text{ moles}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$)	References
1	Baget	French karst hydrosystems	1135 ^(a)	66	1595 ± 356	(1)
2	Farfal		1023 ^(a)	(n.d.)	1300 ± 1200	
3	Fontaine de Vaucluse		507	(n.d.)	580 ± 820	
4	Lez		558	(n.d.)	720 ± 570	
5	France		604	(n.d.)	1530 ± 900	
6	France		673	(n.d.)	1014 ± 300	
7	Garonne upstream	Upstream Garonne river	686	(n.d.)	610	(2)
8	Adda	Alpine river basins	742	90	522	(3)
9	Reuss		593	85	569	
10	Rhône		703	85	576	
11	Roia		317	90	612	
12	Tagliamento		280	90	639	
13	Aare		669	86	779	
14	Brenta		881	80	863	
15	Isonzo		822	85	908	
16	Lech		686	90	1020	
17	Isère		1064	95	1230	
18	Livenza		1359	80	2250	
19	Mean Alpine river basins		484	48	503 ± 100	
20	Cusançin	Jura river basins (<800m)	671	(n.d.)	1665 ± 83 ^(b)	(4)
21	Romaine		603	(n.d.)	1753 ^(b)	
22	Reverotte		839	(n.d.)	1826 ± 103 ^(b)	
23	Dessoubre		839	(n.d.)	1868 ± 76 ^(b)	
24	Sce Bleue		809	(n.d.)	2071 ± 202 ^(b)	
25	Dard		985	(n.d.)	2259 ± 9 ^(b)	

Table B5 (Continued)

N°	Basin Name	Group Name	Runoff (mm·yr ⁻¹)	PCO (%)	CO ₂ flux (10 ³ moles·km ⁻² ·yr ⁻¹)	References	
26	Planches	Jura river basins (<800m)	978	(n.d.)	2330 ± 108 ^(b)	(4)	
27	Seille		985	(n.d.)	2363 ^(b)		
28	Bief Sarazin		1207	(n.d.)	2721 ^(b)		
29	Lison		1207	(n.d.)	2942 ± 303 ^(b)		
30	Hérisson	Jura river basins (>800m)	1302	(n.d.)	2085 ± 284 ^(b)		
31	Valsérine		1419	(n.d.)	2561 ^(b)		
32	Flumen		1492	(n.d.)	2663 ± 252 ^(b)		
33	Tacon		1492	(n.d.)	2671 ± 82 ^(b)		
34	Abîme		1409	(n.d.)	2934 ^(b)		
35	Doubs@spring		1871	(n.d.)	3439 ± 189 ^(b)		
36	Ain	1451	(n.d.)	3508 ± 126 ^(b)			
37	Ibrahim	Ibrahim river	1305	87	2230		(5)
38	Si-Kiang	Chinese river basins	952	82	1135		(6)
39	Northern Chinese karst hydrosystems		83	100	166		(7)
40	Southern Chinese karst hydrosystems		368	100	711		
41	World Carbonate Rock	World Carbonate Rock	302	100	478	(8)	

^(a) Binet et al. (2020) considered the runoff for the period between 1979 and 2005 meanwhile this study considered the period from 1979 to 2006 and from 2017 to 2019.

^(b) The CO₂ flux was calculated by multiplying half of the bicarbonate concentration (Appendix B Table B1, Eq. B9) by the runoff since, according to the author, the springs are relatively pristine and the contribution of silicates is practically insignificant. Standard deviation was calculated for sites sampled at least twice.

Supplementary Information C. Isotopic constraint

*F. ULLOA-CEDAMANOS, A. PROBST, I. MOUSSA and J.-L. PROBST: CHEMICAL
WEATHERING AND CO₂ CONSUMPTION IN A MULTI-LITHOLOGICAL KARSTIC
CRITICAL ZONE: LONG TERM HYDROCHEMICAL TRENDS AND ISOTOPIC
SURVEY*

The $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ isotopic signature allowed to determine the relative contribution of sulfates from sulfide oxidation and from evaporite dissolution. For that purpose, the isotopic composition of non-atmospheric sulfate ($\delta^{34}\text{S}^{\text{litho}}$) was firstly estimated using the Eq. 3 below:

$$\delta^{34}\text{S}^{\text{litho}} = \left(\delta^{34}\text{S}^{\text{river}} [\text{SO}_4]^{\text{river}} - \delta^{34}\text{S}^{\text{atm}} [\text{SO}_4]^{\text{atm}} \right) / [\text{SO}_4]^{\text{litho}} \quad (\text{C1})$$

$\delta^{34}\text{S}^{\text{river}}$ and $[\text{SO}_4]^{\text{river}}$ correspond to the $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ isotopic signature and to the molar concentration of SO_4^{2-} measured in the river waters (exponent "river"), respectively, while $\delta^{34}\text{S}^{\text{atm}}$ and $[\text{SO}_4]^{\text{atm}}$ represent the $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ isotopic signature and the SO_4^{2-} concentration of the atmospheric contribution (exponent "atm", $[\text{SO}_4]^{\text{atm}}$ to the total riverine SO_4^{2-} , respectively, calculated from Appendix A Eq. A2).

Since the $\delta^{34}\text{S}^{\text{atm}}$ has not been measured in BC, it was estimated to be 5‰_{CDT}, based on several studies in the Pyrenees mountains (7.2‰_{CDT}, Puig et al., 2008), in the Vosges mountains (between 5.2‰_{CDT} and 1.8‰_{CDT}, from Probst A. and Fritz B., 1994 in Ulloa-Cedamano et al., 2020), in Czech catchments (5.9‰_{CDT}, Dambrine et al., 2000) and in North America (between 3‰_{CDT} and 6‰_{CDT}, Barrie et al., 1992; Wadleigh et al., 1996; Bao and Reheis, 2003). Moreover, Krouse and Mayer (2000) suggested typical $\delta^{34}\text{S}^{\text{atm}}$ values ranging between 0‰ and 6‰_{CDT}.

After removal of the atmospheric component from the isotopic signature, the remaining $\delta^{34}\text{S}^{\text{litho}}$ can be assigned to the end-members, sulfide oxidation (mainly pyrite: Appendix B Table B1 Eq. B3, exponent "pyr") and gypsum dissolution Appendix B Table B1 Eq. B4, exponent "gyp"). However, R_{SO_4} , the molar ratio $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$, is also controlled by $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ released from silicate and carbonate weathering by carbonic acid (Appendix B Table B1 Eq. B5-B10, exponent "CSW"). To discriminate their respective contribution, each end-member (Eq. C2 and C3) is multiplied by a proportion factor α (α^{pyr} , α^{gyp} , α^{CSW}), whose sum is the unit (Eq. C4).

$$\delta^{34}\text{S}^{\text{litho}} [R_{\text{SO}_4}]^{\text{litho}} = \delta^{34}\text{S}^{\text{pyr}} \alpha^{\text{pyr}} [R_{\text{SO}_4}]^{\text{pyr}} + \delta^{34}\text{S}^{\text{gyp}} \alpha^{\text{gyp}} [R_{\text{SO}_4}]^{\text{gyp}} \quad (\text{C1})$$

$$[R_{\text{SO}_4}]^{\text{litho}} = \alpha^{\text{pyr}} [R_{\text{SO}_4}]^{\text{pyr}} + \alpha^{\text{gyp}} [R_{\text{SO}_4}]^{\text{gyp}} + \alpha^{\text{CSW}} [R_{\text{SO}_4}]^{\text{CSW}} \quad (\text{C2})$$

$$\alpha^{\text{pyr}} + \alpha^{\text{gyp}} + \alpha^{\text{CSW}} = 1 \quad (\text{C3})$$

The S isotopic signature of sulfate derived from gypsum ($\delta^{34}\text{S}^{\text{gyp}}$) inherits the high isotopic values in minerals, ranging between 8‰ and 30‰_{CDT} (Nightingale and Mayer, 2012; Li et al., 2013). The $\delta^{34}\text{S}^{\text{gyp}}$ values can be estimated by determining the age of evaporite deposition since the sulfur isotope fractionation with seawater is considered negligible (Nielsen, 1979; Claypool et al., 1980). Thus, according to the age (Upper Triassic) of these evaporite formations in the Pyrenees Mountains (Strauss, 1997; Kampschulte and Strauss, 2004), the average $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ value estimated for marine gypsum ($\delta^{34}\text{S}^{\text{gyp}}$) in the BC is +18‰_{CDT}.

The physiological and ecological properties of the fractionation of sulphur isotopes from sulfides ($\delta^{34}\text{S}^{\text{pyr}}$) render the estimation of the isotopic signature challenging. Based on Holser and Kaplan (1966), this isotopic composition can range widely between -40 and +10 ‰_{CDT} with a global average value of -12‰_{CDT}. Further studies suggest a global $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ value of sedimentary reservoirs containing pyrite ranging from -7.4 to -16‰_{CDT} (Holser et al., 1988 and references therein). Regarding these previous studies and the $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ value obtained during the spatial sampling, we used two values of $\delta^{34}\text{S}^{\text{pyr}}$ (-12‰ and -20‰_{CDT}) to take into account the mass balance uncertainty for the site B5, where the main lithology is the black flysch containing pyrite, but not gypsum (Figure 1). Applying eq. C1 to C4, results revealed that the main contributions of chemical weathering to TDS streamwater originate from carbonate dissolution and silicate weathering (71% to 74% using respectively -12‰ and -20‰_{CDT} for $\delta^{34}\text{S}^{\text{pyr}}$) and from pyrite oxidation (28% to 22%, respectively). The gypsum dissolution contributes only for 1% to 4% to the streamwater TDS, using the respective $\delta^{34}\text{S}^{\text{pyr}}$ end-member values mentioned above. According to Debroas (2009), no evaporite formation has been identified upstream of the site B5, we assumed therefore that the isotopic composition of sulfides has to be closer to -12‰_{CDT}.

References

- Bao H. and Reheis M. C. (2003) Multiple oxygen and sulfur isotopic analyses on water-soluble sulfate in bulk atmospheric deposition from the southwestern United States. *J Geophys Res D Atmos* 108, 1–9.
- Barrie L., Ahier B., Bottenheim J., Niki H. and Nriagu J. (1992) Atmospheric methane and sulphur compounds at a remote central Canadian location. *Atmos Environ Part A, Gen Top* 26, 907–925.
- Claypool G. E., Holser W. T., Kaplan I. R., Sakai H. and Zak I. (1980) The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem Geol* 28, 199–260.
- Dambrine E., Probst A., Viville D., Biron P., Belgrand M. C., Paces T., Novak M., Buzek F., Cerny J. and Groscheova H. (2000) Spatial Variability and Long-Term Trends in Mass Balance of N and S in Central European Forested Catchments. In *Carbon and Nitrogen Cycling in European Forest Ecosystems* (ed. E.-D. Schulze). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. pp. 405–418.
- Debroas E. (2009) Géologie du bassin versant du Baget (zone nord-pyrénéenne, Ariège, France) : nouvelles observations et conséquences. *Strata* 46, 1–93.
- Holser W. T. and Kaplan I. R. (1966) Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chem. Geol.* 1, 93–135.
- Holser W. T., Schidlowski M., Mackenzie F. T. and Maynard J. B. (1988) 4. Geochemical cycles of carbon and sulfur. In *Chemical Cycles in the Evolution of the Earth* (eds. C. B. Gregor, R. M. Garrels, F. T. Mackenzie, and J. B. Maynard). Wiley, New York. pp. 105–173.
- Kampschulte A. and Strauss H. (2004) The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates. *Chem Geol* 204, 255–286.
- Krouse H. R. and Mayer B. (2000) Sulphur and Oxygen Isotopes in Sulphate. In *Environmental Tracers*

- in *Subsurface Hydrology* (eds. P. G. Cook and A. L. Herczeg). Springer US, Boston, MA. pp. 195–231.
- Li P., Wu J. and Qian H. (2013) Assessment of groundwater quality for irrigation purposes and identification of hydrogeochemical evolution mechanisms in Pengyang County, China. *Environ Earth Sci* 69, 2211–2225.
- Nielsen H. (1979) Sulfur Isotopes. In *Lectures in Isotope Geology* (eds. E. Jäger and J. Hunziker). Springer. pp. 283–312.
- Nightingale M. and Mayer B. (2012) Identifying sources and processes controlling the sulphur cycle in the Canyon Creek watershed, Alberta, Canada. *Isotopes Environ Health Stud* 48, 89–104.
- Puig R., Àvila A. and Soler A. (2008) Sulphur isotopes as tracers of the influence of a coal-fired power plant on a Scots pine forest in Catalonia (NE Spain). *Atmos Environ* 42, 733–745.
- Strauss H. (1997) The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 132, 97–118.
- Ulloa-Cedamano F., Probst J. L., Binet S., Camboulive T., Payre-Suc V., Pautot C., Bakalowicz M., Beranger S. and Probst A. (2020) A forty-year karstic critical zone survey (baget catchment, pyrenees-france): Lithologic and hydroclimatic controls on seasonal and inter-annual variations of stream water chemical composition, pCO₂, and carbonate equilibrium. *Water (Switzerland)* 12.
- Wadleigh M. A., Schwarcz H. P. and Kramer J. R. (1996) Isotopic evidence for the origin of sulphate in coastal rain. *Tellus* 48B, 44–59.

V.3. BILAN D'ÉROSION PHYSIQUE EN MILIEU KARSTIQUE

Outre l'altération chimique des formations rocheuses, l'altération dans les bassins versants prend également la forme d'une érosion mécanique du sol. L'érosion physique est un des principaux agents causant la perte en terre des sols à l'échelle globale (Lal, 2004a). Bien que cette érosion soit limitée dans les bassins forestiers, elle permet de façonner les sols en surface.

L'érosion mécanique spécifique (EM en cm, Equation 38) est calculée en divisant la quantité de matière en suspension (MES en g) par la surface du bassin versant (S en cm^2) et par la densité des sols dans le bassin versant (D_s en g.cm^{-3}). La densité des sols dans le bassin versant du Baget (BC) n'est pas connue, aussi on a utilisé la valeur de $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ comme référence. Cette valeur est conforme à ce qui est connu dans les sols du réseau RENECOFOR, notamment la station SP11 des Pyrénées dont les calcisols sont couverts de sapins (Negro, 2017).

$$EM (cm) = \frac{MES}{S \times D_s} \quad (38)$$

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent (cf. IV.3.3.2), les MES sont fortement dépendantes des conditions hydrologiques dans le bassin versant, avec des exportations plus élevées pendant les années et les mois les plus humides. Etant donné que le taux d'érosion est quantifié à partir des flux de MES, il est donc logiquement plus élevé pendant la période de hautes eaux et lors des années humides (Tableau 4). Les années 2017-2018 et 2019-2020 sont des années humides et par conséquent elles représentent la quasi-totalité (95%) des flux de MES exportés sur les 3 années d'étude.

L'érosion moyenne est estimée à $9,2 \text{ mm.ka}^{-1}$, ce qui, comme prévu, est faible comparé à celles mesurées sur des bassins agricoles du SO de la France, comme le bassin versant du Montoussé ($3,3 \text{ Km}^2$, 19 mm.ka^{-1} , Ponnou-Delaffon, 2020) ou le bassin versant du Girou (520 km^2 , 17 mm.ka^{-1} , Probst, 1986). L'érosion physique dans le BC ($12 \text{ t.Km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) reste également faible comparé au bassin karstique de la rivière de Guijiang ($148 \text{ t.Km}^{-2}.\text{an}^{-1}$, Liu et al., 2021). La forte différence d'érosion résiderait dans le climat subtropical de cette dernière et dans l'occupation des sols (67,3% par de forêts et 10,8% par de terres cultivées). De plus, Gao and Wang (2019) ont démontré que l'occupation des sols domine les changements de l'érosion en milieu karstique. Les autres facteurs qui donnent lieu à une érosion rapide du sol sont l'activité tectonique, les précipitations fréquentes et de forte intensité, et les pentes abruptes, comme on l'observe dans le bassin pristine de la rivière Liwu ($12,5 \text{ mm.a}^{-1}$, Calmels et al., 2011) ou dans les régions karstiques de la Havane (Febles-González et al., 2012).

Tableau 4. Lamé d' eau annuelle écoulee (Q), flux spécifiques de MES exportés à l'exutoire et vitesse d'érosion mécanique des sols du bassin versant du Baget pour les 3 années de suivi.

Année hydrologique	Q (mm)	Flux MES (t.an ⁻¹)	Erosion (mm.ka ⁻¹)	Erosion annuelle (%)
2017 - 2018	1384	347,8	20,2	72,9
2018 - 2019	760	23,7	1,4	5,0
2019 - 2020	1317	105,5	6,1	22,1
Moyenne	1154	159,0	9,2	
Médiane	1317	105,5	6,1	
Ecart-type	280	137,6	8,0	

Il est possible que la forte exportation de MES pendant la première année d'étude soit dû à des années précédentes plutôt sèches (2015-2017, Ulloa-Cedamano et al., 2020) et, par conséquent, des conditions de sols plus facilement érosives. Ponnou-Delaffon (2020) considère les années hydrologiques 2017 et 2018 comme étant très érosives. Sur le bassin versant du Montoussé, la prise en compte de ces deux années sur 14 années de mesures augmente le taux d'érosion moyen (19 mm.ka⁻¹) de presque 20 fois (317 mm.ka⁻¹). Il est également probable que la valeur calculée au cours des deux dernières années de l'étude (2018-2020) sur le bassin versant du Baget, soit plus précise en raison de la stratégie d'échantillonnage plus fine qui visait à étudier les événements de crue (Ulloa-Cedamano et al., 2021a).

Même si l'érosion mécanique (EM) est légèrement corrélée au ruissellement superficiel (EM (mm.ka⁻¹) = 26,1×Q (m³.s⁻¹); R²=0,4; N=181; p<0,01), les flux de MES sont contrôlés par les événements de crue puisque 90% des MES sont exportés lors des périodes de hautes eaux (cf. IV.3.3.2). Les variations saisonnières mettent en évidence une claire augmentation de l'érosion pendant le pic de chaque période de hautes eaux en décembre et en mai (Figure 37). Ces deux mois représentent à eux seuls 74% de l'érosion annuelle, suivis de loin par les mois de mars et de septembre, qui comptent quelques événements de crue d'intensité moyenne.

L'érosion mécanique dans les systèmes karstiques forestiers n'est pas la principale source d'altération, à la différence d'autres bassins versants. Cependant, ce processus augmente la disponibilité de minéraux frais et de leur surface spécifique, favorisant ainsi l'altération chimique (Stallard and Edmond, 1981; Maher and Chamberlain, 2014; Liu et al., 2021). De plus, l'augmentation des flux d'altération chimique en milieu de montagne est associée à un effet plus fort du climat (température et ruissellement), renforcé par des taux d'érosion physique élevés (West, 2012; Maher and Chamberlain, 2014).

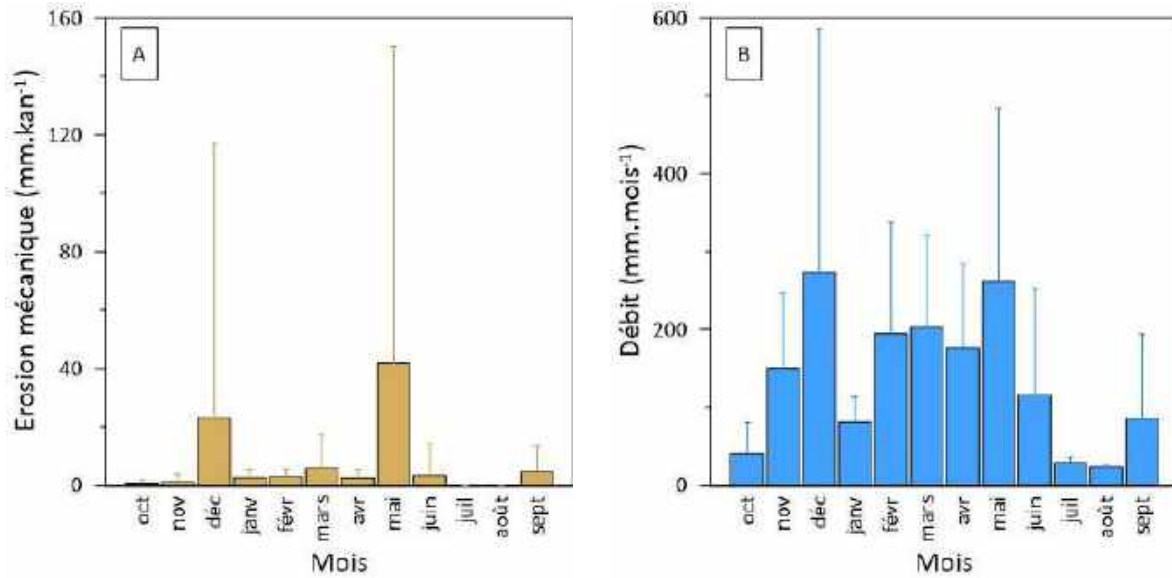


Figure 37. Variations inter-mensuelles du débit (en mm.mois⁻¹) et de l'érosion mécanique des sols (mm.kan⁻¹) pour la période 2017-2020.

Le changement dans l'occupation des sols est étroitement lié à la variabilité de l'érosion des sols en milieu karstique (Gao and Wang, 2019). Par exemple, l'exploitation des forêts fragilise les sols par la mise à nu de parcelles exploitées, surtout sur de fortes pentes, en générant des flux accrus de MES (Zeng et al., 2019). L'érosion du sol est donc une problématique clé car elle entraîne non seulement la perte de carbone organique et la déstabilisation de la structure du sol, mais aussi le transport de polluants organiques ou métalliques dans les cours d'eau (Roussiez et al., 2013).

V.4. SYNTHÈSE DU CHAPITRE 5

V.4.1. OBJECTIFS DU CHAPITRE

V.4.1.1. PARTIE A

- (1) Évaluer la contribution des différentes sources lithologiques à une échelle spatiale et temporelle en utilisant la composition chimique et isotopique des eaux de drainage ;
- (2) Déterminer le flux d'altération et la consommation atmosphérique/biogénique de CO₂ par les différentes voies d'altération des carbonates et des silicates et leurs variations interannuelles, saisonnières et spatiales ;
- (3) Identifier les paramètres environnementaux clés et les processus géochimiques au sein du bassin et dans les cours d'eau qui influencent le cycle du carbone ;

V.4.1.2. PARTIE B

- (4) Estimer les flux annuels et mensuels d'érosion mécanique du sol au sein du bassin versant du Baget pour trois années hydrologiques complètes (2017/2018, 2018/2019 et 2019/2020).

V.4.2. HYPOTHESES DE DEPART

V.4.2.1. PARTIE A

- (1) La dissolution des carbonates par le CO₂ biogénique reste la principale source de l'empreinte hydrogéochimique dans le bassin karstique quasi-pristine, suivie de loin par l'altération des roches mères moins abondantes (silicates et roches évaporitiques) ou même de minéraux comme la pyrite, dont les contributions varient en fonction des conditions hydrologiques ;
- (2) Les flux d'altération et de consommation de CO₂ devraient être régulés par la dissolution des carbonates. Les variations des conditions environnementales entre les années (humides et sèches) ainsi qu'au cours de l'année (saisons), et de la diversité lithologique devraient conduire à des variations hydrochimiques très marquées ;
- (3) Le débit est le principal moteur des variations interannuelles et saisonnières du taux d'altération. Les processus tels que la précipitation de calcite et le dégazage du CO₂ peuvent modifier l'estimation de la consommation de CO₂ par l'altération.

V.4.2.2. PARTIE B

- (4) Bien que l'érosion mécanique fasse partie de l'érosion totale dans le bassin, elle devrait être beaucoup moins importante que l'érosion chimique en raison de la nature lithologique du bassin et de la couverture forestière quasi complète du bassin.

V.4.3. RESULTATS

V.4.3.1. PARTIE A

Contribution des sources à la chimie des eaux à l'exutoire du bassin

- Malgré la nature multilithologique du bassin (présence de carbonates, de silicates, de gypse et de pyrites), l'impact de la dissolution des carbonates qui couvrent 66,5% de la surface du BC prédomine à l'exutoire (72,6% du TDS interannuel moyen).
- La moindre empreinte de l'altération des silicates par l'acide carbonique (15,9 % du TDS interannuel moyen) est la conséquence de la faible solubilité des minéraux silicatés par rapport aux carbonates.
- Les flux de $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ à l'exutoire proviennent principalement de la dissolution des carbonates ($1,14 \text{ mol.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ équivalent à 74%) et de l'altération des silicates (18%) par l'acide carbonique.
- Les sulfates ne représentent que 10 % de la concentration totale (en équivalent) des anions, bien qu'ils soient le deuxième anion le plus important dans le bassin. La dissolution du gypse contribue deux fois plus aux flux de sulfate dissous exportés que l'oxydation de la pyrite.
- La contribution de l'acide sulfurique (produit par l'oxydation des sulfures des minéraux tel que la pyrite) à la dissolution des carbonates représente jusqu'à 9%.
- Même si l'oxydation des sulfures a tendance à se produire beaucoup plus rapidement que l'altération des silicates, la présence limitée de dépôts riches en sulfures dans le BC implique que le DIC total produit à partir de cette source est inférieur à celui produit par l'hydrolyse des silicates calciques et magnésiens.

Les flux d'altération et de consommation de CO_2

- La dissolution des carbonates a joué un rôle clé dans le puits de carbone du bassin versant. Le taux d'altération moyen interannuel des carbonates ($TZ_{carb}^+ + HCO_3_{calc./dol.}^*$, $117 \text{ t.km}^{-2}.\text{yr}^{-1}$) est 11 fois plus élevé que celui des silicates (TZ_{sil}). Ces flux d'altération spécifiques sont équivalents à un taux de dénudation moyen d'environ $43,4 \text{ mm.kyr}^{-1}$.
- À l'échelle mondiale, la bonne relation entre les flux de CO_2 consommé par l'altération et l'intensité du drainage pour différentes régions du monde montre que le drainage reste le principal facteur dans les flux de consommation du CO_2 . Dans l'hydrosystème karstique du Baget, la dissolution des carbonates a consommé 71% de la consommation totale de CO_2 due à l'altération.

- Les taux d'altération chimique et de consommation de CO₂ peuvent varier à des échelles interannuelles et inter-saisonnières, et spatialement même pour un petit bassin versant.

Processus géochimiques et paramètres environnementaux influençant l'altération

- Les signatures isotopiques du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et du $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ont mis en évidence des sources de roche-mère/minéraux ainsi que des processus géochimiques tels que le dégazage de CO₂ et la précipitation de calcite, avec environ 50% d'élimination de HCO₃⁻ en raison de la précipitation de calcite à l'exutoire du bassin.
- Même dans un système karstique carbonaté dominant, le type de roche-mère et sa répartition dans le bassin versant jouent un rôle important sur la composition chimique des eaux de rivière, qui ne peut être négligé selon les conditions de niveau d'eau.
- La quantité d'eau drainée, telle que reflétée par le débit du cours d'eau, joue un rôle clé sur les processus d'altération minérale et, aussi sur les flux d'exportation de TDS par la rivière.
- Les conditions hydrologiques, la température et la dynamique de l'épikarst déterminent les variations saisonnières des flux de TDS exportés, tandis que les variations interannuelles sont principalement contrôlées par le débit. La distribution des différentes formations lithologiques et la dynamique hydrologique expliquent les variations spatiales dans le bassin versant.

V.4.3.2. PARTIE B

- L'érosion mécanique moyenne des sols est estimée à 9,2 mm.ka⁻¹.
- L'augmentation soudaine du ruissellement de surface lors des événements pluvieux augmente la quantité de MES exportée dans le cours d'eau et par conséquent, l'érosion mécanique.
- Il existe une corrélation positive entre les années et les mois les plus humides et l'intensité de l'érosion mécanique, en lien notamment avec le nombre accru d'événements de crue pendant ces périodes.

V.5. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE

Ce chapitre se focalise sur l'étude de l'altération chimique de roches et sur l'érosion mécanique des sols à différentes échelles de temps et d'espace au sein d'un bassin versant forestier multilithologique et karstique.

La dissolution des carbonates apparaît comme la source principale de la chimie des eaux dans le ruisseau du Baget, ce qui est en accord avec leur distribution dans le bassin et leur taux de dissolution élevé. Les autres sources lithologiques (silicates, gypses et pyrites) restent mineures en raison de la faible solubilité de leurs minéraux et/ou de leur présence limitée dans le bassin.

Les taux d'altération chimique varient à des échelles temporelles (interannuelles et inter-saisonniers), et spatiales. La composition chimique des eaux de rivière est contrôlée par la présence et la distribution des différents types de roche-mère (même pour un petit bassin versant comme le BC), la dynamique de l'épikarst et les conditions environnementales (température, végétation, débit). Les résultats montrent que les processus géochimiques tels que le dégazage de CO₂ et la précipitation de calcite sont très importants, avec jusqu'à 70% du DIC qui peut être remobilisé par la précipitation de calcite à la sortie du bassin.

Le flux spécifique de CO₂ consommé par l'altération chimique dans le BC ($1595 \pm 356 \cdot 10^3$ moles.km⁻².yr⁻¹) se situe dans la gamme moyenne de celui des bassins versants carbonatés dans le monde. Les flux d'altération chimique (y inclus la consommation de CO₂ associée) et mécanique montrent que le drainage est le principal facteur de contrôle. L'érosion mécanique est en plus étroitement liée aux événements de crue lors de l'année. Ces crues sont le vecteur majeur de transport des éléments, notamment pour les matières en suspension (MES) qui représentent l'érosion mécanique. Si l'on compare l'érosion mécanique et l'altération chimique (43,4 mm.kan⁻¹), on constate que cette dernière est plus de 4 fois supérieure à la première. Ceci était attendu pour un bassin versant carbonaté et forestier tel que BC. Par ailleurs, dans un contexte de changement climatique, on s'attend à une tendance à l'augmentation du nombre et de l'intensité des événements de crues, ce qui entraînera une augmentation de la perte de sol et aura un fort impact sur un système dont la couche de sol est déjà de faible épaisseur.

Ce chapitre 5 s'est centré sur l'altération, ses variations temporelles et spatiales ainsi que sur les facteurs qui la contrôlent. Parmi ces facteurs, l'occupation des sols est un élément clé dans la production de CO₂ dans les sols, de la dissolution des carbonates et donc de l'altération chimique. Son évolution au cours du temps, fortement impactée par l'homme, sera le point de départ du chapitre suivant, dont un des objectifs sera d'évaluer son rôle sur la qualité des eaux du BC et au sein de plusieurs autres bassins versants karstiques du Sud-Ouest de la France.

CHAPITRE 6 - IMPACT DES VARIATIONS TEMPORELLES DES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX ET ANTHROPIQUES SUR LA QUALITÉ DES EAUX A DIFFÉRENTES ECHELLES SPATIALES

VI.1. INTRODUCTION

La qualité des eaux dans les milieux naturels est contrôlée par les paramètres environnementaux, et les systèmes karstiques ne font pas exception. Les principaux paramètres identifiés sont la structure géologique et hydrogéologique (y compris la présence de l'épikarst), la lithologie, la température, le débit et la végétation. Au travers des chapitres précédents, on a identifié le rôle clé de ces paramètres sur la chimie des eaux et par conséquent, sur la qualité des eaux. Cette étude a été menée sur le long terme, tant sur le plan spatial que temporel, démontrant l'impact du changement climatique. Par exemple, lors du troisième chapitre, l'augmentation significative de la température due au réchauffement climatique suggère une corrélation avec l'augmentation significative des concentrations en éléments dissous dans l'eau, tels que Ca^{2+} et HCO_3^- . Même si les tendances à l'évolution du débit et de la pCO_2 dans l'eau ne sont pas significatives, ils expriment une tendance globale à la baisse et à l'augmentation, respectivement. Le CO_2 joue un rôle clé dans la chimie des eaux car il se dissout dans l'eau pour former de l'acide carbonique (H_2CO_3). Cet acide est le moteur de l'altération naturelle des roches. Le CO_2 qu'on mesure dans l'eau est généré dans les sols par l'oxydation de la matière organique qui provient de la végétation. Par conséquent, la dynamique de la couverture végétale dans un bassin versant exerce une influence déterminante sur la composition en éléments dissous dans les cours d'eau. Dans ce cadre, ce chapitre 6 vise à (i) établir et appliquer une méthode de reconstitution de l'évolution des paysages à l'échelle locale sur un petit bassin versant karstique et forestier (cf. VI.2) ; et (ii) quantifier et comparer l'évolution identifiée des paramètres environnementaux et anthropiques à l'évolution de la qualité de l'eau à l'échelle régionale sur différents sites du bassin de la Garonne (cf. VI.3).

Ce travail a fait l'objet de :

- Une présentation orale lors du workshop 2021 du SNOKarst, *France*, le 15 juin 2021.
- Une présentation orale lors du 5^{ème} colloque des Zones Ateliers-CNRS en *France*, le 03 Novembre 2020. Le résumé est disponible sur: <https://20ans-rza.sciencesconf.org/329686>.
- Un article soumis à la revue internationale *Science of the Total Environment*. Ulloa-Cedamano F., Probst J.L., Marais-Sicre C., Vrech E., Maire E., et Probst A. Implication of landscape evolution since the middle of the 20th century for soil pCO_2 and stream water chemistry in a karst catchment (Pyrenees, SW France).

VI.2. EVOLUTION DE L'OCCUPATION DES SOLS A L'ECHELLE DU BASSIN VERSANT DU BAGET : INFLUENCE SUR LA QUALITE DES EAUX

La première partie de ce chapitre a été rédigée sous format d'article scientifique : "Implication of landscape evolution since the middle of the 20th century for soil pCO₂ and stream water chemistry in a karst catchment (Pyrenees, SW France)" par Ulloa-Cedamanos F., Probst J.L. Marais-Sicre C., Vrech E., Maire E., et Probst A. en vue d'une prochaine soumission dans le journal *Science of the Total Environment*.

Article under review

Implication of landscape evolution since the middle of the 20th century for soil pCO₂ and stream water chemistry in a karst catchment (Pyrenees, SW France)

Ulloa-Cedamanos F.^{1,4,5*}, Probst J.L.^{1,4,5} Marais-Sicre C.^{2,5}, Vrech E.^{1,4,5}, Maire E.^{3,5}, et Probst A.^{1,4,5*}

¹ Laboratoire Ecologie fonctionnelle et Environnement, Université de Toulouse, CNRS, 31326 Castanet Tolosan, France

² Centre d'Etudes Spatiales de la Biosphère, Université de Toulouse, CNES, CNRS, IRD, INRA, UT3 Paul Sabatier, 31400 Toulouse, France

³ Géographie de l'Environnement, Université de Toulouse, CNRS, UT2 Jean Jaurès, 31058 Toulouse, France

⁴ LTER Bassin versant du Baget, SNO Karst, IR OZCAR, CNRS, University of Toulouse, France

⁵ LTSER Zone Atelier Pyrénées-Garonne, CNRS, University of Toulouse, France

*Corresponding authors: francesco.ulloa-cedamanos@umontpellier.fr (F.U.-C.); anne.probst@toulouse-inp.fr (A.P.)

Résumé

Au cours du dernier siècle, les montagnes d'Europe ont connu un abandon progressif des terres utilisées pour l'élevage et l'agriculture. Le boisement des terres agricoles abandonnées a des répercussions environnementales importantes, en particulier dans les bassins versants karstiques, qui sont très sensibles au changement climatique et aux perturbations humaines. En raison du manque de données historiques à long terme et de méthodes appropriées, ces impacts ne sont pas encore bien étudiés. Le bassin versant forestier du Baget (Pyrénées), qui fait l'objet d'une étude hydrochimique à long terme depuis 1979, a été choisi pour développer une méthode de reconstruction de l'évolution des paysages basée sur des sources d'images hétérogènes et multitemporelles à partir de 1942. Un indicateur d'évolution des paysages a été proposé, basé sur trois groupes de végétation, compatible avec les différentes données de support. L'évolution spatio-temporelle des surfaces occupées par chaque groupe a mis en évidence une augmentation régulière du milieu fermé de 31% sur la période. Les tendances du débit et de la chimie de l'eau ont été mises en relation avec ces changements environnementaux. Un ensemble de processus influençant les changements dans les modèles hydrochimiques, en particulier l'augmentation des éléments dissous dans les cours d'eau provenant de la dissolution des carbonates, a été proposé et discuté. La fermeture accrue du paysage ($+0,05 \text{ Km}^2.\text{an}^{-1}$) a augmenté la teneur en matière organique du sol, générant une augmentation de la $p\text{CO}_2$ dans les sols, qui a conduit à son tour à une augmentation de la dissolution des carbonates, exprimée par une augmentation de concentration de $+5 \mu\text{eq}.\text{L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ et de $+9 \mu\text{eq}.\text{L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour HCO_3^- . Dans le même temps, l'augmentation observée de la température de l'air ($+0,03 \text{ }^\circ\text{C}.\text{an}^{-1}$) a favorisé la croissance des arbres, la décomposition de la litière et la demande en eau des arbres.

Cette étude a démontré la possibilité d'étudier le lien entre l'évolution historique du paysage à l'aide d'images pour comprendre les tendances observées de l'étude hydrochimique et pour mettre en évidence les processus internes des zones critiques. En raison d'effets imbriqués, il reste toutefois difficile de les distinguer, ou plutôt de quantifier strictement leur impact sur la chimie de l'eau.

Mots-clés: Changements d'occupation des terres, Altération des carbonates, tendances géochimiques, Changement climatique, Télédétection, Pyrénées.

Abstract

Over the last century, a progressive abandonment of lands used for livestock and agriculture underwent on mountains across Europe. The afforestation of abandoned agricultural lands leads to significant environmental impacts particularly in karst catchments, which are highly responsive to climate change and human disturbances. Due to the lack of long-term historical records and appropriate methods, these impacts are not yet well investigated. The remote Baget forested catchment (Pyrenees Mountains) with long-term hydrochemical survey since 1979, was chosen to develop a method for reconstructing the evolution of landscapes based on heterogeneous and multi-temporal image sources and data from 1942 onwards. An indicator of landscape change was proposed, based on three vegetation groups, compatible with the various support data. The spatio-temporal evolution of the surfaces occupied by each group evidenced a regular increase of the closed environment by 31% over the period. The trends of streamwater discharge and chemistry were put in regard to these environmental changes. A set of processes influencing the changes in the hydrochemical patterns, particularly the increase in dissolved elements in stream originating from carbonate dissolution, was proposed and discussed. The increased landscape closure ($+0.05 \text{ Km}^2 \cdot \text{yr}^{-1}$) enhanced soil organic matter content, generating an increased $p\text{CO}_2$ in soils, which in turn lead to enhance the carbonate dissolution, expressed by a concentration increase of $+5 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ for $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ and of $+9 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ for HCO_3^- . In the meantime, the observed increase of air temperature ($+0.03 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{yr}^{-1}$) favoured tree growth, litter decomposition and water demand by trees.

This study evidenced the power to investigate the link between historical landscape evolution using images to understand the observed trends of hydrochemical survey and to point out critical zone inner processes. Because of nested effects, it remains however still a challenge to distinguish between them, or rather to strictly quantify their impact on water chemistry.

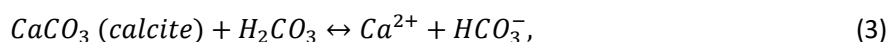
Keywords: Landscape changes, Carbonate weathering, Geochemical trends, Climate change, Remote sensing, Pyrenees Mountains.

1. Introduction

Mountainous karst hydrosystems are sensitive parts of the critical zone to climatic variations and anthropogenic pressures (Morán-Tejeda et al., 2010; IPCC, 2014; López-Moreno et al., 2014). Consequently, Karstic Critical Zone (K-CZ) is an excellent model for studying their impacts on water resources and on the biogeochemical cycles of carbon and nitrogen, currently greatly disturbed by land use changes. Karst environments display marked geomorphological characteristics, involving surface discontinuities and a complex network of water pathways, which connect surface water to groundwater (Bakalowicz, 1979; Bakalowicz, 2005; Daher et al., 2011). This proximity between both types of waters results in a water mixing leading to a high vulnerability of the water resource, as anthropogenic contaminants can rapidly reach the groundwater. Moreover, the dissolution of carbonates, main lithology forming the karst systems, is very sensitive to climate changes. Climate warming increases $p\text{CO}_2$ in soils by promoting the activity of microorganisms and the mineralization of organic matter (Deines, 1980; Li et al., 2010). Consequently, this leads to a variation in weathering products and physico-chemical characteristics of stream and ground waters (Binet et al., 2020).

The modernization of agriculture in the second half of the 20th century led in the abandonment of less productive land and of difficult-to-access areas (Chassany, 1999). From this period onwards, a rural exodus, especially in mountains areas, accompanied the sharp decline in pastoralism and agricultural land use (Camacho et al., 2008). The abandonment leads to the progressive closure of the environment (Pointereau and Coulon, 2009) through successive stages of vegetation until the wooded state (Rameau, 1999; Génot and Schnitzler, 2012). The forests play a key role in the carbon cycle through their role as a sink or source of carbon through photosynthesis that fixes atmospheric carbon (inverse of Equation 1). It has a source role to the atmosphere via respiration or to the soil through the contribution of organic matter (mineralized by microorganisms, Equation 1) and the root exudates (Clark and Fritz, 1997; Porcal et al., 2015; Catalán et al., 2016; Reynolds et al., 2017). The recolonization by forests of land abandoned after agricultural activities therefore promotes the production of organic matter in the soil (Arrouays et al., 2001; Equation 1). These changes lead to an increase in the partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$) in the soils and in the karstic networks (Raich and Tufekcioglu, 2000; Rasse et al., 2001). This increase favors the dissolution of carbonates (Equation 2 and 3) and the hydrolysis of silicate minerals (Hartmann et al., 2009; Moquet et al., 2011; Cao et al., 2019), but also enhanced the production of dissolved organic carbon (DOC) in the water. Thus, temporal and spatial land use changes may potentially influence streamwater chemistry across the basin (Tormos, 2010).

Natural drivers (i.e., climate, soil type, biophysical cover and organic matter inputs) and anthropogenic activities (mainly changes in landscape in mountainous areas) influence the carbon fluxes between the atmosphere and the soils. In the K-CZ, the natural parameters controlling the availability of CO₂ and H₂O (Equation 2 and 3), and consequently the water chemistry are the altitude, which influences the plant species and the soil properties (Calmels et al., 2014). Plant species influence the quantity and characteristics of organic matter, affecting their assimilation by microorganisms and the pCO₂ production in the soils. For instance, the rate of natural carbonate weathering in the Jura Mountains is 20-30% higher under deciduous than under coniferous vegetation (Calmels et al., 2014).



Advances in remote sensing, the availability and improved spatial resolution of satellite imagery on the one hand, and the availability of ancient aerial photographs on the other hand, allow to analyze land use changes over large areas and over long time periods (Guerschman et al., 2003; Dusseux, 2014). These tools facilitate a regular monitoring of the natural phenomena on the Earth's surface (Sawadogo et al., 2008) such as the vegetation dynamics and the changes in the land cover (Girard and Girard, 2010). However, it remains challenging to converge these products in harmonized way.

In Belgium and French karst catchments, an increase in pCO₂ in karst cavities and soils (Ek and Godissart, 2014; Jeannin et al., 2016) and a significant change in the chemical composition of stream waters have been identified over the world (Raymond and Cole, 2003; Yan et al., 2011; Stets et al., 2014; Binet et al., 2020). Moreover, hydroclimatic fluctuations can be observed (Lespinas et al., 2010; López-Moreno et al., 2011; García-Ruiz et al., 2011), and in particular an increasing trend of air temperature (Ulloa-Cedamano et al., 2020). An evolution of landscapes (Rabbinge and van Diepen, 2000; García-Ruiz and Lana-Renault, 2011; López-Moreno et al., 2014) is observed with a gradual abandonment of cultivated land and a shift to barren vegetation, like in the Pyrénées mountains (Houet et al., 2012).

In this context, the Baget karstic catchment (BC, Ulloa-Cedamano et al., 2020) was selected as a pilot site, which owns a complete set of hydrochemical data for almost 50 years. The objectives of this paper are as follows: (i) to develop and apply a method for reconstructing the evolution of landscapes in BC over decades using various supports, (ii) to face the land cover changes to the

evolution of the stream discharge and streamwater quality in this sensitive K-CZ and, (iii) to decipher the influence of changes in the environmental parameters on the water chemical trends.

The supporting hypothesis were that the progressive expansion of the wooded surface in BC implies a delayed enhancement of the biochemical processes into the soil and affect hydrochemical cycles. This amplification would lead to an increase in $p\text{CO}_2$ within the soil-rock system and thus stimulate chemical weathering processes, controlling the changes in the water chemistry.

2. Materials and methods

2.1. Description of the study area

The Baget catchment (BC, $42^{\circ}57'42''$ N, $0^{\circ}58'30''$ E) is a small karstic and forested basin with a surface area of 13.25 km^2 (Figure 1; Bakalowicz, 1979; Labat et al., 2000; Ulloa-Cedamano et al., 2020). The BC is located in the lower part of the Pyrenees, in southwestern France. Its altitude ranges from 498 (elevation outlet) to 1417 m, with very steep slopes, particularly in the middle part of the basin where they reach up to 60% (Mangin, 1975b).

The BC exhibits an Atlantic oceanic climate with a clear mountainous influence. The average rainfall and evapotranspiration are respectively 1700 mm and 540 mm (Mangin, 1975b; Mangin et al., 1994; Johannet et al., 2008). The annual average daily air temperature is 11.8 ± 6.3 °C for the period between 1961 and 2020, recorded at the nearest meteorological station of Saint Girons ($43^{\circ}00'19''$ N, $1^{\circ}06'25''$ E, altitude 414 m, operated by Météo France) at about 8.3 km from the outlet of the BC (Ulloa-Cedamano et al., 2020). Between October 2019 and September 2020, 60% of annual precipitation (1713 mm.yr^{-1}) occurred from November to December, and March to May (wet seasons) (Ulloa-Cedamano et al., 2021a). The main stream is oriented east to west. The average annual discharge is $0.48 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (i.e. a specific flow of $36 \text{ L.s}^{-1}.\text{km}^{-2}$, Labat et al., 2000) at the outlet (Baget B1, Figure 1). Recent studies report an average discharge of $0.44 \pm 0.67 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, with extreme values of 10.10 and $0.02 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ for the period 1978 to 2018 (Ulloa-Cedamano et al., 2020). The hydrological regime shows a period of high water from November to May, controlled by a bimodal rainfall regime with generally a first peak at the beginning of winter in December and a second peak in late spring in May. Approximately 50% of the total streamflow occurs between December and March (Mangin, 1975b; Ulloa-Cedamano et al., 2020).

From 1970 onwards, the rural abandonment and the ageing agricultural population led to the agricultural and pastoral decline in this region (Barrué-Pastor and Fournié, 1996). The consequences are visible with the progressive closure of the environment and the scarce livestock farms in this area dedicated to breeding. The BC is mainly wooded (67% of the catchment surface). A dense mixed deciduous and coniferous forest dominates on the northern basin, while grasslands are present on the upper part of the southern basin and near to the outlet (Ulloa-Cedamano et al.,

2020). In the upper part, they are dedicated to some livestock (about 250 animals), the herds being present only from May to November.

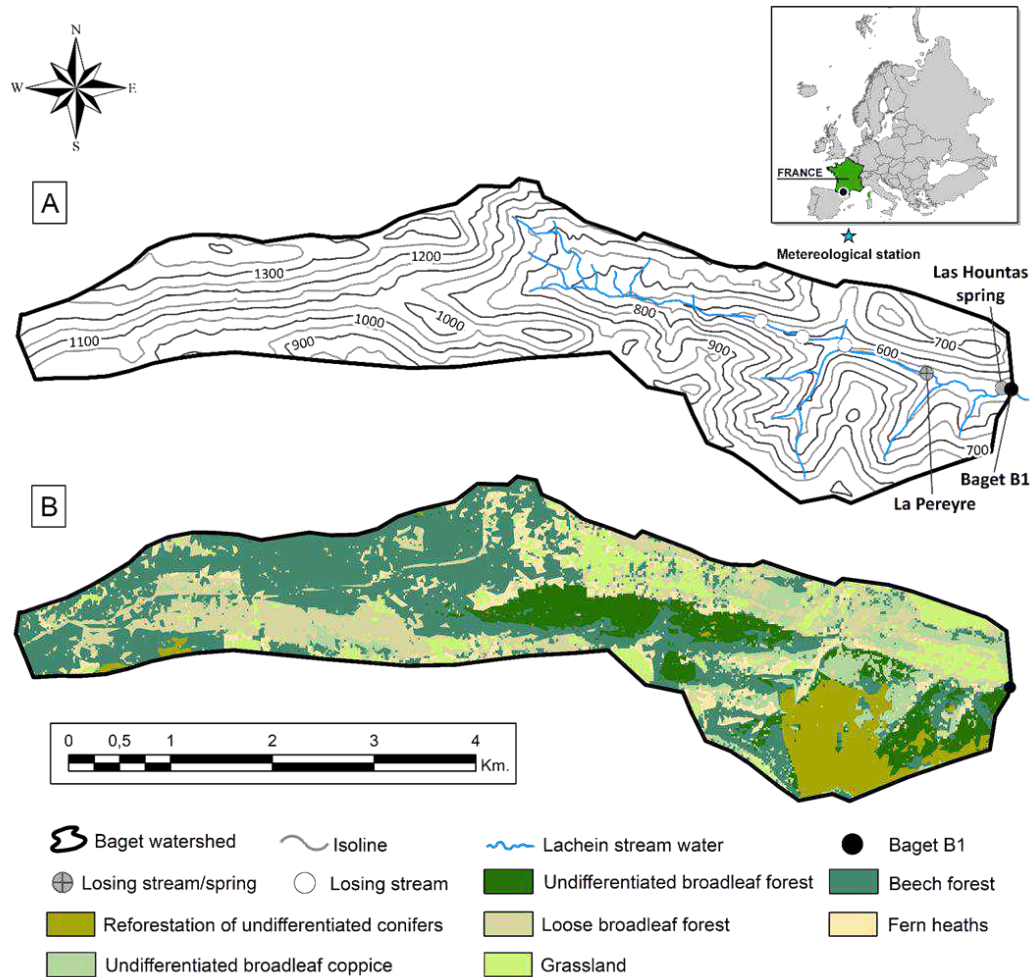


Figure 1. (A) Location and relief with contour lines (in meters) and (B) land cover of the Baget catchment (BC) in 2019. Modified from Ulloa-Cedamano et al. (2021a).

This catchment drains an extremely carbonate area (67% of total surface; Mangin, 1975; Ulloa-Cedamano et al., 2021b) with 98% calcite dating from the Jurassic and Lower Cretaceous (Mangin, 1975b; Debroas, 2009). It is clearly distinguished from other karst systems in the region by a high specific dissolution of carbonates (Bakalowicz, 1979). The presence of this lithology leads to water chemistry being governed by calcium ($2.97 \pm 0.18 \text{ meq.L}^{-1}$) and bicarbonate ($0.90 \pm 0.22 \text{ meq.L}^{-1}$). Weathering of other lithologies provides other less important major elements such as magnesium ($0.36 \pm 0.05 \text{ meq.L}^{-1}$) and sulfate ($0.35 \pm 0.13 \text{ meq.L}^{-1}$). The other major elements (sodium, chloride, nitrate and potassium) of atmospheric or biological origin display concentrations of less than 0.05 meq.L^{-1} (Ulloa-Cedamano et al., 2020). According to Ulloa-Cedamano et al. (2021b), the contribution of mineral/rock weathering to the streamwater chemistry at the outlet is as follows: pyrite oxidation (1% of the total dissolved solids, called TDS) < carbonate dissolution by sulfuric acid

(3%) \approx gypsum dissolution (3%) \ll silicate weathering by carbonic acid (16%) \ll carbonate dissolution by carbonic acid (73%).

2.2. Hydrochemical survey

The BC was monitored at the outlet (Baget B1, Figure 1) between 1978 to 2020. The outlet represents the integration of the whole catchment in terms of response to environmental factors. The monitoring frequency was as follows: a weekly frequency from 1978 to 2006 by CNRS laboratory of Moulis (Binet et al., 2020), a biannual frequency by BRGM Occitanie (ADES database, 2021) from 2007 to 2014 and, a bi-monthly frequency between October 2016 and September 2020 by the Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement (Ulloa-Cedamanos et al., 2020).

The discharge (Q , $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) of the Lachein stream were acquired from the water level data measured at the monitoring station located at Baget B1 (Figure 1). This site is equipped with a mechanical limnigraph (OTT 20 1/5) and a float-type water level sensor (OTT Thalimedes). The water height data (H), freely accessible since 1968 (Banque Hydro, 2021), were transformed into discharges (Q) from a rating curve H/Q plot (Mangin, 1975b; Ulloa-Cedamanos et al., 2021a).

The physico-chemical parameters including pH, Conductivity (in $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), Water Temperature (in $^{\circ}\text{C}$) and Dissolved Oxygen (DO in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) were measured with a WTW multi-parameter probe (Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co., Weilheim, Germany) directly in the stream during sampling at the outlet (Figure 1) (Ulloa-Cedamanos et al., 2020). Water samples were collected in a 1 L HDPE bottle and stored in darkness at 5°C until analyses. Prior to analyses, all samples were filtered through $0.22 \mu\text{m}$ Millipore cellulose nitrate membranes. Alkalinity was measured using standard acid titration method with HCl 0.02N and a Metrohm titrant (716 DMS Titrimo, Metrohm, Riverview, Florida, USA). Major anion concentrations (SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^-) were measured by ion chromatography (Dionex apparatus ICS 5000+, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Samples were previously acidified using with 16N HNO_3 to analyzed major cation (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+) and silica concentrations by an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES; Iris Intrepid II XLD, Thermo Electron, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) (Ulloa-Cedamanos et al., 2020). For more details, refer to Ulloa-Cedamanos et al. (2020) or Ulloa-Cedamanos et al., (2021a).

2.3. Landscape classification

A synthetic flow chart of the methodological approach is presented in Appendix A.

2.3.1. Input imagery data

We reconstructed the evolution of land cover since 1942, at 8-year intervals, except for the period 1947-1963 due to missing data (Figure 2). Indeed 1942 was the oldest aerial photography available in the basin (Appendix B Figure B.1). The time step of 8 years was chosen since the impact

of changes in land cover were not detected for a lower time-step on water chemistry, and also to match with the availability of the supportive data. The following data was used as input of the model:

- (i) Satellite imagery SPOT 2 and 4 (between 2001 and 2011) and Sentinel 2 (since 2015) (available on the Theia-Land platform),
- (ii) Aerial photographs between 1942 and 1989 available on IGN (National Institute for Geographic and Forestry Information) portal and,
- (iii) Exogenous data for the recognition of the site, including images in Google Earth, Forest Inventory and digital elevation model raster (DEM). The last two data sets are available on the IGN website.

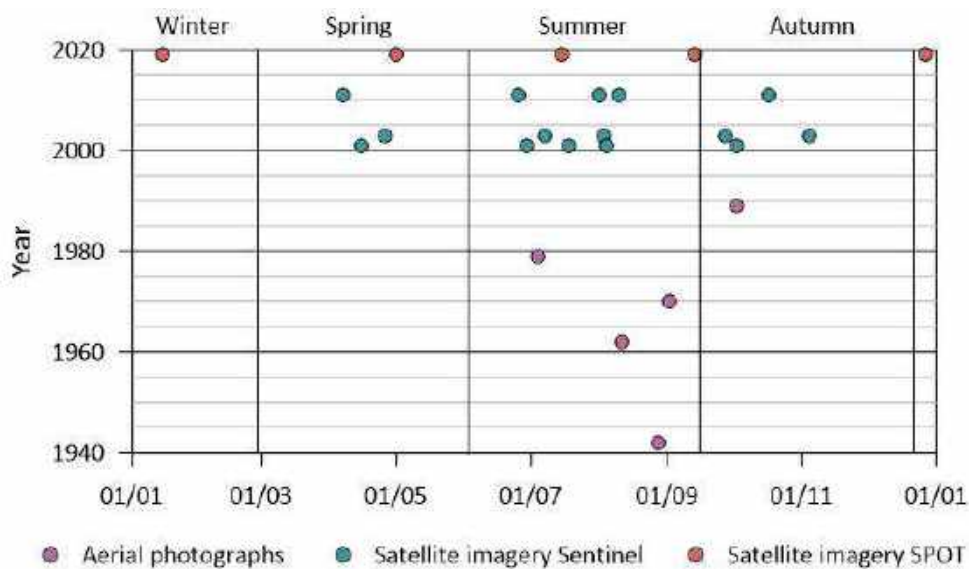


Figure 2. Temporal distribution of the available dataset images over the year for the period 1940-2020. The resolution of sentinel-2 is 10 m, and of SPOT-2 and 4 is between 10 and 20m.

2.3.2. Data treatment

The processing of aerial photographs, unlike satellite imagery, requires pre-processing including ortho-rectification, geo-referencing and inclusion of DEM data. Considering the information provided by the aerial photographs, primitives were also added to include a texture index in addition to the pixel values via the texture ratio (Huang et al., 2007). The main disadvantages of aerial photography were: (i) the irregularity of acquisition campaigns mainly carried out between May and October due to meteorological constraints, (ii) the one-off availability of photography per year, and (iii) the cover of the surface catchment by several image mosaics (Figure 2, Appendix A, Appendix B Figure B.1). For the satellite images, the challenge was to select five images at different dates without a dense cloud cover, representing the main seasons of the year. The set of images for each year was aggregated to obtain a multi-temporal yearly image containing a large number of bands suitable for land cover detection of the whole catchment area.

2.3.3. Processing and exploitation of imagery data

Multi-temporal images and multi-source data have already been used to study the changes in land cover (Dusseux, 2014) for assessing various environmental processes (Grinand et al., 2013), such as the influence of ancient ecological processes on current biodiversity (Herrault, 2015).

The photo-interpretation of imagery data (Google Earth) and the IGN forest inventory of 1987 served to elaborate the nomenclature (Miranda et al., 2018) and to identify the tree species, as well as the location of anthropic structures (buildings, roads, cultivated areas). These data constitute the training dataset, 50% of which was used in the classification model and the other half to validate the classification image (Marais Sicre et al., 2020). This step was crucial, as the quality of class equality, maximum intra-class homogeneity and inter-class heterogeneity determine the pixels classification and therefore the discrimination of the different classes.

The method used was a supervised classification fed by the first half of the training dataset. This process treats each pixel one by one from the image provided to the Random Forest algorithm (Breiman, 2001; Marais Sicre et al., 2020), in order to assign all pixels to a certain class. This algorithm was used for the better performance than other classification algorithms (Gislason et al., 2006), for the robustness in wide area classification (Pelletier et al., 2017), easy parameterization (Rodriguez-Galiano et al., 2012) and because it was based on a non-parametric model (Breiman, 2001). Thus, seven main land cover comprise the whole basin (Figure 1, Appendix C) using satellite images, with the beech and broadleaf forests as the two dominant land covers. However, the use of only one date per year (Figure 2) and the quality of the old aerial photographs impede its differentiation into seven classes. Aiming for a common indicator of landscape change, applicable to both satellite images and aerial photos, the landscape classification included three main groups: closed (forested, with broadleaf or coniferous trees), semi-open (loose broadleaf coppice) and open environment (grasslands and fern heaths) (Appendix C). This classification took into account their land cover, biomass density and their role in the opening/closure of the environment.

2.3.4. Evaluation of the classified image

The land cover classification was assessed using the kappa index (Marais Sicre et al., 2020), the F-score (Powers, 2011; Van Rijsbergen, 1979) and the confusion matrix (Congalton, 1991). The first two ones quantify the proportion of well-classified pixels of all classes and of each class, respectively. The land cover reconstruction also generates a confusion matrix to assess the robustness of the classification. The F-score is the harmonic mean of each class, i.e., an average between the precision (number of correctly classified pixels among all classified pixels) and the sensitivity (number of classified pixels over correctly classified pixels, for each class). Meanwhile, the confusion matrix shows which classes were confused with each other, i.e., which pixels were classified in the wrong classes.

For the classifications generated on aerial photographs, the evaluation was carried out on each mosaic and then averaged over all the mosaics covering the catchment. For satellite images, the assessment was carried out on the classified and smoothed image (use of a majority filter (3x3) to discard isolated pixels). The evaluations were based on the second half of the training dataset.

2.4. Indicators of changes for landscape and water chemistry

In order to evaluate the intensity of the change in land cover (R), water quality (X) or discharge (Q), we calculated the rate of growth/decline of these parameters with reference to the year 1979 (Equation 4, 5, 6), since water chemistry data was available from this year (see above § 2.2).

$$R (\%) = \frac{S_n - S_{1979}}{S_{1979}} \times 100 \quad (4)$$

$$X (\%) = \frac{C_n - C_{1979}}{C_{1979}} \times 100 \quad (5)$$

$$Q (\%) = \frac{Q_n - Q_{1979}}{Q_{1979}} \times 100 \quad (6)$$

Where S_n , C_n and Q_n are surface of each land type, average concentrations and discharge at year-step n , respectively. The S_{1979} , C_{1979} , and Q_{1979} correspond to values of surface of each land type, concentrations and discharge in 1979.

The average concentration (C) of each element for each year was weighted by discharge (Q), according to the following equation:

$$C(meq.L^{-1}) = \frac{\sum_i^n (C_i * Q_i)}{\sum_i^n (Q_i)} \quad (7)$$

2.5. Statistical analysis

Statistical data treatments were performed using R (CRAN, the Comprehensive R Archive Network, version 3.5.1, RStudio, Inc., Boston, MA, USA). Redundancy analysis (RDA, "vegan" package) is a two-step analysis in which individual and environmental data were analyzed using multivariate linear regression, producing a matrix of fitted values. Then, PCA of the fitted values was used to produce canonical axes, which were linear combinations of the predictors (Legendre and Legendre, 2012). RDA was used to analyze many individual characteristics and environmental predictors simultaneously (Forester et al., 2018). This technique has been widely used in ecology to assess the cause-effect relationship between changes in the genotype or phenotype of individuals and fluctuations in environmental factors (Jalal et al., 2005; Forester et al., 2018).

3. Results

3.1. Reconstructing the evolution of landscapes

The Baget catchment landscape was mapped based on the classification set up in § 2.3, to study the evolution of the landscape from 1942 to 2019 (Figure 3) (Appendix C).

The kappa index of the aerial photographs was slightly low (mean of 0.54, Figure 4A). The closed environment was the class with the highest F-score (mean of 0.80), while the semi-open environment has the lowest F-score (mean of 0.50) (Appendix B Figure B.3). The lower index from 1979 to 1989 lies in the reconstitution of images sometimes made up of several mosaics (between 2 to 4) and acquired at different periods of the year. The kappa index of the satellite image classifications was relatively stable (mean of 0.72) and higher to those generated for aerial photographs. However, the F-scores show that some groups were slightly misclassified (Figure 4A). This lies in the difficulty of identifying some types of land cover such as the undifferentiated broadleaf forest (closed environment) and the Fern heaths (open environment), whose mean F-scores were 0.53 and 0.48, respectively. In contrast, the undifferentiated conifers (closed environment) exhibit the highest mean F-score (0.97) (Appendix B Figure B.4). In general, these index values were not closer to one (pixel-perfect classification of all groups). In addition to those mentioned above, another potential influencing factor could be the use of recent data following the step of photointerpretation, to classify the old data.

In 2019, most of the surface area of the basin was closed (67% of BC), while only one third of the total surface area corresponds to open (16%) and semi-open environment (17%). The present situation was quite divergent from the landscape in 1942, where the main environment was the semi-open (42%), followed closely by the closed (36%) and finally by the open environment (22%) (Appendix B Table B.1). Nowadays, almost half of the land cover was constituted of beech forest (47%), followed by undifferentiated broadleaf forest (12%) and loose broadleaf forest (10%) (Appendix C, Appendix B Table B.2). These first two-land covers were included in the closed environment. Overall, the proportion of the closed environment increases from 1942 to 2019, unlike the semi-open and open environment (Figure 4B). Nevertheless, these variations were not constant throughout the study period. Indeed, the closed environment increases but reaches a plateau from 1970 to 1989, before increasing again regularly until 2019. The semi-open environment decreases from 1942 to 1970, and then fluctuates: increase from 1970 to 1989, decrease until 2001, increase again from 2001 to 2011 and decrease again until 2019. In a complementary way, the open environment rose slightly from 1942 to 1962, before dropping to 1989, increasing again to 2001, decreasing weakly to 2003, and increasing again to 2019.

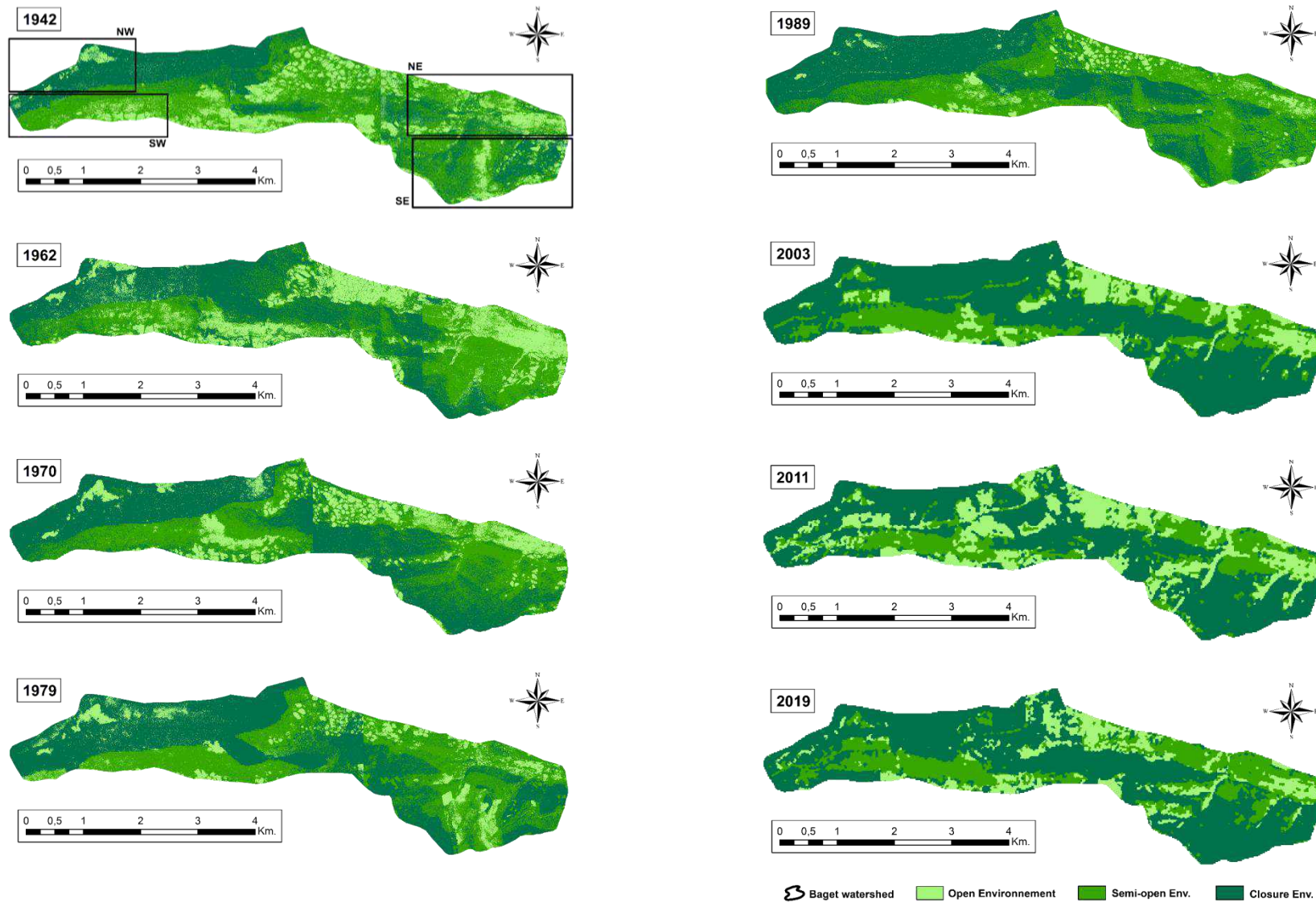


Figure 3. Evolution of landscape in the Baget catchment from 1942 to 2019. Data input: aerial photographs between 1942 and 1989, satellite imagery SPOT 2 and 4 (between 2001 and 2011), and sentinel 2 (since 2019). In the map of 1942, NW: Northwest, SW: Southwest, NE: Northeast, SE: Southeast.

The behavior of the semi-open and open environment were antagonistic and shows opposite trend changes (Figure 4B), while the closed environment follows a global independent decreasing pattern.

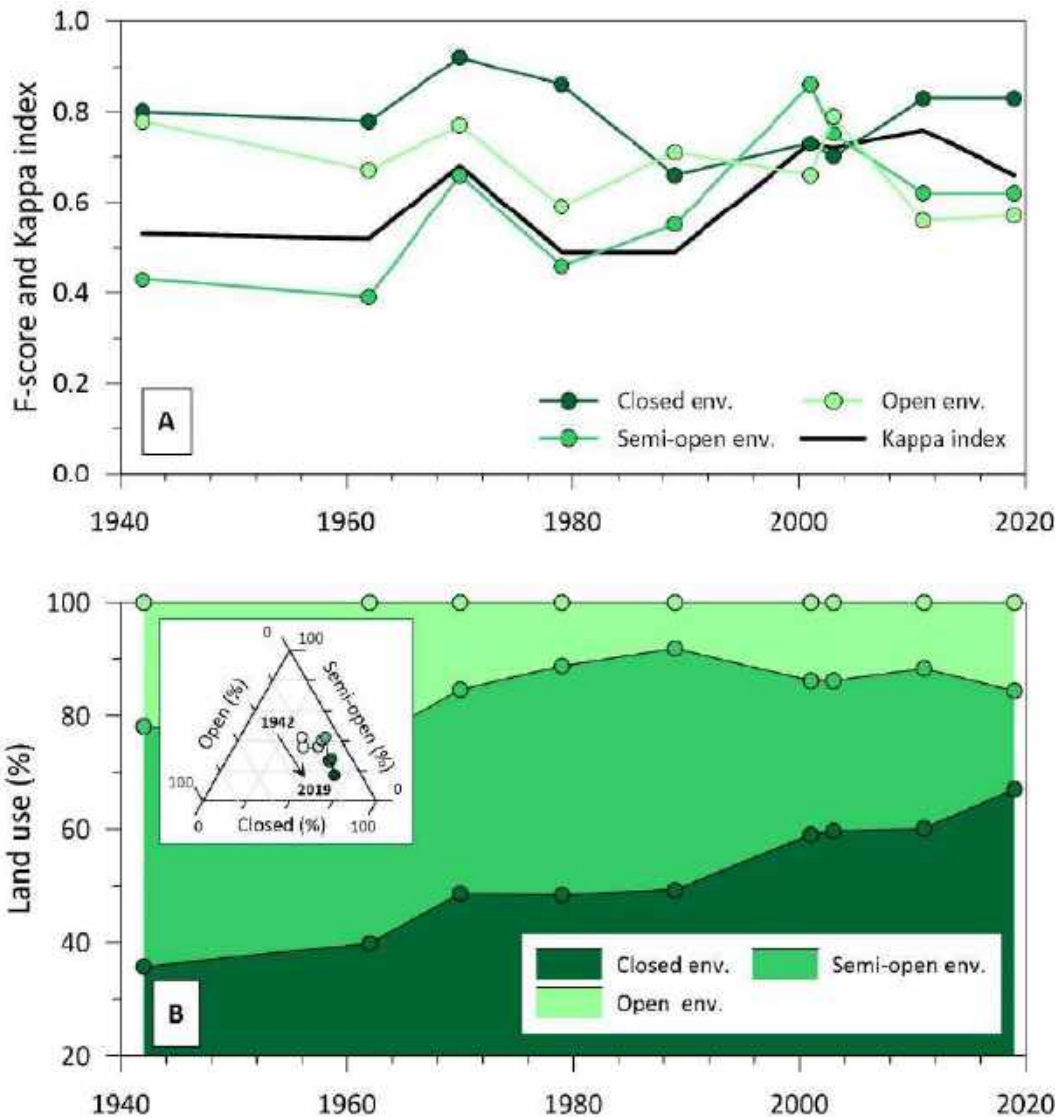


Figure 4. (A) Evaluation (F-score and Kappa index) and (B) surface evolution of each landscape group, using aerial photographs from 1942 to 1989 and satellite imagery from 2001 to 2019. The embedded graph represents the evolution of the landscape from 1942 to 2019 in percentage.

By focusing on a specific area, we can identify changes in the environment from abandoned lands or other disturbance explaining non-homogenous patterns in local places.

In the northwestern part of BC, the open environment is surrounded by dense beech forest (Figure 3). This area was continuously changing, showing a near closure in 1989. However, in 2011, this area re-opened, and then gradually closed until 2019. In the southeast of BC, a coniferous stand (Figure 1) covers an area, which underwent strong changes between 1970 and 1979 (Figure 3) and then remained stable between 2003 to 2019. Between 1942 and 1989, an increase in the

closed environment area emerges particularly towards the southwest of the basin contributing to a global increase of 13% (from 36% in 1942 to 49% in 1989). Conversely, the open area gradually decreases of 14% (Appendix B Table B.1).

In addition, the northeastern part of the basin is very heterogeneous in time and space, with a changing vegetation cover type over the time (Figure 3). Also, an expansion of the closed environment was visible between the years 2011 and 2019 (Figure 3, Figure 4B), evidenced by the growth of the beech stand in the southwestern side of BC (7%, Appendix B Table B.2). This expansion was reinforced by the detriment of the semi-open environment: decrease of loose broadleaf stand (4%) in the southwestern side and of broadleaf coppice (6%). Unlike, the undifferentiated coniferous stand in the southeast side (closed environment) remains homogeneous from 2001 to 2019 (mean of 8% with a standard deviation of 0.5%). Meanwhile, the open environment remains more or less stable as the grassland decreases (4%) while the fern heath tends to increase (5%).

3.2. Long-term trends in stream water chemistry and landscape

At the outlet of BC, calcium and bicarbonates originating carbonate dissolution dominate the water chemistry, both accounting for 73% of the total dissolved element content (Ulloa-Cedamano et al., 2021b). A first analysis of long-term trends in air temperature, ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) and HCO_3^- concentrations revealed a slight increase between 1979 and 2018 in BC. In contrast, long-term trends in discharge and calculated pCO_2 in the streamwater, after degassing of CO_2 and/or calcite precipitation (Ulloa-Cedamano et al., 2021b), did not show significant trends (Ulloa-Cedamano et al., 2020).

In this study, the trend of the mean annual concentrations of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and HCO_3^- were calculated for the period 1979-2020. It confirmed the overall increasing trend ($p=0.02$, Figure 5A and $p<0.01$, Figure 5B, respectively) with a higher slope of the regression for HCO_3^- ($a= 0.007$) than for $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ($a= 0.004$). The annual concentration averages show a strong significant increase ($p<0.01$) until 2003 (increase of the slope to 0.010 for $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and 0.014 for HCO_3^-). After this year, a decrease in concentrations was observed between 2004 and 2006, which were slightly lower than the concentrations of the last 4 years of study. The air temperature was the only parameter showing a constant increasing trend for all the period ($p<0.01$, Figure 5C). Conversely, annual discharge varied around the mean with no significant trend ($p=0.78$, Figure 5D) during the same period. The distribution of the years shows an intercalation of wet and dry periods. An increase in the stream discharge is observed for three years (2013, 2014 and 2018). This may however lead only a minor dilution effect because even for these years, concentrations of

$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and HCO_3^- continue to increase. Nevertheless, if we consider the measurements before 2013, the discharge trend displayed a significant decrease ($p=0.04$) (Figure 6).

In parallel, the trends in landscape surface for the three types of vegetation classes were quantified between 1942 and 2019 (Figure 5D). The closure of the environment from 1942 to 2019 ($R^2 = 0.9$) showed a regular increase, unlike the open ($R^2 = 0.4$; mainly between 1972 and 1989, Figure 4A) and semi-open environment ($R^2 = 0.6$, mainly between 1989 and 2019, Figure 4A), which displayed an overall decrease. In addition, even if the trend was downwards for open and semi-open environments, their internal variations were mutually antagonistic (Figure 5D). The observed trends for stream water chemistry, temperature and discharge remained similar if only the years covered by the landscape survey were taken into account, i.e., the years 1979, 1989, 2001 and 2019.

4. Discussion

4.1. Evolution of the landscape in the Baget catchment

The surfaces of the three groups of landscape undergo successive growths and declines (Figure 4A). However, the landscape evolution between 1942 and 2019, revealed a progressive landscaping closure in the BC (Figure 5E). This global closure of the landscape environment was due to a decrease of the open and the semi-open landscapes by 1989 (Figure 4B). This environmental closure, in response to agricultural and pastoral abandonment in mountain environments, has already been identified in other studies (Chassany, 1999; Houet et al., 2012), such as in the Pyrénées mountains and in the Massif Central in France since the 1940s (Houet et al., 2012, Robert, 2016, respectively). In BC, the landscaped for livestock and agriculture (open environment) was progressively abandoned and overgrown around the 1980s, but has been re-occupied since 2000, resulting in a slight reopening of the landscape (Figure 4B, Figure 5E). In the sixties, 50 families were farmers, while they are only 14 families nowadays, of which only eight of them are living in the catchment. In addition, in the northwestern part of BC, an open environment was surrounded by a dense beech forest (Figure 3). This area showed a near closure in 1989, but in 2001, this area re-opened artificially due to the construction of an access road, also contributing to the increase of the open environment, and then gradually closed again until 2019.

The overall evolution of the closed environment tends towards a constant but slow increase (Figure 6), as the dynamics of establishment and growth of a forest stand occurs at relatively long-time intervals. However, the proportion of closed environment stay stable between 1970 and 1989 (Figure 4B, Figure 5E).

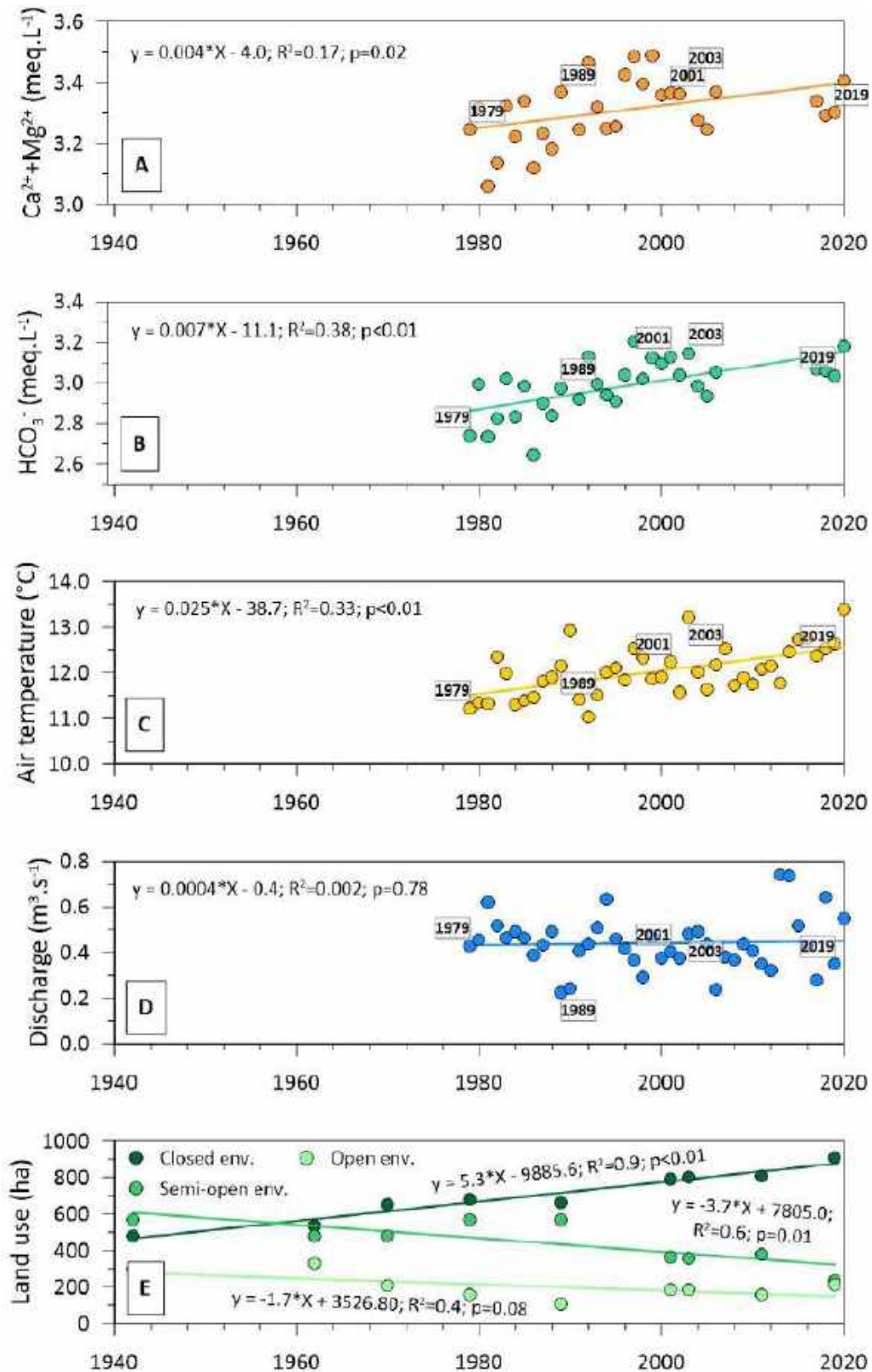


Figure 5. Evolution of the mean annual water chemistry expressed by the concentration of ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) (A) and HCO_3^- (B), the mean annual air temperature (C), the mean annual discharge at the outlet (D), and the mean annual landscape (E) as represented by the surface areas of three selected classes (closed environment, semi-open environment, open environment). Lines represent the linear regressions of the long-term trends. P value: significance level, R^2 : Pearson correlation coefficient.

In the southeast of BC, a coniferous stand (Figure 1) covers a current area of 8%, which underwent strong changes also between 1970 and 1979 (Figure 3). This surface was covered by broadleaf stand (beech and chestnut trees) until at least 1970, before being razed and replanted with young conifers stand between 1970 and 1979. The increase of semi-open environment during this period (Figure 5D) is explained by the replanting and growth of conifers in this area (Appendix B Figure B.2).

Finally, there is an obvious complementarity between the semi-open and the open environment (Figure 4B, Figure 5E). Before 1989, the closure of the open environment due to the abandonment of agriculture and livestock farming led first to a subtle increase in the semi-open environment. Then from the 2000s onwards, the reuse of land for agriculture decreased the semi-open environment. This was because farmers have to deforest in order to transform the land into grassland, and for ease the farmers act on what is half closed rather than on the already closed forest areas.

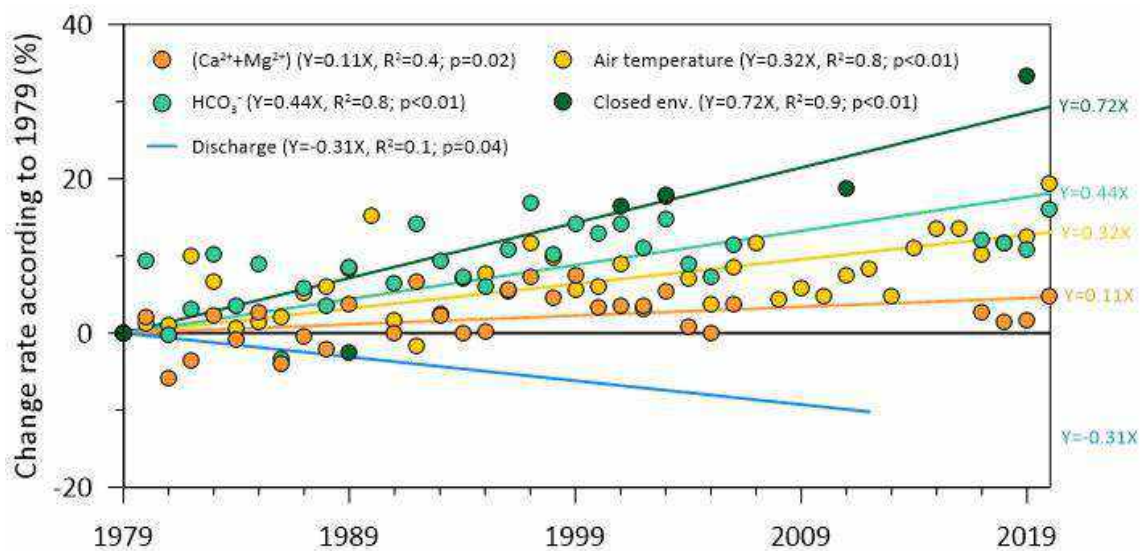


Figure 6. Rate of change in water chemistry ($\text{Ca}+\text{Mg}$ and HCO_3^-), air temperature, discharge and closed landscape (in %) with reference to the year 1979 (see Equations 4, 5, 6). The dots representing the discharge were not plotted due to their strong dispersion; instead, their linear regression was plotted until 2012.

4.2. Link between changes in landscape and in water quality

In this study, the target was to determine the effect of environmental variables on the chemical composition of surface waters. For this purpose, the redundancy analysis (RDA) was performed on the dataset of chemical characteristics and environmental variables represented by discharge, air temperature and landscape change. According to the statistical analysis, the

significance (p-value) of each explanatory variable included in the RDA, was tested using 1000 permutations.

The relationships between water chemistry and environmental parameters vary depending on the temporal scale of the study. The seasonal control of temperature and discharge on the carbonate dissolution products was demonstrated using the instantaneous values (N=1685 samples, Figure 7A). This model was significant ($p < 0.01$) and showed the increase of carbonate dissolution during winter, since calcium and bicarbonate are opposite to temperature and in the same direction of discharge over the axis 1. This pattern was evidenced since the contribution of carbonates to the total dissolved solids (TDS) is always higher in winter (Ulloa-Cedamano et al., 2021b). Conversely, magnesium, derived from the dissolution of dolomite, has a higher relative contribution during the summer period. During this low water flow period, some tributaries dry up completely, leading certain areas to increase their relative contribution of dissolved elements to the streamwater, such as the magnesium whose contribution increases by about 10% (Ulloa-Cedamano et al., 2020).

In the same way, the use of the RDA with annual average values (N=31 years, Figure 7B) allows us to study the cause-effect relationship between the chemical composition and the environmental parameters in the long term. The landscape classification aimed to create an efficient indicator that illustrates the influence of the different vegetation covers on the observed changes in water chemistry, expressed by the variations in $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ and HCO_3^- . The significant increasing trends observed of these ions in BC were identified as linked to the global warming, which provoked a significant increase in air temperature (Binet et al., 2020; Ulloa-Cedamano et al., 2020). Indeed, increasing air temperature and CO_2 concentration in the atmosphere have several environmental consequences. They favor forest growth and promote the evaporation process and by consequence, the trees soil water uptake. It leads to decreasing the surface water drainage and thus the streamflow discharge leading to accreting the dissolved ions concentration in surface waters (Li et al., 2010; Qin et al., 2019). This is illustrated by the opposition of discharge against air temperature and closed environment in axis 1 in Figure 7B (significance level of the model of 0.015).

Moreover, under forest, litterfall and humus are enhanced. The higher temperature stimulates the microbial activity in the organic matter decomposition. The consequent increase in CO_2 production (Equation 1) (Zeng et al., 2021; Zhao et al., 2019), contributes to accelerate the dissolution of carbonates (Equation 2 and 3), even if the calcite solubility is decreased when temperature increases (Cao et al., 2012; Plummer and Busenberg, 1982). This is evidenced by the position of calcium and bicarbonate on the axis 1, i.e., on the same side of air temperature and

closed environment but opposite to discharge (Figure 7B). The changes in landscape thus influence the supply of new organic matter to the soil, but also the water balance (Tormos, 2010).

As mentioned, the increase forest cover impacts the water balance, reducing the surface runoff through forest interception, and the drainage also due to increasing water demand (Tormos, 2010). The forest consumes the intercepted water, enhances the infiltration of non-consumed water through the soil, and returns most of the water to the atmosphere through transpiration (Aussenac, 1981). Afforestation also plays a buffering role by stabilizing the discharge over time at the catchment scale (Burch et al., 1987; Hlásny et al., 2015). Conversely, the opening of the landscape leads to a significant improvement in soil water availability (Aussenac et al., 1995). The opposite patterns observed in the BC between the landscape closure and the ions from carbonate dissolution against the discharge may thus be linked (Figure 7B).

As mentioned above, environmental closure increases the release of organic matter into the soil, which is oxidized to produce CO_2 and then converted to carbonic acid (H_2CO_3). This weak acid weathers rocks, such as limestone, composed by mineral calcite (CaCO_3), and thus the enhanced relative dissolution increases Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations in surface waters, which was observed on Figure 7B. The higher slope of HCO_3^- increasing trend compared to that of Ca^{2+} and Mg^{2+} (Figure 6) and the position of magnesium in the RDA plot (Figure 7B) was due to two main reasons. In BC, the Ca^{2+} also originates from the dissolution of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), which mineral is dissolved by water. The decrease in water drainage in gypsum-rich areas may explained the weaker relative concentration of Ca^{2+} . A similar behavior was observed for dolomite-rich areas, main source of Mg^{2+} (Ulloa-Cedamano et al., 2020). Furthermore, as the landscape getting close, the nutrient consumption by young trees increases since they draw on the available nutrients to ensure their growth. Calcium is essential for the metabolic development of plants, while magnesium is a necessary component of chlorophyll and therefore of photosynthesis. As a result, the retention of these nutrients contributes to a decrease in their concentration in the stream water.

In conclusion, the increase in Ca+Mg ($+5 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$, between 1978 and 2018, Figure 5A) and alkalinity ($+9 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$, between 1978 and 2018, Figure 5B) in the BC stream water over the last 40 years, is statistically linked to the increase in air temperature ($+0.03 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{yr}^{-1}$, between 1978 and 2018, Figure 5C), the decrease in discharge ($-4 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$, between 1978 and 2006, Figure 5D) and the closure of the environment (recovery of the forest cover by $+0.05 \text{ Km}^2 \cdot \text{yr}^{-1}$, between 1942 and 2019, Figure 5E).

As we can see, the environmental parameters were interrelated, producing antagonistic or synergistic effects on each other, making it still a challenge to distinguish between them, or rather to quantify their impact on water chemistry.

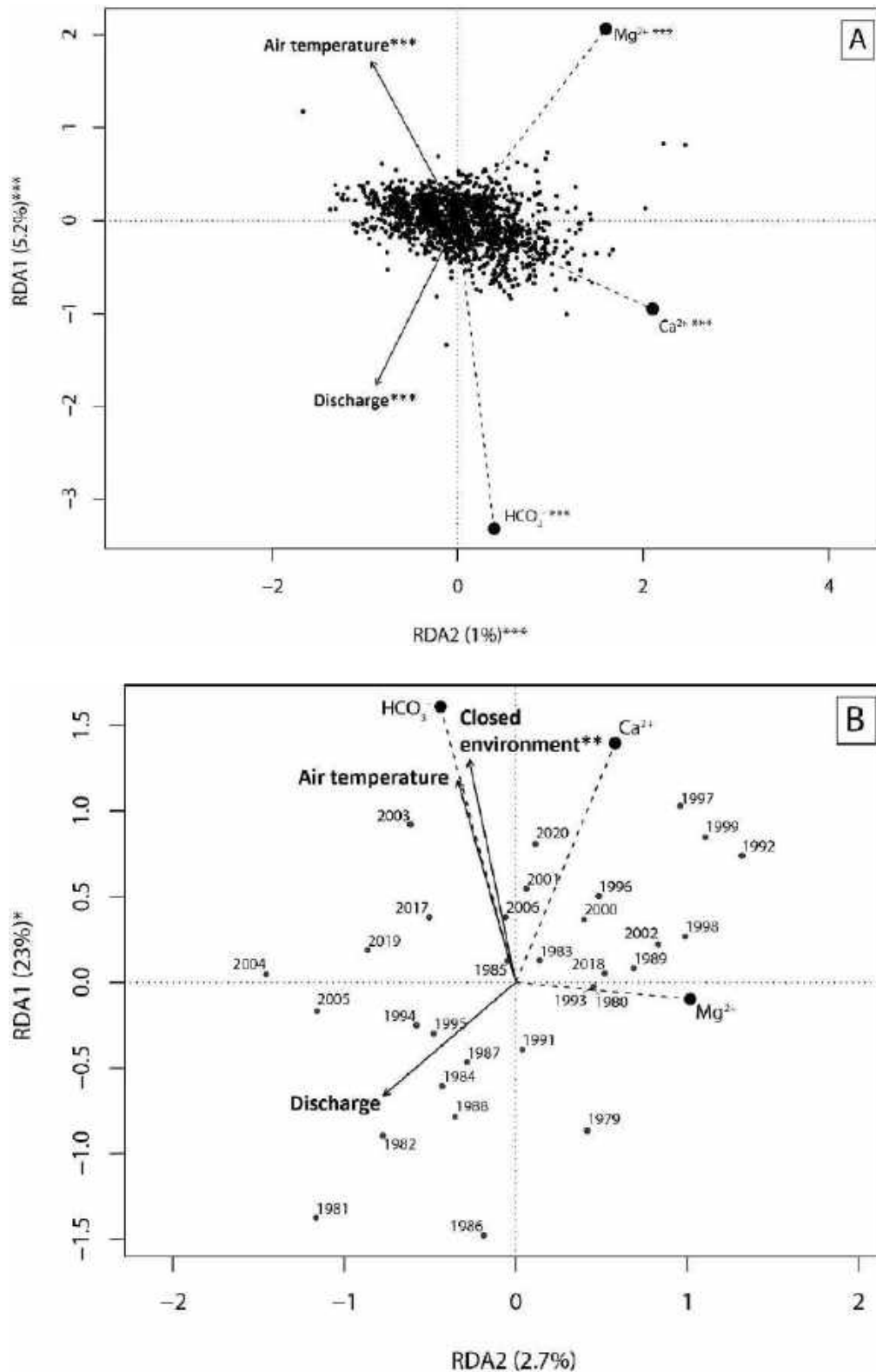


Figure 7. (A) Redundancy analysis (RDA, significance level of the model " p " < 0.01, $N = 1685$ samples) of instantaneous chemical composition (meq.L^{-1}) as a function of air temperature ($^{\circ}\text{C}$) and discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) at the outlet of BC. (B) RDA ($p = 0.015$, $N = 31$ years) of annual chemical composition as a function of air temperature ($^{\circ}\text{C}$), closed environment (ha) and discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) at the outlet of BC. Code meanings: "****" ($p \leq 0,001$), " ** " ($p \leq 0,01$), "***" ($p \leq 0,05$) and "." ($p \leq 0,1$).

5. Conclusions

This paper investigated the impact of landscape changes over decades on the stream water chemistry of a small forested karst catchment from the Pyrenees Mountains, using a 40-year survey data. The method developed is original since it utilizes heterogeneous data sources (aerial photographs from 1942 to 1989, satellite images from 2001 to 2019 and other exogenous data) to reconstruct and quantify the landscape changes undergone in the Baget catchment (BC) from 1942 to 2019. The landscape classification was split into three main classes (open, semi-open and closed landscapes) to create an indicator that allowed the comparison between aerial photographs and satellite image data, as well as to be consistent with the objectives of the study.

From 1942 to 2019, BC has shown a progressive landscaping closure through laid fallow lands, afforestation of abandoned lands and forest growth. This closure was not linear, with periods of reopening, for instance, for pastoral uses. During the first study period, from 1942 to 1989, the landscape closure increases from 1942 to 1979, due to the marked abandonment of the territory, before stabilizing until 1989. In 1989, the area of the semi-open environment decreased slightly due to the cutting of a broadleaf stand and the replanting of a coniferous stand in the southeast part of BC. Over the second period, from 1990 to 2003, we observe a reopening of the environment, linked to a resurgence of pastoral activities. During the third period of the study, from 2003 to 2019, the closure of the environment was marked, particularly through the significant expansion of the beech stand. Conversely, the conifer stand (spruce trees) in the southeast of BC (8% of the catchment area) remains stable over these 18 years-period.

The increasing trend of closure of the environment has an impact on the chemical composition of streamwater at the scale of this karstic basin. These trends revealed a significant increase ($p < 0.02$) in carbonate dissolution products, i.e., calcium, magnesium and bicarbonate. Changes in landscape have a delayed effect on water characteristics and composition through enhanced biogeochemical processes such as evapotranspiration and water infiltration or rock weathering. A first indirect factor is the decrease of the discharge due to the closure of the environment, which leads to a concentration effect on the dissolved elements in the water. The second factor is the increasing contribution of organic matter to the soil by increasing forest stands, which are mainly composed of broadleaf at different phenotypic stages, and conifers (8%). A third factor is the increase in the average air temperature due to global climate change. This increase enhanced the mineralization of organic matter, increasing the concentration of CO_2 in soils and consequently the production of carbonic acid. This natural acid weathers carbonate rocks, releasing Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- into streams. Finally, the increase in the main base cations

and bicarbonate in the BC streamwater over the last 40 years, was statistically linked to an increase in air temperature, a decrease in discharge and a closure of the environment.

This study evidenced the power to investigate the link between historical landscape evolution using images to understand the observed trends of hydrochemical survey and to point out critical zone inner processes. Because of nested effects, it remains however still a challenge to distinguish between them, or rather to strictly quantify their impact on water chemical composition.

Author Contributions

Conceptualization, F.U.-C., A.P., J.-L.P., C.M-S and E.M.; methodology, F.U.-C., E.V., A.P., J.-L.P., C.M-S and E.M.; validation, F.U.-C., A.P., J.-L.P., C.M-S and E.M.; formal analysis, F.U.-C.; E.V.; investigation, F.U.-C., A.P., C.M-S and J.-L.P.; resources, F. U-C., E.V. and E.M.; data curation, F.U.-C.; E.V., C.M-S and E.M.; writing—original draft preparation, F.U.-C.; writing—review and editing, A.P. C.M-S and J.-L.P.; visualization, F.U.-C., E.V.; supervision, A.P. C.M-S. and J.-L.P.; project administration, A.P., J.-L.P.; funding acquisition, A.P., J.-L.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Funding

This research was supported by the CNRS-INSU within the framework of the SNO Karst and IR OZCAR and by the CNRS-INEE within the framework of the LTSER Zone Atelier Pyrénées-Garonne, which is part of the IR RZA. The Eva Vrech's internship was supported by the LTSER ZA PYGAR-INEE-CNRS

Acknowledgments

The BC belongs to the French Karst Network (SNO Karst, Jourde et al., 2018; www.sokarst.org) initiative of the INSU/CNRS, which aims to strengthen knowledge-sharing and to promote cross-disciplinary research on karst systems. It is one of the observatories of the French Research Infrastructure called OZCAR (the French network of Critical Zone Observatories, Gaillardet et al., 2018) and also a LTSER (Long-Term Socio-Ecological Research) research site of the CNRS (National Center for Scientific Research) collaborative research platform called "Zone Atelier Pyrénées-Garonne (ZA PYGAR)", which is a French Research Infrastructure called RZA (Réseau des Zones Ateliers, Bretagnolle et al., 2019). RZA grouped with OZCAR is the French contribution to the European Research Infrastructure eLTER (Long-Term Ecosystem in Europe,

(Mirtl et al., 2018). The authors specially thank the support from CNRS INEE and INSU, SNO KARST, OZCAR and Zone Atelier Pyrénées-Garonne (LTSER ZA PYGAR).

The analytical platforms, PAPC (F. Julien, V. Payre-Suc, D. Lambrigot, and W. Amblas) at Laboratoire Écologie Fonctionnelle et Environnement, and the chemical lab service from the GET (C. Causserand and P. Besson) are thanked for their contribution to the analytical work during the more recent years. F. Ulloa-Cedamano's PhD was supported by a fellowship from the French Ministry of Higher Education, Research and Innovation. Special thanks are given to Thierry Camboulive, Virginie Payre-Suc, Corinne Pautot, Franck Granouillac for their help in the field samplings and/or lab works.

Appendix

Appendix A. Synthetic flowchart of the methodological approach. **Figure A.1.** Synthetic flowchart of the methodology steps, from aerial photographs or satellite imagery selection to landscape mapping.

Appendix B. Supplementary Material. The following materials are available in the section: **Figure B.1.** Aerial photographs used to determine the land cover of the Baget catchment (BC) in 1942. Each mosaic partially covers the BC (W: West; CW: Central West, CE: Central East; E: East). Source: IGN. **Figure B.2.** Evolution of the southeastern part of the BC from 1970 to 1989. **Figure B.3.** Evaluation of Landscape Classification using aerial photograph from 1942 to 1989, for each mosaic (from two to four) covering the BC (W: West; CW: Central West, CE: Central East; E: East) and for the whole BC (M). **Figure B.4.** Evaluation of Land Cover Classification using satellite image from 2001 to 2019. **Table B.1.** Proportions of Landscape for three classes using aerial photograph from 1942 to 1989 and satellite image from 2001 to 2019 in the Baget catchment (surface of 13.25 Km²). **Table B.2.** Proportions of Land Cover for seven classes using satellite image from 2001 to 2019.

Appendix C. Main land cover types in the Baget catchment. **Figure C.1.** Evolution of land cover based on seven vegetation cover.

Appendix A. Synthetic flowchart of the methodological approach

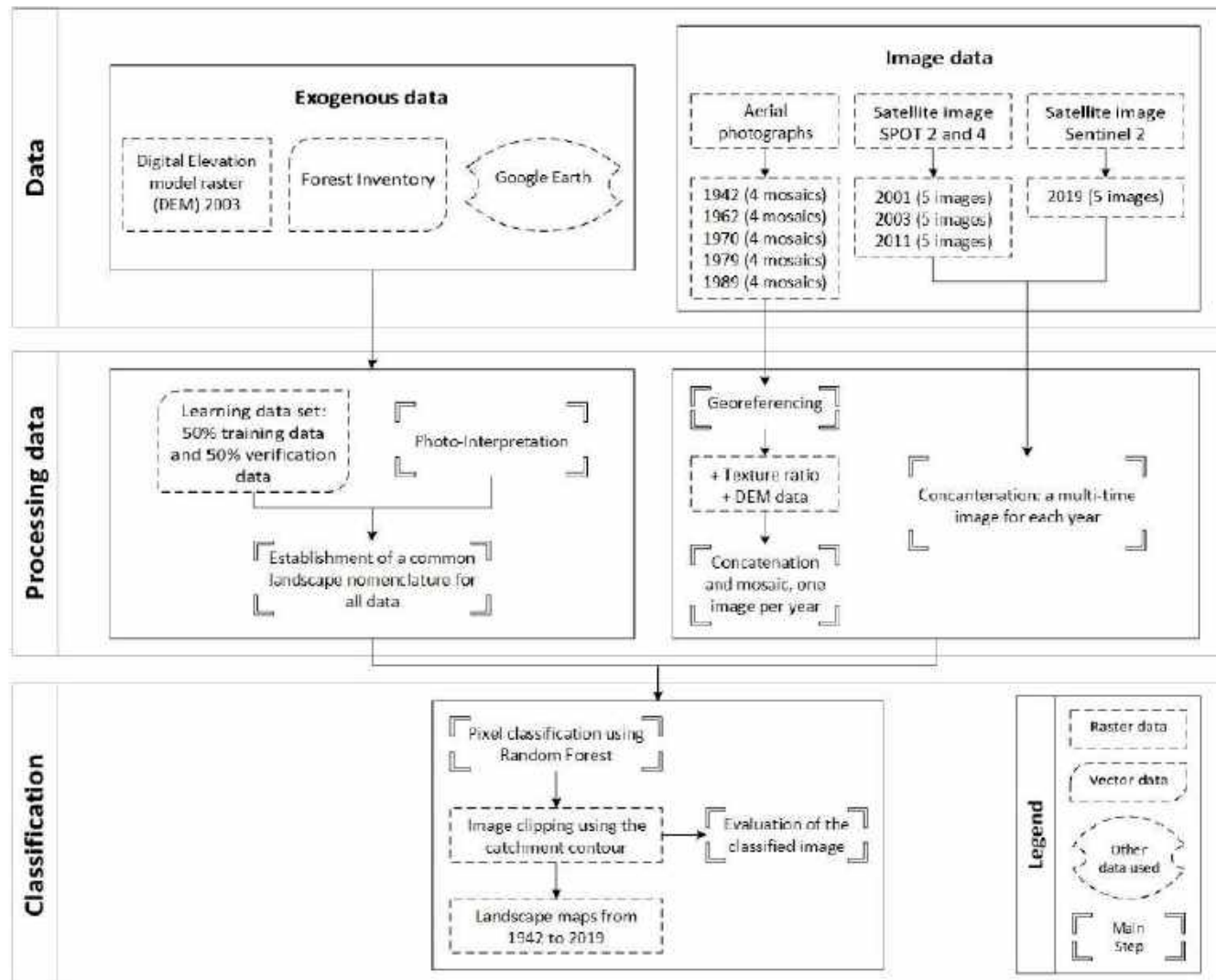


Figure A.1. Synthetic flowchart of the methodology steps, from aerial photographs or satellite imagery selection to landscape mapping.

Appendix B. Supplementary material

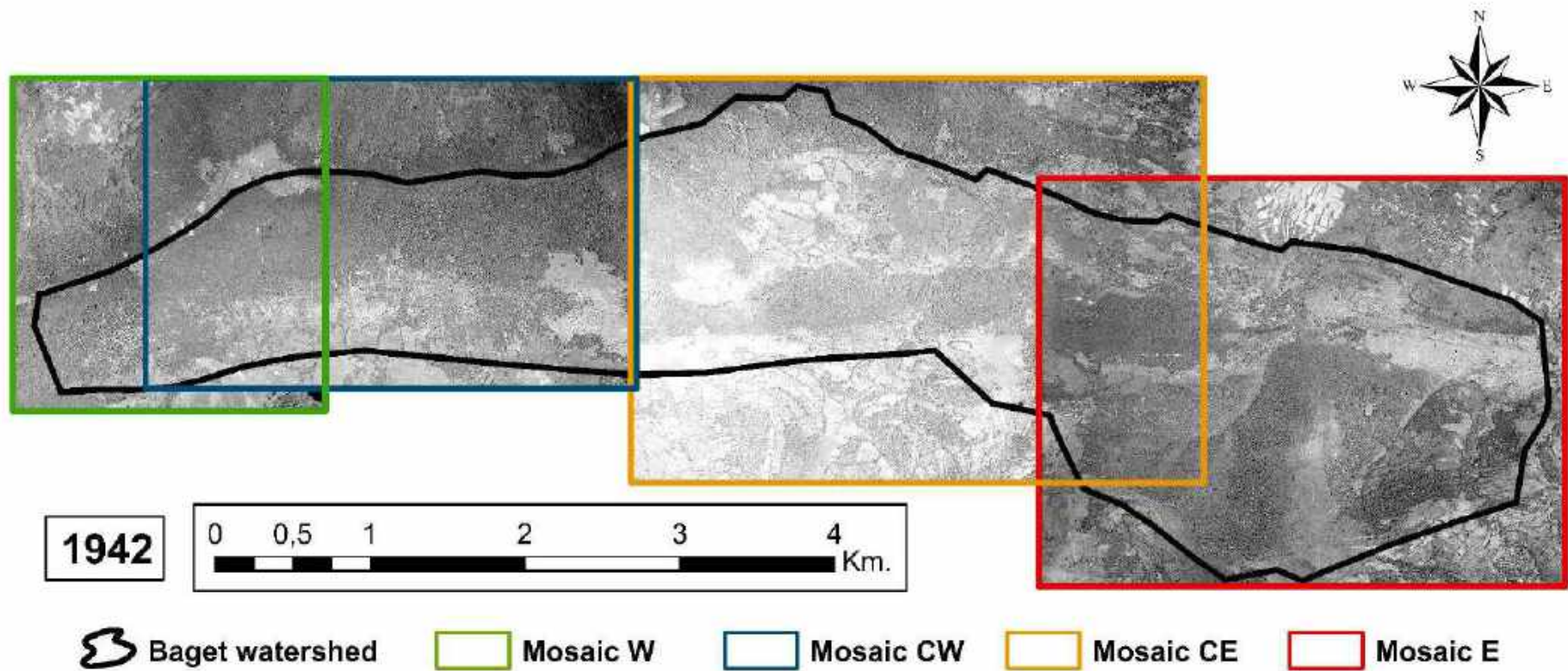


Figure B.1. Aerial photographs used to determine the land cover of the Baget catchment (BC) in 1942. Each mosaic partially covers the BC (W: West; CW: Central West, CE: Central East; E: East). Source: IGN.

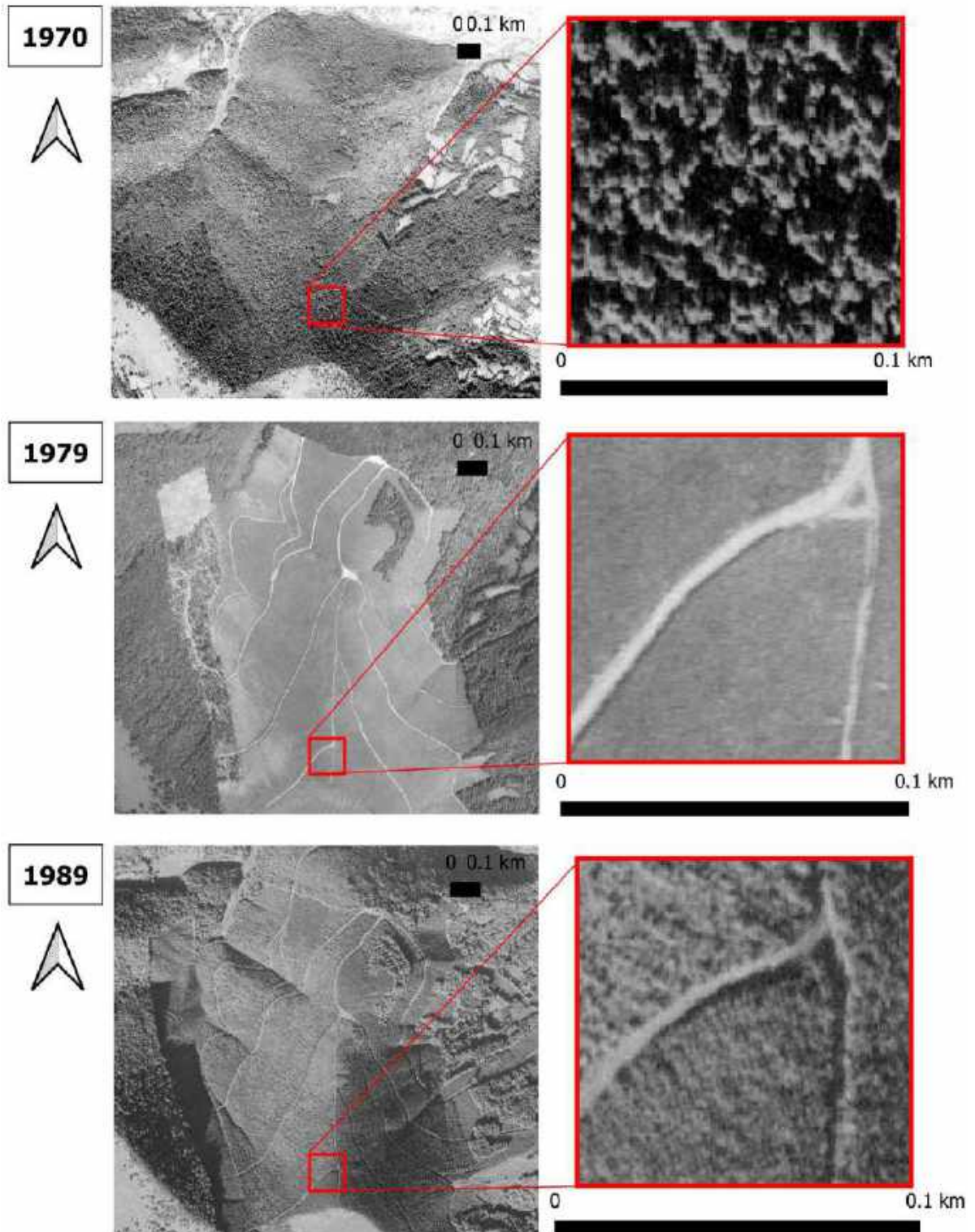


Figure B.2. Evolution of the southeastern part of the BC from 1970 to 1989.

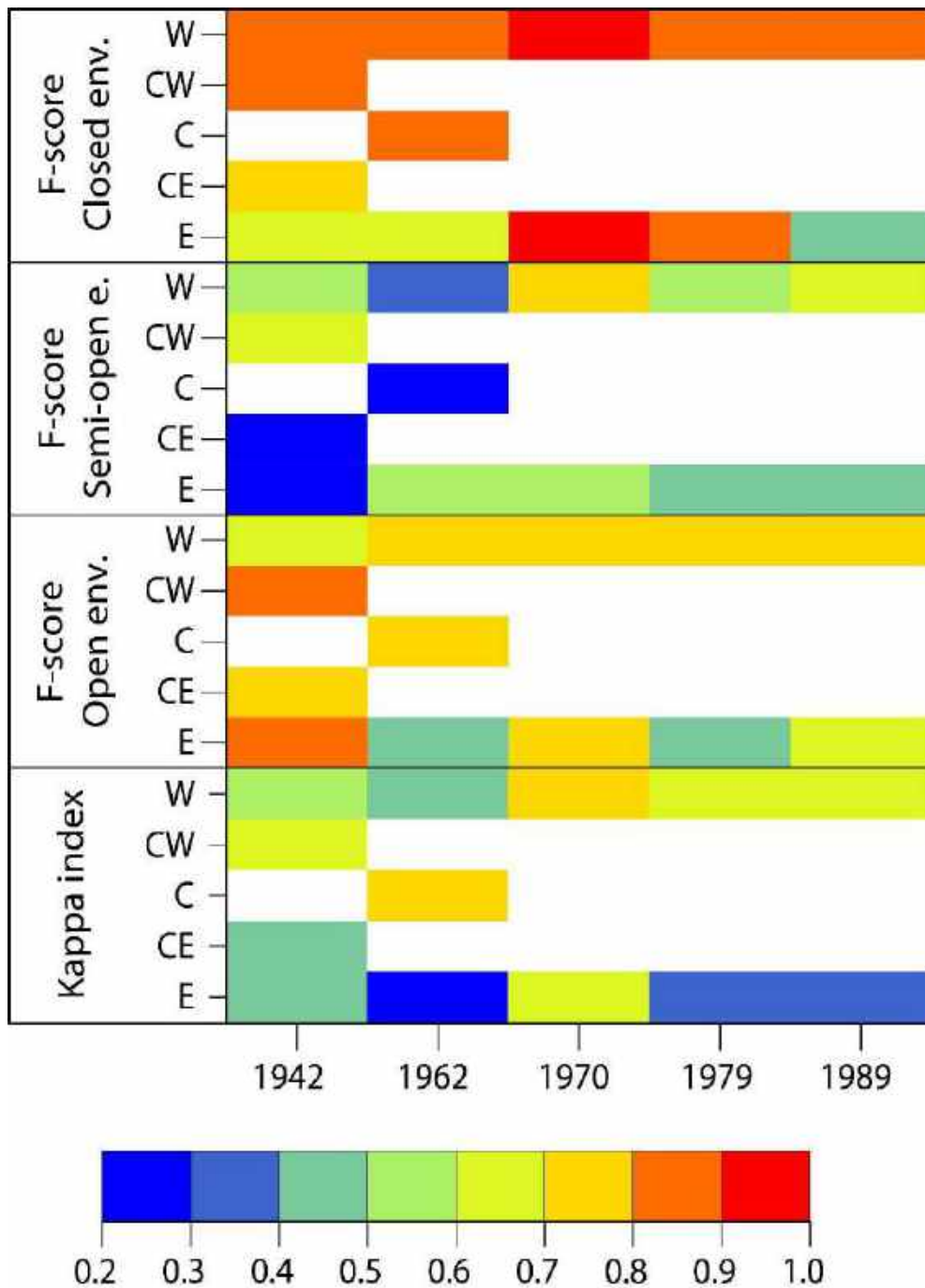


Figure B.3. Evaluation of Landscape Classification using *aerial photograph* from **1942 to 1989**, for each mosaic (from two to four) covering the BC (W: West; CW: Central West, CE: Central East; E: East).

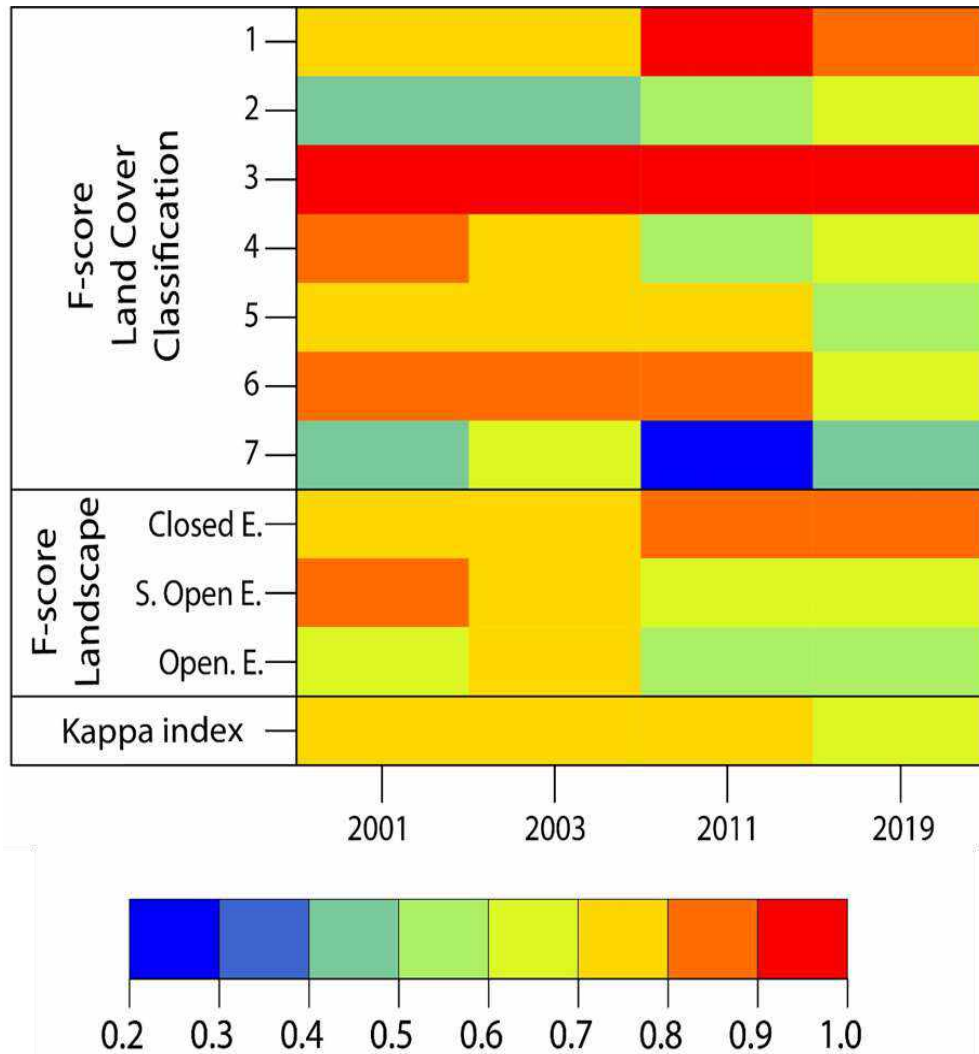


Figure B.4. Evaluation of Land Cover Classification using *satellite image* from **2001 to 2019**. Landcover classification (§ Appendix C): (1) Beech Forest, (2) Undifferentiated broadleaf forest, (3) Reforestation of undifferentiated conifers, (4) Loose broadleaf forest, (5) Undifferentiated broadleaf coppice, (6) Grassland and, (7) Fern heaths.

Table B.1. Proportions of Landscape for three classes using aerial photograph from 1942 to 1989 and satellite image from 2001 to 2019 in the Baget catchment (surface of 13.25 Km²).

	Landscape Classification		
	Closed environment (%)	Semi-open environment (%)	Open environment (%)
1942	35.75	42.36	21.89
1962	39.87	35.75	24.38
1970	48.66	35.95	15.39
1979	50.65	42.18	11.72
1989	49.29	42.54	8.16
2001	58.67	27.04	13.98
2003	59.66	26.51	13.83
2011	60.11	22.17	11.72
2019	67.05	17.36	15.59

Table B.2. Proportions of Land Cover for seven classes using satellite image from 2001 to 2019.

		2001	2003	2011	2019
		Proportion (%)			
Land Cover Classification	Beech forest	39.94	43.47	43.94	47.07
	Undifferentiated broadleaf forest	11.84	8.83	7.65	12.31
	Reforestation of undifferentiated conifers	7.19	7.36	8.52	8.12
	Loose broadleaf forest	13.67	15.86	11.19	9.80
	Undifferentiated broadleaf coppice	13.37	10.65	10.97	7.68
	Grassland	10.41	8.66	7.74	6.69
	Fern heaths	3.56	5.17	3.98	8.33

Appendix C. Main land cover types in the Baget catchment

Based on a total of 14 types of vegetation cover, the main land cover were selected considering the potential heterogeneity between the classes, but also the interest of distinguishing each class in the further study. For this purpose, we differentiated the forest communities as well as the different stages of closure of the environment. Conversely, the discrimination between the different types of grassland or buildings were irrelevant.

1. *Beech forest*: a forest stand established homogeneously over time on the left bank of the catchment. It is also clearly differentiated from the other forest stands on the images (closed environment).
2. *Reforestation of undifferentiated conifers (probably spruce)*: A forest stand found mainly on the right bank of the watershed from 1979 onwards, well differentiated from the broadleaf stands via multi-temporal images. However, they show an irregular growth rate at the spatial level (closed environment).
3. *Loose broadleaf forest*: a forest stand that gradually develop in former lowland areas or in areas previously held open for agricultural and agro-pastoral uses (semi-open environment).
4. *Undifferentiated broadleaf forest*: a stand in an advanced stage of closure. It is an arboreal stage with large adult trees (closed environment).
5. *Undifferentiated broadleaf coppice*: a stand in an intermediate phenotypic stage of closure, an indicator of the vegetation dynamics (semi-open environment).
6. *Grassland*: A stand encompassing grassed areas. These areas, formerly used for agriculture or livestock farming, are currently undergoing abandonment and are therefore potentially susceptible to evolve to a semi-open environment (open environment).
7. *Fern heaths*: A stand generally at the edge of pasture areas whose abandonment favors their expansion. First steps towards the closure of the environment, they border incipient forest stands (open environment).

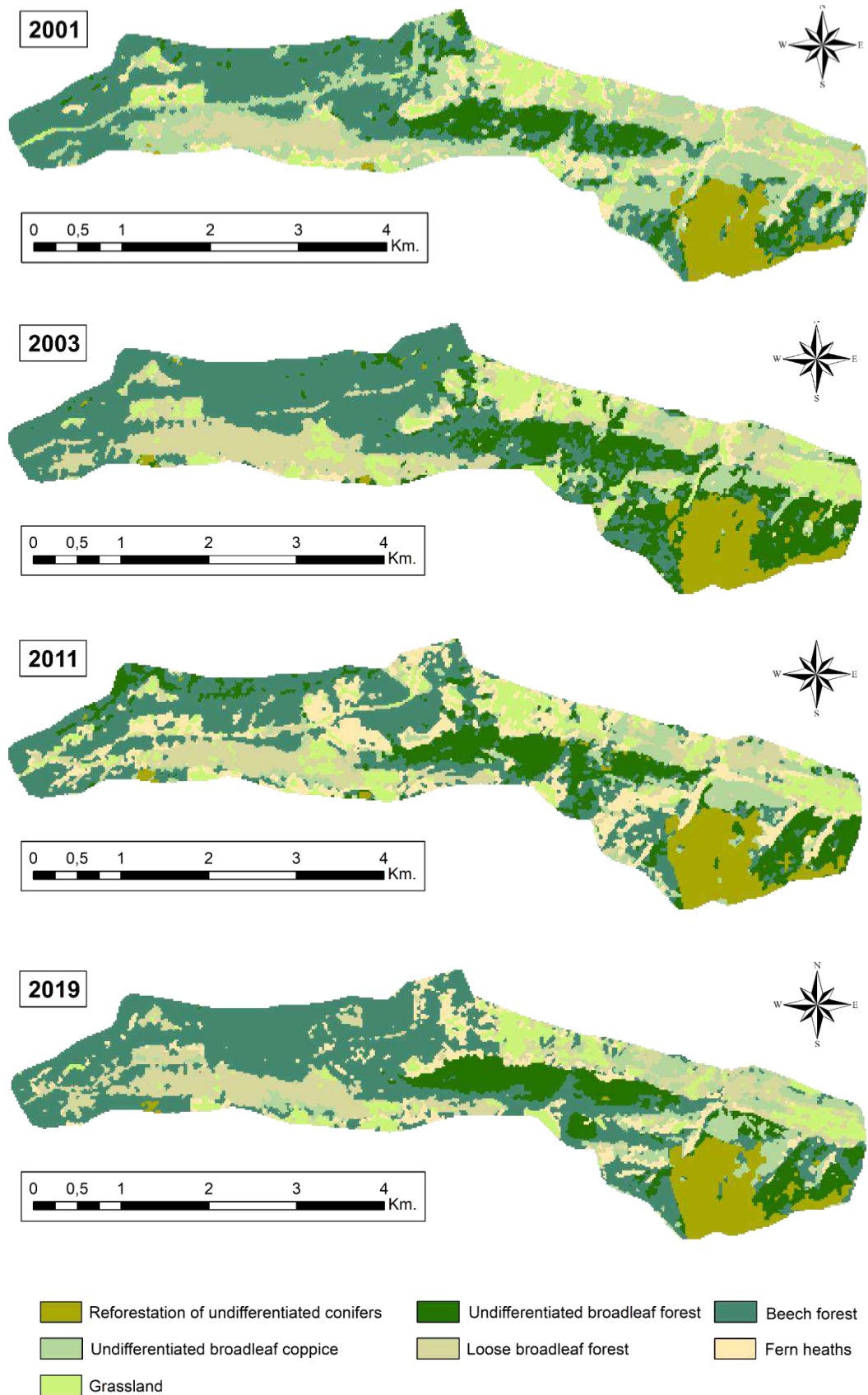


Figure C.1. Evolution of land cover based on seven vegetation cover types in the BC from 2001 to 2019 using satellites images.

References

- ADES database, 2021. Point d'eau BSS002MAYC (10734X0010/HY) BAGET. URL <https://ades.eaufrance.fr/Fiche/PtEau?Code=10734X0010/HY> (accessed 6.3.21).
- Arrouays, D., Deslais, W., Badeau, V., 2001. The carbon content of topsoil and its geographical distribution in France. *Soil Use and Management* 17, 7–11. <https://doi.org/10.1079/SUM200053>
- Aussenac, G., 1981. L'interception des précipitations par les peuplements forestiers. Interception of precipitation by forest plantations. Station de Sylviculture et de Production.
- Aussenac, G., Granier, A., Bréda, N., 1995. Effets des modifications de la structure du couvert forestier sur le bilan hydrique, l'état hydrique des arbres et la croissance. *Revue Forestière Française* 54. <https://doi.org/10.4267/2042/26624>
- Bakalowicz, M., 2005. Karst groundwater: A challenge for new resources. *Hydrogeology Journal* 13, 148–160. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0402-9>
- Bakalowicz, M., 1979. Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification. University Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Banque Hydro, 2021. O0485110 Le Lachein à Balaguères [Baget - Las Hountas]. URL <http://www.hydro.eaufrance.fr/> (accessed 6.18.21).
- Barrué-Pastor, M., Fournié, V., 1996. La montagne ariégeoise entre friche et paysage : un consensus illusoire ? *Études Rurales* 141, 109–123. <https://doi.org/10.3406/rural.1996.3555>
- Binet, S., Probst, J.L., Batiot, C., Seidel, J.L., Emblanch, C., Peyraube, N., Charlier, J.-B., Bakalowicz, M., Probst, A., 2020. Global warming and acid atmospheric deposition impacts on carbonate dissolution and CO₂ fluxes in French karst hydrosystems: Evidence from hydrochemical monitoring in recent decades. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 270, 184–200. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2019.11.021>
- Breiman, L., 2001. Random forests. *Machine Learning* 45, 5–32. <https://doi.org/10.1201/9780429469275-8>
- Bretagnolle, V., Benoit, M., Bonnefond, M., Breton, V., Church, J.M., Gaba, S., Gilbert, D., Gillet, F., Glatron, S., Guerbois, C., Lamouroux, N., Lebouvier, M., Mazé, C., Mouchel, J.M., Ouin, A., Pays, O., Piscart, C., Ragueneau, O., Servain, S., Spiegelberger, T., Fritz, H., 2019. Action-orientated research and framework: insights from the French longterm social-ecological research network. *Ecology and Society* 24. <https://doi.org/10.5751/ES-10989-240310>
- Burch, G.J., Bath, R.K., Moore, I.D., O'Loughlin, E.M., 1987. Comparative hydrological behaviour of forested and cleared catchments in southeastern Australia. *Journal of Hydrology* 90, 19–42.

- [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(87\)90171-5](https://doi.org/10.1016/0022-1694(87)90171-5)
- Calmels, D., Gaillardet, J., François, L., 2014. Sensitivity of carbonate weathering to soil CO₂ production by biological activity along a temperate climate transect. *Chemical Geology* 390, 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.010>
- Camacho, O., Dobremez, L., Capillon, A., 2008. Des broussailles dans les prairies alpines. *Revue de géographie alpine* 77–88. <https://doi.org/10.4000/rga.566>
- Cao, J., Yuan, D., Groves, C., Huang, F., Yang, H., Lu, Q., 2012. Carbon Fluxes and Sinks: the Consumption of Atmospheric and Soil CO₂ by Carbonate Rock Dissolution. *Acta Geologica Sinica - English Edition* 86, 963–972. <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.2012.00720.x>
- Cao, Y., Xuan, Y., Tang, C., Guan, S., Peng, Y., 2019. Temporary and net sinks of atmospheric CO₂ due to chemical weathering in subtropical catchment with mixing carbonate and silicate lithology. *Biogeosciences* 17, 3875–3890. <https://doi.org/10.5194/bg-2019-310>
- Catalán, N., Marcé, R., Kothawala, D.N., Tranvik, Lars.J., 2016. Organic carbon decomposition rates controlled by water retention time across inland waters. *Nature Geoscience* 9, 501–504. <https://doi.org/10.1038/ngeo2720>
- Chassany, J.-P., 1999. Processus de déprise agricole et enjeux socio-économiques. *Ingénieries - EAT* 81–89.
- Clark, I., Fritz, P., 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*. Boca Raton, FL : CRC Press/Lewis Publishers.
- Congalton, R.G., 1991. A Review of Assessing the Accuracy of Classifications of Remotely Sensed Data.
- Daher, W., Pistre, S., Kneppers, A., Bakalowicz, M., Najem, W., 2011. Karst and artificial recharge: Theoretical and practical problems. A preliminary approach to artificial recharge assessment. *Journal of Hydrology* 408, 189–202. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.07.017>
- Debroas, E., 2009. Géologie du bassin versant du Baget (zone nord-pyrénéenne, Ariège, France) : nouvelles observations et conséquences. *Strata* 46, 1–93.
- Deines, P., 1980. Chapter 9 - The Isotopic Composition of Reduced Organic Carbon, in: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, pp. 329–406. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-41780-0.50015-8>
- Dusseux, P., 2014. Exploitation de séries temporelles d'images satellites à haute résolution spatiale pour le suivi des prairies en milieu agricole. Université Rennes 2, France.
- Ek, C., Godissart, J., 2014. Carbon dioxide in cave air and soil air in some karstic areas of Belgium. A prospective view. *Geologica Belgica* 17, 102–106.
- Forester, B.R., Lasky, J.R., Wagner, H.H., Urban, D.L., 2018. Comparing methods for detecting

- multilocus adaptation with multivariate genotype–environment associations. *Molecular Ecology* 27, 2215–2233. <https://doi.org/10.1111/mec.14584>
- Gaillardet, J., Braud, I., Hankard, F., Anquetin, S., Bour, O., Dorfliger, N., de Dreuzy, J.R., Galle, S., Galy, C., Gogo, S., Gourcy, L., Habets, F., Laggoun, F., Longuevergne, L., le Borgne, T., Naaim-Bouvet, F., Nord, G., Simonneaux, V., Six, D., Tallec, T., Valentin, C., Abril, G., Allemand, P., Arènes, A., Arfib, B., Arnaud, L., Arnaud, N., Arnaud, P., Audry, S., Comte, V.B., Batiot, C., Battais, A., Bellot, H., Bernard, E., Bertrand, C., Bessière, H., Binet, S., Bodin, J., Bodin, X., Boithias, L., Bouchez, J., Boudevillain, B., Moussa, I.B., Branger, F., Braun, J.J., Brunet, P., Caceres, B., Calmels, D., Cappelaere, B., Celle-Jeanton, H., Chabaux, F., Chalikakis, K., Champollion, C., Copard, Y., Cotel, C., Davy, P., Deline, P., Delrieu, G., Demarty, J., Dessert, C., Dumont, M., Emblanch, C., Ezzahar, J., Estèves, M., Favier, V., Fauchoux, M., Filizola, N., Flammarion, P., Floury, P., Fovet, O., Fournier, M., Francez, A.J., Gandois, L., Gascuel, C., Gayet, E., Genthon, C., Gérard, M.F., Gilbert, D., Gouttevin, I., Grippa, M., Gruau, G., Jardani, A., Jeanneau, L., Join, J.L., Jourde, H., Karbou, F., Labat, D., Lagadeuc, Y., Lajeunesse, E., Lastennet, R., Lavado, W., Lawin, E., Lebel, T., le Bouteiller, C., Legout, C., Lejeune, Y., le Meur, E., le Moigne, N., Lions, J., Lucas, A., Malet, J.P., Marais-Sicre, C., Maréchal, J.C., Marlin, C., Martin, P., Martins, J., Martinez, J.M., Massei, N., Mauclerc, A., Mazzilli, N., Molénat, J., Moreira-Turcq, P., Mouglin, E., Morin, S., Ngoupayou, J.N., Panthou, G., Peugeot, C., Picard, G., Pierret, M.C., Porel, G., Probst, A., Probst, J.L., Rabatel, A., Raclot, D., Ravanel, L., Rejiba, F., René, P., Ribolzi, O., Riotte, J., Rivière, A., Robain, H., Ruiz, L., Sanchez-Perez, J.M., Santini, W., Sauvage, S., Schoeneich, P., Seidel, J.L., Sekhar, M., Sengtaheuanghong, O., Silvera, N., Steinmann, M., Soruco, A., Tallec, G., Thibert, E., Lao, D.V., Vincent, C., Viville, D., Wagnon, P., Zitouna, R., 2018. OZCAR: The French network of critical zone observatories. *Vadose Zone Journal* 17, 1–24. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0067>
- García-Ruiz, J.M., Lana-Renault, N., 2011. Hydrological and erosive consequences of farmland abandonment in Europe, with special reference to the Mediterranean region – A review. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 140, 317–338. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2011.01.003>
- García-Ruiz, J.M., López-Moreno, J.I., Vicente-Serrano, S.M., Lasanta-Martínez, T., Beguería, S., 2011. Mediterranean water resources in a global change scenario. *Earth-Science Reviews* 105, 121–139. <https://doi.org/10.1016/J.EARSCIREV.2011.01.006>
- Génot, J.-C., Schnitzler, A., 2012. La France des friches. De la ruralité à la féralité, Matière à débattre et décider. Éditions Quæ, Versailles.
- Girard, M.-C., Girard, C.-M., 2010. Traitement des données de télédétection. Environnement et ressources naturelles, Second ed. ed. Technique et ingénierie, Dunod.

- Gislason, P.O., Benediktsson, J.A., Sveinsson, J.R., 2006. Random forests for land cover classification. *Pattern Recognition Letters* 27, 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.patrec.2005.08.011>
- Grinand, C., Rakotomalala, F., Gond, V., Vaudry, R., Bernoux, M., Vieilledent, G., 2013. Estimating deforestation in tropical humid and dry forests in Madagascar from 2000 to 2010 using multi-date Landsat satellite images and the random forests classifier. *Remote Sensing of Environment* 139, 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2013.07.008>
- Guerschman, J.P., Paruelo, J.M., Di Bella, C., Giallorenzi, M.C., Pacin, F., 2003. Land cover classification in the Argentine Pampas using multi-temporal Landsat TM data. *International Journal of Remote Sensing* 24, 3381–3402. <https://doi.org/10.1080/0143116021000021288>
- Hartmann, J., Jansen, N., Dürr, H.H., Kempe, S., Köhler, P., 2009. Global CO₂-consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Global and Planetary Change* 69, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2009.07.007>
- Herrault, P.-A., 2015. Extraction de fragments forestiers et caractérisation de leurs évolutions spatio-temporelles pour évaluer l'effet de l'histoire sur la biodiversité: une approche multi-sources. Université Toulouse le Mirail - Toulouse II.
- Hlásny, T., Kočický, D., Maretta, M., Sitková, Z., Barka, I., Konôpka, M., Hlavatá, H., 2015. Effect of deforestation on watershed water balance: Hydrological modelling-based approach. *Forestry Journal* 61, 89–100. <https://doi.org/10.1515/forj-2015-0017>
- Houet, T., Vacquié, L., Vidal, F., Galop, D., 2012. Caractérisation de la fermeture des paysages dans les Pyrénées depuis les années 1940. Application sur le Haut-Videssos. Sud-Ouest européen, Presses Universitaires du Mirail 41–56. <https://doi.org/10.4000/soe.210>
- Huang, X., Zhang, L., Li, P., 2007. Classification and Extraction of Spatial Features in Urban Areas Using High-Resolution Multispectral Imagery. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters* 4, 260–264. <https://doi.org/10.1109/LGRS.2006.890540>
- IPCC, 2014. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, Geneva, Switzerland. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2559.2002.1340a.x>
- Jalal, W., Pinel-Alloul, B., Méthot, G., 2005. Mid-term study of the ecological impacts of forest fires and timber harvesting on zooplankton communities in lakes of the boreal ecozone. *Journal of Water Science* 18, 221–248.
- Jeannin, P.-Y., Hessenauer, M., Malard, A., Chapuis, V., 2016. Impact of global change on karst groundwater mineralization in the Jura Mountains. *Science of The Total Environment* 541, 1208–1221. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.10.008>
- Johannet, A., Vayssade, B., Bertin, D., 2008. Neural Networks: From Black Box towards Transparent

- Box - Application to Evapotranspiration Modelling. *International Journal of Computational Intelligence* 4, 163–170.
- Labat, D., Ababou, R., Mangin, A., 2000. Rainfall–runoff relations for karstic springs. Part I: convolution and spectral analyses. *Journal of Hydrology* 238, 123–148. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00321-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00321-8)
- Legendre, P., Legendre, L., 2012. *Numerical Ecology*, 3rd Editio. ed. Elsevier.
- Lespinas, F., Ludwig, W., Heussner, S., 2010. Impact of recent climate change on the hydrology of coastal mediterranean rivers in Southern France. *Climatic Change* 99, 425–456. <https://doi.org/10.1007/s10584-009-9668-1>
- Li, S.-L., Liu, C.-Q., Li, J., Lang, Y.-C., Ding, H., Li, L., 2010. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints. *Chemical Geology* 277, 301–309. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2010.08.013>
- López-Moreno, J.I., Vicente-Serrano, S.M., Moran-Tejeda, E., Zabalza, J., Lorenzo-Lacruz, J., García-Ruiz, J.M., 2011. Impact of climate evolution and land use changes on water yield in the ebro basin. *Hydrology and Earth System Sciences* 15, 311–322. <https://doi.org/10.5194/hess-15-311-2011>
- López-Moreno, J.I., Zabalza, J., Vicente-Serrano, S.M., Revuelto, J., Gilaberte, M., Azorin-Molina, C., Morán-Tejeda, E., García-Ruiz, J.M., Tague, C., 2014. Impact of climate and land use change on water availability and reservoir management: Scenarios in the Upper Aragón River, Spanish Pyrenees. *Science of The Total Environment* 493, 1222–1231. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.09.031>
- Mangin, A., 1975. Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques (Ann. Spéléo., 1974 29: 283-332; 1974 29: 495-601; 1975 30: 21-124). Université de Dijon, Dijon, France.
- Mangin, A., Padilla, A., Pulido-Bosch, A., 1994. Relative Importance of Baseflow and Quickflow from Hydrographs of Karst Spring.
- Marais Sicre, C., Fieuzal, R., Baup, F., 2020. Contribution of multispectral (optical and radar) satellite images to the classification of agricultural surfaces. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation* 84, 101972. <https://doi.org/10.1016/j.jag.2019.101972>
- Miranda, E., Mutiara, A.B., Ernastuti, Wibowo, W.C., 2018. Classification of Land Cover from Sentinel-2 Imagery Using Supervised Classification Technique (Preliminary Study), in: 2018 International Conference on Information Management and Technology (ICIMTech). pp. 69–74. <https://doi.org/10.1109/ICIMTech.2018.8528122>
- Mirtl, M., T. Borer, E., Djukic, I., Forsius, M., Haubold, H., Hugo, W., Jourdan, J., Lindenmayer, D.,

- McDowell, W.H., Muraoka, H., Orenstein, D.E., Pauw, J.C., Peterseil, J., Shibata, H., Wohner, C., Yu, X., Haase, P., 2018. Genesis, goals and achievements of Long-Term Ecological Research at the global scale: A critical review of ILTER and future directions. *Science of the Total Environment* 626, 1439–1462. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.001>
- Moquet, J.S., Crave, A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Chavarri, E., Lagane, C., Laraque, A., Sven, W., Casimiro, L., Pombosa, R., Noriega, L., Vera, A., Guyot, J.L., 2011. Chemical weathering and atmospheric / soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology* 287, 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.01.005>
- Morán-Tejeda, E., Ceballos-Barbancho, A., Llorente-Pinto, J.M., 2010. Hydrological response of Mediterranean headwaters to climate oscillations and land-cover changes: The mountains of Duero River basin (Central Spain). *Global and Planetary Change* 72, 39–49. <https://doi.org/10.1016/J.GLOPLACHA.2010.03.003>
- Plummer, L., Busenberg, E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica* 46, 1011–1040. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90056-4)
- Pointereau, P., Coulon, F., 2009. Abandon et artificialisation des terres agricoles. *Le Courrier de l'environnement de l'INRA* 57, 109–120.
- Porcal, P., Dillon, P.J., Molot, L.A., 2015. Temperature dependence of photodegradation of dissolved organic matter to dissolved inorganic carbon and particulate organic carbon. *PLoS ONE* 10, 1–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0128884>
- Powers, D.M.W., 2011. Evaluation: from precision, recall and F-factor to ROC, informedness, markedness & correlation. *J. Mach. Learn. Technol.* 2, 37–63.
- Qin, C., Li, S.L., Yue, F.J., Xu, S., Ding, H., 2019. Spatiotemporal variations of dissolved inorganic carbon and controlling factors in a small karstic catchment, Southwestern China. *Earth Surface Processes and Landforms* 44, 2423–2436. <https://doi.org/10.1002/esp.4672>
- Rabbinge, R., van Diepen, C.A., 2000. Changes in agriculture and land use in Europe. *European Journal of Agronomy* 13, 85–99. [https://doi.org/10.1016/S1161-0301\(00\)00067-8](https://doi.org/10.1016/S1161-0301(00)00067-8)
- Raich, J.W., Tufekcioglu, A., 2000. Vegetation and soil respiration: Correlations and controls. *Biogeochemistry* 48, 71–90. <https://doi.org/10.1023/A:1006112000616>
- Rameau, J.-C., 1999. Accrus, successions végétales et modèles de dynamique linéaire forestière. *Ingénieries-EAT* 33–48.
- Rasse, D.P., François, L., Aubinet, M., Kowalski, A.S., Vande Walle, I., Laitat, E., Gérard, J.-C., 2001. Modelling short-term CO₂ fluxes and long-term tree growth in temperate forests with ASPECTS.

- Ecological Modelling 141, 35–52. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(01\)00239-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(01)00239-3)
- Raymond, P.A., Cole, J.J., 2003. Increase in the Export of Alkalinity from North America's Largest River. *Science* 301, 88–91.
- Reynolds, C.C., Escobedo, F.J., Clerici, N., Zea-Camaño, J., 2017. Does “greening” of neotropical cities considerably mitigate carbon dioxide emissions? The case of Medellín, Colombia. *Sustainability (Switzerland)* 9. <https://doi.org/10.3390/su9050785>
- Robert, C., 2016. Comprendre les changements d'utilisation des terres en France pour mieux estimer leurs impacts sur les émissions de gaz à effet de serre . De l'observation à la modélisation . Université Paris Denis Diderot.
- Rodriguez-Galiano, V.F., Ghimire, B., Rogan, J., Chica-Olmo, M., Rigol-Sanchez, J.P., 2012. An assessment of the effectiveness of a random forest classifier for land-cover classification. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing* 67, 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2011.11.002>
- Sawadogo, H., Zombre, N., Bock, L., Lacroix, D., 2008. Evolution de l'occupation du sol de Ziga dans le Yatenga (Burkina Faso) à partir de photographies aériennes. *Téledétection* 8, 59–73.
- Stets, E.G., Kelly, V.J., Crawford, C.G., 2014. Long-term trends in alkalinity in large rivers of the conterminous US in relation to acidification, agriculture, and hydrologic modification. *Science of The Total Environment* 488–489, 280–289. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2014.04.054>
- Tormos, T., 2010. Analyse à l'échelle régionale de l'impact de l'occupation du sol dans les corridors rivulaires sur l'état écologique des cours d'eau. AgroParisTech, France.
- Ulloa-Cedamano, F., Probst, A., Dos-Santos, V., Camboulive, T., Granouillac, F., Probst, J.-L., 2021a. Stream hydrochemical response to flood events in a multi-lithological karstic catchment from the Pyrenees Mountains (SW France). *Water* 13, 1818.
- Ulloa-Cedamano, F., Probst, A., Moussa, I., Probst, J.-L., 2021b. Chemical weathering and CO₂ consumption in a multi-lithological karstic critical zone: Long term hydrochemical trends and isotopic survey. *Chemical Geology* 585, 120567. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120567>
- Ulloa-Cedamano, F., Probst, J.L., Binet, S., Camboulive, T., Payre-Suc, V., Pautot, C., Bakalowicz, M., Beranger, S., Probst, A., 2020. A forty-year karstic critical zone survey (baget catchment, pyrenees-france): Lithologic and hydroclimatic controls on seasonal and inter-annual variations of stream water chemical composition, pCO₂, and carbonate equilibrium. *Water* 12. <https://doi.org/10.3390/W12051227>
- van Rijsbergen, C.J., 1979. Information Retrieval, 2nd ed. ed, Journal of the American Society for

Information Science. Butterworths, London.

Yan, J., Wang, Y.P., Zhou, G., Li, S., Yu, G., Li, K., 2011. Carbon uptake by karsts in the Houzhai Basin, southwest China. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 116. <https://doi.org/10.1029/2011JG001686>

Zeng, S., Liu, Z., Goldscheider, N., Frank, S., Goeppert, N., Kaufmann, G., Zeng, C., Zeng, Q., Sun, H., 2021. Comparisons on the effects of temperature, runoff, and land-cover on carbonate weathering in different karst catchments: insights into the future global carbon cycle. *Hydrogeology Journal* 29, 331–345. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02252-5>

Zhao, R., Liu, Z., Huang, H., Dong, L., 2019. Difference in the relationship between soil – CO₂ concentration and the karst related carbon cycle under different land use types in southwest China. *Carbonates and Evaporites* 34, 1569–1581. [https://doi.org/10.1007/s13146-019-00506-](https://doi.org/10.1007/s13146-019-00506-2)

2

VI.3. VARIATIONS DE LA QUALITE DES EAUX A L'ECHELLE DU TERRITOIRE PYRENEES-GARONNE

VI.3.1. CONTEXTE ET OBJECTIF

Dans les systèmes karstiques, les activités humaines, telles que l'agriculture ou la combustion des hydrocarbures fossiles ont des conséquences sur la qualité des eaux. Les résidus de ces activités peuvent contaminer les cours d'eau, et atteindre ainsi très rapidement les eaux souterraines (Yue et al., 2019). De même, le déclin de ces activités entraîne également des modifications de la qualité des eaux. Par exemple, la reprise de la forêt, sur des terres précédemment agricoles, contribue à la formation de sols qui, en eux-mêmes, sont minces, inégaux, fragiles et lents à se former (Coxon, 2011). Ce changement de l'occupation des sols couplé au réchauffement climatique a des conséquences sur la qualité et le débit des cours d'eau, comme on a pu l'observer à l'échelle locale sur le petit bassin karstique du Baget (cf. VI.2).

Dans ce contexte, et en complément de la sous-section précédente, la deuxième partie de ce chapitre explore les variations de la qualité des eaux à l'échelle du bassin versant Garonne. Les objectifs de cette section sont : (i) de classer les sites identifiés en groupes sur la base de leur profil hydrologique et hydrochimique ; (ii) de déterminer les paramètres (lithologie, sources d'acidité) qui jouent un rôle sur la chimie des eaux de chaque groupe identifié précédemment ; et (iii) d'établir la relation cause-effet entre les tendances observées de certains paramètres environnementaux et anthropiques et la signature chimique des eaux superficielle. Dans ce but, une centaine de rivières karstiques ont été identifiées dans les Pyrénées et le Massif Central. Cependant, la qualité et quantité de données hydrologiques, physico-chimiques et chimiques des différents sites, disponibles sur ADES et la Banque Hydro (cf. II.2), nous a conduit à sélectionner quelques sites disposant de suffisamment de données pour une étude à long terme. Cette sélection comporte 20 sites drainant des terrains karstiques qui ont été identifiés au sein de trois régions situées principalement sur les parties amont du bassin versant de la Garonne (Figure 10, Figure 38) :

- Zone Haute du Massif Central : cette région englobe 9 sites, dont 8 sites sont situés dans le Parc naturel régional des Grands Causses. L'altitude moyenne à l'exutoire pour ces bassins est de 504 mètres.
- Plaine du Massif Central : cette région comprend 4 sites avec 2 sites en dehors du bassin de la Garonne. Ces deux sites ont été ajoutés car ils serviront d'extrapolation à d'autres bassins contigus et disposent également d'un jeu de données robuste dans le temps. L'altitude moyenne à l'exutoire pour ces bassins est de 144 mètres.

- Zone Pyrénéenne : cette région regroupe 5 sites, dont le site 16 est le site du Baget, étudié dans la section précédente. L'altitude moyenne à l'exutoire pour ces bassins est de 487 mètres.

De plus, les sites 7, 11, 18 et 40 ont été sélectionnés pour une étude plus approfondie en ce qui concerne leur évolution hydrologique et hydrochimique à partir des années 2000 (cf. VI.3.2.4).

VI.3.2. RESULTATS ET DISCUSSION

VI.3.2.1. Caractérisation physico-chimique des eaux de rivière

L'altitude de l'exutoire de chaque bassin versant varie entre 108 et 720 m (Figure 39A). Deux types de bassin sont identifiés, ceux de basses montagnes et ceux des plaines. Les premiers incluent les sites dans la zone haute du Massif Central (n=9) et les Pyrénées (n=5), tandis que les autres englobent les sites dans la plaine du Massif Central (n=6). Puisque la plupart des sites appartiennent au premier groupe, l'altitude moyenne et médiane est respectivement de 392 et 446 m à l'exutoire des bassins.

Les propriétés hydrochimiques sont indiquées dans la Figure 39 et dans les tableaux de l'Annexe 4. Le débit spécifique présente une variation spatiale marquée entre l'ensemble de la région du Massif Central ($Q_s = 10 \text{ L.Km}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et la région Pyrénéenne ($Q_s = 30 \text{ L.Km}^{-2}.\text{s}^{-1}$) (Figure 39B). La température de l'eau est légèrement plus stable dans les sites de la région haute du Massif Central et de sa plaine ($11,6 \pm 0,9 \text{ °C}$ et $13,6 \pm 0,3 \text{ °C}$, respectivement) que dans les Pyrénées ($10,5 \pm 1,1 \text{ °C}$) (Figure 39C). La stabilité de la température s'explique par l'origine des eaux des sites sélectionnés (n=20) qui sont des systèmes karstiques alimentés par des eaux souterraines, dont la température reflète la température stable du sous-sol. De plus, la différence de température moyenne entre les sites est probablement due à la différence d'altitude entre eux, les sites situés en altitude présentant une eau plus fraîche. Le pH est légèrement alcalin (moyenne et médiane de 7,4 et 7,5, respectivement) (Annexe 4) et est très stable dans les sites étudiés, avec un écart-type de 0,1 dans les trois zones identifiés (Figure 38). Cette caractéristique était prévisible puisque la principale lithologie de ces systèmes karstiques est le carbonate, comme nous le verrons plus tard. Les carbonates sont connus pour avoir un pouvoir tampon très élevé dans l'eau, ce qui rend la variation du pH très faible.

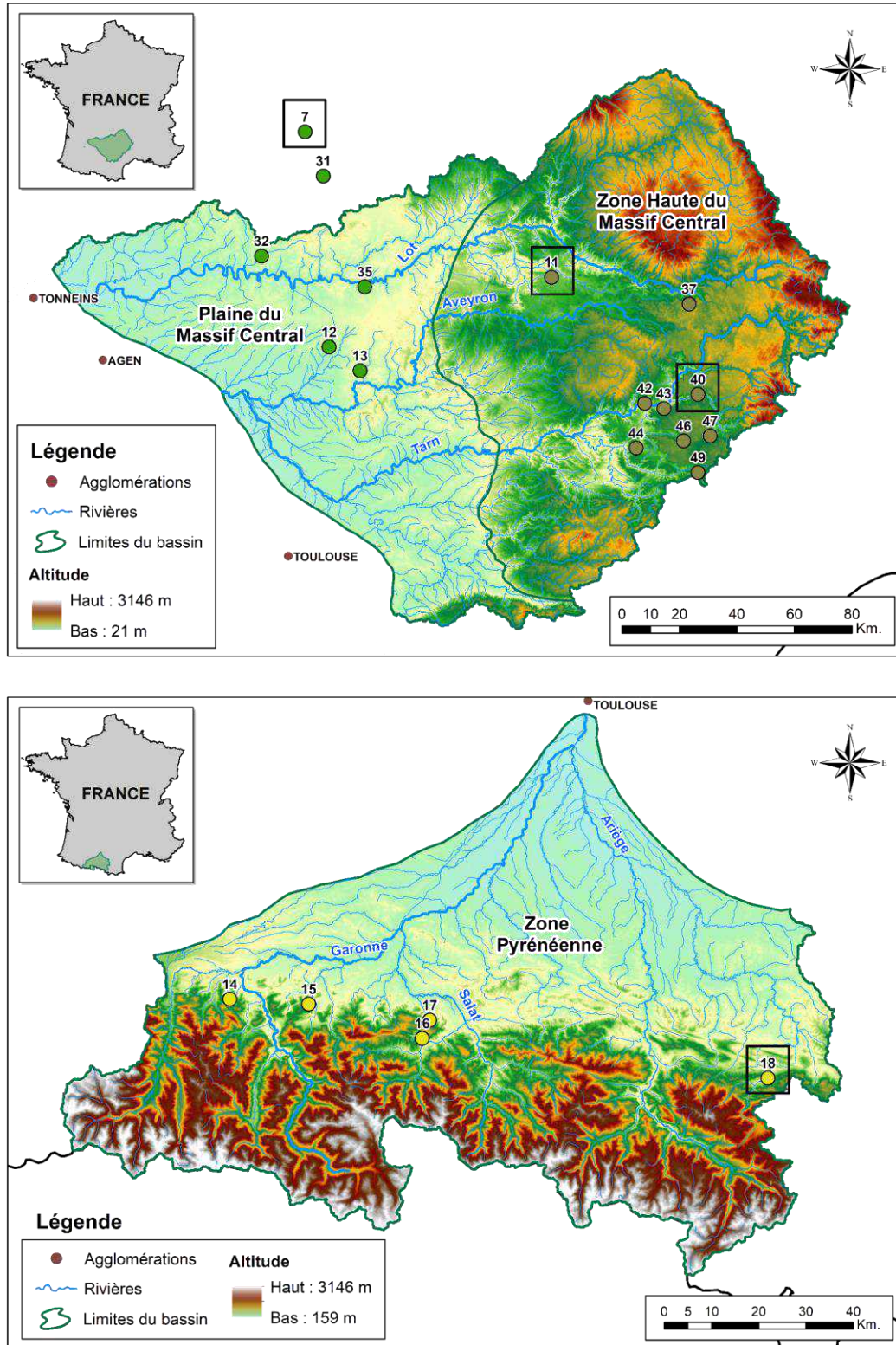


Figure 38. Localisation des sites d'étude avec la topographie. En haut : dans la zone haute du Massif Central (points de couleur marron, n=9) et de la plaine du Massif Central (points de couleur verte) qui appartient au bassin de la Garonne (n=4) et en dehors du bassin de la Garonne (n=2). En bas : dans la zone Pyrénéenne (points de couleur jaune, n=5). Les sites entourés par un carré noir feront l'objet d'une analyse plus approfondie dans la section VI.3.2.5.

De plus, entre ces trois zones, le pH est plus élevé dans la région pyrénéenne (7,8) que dans le Massif Central (7,5) et surtout dans sa zone de plaine (7,1). Plusieurs raisons peuvent expliquer cet écart, telles que la lithologie (différentes proportions de carbonates ou de sources naturelles comme la pyrite dans le bassin) ou l'occupation des sols (variations dans la production d'acidité naturelle et/ou anthropique dans le bassin). La région de plaine, par exemple, est plus susceptible d'être occupée par des populations et donc par des activités humaines telles que l'agriculture ou l'industrie.

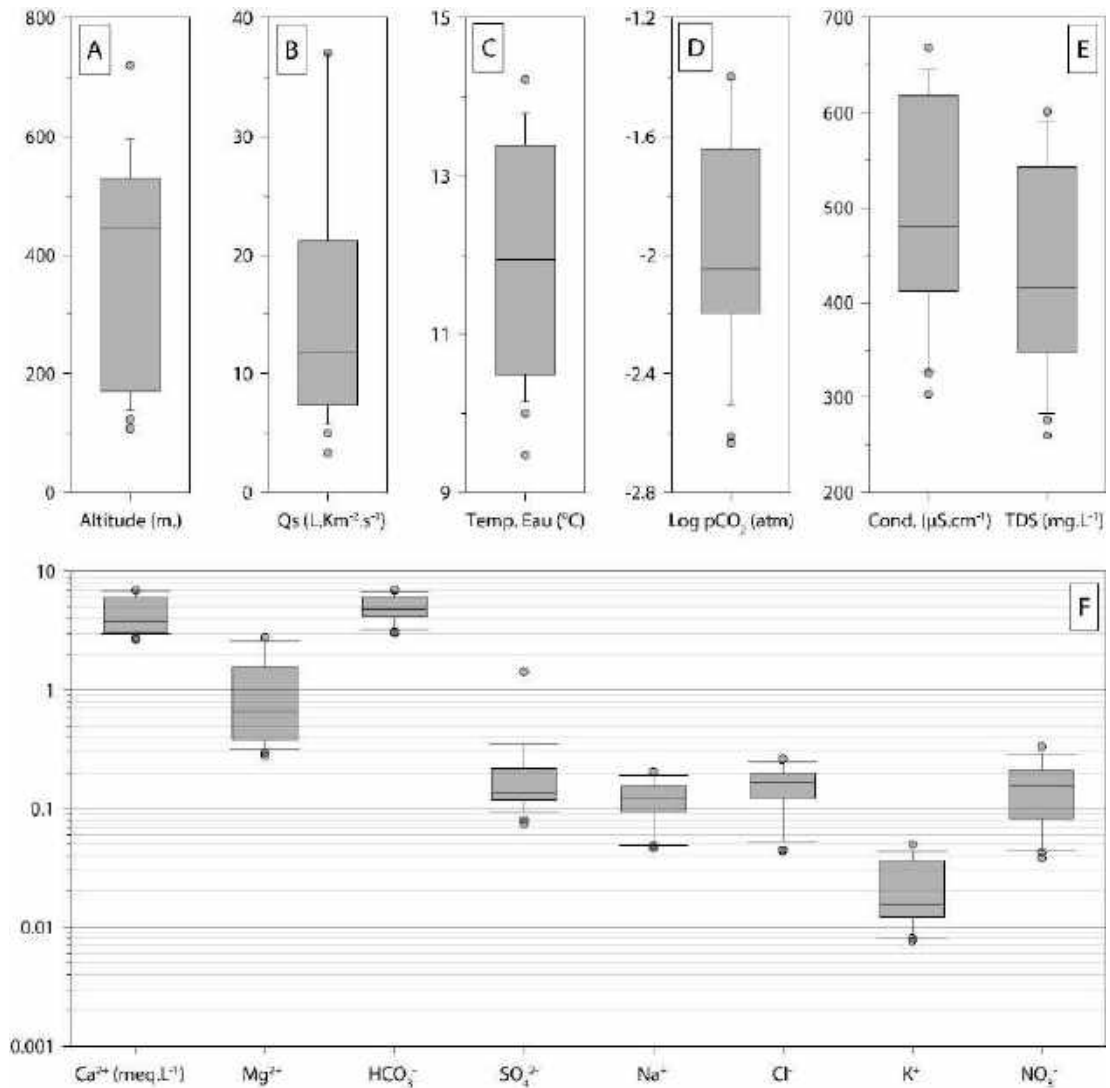


Figure 39. Boîtes à « moustache » de (A) l'altitude à l'exutoire du bassin et des valeurs moyennes de (B) le débit spécifique (la valeur des sites 31, 37 et 42 est la moyenne de la région dont ces sites font partie, Annexe 4), (C) la température de l'eau ; (D) la pCO₂ ; (E) le TDS (total des sels dissous), conductivité et ; (F) les concentrations en éléments majeurs dans le Massif Central et dans sa plaine (n=15) et les Pyrénées (n=5). Les « moustaches » du graphique s'étendent aux percentiles 10e et 90e. Le bas et le haut de la boîte correspondent respectivement au 25e et au 75e percentile, et la bande à l'intérieur de la boîte correspond au 50e percentile.

La pression partielle de CO₂ (pCO₂) dans l'eau calculée est plus proche de la pCO₂ dans les sols (10^{-1,5}) dans la plaine du Massif Central (10^{-1,53}) que dans la partie haute du Massif Central (10^{-2,05}) ou dans les Pyrénées (10^{-2,49}) (Figure 39D). Le TDS (total des sels dissous) et la conductivité ont une distribution spatiale similaire à celle de la pCO₂ : la plaine du Massif Central (547 ± 45 mg.L⁻¹ et 615 ± 44 µS.cm⁻¹) > la partie haute du Massif Central (422 ± 72 mg.L⁻¹ et 494 ± 88 µS.cm⁻¹) > les Pyrénées (293 ± 29 mg.L⁻¹ et 339 ± 30 µS.cm⁻¹) (Figure 39E).

Parmi les éléments dissous, Ca²⁺ est le cation principal (Figure 39F) avec une variation entre 51% et 93% de la somme des cations. Cette forte variation est due à la présence du Mg²⁺, dont les pourcentages oscillent entre 4% et 46% (Figure 40). Le rapport Ca²⁺/Mg²⁺ (meq/meq) est très différent entre ces 3 régions : la plaine du Massif Central (18 ± 4) > les Pyrénées (6 ± 2) > la zone haute du Massif Central (3 ± 1). Ces résultats indiquent une source non négligeable de Mg²⁺, surtout dans la plaine du Massif Central, dont la source principale pourrait être lithologique, issue de la dissolution de la dolomite (MgCO₃, Equation 38), de l'epsomite (MgSO₄, Equation 39) ou des autres minéraux riches en magnésium. Du côté des anions, le HCO₃⁻ est le principal anion (Figure 39E) avec une gamme de variation inférieure à celle du calcium, entre 75% et 96%. Les fluctuations dans l'apport relatif des bicarbonates sont compensées par les variations de la contribution des ions SO₄²⁻ (2% à 20%) et NO₃⁻ (1% à 5%). Les sites 16 (Baget) et 44 sont responsables des valeurs extrêmes positives de la gamme des sulfates. Si l'on considère uniquement la médiane, la contribution des bicarbonates est de 91% pour les trois régions, tandis que la contribution des sulfates est plus importante dans les Pyrénées (5%) que dans le Massif Central (3%). Ce schéma est inversé dans le cas des nitrates, avec une contribution des nitrates plus importante dans le Massif Central (3%) que dans les Pyrénées (1%) (Figure 40).

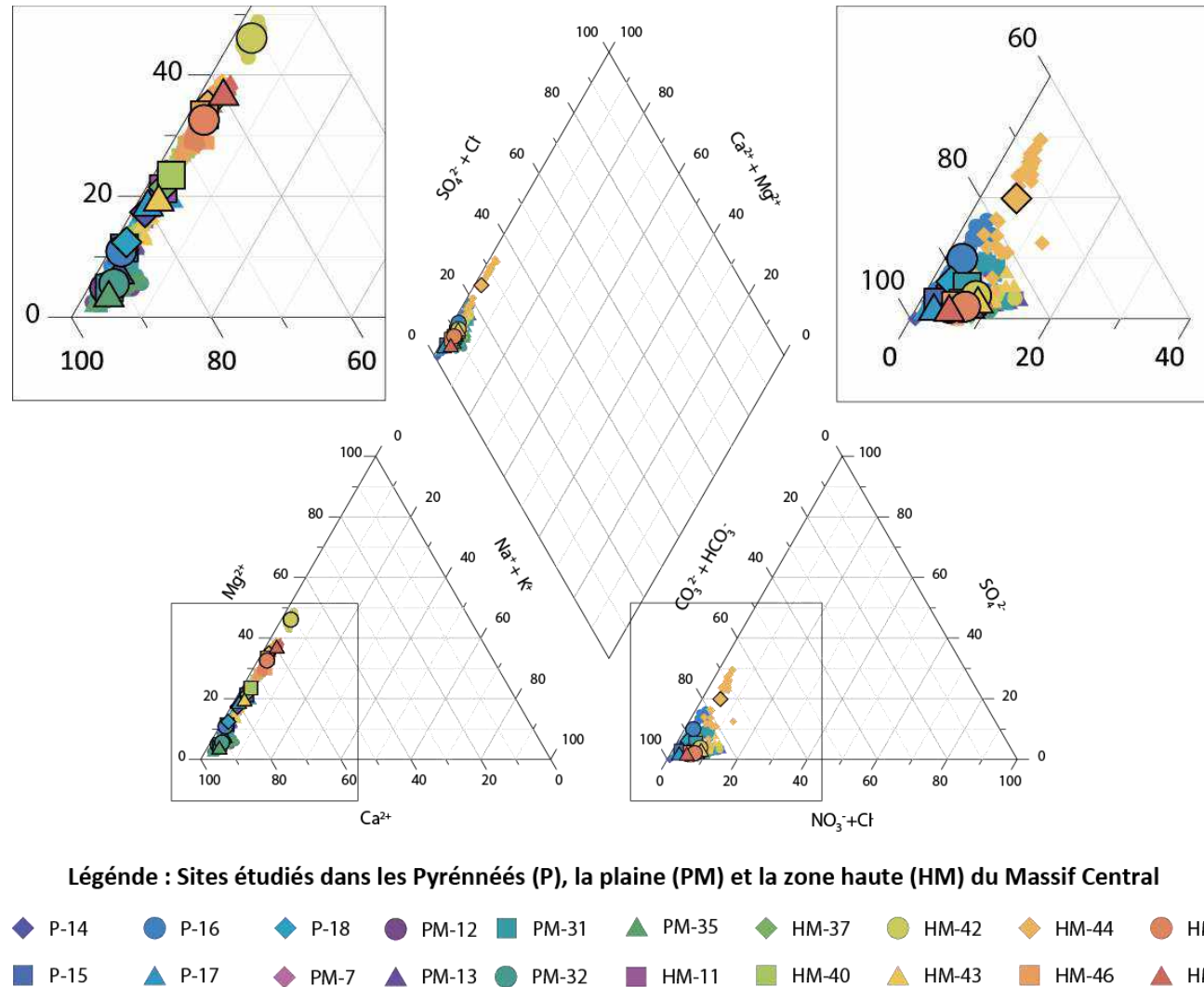


Figure 40. Diagramme ternaire de Piper pour les concentrations en ions majeurs dans les eaux des ruisseaux des 20 sites sélectionnés dans les Pyrénées et le Massif Central.

VI.3.2.2. Classification des sites par analyse statistique multivariée

L'analyse de regroupement hiérarchique (HCA, Figure 41A) permet de comparer les profils hydrologiques et physico-chimiques des différents sites. La méthode HCA permet de classer un grand nombre d'individus, les réduisant à un petit nombre de groupes de ruisseaux ayant des caractéristiques similaires (Cloutier et al., 2008). Le nombre de clusters dépend du seuil de la distance de liaison. Le seuil a été fixé à 5 afin de pouvoir distinguer trois clusters (C1 à C3) sur la base de la composition physico-chimique des eaux des ruisseaux. Ces clusters peuvent être mis en relation avec les zones géographiques : (C1) La plaine du massif Central (PMC); (C2) Pyrénées (P) et (C3) la zone haute du Massif Central (MC). Il est intéressant de noter que, bien que les Pyrénées soient éloignées du Massif Central, les eaux de ces deux régions présentent des caractéristiques physico-chimiques qui se ressemblent davantage entre elles qu'avec celles de la plaine du Massif Central. Il est probable que des caractéristiques topographiques et hydroclimatiques soient responsables de ces similitudes.

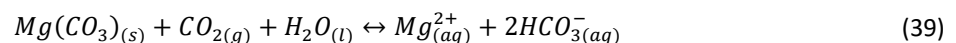
L'analyse en composantes principales (ACP) a été retenue comme méthode d'analyse statistique afin d'identifier les paramètres qui ont influencé le plus la formation et la position de chaque cluster dans l'HCA. Cette analyse a été effectuée sur des variables transformées en log-ratio, à l'aide du logiciel R, package « rgr » et de l'opération « clr » (Centred Log-Ratio) (cf. II.2.4.3). L'ACP (Figure 41B) positionne les variables étudiées sur deux axes, selon des facteurs expliquant leurs variations relatives (Laffitte, 1972). La corrélation entre la variable et le facteur est indiquée par une charge factorielle variant d'une valeur positive (forte corrélation positive) à une valeur négative (forte corrélation négative) (Kaiser, 1958). Afin d'améliorer la représentation des variables dans l'ACP, il a été décidé de ne considérer que 11 variables, les moins autocorrélées et représentatives des processus hydrochimiques dans les bassins versants. Ainsi, par exemple, le pH n'a été considéré dans l'ACP, car il est fortement corrélé avec la pCO_2 (Ulloa-Cedamano et al., 2020), ou le TDS et la conductivité qui sont significativement corrélés avec le Ca^{2+} et le HCO_3^- , ces deux ions représentant plus des 26% et 38% du TDS.

La distribution des sites sur le graphe de l'ACP (Figure 41B) confirme la classification montrée par l'analyse de regroupement hiérarchique (Figure 41A), c.à.d. trois groupes qui représentent chaque région géographique étudiée (Figure 38). En outre, la distribution des paramètres nous permet d'identifier les principales caractéristiques qui influencent le plus chaque région. Le pourcentage de variance des données expliquée par les deux premiers axes est de 64,6%. Le premier axe oppose la température de l'eau (14%) sur le côté positif supérieur du graphique de l'ACP, avec la pCO_2 (17%), Cl^- (18%), Na^+ (13%), et NO_3^- (12%) positionnés dans le côté négatif inférieur. Ce premier axe oppose les Pyrénées à la plaine du Massif Central, dont les valeurs de leurs paramètres sont complètement différentes. A l'inverse des Pyrénées, la région de la plaine du Massif Central présente

les eaux aux températures les plus élevées mais sans grande variation entre les sites, ainsi que les pCO_2 et les concentrations en Cl^- , Na^+ et NO_3^- les plus élevées. Le deuxième axe oppose Ca^{2+} (34%), HCO_3^- (32%) et la température de l'eau (10%) en positif avec NO_3^- (9%), positionné en négatif. Ce deuxième axe exprimé par les concentrations en Ca^{2+} et HCO_3^- , regroupe les régions hautes du Massif Central ($Ca^{2+} = 1,9 \text{ mol.L}^{-1}$) et des Pyrénées ($Ca^{2+} = 1,6 \text{ mol.L}^{-1}$), et les oppose à la région de la plaine du Massif Central ($Ca^{2+} = 3,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Nous avons ainsi identifié les paramètres qui influencent le plus chaque groupe et mis en évidence les points communs entre les sites localisés dans les Pyrénées et la zone haute du Massif Central.

VI.3.2.3. Variations spatiales des éléments majeurs et de l'altération chimique

La teneur en élément dissous dans l'eau est le résultat de la contribution des différents apports atmosphériques, biologiques et principalement de l'altération des roches (Meybeck, 1986; Spence and Telmer, 2005). La répartition spatiale des sites étudiés entraîne des différences lithologiques, hydroclimatiques et biologiques, ce qui rend la signature chimique à peu près différente partout (Amiotte Suchet, 1995). Les eaux dans les sites choisis ruissellent sur de formations karstiques, plutôt riches en carbonates. Le minéral carbonaté le plus abondant dans les régions du Massif Central et des Pyrénées devrait être la calcite ($CaCO_3$) (Mangin, 1975b). Toutefois, tous les sites présentent des concentrations plus élevées en $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ et en HCO_3^- que si la dissolution de ces éléments provenait uniquement des minéraux carbonatés pour une même pCO_2 (surface grise au-dessous des lignes noires pointillées, Figure 42A). Par conséquent, il existe d'autres sources minérales non-négligeables de cations et de bicarbonates, telles que les silicates ou les évaporites, dont l'altération impacte la signature chimique des eaux (Figure 42B). La contribution de ces lithologies influence, à des niveaux variables, la concentration en éléments majeurs. Les sites localisés dans les Pyrénées sont le groupe le plus près du pôle carbonates, tandis que la plupart des sites dans la plaine du Massif Central montre une influence de l'altération des silicates et/ou de la dissolution des évaporites (zoom de la Figure 42B). De plus, le rapport Mg^{2+}/Ca^{2+} permet de différencier les minéraux sources riches en magnésium, tels que la dolomite ($MgCO_3$, Equation 39) ou l'epsomite ($MgSO_4$, Equation 40) de ceux riches en calcium, tels que la calcite ($CaCO_3$, Equation 5), l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$, Equation 7) ou le gypse ($CaSO_4$, Equation 21) (Figure 42C et 12D). Il faut noter également que l'altération des carbonates et des silicates peut se produire par l'action de l'acide carbonique (Equations 5, 7, 9 et 39) mais aussi par d'autres acides forts (e.g. l'acide sulfurique, Equations 10-12 ou l'acide nitrique, Equations 15-17).



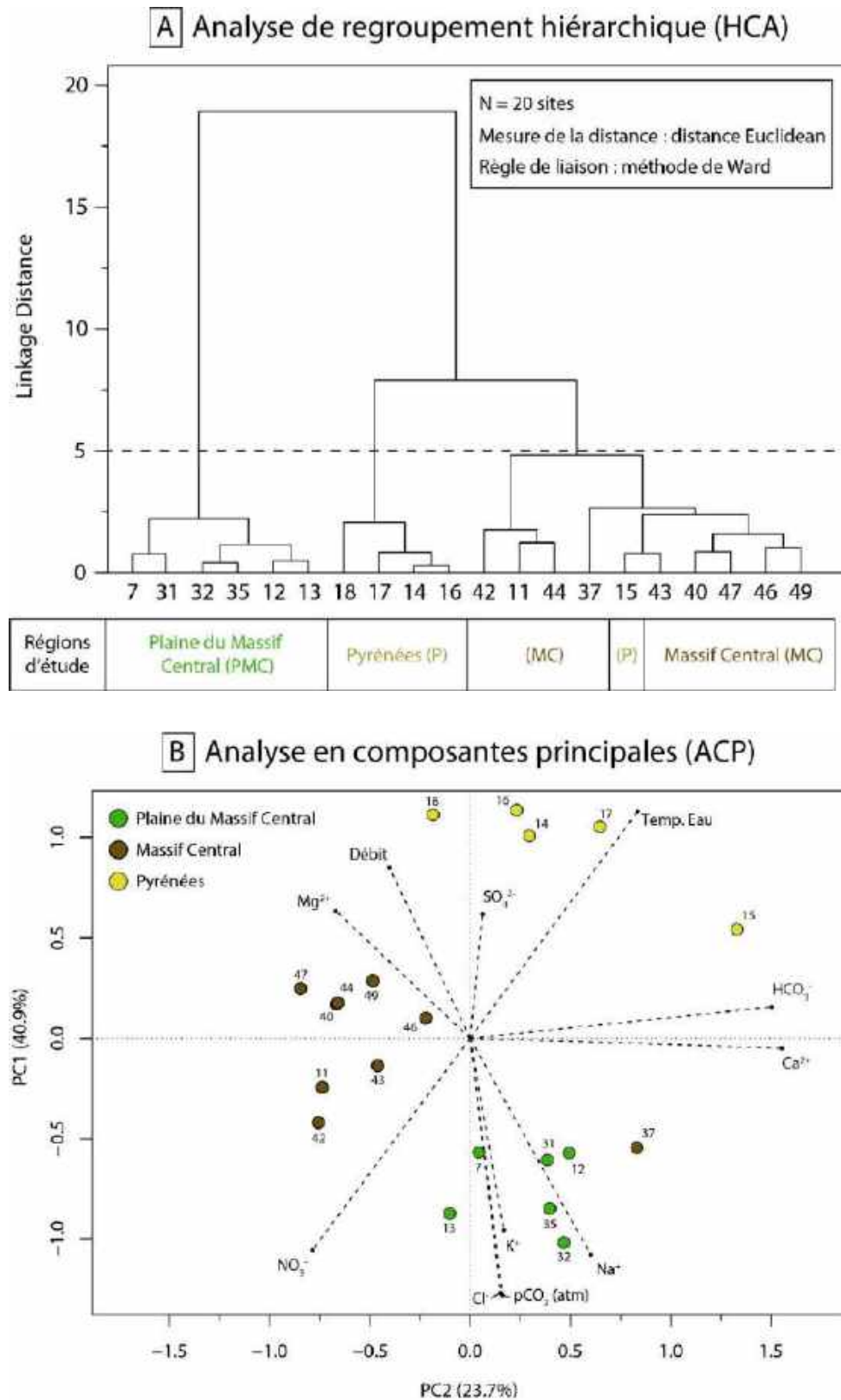


Figure 41. Analyse statistique de la composition chimique ($mmol.L^{-1}$), la pCO_2 (atm), le débit ($m^3.s^{-1}$) et la température de l'eau ($^{\circ}C$) des 20 sites étudiés. En haut : (A) Analyse de regroupement hiérarchique (CAH). La répartition des zones est mentionnée pour chaque groupe de sites issue du CAH. En bas : (B) Analyse en composantes principales (ACP) des composantes 1 vs 2 qui illustre la distribution des variables et des sites étudiés.

Les sites qui montrent des eaux avec un apport relativement plus important en magnésium par rapport au calcium ($Mg^{2+}/Ca^{2+} > 0,26$, moyenne de 0,47) sont tous des sites de la zone haute du Massif Central, suivis par les sites des Pyrénées (moyenne de 0,17) et, de loin, ceux de la plaine du Massif Central (0,06). De plus, parmi les sites de plaine du Massif Central, les stations contiguës 42, 44, 46, 47 présentent les valeurs les plus élevées. La plupart des variations observées de ce rapport et de la concentration en bicarbonates dans le Massif Central et les Pyrénées, sont probablement liées à la dissolution de la calcite ou à l'altération de l'anorthite ou de l'albite (lignes pointillées avec une inclinaison de 0° et de -45° , Figure 42C). En revanche, le site 11 est l'unique site avec un apport important de la dissolution de la dolomite à la chimie des eaux (ligne pointillée avec une inclinaison de 45° , Figure 42C). Les sites présentant une distribution des points le long de l'axe vertical suggèrent que l'altération des carbonates et des silicates est produite par d'autres acides forts ou que la source de ces deux cations (Ca^{2+} et Mg^{2+}) provient de la dissolution des évaporites.

La relation entre le rapport Mg^{2+}/Ca^{2+} et le sulfate permet d'identifier l'influence des autres sources sulfatés à la signature chimique des eaux (Figure 42D). La distribution des points sur les sites 16 et 18 dans les Pyrénées et sur le site 31 dans la plaine du Massif Central suggère une contribution non négligeable de la dissolution de l'epsomite ou de l'altération de la dolomite par l'acide carbonique (ligne pointillée avec une inclinaison de 45° , Figure 42D). De plus, la signature chimique du site 44 indique que la variation observée est principalement due à l'altération de l'albite par l'acide sulfurique. Cependant, étant donné que les carbonates constituent la principale lithologie dans tous les bassins étudiés, nous ne pouvons exclure une alternance entre la dissolution de la calcite et de la dolomite par l'acide sulfurique, ce qui expliquerait la légère variation du rapport Mg^{2+}/Ca^{2+} malgré la nette augmentation de SO_4^{2-} au site 44. Il existe encore d'autres sites dont les variations n'ont pas encore été expliquées. Il est probable que la distribution des points de ces sites s'explique par la présence d'acides forts tels que l'acide nitrique, qui est souvent d'origine anthropique.

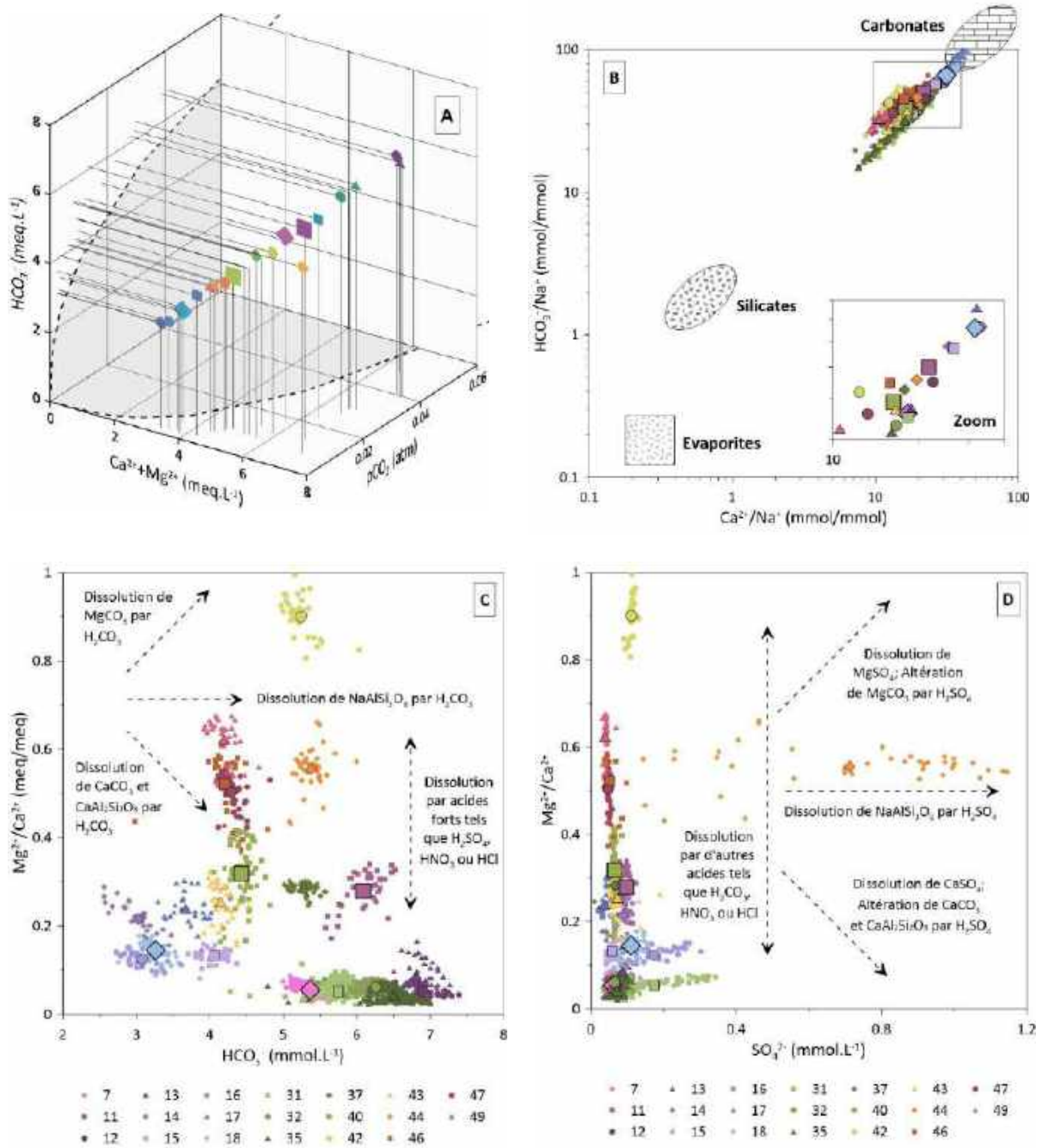


Figure 42. Dissolution des carbonates indiquée par les concentrations de (A) $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (meq.L⁻¹) et HCO_3^- (meq.L⁻¹) en fonction de la $p\text{CO}_2$ avec une ligne noire en pointillés représentant l'équilibre thermodynamique avec la calcite à 10°C. (B) Influence des sources lithologiques (carbonates, silicates et évaporites) selon les rapports élémentaires $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ en fonction du $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$. Relations de mélange basées sur le rapport $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en fonction (C) de HCO_3^- et (D) de SO_4^{2-} . Les lignes noires montrent les principaux processus d'altération qui contrôlent la composition chimique de l'eau des cours d'eau (Liu and Han, 2020b; Liu and Han, 2020c; Liu and Han, 2021).

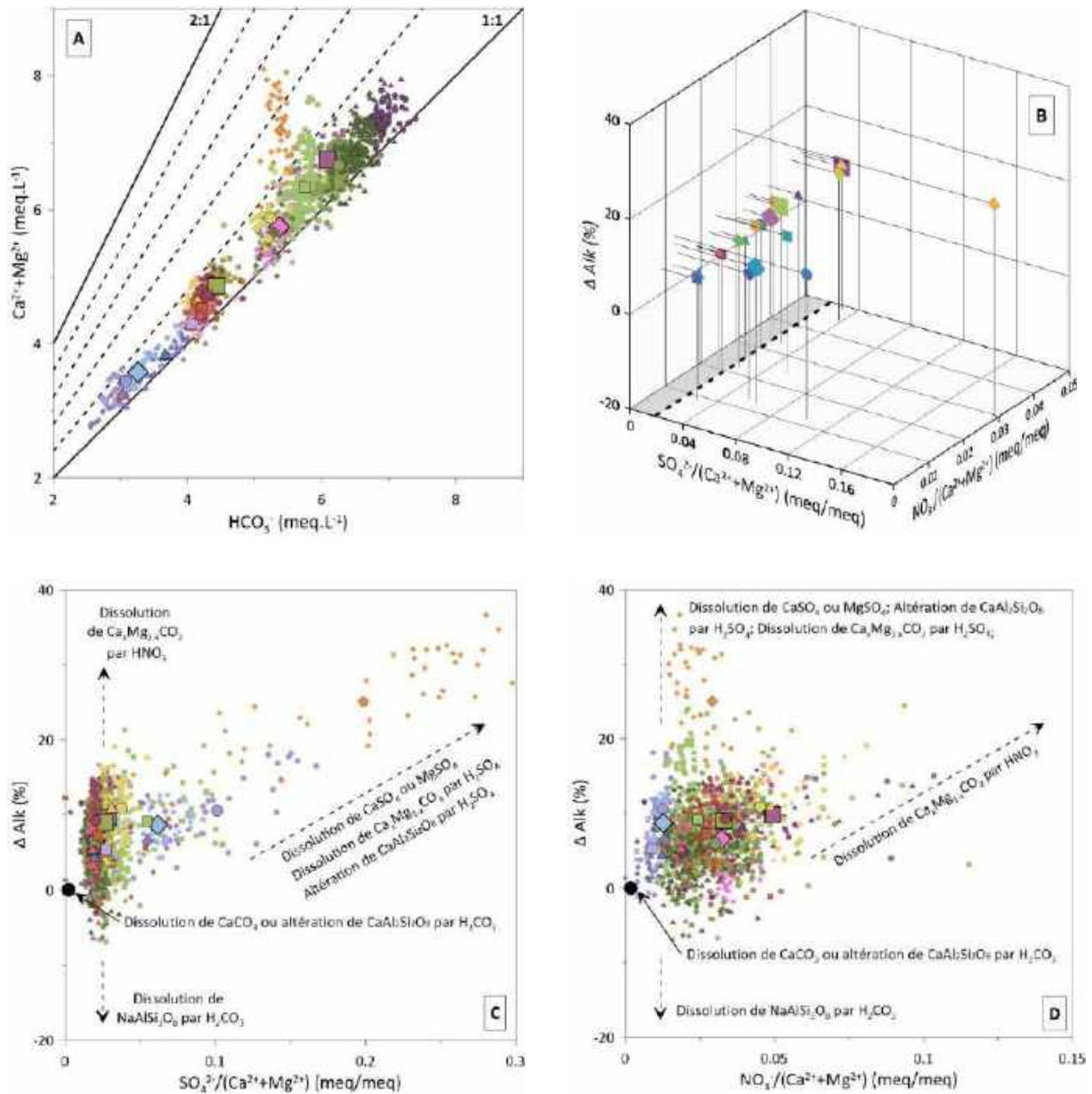
VI.3.2.4. Lien entre les sources d'acidité et l'accélération de l'altération des roches

En général, la somme $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (98% de la somme des cations, Figure 40) est équilibrée par la somme $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ (97% de la somme des anions, Figure 40) et donc le rapport en équivalent $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ tend vers 1. De plus, il existe une relation positive significative entre $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ et HCO_3^- dans les eaux des ruisseaux (Figure 43A), mais la distribution des points (y compris la moyenne) est toujours au-dessus de la ligne théorique de dissolution des carbonates par l'acide carbonique (1:1, Figure 43A). Ces résultats indiquent que dans les bassins étudiés, il existe un mélange de contribution de plusieurs types de lithologies et aussi de plusieurs sources d'acidité. Par exemple, l'altération de minéraux par l'acide sulfurique et nitrique libèrent des cations basiques associés respectivement aux sulfates et aux nitrates (Amiotte Suchet et al., 1995; Probst et al., 1995; Perrin et al., 2008; Burke et al., 2018).

La perte d'alcalinité (ΔAlk , exprimée en pourcentage d'équivalent, Equations 41) est un indicateur qui permet de quantifier la production de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ par des voies différentes à l'altération des carbonates (Equations 5 et 39) et des silicates (Equation 7) par l'acide carbonique. Par exemple, en milieu calcaire, l'acide sulfurique libéré peut être rapidement neutralisé par la dissolution des carbonates (Equations 10-12, Nicholson et al., 1988).

$$\Delta_{\text{Alk}} (\%) = \frac{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \text{HCO}_3^-}{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})} \times 100 \quad (41)$$

Ainsi, le décalage observé entre les points et la ligne théorique 1:1 (Figure 43A), quantifié par le ΔAlk , peut être attribué à la fois à la dissolution des évaporites (Equations 21 et 40) ou à l'altération des silicates et des carbonates par des acides fortes tels que H_2SO_4 (Equations 10-12) et HNO_3 (Equations 15-17). Ces processus sont illustrés par le rapport $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ et $\text{NO}_3^-/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, respectivement (Figure 43B). Les sites 44 et 16 montrent une influence non-négligeable de sources sulfatés (Figure 43C). D'une part, la distribution des points du site 44 (Figure 43C) indique la dissolution non seulement de l'albite, mais aussi de l'anorthite et/ou des carbonates par l'acide sulfurique dans ce bassin. D'autre part, comme on a pu le démontrer dans le chapitre V, la dissolution du gypse et la libération de l'acide sulfurique issu de l'oxydation de la pyrite sont des sources de sulfates au sein du bassin versant du Baget (site 16). De même, mais dans une moindre mesure, l'influence de ces sources de sulfates est observée dans quelques sites dans les Pyrénées (sites 14 et 18), la zone haute du Massif Central (site 42) et sa plaine (site 31).



Légende : Sites étudiés dans les Pyrénées (P), la plaine (PM) et la zone haute (HM) du Massif Central

- ◆ P-14 ● P-16 ◆ P-18 ● PM-12 ■ PM-31 ▲ PM-35 ◆ HM-37 ● HM-42 ◆ HM-44 ● HM-47
- P-15 ▲ P-17 ◆ PM-7 ▲ PM-13 ● PM-32 ■ HM-11 ■ HM-40 ▲ HM-43 ■ HM-46 ▲ HM-49

Figure 43. Relations (A) entre $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ et HCO_3^- et (B) entre la perte d'alcalinité moyenne (ΔAlk) et les rapports moyens de $\text{NO}_3^-/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ et $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$. Dans (A), les lignes théoriques 2:1 et 1:1 (correspondant au rapport équivalent attendu $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ selon les équations 5, 7, 9-12, 15-17, 21, 39, 40) sont indiquées. Les lignes en pointillés ont une différence de pente de 0,2 entre elles. Relations (C) entre ΔAlk et le rapport $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ et (D) entre ΔAlk et le rapport $\text{NO}_3^-/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$. Les lignes noires montrent les principaux processus d'altération potentiels qui contrôlent la composition chimique du cours d'eau (Liu and Han, 2020b; Liu and Han, 2020c; Liu and Han, 2021).

La disparité de la valeur du rapport $\text{SO}_4^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ semble indiquer que la source des sulfates produisant ces variations est lithologique. Cependant, il existe également des sulfates d'origine atmosphérique, qui sont représentés par la zone grisée sur la Figure 43B, située sous la valeur 0,02 de ce rapport (ligne pointillée noire). Cette valeur du rapport $\text{SO}_4^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ correspond à la valeur minimale et à la médiane de ce rapport calculées pour les 20 bassins karstiques sélectionnés. Malgré les faibles concentrations en sulfates, on ne peut exclure que l'apport atmosphérique puisse être légèrement enrichi par des sources anthropiques diverses (notamment issues de la combustion des hydrocarbures fossiles) (Binet et al., 2017). Les nitrates n'ont pas d'origine lithologique, mais une origine biologique et/ou anthropique dans les eaux superficielles. Tous les sites des Pyrénées montrent un rapport $\text{NO}_3^-/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ très faible (inférieur à 0,013). Comme on a pu le montrer dans le chapitre V, les nitrates à l'exutoire du site 16 (Baget, Pyrénées) proviennent en quasi-totalité de l'activité biologique. A l'autre extrême, trois stations de la zone haute du Massif Central présentent des valeurs supérieures à 0,045 (stations 11, 42 et 43). D'autres sites dispersés dans la région haute du Massif Central (sites 40 et 47) et de sa plaine (sites 7, 13 et 32) ont des valeurs supérieures à 0,030. Une éventuelle altération des minéraux silicatés et carbonatés par l'acide nitrique apparaît donc comme une possibilité pour ces sites.

Jusqu'à présent, nous avons cherché à déterminer les principales origines et les principaux processus géochimiques impliqués dans l'acquisition de la signature chimique de l'eau dans chaque bassin et dans chaque région. Dans la section suivante, nous allons montrer l'influence des paramètres environnementaux (y compris leurs changements) sur les éléments dissous contenus dans les cours d'eau au cours des dernières années.

VI.3.2.5. Influence des changements environnementaux sur la qualité de l'eau

L'analyse de la redondance (RDA) est une analyse en deux étapes dans laquelle les données des individus et les données environnementales sont analysées à l'aide d'une régression linéaire multivariée, produisant une matrice de valeurs ajustées. Ensuite, l'ACP des valeurs ajustées est utilisée pour produire des axes canoniques, qui sont des combinaisons linéaires des prédicteurs (Legendre and Legendre, 2012). La RDA est utilisée pour analyser simultanément les nombreuses caractéristiques des individus et des prédicteurs environnementaux (Forester et al., 2018). Cette technique a été largement utilisée en écologie pour évaluer la relation de cause à effet entre les changements dans le génotype ou le phénotype des individus et les fluctuations des facteurs environnementaux (Jalal et al., 2005; Forester et al., 2018; Sytiuk et al., 2020).

Dans cette étude, le cible a été de déterminer l'effet des variables environnementales sur la composition chimique des eaux superficielles. Ainsi, l'analyse a été effectuée sur l'ensemble des

données sur les caractéristiques chimiques et les variables environnementales représentées par le débit, la température de l'eau et la $p\text{CO}_2$ dans l'eau. D'après l'analyse statistique, la significativité (p-value) de chaque variable explicative incluse dans la RDA a été testée en utilisant 1000 permutations.

La distribution des sites sur le graphe de la RDA (Figure 44A) confirme la classification en trois régions, montrée précédemment sur la base de l'HCA et de l'ACP (Figure 41). Le pourcentage de variance des données expliquée par les deux premiers axes est de 60,3% avec une significativité statistique supérieur à 95%. La distribution des paramètres environnementaux sur ce graphique nous permet d'identifier deux groupes opposés : d'une part, le débit (Q , p-value < 0,05) et le débit spécifique ($Q_s = Q/\text{surface}$, p-value < 0,001) et d'autre part, la $p\text{CO}_2$ (p-value < 0,01) et la température de l'eau (p-value < 0,01). Les sites à fort débits des Pyrénées ($0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et de la zone haute du Massif Central ($0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) présentaient un débit spécifique élevé uniquement dans les Pyrénées ($30 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Km}^{-2}$), alors que dans la région haute du Massif Central cette valeur était plus proche des valeurs des zones de plaine ($7 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Km}^{-2}$). A l'inverse, la $p\text{CO}_2$ et la température de l'eau étaient plus élevées dans les zones basses (plaine, $10^{-1,55} \text{ atm}$ et $13,6 \text{ }^\circ\text{C}$) que dans les zones hautes telles que celle du Massif Central ($-10^{-2,05} \text{ atm}$ et $11,6 \text{ }^\circ\text{C}$) et des Pyrénées ($10^{-2,49} \text{ atm}$ et $10,5 \text{ }^\circ\text{C}$). Par conséquent, l'opposition des paramètres environnementaux explique, en partie, la distribution des sites sur le graphique de la RDA (Figure 44A), et montre notamment que (i) les températures légèrement plus élevées observées dans la plaine peuvent engendrer une production plus importante de CO_2 , et (ii) que les débits d'eau plus élevés et les températures plus basses dans les régions les plus hautes en altitude, conduisent à des conditions moins favorables à la production de CO_2 .

Les conditions météorologiques entraînent des différences hydrologiques entre les régions étudiées. Les précipitations sont plus importantes dans les Pyrénées que dans la région haute du Massif Central, ce qui conduit à un drainage plus important (Moisselin et al., 2002; Sicard, 2006; Pascaud et al., 2016a). Ce drainage plus important permet de dissoudre davantage de carbonates (i) par le renouvellement de l'eau de précipitation non saturée par rapport au minéral, (ii) par la production d'une surface active plus importante du minéral à altérer, ou (iii) par l'activation d'une plus grande surface du bassin susceptible d'être altérée. Toutefois, les résultats obtenus ne confirment pas cette hypothèse. Ils indiquent que le débit plus élevé observé dans les Pyrénées provoque une diminution des concentrations, par effet de dilution ou par diminution du temps de contact eau-roche. De plus, si les caractéristiques climatiques et d'occupation des sols étaient globalement similaires entre les Pyrénées et la partie haute du Massif Central, la différence de débit d'eau devrait être un des paramètres clés responsable de la différence observée des concentrations en Ca^{2+} et HCO_3^- .

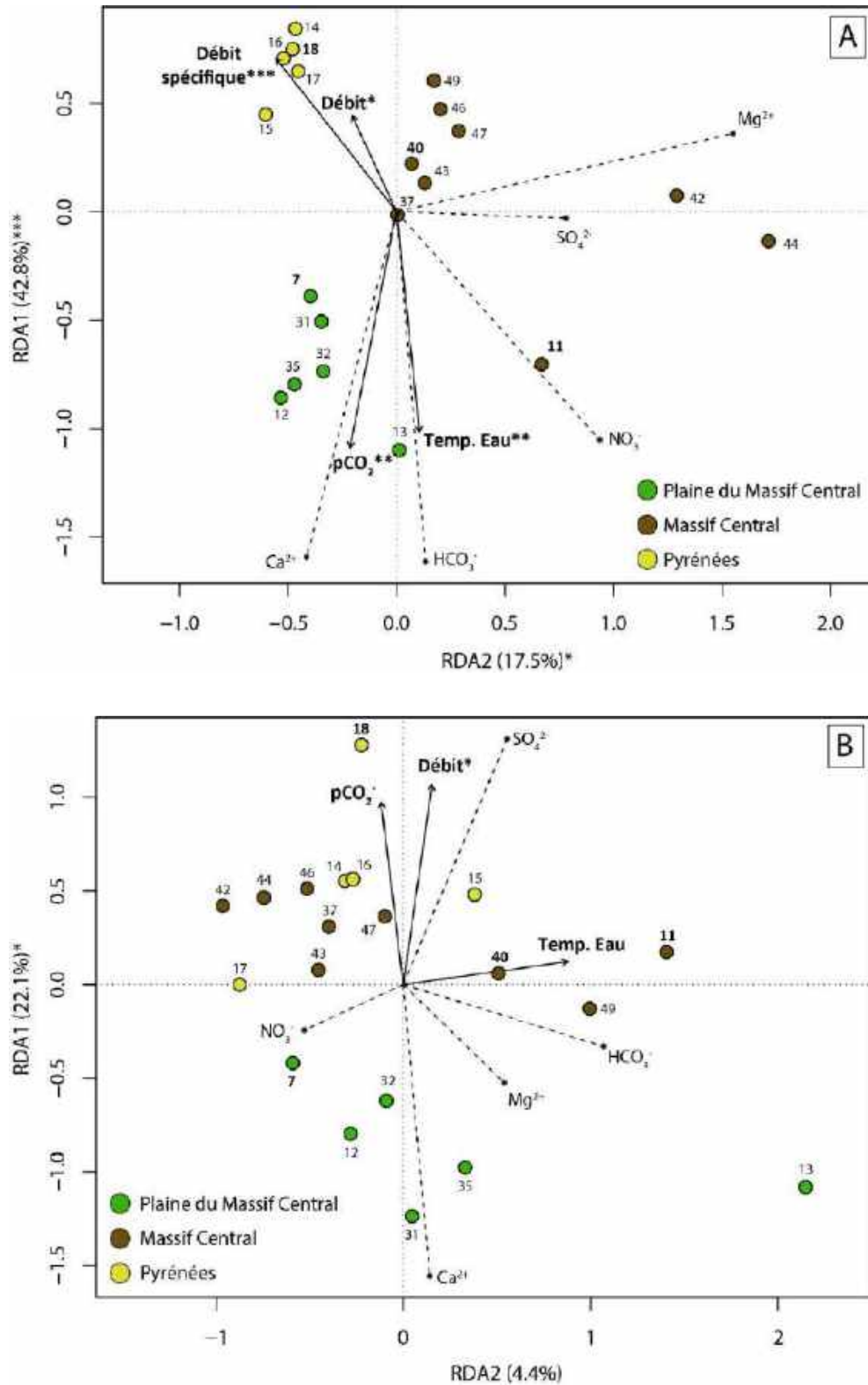


Figure 44. (A) Analyse de la redondance (RDA) de la moyenne des valeurs instantanées de la composition chimique (mmol.L⁻¹) des eaux en fonction de la pCO₂ (atm), de débit (m³.s⁻¹), de débit spécifique (L.Km².s⁻¹) et de la température de l'eau (°C) pour les 20 sites étudiés. (B) RDA des tendances (p > 0,2) de la composition chimique des eaux en fonction de la pCO₂, du débit et de la température de l'eau pour les 20 sites étudiés. Signification des codes : « *** » (p ≤ 0,001), « ** » (p ≤ 0,01), « * » (p ≤ 0,05) et « · » (p ≤ 0,1).

De plus, la distribution des éléments majeurs dans le graphique de la RDA (Figure 44A) peut être interprétée comme suit :

- (i) Le calcium et les bicarbonates, issus de l'altération des carbonates, sont expliqués par le premier axe. Cet axe est principalement formé par la contribution de la pCO_2 , qui est le principal acteur dans l'altération de ces minéraux et donc leur principal facteur de contrôle, conjointement avec la température.
- (ii) Le magnésium et les sulfates sont expliqués par le deuxième axe, qui a comme principal contributeur le débit spécifique. Toutefois, le débit spécifique n'est pas le seul facteur de contrôle ici, en effet la lithologie a une forte empreinte. Les sites opposés au débit spécifique sont les sites situés dans la zone haute du Massif Central (points marrons, Figure 44A), qui présentent un apport important en magnésium au regard du calcium ($Mg^{2+}/Ca^{2+} > 0,26$) et dont quelques-uns sont très riches en sulfates (site 42 et 44). D'après la section VI.3.2.3, l'altération des carbonates et des silicates est aussi influencée par l'acide sulfurique (Figure 42D, Figure 43C) dans le site 44.
- (iii) Les nitrates sont liés aux deux axes RDA1 et RDA2, positivement avec la pCO_2 et la température de l'eau, et négativement avec le débit spécifique. Ce comportement s'explique par le fait que les sites à forte teneur en NO_3^- se trouvent sur l'ensemble du Massif Central, sites qui ont des débits spécifiques très faibles. Comme on l'a indiqué dans la section VI.3.2.4, l'altération des minéraux par l'acide nitrique est envisageable, surtout dans les stations 11, 13, 42 et 43.

Une fois la relation entre les paramètres environnementaux et les éléments majeurs dissous établie, nous allons chercher à expliquer les relations entre ces variables environnementales et les tendances hydrochimiques observées depuis une vingtaine d'années (Figure 44B).

Tout d'abord, les tendances à l'évolution interannuelle de la composition chimique des eaux pour les sites 7 (plaine du Massif Central), 11 (zone haute du Massif Central) et 40 (zone haute du Massif Central) (Figure 38) ont été représentées sur la Figure 45, comme représentatives de chaque région étudiée. Le BC (site 16), étudié tout au long de cette thèse, représente l'évolution typique dans la région pyrénéenne. Cependant, le site 18, qui dispose d'une base de données assez robuste, a été pris comme un cas exceptionnel dans les Pyrénées. Il faut noter que parmi toutes les tendances, on a considéré seulement celles avec un seuil de signification (p -value) $< 0,2$. Ce choix s'explique par le faible nombre de tendances significatives observées dans les régions étudiées (Annexe 4 Tableau S5). En effet, même si la période de 20 ans peut paraître importante, le faible nombre d'observations par année reste un frein aux analyses statistiques (Figure 45).

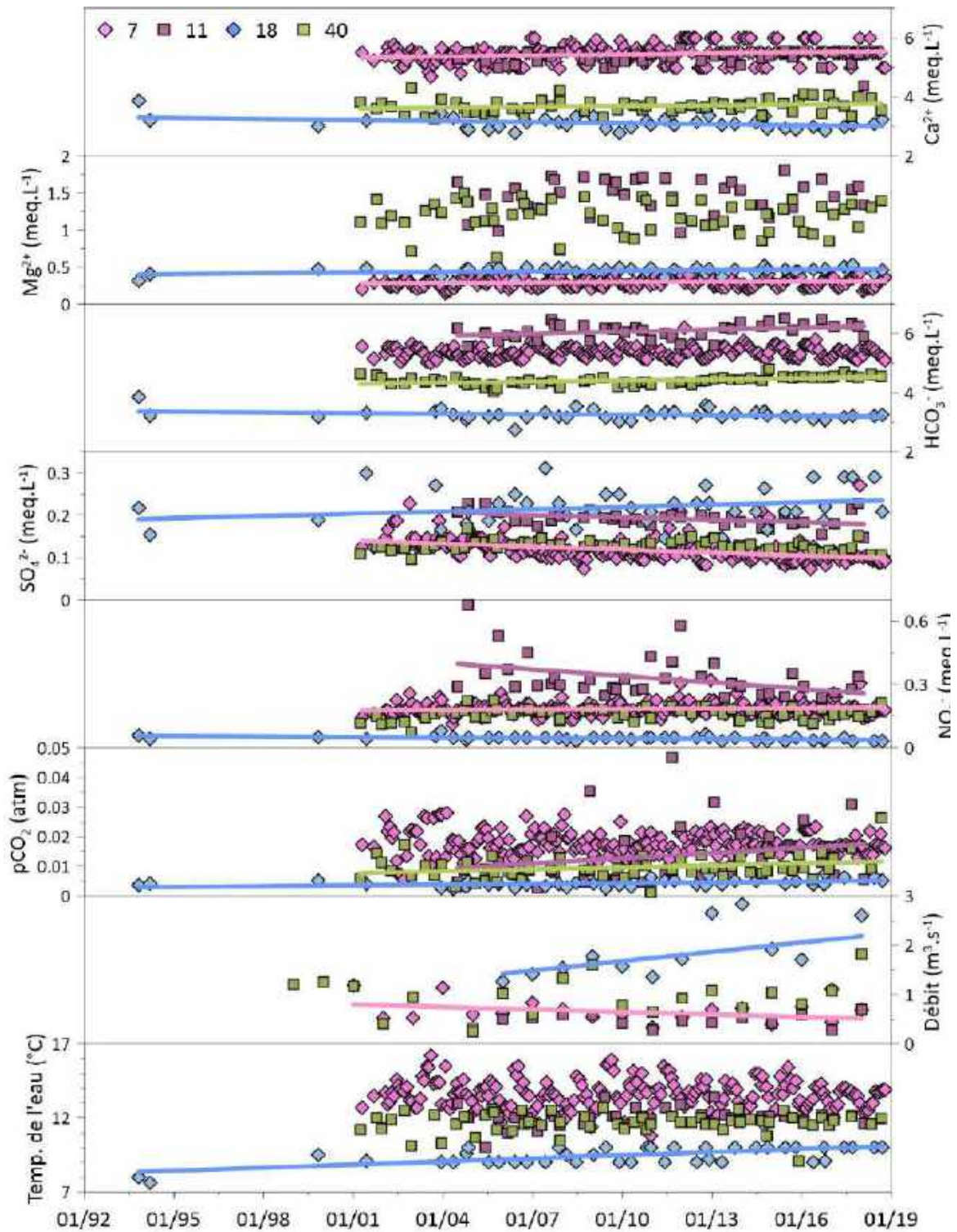


Figure 45. Variations au cours des deux dernières décennies des valeurs instantanées de concentrations en Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et NO_3^- (meq.L^{-1}), de la pCO_2 (1×10^{-2} atm), du débit annuel ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) de la température de l'eau ($^{\circ}\text{C}$) pour les sites sélectionnés. Les différents sites sont représentés par différentes couleurs et différents symboles : 7 (losanges roses : plaine du Massif Central), 11 (carrés violets : zone haute du Massif Central), 18 (losanges bleus : Pyrénées) et 40 (carrés verts : zone haute du Massif Central). Les lignes représentent les lignes de régression des tendances au cours de la période étudiée avec $p > 0,2$. Les détails des régressions linéaires sont indiqués dans l'Annexe 4.

Les tendances à l'évolution des éléments dissous, tels que le calcium, le magnésium et les bicarbonates montrent une hausse significative sur le site 7, tandis que ces tendances ne sont pas toujours significatives sur les sites de la région haute du Massif Central, c.à.d. les sites 11 et 40 (Annexe 4 Tableau S5). A l'inverse des tendances observées sur le Baget (cf. VI.2), le site 18 dans les Pyrénées présente plutôt des tendances à la diminution des concentrations. Les sulfates diminuent toujours sur tous les sites étudiés, à l'exception du site 18 dans les Pyrénées. Les nitrates révèlent des tendances à la baisse, à l'exception des sites dans les Pyrénées, où la tendance est toujours à la diminution (site 18, Figure 45). L'analyse de l'évolution (environ vingt ans de suivis) des paramètres environnementaux montre une augmentation du débit et de la pCO_2 sur les sites des Pyrénées (site 18) et de la région haute du Massif Central (sites 11 et 40), contrairement au site 7 de la plaine du Massif Central. Les tendances de la température de l'eau sont généralement positives, mais la plupart ne sont pas significatives, à l'exception de cinq sites, dont le site 18 fait partie.

Une fois les tendances mises en évidence, nous passons à l'analyse statistique de ces tendances (Figure 44B). Le pourcentage de variance des données expliquée par les deux premiers axes est de 26,5% avec une significativité statistique supérieur à 95% seulement pour le premier axe (Figure 44B). Le premier axe montre que des tendances à l'augmentation du débit (p -value < 0,05) et de la pCO_2 (p -value < 0,1) sont plutôt observées dans les Pyrénées et la région haute du Massif Central, tandis que l'inverse est observé dans les plaines du Massif Central. La tendance à l'augmentation de la pCO_2 pourrait être un indice de fermeture du milieu dans les parties montagneuses de ces régions, comme cela a été observé sur le site 16 dans les Pyrénées (cf. VI.2). La température de l'eau est liée positivement à l'axe 2, représentant une tendance à l'augmentation pour les sites 11, 40, 49 de la partie haute du Massif Central. Cependant, compte tenu des limites concernant le nombre de données évoquées plus haut, l'axe 2 du graphe de la Figure 44B n'est pas significatif, tout comme la température de l'eau (p -value > 0,1). Ce résultat s'explique car seulement cinq sites montrent une tendance positive significative, alors que pour les autres, le seul de signification (p -value) est supérieur à 0,2 (Figure 45). La forte stabilité de la température a déjà été soulignée ci-dessus, du fait de l'origine souterraine des eaux qui circulent dans ces bassins karstiques. Même si l'augmentation de la température de l'eau n'est pas significative partout, de nombreuses études montrent l'effet du réchauffement climatique sur la température et la chimie des eaux en France et dans le monde (Labat et al., 2004; IPCC, 2014; Gaillardet et al., 2019; Ponnou-Delaffon, 2020; Ulloa-Cedamanos et al., 2020; Binet et al., 2020; Zeng et al., 2021).

La comparaison de la distribution des principaux éléments sur le graphique de la RDA (Figure 44B), permet de mettre en évidence que les tendances des teneurs en Ca^{2+} et Mg^{2+} s'opposent à celles de la pCO_2 et au débit sur le premier axe. La contribution de ces ions à cet axe est liée à des

tendances à l'évolution temporelle positives et significatives sur tous les sites de la plaine du Massif Central, contrairement aux autres régions étudiées où les tendances sont rarement significatives pour ces éléments (Figure 45 ; Annexe 4 Tableau S5). Ces résultats suggèrent que l'augmentation des concentrations de ces ions dans la plaine du Massif Central se produit dans un contexte de diminution du débit et de la $p\text{CO}_2$. La diminution du débit peut en effet entraîner une augmentation des teneurs par effet de concentration. La diminution de la $p\text{CO}_2$ suggère l'augmentation d'une autre source d'acidité, comme l'acide sulfurique, qui peut altérer davantage les minéraux des roches. Cependant, les sulfates montrent une nette tendance à la baisse (Annexe 4 Tableau S4). Cette diminution est principalement liée à la baisse des dépôts atmosphériques acides (Coddeville et al., 2016; Pascaud et al., 2016b; Pierret et al., 2019), grâce aux restrictions appliquées en Europe et en Amérique du Nord sur les émissions de SO_2 , qui ont connu une baisse de 65% au cours de la période 1990-2009 (Monks et al., 2009). Puisque les tendances observées pour les concentrations en SO_4^{2-} sont presque toujours négatives (à exception du site 18, Figure 45B), la source d'acidité pourrait provenir de l'acide nitrique. Toutefois, les tendances à l'évolution des teneurs en NO_3^- sont très variables dans la plaine du Massif Central, ce qui se reflète dans la distribution des sites sur l'axe 2 (Figure 45B). Par exemple, la position du site 13 sur l'axe 2 est influencée par la tendance à la baisse des NO_3^- , mais aussi par la forte tendance à la hausse de la température de l'eau (Annexe 4 Tableau S4). De plus, les tendances pour les NO_3^- dans les Pyrénées sont plutôt négatives. L'analyse temporelle de l'évolution de l'occupation des sols, comme dans la section VI.2, serait un outil clé pour confirmer si l'acide nitrique participe de manière importante à l'altération des minéraux des roches, notamment en milieu carbonaté. Ce travail pourra faire l'objet d'investigations ultérieures.

VI.4. SYNTHÈSE DU CHAPITRE 6

VI.4.1. OBJECTIFS DU CHAPITRE

VI.4.1.1. PARTIE A

- (1) Développer et appliquer une méthode de reconstitution de l'évolution des paysages.
- (2) Comparer les changements de l'occupation des sols à l'évolution du débit et de la qualité de l'eau des cours d'eau au sein du bassin versant karstique du Baget (BC).

VI.4.1.2. PARTIE B

- (3) Classer les vingt sites identifiés dans le bassin versant de la Garonne en groupes sur la base de leur profil hydrologique et hydrochimique.
- (4) Déterminer les paramètres qui jouent le plus sur la chimie des eaux.
- (5) Établir la relation entre les tendances observées des paramètres environnementaux et anthropiques et l'évolution de la signature chimique des eaux superficielle.

VI.4.2. HYPOTHESES DE DEPART

VI.4.2.1. PARTIE A

- (1) La classification de l'occupation des sols sera possible grâce à l'utilisation d'images satellites et de photographies aériennes pour les dates les plus anciennes. Cette méthode devra être combinée avec l'utilisation d'un modèle numérique de terrain (MNT) pour la correction de l'altitude, et avec l'utilisation de l'inventaire forestière et des images de Google Earth pour établir et vérifier la nomenclature de la classification.
- (2) L'expansion progressive de la surface boisée implique une amplification différée des processus biochimiques dans le sol dans le bassin du Baget. Cette amplification entraînera une augmentation de la $p\text{CO}_2$ dans le système sol-roche et stimulera ainsi les processus d'altération chimique. La fermeture du milieu impactera aussi le bilan hydrique en favorisant l'évapotranspiration et l'infiltration.

VI.4.2.2. PARTIE B

- (3) L'analyse statistique devrait permettre de classer les sites sélectionnés. Cette classification ne devrait pas être très différente de la répartition géographique des sites, c'est-à-dire des trois régions déjà identifiées au chapitre II. Cependant, une classification complètement différente est également possible, par exemple en raison d'une éventuelle pression anthropique sur certains sites ou d'une distribution lithologique très hétérogène entre les sites d'une même région.
- (4) Lors des chapitres précédents, les paramètres qui influencent le plus les systèmes karstiques sont le débit, la température, la $p\text{CO}_2$ et la pression anthropique sur le bassin.

Cependant, la synergie ou l'antagonisme entre ces paramètres et la chimie des eaux sera déterminée.

- (5) Les tendances à l'évolution temporelle à la hausse ou à la baisse des paramètres environnementaux ainsi que les changements dans l'occupation des sols au cours des vingt dernières années, devrait avoir une conséquence importante sur l'évolution de la chimie des eaux. Par exemple, la reprise de la forêt observée dans les zones montagneuses pourrait augmenter la $p\text{CO}_2$ dans les sols et, par conséquent l'altération des roches silicatés et carbonatés par l'acide carbonique.

VI.4.3. RESULTATS

VI.4.3.1. PARTIE A

Evolution du paysage dans le bassin versant du Baget

- La méthode développée utilise des sources de données hétérogènes (photographies aériennes de 1942 à 1989 et images satellites de 2001 à 2019) pour reconstruire et quantifier les changements d'utilisation des terres dans le bassin versant du Baget (BC) de 1942 à 2019.
- De 1942 à 2019, le BC a montré une fermeture progressive du milieu due à l'enrichissement, au reboisement des terres abandonnées et à l'accroissement de la forêt. Cette fermeture n'est pas linéaire, avec des périodes de réouverture, par exemple pour des usages pastoraux.

Changements dans l'occupation des sols, la qualité de l'eau et le débit

- Les changements dans l'occupation des sols ont un effet différé sur les quantités d'eau par le biais de l'évapotranspiration et de l'infiltration de l'eau et sur sa composition chimique grâce aux processus biogéochimiques et à l'altération des roches.
- Les tendances significatives à la hausse observées pour les teneurs en $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ et en HCO_3^- dans le BC ne sont liées que partiellement au réchauffement climatique. Par exemple, la diminution du débit due à la fermeture du milieu, peut entraîner une augmentation des teneurs en éléments dissous.
- L'augmentation des peuplements forestiers, ici principalement représentés par des feuillus à différents stades phénotypiques, et des conifères (8%), contribue à l'augmentation de la matière organique au sol.
- L'augmentation des températures moyennes de l'air observée en local, due au changement climatique global, favorise la minéralisation des matières organiques du sol. Ceci implique une augmentation de la concentration en CO_2 dans les sols et, par conséquent, de la production d'acide carbonique. Cet acide naturel altère les roches carbonatées, libérant ainsi plus de Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^- dans les eaux de drainage.

VI.4.3.2. PARTIE B

Classification des vingt sites étudiés dans le Massif Central et les Pyrénées

- La classification des sites étudiés consiste en un regroupement dans 3 régions : les Pyrénées, le Massif Central et la plaine du Massif Central.
- Les sites de la plaine du Massif Central se caractérisent par les débits les plus faibles, les températures de l'eau les plus élevées, les eaux les moins basiques avec les $p\text{CO}_2$ théoriques et les concentrations en Ca^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , Na^+ et NO_3^- les plus élevées. De plus, le TDS et la conductivité sont aussi les plus élevés dans cette région d'étude.
- Les résultats des analyses statistique (HCA et ACP) révèlent que les sites montagneux du Massif Central et des Pyrénées possèdent des caractéristiques physico-chimiques assez proches entre eux, contrairement à ceux de la plaine du Massif Central.

Variations spatiales des éléments majeurs et de l'altération chimique

- La signature chimique révèle que les principaux éléments dissous dans l'eau proviennent principalement de l'altération des carbonates, mais l'influence d'autres lithologies, tels que les silicates et les évaporites, peut également être observée, principalement dans les sites localisés dans la plaine du Massif Central.
- Même si l'altération des roches est produite majoritairement par l'action de l'acide carbonique, la perte d'alcalinité (ΔAlk) observée dans quelques sites suggère une influence de l'acide sulfurique (e.g. site 44) et de l'acide nitrique (e.g. site 11) sur l'altération de silicates et la dissolution de carbonates.
- Les sulfates mesurés dans quelques bassins sont principalement d'origine lithologique, c.à.d. issus de l'oxydation de la pyrite ou de la dissolution de l'epsomite et du gypse. Cependant dans tous les bassins un rapport $\text{SO}_4^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ minimal de 0,02 est observé, ce qui représenterait l'apport du fond géochimique atmosphérique de cet élément.

Influence des changements environnementaux sur la qualité de l'eau

- L'analyse statistique (RDA) des paramètres environnementaux dans les régions étudiées suggère que des températures légèrement plus élevées dans la plaine du Massif Central entraîne une production plus importante de CO_2 .
- Les débits sont plus élevés dans les sites les plus hauts en altitude, où la température est plus basse, ce qui pourrait conduire à des conditions moins favorables à la production de CO_2 . De plus, le débit plus élevé dans les Pyrénées pourrait entraîner un effet négatif sur l'augmentation des concentrations, par effet de dilution ou de diminution du temps de contact eau-roche.
- La $p\text{CO}_2$, conjointement avec la température, sont les principaux facteurs de contrôle des ions provenant de l'altération de la calcite. Les variations spatiales des teneurs en magnésium et en sulfate sont principalement contrôlées par la lithologie de chaque bassin

versant. Les variations des teneurs en nitrates sont principalement liées aux processus biologiques naturels mais l'altération des minéraux par l'acide nitrique est également envisageable, surtout pour les sites 11, 42 et 43.

- La tendance à l'augmentation de la $p\text{CO}_2$ pourrait être un indice de fermeture du milieu dans les zones montagneuses des Pyrénées et du Massif Central, comme cela été montré pour le site 16 dans les Pyrénées (cf. VI.2).
- Les tendances à la hausse des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} sur tous les sites de la plaine du Massif Central peuvent être dues : (i) à un effet de concentration par la diminution du débit ou, (ii) à l'action d'une source d'acidité forte qui augmente l'altération des minéraux des roches. Alors que la tendance de la $p\text{CO}_2$ est à la baisse, cette source d'acidité pourrait être l'acide nitrique, puisque la tendance observée pour les concentrations en SO_4^{2-} est également négative dans cette région.

VI.5. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE

Ce dernier chapitre de résultats répond aux objectifs fixés au début de cette thèse. Tout d'abord, une méthode a été développée pour identifier et quantifier les pourcentages de variation d'occupation des sols au sein du petit bassin versant du Baget. La méthode développée permet de remonter dans le temps en fonction de la disponibilité des photographies aériennes, dans notre cas d'étude jusqu'aux années 1940. A partir des années 2000, l'apparition des images satellites permet une procédure plus simple et plus précise en raison de la plus grande information contenue dans ces images. L'enjeu était toutefois de combiner l'utilisation de ces deux sources différentes de données. Grâce à la production d'un indicateur simplifié et à cette analyse spatiale, il a été possible de mettre en évidence la fermeture du milieu, c'est-à-dire le retour progressif à la forêt de terres précédemment utilisées à des fins agricoles ou d'élevage. En outre, la relation statistique entre les paramètres environnementaux, tels que le débit, la température, la pCO_2 et le pourcentage de fermeture du milieu dans le BC, montre plusieurs comportements antagonistes ou synergiques avec les variations observées de la composition chimique des eaux de ce bassin. L'évolution dans le temps de ces paramètres comme la hausse de la température, la diminution du débit et la fermeture du milieu, a également été montrée. De plus, les variations de ces forçages sont responsables, directement ou indirectement, de la hausse significative des teneurs en $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ et en HCO_3^- dans les eaux du BC. Les causes probables de cet effet de concentration sont (i) une diminution du débit due à une augmentation de l'évapotranspiration et des prélèvements d'eau racinaires dans un milieu plus fermé et (ii) une altération chimique accrue des minéraux en relation avec l'augmentation de la matière organique disponible et de l'activité biologique dans les sols. L'interprétation de ces résultats a été possible sur la base des résultats obtenus au chapitre III, qui expliquent le fonctionnement hydrologique et hydrochimique à long terme du bassin du Baget.

La seconde partie de ce chapitre s'est focalisée sur l'étude de la relation entre l'évolution de la chimie des eaux et des paramètres environnementaux à l'échelle des zones karstiques des parties amont (Pyrénées et Massif Central) du bassin de la Garonne. Pour ce faire, vingt sites ont été sélectionnés sur des surfaces karstiques en fonction de la quantité et qualité de données disponibles sur le portail ADES et sur la Banque Hydro du BRGM. Les sites ont ensuite été caractérisés et classés en fonction de leur profil hydrologique, hydrochimique et climatologique correspondant. La classification résultante regroupe ces sites en trois régions : la plaine du Massif Central (n=6), La zone haute du Massif Central (n=9) et les Pyrénées (n=5). Les résultats statistiques montrent qu'il y a plus de similitude physico-chimique entre les sites de la région haute du Massif Central et des Pyrénées qu'avec la plaine du Massif Central, malgré la distance entre ces régions. De plus, bien que la signature chimique des eaux soit principalement due à la dissolution des carbonates par l'acide

carbonique, on peut observer l'influence d'autres lithologies et d'autres sources d'acidité comme l'acide sulfurique et/ou l'acide nitrique. D'un point de vue général, les TDS les plus élevés (liés principalement aux concentrations en Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^-) sont observés dans la région de la plaine du Massif Central, où la pCO_2 et la température de l'eau sont plus élevées, contrairement au débit, qui est plus faible que dans les deux autres régions. Les tendances à l'évolution temporelle révèlent une augmentation significative de la pCO_2 dans certaines parties du Massif Central et des Pyrénées, suggérant un effet possible de la fermeture du milieu comme observé et montré sur le bassin versant du Baget dans les Pyrénées. En revanche, la diminution de la pCO_2 et du débit dans la plaine du Massif Central, ainsi que l'augmentation des teneurs en Ca^{2+} et Mg^{2+} , suggèrent un effet de concentration, mais aussi l'implication d'une autre source d'acidité dans l'altération, comme l'acide nitrique, puisque la tendance des sulfates significativement à la baisse dans presque tous les sites, suggère une réduction du rôle de l'acide sulfurique. En effet, la tendance à la baisse des sulfates est étroitement liée à la baisse de sa source atmosphérique liée aux émissions de SO_2 , qui ont été réduites de moitié entre 1980 et 2005.

DISCUSSION, CONCLUSION ET PERSPECTIVES

1. DISCUSSION GENERALE

1.1. Le cycle de l'eau, du carbone et du soufre au sein du bassin karstique du Baget

1.1.1. Sources des éléments dissous dans les eaux superficielles

Les éléments dissous dans les cours d'eau sont le résultat de la contribution des sources atmosphériques, biologiques et de l'altération des roches (Meybeck, 1986; Amiotte Suchet, 1995; Amiotte Suchet and Probst, 1996; Probst et al., 1997). Ce principe permet de calculer de manière inverse la contribution de chaque source à partir des concentrations en éléments majeurs mesurées dans les cours d'eau. Plusieurs méthodes basées sur ce principe sont utilisées, telles que le modèle basé sur l'inversion mathématique des données chimiques (Gaillardet et al., 1999b; Moquet et al., 2011), la méthode prospective ("forward method") (Garrels and MacKenzie, 1972; Berner et al., 1983), ou le modèle géochimique MEGA (Probst et al., 1994; Amiotte Suchet and Probst, 1995). De plus, les signatures isotopiques peuvent être incluses dans ces modèles (Karim and Veizer, 2000; Spence and Telmer, 2005; Calmels et al., 2007; Turchyn et al., 2013) ou être utilisées indépendamment pour estimer la contribution des principales sources lithologiques (cf. V.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021b). Néanmoins, une simple analyse statistique ou l'étude des rapports molaires des concentrations des principaux éléments dissous peut donner une première idée de leurs origines (Liu and Han, 2020b; Liu and Han, 2020c; Liu and Han, 2020a; Liu and Han, 2021).

La première source présente dans tous les bassins versants du monde est l'atmosphère. Cette source est inévitable car l'unique entrée d'eau dans les bassins est la précipitation sous forme liquide (ex. la pluie) ou solide (ex. la neige). La première origine des précipitations étant l'océan, leur signature chimique est principalement riche en sodium et en chlorure. En complément de ces éléments, le calcium et les bicarbonates apparaissent aussi comme des éléments importants car ils sont présents surtout dans les dépôts atmosphériques. Par exemple, les concentrations élevées de calcium dans les eaux de pluie du bassin versant du Baget (BC) peuvent être associées à l'érosion locale du sol et également aux intrusions fréquentes de poussières sahariennes, avec des épisodes intenses au printemps et en été (Calvo et al., 2012). L'apport de sulfates et de nitrates par les pluies (dites pluies acides) est encore observé dans quelques pays du monde comme en Chine. Cependant, ces concentrations sont actuellement très faibles en Europe grâce aux mesures prises depuis la fin du siècle dernier. De plus, l'évolution temporelle des teneurs en sulfates dans les eaux de ruisseaux du BC (cf. III.2, Ulloa-Cedamano et al., 2020) suggèrent une tendance à la baisse. Cette tendance est également observable dans les eaux de pluie et dans de nombreux ruisseaux en France (cf. VI.3) et en Europe.

La deuxième et la troisième source sont l'entrée biologique et l'entrée anthropique, respectivement. L'entrée biologique est principalement représentée par l'activité forestière puisque 67% de ce bassin est boisé. Les éléments dissous les plus importants de cette contribution sont les nitrates et une partie du potassium. Les activités anthropiques sont représentées par l'agriculture et l'élevage au sein du bassin versant étudié. Ces deux activités sont une source d'azote et de potassium pour les sols et les cours d'eau. Cependant, le BC est considéré comme un bassin quasi-pristine, c'est-à-dire très peu impacté par les activités humaines. En conséquence, la source anthropique est globalement négligeable dans le BC.

La quatrième et dernière source est l'altération des roches. Cette source est souvent la plus importante à l'échelle globale et dans le BC où elle représente plus du 90% de la charge en solution (TDS). La contribution de cette source repose sur les différents types de lithologie du bassin versant (Gaillardet et al., 1999b; Moon et al., 2007; Lechuga-Crespo et al., 2020). Les principaux minéraux correspondant à chaque lithologie sont la calcite et la dolomite pour les carbonates, l'albite, l'anorthite et l'orthose pour les silicates ; et le gypse, l'epsomite et l'halite pour les évaporites. Étant donné la nature karstique et majoritairement carbonatée du bassin du Baget (Bakalowicz, 1979; Binet et al., 2020), le calcium, le magnésium et les bicarbonates sont principalement issus de la dissolution des carbonates (Blum et al., 1998; Liu et al., 2018). Cependant, le caractère multilithologique de ce bassin fait que ces ions proviennent aussi, dans une moindre mesure, d'autres lithologies. Ainsi, le calcium, accompagné d'une partie proportionnelle de sulfate, provient de la dissolution du gypse. Une partie des sulfates proviendrait également de la pyrite dont l'oxydation produit de l'acide sulfurique. Les silicates, quant à eux, contribuent à la concentration des cations. Enfin, il faut noter que la moitié des bicarbonates produits par la dissolution des carbonates provient du CO₂ biogénique, alors que c'est la totalité pour l'altération des silicates.

1.1.2. Contrôle des paramètres environnementaux sur la composition chimique des eaux

La composition des eaux est soumise à de nombreux paramètres environnementaux comme le drainage (Amiotte Suchet and Probst, 1993; Bluth and Kump, 1994; Gislason et al., 2009; Moquet et al., 2016; Ding et al., 2017; Cao et al., 2019), la température (White and Blum, 1995; Eiriksdottir et al., 2011; B. Liu et al., 2013; Gaillardet et al., 2019), la végétation (Berner, 1997; Lucas, 2001; Lenton and Britton, 2006; Calmels et al., 2014; Zhao et al., 2019), la lithologie (Amiotte Suchet and Probst, 1993; Amiotte Suchet and Probst, 1995; Amiotte Suchet et al., 2003; Viers et al., 2014), les reliefs (Cao et al., 2019), et le processus d'érosion mécanique (Jacobson et al., 2003; West et al., 2005; Hagedorn and Cartwright, 2009). En effet, ces facteurs environnementaux, peuvent être interconnectés les uns avec les autres (Goudie and Viles, 2012), peuvent agir comme des catalyseurs ou, au contraire, comme des inhibiteurs de l'altération chimique dans un bassin versant donné.

Dans cette section on se centrera sur les quatre premiers paramètres car d'après cette étude, ce sont les paramètres qui contribuent le plus à la chimie des eaux et à ses variations observées à l'échelle spatiale et temporelle au sein du BC et à l'échelle du territoire Pyrénées-Garonne.

A. La lithologie

Comme déjà discuté ci-dessus, la lithologie est la principale source contributive à la chimie des eaux (Hartmann, 2009; Moquet et al., 2011; Cao et al., 2019). Les différents types de roche impriment leur signature chimique sur les concentrations en éléments dissous dans l'eau (Meybeck, 2003; Viers et al., 2014). En d'autres termes, la concentration d'un élément dissous dans l'eau dépend en grande partie de la composition chimique des minéraux qui composent la roche altérée (Meybeck, 1986; Amiotte Suchet and Probst, 1993; Amiotte Suchet et al., 2003). Par exemple, les sulfates dans le BC dépendent principalement des affleurements de gypse (CaSO_4) et des impuretés de pyrite (FeS) dans certaines formations lithologiques importantes comme les calcaires. La capacité à se dissoudre est également un facteur important. Ceci est observé avec la concentration en calcium dans le BC, dont les sources lithologiques sont les carbonates (calcite), les silicates (anorthite) et les évaporites (gypse/anhydrite). Les deux premiers se dissolvent et s'hydrolysent dans une eau riche en CO_2 , mais la calcite se dissout plus rapidement que l'anorthite (Bakalowicz, 1979). La calcite, en revanche, est moins soluble que le gypse, mais les affleurements de gypse ne représentent que 0,2% de la surface du BC. La forte empreinte du gypse est visible en aval de son affleurement (site B8, cf. III.2, Ulloa-Cedamano et al., 2020), où sa contribution s'élève à 55% du TDS (cf. V.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021b). En conclusion, les carbonates sont la lithologie la plus contributive à l'exutoire du BC, dû en partie à leur solubilité (Alkattan et al., 1998; Tipper et al., 2006; Liu et al., 2018) et à la proportion élevée d'affleurements carbonatés qui couvrent 67% de la surface totale du BC (cf. V.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021b).

B. L'eau : les précipitations, le drainage et l'écoulement souterrain

L'eau est le vecteur qui permet le transport des éléments dissous et particuliers entre les différents réservoirs de la Terre : les océans, l'atmosphère et la lithosphère. Les éléments transportés de l'océan vers l'atmosphère retombent sur la lithosphère sous diverses formes (pluie, neige, aérosols, etc.). Bien que la contribution des précipitations au TDS du ruisseau soit très faible, elles constituent la première source d'éléments à prendre en compte dans les bassins versants. La plupart des chlorures proviennent des précipitations, sauf dans les bassins versants riches en roches évaporitiques (halite (NaCl) et en sylvite (KCl)), ou avec la présence d'activités humaines comme l'agriculture, dont certains engrais sont riches en chlorures. De plus, le chlorure est considéré comme un traceur conservatif (Meybeck, 1979) qui permet de calculer les concentrations des autres éléments dans les précipitations (cf. V.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021b). Une partie de l'eau qui précipite est interceptée par la

couverture végétale avant d'arriver au sol. Par conséquent, la signature chimique de cette eau est influencée par différents processus comme le lessivage des particules déposées sur les feuilles ou même par le relargage de potassium à la surface des végétaux. Ces processus biochimiques peuvent aussi affecter la concentration de certains éléments tels que le calcium, le magnésium, le potassium et les nitrates dans les pluviollessivats, sans pour autant affecter sensiblement le TDS mesuré dans le ruisseau à l'exutoire du bassin versant.

L'eau qui atteint le sol peut s'évapotranspirer, s'infiltrer ou ruisseler :

(1) Le premier processus, l'évapotranspiration, implique la transpiration des plantes et l'évaporation de l'eau à cause de la température. En conséquence de ces deux processus, l'eau retourne dans l'atmosphère, provoquant résiduellement un effet de concentration, c'est-à-dire une augmentation de la teneur en éléments dissous dans les eaux du bassin versant.

(2) L'infiltration joue un rôle essentiel dans les bassins karstiques (Bakalowicz, 2005; Li et al., 2010). Une partie de cette eau est stockée dans l'épikarst, un compartiment riche en CO₂ grâce à sa proximité au sol (Peyraube et al., 2013). Cette caractéristique permet la dissolution des carbonates et le stockage de l'eau, notamment pendant l'été. Ensuite, au début de l'année hydrologique, les premiers événements pluvieux libèrent l'eau riche en éléments dissous de ce compartiment (Aquilina et al., 2006; Bakalowicz, 2012), comme nous l'avons constaté en montée de crues et mis en évidence au travers des hystérésis sur les relations concentrations-débits dans la section IV.2 (Ulloa-Cedamano et al., 2021a). Une autre partie de l'eau s'écoule dans le réseau karstique grâce à la propre infiltration sur les sols ou à la captation karstique (Guyot et al., 1997). Ce type d'écoulement augmente la contribution des carbonates à la chimie de l'eau en raison du temps de contact plus long entre l'eau et les carbonates et de la plus grande surface des carbonates exposée à l'altération. La dernière partie de l'eau atteint l'aquifère karstique, qui assure la continuité de l'écoulement de surface, même pendant la période de basses eaux.

(3) Le ruissellement de surface est le processus qui influence les sources de la plupart des éléments dissous et particuliers dans l'eau. Les sources de MES et de COD sont principalement actives en périodes d'écoulement superficiel, ceci est bien mis en évidence lors des épisodes de crues (cf. IV.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021a). L'altération ou la dissolution de certaines lithologies qui ne disposent pas d'un réseau d'eau souterraine développé comme les carbonates, c'est-à-dire les silicates et les évaporites, bénéficient également de ce type d'écoulement.

La quantité d'éléments exportés par unité de temps, appelée flux (F , $F = \text{concentration} * \text{débit}$), est également contrôlée par la quantité d'eau, à toutes les échelles spatiales et temporelles, que l'on utilise des valeurs instantanées, intermensuelles, saisonnières ou interannuelles (Amiotte Suchet and Probst, 1993; Liu and Zhao, 2000; Tipper et al., 2006; Cao et al., 2019). Ce contrôle a été aussi confirmé

par la corrélation entre le drainage et la consommation de CO₂ associée à l'altération des silicates et à la dissolution des carbonates, non seulement au niveau local mais aussi au niveau global.

C. La température et la végétation

La température exerce un effet direct et indirect sur la signature chimique des eaux. La capacité à se dissoudre des minéraux augmente avec la température, à l'exception des carbonates. Cet effet peut favoriser une contribution accrue du gypse, des pyrites et des minéraux silicatés au TDS observée pendant l'été à l'exutoire du BC (cf. V.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021b). La diminution de la dissolution des carbonates avec l'augmentation de la température s'explique par la disponibilité de l'agent dissolvant, c.à.d. l'acide carbonique. L'élément limitant la formation de cet acide est le CO₂. La solubilité du CO₂, c'est-à-dire la capacité du CO₂ à se dissoudre dans l'eau, diminue quand la température augmente. Par conséquent, la dissolution des carbonates est soumise à la dissolution du dioxyde de carbone, qui est contrôlée par la température.

Les effets indirects de la température sur la concentration en éléments majeurs sont divers. La hausse de la température en été, entraîne des processus d'évaporation et d'évapotranspiration plus importants, ce qui augmente l'effet de concentration sur les teneurs en éléments dissous. L'activité biologique est également plus importante lorsque les températures augmentent, car elle accroît la décomposition de la matière organique par les microorganismes dans les sols et donc la disponibilité du CO₂ (Clark and Fritz, 1997; Porcal et al., 2015; Catalán et al., 2016). Le type et la densité de végétation joue également un rôle important. La production de biomasse dans les sols ne sera pas la même si le couvert végétal est une prairie, une forêt ou même une culture. Le type de végétation détermine également les caractéristiques du sol et donc la production de CO₂ dans le sol (Calmels et al., 2014).

1.1.3. Réponses hydrologiques et hydrochimiques aux variations des forçages

A. A une échelle spatiale, le long du BC

La distribution spatiale des paramètres environnementaux joue un rôle clé dans les réponses hydrologiques et hydrochimiques le long du bassin versant. Bien que les variations de température et de précipitations dans le BC (dont l'altitude varie de 498 à 1417 m.) puissent influencer la signature chimique des eaux, elles ne devraient pas être les principaux facteurs responsables de ses variations spatiales. En revanche, c'est la lithologie et l'occupation des sols qui devraient limiter le plus ces variations. De plus, la caractéristique multilithologique du BC renforce cette hypothèse.

L'occupation des sols dans le BC est principalement forestière (67% de la surface totale), suivie par les prairies situées près de l'exutoire et quelques pâturages dans la partie supérieure du BC. Théoriquement, l'impact de la fermeture du milieu, c'est-à-dire le passage de zones de pâturages ou

de prairies vers des zones forestières, devrait se traduire par une augmentation de la $p\text{CO}_2$ due à l'augmentation de biomasse disponible et par conséquent, de la production de matières organiques dans les sols. La production de CO_2 dans les sols suite à la minéralisation de ces matières organiques, puis à la dissolution de ce CO_2 dans les solutions de sols, produisent de l'acide carbonique qui est le principal acteur de l'altération chimique des minéraux carbonatés et silicatés. Par conséquent, les zones boisées devraient générer plus d'éléments dissous provenant de l'altération de minéraux.

La lithologie joue aussi un rôle clé. La lithologie principale du BC est représentée par les carbonates qui couvrent 67% de la surface totale du bassin versant. La solubilité des minéraux est aussi à prendre en compte. Par exemple, les évaporites sont très facilement dissoutes dans l'eau comme on peut l'observer en aval des affleurements de gypse dans le BC (cf. III.2, Ulloa-Cedamano et al., 2020). En revanche, les carbonates et les silicates sont beaucoup moins solubles dans l'eau. Toutefois, le CO_2 présent dans le sol et l'eau permet l'altération de ces minéraux (Plummer and Busenberg, 1982). Lors de la campagne spatiale de Septembre 2019 dans le BC (10 sites échantillonnés), la dominance de la dissolution des carbonates est observée pour la plupart des sites, mais l'altération des silicates et la dissolution du gypse contrôlent la chimie de l'eau dans quelques secteurs, comme dans la zone monolithologique occupée par les flyschs noirs au sud-est du BC (cf. IV.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021a). Les types de roche mère et la distribution spatiale de leurs affleurements déterminent donc en grande partie la composition chimique de l'eau des rivières, même dans un petit bassin karstique principalement carbonaté (Meybeck, 2003; Viers et al., 2014).

La dissolution des carbonates est aussi le principal processus responsable de la formation des paysages karstiques. Ces hydro-systèmes provoquent la captation karstique (Guyot and Wasson, 1994; Grandjouan et al., 2017) qui entraîne des pertes souterraines des cours d'eau. Les pertes sont beaucoup plus remarquables lors de la saison d'été comme observé dans le BC. La presque totalité du débit du ruisseau du Lachein à l'exutoire est alimenté par la résurgence pérenne Las Hountas, localisée quelques mètres en amont de l'exutoire du BC (cf. IV.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021a). L'eau issue de ces pertes traverse principalement des zones carbonatées et peut également augmenter le temps de contact eau-roche en raison du stockage souterrain, faisant des carbonates la lithologie dominante, même dans les bassins ayant une plus faible proportion de carbonates.

B. A une échelle saisonnière à l'exutoire du BC

Les variations saisonnières tout au long de l'année provoquent des réponses hydrologiques et hydrochimiques très marquées dans les eaux de surface. Ces réponses sont fondées sur les variations des paramètres environnementaux, notamment de la température de l'air et de la quantité d'eau drainée. Ces deux paramètres vont influencer aussi d'autres paramètres tels que la production de biomasse et de CO_2 dans les sols. Les variations observées en milieu tropical ne seront pas du tout les

mêmes que dans un milieu tempéré. Par exemple, la saison des pluies se déroule en été en milieu tropical (Moquet et al., 2011) alors qu'elle est en hiver en milieu tempéré (cf. II.2). De plus, les réponses hydrologiques et hydrochimiques saisonnières peuvent varier au sein d'un même type de climat, si, par exemple, un bassin versant est exposé ou plus exposé qu'un bassin versant adjacent aux activités humaines tels que l'agriculture (Zhao et al., 2019; Ponnou-Delaffon et al., 2020).

Le climat dans le bassin versant du Baget est tempéré. Le début de l'année hydrologique qui commence en Octobre est caractérisé par la fin de l'été et par les premiers événements de pluie après un longue période d'étiage. La concentration en éléments dissous dans les eaux du ruisseau lors de cette période commence à augmenter en conjonction avec le débit. Ceci s'explique par un effet piston sur les eaux de l'épikarst qui se sont concentrées pendant l'été (cf. III.2, Ulloa-Cedamano et al., 2020). Cette étape est suivie par les deux périodes de hautes eaux de Décembre à Février et de Mars à Mai, lors de l'hiver et le début du printemps. L'augmentation des débits durant ces périodes entraîne une légère diminution des concentrations en éléments majeurs dissous par un effet de dilution (Ulloa-Cedamano et al., 2020). Toutefois, l'augmentation des flux exportés de matières dissoutes est plus importante car l'augmentation des débits est supérieure à la diminution des concentrations en éléments majeurs. La contribution lithologique au TDS qui diminue le moins est celle des carbonates. Les températures plus froides durant cette période favorisent la dissolution du CO₂ dans l'eau et la dissolution des carbonates. De plus, ces masses d'eau, enrichies en CO₂, peuvent couvrir une plus grande surface dans le bassin, y compris le réseau karstique carbonaté, ce qui augmente la contribution relative des carbonates (Ulloa-Cedamano et al., 2021b). Enfin, à l'approche de l'été, la température de l'air et la pCO₂ dans les sols augmentent à l'inverse du débit. Par conséquent, les concentrations en éléments dissous dans les eaux devraient augmenter, tandis que les flux diminuent. Bien que les concentrations en calcium, magnésium et sulfates augmentent, celles en bicarbonates diminuent drastiquement. L'augmentation relative des teneurs en sulfates par rapport aux bicarbonates est principalement due à l'oxydation de la pyrite qui produit de l'acide sulfurique qui se substitue à l'action de l'acide carbonique dans l'altération des roches. Ceci est illustré par l'excès de calcium et de magnésium par rapport aux bicarbonates. Cet excès peut-être quantifié en calculant la perte d'alcalinité (ΔAlk) (Perrin et al., 2008). Cette perte atteint 24% en été alors que les teneurs en magnésium (issu de la dolomite) et en sulfates (issus de l'oxydation de la pyrite et de la dissolution du gypse) augmentent respectivement de 10% et 20%. La contribution de la dissolution du gypse au TDS, relativement plus importante, peut expliquer également l'augmentation des teneurs en calcium et en sulfates dans les eaux de drainage. La diminution relative de la contribution de l'altération des carbonates au TDS est également illustrée par des eaux sous-saturées par rapport à la calcite, alors qu'elles sont toujours sursaturées le reste de l'année. D'après l'analyse isotopique du soufre des

sulfates ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$) dans les eaux du ruisseau à l'exutoire, lors de la campagne spatiale de Septembre 2019, la contribution de la dissolution du gypse au TDS est légèrement supérieure à la contribution de la dissolution de la calcite par l'acide sulfurique issue de l'oxydation de la pyrite (9%, Ulloa-Cedamano et al., 2021).

C. A l'échelle des événements de crues

Au cours d'une année hydrologique, la plupart des exportations de matières dissoutes et surtout de matières en suspension dans les milieux karstiques ont lieu pendant les périodes de hautes eaux (Qin et al., 2020a; Qin et al., 2020b). L'augmentation des débits en hiver et au printemps est basée sur l'augmentation du nombre et de l'intensité des événements pluvieux (Bakalowicz, 1979). Les milieux karstiques sont souvent très réactifs aux entrées d'eau dans l'hydrosystème (Nannoni et al., 2020), avec des pics de débits qui arrivent quelques heures après le pic de précipitations, comme dans le cas du bassin versant du Baget.

L'étude des crues est basée sur 11 événements qui ont eu lieu entre janvier 2019 et décembre 2020. Cette période correspond à la base de données à haute fréquence disponible à l'exutoire du BC. Les premières précipitations de l'année hydrologique servent à recharger en humidité les sols et le sous-sol (y compris l'épikarst), suite aux conditions sèches de l'été précédent. Une fois le système karstique saturé, l'effet de piston permet de libérer l'eau plus concentrée qui était stockée (Walling and Foster, 1975; Martínez-Santos et al., 2014; Yue et al., 2019) dans les différents compartiments du BC pendant l'été (Ulloa-Cedamano et al., 2020; Ulloa-Cedamano et al., 2021a). Ce phénomène est observé lors de la montée des crues, alors que lors de la descente, l'eau est plutôt diluée. La mobilisation rapide de l'eau et des éléments dissous lors du « flushing effect » épuise progressivement les réserves karstiques et épikarstiques et retarde le retour rapide aux conditions initiales. Ce n'est que vers le mois de mars que les événements de crue reconstituent les réserves en eau de ce système karstique (Bakalowicz, 1979).

Parmi tous les éléments dissous, les sulfates montrent la plus forte sensibilité à la dilution (Huang et al., 2018; Qin et al., 2020b) et donc la plus grande variabilité de ses concentrations (cf. IV.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021a). Au contraire, le calcium et les bicarbonates montrent globalement un comportement plutôt chimiostatique, c'est-à-dire une faible variation de leurs concentrations avec les variations du débit (Qin et al., 2020b). Certains éléments, comme le carbone organique dissous (COD) ou les matières en suspension (MS), sont mobilisés avec l'augmentation du débit (Ladouche et al., 2001). Ces éléments sont très probablement transférés des horizons supérieurs des sols, y compris les litières et horizons organiques. Les variations de concentrations en éléments majeurs dissous dépendent aussi très fortement de l'intensité de la crue (Clow and Mast, 2010). Lors de la montée des crues avec un débit maximale inférieur à $4,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, les concentrations en éléments majeurs

augmentent ou restent stables (comportement chimiostatique). En revanche, lors d'épisodes de crue avec des événements pluvieux prolongés et un débit maximal supérieur à $8,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, un effet de dilution régule les concentrations en éléments dissous issus de l'altération de la roche.

Les relations entre les concentrations en éléments dissous (C) et les débits (Q), sous la forme $C=aQ^b$, nous ont permis précédemment d'explorer les différents comportements des éléments dissous dans les eaux de surface tout au long de l'année: dilution, augmentation, stabilité (« chimiostatique ») (Godsey et al., 2009; Musolff et al., 2015). Pour chaque événement de crue, la relation C-Q dessine une boucle que l'on appelle hystérésis (Lloyd et al., 2016b). La forme, l'amplitude et le sens de rotation de l'hystérésis servent à comprendre le comportement de chaque élément lors de l'épisode de crue (Lawler et al., 2006; Butturini et al., 2008; Lloyd et al., 2016a). Ces caractéristiques peuvent être quantifiées à l'aide de deux indicateurs très simples, qui décrivent les changements relatifs de concentrations en éléments dissous (ΔC) ainsi que le sens de rotation et l'amplitude de la boucle (ΔI) (cf. IV.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021a). Dans le cas de BC, les hystérésis présentent principalement un sens de rotation horaire ou un comportement plus complexe. Ces résultats suggèrent une concentration globale plus élevée lorsque la contribution principale de l'eau provient du premier type d'écoulement arrivant à l'exutoire, appelé écoulement de réponse rapide. Par contre, le « flushing effect » dans l'épikarst en conditions sèches au début de l'année hydrologique conduit à des boucles dans le sens antihoraire pour le calcium et les bicarbonates.

Pendant la majeure partie de l'année hydrologique, la chimie de l'eau est contrôlée principalement par un seul type d'écoulement, appelé écoulement de base. Néanmoins, pendant les événements de crue, deux autres types d'écoulement sont actifs, les écoulements de réponse rapide et les écoulements de subsurface. De plus, la contribution de chaque type d'écoulement imprime sa propre signature chimique à la signature chimique globale du ruisseau à l'exutoire du bassin versant. Il est donc nécessaire de séparer et de quantifier la contribution de chaque écoulement à la chimie de l'eau du ruisseau. La méthode utilisée dans cette étude est la séparation graphique des différentes composantes de l'écoulement sur l'hydrogramme de crue (Probst, 1983; Probst, 1985; Probst, 1986). Cette séparation basée sur la loi de Maillet (Maillet, 1905) nous a permis d'identifier les différents coefficients de récession ou de tarissement (α) (Maillet, 1905; Mangin, 1975a)(Maillet, 1905; Mangin, 1975a)(Maillet, 1905; Mangin, 1975a). Ces coefficients sont bien différenciés pour les différents écoulements : écoulement de réponse rapide (α_q : 0,40 – 0,80), écoulement de subsurface (α_s : 0,10 – 0,20) et écoulement de base (α_b : 0,04 – 0,12).

L'analyse de deux événements de crue, chacun étant la crue principale de leur période de hautes eaux (décembre-février pour la crue 11 et mars-mai pour la crue 2) nous a permis d'explorer plus en détail les réponses hydrologiques et hydrochimiques dans le BC (cf. IV.2, Ulloa-Cedamano et

al., 2021a). D'un point de vue hydrologique, la principale contribution au débit est l'écoulement de réponse rapide qui représente 63% et 75% du débit total pour les crues 2 et 11, respectivement. D'un point de vue hydrochimique, la source principale du TDS du ruisseau est la dissolution des carbonates. Cependant, cette contribution au TDS diminue durant la seconde partie de la décrue. Par contre, lors de cette étape, la contribution des compartiments lithologiques non carbonatés (silicatés et gypsifères) augmente nettement.

L'analyse des variations à haute fréquence à l'exutoire du BC met en évidence de multiples comportements hydrochimiques en réponse aux variations hydrologiques, aux contributions des différentes composantes de l'écoulement (écoulement de réponse rapide, de subsurface et de base) et aux processus biogéochimiques. La réponse de ce bassin versant aux événements de crue est généralement rapide, en lien avec les caractéristiques structurales et morphologiques, typiques du karst. Cette réponse est cependant limitée par l'ampleur des précipitations et les conditions hydroclimatiques antérieures (Nannoni et al., 2020). Quant à la variabilité de la charge dissoute dans l'écoulement, elle est étroitement liée aux caractéristiques des roches altérées et aux conditions hydrologiques qui varient tout au long de l'année.

1.1.4. Bilan des flux d'éléments dissous et de matières en suspension

Après avoir identifié les sources des concentrations en éléments dissous dans les eaux de surface et étudié les réponses hydrochimiques du ruisseau aux variations spatiales et temporelles, on a pu quantifier les flux de matières entrants et sortants du bassin versant afin de calculer le bilan net d'exportation ou de rétention (Probst et al., 1995; Idir et al., 1999) dans le BC (cf. IV.3).

Les flux entrants dans le bassin sont composés des dépôts atmosphériques, qui sont divisés en deux catégories : humides et secs (particules tels que les aérosols) (Gandois, 2009). Les données de précipitation et les teneurs en éléments majeurs dissous dans les eaux météoriques récoltées sur le BC sont disponibles pour la période entre Octobre 2019 et Mai 2021. Les principaux éléments dans l'eau de pluie sont le sodium, les chlorures, le calcium et les bicarbonates qui ont des concentrations supérieures à $20 \mu\text{eq.L}^{-1}$. Leur abondance dans les précipitations repose sur leur origine marine pour Na et Cl, et sur les apports de poussières sahariennes pour Ca et HCO_3 (Ulrich et al., 1998). Ces derniers sont très fréquents dans les régions du sud-ouest de la Méditerranée, y compris la partie sud de la France (Avila et al., 1998; Calvo et al., 2010; Izquierdo et al., 2012; Vincent et al., 2015) et même en Europe (Calvo et al., 2012). Les concentrations plus faibles en nitrates, ammonium et sulfates sont attribuables à l'absence presque totale d'activités anthropiques autour du BC, qui sont des sources importantes pour ces éléments dans les eaux de pluie (Coddeville et al., 2016). Les concentrations des principaux éléments dissous montrent des variations saisonnières marquées dans les eaux de pluie, en réponse aux changements dans les apports de sources élémentaires et dans les quantités de

précipitations. Lors de l'année d'étude, les concentrations de presque tous les éléments montrent une tendance à l'augmentation pendant la période d'étiage entre juin et août (sauf le sodium). Cette hausse peut être liée à un effet de concentration dans les pluies en été (précipitations de faible quantité couplées à une forte évapotranspiration). Une autre source peut être les pratiques agricoles lointaines couplées aux conditions météorologiques (Loubet et al., 2009), comme cela a été observé dans d'autres études (Anderson and Downing, 2006; Sicard, 2006; Avila et al., 2010). De plus, le lien entre la variabilité saisonnière des teneurs en nitrates et en ammonium est probablement due à la formation de $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ en phase aérosol (Pascaud et al., 2016a). En ce qui concerne les flux de matières dans les pluies, les variations sont similaires à celles des quantités de précipitations, avec quelques divergences dues à des écarts importants de concentrations en éléments majeurs par rapport à leur valeur moyenne.

Les données disponibles permettant de calculer les flux de sortie dans le ruisseau à l'exutoire du BC sont très nombreuses. Cette disponibilité des données remonte à 1979 pour les concentrations en calcium plus magnésium (appelé dureté totale) et en bicarbonates, alors que les autres éléments majeurs ne sont disponibles qu'à partir de 1994. Les flux de calcium et de bicarbonates sont les plus importants, parmi tous les ions. Étant donné que 67% de la lithologie du bassin est carbonatée, ce résultat était prévisible. Les flux d'éléments dissous tels que les sulfates, le magnésium, la silice et le sodium, qui expriment la signature chimique d'autres sources lithologiques, sont beaucoup moins importants mais non négligeables. Les flux de nitrates, de potassium et de chlorures, qui sont principalement d'origine biologique et atmosphérique, sont encore beaucoup plus faibles que les flux des éléments précédents. Dans la même logique de décroissance, les flux de MES sont très faibles, comparés à d'autres types de bassins versants (Probst, 1986; Milliman and Syvitski, 1992; Walling and Webb, 1996; Ponnou-Delaffon, 2020), du fait de la nature karstique et forestière du BC. Néanmoins autour du pic de crue, on observe des flux de MES plus importants en réponse aux variations soudaines de débits. Par exemple, durant l'année hydrologique 2019-2020, 90% des flux de MES ont été exportés lors des périodes de hautes eaux. En ce qui concerne les flux de TDS, plus de la moitié sont exportés lors de la même période. Les flux les plus importants concernent le COD, le calcium, les bicarbonates, le sodium et les chlorures. En général, les flux de tous les éléments montrent un fort lien avec les débits, à l'échelle inter-annuelle et inter-mensuelle.

Une fois que les flux entrants et sortants ont été bien quantifiés, le bilan hydrochimique (entrée-sortie) peut être réalisé. Étant donné que les données d'entrée (dépôts atmosphériques) ne sont disponibles qu'à partir d'octobre 2019, ce bilan n'a été calculé que pour l'année hydrologique 2019-2020. Le bilan est globalement négatif mais les éléments qui présentent les bilans les plus négatifs sont ceux d'origine lithologique, c.à.d. le calcium, le magnésium, les bicarbonates et les

sulfates. Pour les autres ions issus des dépôts atmosphériques, de l'oxydation de la matière organique ou du lessivage de la forêt, les bilans sont plutôt équilibrés et proches de zéro. Les variations saisonnières des bilans des différents éléments montrent que les pertes augmentent systématiquement pendant les mois humides, alors que le bilan est proche de zéro ou même positif pendant les mois secs.

1.1.5. Altération chimique et consommation de CO₂ associée

Comme mentionné au début de ce chapitre, les contributions de chaque source peuvent être quantifiées en utilisant les concentrations en éléments majeurs ainsi que les signatures isotopiques du soufre et du carbone, de manière indépendante ou conjointe (cf. V.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021b). De plus, les isotopes du carbone inorganique dissous nous ont permis de mettre en évidence et de quantifier les processus géochimiques internes qui se produisent dans les masses d'eau, c'est-à-dire le dégazage du CO₂ à l'interface eau/atmosphère (Richey et al., 2002) et la précipitation de la calcite dans le ruisseau (Li et al., 2008). Par exemple, dans le BC, le dégazage de CO₂ peut atteindre 45% dans le ruisseau en amont, tandis que la précipitation de calcite à l'exutoire, alimenté par des eaux souterraines peut consommer environ 50 % du flux de carbone inorganique dissous.

La contribution lithologique la plus importante au TDS du ruisseau à l'exutoire du BC provient de la dissolution des carbonates (Binet et al., 2020) qui représente 73% du TDS moyen. La contribution de l'altération des silicates représente de son côté seulement 16%. En ce qui concerne les flux de calcium et de magnésium à l'exutoire, 74% (1,14 mol.m⁻².yr⁻¹) et 18% proviennent respectivement de la dissolution des carbonates par l'acide carbonique. Le reste du TDS provient principalement des sources riches en sulfates, c'est-à-dire, de la dissolution du gypse (CaSO₄) et de l'oxydation de la pyrite (FeS). Bien que le sulfate soit le deuxième anion le plus important, sa contribution ne représente que 10 % de la charge anionique moyenne. En ce qui concerne les flux de sulfates, la dissolution du gypse contribue deux fois plus que l'oxydation de la pyrite. Il a été aussi montré, en se servant d'un diagramme de mélange entre $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ et le rapport élémentaire SO₄/Ca+Mg (cf. V.2, Ulloa-Cedamano et al., 2021b), que jusqu'à 9% de la dissolution des carbonates est produite par l'acide sulfurique issu de l'oxydation de la pyrite. De plus, si on compare la production de bicarbonates (CID) à partir de l'hydrolyse des silicates par l'acide carbonique et l'altération des carbonates par l'acide sulfurique, la première réaction contribue beaucoup plus aux flux CID, bien que la seconde soit beaucoup plus rapide. Cela peut s'expliquer par la présence limitée d'affleurements riches en sulfures dans le BC.

Sur le court terme, l'altération des carbonates et des silicates joue un rôle clé comme puit de carbone dans le cycle de cet élément (Berner et al., 1983; Francois and Walker, 1992; Dalai et al., 2002; Hartmann et al., 2009; Curl, 2012). Au sein de ce bassin karstique, le taux d'altération des carbonates (117 t.Km⁻².yr⁻¹) est 11 fois plus élevé que celui des silicates, ce qui correspond à un taux de dénudation

moyenne de $43,4 \text{ mm.kyr}^{-1}$. Par conséquent, l'altération des carbonates utilise 71 % de la consommation totale de CO_2 dans le BC. On observe qu'à l'échelle locale, mais aussi à l'échelle globale, il y a une très bonne corrélation entre les flux de CO_2 consommés par l'altération et l'intensité du drainage, ce qui suggère que le drainage est le principal facteur contrôlant ces flux.

Bien que l'érosion physique ne soit pas le principal facteur contribuant aux caractéristiques de l'eau, en particulier dans les bassins versants forestiers, elle sert d'indicateur de la perte en terre des sols dans un bassin versant (Lal, 2004a) et elle constitue souvent un prélude à l'érosion chimique. Sur le BC, l'érosion mécanique moyenne a été estimée au cours des trois dernières années à $9,2 \text{ mm.ka}^{-1}$, avec une contribution majeure qui provient des épisodes de crues pendant les événements pluvieux. Ceci est renforcé par une corrélation positive entre les périodes humides et l'érosion physique, liée au nombre et à l'intensité des événements de crue pendant ces périodes.

1.2. Impact du CC et des AA sur la qualité des eaux au sein du BC

Le changement climatique affecte principalement les fluctuations de deux facteurs environnementaux : la température et l'hydrologie. Le réchauffement climatique, c.à.d. l'augmentation de la température globale a été confirmé dans plusieurs études (Messerli et al., 2004; IPCC, 2014; Binet et al., 2020). Le bassin versant du Baget n'est pas une exception. L'augmentation de la température de l'air s'élève à 0,03 °C par an, c.à.d. une augmentation significative ($p < 0,001$) de 1,2 °C au cours des 40 dernières années (1978-2018, cf. III.2, Ulloa-Cedamano et al., 2020). Si on considère une période plus courte, entre 1978 et 2006, le taux d'augmentation reste le même. Cependant, les variations du débit montrent une tendance à une diminution significative ($p < 0,001$) de 4 L.s⁻¹ par an seulement pour une période plus courte de 26 ans (1978-2006). La raison réside dans des variations interannuelles très marquées, surtout dans l'alternance d'années humides et sèches (cyclicités) qui ne permet pas de faire ressortir une tendance significative sur les 40 dernières années. Enfin, les variations de pCO₂ calculée dans l'eau du ruisseau ne montrent pas de tendance significative. Le calcul de la valeur théorique de la pCO₂ avec le logiciel PhreeqC est principalement conditionné par la valeur du pH. Le pH a connu de fortes variations entre 1990 et 1994, après un test de pompage au début de cette période. Il est donc très probable que cette perturbation humaine soit à l'origine de l'absence d'une tendance significative sur l'évolution de la pCO₂ (cf. III.2, Ulloa-Cedamano et al., 2020). Lors de cette période, la diminution du pH correspond aussi à une diminution du débit. Ceci pourrait être interprété comme une diminution de la contribution relative des eaux drainant des carbonates et une augmentation relative de la contribution des eaux drainant des formations lithologiques contenant des pyrites. Cette diminution du pH de l'eau aurait provoqué la transformation des ions bicarbonate en CO₂ dissous (équation 19). En effet, Mangin (1975) a montré qu'un étiage très sévère peut impacter le fonctionnement hydrologique d'un système karstique pendant une longue période (au moins 5 ans dans le cas du BC).

La diminution des activités anthropiques, tels que l'agriculture et l'élevage (Zhao et al., 2019) est illustrée par l'abandon des terres agricoles et la reprise de la forêt qui se traduit par la fermeture du milieu dans le BC. La classification de l'occupation des sols en 3 principaux groupes nous montre une augmentation des milieux fermés, passant de 36% en 1942 à 67% en 2019 (cf. VI.2). Cette augmentation devrait protéger les sols de l'érosion éolienne et hydrique et, surtout, accroître la respiration racinaire, la biomasse disponible et la production de matières organiques dans les sols, grâce à une production de litière plus importante (Rasse et al., 2001). Ces processus associés à l'oxydation accrue de la matière organique dans les sols, favorisée par le réchauffement climatique (cf. III.2, Ulloa-Cedamano et al., 2020), devraient augmenter la production de CO₂ dans les sols et donc favoriser la dissolution des carbonates et l'altération des silicates.

Au sein du BC, les variations des teneurs en calcium plus magnésium et en bicarbonates, principalement issus de la dissolution des carbonates montrent toujours une tendance significative à la hausse, que ce soit pour la période de 40 ans, ou pour la période de 26 ans de $0,01 \text{ meq.L}^{-1}$ par an. L'analyse en composantes principales (ACP, cf. III.2, Ulloa-Cedamano et al., 2020) montre que les variations de ces éléments sont positivement influencées par la hausse de la température et par la baisse du débit. L'analyse de la redondance (RDA) montre également une relation positive entre la température de l'air et la fermeture du milieu et négative entre le débit et les teneurs de ces éléments dissous avec une significativité supérieure à 98,5%. Néanmoins si l'on compare ces deux groupes d'éléments, on constate que les concentrations en bicarbonates ont augmenté légèrement plus ($9 \text{ } \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$) que la somme des concentrations en calcium et magnésium ($7 \text{ } \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour la période de 26 ans, tandis que $5 \text{ } \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour la période de 40 ans). La diminution du drainage dans les zones riches en gypse ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$) peut expliquer une diminution de l'apport de la dissolution de gypse et donc la plus faible concentration relative en calcium (Ulloa-Cedamano et al., 2020). Aussi, à mesure que le paysage se ferme, la consommation de nutriments par les jeunes arbres augmente car ils puisent dans les nutriments disponibles pour assurer leur croissance. Le calcium est essentiel au développement métabolique des plantes, tandis que le magnésium est un composant nécessaire de la chlorophylle et donc de la photosynthèse. Par conséquent, la rétention de ces nutriments peut contribuer également à une diminution de leur concentration dans l'eau du cours d'eau (cf. VI.2).

Les variations des teneurs en sulfates montre une tendance à la diminution significative ($p < 0,001$) de $-2,2 \text{ } \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour la période 1982-2018, c.à.d. 36 ans d'étude (cf. III.2, Ulloa-Cedamano et al., 2020). Cette diminution peut être liée à l'hypothèse d'une diminution de l'apport de la dissolution du gypse par la diminution du débit. Cependant, l'origine non-lithologique plus importante des sulfates est le dépôt atmosphérique acide. Après une augmentation importante jusque dans les années 1980, comme dans d'autres régions de l'hémisphère nord (Schöpp et al., 2003), les dépôts atmosphériques acides ont été réduits de moitié entre 1980 et 2005. Ils ont probablement diminué sur le site de Baget comme sur d'autres sites en France situés dans des zones isolées (Pascaud et al., 2016a). De plus, cette baisse est très cohérente (pente similaire) avec celle observée dans le bassin du Strengbach (Vosges), où cette diminution est fortement liée à la baisse des apports de sulfates atmosphériques par les précipitations (Probst et al., 1992; Pierret et al., 2019).

1.3. Impact du CC et des AA sur la qualité des eaux à l'échelle du territoire Pyrénées-Garonne

Afin d'étudier l'effet des variables environnementales sur les Pyrénées et le Massif Central, 20 sites ont été sélectionnés et regroupés au sein de trois régions en utilisant des méthodes statistiques comme l'ACP ou l'HCA (cf. VI.2). Les résultats nous montrent trois régions principalement carbonatées avec des lithologies secondaires, tels que les silicates et les évaporites, surtout dans les plaines du Massif Central. Ces sites se caractérisent par des débits plus faibles, des températures d'eau plus chaudes, des eaux moins basiques avec des $p\text{CO}_2$ et des concentrations en Ca^{2+} et HCO_3^- plus élevées que sur les autres sites étudiés. De plus le TDS et la conductivité sont aussi plus élevés dans cette région d'étude. Les sites dans les deux autres régions, le Massif Central et les Pyrénées possèdent des caractéristiques physico-chimiques assez proches, contrairement à celles des plaines du Massif central. L'altération des carbonates et des silicates est principalement due à l'action de l'acide carbonique. Néanmoins, la perte d'alcalinité calculée (ΔAlk), montre une possible influence des acides sulfurique et nitrique sur l'altération de ces minéraux pour certains sites. Les sulfates mesurés dans quelques bassins sont d'origine lithologique, c.à.d. issus de l'oxydation de la pyrite ou de la dissolution de l'epsomite et du gypse. Cependant dans tous les bassins un rapport $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ minimal de 0,02 est observé qui témoignerait aussi d'un apport atmosphérique en sulfates.

L'analyse RDA révèle une opposition entre le débit et la $p\text{CO}_2$ d'une part et la température d'autre part (cf. VI.3). Cet antagonisme était à prévoir en raison des variations hydro-climatiques des régions étudiées, c'est-à-dire des périodes de basses eaux en été et des périodes de hautes eaux en hiver. De plus, la même réponse saisonnière a été mise en évidence au sein du bassin du Baget (cf. III.2, Ulloa-Cedamanos et al., 2020). La distribution des sites sur le graphique de la RDA suggère que les sites des plaines du Massif Central exhibent les températures et les $p\text{CO}_2$ les plus élevées tandis que les sites des Pyrénées ont les débits les plus importants. Ces caractéristiques font, en partie, que les plus fortes concentrations en éléments dissous se retrouvent dans les plaines du Massif central, tandis que les eaux les moins concentrées sont situées dans les Pyrénées. D'après la RDA, les principaux paramètres environnementaux qui contrôlent les variations spatiales des teneurs en éléments majeurs sont : (i) la $p\text{CO}_2$ et la température pour le calcium et les bicarbonates ; (ii) la lithologie de chaque bassin versant pour les teneurs en magnésium et en sulfates; et (iii) les processus biologiques naturels pour les concentrations en nitrates, sachant que l'altération des minéraux par l'acide nitrique est un facteur de contrôle possible, surtout dans certains sites du Massif Central (cf. VI.3).

L'analyse RDA sur les tendances significatives ($p > 0,2$) indique une hausse de la $p\text{CO}_2$ dans le Massif Central et les Pyrénées. Cette augmentation peut être le signe de l'augmentation de la

température et/ou d'une fermeture des milieux, c'est-à-dire d'une reprise de la forêt dans ces régions montagneuses, comme ce fut le cas dans le bassin forestier du Baget. Les tendances significatives à la hausse des teneurs en calcium et magnésium sur tous les sites des plaines du Massif Central suggèrent un effet de concentration par la diminution du débit et/ou par l'action d'une source d'acidité qui altérera davantage les roches. Alors que les variations de la $p\text{CO}_2$ montrent une tendance à la baisse, cette source d'acidité devrait être l'acide nitrique, puisque la tendance observée pour les teneurs en SO_4^{2-} est également négative dans cette région. L'analyse temporelle de l'évolution de l'occupation des sols, comme celle qui a été développée pour le BC (cf. VI.2), pourrait confirmer cette hypothèse. Enfin, les variations des teneurs en sulfates montrent des tendances significatives à la baisse dans toutes les régions étudiées. Les dépôts atmosphériques de sulfates ont diminué depuis les années 90 sur les sites ruraux en France (Sicard et al., 2007; Pascaud et al., 2016a). Cette baisse a été aussi reportée en Europe (Fowler et al., 2005; Monks et al., 2009; van der Swaluw et al., 2011) et en Amérique du Nord (Lehmann et al., 2007; Zbieranowski and Aherne, 2011). Cette diminution des retombées atmosphériques de SO_4^{2-} peut être liée à la réduction des émissions de SO_2 , qui ont connu une baisse de 65% entre 1990 et 2009 (Monks et al., 2009), grâce aux normes mises en place en Europe et en Amérique du Nord. Il est aussi intéressant de noter que cette diminution des teneurs en sulfates dans les eaux de surface se poursuit encore aujourd'hui, ce qui suggère encore un déstockage des sulfates issus des dépôts atmosphériques anciens, très importants au cours du siècle précédent.

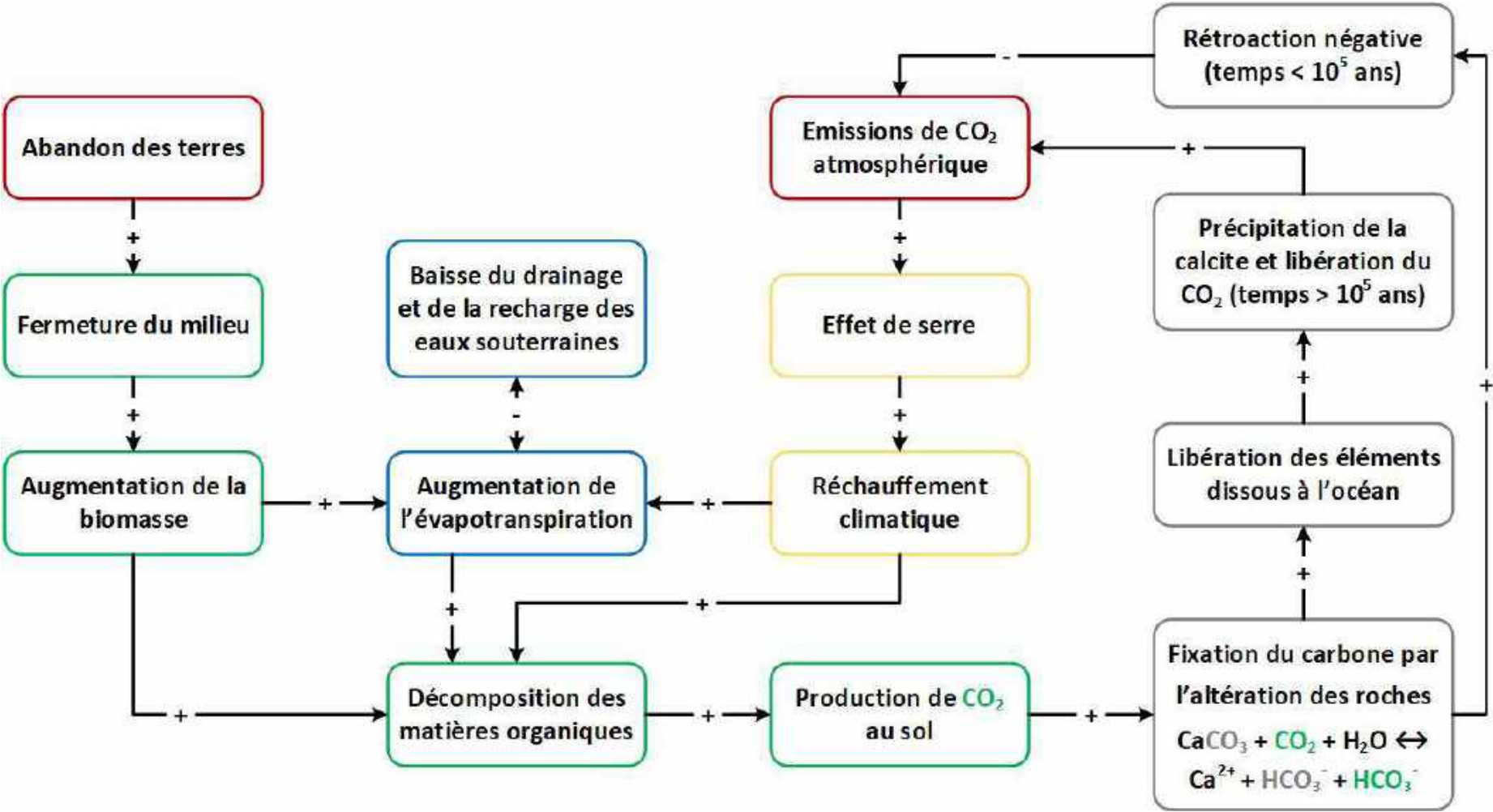


Figure 46. Rétroaction du CO₂ due au changement climatique et à la déprise agricole en milieu carbonaté de montagne.

2. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était d'identifier et d'expliquer l'impact du changement climatique et des activités anthropiques sur le cycle de l'eau et sur les processus biogéochimiques qui contrôlent les transferts de carbone, de soufre et de l'ensemble des éléments majeurs dissous. Les sites d'étude choisis sont des bassins karstiques car ils sont très sensibles aux variations de ces forçages. La première étape a été de bien contraindre le fonctionnement hydrologique et hydrochimique d'un bassin versant karstique. Le bassin versant choisi a été le bassin versant du Baget (BC). Ce petit bassin (13,25 Km²) est principalement forestier, de nature karstique carbonatée, multilithologique et très peu affecté actuellement par l'activité humaine. De plus ce bassin dispose d'une vaste base de données hydrologiques (depuis 1968), hydrochimiques (depuis 1979), isotopiques (depuis 2016), de photos aériennes (depuis 1942) et d'images satellites (depuis 2003) qui nous ont servi à étudier ce bassin en détail.

Tout d'abord une analyse hydrochimique spatio-temporelle des eaux des ruisseaux qui drainent le bassin nous a permis d'identifier (cf. III.2, III.3) et de quantifier (cf. V.2) les sources des éléments majeurs dissous. Nous avons pu ainsi déterminer la part provenant de l'atmosphère, de l'activité biologique et de la dissolution des différents minéraux. La principale contribution à la charge totale dissoute (TDS : Total Dissolved Solids) sur la période entre 1994 et 2018 provient de l'altération chimique des roches. Ainsi la dissolution des carbonates par l'acide carbonique représente 73% du TDS, suivie par l'altération des silicates (16%), la dissolution des carbonates par l'acide sulfurique (4%) et la dissolution du gypse (3%). Les contributions des apports atmosphériques (3%) et biogéniques (1%) au TDS restent très faibles, comme prévu. En termes de taux d'altération, les carbonates sont altérés (117 t.Km⁻².yr⁻¹) onze fois plus vite que les silicates, ce qui correspond à un taux de dénudation moyen de 43,4 mm.kyr⁻¹. En termes de consommation de CO₂ par l'altération des roches, les carbonates utilisent 71% de la consommation totale de CO₂ (1595 × 10³ mol.km⁻².yr⁻¹) dans le BC. Par ailleurs, l'érosion physique n'est pas la première source d'éléments dans le BC. Elle a été estimée à 9,2 mm.ka⁻¹, dont la plus grande contribution provient des épisodes de crues pendant les événements pluvieux.

L'identification des principaux paramètres environnementaux contrôlant la chimie des eaux nous a permis d'établir des relations antagonistes ou synergiques avec les teneurs en éléments majeurs dissous et en matières en suspension (cf. III.2, III.3, IV.2, V.2). L'état de l'art nous montre un nombre important de paramètres qui jouent sur la chimie des eaux superficielles, tels que le drainage, la température, la végétation, la lithologie, le relief et l'érosion mécanique, entre autres. Les analyses statistiques (e.g. l'analyse en composantes principales – ACP ou l'analyse de la redondance – RDA) et les caractéristiques propres du bassin d'étude, nous ont permis de réduire le nombre de paramètres environnementaux clés qui contrôlent la qualité des eaux. La lithologie est le premier paramètre à

prendre en compte, car elle est la principale source des éléments dissous qui contrôlent la signature chimique de l'eau. Parmi les différents types de lithologie, les carbonates sont les plus importants non seulement en raison de leur extension sur le bassin (67% de la surface totale) mais aussi en raison de la formation du réseau karstique. La formation de ce système d'infiltration complexe conduit au phénomène de captation karstique des eaux de surface. Ces eaux s'infiltrent dans ce réseau carbonaté, augmentant le temps de contact entre l'eau et la roche en favorisant ainsi la dissolution des carbonates. De plus, la présence de l'épikarst provoque un effet de piston avec les premières crues de l'année hydrologique (à partir d'octobre) qui libère de grandes quantités d'éléments dissous lors de la montée de ces épisodes de crues d'automne. L'analyse hydrochimique à haute fréquence des deux dernières années nous a permis de montrer l'importance de ces deux composantes de l'écoulement (écoulement de réponse rapide et écoulement de subsurface) pour la qualité des eaux. Chaque type d'écoulement est caractérisé par un coefficient de récession (α) qui varie : 0,40 à 0,80 pour les écoulements de réponse rapide, (α_r), 0,10 à 0,20 pour les écoulements de subsurface (α_s) et 0,04 à 0,12 pour les écoulements de base (α_b) (cf. IV.3). Les autres lithologies sont mineures en raison de la faible solubilité de leurs minéraux, comme dans le cas des silicates, ou de leur faible étendue dans le bassin, comme dans le cas du gypse. La très forte empreinte de la dissolution du gypse (55% du TDS), observée sur le chimisme des eaux du site B8, situé en aval de l'affleurement de gypse et presque au centre du bassin, confirme l'importance de cette lithologie sur la qualité des eaux. L'eau (quantité, intensité et variabilité) sous forme de précipitations ou d'écoulement est le deuxième facteur de contrôle sur la chimie des eaux. Bien que certains éléments dissous proviennent presque entièrement des précipitations, c'est l'écoulement sur et à travers le bassin qui contribue le plus à l'empreinte chimique de l'eau. L'eau est le facteur clé de la dissolution des minéraux tels que les évaporites et l'un des facteurs clés de l'altération des silicates et des carbonates, car elle dissout le CO_2 ou d'autres sources d'acidité telles que le SO_2 ou le NO_x pour former des acides et elle permet le renouvellement des solutions au contact des minéraux. En termes de flux d'exportation des éléments dissous, le principal facteur de contrôle est aussi l'écoulement, ainsi que pour la consommation de CO_2 par l'altération chimique des roches comme on a pu l'observer tant à l'échelle locale (BC) que globale dans différents hydrosystèmes karstiques du monde (cf. V.2). Les événements hydrologiques majeurs, appelés crues, sont aussi essentiels car ils durent moins d'un tiers du temps de l'année mais sont responsables de la plupart des flux exportés. Au cours des deux dernières années hydrologiques sur le BC, ces crues exportent 90 % des flux de matières en suspension (MES) et plus de la moitié des flux de TDS libérés (cf. IV.3). L'impact de ces événements sur la dynamique des éléments majeurs dissous est différent suivant la nature et l'intensité des crues. Pendant les crues de débit maximale de $4,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, on observe une augmentation ou une stabilité des concentrations. En revanche, pendant les crues avec un pic de débit de $8,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ précédées par des événements pluvieux prolongés, on observe un effet

global de dilution sur toutes les concentrations (cf. IV.2). La température joue également un rôle essentiel sur les concentrations en éléments majeurs dissous et en matières en suspension, mais aussi sur les flux exportés, car elle a un effet indirect sur le ruissellement par son influence sur l'évapotranspiration. Les variations de température ont des effets sur la solubilité du CO₂ et des minéraux dans l'eau. Une augmentation de la température accroît la solubilité des minéraux (à l'exception des carbonates dont la solubilité est plus élevée à basses températures), tandis que le CO₂ devient moins soluble dans l'eau. L'augmentation de la température favorise également l'activité biologique, ce qui augmente la disponibilité et l'oxydation de la matière organique des sols, ainsi que la respiration des racines, produisant ainsi plus de CO₂ dans le sol disponible pour altérer les minéraux. Le type de couverture végétale, c.à.d. l'occupation des sols, joue également un rôle important dans la chimie de l'eau, car elle influence les processus hydrologiques tels que l'évapotranspiration, le recyclage des éléments majeurs et la production de CO₂, comme nous l'avons évoqué précédemment. Des mécanismes internes ont également été mis en évidence grâce au développement innovant de diagrammes de mélange utilisant la signature isotopique du ¹³C_{DIC}. Ces processus sont le piégeage d'environ 50% des HCO₃⁻ due à la précipitation de calcite dans le ruisseau à la sortie du BC et le dégazage de CO₂ provoquant la perte de jusqu'à 45% des HCO₃⁻ sur des sites échantillonnés plus en amont du BC.

Après avoir étudié en profondeur le BC, nous sommes passés à la partie la plus originale de ce travail, à savoir l'identification et l'établissement d'une relation de cause à effet entre la qualité de l'eau d'une part, et le changement climatique et les activités anthropiques, d'autre part. D'abord on a dû établir les tendances significatives sur le long terme ($p < 0,01$) des variations des paramètres environnementaux. Les variations de température montrent une augmentation de 0,03 °C.an⁻¹, c.à.d. une hausse de 1,2 °C au cours des 40 dernières années (période entre 1978 et 2018). Cependant, les variations de débit montrent une diminution de 4 L.s⁻¹.an⁻¹ pour une période plus courte de 26 ans (1978-2006). La raison principale réside dans les variations interannuelles très marquées et surtout dans l'alternance d'années humides et sèches, appelée cyclicité, qui ne permettent pas de faire ressortir une tendance significative sur les 40 dernières années. A la différence des autres paramètres, les variations de la pCO₂ calculée dans l'eau ne montrent pas de tendance significative. Ce résultat est en grande partie dû aux mesures de pH, qui montrent de fortes variations après de l'essai de pompage de 1990, qui aurait peut-être entraîné un effet secondaire sur le court-terme (cf. III.2). Dans les systèmes karstiques, un étiage très sévère peut impacter leur fonctionnement hydrologique pendant une longue période (au moins 5 ans dans le cas du BC). L'étude de l'occupation des sols au cours du temps révèle une fermeture du milieu, c.à.d. une hausse du milieu fermé toujours croissante depuis 1942 (36% de la surface total) jusqu'à nos jours (67% de la surface total en 2019) (cf. VI.2). Ce dernier

résultat est le fruit du développement d'une nouvelle méthode de classification de l'occupation des sols basée sur des photographies aériennes (pour le siècle dernier) et des images satellites (depuis de début de ce siècle). Ce modèle pourrait être amélioré en collectant des données in-situ, qui pourraient être utilisées pour la calibration du modèle (jeu de données d'entraînement). Cela pourrait améliorer les valeurs des indices kappa et F-score qui reflètent l'évaluation de la classification des paysages.

Les tendances des variations temporelles des paramètres environnementaux ont été mises en relation avec les tendances à l'augmentation des variations de concentrations en calcium plus magnésium ($5 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$) et en bicarbonates ($9 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$) sur les 40 dernières années. L'analyse en composantes principales (ACP, cf. III.2) montre que les variations de ces éléments sont positivement influencées par la hausse de la température et par la baisse du débit. L'analyse de la redondance (RDA) montre aussi un contrôle de ces paramètres environnementaux sur ces éléments dissous avec une significativité supérieure à 98.5%. La fermeture du milieu devrait protéger les sols de l'érosion éolienne et hydrique et, surtout, accroître la respiration racinaire, la biomasse disponible et par conséquent la production de litière au sol. Ces processus associés à une oxydation accrue de la matière organique dans les sols, favorisée par le réchauffement climatique (cf. III.2), devraient augmenter la production de CO_2 dans les sols et donc la dissolution des carbonates et l'altération des silicates. En outre, la différence dans les taux d'augmentation des teneurs de ces éléments majeurs peut être basée sur une dissolution réduite du gypse en raison d'un écoulement réduit ou de la consommation de calcium par les arbres, qui constituent le milieu fermé toujours en croissance. Les tendances à la décroissance des teneurs en sulfates, de $-2,2 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour la période entre 1982 et 2018, sont le reflet de la diminution des dépôts atmosphériques acides en France, comme cela a été largement observé dans les eaux de pluie et moins souvent dans les eaux des rivières en France. Une étude sur l'évolution des concentrations en sulfates dans les rivières pourrait être pertinente pour confirmer cette tendance, qui pourrait être homogène ou hétérogène sur le territoire français.

Cette étude a été extrapolée à l'échelle du territoire Pyrénées-Garonne. L'accent a été mis sur les bassins karstiques situés principalement sur les parties amont du bassin de la Garonne, dans les Pyrénées et dans le Massif Central. Après un long processus de sélection, 20 sites ont été choisis et classés en trois régions en utilisant diverses analyses statistiques (ACP, HCA, RDA) : les plaines du Massif Central, la zone haute du Massif Central et Les Pyrénées. La multilithologie était présente, surtout dans les plaines du Massif Central, mais comme dans le cas de BC, la dissolution des carbonates contrôle la signature chimique de tous les bassins. A la différence des autres sites, les sites situés dans les plaines du Massif Central montrent les concentrations en éléments majeurs et les pCO_2 les plus élevées, liées aux températures les plus chaudes et aux débits les plus faibles. Même si la principale source d'acidité est l'acide carbonique, les acides forts tels que l'acide sulfurique et l'acide nitrique

agissent sur l'altération dans quelques sites. L'analyse RDA suggère que les variations de concentrations en calcium et en bicarbonates sont contrôlées par la $p\text{CO}_2$ et la température, les teneurs en magnésium et en sulfates, par la lithologie de chaque bassin versant, et les concentrations en nitrates, par les processus biologiques naturels même si l'altération des minéraux par l'acide nitrique est également possible, surtout dans certains sites du Massif Central (cf. VI.3).

L'analyse des variations de $p\text{CO}_2$ révèle des tendances significatives ($p > 0,2$) à l'augmentation sur les sites du Massif Central et des Pyrénées. Cette hausse devrait être liée à une fermeture progressive des milieux comme cela a été observé sur le BC. Cette hypothèse pourra être confirmée par la suite par une étude de l'évolution de l'occupation des sols sur ces bassins versants. Les tendances à la hausse des variations des teneurs en calcium et en magnésium sont surtout significatives sur les sites de la plaine du Massif central. Alors que les variations de $p\text{CO}_2$ montrent une tendance à la baisse, cette source d'acidité devrait être l'acide nitrique, puisque la tendance observée pour les teneurs en sulfates est également négative dans cette région. La baisse des teneurs en sulfates dans les eaux superficielles, significative dans la plupart de sites, serait le résultat des restrictions mise en place en Europe et en Amérique du Nord sur les émissions de SO_2 , qui ont montré une baisse de 65% entre 1990 et 2009. De plus, les sulfates présents dans les eaux de ces systèmes karstiques continuent de diminuer, ce qui suggère que le déstockage des anciens apports atmosphériques se poursuit encore aujourd'hui. Il serait intéressant d'appliquer l'approche utilisée dans cette thèse à l'échelle de la France ou de l'Europe, sur des sites karstiques avec de conditions hydrologiques et hydroclimatologiques différentes, en commençant par les sites du réseau SNOKarst, tels que Val d'Orléans, Farfal, Lez, Fontaine de Vaucluse et Jura.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbott B. W., Bishop K., Zarnetske J. P., Minaudo C., Chapin F. S., Krause S., Hannah D. M., Conner L., Ellison D., Godsey S. E., Plont S., Marçais J., Kolbe T., Huebner A., Frei R. J., Hampton T., Gu S., Buhman M., Sara Sayedi S., Ursache O., Chapin M., Henderson K. D. and Pinay G. (2019) Human domination of the global water cycle absent from depictions and perceptions. *Nat Geosci* **12**, 533–540. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/s41561-019-0374-y>.
- ADES database (2021) Point d'eau BSS002MAYC (10734X0010/HY) BAGET. Available at: <https://ades.eaufrance.fr/Fiche/PtEau?Code=10734X0010/HY> [Accessed June 3, 2021].
- Aikawa M. and Hiraki T. (2009) Washout/rainout contribution in wet deposition estimated by 0.5 mm precipitation sampling/analysis. *Atmos Environ* **43**, 4935–4939. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009006037>.
- Alain K., Postec A., Grinsard E., Lesongeur F., Prieur D. and Godfroy A. (2010) *Thermodesulfatator atlanticus* sp. nov., a thermophilic, chemolithoautotrophic, sulfate-reducing bacterium isolated from a Mid-Atlantic Ridge hydrothermal vent. *Int J Syst Evol Microbiol* **60**, 33–38.
- Ali H. N. and Atekwana E. A. (2011) The effect of sulfuric acid neutralization on carbonate and stable carbon isotope evolution of shallow groundwater. *Chem Geol* **284**, 217–228.
- Alkattan M., Oelkers E. H., Dandurand J. L. and Schott J. (1998) An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80°C. *Chem Geol* **151**, 199–214.
- Amann M., Borken-Kleefeld J., Cofala J., Heyes C., Klimont Z., Rafaj P., Purohit P., Schöpp W. and Winiwarter W. (2012) Future emissions of air pollutants in Europe - Current legislation baseline and the scope for further reductions. *TSAP Rep* **1**, 62.
- Amiotte Suchet P. (1995) Cycle du carbone, érosion chimique des continents et transferts vers les océans. *Sci Géologiques, Bull mémoires* **97**, 3–156.
- Amiotte Suchet P. and Probst J. L. (1995) A global model for atmospheric CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks. *Tellus* **47B**, 273–280.
- Amiotte Suchet P., Probst A. and Probst J. L. (1995) Influence of acid rain on CO₂ consumption by rock weathering: Local and global scales. *Water, Air, Soil Pollut* **85**, 1563–1568.
- Amiotte Suchet P. and Probst J.-L. (1993) Modelling of atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering of rocks: Application to the Garonne, Congo and Amazon basins. *Chem Geol* **107**, 205–210.
- Amiotte Suchet P. and Probst J.-L. (1996) Origines du carbone inorganique dissous dans les eaux de la Garonne. Variations saisonnières et interannuelles. *Sci Géologiques* **49**, 101–126.
- Amiotte Suchet P., Probst J.-L. and Ludwig W. (2003) Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochem Cycles* **17**, 1038.
- Amiotte Suchet P. and Probst J. L. (1995) Erosion chimique du bassin versant du Congo : variabilité spatio-temporelle des flux de CO₂ consommé par altération de la croûte continentale. *Gd bassins*

fluviaux périalantiques Congo, Niger, Amaz, 51–68.

- Anderson K. A. and Downing J. A. (2006) Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen, phosphorus and silicon in an agricultural region. *Water Air Soil Pollut* **176**, 351–374.
- Anderson M. G. and Burt T. P. (1978) The role of topography in controlling throughflow generation. *Earth Surf Process* **3**, 331–344.
- Anderson S. P., Drever J. I. and Humphrey N. F. (1997) Chemical weathering in glacial environments. *Geology* **25**, 399–402.
- Andreae M. O. (1990) Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. *Mar Chem* **30**, 1–29.
- Andres R. J. and Kasgnoc A. D. (1998) A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions. *J Geophys Res Atmos* **103**, 25251–25261.
- Aquilina L., Ladouche B. and Dörfli N. (2006) Water storage and transfer in the epikarst of karstic systems during high flow periods. *J Hydrol* **327**, 472–485.
- Arrouays D., Deslais W. and Badeau V. (2001) The carbon content of topsoil and its geographical distribution in France. *Soil Use Manag* **17**, 7–11.
- Ashley G. M. (1998) Where are we headed? “Soft” rock research into the new millennium. *Geo Soc Am Ab/Pro* **30**, A-148.
- Aulenbach B. T. and Hooper R. P. (2006) The composite method: An improved method for stream-water solute load estimation. *Hydrol Process* **20**, 3029–3047.
- Aussenac G. (1981) L’interception des précipitations par les peuplements forestiers. Interception of precipitation by forest plantations. *Stn Sylvic Prod* **7/8**.
- Aussenac G., Granier A. and Bréda N. (1995) Effets des modifications de la structure du couvert forestier sur le bilan hydrique, l’état hydrique des arbres et la croissance. *Rev For Française*, **54**.
- Avila A., Alarcón M. and Queralt I. (1998) The chemical composition of dust transported in red rains—its contribution to the biogeochemical cycle of a holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmos Environ* **32**, 179–191.
- Avila A., Molowny-Horas R., Gimeno B. S. and Peñuelas J. (2010) Analysis of decadal time series in wet N concentrations at five rural sites in NE Spain. *Water Air Soil Pollut* **207**, 123–138.
- El Azzi D. (2012) Transfert de polluants organiques et inorganiques dans les hydrosystèmes en période de crue : interactions avec les matières en suspension et la matière organique. Université de Toulouse III Paul Sabatier. Available at: <http://marefateadyan.nashriyat.ir/node/150>.
- Bakalowicz M. (1999) Connaissance et gestion des ressources en eaux souterraines dans les régions karstiques. *Agence l’eau Rhône-Méditerranée-Corse*, 1–42.
- Bakalowicz M. (1979) Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l’aquifère karstique et de la karstification. Thèse de doctorat University Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Bakalowicz M. (2012) Epikarst. *Encycl Caves*, 284–288.

- Bakalowicz M. (1975) Géochimie des eaux karstiques et karstification. *Ann Spéléol* **30**, 581–589.
- Bakalowicz M. (2005) Karst groundwater: A challenge for new resources. *Hydrogeol J* **13**, 148–160.
- Bakalowicz M. (2003) The Epikarst, the Skin of Karst. *Karst Waters Inst Spec Publ 9 Epikarst*, 16–22.
- Bakalowicz M., Blavoux B. and Mangin A. (1974) 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**, 141–158.
- Balestrini R., Arisci S., Brizzio M. C., Mosello R., Rogora M. and Tagliaferri A. (2007) Dry deposition of particles and canopy exchange: Comparison of wet, bulk and throughfall deposition at five forest sites in Italy. *Atmos Environ* **41**, 745–756.
- Banque Hydro (2021) O0485110 Le Lachein à Balaguères [Baget - Las Hountas]. Available at: <http://www.hydro.eaufrance.fr/> [Accessed June 18, 2021].
- Barriopedro D., Fischer E. M., Luterbacher J., Trigo R. M. and Garcia-Herrera R. (2011) The Hot Summer of 2010 : Map of Europe. *Science* **332**, 220–224.
- Barrué-Pastor M. and Fournié V. (1996) La montagne ariégeoise entre friche et paysage : un consensus illusoire ? *Etud Rurales* **141**, 109–123.
- Bates T. S., Calhoun J. A. and Quinn P. K. (1992) Variations in the methanesulfonate to sulfate molar ratio in submicrometer marine aerosol particles over the South Pacific Ocean. *J Geophys Res* **97**, 9859–9865.
- Benabdelkader A., Taleb A., Probst J. L., Belaidi N. and Probst A. (2018) Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): A multi-indices approach. *Sci Total Environ* **626**, 899–914.
- Benkovitz C. M., Scholtz M. T., Pacyna J., Tarrasón L., Dignon J., Voldner E. C., Spiro P. A., Logan J. A. and Graedel T. E. (1996) Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen. *J Geophys Res Atmos* **101**, 29239–29253.
- Bernard G. (1973) Lexique Des Termes Francais De Speleologie Physique Et De Karstologie. *Ann Speleol* **28**, 1–20.
- Berner R. A. (1997) The Rise of Plants and Their Effect on Weathering and Atmospheric CO₂. **276**, 544–546.
- Berner R. A. and Kothavala Z. (2001) Geocarb III: A Revised Model of Atmospheric CO₂ over Phanerozoic Time. *Am J Sci* **301**, 182–204.
- Berner R., Lasaga A. and Garrels R. (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am J Sci* **283**, 641–683.
- Binet S., Probst J., Batiot-guille C., Seidel J., Emblanch C., Peyraube N., Charlier J., Bakalowicz M. and Probst A. (2017) Hydrochimie des sources karstiques du SNO KARST : Impact des pollutions atmosphériques acides sur la ressource en eau. *Géologues, Rev l'Union française des géologues, Société géologique Fr* **195**, 52–54.
- Binet S., Probst J. L., Batiot C., Seidel J. L., Emblanch C., Peyraube N., Charlier J.-B., Bakalowicz M. and

- Probst A. (2020) Global warming and acid atmospheric deposition impacts on carbonate dissolution and CO₂ fluxes in French karst hydrosystems: Evidence from hydrochemical monitoring in recent decades. *Geochim Cosmochim Acta* **270**, 184–200.
- Blum J. D., Gazis C. A., Jacobson A. D. and Page Chamberlain C. (1998) Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline Series. *Geology* **26**, 411–414.
- Bluth G. J. S. and Kump L. R. (1994) Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochim Cosmochim Acta* **58**, 2341–2359.
- Boeglin J. L. and Probst J. L. (1998) Physical and chemical weathering rates and CO₂ consumption in a tropical lateritic environment: the upper Niger Basin. *Chem. Geol.*, **148**, p. 137-156.
- Bouya D., Myttenaere C., Weissen F. and Van Praag H. J. (1999) Needle permeability of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) as influenced by magnesium nutrition. *Belgian J Bot* **132**, 105–118.
- Brantley S. L., McDowell W. H., Dietrich W. E., White T. S., Kumar P., Anderson S. P., Chorover J., Ann Lohse K., Bales R. C., Richter D. D., Grant G. and Gaillardet J. (2017) Designing a network of critical zone observatories to explore the living skin of the terrestrial Earth. *Earth Surf Dyn* **5**, 841–860.
- Van Breemen N., Driscoll C. T. and Mulder J. (1984) Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. *Nature* **307**, 599–604.
- Breiman L. (2001) Random forests. *Mach Learn* **45**, 5–32.
- Bretagnolle V., Benoit M., Bonnefond M., Breton V., Church J. M., Gaba S., Gilbert D., Gillet F., Glatron S., Guerbois C., Lamouroux N., Lebouvier M., Mazé C., Mouchel J. M., Ouin A., Pays O., Piscart C., Ragueneau O., Servain S., Spiegelberger T. and Fritz H. (2019) Action-orientated research and framework: insights from the French longterm social-ecological research network. *Ecol Soc* **24**.
- BRGM (2020) Info Terre: Téléchargement des Cartes Géologiques. Available at: <http://infoterre.brgm.fr/page/telechargement-cartes-geologiques> [Accessed March 3, 2020].
- Brunet F., Potot C., Probst A. and Probst J. L. (2011) Stable Carbon isotope evidence for nitrogenous fertilizer impact on carbonate weathering in a small agricultural watershed. *Rapid Commun Mass Spectrom* **25**, 2682–2690.
- Brunet R. and Coppolani J. (1970) *Atlas Midi-Pyrenees.*, Berger-Levrault.
- Burch G. J., Bath R. K., Moore I. D. and O’Loughlin E. M. (1987) Comparative hydrological behaviour of forested and cleared catchments in southeastern Australia. *J Hydrol* **90**, 19–42.
- Burke A., Present T. M., Paris G., Rae E. C. M., Sandilands B. H., Gaillardet J., Peucker-Ehrenbrink B., Fischer W. W., McClelland J. W., Spencer R. G. M., Voss B. M. and Adkins J. F. (2018) Sulfur isotopes in rivers: Insights into global weathering budgets, pyrite oxidation, and the modern sulfur cycle. *Earth Planet Sci Lett* **496**, 168–177.
- Butturini A., Alvarez M., Bernal S., Vazquez E. and Sabater F. (2008) Diversity and temporal sequences of forms of DOC and NO₃⁻ discharge responses in an intermittent stream: Predictable or random succession? *J Geophys Res Biogeosciences* **113**, 1–10.
- Cakir R. (2020) Les fonctions écologiques de régulation des nitrates au sein des bassins versants : des

- cours d'eau aux territoires. Thèse de doctorat Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Calmels D., Gaillardet J., Brenot A. and France-Lanord C. (2007) Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology* **35**, 1003–1006.
- Calmels D., Gaillardet J. and François L. (2014) Sensitivity of carbonate weathering to soil CO₂ production by biological activity along a temperate climate transect. *Chem Geol* **390**, 74–86.
- Calmels D., Galy A., Hovius N., Bickle M., West A. J., Chen M. C. and Chapman H. (2011) Contribution of deep groundwater to the weathering budget in a rapidly eroding mountain belt, Taiwan. *Earth Planet Sci Lett* **303**, 48–58.
- Calvert J. G. and Stockwell W. R. (1983) Mechanism and rates of the gas phase oxidations of sulfur dioxide and the nitrogen oxides in the atmosphere.
- Calvo A. I., Olmo F. J., Lyamani H., Alados-Arboledas L., Castro A., Fernández-Raga M. and Fraile R. (2010) Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Víznar (Granada, Spain) (2002–2006). *Atmos Res* **96**, 408–420.
- Calvo A. I., Pont V., Olmo F. J., Castro A., Alados-Arboledas L., Vicente A. M., Fernández-Raga M. and Fraile R. (2012) Air masses and weather types: A useful tool for characterizing precipitation chemistry and wet deposition. *Aerosol Air Qual Res* **12**, 856–878.
- Camacho O., Dobremez L. and Capillon A. (2008) Des broussailles dans les prairies alpines. *Rev géographie Alp*, 77–88.
- Cao J., Yuan D., Groves C., Huang F., Yang H. and Lu Q. (2012) Carbon Fluxes and Sinks: the Consumption of Atmospheric and Soil CO₂ by Carbonate Rock Dissolution. *Acta Geol Sin - English Ed* **86**, 963–972.
- Cao M. and Woodward F. I. (1998) Dynamic responses of terrestrial ecosystem carbon cycling to global climate change. *Nature* **393**, 249–252.
- Cao Y., Xuan Y., Tang C., Guan S. and Peng Y. (2019) Temporary and net sinks of atmospheric CO₂ due to chemical weathering in subtropical catchment with mixing carbonate and silicate lithology. *Biogeosciences* **17**, 3875–3890.
- Cappus P. (1960) Étude des lois de l'écoulement. Application au calcul et à la prévision des débits. *La Houille Blanche*, 493–520.
- Carmichael G. and Wild O. (2010) Global and regional modelling. In *Hemispheric Transport of Air Pollution 2010* United Nations. pp. 135–198.
- Catalán N., Marcé R., Kothawala D. N. and Tranvik L. J. (2016) Organic carbon decomposition rates controlled by water retention time across inland waters. *Nat Geosci* **9**, 501–504.
- Chassany J.-P. (1999) Processus de déprise agricole et enjeux socio-économiques. *Ingénieries - EAT*, 81–89.
- Chen Z., Auler A. S., Bakalowicz M., Drew D., Griger F., Hartmann J., Jiang G., Moosdorf N., Richts A., Stevanovic Z., Veni G. and Goldscheider N. (2017) The World Karst Aquifer Mapping project: concept, mapping procedure and map of Europe. *Hydrogeol J* **25**, 771–785.

- Chorover J., Kretschmar R., Garcia-Pichel F. and Sparks D. L. (2007) Soil Biogeochemical Processes within the Critical Zone. *Elements* **3**, 321–326.
- Choukroune P. (1970) Contribution à l'étude structurale de la zone nordpyrénéenne métamorphique: tectonique et métamorphisme des formations secondaires de la forêt de Boucheville (P.O.). *Bull BRGM sect 1, n ° 4*, 46–63.
- Ciais P., Reichstein M., Viovy N., Granier A., Ogée J., Allard V., Aubinet M., Buchmann N., Bernhofer C., Carrara A., Chevallier F., De Noblet N., Friend A. D., Friedlingstein P., Grünwald T., Heinesch B., Kerönen P., Knohl A., Krinner G., Loustau D., Manca G., Matteucci G., Miglietta F., Ourcival J. M., Papale D., Pilegaard K., Rambal S., Seufert G., Soussana J. F., Sanz M. J., Schulze E. D., Vesala T. and Valentini R. (2005) Europe-wide reduction in primary productivity caused by the heat and drought in 2003. *Nature* **437**, 529–533.
- Clark I. and Fritz P. (1997) *Environmental isotopes in hydrogeology.*, Boca Raton, FL : CRC Press/Lewis Publishers.
- Cloutier V., Lefebvre R., Therrien R. and Savard M. M. (2008) Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *J Hydrol* **353**, 294–313.
- Clow D. W. and Mast M. A. (2010) Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: Implications for CO₂ consumption by mineral weathering. *Chem Geol* **269**, 40–51.
- Coddeville P., Nicolas M., Mathias E., Pascaud A., Sauvage S. and Probst A. (2016) Évolution des émissions, de la qualité de l'air et des dépôts atmosphériques dans les espaces ruraux (forestiers). *Pollut atmosphérique* **229–230**.
- Corbett J. J., Fischbeck P. S. and Pandis S. N. (1999) Global nitrogen and sulfur inventories for oceangoing ships. *J Geophys Res Atmos* **104**, 3457–3470.
- Cornillier C. and Vial E. (2008) L'Analyse de Cycle de Vie appliquée aux produits bois : bilan énergétique et prise en compte du carbone biomasse. *Sci Ind du bois*.
- Cosme E. (2002) Cycle du soufre des moyennes et hautes latitudes Sud dans un modèle de circulation générale atmosphérique. Milieux et Changements globaux. Thèse de doctorat Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Grenoble, France.
- Council N. R. (2001) *Basic Research Opportunities in Earth Science.*, The National Academies Press, Washington, DC.
- Coxon C. (2011) Agriculture and Karst. In *Karst Management* (ed. P. Van Beynen). Springer, Dordrecht. pp. 103–138.
- Coyne A., Schäfer J., Hurtrez J. E., Dumas J., Etcheber H. and Blanc G. (2004) Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Sci Total Environ* **330**, 233–247.
- Crépeau V. (2010) Diversité et fonctions dans les tapis microbiens du site hydrothermal de Lucky Strike. Thèse de doctorat Université de Brest, Brest, France.
- Croisé L., Ulrich E., Duplat P. and Jaquet O. (2005) Two independent methods for mapping bulk deposition in France. *Atmos Environ* **39**, 3923–3941.

- Cullis C. F. and Hirschler M. M. (1980) Atmospheric sulphur: Natural and man-made sources. *Atmos Environ* **14**, 1263–1278.
- Curl R. L. (2012) Carbon Shifted But Not Sequestered. *Science* **335**, 655–657.
- Daher W., Pistre S., Kneppers A., Bakalowicz M. and Najem W. (2011) Karst and artificial recharge: Theoretical and practical problems. A preliminary approach to artificial recharge assessment. *J Hydrol* **408**, 189–202.
- Dalai T. K., Krishnaswami S. and Sarin M. M. (2002) Major ion chemistry in the headwaters of the Yamuna river system: *Geochim Cosmochim Acta* **66**, 3397–3416.
- Daoxian Y. (1997) Sensitivity of karst process to environmental change along the PEP II transect. *Quat Int* **37**, 105–113.
- Debroas E.-J. and Souquet P. (1972) Contribution à la connaissance du flysch ardoisier nord-pyrénéen : les “schistes métamorphiques” du synclinal de la Ballongue (Pyrénées centrales). *CR somm Acad Sci Paris II*, 2813–2816.
- Debroas E. (2009) Géologie du bassin versant du Baget (zone nord-pyrénéenne, Ariège, France) : nouvelles observations et conséquences. *Strata* **46**, 1–93.
- Deines P. (1980) Chapter 9 - The Isotopic Composition of Reduced Organic Carbon. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (eds. P. Fritz and J. C. Fontes). Elsevier. pp. 329–406.
- Ding H., Lang Y. C., Liu C. Q. and Liu T. Z. (2013) Chemical characteristics and $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ of acid rain: Anthropogenic sulfate deposition and its impacts on CO_2 consumption in the rural karst area of southwest China. *Geochem J* **47**, 625–638.
- Ding H., Liu C. Q., Zhao Z. Q., Li S. L., Lang Y. C., Li X. D., Hu J. and Liu B. J. (2017) Geochemistry of the dissolved loads of the Liao River basin in northeast China under anthropogenic pressure: Chemical weathering and controlling factors. *J Asian Earth Sci* **138**, 657–671.
- Donnini M., Frondini F., Probst J.-L., Probst A., Cardellini C., Marchesini I. and Guzzetti F. (2016) Chemical weathering and consumption of atmospheric carbon dioxide in the Alpine region. *Glob Planet Change* **136**, 65–81.
- Dötterl S. (2013) Multi-scale analysis of soil erosion and its impact on soil organic carbon storage in agricultural landscapes. Thèse de doctorat Université Catholique de Louvain, Louvain, Belgique.
- Dove S. G., Kline D. I., Pantos O., Angly F. E., Tyson G. W. and Hoegh-Guldberg O. (2013) Future reef decalcification under a business-as-usual CO_2 emission scenario. *Proc Natl Acad Sci U S A* **110**, 15342–15347.
- Drever J. I. (1994) The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochim Cosmochim Acta* **58**, 2325–2332.
- Drever J. I. (1997) *The geochemistry of natural waters, Surface and Groundwater Environments*. Third edit. ed. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Dusseux P. (2014) Exploitation de séries temporelles d’images satellites à haute résolution spatiale pour le suivi des prairies en milieu agricole. Thèse de doctorat Université Rennes 2, Rennes, France.

- Eiriksdottir E. S., Gislason S. R. and Oelkers E. H. (2011) Does runoff or temperature control chemical weathering rates? *Appl Geochemistry* **26**, S346–S349.
- Ek C. and Godissart J. (2014) Carbon dioxide in cave air and soil air in some karstic areas of Belgium. A prospective view. *Geol Belgica* **17**, 102–106.
- Ellis E. C., Goldewijk K. K., Siebert S., Lightman D. and Ramankutty N. (2010) Anthropogenic transformation of the biomes, 1700 to 2000. *Glob Ecol Biogeogr* **19**, 589–606.
- Etchanchu D. and Probst J. L. (1988) Evolution de la composition chimique des eaux de la garonne entre 1971 et 1984. *Hydrol Sci J* **33**, 243–256.
- Evans C. and Davies T. D. (1998) Causes of concentration/discharge hysteresis and its potential as a tool for analysis of episode hydrochemistry. *Water Resour Res* **34**, 129–137.
- Falkowski P., Scholes R. J., Boyle E., Canadell J., Canfield D., Elser J., Gruber N., Hibbard K., Hogberg P., Linder S., Mackenzie F. T., Moore B., Pedersen T., Rosenthal Y., Seitzinger S., Smetacek V. and Steffen W. (2000) The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system. *Science* **290**, 291–296.
- Febles-González J. M., Vega-Carreño M. B., Tolón-Becerra A. and Lastra-Bravo X. (2012) Assessment of soil erosion in karst regions of Havana, Cuba. *L Degrad Dev* **23**, 465–474.
- Feller M. C. and Kimmins J. P. (1979) Chemical characteristics of small streams near Haney in southwestern British Columbia. *Water Resour Res* **15**, 247–258.
- Feyen H. M. J. (1998) Identification of runoff processes in catchments with a small scale topography. Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Fonyuy E. W. and Atekwana E. A. (2008) Effects of acid mine drainage on dissolved inorganic carbon and stable carbon isotopes in receiving streams. *Appl Geochemistry* **23**, 743–764.
- Ford D. C. (1971) Characteristics of Limestone Solution in the Southern Rocky Mountains and Selkirk Mountains, Alberta and British Columbia. *Can J Earth Sci* **8**, 585–609.
- Ford D. and Williams P. (2007) Karst Hydrogeology and Geomorphology.
- Forester B. R., Lasky J. R., Wagner H. H. and Urban D. L. (2018) Comparing methods for detecting multilocus adaptation with multivariate genotype–environment associations. *Mol Ecol* **27**, 2215–2233.
- Foster I. D. L. (1987) Acid Buffering in Lowland Forested Ecosystems: A Case Study in the Trent Basin, UK in Forest Hydrology and Watershed Management. *Int Assoc Hydrol Sci* **167**, 49–63.
- Fowler D., Smith R. I., Muller J. B. A., Hayman G. and Vincent K. J. (2005) Changes in the atmospheric deposition of acidifying compounds in the UK between 1986 and 2001. *Environ Pollut* **137**, 15–25.
- Francois L. M. and Walker J. C. G. (1992) Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate: constraints from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of seawater. *Am J Sci* **292**, 81–135.
- Frei C. and Schär C. (1998) A precipitation climatology of the Alps from high-resolution rain-gauge observations. *Int J Climatol* **18**, 873–900.

- Gaillardet J. (2006) L'eau, le CO₂ et le climat de la Terre. In *Les climats passés de la Terre* (eds. P. De Wever, M. Rotaru, J. Gaillardet, M. Steinberg, and J. Trichet.). Société Géologique de France.
- Gaillardet J., Braud I., Hankard F., Anquetin S., Bour O., Dorfliger N., de Dreuzy J. R., Galle S., Galy C., Gogo S., Gourcy L., Habets F., Laggoun F., Longuevergne L., Le Borgne T., Naaïm-Bouvet F., Nord G., Simonneaux V., Six D., Tallec T., Valentin C., Abril G., Allemand P., Arènes A., Arfib B., Arnaud L., Arnaud N., Arnaud P., Audry S., Comte V. B., Batiot C., Battais A., Bellot H., Bernard E., Bertrand C., Bessière H., Binet S., Bodin J., Bodin X., Boithias L., Bouchez J., Boudevillain B., Moussa I. B., Branger F., Braun J. J., Brunet P., Caceres B., Calmels D., Cappelaere B., Celle-Jeanton H., Chabaux F., Chalikakis K., Champollion C., Copard Y., Cotel C., Davy P., Deline P., Delrieu G., Demarty J., Dessert C., Dumont M., Emblanch C., Ezzahar J., Estèves M., Favier V., Fauchaux M., Filizola N., Flammarion P., Flourey P., Fovet O., Fournier M., Francez A. J., Gandois L., Gascuel C., Gayer E., Genthon C., Gérard M. F., Gilbert D., Gouttevin I., Grippa M., Gruau G., Jardani A., Jeanneau L., Join J. L., Jourde H., Karbou F., Labat D., Lagadeuc Y., Lajeunesse E., Lastennet R., Lavado W., Lawin E., Lebel T., Le Bouteiller C., Legout C., Lejeune Y., Le Meur E., Le Moigne N., Lions J., Lucas A., Malet J. P., Marais-Sicre C., Maréchal J. C., Marlin C., Martin P., Martins J., Martinez J. M., Massei N., Mauclerc A., Mazzilli N., Molénat J., Moreira-Turcq P., Mougin E., Morin S., Ngoupayou J. N., Panthou G., Peugeot C., Picard G., Pierret M. C., Porel G., Probst A., Probst J. L., Rabatel A., Raclot D., Ravanel L., Rejiba F., René P., Ribolzi O., Riotte J., Rivière A., Robain H., Ruiz L., Sanchez-Perez J. M., Santini W., Sauvage S., Schoeneich P., Seidel J. L., Sekhar M., Sengtaheuanghoung O., Silvera N., Steinmann M., Soruco A., Tallec G., Thibert E., Lao D. V., Vincent C., Viville D., Wagnon P. and Zitouna R. (2018) OZCAR: The French network of critical zone observatories. *Vadose Zo J* **17**, 1–24.
- Gaillardet J., Calmels D., Romero-Mujalli G., Zakharova E. and Hartmann J. (2019) Global climate control on carbonate weathering intensity. *Chem Geol* **527**, 118762.
- Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C. J. (1995) A global geochemical mass budget applied to the Congo basin rivers: Erosion rates and continental crust composition. *Geochim Cosmochim Acta* **59**, 3469–3485.
- Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C. J. (1999a) Geochemistry of large river suspended sediments: Silicate weathering or recycling tracer? *Geochim Cosmochim Acta* **63**, 4037–4051.
- Gaillardet J., Dupré B., Louvat P. and Allegre C. J. (1999b) Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem Geol* **159**, 3–30.
- Le Gall A. C., Ulrich E. and Massabuau J.-C. (2004) Effets des dépôts atmosphériques de soufre et d'azote sur les sols et les eaux douces en France. *INERIS - Ministère l'Écologie du Développement Durable*.
- Galloway J. N., Schlesinger W. H., Levy H., Michaels A. and Schnoor J. L. (1995) Nitrogen fixation: Anthropogenic enhancement-environmental response. *Global Biogeochem Cycles* **9**, 235–252.
- Galy A. and France-Lanord C. (1999) Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chem Geol* **159**, 31–60.
- Gandois L. (2009) Dynamique et bilan des Eléments Traces Métalliques (ETM) dans des écosystèmes forestiers français. Modélisation, Spéciation et Charges Critiques. Thèse de doctorat University of Toulouse, Toulouse, France.
- Gao J. and Wang H. (2019) Temporal analysis on quantitative attribution of karst soil erosion: A case study of a peak-cluster depression basin in Southwest China. *Catena* **172**, 369–377.

- Gao Q., Tao Z., Huang X., Nan L., Yu K. and Wang Z. (2009) Chemical weathering and CO₂ consumption in the Xijiang River basin, South China. *Geomorphology* **106**, 324–332.
- García-Ruiz J. M. and Lana-Renault N. (2011) Hydrological and erosive consequences of farmland abandonment in Europe, with special reference to the Mediterranean region – A review. *Agric Ecosyst Environ* **140**, 317–338.
- García-Ruiz J. M., López-Moreno J. I., Vicente-Serrano S. M., Lasanta-Martínez T. and Beguería S. (2011) Mediterranean water resources in a global change scenario. *Earth-Science Rev* **105**, 121–139.
- Garrels R. . and Perry E. . (1974) Cycling of carbon, sulfur, and oxygen through geologic time. In *The Sea* (ed. E. Goldberg). Wiley. pp. 303–336.
- Garrels R. M. and MacKenzie F. T. (1972) A quantitative model for the sedimentary rock cycle. *Mar Chem* **1**, 27–41.
- Génot J.-C. and Schnitzler A. (2012) *La France des friches. De la ruralité à la féralité.*, Éditions Quæ, Versailles.
- Gerber P. J., Steinfeld H., Henderson B., Mottet A., Opio C., Dijkman J., Falcucci A. and Tempio G. (2013) *Tackling climate change through livestock – A global assessment of emissions and mitigation opportunities.*, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome.
- Gibbs R. J. (1972) Water chemistry of the Amazon River. *Geochim Cosmochim Acta* **36**, 1061–1066.
- Girard M.-C. and Girard C.-M. (2010) *Traitement des données de télédétection. Environnement et ressources naturelles.* Second edi., Technique et ingénierie, Dunod.
- Gislason P. O., Benediktsson J. A. and Sveinsson J. R. (2006) Random forests for land cover classification. *Pattern Recognit Lett* **27**, 294–300.
- Gíslason S. D. S. R., Arnórsson S. and Ármannsson H. (1996) Chemical weathering of basalt in Southwest Iceland: Effects of runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover. *Am J Sci* **296**, 837–907.
- Gislason S. R., Oelkers E. H., Eiriksdottir E. S., Kardjilov M. I., Gísladottir G., Sigfusson B., Snorrason A., Elefsen S., Hardardottir J., Torssander P. and Oskarsson N. (2009) Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth Planet Sci Lett* **277**, 213–222.
- Godsey S. E., Kirchner J. W. and Clow D. W. (2009) Concentration–discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. *Hydrol Process* **23**, 1844–1864.
- Gombert P. (2002) Role of karstic dissolution in global carbon cycle. *Glob Planet Change* **33**, 177–184.
- Goudie A. S. and Viles H. A. (2012) Weathering and the global carbon cycle: Geomorphological perspectives. *Earth-Science Rev* **113**, 59–71.
- Grandjouan O., Hidalgo L., Apaéstegui J., Baby P., Cochonneau G., Condori E., Espinoza J. C., Fraizy P., Huaman D., Jourde H., Mazzilli N., Morera S., Peña F., Renou F., X. R., Santini W., Sifeddine A. and L. G. J. (2017) Las resurgencias del Alto Mayo (San Martín, Perú): estudio hidrológico sobre un karst tropical andino-amazónico. *Soc Geológica del Perú* **8**, 083–096.
- Greenblatt J. B. and Sarmiento J. L. (2004) Variability and climate feedback mechanisms in ocean

- uptake of CO₂. In *The Global Carbon Cycle*, C. (eds. B. Field and M. R. Raupach). Island Press. pp. 257–278.
- Grinand C., Rakotomalala F., Gond V., Vaudry R., Bernoux M. and Vieilledent G. (2013) Estimating deforestation in tropical humid and dry forests in Madagascar from 2000 to 2010 using multi-date Landsat satellite images and the random forests classifier. *Remote Sens Environ* **139**, 68–80.
- Grusson Y. (2016) Modelisation de l'évolution hydroclimatique des flux et stocks d'eau verte et d'eau bleue du bassin versant de la Garonne. Thèse de doctorat Université de Laval, Québec, Canada.
- Gschwandtner G., Gschwandtner K., Eldridge K., Mann C. and Mobley D. (1986) Historic emissions of sulfur and nitrogen oxides in the united states from 1900 to 1980. *J Air Pollut Control Assoc* **36**, 139–149.
- Guerschman J. P., Paruelo J. M., Di Bella C., Giallorenzi M. C. and Pacin F. (2003) Land cover classification in the Argentine Pampas using multi-temporal Landsat TM data. *Int J Remote Sens* **24**, 3381–3402.
- Guo J. and Zhou C. (2007) Greenhouse gas emissions and mitigation measures in Chinese agroecosystems. *Agric For Meteorol* **142**, 270–277.
- Guyot J. L., Filho L. M. and Auler A. (1997) Régime hydrologique et flux de matières dissoutes du karst de Sao Domingos, Goiás, Brésil. , 271–274.
- Guyot J. L. and Wasson J. G. (1994) Regional pattern of riverine dissolved organic carbon in the Amazon drainage basin of Bolivia. *Limnol Oceanogr* **39**, 452–458.
- Haddeland I., Heinke J., Biemans H., Eisner S., Flörke M., Hanasaki N., Konzmann M., Ludwig F., Masaki Y., Schewe J., Stacke T., Tessler Z. D., Wada Y. and Wisser D. (2014) Global water resources affected by human interventions and climate change. *Proc Natl Acad Sci U S A* **111**, 3251–3256.
- Hagedorn B. and Cartwright I. (2009) Climatic and lithologic controls on the temporal and spatial variability of CO₂ consumption via chemical weathering: An example from the Australian Victorian Alps. *Chem Geol* **260**, 234–253.
- Hamilton N. (2018) ggtern: An Extension to 'ggplot2', for the Creation of Ternary Diagrams. R Package Version 2.2.2. Available at: <https://cran.r-project.org/package=ggtern>.
- Hartmann J. (2009) Bicarbonate-fluxes and CO₂-consumption by chemical weathering on the Japanese Archipelago — Application of a multi-lithological model framework. *Chem Geol* **265**, 237–271.
- Hartmann J., Jansen N., Dürr H. H., Kempe S. and Köhler P. (2009) Global CO₂-consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Glob Planet Change* **69**, 185–194.
- Heathwaite A. L. (2010) Multiple stressors on water availability at global to catchment scales: Understanding human impact on nutrient cycles to protect water quality and water availability in the long term. *Freshw Biol* **55**, 241–257.
- Heimann M. (1997) A review of the contemporary global carbon cycle and as seen a century ago by Arrhenius and Högbohm. *Ambio* **26**, 17–24.
- Hem J. D. (1986) *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. Third Edit.,

- U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 2254.
- Hercod D. J., Brady P. V. and Gregory R. T. (1998) Catchment-scale coupling between pyrite oxidation and calcite weathering. *Chem Geol* **151**, 259–276.
- Herrault P.-A. (2015) Extraction de fragments forestiers et caractérisation de leurs évolutions spatio-temporelles pour évaluer l'effet de l'histoire sur la biodiversité: une approche multi-sources. Université Toulouse le Mirail - Toulouse II, Toulouse, France.
- Hinsinger P., Fernandes Barros O. N., Benedetti M. F., Noack Y. and Callot G. (2001) Plant-induced weathering of a basaltic rock: Experimental evidence. *Geochim Cosmochim Acta* **65**, 137–152.
- Hlásny T., Kočický D., Mareta M., Sitková Z., Barka I., Konôpka M. and Hlavatá H. (2015) Effect of deforestation on watershed water balance: Hydrological modelling-based approach. *For J* **61**, 89–100.
- Holmer M. and Storkholm P. (2001) Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: A review. *Freshw Biol* **46**, 431–451.
- Hooke R. L. B., Martín-Duque J. F. and Pedraza J. (2012) Land transformation by humans: A review. *GSA Today* **22**, 4–10.
- Houet T., Vacquié L., Vidal F. and Galop D. (2012) Caractérisation de la fermeture des paysages dans les Pyrénées depuis les années 1940. Application sur le Haut-Videssos. *Sud-Ouest Eur Press Univ du Mirail*, 41–56.
- Hounslow A. W. (1995) *Water Quality Data: Analysis and interpretation.*, CRC Press.
- Huang X., Fang N. F., Zhu T. X., Wang L., Shi Z. H. and Hua L. (2018) Hydrological response of a large-scale mountainous watershed to rainstorm spatial patterns and reforestation in subtropical China. *Sci Total Environ* **645**, 1083–1093.
- Huang X., Zhang L. and Li P. (2007) Classification and Extraction of Spatial Features in Urban Areas Using High-Resolution Multispectral Imagery. *IEEE Geosci Remote Sens Lett* **4**, 260–264.
- Huh Y., Tsoi M. Y., Zaitsev A. and Edmond J. M. (1998) The fluvial geochemistry of the rivers of eastern Siberia: I. Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton. *Geochim Cosmochim Acta* **62**, 1657–1676.
- Idir S. (1998) Etude géochimique des crues du bassin versant du strengbach (vosges) : origine des écoulements et contribution aux flux d'éléments majeurs dissous exportés. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.
- Idir S., Probst A., Viville D. and Probst J. L. (1999) Contribution des surfaces saturées et des versants aux flux d'eau et d'éléments exportés en période de crue: Tracage à l'aide du carbone organique dissous et de la silice. Cas du petit bassin versant du Strengbach (Vosges, France). *Comptes Rendus l'Academie Sci - Ser Ila Sci la Terre des Planetes* **328**, 89–96.
- Ignatovaa N. and Dambrineb É. (2000) Canopy uptake of N deposition in spruce (*Picea abies* L. Karst) stands. *Ann For Sci* **57**, 113–120.
- IPCC (2014) *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* eds. Core Writing

Team, R. K. Pachauri, and L. A. Meyer, IPCC, Geneva, Switzerland.

- Izquierdo R., Avila A. and Alarcón M. (2012) Trajectory statistical analysis of atmospheric transport patterns and trends in precipitation chemistry of a rural site in NE Spain in 1984–2009. *Atmos Environ* **61**, 400–408.
- Jacobson A. D., Blum J. D., Chamberlain C. P., Craw D. and Koons P. O. (2003) Climatic and tectonic controls on chemical weathering in the New Zealand Southern Alps. *Geochim Cosmochim Acta* **67**, 29–46.
- Jacobson A. D., Blum J. D. and Walter L. M. (2002) Reconciling the elemental and Sr isotope composition of Himalayan weathering fluxes: insights from the carbonate geochemistry of stream waters. *Geochim Cosmochim Acta* **66**, 3417–3429.
- Jalal W., Pinel-Alloul B. and Méthot G. (2005) Mid-term study of the ecological impacts of forest fires and timber harvesting on zooplankton communities in lakes of the boreal ecozone. *J Water Sci* **18**, 221–248.
- Jeannin P.-Y., Hessenauer M., Malard A. and Chapuis V. (2016) Impact of global change on karst groundwater mineralization in the Jura Mountains. *Sci Total Environ* **541**, 1208–1221.
- Jiang H., Liu W., Xu Z., Zhou X., Zheng Z., Zhao T., Zhou L., Zhang X., Xu Y. and Liu T. (2018) Chemical weathering of small catchments on the Southeastern Tibetan Plateau I: Water sources, solute sources and weathering rates. *Chem Geol* **500**, 159–174.
- Jiang Y. (2012) Sources of sulfur in the Nandong underground river system, southwest China: A chemical and isotopic reconnaissance. *Appl Geochemistry* **27**, 1463–1470.
- Jódar J., Herms I., Lambán L. J., Martos-Rosillo S., Herrera-Lameli C., Urrutia J., Soler A. and Custodio E. (2021) Isotopic content in high mountain karst aquifers as a proxy for climate change impact in Mediterranean zones: The Port del Comte karst aquifer (SE Pyrenees, Catalonia, Spain). *Sci Total Environ*, 148036.
- Johannet A. (2008) Modélisation d'un système karstique par réseaux de neurones simulation des débits du karst du Baget.
- Johannet A., Vayssade B. and Bertin D. (2008) Neural Networks: From Black Box towards Transparent Box - Application to Evapotranspiration Modelling. *Int J Comput Intell* **4**, 163–170.
- Joly D., Brossard T., Cardot H., Cavailles J., Hilal M. and Wavresky P. (2010) Les types de climats en France, une construction spatiale. *Cybergeog Eur J Geogr*.
- Jones P. D., New M., Parker D. E., Martin S. and Rigor I. G. (1999) Surface air temperature and its changes over the past 150 years. *Rev Geophys* **37**, 173–199.
- Jourde H., Massei N., Mazzilli N., Binet S., Batiot-Guilhe C., Labat D., Steinmann M., Bailly-Comte V., Seidel J. L., Arfib B., Charlier J. B., Guinot V., Jardani A., Fournier M., Aliouache M., Babic M., Bertrand C., Brunet P., Boyer J. F., Bricquet J. P., Camboulive T., Carrière S. D., Celle-Jeanton H., Chalikakis K., Chen N., Cholet C., Clauzon V., Dal Soglio L., Danquigny C., Défargue C., Denimal S., Emblanch C., Hernandez F., Gillon M., Gutierrez A., Hidalgo Sanchez L., Hery M., Houillon N., Johannet A., Jouves J., Jozja N., Ladouche B., Leonardi V., Lorette G., Loup C., Marchand P., de Montety V., Muller R., Ollivier C., Sivelle V., Lastennet R., Lecoq N., Maréchal J. C., Perotin L., Perrin J., Petre M. A., Peyraube N., Pistre S., Plagnes V., Probst A., Probst J.-L., Simler R., Stefani

- V., Valdes-Lao D., Viseur S. and Wang X. (2018) SNO KARST: A french network of observatories for the multidisciplinary study of critical zone processes in karst watersheds and aquifers. *Vadose Zo J* **17**.
- Kaiser H. F. (1958) The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika* **23**, 187–200.
- Karim A. and Veizer J. (2000) Weathering processes in the Indus River Basin: Implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes. *Chem Geol* **170**, 153–177.
- Keeling C. D. and Whorf T. P. (2004) Atmospheric CO₂ concentrations derived from flask air samples at sites in the SIO network. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.*
- Keeling R. F. and Peng T. (1995) Transport of heat, CO₂ and O₂ by the Atlantic's thermohaline circulation. *Phil Trans R Soc Lond B* **348**, 133–142.
- Keene W. C., Pszeny A. A. P., Galloway J. N. and Hawley M. E. (1986) Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *J Geophys Res Atmos* **91**, 6647–6658.
- Khadka M. B., Martin J. B. and Jin J. (2014) Transport of dissolved carbon and CO₂ degassing from a river system in a mixed silicate and carbonate catchment. *J Hydrol* **513**, 391–402.
- Klimchouk A. B. (2004) Towards defining, delimiting and classifying epikarst: Its origin, processes and variants of geomorphic evolution. *Speleogenes Evol Karst Aquifers* **2**, 1–13.
- Kohler A. (1980) The WMO BAPMoN. *Spec Environ Rep* **14**, 207–215.
- Kundzewicz Z. W., Pin'skwar I. and Brakenridge G. R. (2018) Changes in river flood hazard in Europe: A review. *Hydrol Res* **49**, 294–302.
- Labat D., Ababou R. and Mangin A. (2000a) Rainfall–runoff relations for karstic springs. Part I: convolution and spectral analyses. *J Hydrol* **238**, 123–148.
- Labat D., Ababou R. and Mangin A. (2000b) Rainfall–runoff relations for karstic springs. Part II: continuous wavelet and discrete orthogonal multiresolution analyses. *J Hydrol* **238**, 149–178.
- Labat D., Godd ris Y., Probst J.-L. and Guyot J. L. (2004) Evidence for global runoff increase related to climate warming. *Adv Water Resour* **27**, 631–642.
- Labat D. and Mangin A. (2015) Transfer function approach for artificial tracer test interpretation in karstic systems. *J Hydrol* **529**, 866–871.
- Labat D., Masbou J., Beaulieu E. and Mangin A. (2011) Scaling behavior of the fluctuations in stream flow at the outlet of karstic watersheds, France. *J Hydrol* **410**, 162–168.
- Ladouche B., Probst A., Viville D., Idir S., Baqu  D., Loubet M., Probst J.-L. and Bariac T. (2001) Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *J Hydrol* **242**, 255–274.
- Laffitte P. (1972) *Trait  d'informatique géologique*. 624 p.

- Lal R. (2004a) Agricultural activities and the global carbon cycle. *Nutr Cycl Agroecosystems* **70**, 103–116.
- Lal R. (2004b) Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma* **123**, 1–22.
- Langner J. and Rodhe H. (1991) A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle. *J Atmos Chem* **13**, 225–263.
- Latour B. (2018) *Down to Earth: Politics in the New Climatic Regime*.
- Laudon H. and Slaymaker O. (1997) Hydrograph separation using stable isotopes, silica and electrical conductivity: An alpine example. *J Hydrol* **201**, 82–101.
- Lawler D. M., Petts G. E., Foster I. D. L. and Harper S. (2006) Turbidity dynamics during spring storm events in an urban headwater river system: The Upper Tame, West Midlands, UK. *Sci Total Environ* **360**, 109–126.
- Lechuga-Crespo J. L., Sánchez-Pérez J. M., Sauvage S., Hartmann J., Amiotte Suchet P., Probst J. L. and Ruiz-Romera E. (2020) A model for evaluating continental chemical weathering from riverine transports of dissolved major elements at a global scale. *Glob Planet Change* **192**, 103226.
- Legendre P. and Legendre L. (2012) *Numerical Ecology*. 3rd Editio., Elsevier.
- Lehmann C. M. B., Bowersox V. C., Larson R. S. and Larson S. M. (2007) Monitoring long-term trends in sulfate and ammonium in US precipitation: Results from the national atmospheric deposition program/national trends network. *Water, Air, Soil Pollut Focus* **7**, 59–66.
- Lenton T. M. and Britton C. (2006) Enhanced carbonate and silicate weathering accelerates recovery from fossil fuel CO₂ perturbations. *Global Biogeochem Cycles* **20**, 1–12.
- Lerman A. and Mackenzie F. T. (2005) CO₂ Air-Sea exchange due to calcium carbonate and organic matter storage, and its implications for the global carbon cycle. *Aquat Geochemistry* **11**, 345–390.
- Lerman A. and Wu L. (2008) Kinetics of global geochemical cycles. *Kinet Water-Rock Interact*, 655–736.
- Lerman A., Wu L. and Mackenzie F. T. (2007) CO₂ and H₂SO₄ consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance. *Mar Chem* **106**, 326–350.
- Lepinas F., Ludwig W. and Heussner S. (2010) Impact of recent climate change on the hydrology of coastal mediterranean rivers in Southern France. *Clim Change* **99**, 425–456.
- Lewis S. L., Brando P. M., Phillips O. L., Van Der Heijden G. M. F. and Nepstad D. (2011) The 2010 Amazon drought. *Science* **331**, 554.
- Li S.-L., Liu C.-Q., Li J., Lang Y.-C., Ding H. and Li L. (2010) Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints. *Chem Geol* **277**, 301–309.
- Li S. L., Calmels D., Han G., Gaillardet J. and Liu C. Q. (2008) Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: Examples from Southwest China. *Earth Planet Sci Lett* **270**, 189–199.
- Lim C., Jang J., Lee I., Kim G., Lee S.-M., Kim Y., Kim H. and Kaufman A. J. (2014) Sulfur isotope and

- chemical compositions of the wet precipitation in two major urban areas, Seoul and Busan, Korea. *J Asian Earth Sci* **79**, 415–425.
- Lindberg S. E. and Garten C. T. (1988) Sources of sulphur in forest canopy throughfall. *Nature* **336**, 148–151.
- Liu B., Liu C. Q., Zhang G., Zhao Z. Q., Li S. L., Hu J., Ding H., Lang Y. C. and Li X. D. (2013) Chemical weathering under mid- to cool temperate and monsoon-controlled climate: A study on water geochemistry of the Songhuajiang River system, northeast China. *Appl Geochemistry* **31**, 265–278.
- Liu J. and Han G. (2020a) Controlling factors of riverine CO₂ partial pressure and CO₂ outgassing in a large karst river under base flow condition. *J Hydrol*, 125638.
- Liu J. and Han G. (2020b) Effects of chemical weathering and CO₂ outgassing on $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ signals in a karst watershed. *J Hydrol* **589**, 125192.
- Liu J. and Han G. (2020c) Major ions and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in Jiulongjiang River water: Investigating the relationships between natural chemical weathering and human perturbations. *Sci Total Environ* **724**, 138208.
- Liu J. and Han G. (2021) Tracing riverine sulfate source in an agricultural watershed : Constraints from stable isotopes. *Environ Pollut* **288**, 117740.
- Liu J., Zhong J., Chen S., Xu S. and Li S. L. (2021) Hydrological and biogeochemical controls on temporal variations of dissolved carbon and solutes in a karst river , South China. *Environ Sci Eur* **33**.
- Liu Y., Wan K. yuan, Tao Y., Li Z. guo, Zhang G. shi, Li S. lai and Chen F. (2013) Carbon Dioxide Flux from Rice Paddy Soils in Central China: Effects of Intermittent Flooding and Draining Cycles. *PLoS One* **8**.
- Liu Z., Dreybrodt W. and Liu H. (2011) Atmospheric CO₂ sink: Silicate weathering or carbonate weathering? *Appl Geochemistry* **26**, S292–S294.
- Liu Z., Macpherson G. L., Groves C., Martin J. B., Yuan D. and Zeng S. (2018) Large and active CO₂ uptake by coupled carbonate weathering. *Earth-Science Rev* **182**, 42–49.
- Liu Z. and Zhao J. (2000) Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environ Geol* **39**, 1053–1058.
- Livingstone D. A. (1963) *Chemical composition of rivers and lakes*.
- Lloyd C. E. M., Freer J. E., Johnes P. J. and Collins A. L. (2016a) Technical Note: Testing an improved index for analysing storm discharge-concentration hysteresis. *Hydrol Earth Syst Sci* **20**, 625–632.
- Lloyd C. E. M., Freer J. E., Johnes P. J. and Collins A. L. (2016b) Using hysteresis analysis of high-resolution water quality monitoring data, including uncertainty, to infer controls on nutrient and sediment transfer in catchments. *Sci Total Environ* **543**, 388–404.
- Loka Bharathi P. A. (2008) Sulfur Cycle. *Enycl Ecol Five-Volume Set*, 3424–3431.
- López-Moreno J. I., Vicente-Serrano S. M., Moran-Tejeda E., Zabalza J., Lorenzo-Lacruz J. and García-Ruiz J. M. (2011) Impact of climate evolution and land use changes on water yield in the ebro

- basin. *Hydrol Earth Syst Sci* **15**, 311–322.
- López-Moreno J. I., Zabalza J., Vicente-Serrano S. M., Revuelto J., Gilaberte M., Azorin-Molina C., Morán-Tejeda E., García-Ruiz J. M. and Tague C. (2014) Impact of climate and land use change on water availability and reservoir management: Scenarios in the Upper Aragón River, Spanish Pyrenees. *Sci Total Environ* **493**, 1222–1231.
- Loubet B., Milford C., Hensen A., Daemmgen U., Erisman J. W., Cellier P. and Sutton M. A. (2009) Advection of NH₃ over a pasture field and its effect on gradient flux measurements. *Biogeosciences* **6**, 1295–1310.
- Lucas Y. (2001) The Role of Plants in Controlling Rates and Products of Weathering: Importance of Biological Pumping. *Annu Rev Earth Planet Sci* **29**, 135–163.
- Ludwig W. and Probst J.-L. (1996) Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochem Cycles* **10**, 23–41.
- Ludwig W. and Probst J. L. (1998) River sediment discharge to the oceans: Present-day controls and global budgets. *Am J Sci* **298**, 265–295.
- Luterbacher J., Dietrich D., Xoplaki E., Grosjean M. and Wanner H. (2004) European Seasonal and Annual Temperature Variability, Trends, and Extremes since 1500. *Science* **303**, 1499–1503.
- Mackenzie F. T., Kump L. R., Kovacs J. A., Shoner S. C. and Ellison J. J. (1995) Reverse Weathering, Clay Mineral Formation, and Oceanic Element Cycles Metal-Carbon Bonds in Nature. *Science* **270**, 586.
- Maher K. and Chamberlain C. P. (2014) Hydrologic regulation of chemical weathering and the geologic. *Science* **343**, 1502–1504.
- Maier R. M. (2015) *Biogeochemical Cycling*., Elsevier Inc.
- Maillet E. (1905) *Essais d'Hydraulique souterraine et fluviale*. ed. A. Herman, Paris.
- Manahan S. E. (1994) *Environmental chemistry*. 6th ed., Lewis Publishers, Boca Raton, USA.
- Mangin A. (1975) Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques: Première partie : Généralités sur le karst et les lois d'écoulement utilisées (Ann. Spéléol., 1974, 29, 3, p.283-332) Deuxième partie : Concepts méthodologiques adoptés. Systèmes karstiques. Thèse de doctorat Université de Dijon, Dijon, France.
- Mangin A. (1984) Pour une meilleure connaissance des systèmes hydrologiques à partir des analyses corrélatrice et spectrale. *J Hydrol* **67**, 25–43.
- Mangin A., Padilla A. and Pulido-Bosch A. (1994) Relative Importance of Baseflow and Quickflow from Hydrographs of Karst Spring.
- Martínez-Santos M., Antigüedad I. and Ruiz-Romera E. (2014) Hydrochemical variability during flood events within a small forested catchment in Basque Country (Northern Spain). *Hydrol Process* **28**, 5367–5381.
- Martinez M. (2019) Spéciation et isotopie du soufre inorganique en milieu aqueux. Thèse de doctorat Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France.

- Matzner E. (1986) Deposition/Canopy-Interactions in Two Forest Ecosystems of Northwest Germany ed. H. W. Georgii. *Atmos Pollutants For Areas*.
- Mcdonnell J. J., Bonell M., Stewart M. K. and Pearce A. J. (1990) Deuterium Variations in Storm Rainfall: Implications for Stream Hydrograph Separation. *Water Resour Res* **26**, 455–458.
- Messerli B., Viviroli D. and Weingartner R. (2004) Mountains of the world: vulnerable water towers for the 21st century. *Ambio Spec No* **13**, 29–34.
- Meybeck M. (1986) Composition chimique des ruisseaux non pollués en France. Chemical composition of headwater streams in France. *Sci Géologiques* **39**, 3–77.
- Meybeck M. (1979) Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Rev GeolDyn Geogr Phys* **21**, 215–246.
- Meybeck M. (1987) Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Am J Sci* **287**, 401–428.
- Meybeck M. (2003) *Global Occurrence of Major Elements in Rivers*. ed. K. . T. HD Holland, Pergamon.
- Milliman J. D. and Syvitski J. P. M. (1992) Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers. *J Geol* **100**, 525–544.
- Millot R., Gaillardet J., Dupré B. and Allégre C. J. (2003) Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochim Cosmochim Acta* **67**, 1305–1329.
- Miotke F. D. (1968) Karstmorphologische Studien in der glazialüberformten Hohenstufe der Picos de Europa, Nordspanien. *Jahrb der Geogr Ges Hann*, 1–161.
- Miranda E., Mutiara A. B., Ernastuti and Wibowo W. C. (2018) Classification of Land Cover from Sentinel-2 Imagery Using Supervised Classification Technique (Preliminary Study). In *2018 International Conference on Information Management and Technology (ICIMTech)* pp. 69–74.
- Mirtl M., T. Borer E., Djukic I., Forsius M., Haubold H., Hugo W., Jourdan J., Lindenmayer D., McDowell W. H., Muraoka H., Orenstein D. E., Pauw J. C., Peterseil J., Shibata H., Wohner C., Yu X. and Haase P. (2018) Genesis, goals and achievements of Long-Term Ecological Research at the global scale: A critical review of ILTER and future directions. *Sci Total Environ* **626**, 1439–1462.
- Mohan J. E., Clark J. S. and Schlesinger W. H. (2007) Long-term CO₂ enrichment of a forest ecosystem: Implications for forest regeneration and succession. *Ecol Appl* **17**, 1198–1212.
- Moisselin J.-M., Schneider M., CAanellas C. and Mestre O. (2002) Les changements climatiques en France au XX^{ème} siècle. Etude des longues séries homogénéisées de données de température et de précipitations. *La Météorologie* **38**, 45–56.
- Mokadem N., Hamed Y., Hfaïd M. and Dhia H. Ben (2015) Hydrogeochemical and isotope evidence of groundwater evolution in El Guettar Oasis area, Southwest Tunisia. *Carbonates and Evaporites* **30**, 417–437.
- Monks P. S., Granier C., Fuzzi S., Stohl A., Williams M. L., Akimoto H., Amann M., Baklanov A., Baltensperger U., Bey I., Blake N., Blake R. S., Carslaw K., Cooper O. R., Dentener F., Fowler D., Fragkou E., Frost G. J., Generoso S., Ginoux P., Grewe V., Guenther A., Hansson H. C., Henne S., Hjorth J., Hofzumahaus A., Huntrieser H., Isaksen I. S. A., Jenkin M. E., Kaiser J., Kanakidou M.,

- Klimont Z., Kulmala M., Laj P., Lawrence M. G., Lee J. D., Liousse C., Maione M., McFiggans G., Metzger A., Mieville A., Moussiopoulos N., Orlando J. J., O'Dowd C. D., Palmer P. I., Parrish D. D., Petzold A., Platt U., Pöschl U., Prévôt A. S. H., Reeves C. E., Reimann S., Rudich Y., Sellegri K., Steinbrecher R., Simpson D., ten Brink H., Theloke J., van der Werf G. R., Vautard R., Vestreng V., Vlachokostas C. and von Glasow R. (2009) Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmos Environ* **43**, 5268–5350.
- Moon S., Huh Y., Qin J. and van Pho N. (2007) Chemical weathering in the Hong (Red) River basin: Rates of silicate weathering and their controlling factors. *Geochim Cosmochim Acta* **71**, 1411–1430.
- Moquet J. S., Crave A., Viers J., Seyler P., Armijos E., Bourrel L., Chavarri E., Lagane C., Laraque A., Sven W., Casimiro L., Pombosa R., Noriega L., Vera A. and Guyot J. L. (2011) Chemical weathering and atmospheric / soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chem Geol* **287**, 1–26.
- Moquet J. S., Guyot J. L., Crave A., Viers J., Filizola N., Martinez J. M., Oliveira T. C., Sánchez L. S. H., Lagane C., Casimiro W. S. L., Noriega L. and Pombosa R. (2016) Amazon River dissolved load: temporal dynamics and annual budget from the Andes to the ocean. *Environ Sci Pollut Res* **23**, 11405–11429.
- Mora A., Baquero J. C., Alfonso J. A., Pisapia D. and Balza L. (2010) The Apure River: Geochemistry of major and selected trace elements in an Orinoco River tributary coming from the Andes, Venezuela. *Hydrol Process* **24**, 3798–3810.
- Morán-Tejeda E., Ceballos-Barbancho A. and Llorente-Pinto J. M. (2010) Hydrological response of Mediterranean headwaters to climate oscillations and land-cover changes: The mountains of Duero River basin (Central Spain). *Glob Planet Change* **72**, 39–49.
- Morse J. W. and Arvidson R. S. (2002) The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Rev* **58**, 51–84.
- Mortatti J. and Probst J.-L. (2003) Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: Seasonal and spatial variations. *Chem Geol* **197**, 177–196.
- Moulton K. L., West J. and Berner R. A. (2000) Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. *Am J Sci* **300**, 539–570.
- Moussu F. (2011) Prise en compte du fonctionnement hydrodynamique dans la modélisation pluie débit des systèmes karstiques. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Müller F., Baessler C., Schubert H. and Klotz S. eds. (2010) *Long-Term Ecological Research. Between Theory and Application.*, Springer: Dordrecht, The Netherlands.
- Musolff A., Schmidt C., Selle B. and Fleckenstein J. H. (2015) Catchment controls on solute export. *Adv Water Resour* **86**, 133–146.
- Musy A. and Soutter M. (1991) *Physique du sol.*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- Nannoni A., Vigna B., Fiorucci A., Antonellini M. and De Waele J. (2020) Effects of an extreme flood event on an alpine karst system. *J Hydrol* **590**, 125493.
- Neftel A., Moor E., Oeschger H. and Stauffer B. (1985) Evidence from polar ice cores for the increase in

- atmospheric CO₂ in the past two centuries. *Nature* **315**, 45–47.
- Négrel P., Allègre C. J., Dupré B. and Lewin E. (1993) Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river: The Congo Basin case. *Earth Planet Sci Lett* **120**, 59–76.
- Negro S. (2017) Rôle des écosystèmes forestiers dans le transfert des HAP de l'atmosphère aux sols : étude des placettes du réseau RENECOFOR. Thèse de doctorat Université Grenoble Alpes, Grenoble, France.
- Nicholson R. V, Gillham R. W. and Reardon E. J. (1988) Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochim Cosmochim Acta* **52**, 1077–1085.
- Oki T. and Kanae S. (2006) Global hydrological cycles and world water resources. *Science* **313**, 1068–1072.
- Oliva P., Viers J., Dupré B., Fortuné J. P., Martin F., Braun J. J., Henri D. and Robain N. (1999) The Effect of Organic Matter on Chemical Weathering: Study of a Small Tropical Watershed: Nsimi-Zoétéélé Site, Cameroon. *Geochim Cosmochim Acta* **63**, 4013–4035.
- Padilla A. and Pulido-Bosch A. (1995) Study of hydrographs of karstic aquifers by means of correlation and cross-spectral analysis. *J Hydrol* **168**, 73–89.
- Parker D. E., Jones P. D., Folland C. K. and Bevan A. (1994) Interdecadal changes of surface temperature since the late nineteenth century. *J Geophys Res* **99**.
- Parkhurst D. L. and Appelo C. A. J. (1999) *User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations.*, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- Parr T. W., Ferretti M., Simpson I. C., Forsius M. and Kovács-Láng E. (2002) Towards A Long-Term Integrated Monitoring Programme In Europe: Network Design in Theory and Practice. *Environ Monit Assess* **78**, 253–290.
- Pascaud A., Sauvage S., Coddeville P., Nicolas M., Croisé L., Mezdour A. and Probst A. (2016a) Contrasted spatial and long-term trends in precipitation chemistry and deposition fluxes at rural stations in France. *Atmos Environ* **146**, 28–43.
- Pascaud A., Sauvage S., Pagé C., Roustant O., Probst A., Nicolas M., Croisé L., Mezdour A. and Coddeville P. (2016b) Composition chimique des dépôts atmosphériques à l'horizon 2020-2040. *La Météorologie* **8**, 56.
- Perrin A.-S. (2008) Rôle des fertilisants azotés dans l'érosion chimique des bassins versants carbonatés : Implication dans la consommation de CO₂ et la composition chimique des eaux de surface. Thèse de doctorat Université Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Perrin A. S., Probst A. and Probst J.-L. (2008) Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochim Cosmochim Acta* **72**, 3105–3123.
- Perrin J., Jeannin P. Y. and Zwahlen F. (2003) Epikarst storage in a karst aquifer: A conceptual model based on isotopic data, Milandre test site, Switzerland. *J Hydrol* **279**, 106–124.

- Petit J. R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N. I., Barnola J.-M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V. M., Legrand M., Lipenkov V. Y., Lorius C., Pépin L., Ritz C., Saltzman E. and Stievenard M. (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica The recent completion of drilling at Vostok station in East. *Nature* **399**, 429–436.
- Pettijohn F. J. (1957) *Sedimentary Rocks*. Second Ed. ed. H. and Brothers, New York.
- Peyraube N., Lastennet R., Denis A. and Malaurent P. (2013) Estimation of epikarst air PCO₂ using measurements of water $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, cave air PCO₂ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$. *Geochim Cosmochim Acta* **118**, 1–17.
- Piao S., Sitch S., Ciais P., Friedlingstein P., Peylin P., Wang X., Ahlström A., Anav A., Canadell J. G., Cong N., Huntingford C., Jung M., Levis S., Levy P. E., Li J., Lin X., Lomas M. R., Lu M., Luo Y., Ma Y., Myneni R. B., Poulter B., Sun Z., Wang T., Viovy N., Zaehle S. and Zeng N. (2013) Evaluation of terrestrial carbon cycle models for their response to climate variability and to CO₂ trends. *Glob Chang Biol* **19**, 2117–2132.
- Piao S., Zhang X., Chen A., Liu Q., Lian X., Wang X., Peng S. and Wu X. (2019) The impacts of climate extremes on the terrestrial carbon cycle: A review. *Sci China Earth Sci* **62**, 1551–1563.
- Pierret M. C., Viville D., Dambrine E., Cotel S. and Probst A. (2019) Twenty-five year record of chemicals in open field precipitation and throughfall from a medium-altitude forest catchment (Strengbach - NE France): An obvious response to atmospheric pollution trends. *Atmos Environ* **202**, 296–314.
- Pikuta E., Lysenko A., Suzina N., Osipov G., Kuznetsov B., Tourova T., Akimenko V. and Laurinavichius K. (2000) *Desulfotomaculum alkaliphilum* sp. nov., a new alkaliphilic, moderately thermophilic, sulfate-reducing bacterium. *Int J Syst Evol Microbiol* **50**, 25–33.
- Pinder G. F. and Jones J. F. (1969) Determination of the ground-water component of peak discharge from the chemistry of total runoff. *Water Resour Res* **5**, 438–445.
- Piper A. (1944) A graphic procedure in geochemical interpretation of water analyses. *Trans Am Geophys Union* **25**, 914–923.
- Plaisance H., Coddeville P., Guillermo R. and Roussel I. (1996a) Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France. *Sci Total Environ* **180**, 257–270.
- Plaisance H., Coddeville P., Roussel I. and Guillermo R. (1996b) A Qualitative Determination of the Source Locations of Precipitation Constituents in Morvan, France. *Environ Technol* **17**, 977–986.
- Plan L., Decker K., Faber R., Wagreich M. and Grasmann B. (2009) Karst morphology and groundwater vulnerability of high alpine karst plateaus. *Environ Geol* **58**, 285–297.
- Plummer L. and Busenberg E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochim Cosmochim* **46**, 1011–1040.
- Pointereau P. and Coulon F. (2009) Abandon et artificialisation des terres agricoles. *Le Courr l'environnement l'INRA* **57**, 109–120.
- Ponnou-Delaffon V. (2020) Fonctionnement de la Zone Critique en milieu agricole: cas du Bassin versant d'Auradé. Variations hydrochimiques spatio- temporelles et bilans d'érosion. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France.

- Ponnou-Delaffon V., Probst A., Payre-Suc V., Granouillac F., Ferrant S., Perrin A.-S. and Probst J.-L. (2020) Long and short-term trends of stream hydrochemistry and high frequency surveys as indicators of the influence of climate change, agricultural practices and internal processes (Aurade agricultural catchment, SW France). *Ecol Indic* **110**, 105894.
- Pope G. A. (2015) Chapter 4 - Regolith and Weathering (Rock Decay) in the Critical Zone. In (eds. J. R. Giardino and C. B. T.-D. in E. S. P. Houser). Elsevier. pp. 113–145.
- Porcal P., Dillon P. J. and Molot L. A. (2015) Temperature dependence of photodegradation of dissolved organic matter to dissolved inorganic carbon and particulate organic carbon. *PLoS One* **10**, 1–15.
- Probst A. and Ambroise B. (2019) Disturbance and resilience of a granitic critical zone submitted to acid atmospheric influence (the Ringelbach catchment, Vosges Mountains, France): Lessons from a hydrogeochemical survey in the nineties. *J Hydrol* **569**, 77–92.
- Probst A., Dambrine E., Viville D. and Fritz B. (1990) Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges Massif, France). *J Hydrol* **116**, 101–124.
- Probst A., Lelong F., Viville D., Durand P., Ambroise B. and Fritz B. (1995) Comparative Hydrochemical Behaviour and Element Budgets of the Aubure (Vosges Massif) and Mont-Lozère (Southern Massif Central) Norway Spruce Forested Catchments BT - Forest Decline and Atmospheric Deposition Effects in the French Mountains. In *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains* (eds. G. Landmann and M. Bonneau). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, New York. pp. 203–225.
- Probst A., Viville D., Fritz B., Ambroise B. and Dambrine E. (1992) Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition: The strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air, Soil Pollut* **62**, 337–347.
- Probst J.-L. (1992) Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années. *Sci Géologiques Mémoire*, **94**, 3–164.
- Probst J.-L. and Bazerbachi A. (1986) Transports en solution et en suspension par la Garonne supérieure. Solute and particulate transports by the upstream part of the Garonne river. *Sci Géologiques Bull* **39**, 79–98.
- Probst J.-L., Ludwig W. and Amiotte Suchet P. (1997) Global modeling of CO₂ uptake by continental erosion and of carbon river transport to the oceans. *Sci Géologiques Bull* **50**, 131–156.
- Probst J.-L., Mortatti J. and Tardy Y. (1994) Carbon river fluxes and weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basins. *Appl Geochemistry* **9**, 1–13.
- Probst J.-L. and Tardy Y. (1989) Global runoff fluctuations during the last 80 years in relation to world temperature change. *Am J Sci* **289**, 267–285.
- Probst J.-L. and Tardy Y. (1987) Long range streamflow and world continental runoff fluctuations since the beginning of this century. *J Hydrol* **94**, 289–311.
- Probst J. L. (1986) Dissolved and suspended matter transported by the girou river (France): Mechanical and chemical erosion rates in a calcareous molasse basin. *Hydrol Sci J* **31**, 61–79.
- Probst J. L. (1983) Hydrologie du bassin de la Garonne. Modèle de mélanges. Bilan de l'érosion.

- Exportation des phosphates et des nitrates. Thèse de doctorat, Université Toulouse III, Toulouse, France.
- Probst J. L. (1985) Nitrogen and phosphorus exportation in the Garonne Basin (France). *J Hydrol* **76**, 281–305.
- Probst J. and Tardy Y. (1985) Fluctuations hydroclimatiques du Bassin d'Aquitaine au cours des 70 dernières années. *Rev Géologie Dyn Géographie Phys* **26**, 59–76.
- Puig R., Àvila A. and Soler A. (2008) Sulphur isotopes as tracers of the influence of a coal-fired power plant on a Scots pine forest in Catalonia (NE Spain). *Atmos Environ* **42**, 733–745.
- Qin C., Ding H., Li S.-L., Yue F.-J., Wang Z.-J. and Zeng J. (2020a) Hydrogeochemical Dynamics and Response of Karst Catchment to Rainstorms in a Critical Zone Observatory (CZO), Southwest China. *Front Water* **2**, 1–12.
- Qin C., Li S.-L., Waldron S., Yue F.-J., Wang Z.-J., Zhong J., Ding H. and Liu C.-Q. (2020b) High-frequency monitoring reveals how hydrochemistry and dissolved carbon respond to rainstorms at a karstic critical zone, Southwestern China. *Sci Total Environ* **714**, 136833.
- Qin C., Li S. L., Yue F. J., Xu S. and Ding H. (2019) Spatiotemporal variations of dissolved inorganic carbon and controlling factors in a small karstic catchment, Southwestern China. *Earth Surf Process Landforms* **44**, 2423–2436.
- Le Quéré C., Raupach M. R., Canadell J. G., Marland G., Bopp L., Ciais P., Conway T. J., Doney S. C., Feely R. A., Foster P., Friedlingstein P., Gurney K., Houghton R. A., House J. I., Huntingford C., Levy P. E., Lomas M. R., Majkut J., Metzl N., Ometto J. P., Peters G. P., Prentice I. C., Randerson J. T., Running S. W., Sarmiento J. L., Schuster U., Sitch S., Takahashi T., Viovy N., van der Werf G. R. and Woodward F. I. (2009) Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. *Nat Geosci* **2**, 831–836.
- Rabbinge R. and van Diepen C. A. (2000) Changes in agriculture and land use in Europe. *Eur J Agron* **13**, 85–99.
- Rabus R., Hansen T. A. and Widdel F. (2013) Dissimilatory Sulfate- and Sulfur-Reducing Prokaryotes. In *The Prokaryotes: Prokaryotic Physiology and Biochemistry* (eds. E. Rosenberg, E. F. DeLong, S. Lory, E. Stackebrandt, and F. Thompson). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. pp. 309–404.
- Raich J. W. and Tufekcioglu A. (2000) Vegetation and soil respiration: Correlations and controls. *Biogeochemistry* **48**, 71–90.
- Rameau J.-C. (1999) Accrus, successions végétales et modèles de dynamique linéaire forestière. *Ingénieries-EAT*, 33–48.
- Rasse D. P., François L., Aubinet M., Kowalski A. S., Vande Walle I., Laitat E. and Gérard J.-C. (2001) Modelling short-term CO₂ fluxes and long-term tree growth in temperate forests with ASPECTS. *Ecol Modell* **141**, 35–52.
- Raymond P. A. . and Cole J. J. . (2003) Increase in the Export of Alkalinity from North America's Largest River. *Science* **301**, 88–91.
- Raymond P. A. and Oh N. H. (2007) An empirical study of climatic controls on riverine C export from three major U.S. watersheds. *Global Biogeochem Cycles* **21**, 1–9.

- Reynolds C. C., Escobedo F. J., Clerici N. and Zea-Camaño J. (2017) Does “greening” of neotropical cities considerably mitigate carbon dioxide emissions? The case of Medellín, Colombia. *Sustain* **9**.
- Richardson J. B. (2017) Critical Zone. In *Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences* (ed. W. M. White). Springer International Publishing, Cham. pp. 1–5.
- Richey J. E., Melack J. M., Aufdenkampe A. K., Ballester V. M. and Hess L. L. (2002) Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. *Nature* **416**, 617–620.
- Riley J. P. and Chester R. (1971) *Introduction to Marine Chemistry.*, Academic Press, New York.
- Robert C. (2016) Comprendre les changements d’utilisation des terres en France pour mieux estimer leurs impacts sur les émissions de gaz à effet de serre. De l’observation à la modélisation. Thèse de doctorat Université Paris Denis Diderot, Paris, France.
- Robertson D. M. and Roerish E. D. (1999) Influence of various water quality sampling strategies on load estimates for small streams. *Water Resour Res* **35**, 3747–3759.
- Robertson G. P., Paul E. A. and Harwood R. R. (2000) Greenhouse Gases in Intensive Agriculture : Contributions of Individual Gases to the Radiative Forcing of the Atmosphere. *Science* **289**, 1922–1926.
- Rockström J., Falkenmark M., Lannerstad M. and Karlberg L. (2012) The planetary water drama: Dual task of feeding humanity and curbing climate change. *Geophys Res Lett* **39**, 1–8.
- Rosset T., Gandois L., Le Roux G., Teisserenc R., Durantez Jimenez P., Camboulive T. and Binet S. (2019) Peatland Contribution to Stream Organic Carbon Exports From a Montane Watershed. *J Geophys Res Biogeosciences* **124**, 3448–3464.
- Rouch R. (1993) Effets d’un pompage à gros débit sur le peuplement des Crustacés d’un aquifère karstique. *Annls Limnol.* **29**, 15–29.
- Rouch R. (1982) Le système karstique du Baget. XIII. Comparaison de la dérive des harpacticides a l’entrée et à la sortie de l’aquifère. *Annls Limnol.* **18**.
- Roussiez V., Probst A. and Probst J. L. (2013) Significance of floods in metal dynamics and export in a small agricultural catchment. *J Hydrol* **499**, 71–81.
- Royer T. V. and David M. B. (2005) Export of dissolved organic carbon from agricultural streams in Illinois, USA. *Aquat Sci* **67**, 465–471.
- Sabine C. L., Feely R. A., Gruber N., Key R. M., Lee K., Bullister J. L., Wanninkhof R., Wong C. S., Wallace D. W. R., Tilbrook B., Millero F. J., Peng T. H., Kozyr A., Ono T. and Rios A. F. (2004a) The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science* **305**, 367–371.
- Sabine C. L., Heiman M., Artaxo P., Bakker D., Chen C. A., Field C., Gruber N., Le Quere C., Prinn R. G., Richey J., Lankao P., Sathaye J. and Valentini R. (2004b) Current Status and Past Trends of the Carbon Cycle. In *The Global Carbon Cycle: Integrating Humans, Climate, and the Natural World* (eds. C. Field and M. Raupach). Island Press, Washington DC. pp. 17–44.
- Sarmiento J. L. and Gruber N. (2002) Sinks for anthropogenic carbon. *Phys Today* **55**, 30.

- Sarmiento J. L. and Sundquist E. T. (1992) Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide. *Nature* **356**, 589–593.
- Sawadogo H., Zombre N., Bock L. and Lacroix D. (2008) Evolution de l'occupation du sol de Ziga dans le Yatenga (Burkina Faso) à partir de photographies aériennes. *Téledétection* **8**, 59–73.
- Schoeller H. (1962) *Les Eaux Souterraines. Hydrologie dynamique et chimique, Recherche, Exploitation et Évaluation des Ressources*. eds. Masson and Cie, Paris.
- Schoonen M. A. (2016) Sulfur cycle. In *Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series*. (ed. W. White). Springer. pp. 1–4.
- Schöpp W., Posch M., Mylona S. and Johansson M. (2003) Long-term development of acid deposition (1880–2030) in sensitive freshwater regions in Europe. *Hydrol Earth Syst Sci* **7**, 436–446.
- Semhi K. (1996) Erosion et transferts de matières sur le bassin versant de la Garonne. Influence de la sécheresse. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.
- Semhi K., Amiotte Suchet P., Clauer N. and Probst J.-L. (2000a) Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin. *Appl Geochemistry* **15**, 865–878.
- Semhi K., Clauer N. and Probst J. L. (2000b) Strontium isotope compositions of river waters as records of lithology-dependent mass transfers: The Garonne river and its tributaries (SW France). *Chem Geol* **168**, 173–193.
- Sharma P. and Rai S. C. (2004) Streamflow, sediment and carbon transport from a Himalayan watershed. *J Hydrol* **289**, 190–203.
- Sicard L. P. (2006) Caractérisation des retombées atmosphériques en France en zone rurale sous forme de précipitations, gaz et aérosols. Analyse des tendances spatio-temporelles et des séries chronologiques. Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Sicard P., Coddeville P., Sauvage S. and Galloo J.-C. (2007) Trends in Chemical Composition of Wet-only Precipitation at Rural French Monitoring Stations Over the 1990–2003 Period BT - Acid Rain - Deposition to Recovery. In (eds. P. Brimblecombe, H. Hara, D. Houle, and M. Novak). Springer Netherlands, Dordrecht. pp. 49–58.
- Sivelle V., Labat D., Mazzilli N., Massei N. and Jourde H. (2019) Dynamics of the flow exchanges between matrix and conduits in Karstified watersheds at multiple temporal scales. *Water (Switzerland)* **11**, 1–15.
- Spahni R., Chappellaz J., Stocker T. F., Louergue L., Hausammann G., Kawamura K., Flückiger J., Schwander J., Raynaud D., Masson-Delmotte V. and Jouzel J. (2005) Atmospheric Methane and Nitrous Oxide of the Late Pleistocene from Antarctic Ice Cores. *Science* **310**, 1317–1321.
- Spence J. and Telmer K. (2005) The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{CDIC}$, and $\delta_{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochim Cosmochim Acta* **69**, 5441–5458.
- Staelens J., Houle D., De Schrijver A., Neiryck J. and Verheyen K. (2008) Calculating dry deposition and canopy exchange with the canopy budget model: Review of assumptions and application to two deciduous forests. *Water Air Soil Pollut* **191**, 149–169.

- Stallard R. F. and Edmond J. M. (1983) Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *J Geophys Res Ocean* **88**, 9671–9688.
- Stallard R. F. and Edmond J. M. (1981) Geochemistry of the Amazon. 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *J Geophys Res* **86**, 9844–9858.
- Stallard R. F. and Edmond J. M. (1987) Geochemistry of the Amazon 3. Weathering chemistry and limits to dissolved inputs. *J Geophys Res* **92**, 8293–8302.
- Steinfeld H., Gerber P., Wassenaar T., Castel V., Rosales M. and De Haan C. (2006) *Livestock's long shadow. Environmental issues and options.*, FAO, Rome.
- Stets E. G., Kelly V. J. and Crawford C. G. (2014) Long-term trends in alkalinity in large rivers of the conterminous US in relation to acidification, agriculture, and hydrologic modification. *Sci Total Environ* **488–489**, 280–289.
- Stevenson F. J. (1962) Chemical state of the nitrogen in rocks. *Geochim Cosmochim Acta* **26**, 797–809.
- Stiff H. A. (1951) The Interpretation of Chemical Water Analysis by Means of Patterns. *J Pet Technol* **3**, 15–3.
- Stockwell W. R., Kuhns H., Etyemezian V., Green M. C., Chow J. C. and Watson J. G. (2003) The Treasure Valley secondary aerosol study II: Modeling of the formation of inorganic secondary aerosols and precursors for southwestern Idaho. *Atmos Environ* **37**, 525–534.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1970) *Aquatic chemistry.*, Wiley-Interscience, New York.
- Sun X., Mörth C. M., Humborg C. and Gustafsson B. (2017) Temporal and spatial variations of rock weathering and CO₂ consumption in the Baltic Sea catchment. *Chem Geol* **466**, 57–69.
- van der Swaluw E., Asman W. A. H., van Jaarsveld H. and Hoogerbrugge R. (2011) Wet deposition of ammonium, nitrate and sulfate in the Netherlands over the period 1992–2008. *Atmos Environ* **45**, 3819–3826.
- Sytiuk A., Cereghino R., Hamard S., Delarue F. F., Dorrepaal E., Kuttim M., Lamentowicz M., Pourrut B., Robroek B. J. M., Tuittila E.-S., Jasse V. E. J., Céréghino R., Hamard S., Delarue F. F., Dorrepaal E., Lamentowicz M., Pourrut B., Robroek B. J. M., Tuittila E.-S. and Jasse V. E. J. (2020) Morphological and biochemical responses of Sphagnum mosses to environmental changes. *bioRxiv*, 2020.10.29.360388.
- Szczypta C., Gascoin S., Houet T., Hagolle O., Dejoux J. F., Vigneau C. and Fanise P. (2015) Impact of climate and land cover changes on snow cover in a small Pyrenean catchment. *J Hydrol* **521**, 84–99.
- Tipper E. T., Bickle M. J., Galy A., West A. J., Pomiès C. and Chapman H. J. (2006) The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: Insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochim Cosmochim Acta* **70**, 2737–2754.
- Tockner K., Uehlinger U. and Robinson C. T. (2009) *Rivers of Europe*. Academic Press.
- Tormos T. (2010) Analyse à l'échelle régionale de l'impact de l'occupation du sol dans les corridors rivulaires sur l'état écologique des cours d'eau. Thèse de doctorat, AgroParisTech, Paris, France.

- Trček B. (2007) How can the epikarst zone influence the karst aquifer hydraulic behaviour? *Environ Geol* **51**, 761–765.
- Triplet J. P. and Roche G. (1986) *Météorologie générale*. Third Edit., Météo France, Trappes, France.
- Turchyn A. V., Tipper E. T., Galy A., Lo J. K. and Bickle M. J. (2013) Isotope evidence for secondary sulfide precipitation along the Marsyandi River, Nepal, Himalayas. *Earth Planet Sci Lett* **374**, 36–46.
- Ulloa-Cedamano F., Probst A., Dos-Santos V., Camboulive T., Granouillac F. and Probst J.-L. (2021a) Stream hydrochemical response to flood events in a multi-lithological karstic catchment from the Pyrenees Mountains (SW France). *Water* **13**, 1818.
- Ulloa-Cedamano F., Probst A., Moussa I. and Probst J. (2021b) Chemical weathering and CO₂ consumption in a multi-lithological karstic critical zone: long term hydrochemical trends and isotopic survey. *Chemical Geology* **2021**, 585, 120567.
- Ulloa-Cedamano F., Probst J. L., Binet S., Camboulive T., Payre-Suc V., Pautot C., Bakalowicz M., Beranger S. and Probst A. (2020) A forty-year karstic critical zone survey (baget catchment, pyrenees-france): Lithologic and hydroclimatic controls on seasonal and inter-annual variations of stream water chemical composition, pCO₂, and carbonate equilibrium. *Water* **12**, 1227.
- Ulrich B. (1983) Interaction of Forest Canopies with Atmospheric Constituents: So₂, Alkali and Earth Alkali Cations and Chloride. *Eff Accumul air Pollut For Ecosyst*, 33–45.
- Ulrich E., Lelong N., Lanier M. and Schneider A. (1998) Regional differences in the relation between monthly precipitation and bulk concentration in France (RENECOFOR). *Water Air Soil Pollut* **102**, 239–257.
- Vanderstraeten P., Lénelle Y., Meurrens A., Carati D., Brenig L., Delcloo A., Offer Z. Y. and Zaady E. (2008) Dust storm originate from Sahara covering Western Europe: A case study. *Atmos Environ* **42**, 5489–5493.
- Várhelyi G. (1985) Continental and global sulfur budgets-I. Anthropogenic SO₂ emission. *Atmos Environ* **19**, 1029–1040.
- Viers J., Oliva P., Dandurand J., Dupre B. and Gaillardet J. (2014) Chemical Weathering Rates, CO₂ Consumption, and Control Parameters Deduced from the Chemical Composition of Rivers. In *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Elsevier. pp. 175–194.
- Vincent J., Laurent B., Losno R., Nguyen E. B., Rouillet P. and Sauvage S. (2015) Variability of mineral dust deposition in the western Mediterranean basin and South-East of France. *Atmos Chem Phys Discuss* **15**, 34673.
- Volk T. (1987) Feedbacks between weathering and atmospheric CO₂ over the last 100 million years. *Am J Sci* **287**, 763–779.
- Voudouris K. S., Lambrakis N. J., Papatheothorou G. and Daskalaki P. (1997) An application of factor analysis for the study of the hydrogeological conditions in Plio-Pleistocene aquifers of NW Achaia (NW Peloponnesus, Greece). *Math Geol* **29**, 43–59.
- Vrech E., Probst A., Probst J. L., Ulloa-Cedamano F., Marais-Sicre C. and Maire É. (2020) Evolution de l'occupation du sol du bassin versant karstique du Baget (Pyrénées-Ariégeoises) de 1942 à 2019 :

- relation avec l'évolution de la physico-chimie des eaux de ruisseau. Master thesis, University Toulouse III, Toulouse, France.
- De Vries W. and Posch M. (2011) Modelling the impact of nitrogen deposition, climate change and nutrient limitations on tree carbon sequestration in Europe for the period 1900-2050. *Environ Pollut* **159**, 2289–2299.
- De Vries W., Reinds G. J. and Vel E. (2003) Intensive monitoring of forest ecosystems in Europe 2: Atmospheric deposition and its impacts on soil solution chemistry. *For Ecol Manage* **174**, 97–115.
- Walker J. C. G., Hays P. B. and Kasting J. F. (1981) A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of earth's surface temperature. *J Geophys Res* **86**, 9776–9782.
- Walling D. E. and Foster I. D. L. (1975) Variations in the natural chemical concentration of river water during flood flows, and the lag effect: Some further comments. *J Hydrol* **26**, 237–244.
- Walling D. E. and Webb B. W. (1996) Erosion and sediment yield: A global overview. *IAHS-AISH Publ* **236**, 3–19.
- Wang F. S., Wang Y., Zhang J., Xu H. and Wei X. (2007) Human impact on the historical change of CO₂ degassing flux in River Changjiang. *Geochem Trans* **8**, 1–10.
- Wang W. F., Li S. L., Zhong J., Maberly S. C., Li C., Wang F. S., Xiao H. Y. and Liu C. Q. (2020) Climatic and anthropogenic regulation of carbon transport and transformation in a karst river-reservoir system. *Sci Total Environ* **707**, 135628.
- Wang W., Li S. L., Zhong J., Li C., Yi Y., Chen S. and Ren Y. (2019) Understanding transport and transformation of dissolved inorganic carbon (DIC) in the reservoir system using $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and water chemistry. *J Hydrol* **574**, 193–201.
- Wang X., Piao S., Ciais P., Friedlingstein P., Myneni R. B., Cox P., Heimann M., Miller J., Peng S., Wang T., Yang H. and Chen A. (2014) A two-fold increase of carbon cycle sensitivity to tropical temperature variations. *Nature* **506**, 212–215.
- Watmough S. A., Whitfield C. J. and Fenn M. E. (2014) The importance of atmospheric base cation deposition for preventing soil acidification in the Athabasca Oil Sands Region of Canada. *Sci Total Environ* **493**, 1–11.
- West A. J. (2012) Thickness of the chemical weathering zone and implications for erosional and climatic drivers of weathering and for carbon-cycle feedbacks. *Geology* **40**, 811–814.
- West A. J., Galy A. and Bickle M. (2005) Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet Sci Lett* **235**, 211–228.
- White A. F. and Blum A. E. (1995) Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Water-rock Interact Proc Symp Vladivostok, 1995* **59**, 57–60.
- Worrall F., Davies H., Bhogal A., Lilly A., Evans M., Turner K., Burt T., Barraclough D., Smith P. and Merrington G. (2012) The flux of DOC from the UK - Predicting the role of soils, land use and net watershed losses. *J Hydrol* **448–449**, 149–160.
- Wright R. F., Lotse E. and Semb A. (1988) Reversibility of acidification shown by whole-catchment experiments. *Nature* **334**, 670–675.

- Yan J., Wang Y. P., Zhou G., Li S., Yu G. and Li K. (2011) Carbon uptake by karsts in the Houzhai Basin, southwest China. *J Geophys Res Biogeosciences* **116**.
- Yoon S. W., Chung S. W., Oh D. G. and Lee J. W. (2010) Monitoring of non-point source pollutants load from a mixed forest land use. *J Environ Sci* **22**, 801–805.
- Yue F. J., Waldron S., Li S. L., Wang Z. J., Zeng J., Xu S., Zhang Z. C. and Oliver D. M. (2019) Land use interacts with changes in catchment hydrology to generate chronic nitrate pollution in karst waters and strong seasonality in excess nitrate export. *Sci Total Environ* **696**, 134062.
- Zbieranowski A. L. and Aherne J. (2011) Long-term trends in atmospheric reactive nitrogen across Canada: 1988–2007. *Atmos Environ* **45**, 5853–5862.
- Zeebe R. and Wolf-Gladrow D. (2001) *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. First edit., Elsevier Oceanography Series (Elsevier Science B.V.), Amsterdam, The Netherlands.
- Zehnder A. J. B. and Zinder S. H. (1980) The Sulfur Cycle. In *The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles* (ed. O. Hutzinger). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. pp. 105–145.
- Zeng J., Han G. and Zhu J. M. (2019) Seasonal and spatial variation of Mo isotope compositions in headwater stream of Xijiang River draining the carbonate terrain, southwest China. *Water (Switzerland)* **11**.
- Zeng N., Yoon J. H., Marengo J. A., Subramaniam A., Nobre C. A., Mariotti A. and Neelin J. D. (2008) Causes and impacts of the 2005 Amazon drought. *Environ Res Lett* **3**.
- Zeng S., Liu Z., Goldscheider N., Frank S., Goepfert N., Kaufmann G., Zeng C., Zeng Q. and Sun H. (2021) Comparisons on the effects of temperature, runoff, and land-cover on carbonate weathering in different karst catchments: insights into the future global carbon cycle. *Hydrogeol J* **29**, 331–345.
- Zhang J., Huang W. W., Létolle R. and Jusserand C. (1995) Major element chemistry of the Huanghe (Yellow River), China - weathering processes and chemical fluxes. *J Hydrol* **168**, 173–203.
- Zhang S. R., Lu X. X., Higgitt D. L., Chen C. T. A., Sun H. G. and Han J. T. (2007) Water chemistry of the Zhujiang (Pearl River): Natural processes and anthropogenic influences. *J Geophys Res Earth Surf* **112**, 1–17.
- Zhao R., Liu Z., Huang H. and Dong L. (2019) Difference in the relationship between soil-CO₂ concentration and the karst - related carbon cycle under different land use types in southwest China. *Carbonates and Evaporites* **34**, 1569–1581.
- Zhong J., Li S. L., Tao F., Yue F. and Liu C. Q. (2017) Sensitivity of chemical weathering and dissolved carbon dynamics to hydrological conditions in a typical karst river. *Sci Rep* **7**, 1–9.
- Zou S., Deng Z., Zhu Y., Liang B., Xia R. and Tang J. (2008) Hydrologic Features and Eco-environmental Classification of Epikarst Springs in Luota, West of Hunan, China. *Earth Sci Front* **15**, 190–197.

ANNEXES

ANNEXE 1. POSTER

ESSOA: <https://doi.org/10.1002/essoar.10507711> Non-exclusive. First posted online: Wed, 29 Jun 2020 09:55:22. This content has not been peer reviewed.

Key parameters controlling the seasonal and inter-annual variations of pCO₂, chemical composition and carbonate equilibrium in stream water from a mountainous karstic catchment (Pyrenees, France)



F. Ulloa-Cedamanos¹, J.-L. Probst¹, S. Binet^{1,2}, T. Cambouive¹, V. Payre-Suc¹, C. Pautot¹, M. Bakalowicz³, A. Probst¹

¹EcoLab, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France; ²ISTO, Université d'Orléans, CNRS, Orléans, France; ³HSM, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier, France.

Baget catchment

The small Baget catchment (19.2 km²) which drains a karstic area in the French Pyrenees mountains, has been monitored for more than 40 years to better understand the impact of global changes on atmospheric chemistry. The Baget catchment, essentially forested and weakly exposed to local anthropogenic, less emissions and delimited but also on flysh and some synite-rich schists.



This experimental catchment "quasi pristine" belongs to the French Karst Observatory Network (FKO) to the French Critical Zone Network (OZCAR), and part of European Research Infrastructure (ELTER).

Scientific background

The carbonate dissolution plays a major role in the reverse transfer of dissolved inorganic carbon from the atmosphere to the critical zone and to the oceans.

The CO₂ is the natural factor controlling the formation of Karst system. This is evidenced by the calcite dissolution:



Conclusions

In this work, the hydrochemical survey is first and since 1978 shows to evidence a net increasing trend in [Ca²⁺+Mg²⁺] and [HCO₃⁻] that could be related to the increase in temperature and pCO₂ or so to the decrease in discharge.

Long-term trends of interannual fluctuations of the mean monthly values show the dynamic of carbonate dissolution controlled by: (i) water amount (D) (ii) epikarst drainage and (iii) air T^a which influences pCO₂ production.

In addition, the increased relative proportion of [SO₄²⁻] to [HCO₃⁻] during low water period could be due to relative substitution of [H₂CO₃^{*}] by [H₂SO₄^{*}] from pyrite oxidation.

Literature cited

- 1) E. Ulloa-Cedamanos, Toulouse Association (Data, 2005)
- 2) H. Jourde, et al. Vadose Zone Journal, 17, 1, 2018.
- 3) J. Gallardo, et al. Vadose Zone Journal, 17, 1, 2018.
- 4) S. Binet et al. Geochim. Cosmoch. Acta (in press)
- 5) F. Ulloa-Cedamanos, et al. Submitted to Water

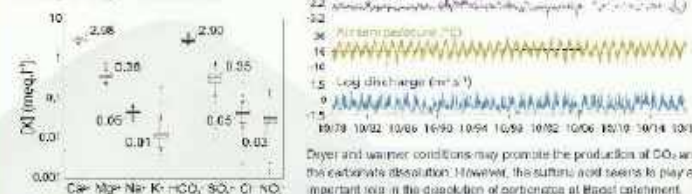
Acknowledgements

This work received financial support from CNRS (INEE-KARST, BNO-KARST, OZCAR) and Zone Atelier Pyrenees-Garonne (PYSER 24, PyGAR). All contributors to the survey are warmly thanked.

Hydrochemical monitoring: Long term trends

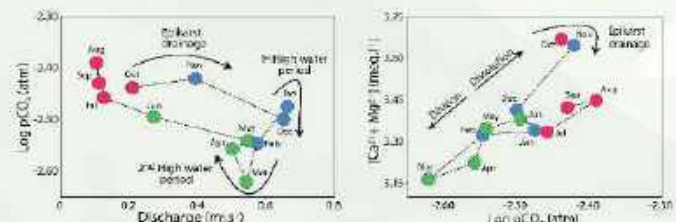
The stream water is mainly composed of Ca²⁺+Mg²⁺ and HCO₃⁻ originating carbonate dissolution and secondary by sulfate from atmospheric deposition and pyrite oxidation.

Trends on instantaneous data evaluated over the period 1978 to 2006 show an increase of T^a, pCO₂, Ca²⁺+Mg²⁺, [HCO₃⁻], meanwhile the D decreased. Over the extended period 1904 to 2006, the T^a and SO₄²⁻ exhibited increasing trends while the Q, pCO₂, Ca²⁺+Mg²⁺, HCO₃⁻ trends decreased.

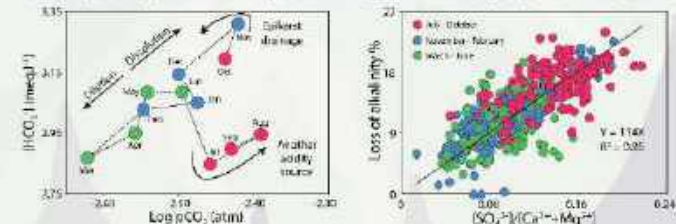


Drier and warmer conditions may promote the production of CO₂ and the carbonate dissolution. However, the sulfate acid seems to play an important role in the dissolution of carbonates at Baget catchment.

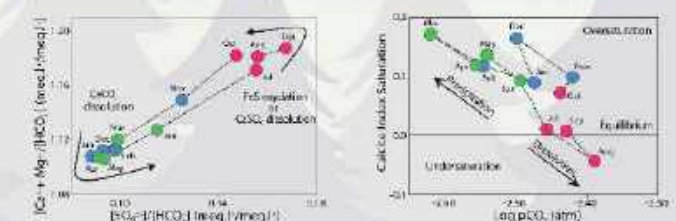
Interannual fluctuations of the mean monthly values (1994-2006)



The pCO₂-Q relationship exhibits a net pCO₂ decreases from one summer (red dot) to winter (blue dot) due to a dilution effect and T^a decreases. The lowest pCO₂ values may be also related to a lower recharge time. After this period, pCO₂ increases again with T^a until August. The [Ca²⁺+Mg²⁺]-pCO₂ relationship exhibits a positive trend. The highest [Ca²⁺+Mg²⁺] values occur during epikarst drainage when the discharge begins to increase (red dot).



The [HCO₃⁻]-pCO₂ relationship also exhibits a positive trend with the highest [HCO₃⁻] values occurring during epikarst drainage. The drop in [HCO₃⁻] (blue dot) would indicate a relative substitution of [HCO₃⁻] by [SO₄²⁻] from other acidity sources, relatively more influent during low waters. This substitution is also evidenced by the positive trend between the loss of alkalinity and [SO₄²⁻]/[Ca²⁺+Mg²⁺], reaching the highest values during the low water period (red dot).



The [SO₄²⁻]/[Ca²⁺+Mg²⁺] relationship shows a clear increase of sulfate over the low water period. Its origin would come from the relative influence of upstream source draining schist formations containing pyrite. Finally, the Baget stream water is oversaturated with regard to calcite, except in August, when high pCO₂ corresponds to calcite undersaturation.



ANNEXE 2. PROCEEDING PAPER

environmental sciences
proceedings

Proceedings

What Can We Learn about Hydrochemical Dynamics of Streamwater during Flood Events in a Forested Karstic Catchment from the Pyrenees Mountains (Southwestern France)?[†]

Francesco Ulloa-Cedamano^{1,2,3,*}, Anne Probst^{1,2,3}, Vanessa Dos-Santos^{1,2,3} and Jean-Luc Probst^{1,2,3,*}

¹ Laboratoire Écologie Fonctionnelle et Environnement, Université de Toulouse, CNRS, Auzeville Tolosane, 31326 Castanet Tolosan, France; anne.probst@toulouse-inp.fr (A.P.); vanessa.dossantos@toulouse-inp.fr (V.D.-S.);

² LTSER Zone Atelier Pyrénées-Garonne, CNRS, Université de Toulouse, 31326 Castanet Tolosan, France

³ LTER Bassin Versant du Baget, SNO Karst, IR OZCAR, CNRS, Université de Toulouse, 31326 Castanet Tolosan, France

* Correspondence: francesco.ulloacedamano@toulouse-inp.fr (F.U.-C.); jean-luc.probst@toulouse-inp.fr (J.-L.P.)

[†] Presented at the 5th International Electronic Conference on Water Sciences, 16–30 November 2020; Available online: <https://ecws-5.sciforum.net/>.

Abstract: Hydrological variations hold a significant influence over the water chemistry in the karst systems within the critical zone. In this context, the Baget Catchment (BC) was monitored at high-resolution over two hydrological years. The high-frequency survey at the outlet of BC displayed multiple hydrochemical patterns in response to hydrological variations, mixing water sources, and biogeochemical processes. Among the major elements, sulfate exhibited the widest relative variation during flooding and showed a significant dilution, whereas calcium and bicarbonate revealed a chemostatic behavior as a result of carbonate dissolution in the karst. Hysteretic analysis evidenced the control of different hydrological reservoirs over the stream transport processes of dissolved elements. The concentration of dissolved organic carbon increased during the hydrograph rising limb and was controlled by surface runoff. The relationships between Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations and stream-discharge exhibited hysteresis patterns with counterclockwise loops, unlike all other elements, due to the carbonate weathering by biogenic CO_2 -rich water. Finally, high-frequency sampling during storm events improved the understanding of the factors controlling the hydrochemical dynamic of the Baget stream water. The relative contributions of the karst and epikarst zones, of rainwater, as well as the role of different biogeochemical processes and the hydrological conditions were highlighted.

Keywords: Carbonate dissolution; chemical weathering; water chemistry; flood events; high frequency monitoring; hydrochemical survey; chemostatic behavior; hysteresis loop; karstic critical zone

Citation: Ulloa-Cedamano, F.; Probst, A.; Dos-Santos, V.; Probst, J.-L. What Can We Learn about Hydrochemical Dynamics of Streamwater during Flood Events in a Forested Karstic Catchment from the Pyrenees Mountains (Southwestern France)? *Environ. Sci. Proc.* **2021**, *3*, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>
Published: 21 July 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The Critical Zone (CZ) is the heterogeneous support at the Earth's surface, in which occur complex interactions between rocks, soils, water, air and living organisms. In the karst systems, the fractured nature of the carbonate rocks and the thin soil cover enhance the water-rock interaction and promote a rapid transfer of surface waters to the underground system (including the epikarst) [1,2]. Despite the uncertainty, the estimation of the average fluxes of carbonate weathering reaches $1.3 \text{ Gt C}\cdot\text{yr}^{-1}$, while the associated CO_2 consumption is above $0.1 \text{ Gt C}\cdot\text{yr}^{-1}$ at the global scale [3,4]. The water is a vector of information in the CZ that allows to elucidate the lithological origin [5], but also the response of the water chemistry face to hydrological changes. In temperate climates, two seasons are contrasted: the dry season mainly during the summer and the wet season with heavy rainfall especially in winter and spring. During the wet season, the forthwith variations due to storms modify the hydrological conditions, leading to dilution processes of major element concentrations [6]. The relationships between the discharge (Q) and the concentration of dissolved elements (C) can either indicate chemostatic or chemodynamic behaviors at the catchment scale [7]. During one entire storm, the plot of C-Q relationship allows to identify loop trajectories, called hysteresis [8]. Depending on their shape and direction of rotation, hysteresis analysis provides information about the contributions of different sources/reservoirs (including each flow component of the runoff) to the fluxes of dissolved and particulate matter [9–12], or even the control of seasonal trends based on the environmental factors [13].

The Baget Catchment (BC) in the French Pyrenees Mountains has been monitored since before the 1970s, owning a complete high-resolution hydrogeochemical database [14] coupled with a high-frequency flood survey since 2019. Based on this database, the objectives of this paper are as follows: (i) to investigate the sensitivity (chemostatic or chemodynamic responses) of water chemistry to sudden hydrological variation, (ii) to quantify each flow component of the runoff under rainstorm conditions, (iii) to understand the hysteresis behaviors of chemical compounds and, (iv) to elucidate the dominant controls on changes in hydrochemistry during rainstorm events.

2. Materials and Methods

2.1. Study Area

The BC ($42^{\circ}57'42'' \text{ N}$, $0^{\circ}58'30'' \text{ E}$) is a small (13.25 Km^2) forested karstic catchment with an altitude range between 498 (at the outlet) and 1417 m.a.s.l. The BC is located in the lower part of the Pyrenees Mountains, in the Southwest of France (Figure 1). It is drained in its lower part by the Lachein stream.

The BC is influenced by an Atlantic oceanic climate coupled with a clear mountainous tendency, leading to a bimodal rainfall regime with runoff peaks of the Lachein stream water in early winter

(around December) and late spring (around May) [14]. During the hydrological year 2019–2020 (from October 2019 to September 2020), the 60% of annual rainfall ($1713 \text{ mm}\cdot\text{yr}^{-1}$) occurred from November to December, and from March to May (wet season).

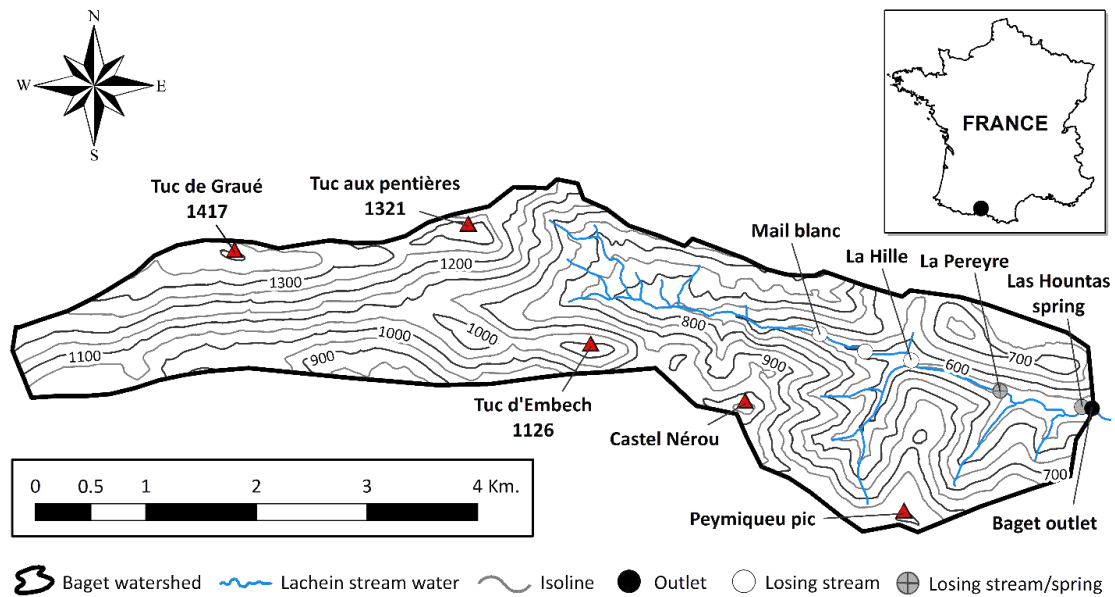


Figure 1. Location and relief of the Baget catchment with contour lines (modified from Ulloa-Cedamanos et al. [14]).

The BC landscape is forested with a predominant forest land cover (67% of the basin area in 2019), followed by grasslands located near to the outlet and some pastures in the upper part of BC. This catchment lays on calcareous formations of the Jurassic and Cretaceous represented by a band of limestone bordered to the north and south by impermeable silicate rocks and by dolomitic outcrops in the northern upper section.

2.2. Sampling and Analysis

A biweekly sampling was carried out at the BC outlet from October 2018 to May 2020, as well as a high frequency sampling between February 2019 and May 2020 during the flood events.

The physico-chemical parameters such as water temperature (T), specific conductivity (SC), dissolved oxygen (DO) and pH were measured at the time of sampling using a portable multi-parameter (WTW probe, Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co., Weilheim, Germany). In addition, since April 2014, pressure (water level) and different physico-chemical parameters (T, SC, Turbidity, DO, nitrate and chloride) were measured continuously at a high frequency (10-min interval) in the mid-depth of the water column (at the outlet) using a multiparameter probe (YSI 6920V2-01, YSI Incorporated, Yellow Springs, OH, USA) equipped with multiple sensors and an atmospheric pressure correction.

Water samples were collected in a clean and dry 1 L HDPE bottle, triple rinsed with stream water before sampling, and stored in darkness at 5 °C until analyses. All samples were filtered using Millipore 0.22 µm cellulose nitrate membranes. Alkalinity was determined using standard acid titration method with HCl 0.02 N and a Metrohm titrant (716 DMS Titrino, Metrohm, Riverview, Florida, USA). Major anion concentrations (SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^-) were analyzed by ion chromatography (Dionex apparatus ICS 5000+, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Major cation (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+) and silica concentrations were measured using an acidified sample with 16N HNO_3 , later analyzed by an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES; Iris Intrepid II XLD, Thermo Electron, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Dissolved Organic Carbon (DOC) was measured on a Shimadzu TOC 5000 analyzer (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), coupled to the CO_2 detection by an infrared gas analyzer (NDIR).

3. Results and Discussion

3.1. Hydrochemical Characteristics

The water temperature and discharge (Figure 2) at the outlet exhibited a clear seasonality during the two hydrological years, but with a completely different Coefficient of Variation ($\text{CV} = \sigma/\bar{X}$): the highest variation for the discharge ($\text{CV} = 1.01$) and the lowest variation for the water temperature ($\text{CV} = 0.02$). The study period is dry compared to the last 40 years [14]. All parameters reflected the hydrological variation.

The stream water in BC is mildly alkaline and showed low pH fluctuations (8.0 ± 0.2). The water temperature is highly stable (10.2 ± 0.2 °C) throughout the study period. Conductivity showed a slight relationship with total dissolved solids ($R^2 = 0.5$), despite their different coefficients of variation (0.46 and 0.08, respectively).

The mean concentration during the study period exhibited the following pattern: for cations, calcium (Ca^{2+} , 88.7% of total cationic concentration in $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) >> magnesium (Mg^{2+} , 9.8%) >> sodium (Na^+ , 1.1%) > potassium (K^+ , 0.4%) and for anions, bicarbonate (HCO_3^- , 93.1% of total anionic concentration in $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) >> sulphate (SO_4^{2-} , 4.6%) > chloride (Cl^- , 1.4%) > nitrate (NO_3^- , 0.8%). The predominance of Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- is related to the carbonate lithology of BC [14]. The discharge-weighted mean concentration of sulphate has clearly decreased ($0.15 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) during the study period compared to the period 1978–2018 ($0.35 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$) [14]. In addition, Ca^{2+} and HCO_3^- were the most stable ions, while SO_4^{2-} , K^+ , NO_3^- and DOC exhibited high CV. The Net Inorganic Charge Balances ($\text{NICB} = 2 \times (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-)/(\text{TZ}^+ + \text{TZ}^-) \times 100$) between the sum of anions (TZ^-) and the sum of cations (TZ^+) (both in $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$) never exceeded $\pm 10\%$ for all the samples.

In this study, only the individual flood event No. 3 (Figure 2, the last flood of the hydrological year 2018–2019) was analyzed further as an example. This individual flood event is representative of BC regarding intensity/magnitude; besides it is not influenced by past and/or successive floods and the recession period is not disturbed.

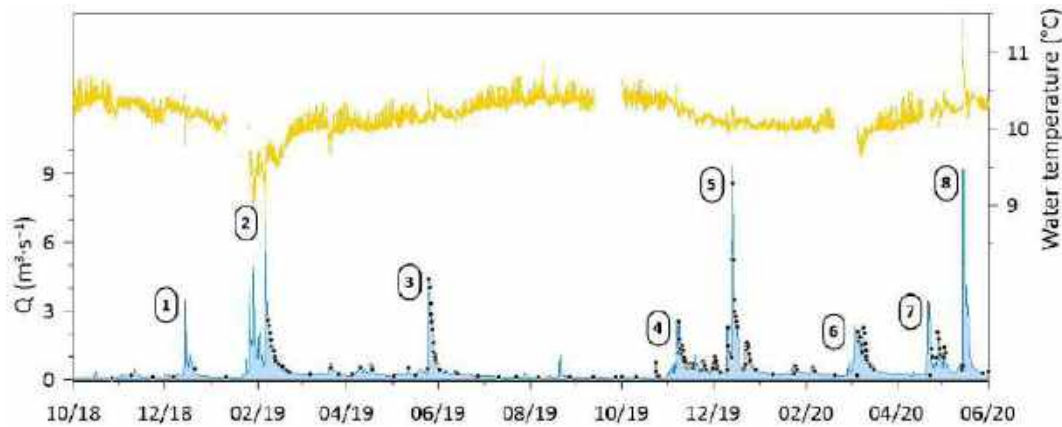


Figure 2. Temporal series of stream discharge (blue line), temperature (yellow line) and sampling periods (black points) for physico-chemical analyses during two hydrological years, from October 2018 to May 2020. The numbers circled refer to the different major floods during the study period.

3.2. Separation of the Flood Flow Components

The onset of a storm period was established when the discharge increased suddenly exhibiting a marked inflection (Point B, Figure 3A). This sudden change was assessed when the discharge change rate (DCR, Equation (1)) was greater than 100%.

$$DCR = (Q_{i+1} - Q_i) / Q_i \quad (1)$$

where Q_i and Q_{i+1} are the daily discharge at time-step i and $i+1$. The end of the storm period was determined when the DCR was greater than -20% and the base discharge was lower than $300 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ in BC (Point E, Figure 3A). Moreover, small floods leading to discharge variation only within $\pm 1 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ were not considered. As result, eight hydrological events were differenced according to this approach (Figure 2).

The flows were split according to the hydrograph separation method of Probst [15–17]. This method was adapted for karst systems, assuming that the quick-response flow (karst and surface runoff fraction), the subsurface flow (epikarst and infiltration fraction) and the baseflow (groundwater fraction) occur simultaneously. The quantitative analysis of these curves is derived from the research of Maillet [18] who indicated that the recession curve of the hydrograph during a storm period can be

characterized by an exponential decrease of the discharge (Equation (2)), suggesting a linear relationship between piezometric head and flowrate [19].

$$Q_t = Q_0 * e^{-\alpha t} \quad (2)$$

where Q_t is the instantaneous discharge at time-step t (in days in our study), Q_0 is the initial discharge at time zero and α is the recession coefficient. This coefficient depends on the characteristics of each flow associated with the reservoir that drains, allowing to differentiate the different reservoirs on the basis of their α coefficient.

The hydrograph separation of the flood event No.3 (Figure 3A) exhibited three distinct recession coefficients for: the quick-response flow (α_q : 0.64–0.66), the subsurface flow (α_s : 0.19) and the baseflow (α_b : 0.11–0.12). The analysis of the other flood events in BC (Figure 2) showed that the different recession coefficients α (with t in days) range between 0.80 and 0.40 for α_q , from 0.20 to 0.10 for α_s and between 0.12 and 0.04 for α_b .

The analysis of the flow distribution along the flood recession (Figure 3B) showed that the dominance of the quick-response flow decreases progressively, being the dominant streamflow component (>50% of total discharge) up to discharges higher than $1.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, while the subsurface flow is the dominant flow for discharges close to $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Likewise, the baseflow correspond to discharges lower than $0.65 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

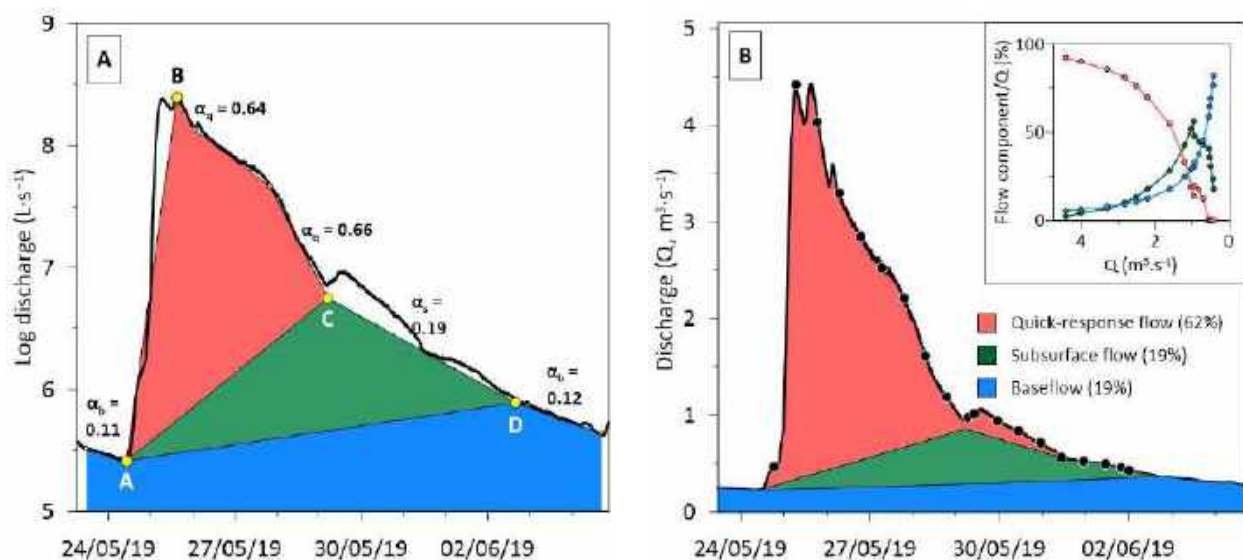


Figure 3. Hydrograph separation ((A) in logarithmic scale and (B) in normal scale) of the flood event No.3 with the respective recession coefficients (α_q , α_s , α_b , corresponding to t in days, see Equation (2)) for the respective flow components. The embedded small graph exhibits the relationship between the discharge of each flow component and the total discharge during the falling limb. The black points on the hydrograph (B) correspond to water sampling.

3.3. Temporal Variations and C-Q Relationships

The control of discharge over the dissolved elements can be represented by the comparison of temporal variations for discharges and solute element concentrations during the flood event (Figure 4). Unlike the other elements, Ca^{2+} and HCO_3^- are the only dissolved elements that increase during the quick-response flow of the falling limb (Figures 3B and 4A). As a consequence of the change in flow component (subsurface flow), a clear decrease is observed for Ca^{2+} and HCO_3^- , followed by a progressive increase in the concentrations with the dominance of the baseflow.

These temporal variations of both discharge and concentrations can be analyzed also using the relationships between concentrations and discharges which generally follow a power-law function (Equation (3); [20]):

$$C_i = a Q_i^b \quad (3)$$

where Q_i and C_i are the instantaneous discharges and dissolved element concentrations respectively, at time-step i . The exponent b is a useful indicator of the chemodynamic features of dissolved element behavior. If $b < 0$, the dilution effect produced by Q is the only regulator on C ; if $b = 0$, C exhibits a chemostatic behavior, without influence of Q variation; if $b > 0$, an enrichment takes place on the solutes when the discharge increases.

The normalized C-Q patterns (see above Section 3.4 and Figure 5), suggest that the dilution effect due to the increased discharge is affected by other processes supplying additional inflows of solute elements with the change in discharge [21]. SO_4^{2-} ($b = -0.26$) exhibited the most negative b value, indicating a strong dilution effect on the concentration as the discharge increases. These smaller b -values revealed slower outputs or reduced amounts of this anion in the BC, which potentially comes from the gypsum dissolution, and to a lesser extent from pyrite oxidation and atmospheric contribution [14]. DOC was the only parameter with a clear enrichment with the discharge increase ($b = 0.16$). Ca^{2+} ($b = -0.05$) and HCO_3^- ($b = 0.05$) displayed b values close to 0, reflecting an overall chemostatic behavior. Such strong chemostatic behavior could initially be based on a counterbalance between their low-concentration in rainwater input and the rapid kinetic of carbonate dissolution with biogenic soil CO_2 [12], indicating a control by process-limited regime.

3.4. Hysteresis Analysis

The C-Q relationships are widely used to define the origin and transfer of elements [11,22,23]. During a flood, the C-Q relationship can take the shape of a straight line or a loop, called hysteresis [23]. These hystereses reflect different concentration responses to the same discharge during the rising and falling limbs of the hydrograph.

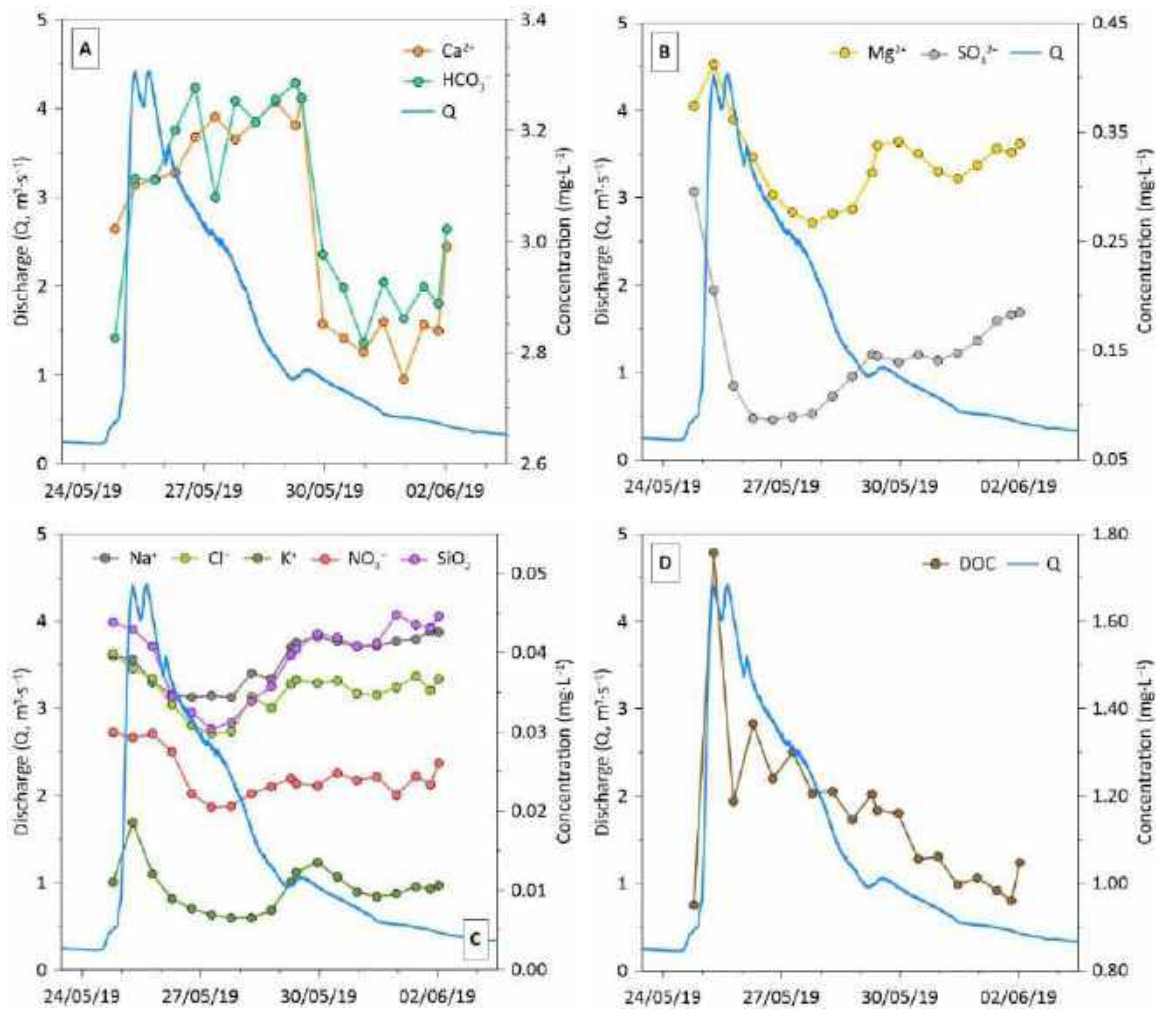


Figure 4. Temporal series of discharge (Q , $m^3 \cdot s^{-1}$) and major element concentrations ((**A**) Ca^{2+} and HCO_3^- in $meq \cdot L^{-1}$, (**B**) Mg^{2+} and SO_4^{2-} in $meq \cdot L^{-1}$, (**C**) Na^+ , K^+ , NO_3^- and Cl^- in $meq \cdot L^{-1}$ and SiO_2 in $mmol \cdot L^{-1}$) as well as for dissolved organic carbon ((**D**) DOC in $mg \cdot L^{-1}$) during the flood event No. 3.

The Hysteresis Index (HI) [24], based on normalized data, was used to compare the hysteresis behavior of each parameter within and between different flood events (Equations (4)–(6)).

$$\text{Normalized } Q_i = (Q_i - Q_{min}) / (Q_{max} - Q_{min}) \quad (4)$$

$$\text{Normalized } C_i = (C_i - C_{min}) / (C_{max} - C_{min}) \quad (5)$$

$$HI = C_{i-RL_{norm}} - C_{i-FL_{norm}} \quad (6)$$

where Q_i and C_i are the instantaneous discharge and dissolved element concentrations at time-step i , respectively. The Q_{min} , Q_{max} and C_{min} , C_{max} correspond to the minimum and maximum values of discharges and concentrations during a complete flood event, respectively. The $C_{i-RL_{norm}}$ and $C_{i-FL_{norm}}$ refer to the normalized concentrations on the rising limb (RL) and on the corresponding falling limb (FL) of the hydrograph respectively, for each 10% increase in discharge [24].

Loop trajectories of dissolved elements evidenced different hysteresis behaviors (Figures 5A–F). Hysteresis loops of almost all dissolved elements exhibited clockwise trajectories, except for HCO_3^- , Ca^{2+} , whose trajectories were counterclockwise. The loops were relatively higher in magnitude (mean $HI > 0.4$), except for Ca^{2+} (Figure 5A) and DOC (Figure 5F), whose HI tended to zero. DOC also exhibited a form in eight increasing the HI at high discharge (the embedded figure in Figure 5F), suggesting a source of DOC mobilized during flood events and a regulation by a transport-limited regime. In addition, the DOC revealed a clear upward trend in the ascending limb, while Ca^{2+} , HCO_3^- , Mg^{2+} and K^+ (Figures 5A,C) also showed an increasing trend but with a less pronounced slope. The enrichment in K^+ could be due to cation exchange in soils and to its high availability within the biomass [25]. The quick transport of ions suggested a piston effect of more concentrated water, which is afterwards diluted as the discharge increases [26].

During the rising limb of the flood event, the NO_3^- exhibits a chemostatic behavior because the leaching of the fir and beech forest, a quick access source of NO_3^- , would compensate the sudden increase in discharge [14]. Conversely, the rest of dissolved elements, mainly SO_4^{2-} , displayed a downward trend in the ascending limb. Na^+ exceeded Cl^- (Figure 4C), their small gap can be related to an additional source besides the atmosphere, such as the weathering of silicate rocks located at the lower southern section. It is reinforced by the similarity of the hysteresis pattern between SiO_2 and Na^+ (Figure 5D). Regarding the falling limb, Ca^+ and HCO_3^- were the only ions with an upward trend until the end of the quick-response flow composed by the karst flow (Figures 3B and 4A). The rapid mobilization of dissolved elements and the hydrological conditions (last flood of the hydrological year 2018–2019) deplete the reserves (such as the epikarst included in the subsurface flow) and hinder an immediate return to the initial conditions, in particular for source-limited elements such as SO_4^{2-} (Figure 5B) [12].

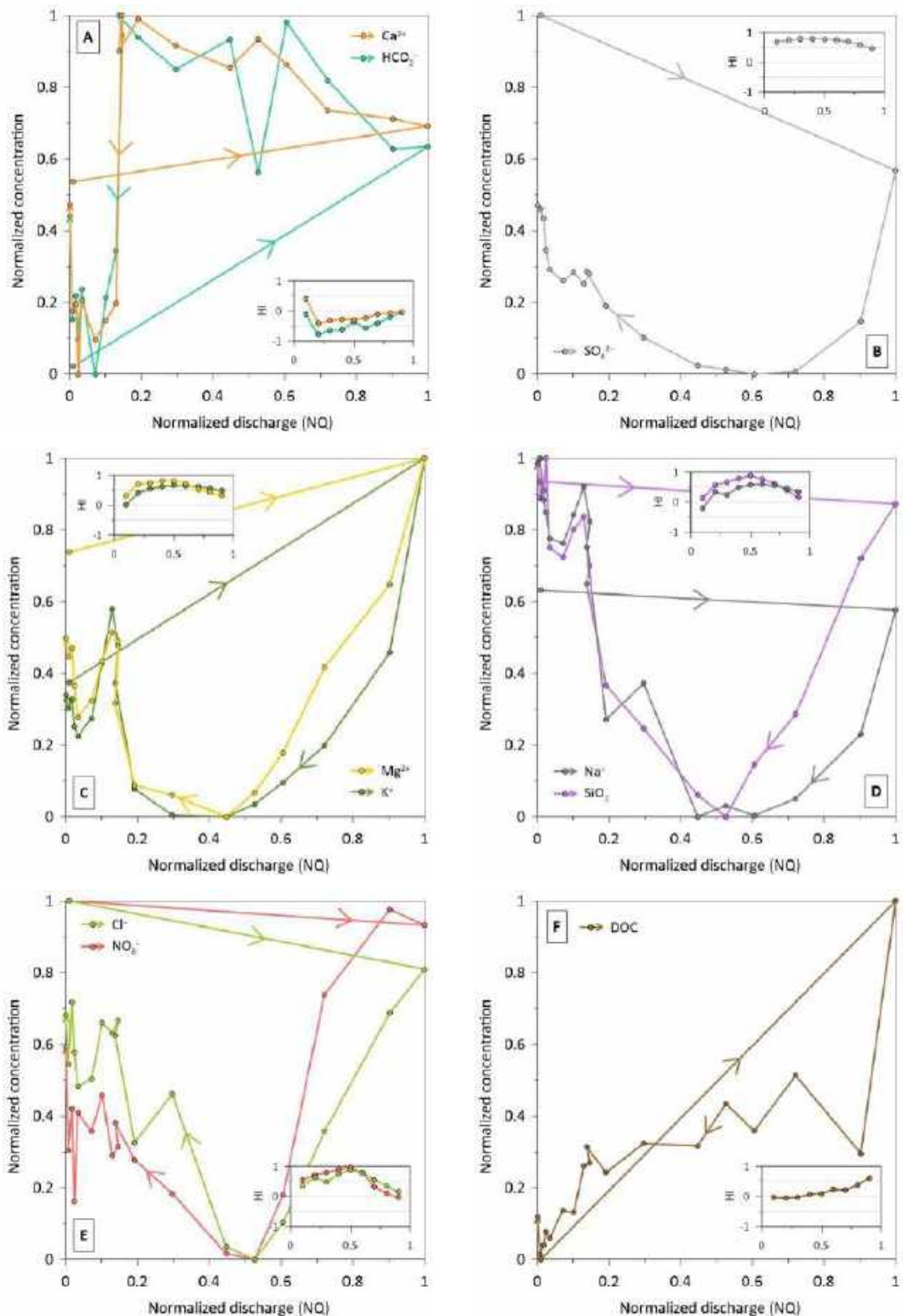


Figure 5. Normalized hysteresis loops for major elements : (A) for Ca^{2+} and HCO_3^- , (B) Si and Na^+ , (C) Mg^{2+} and K^+ , (D) SO_4^{2-} , (E) Cl^- and NO_3^- and, (F) DOC, during the flood event No. 3. Small plots show the hysteresis index (HI) vs the normalized discharge for each element during the flood episode.

4. Conclusions

This paper revealed chemodynamic and hysteresis behaviors of water chemistry in response to discharge variations in a karst forest catchment located in the French Pyrenees Mountain. Ca^{2+} and HCO_3^- exhibited an overall chemostatic behavior due to the rapid kinetic of carbonate dissolution with biogenic soil CO_2 , suggesting a control by process-limited regime. Additionally, Ca^{2+} and HCO_3^- are the only dissolved elements that increase during the quick-response flow mainly constituted by the karst flow contribution. The fast mobilization and the antecedent hydrological conditions deplete the epikarst (included in the subsurface flow) reserves of dissolved elements and delay a quick return to the initial conditions. The chemodynamic response of SO_4^{2-} displayed a strong rainwater dilution as the discharge increases, linked to a slower output and/or reduced amount sources. The hysteresis analysis revealed clockwise trajectories for most of ions, except for HCO_3^- and Ca^{2+} , suggesting an initial piston effect of more concentrated water in the basin, which is then diluted with the increase in discharge. Conversely, DOC exhibited a form in eight with a general increase with increasing discharge, suggesting (i) a source of DOC mobilized during flood events, most likely from the surface of soils (plant litter), and (ii) a regulation by a transport-limited regime. This research revealed the importance of the high-resolution hydrochemical survey in the karst systems, whose biogeochemical dynamic plays a key role in the global carbon cycle in this karstic catchment. Further in-depth research will be necessary to understand the dynamics of the water-carbon mechanisms in the critical zone to develop robust predictive models.

Author Contributions: Conceptualization, F.U.-C., A.P. and J.-L.P.; methodology, F.U.-C., A.P. and J.-L.P.; validation, F.U.-C., A.P. and J.-L.P.; formal analysis, F.U.-C.; investigation, F.U.-C., A.P. and J.-L.P.; resources, F.U.-C. and V.D.-S.; data curation, F.U.-C.; writing—original draft preparation, F.U.-C.; writing—review and editing, A.P. and J.-L.P.; visualization, F.U.-C.; supervision, A.P. and J.-L.P.; project administration, A.P. and J.-L.P.; funding acquisition, A.P. and J.-L.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author. The data are not publicly available because F. Ulloa-Cedamano has not yet defended his Ph.D.

Acknowledgments: The authors are particularly grateful for the support from SNO KARST, OZCAR, CNRS INEE, INSU and Zone Atelier Pyrénées-Garonne (LTSER ZA PYGAR). The data of this research were collected and partly monitored under the initiative of the French KARST Observatory Network SNO KARST (www.sokarst.org, accessed 21 July 2021) initiative of the INSU/CNRS, whose purpose is to reinforce the exchange of knowledge and encourage interdisciplinary research on karst systems. The SNO Karst is also a member of the French Research Infrastructure OZCAR, the French network of Critical Zone Observatories. The analytical platforms of the Laboratory of Functional Ecology and Environment, PAPC (F. Julien, D. Lambrigot, and W. Amblas) and the chemical laboratory department of the GET (C. Causserand and P. Besson) make a significant contribution to the analytical work. F. Ulloa-Cedamano's PhD was financed by a fellowship from the French Ministry of Higher Education, Research and Innovation. Our special thanks go to those who assisted in the fieldwork or in the analytical work during a given period.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

CZ	Critical Zone
Q	Discharge
BC	Baget Catchment
T	Water Temperature
SC	Specific Conductivity
DO	Dissolved Oxygen
DOC	Dissolved Organic Carbon
CV	Coefficient of Variation
DCR	Discharge Change Rate
HI	Hysteresis Index
RL	Rising Limb
FL	Falling Limb

References

1. Bakalowicz, M. Epikarst. In *Encyclopedia of Caves*, 2nd ed.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2012; pp. 284–288.
2. Beaulieu, E.; Godd ris, Y.; Donnadieu, Y.; Labat, D.; Roelandt, C. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nat. Clim. Chang.* **2012**, *2*, 346–349.
3. Gaillardet, J.; Dupre, B.; Louvat, P.; Allegre, C.J. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* **1999**, *159*, 3–30.
4. Amiotte-Suchet, P.; Probst, J.-L.; Ludwig, W. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Glob. Biogeochem. Cycles* **2003**, *17*, 1038, doi:10.1029/2002gb001891.
5. Bakalowicz, M. Contribution de la Géochimie des Eaux a la Connaissance de L'aquifère Karstique et de la Karstification. Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1979.
6. Huang, X.; Fang, N.F.; Zhu, T.X.; Wang, L.; Shi, Z.H.; Hua, L. Hydrological response of a large-scale mountainous watershed to rainstorm spatial patterns and reforestation in subtropical China. *Sci. Total Environ.* **2018**, *645*, 1083–1093.
7. Musolff, A.; Schmidt, C.; Selle, B.; Fleckenstein, J.H. Catchment controls on solute export. *Adv. Water Resour.* **2015**, *86*, 133–146.
8. Williams, G.P. Sediment concentration versus water discharge during single hydro-logic events in rivers. *J. Hydrol.* **1989**, *111*, 89–106.
9. Evans, C.; Davies, T.D. Causes of concentration/discharge hysteresis and its potential as a tool for analysis of episode hydrochemistry. *Water Resour. Res.* **1998**, *34*, 129–137.
10. Darwiche-Criado, N.; Com n, F.A.; Sorando, R.; Sánchez-Pérez, J.M. Seasonal variability of NO₃⁻ mobilization during flood events in a Mediterranean catchment: The influence of intensive agricultural irrigation. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2015**, *200*, 208–218.
11. Baker, E.B.; Showers, W.J. Hysteresis analysis of nitrate dynamics in the Neuse River, NC. *Sci. Total Environ.* **2019**, *652*, 889–899.
12. Qin, C.; Li, S.-L.; Waldron, S.; Yue, F.-J.; Wang, Z.-J.; Zhong, J.; Ding, H.; Liu, C.-Q. High-frequency monitoring reveals how hydrochemistry and dissolved carbon respond to rainstorms at a karstic critical zone, Southwestern China. *Sci. Total Environ.* **2020**, *714*, 136833.
13. Johnson, F.A.; East, J.W. Cyclical relationships between river discharge and chemical concentrations during flood events. *J. Hydrol.* **1982**, *57*, 93–106.
14. Ulloa-Cedamano, F.; Probst, J.-L.; Binet, S.; Camboulive, T.; Payre-Suc, V.; Pautot, C.; Bakalowicz, M.; Beranger, S.; Probst, A. A Forty-Year Karstic Critical Zone Survey (Bagnet Catchment, Pyrenees-

- France): Lithologic and Hydroclimatic Controls on Seasonal and Inter-Annual Variations of Stream Water Chemical Composition, pCO₂, and Carbonate Equilibrium. *Water* **2020**, *12*, 1227.
15. Probst, J.-L. Hydrologie du Bassin de la Garonne. Modèle de Mélanges. Bilan de L'érosion. Exportation des Phosphates et des Nitrates. Thèse de Doctorat, Toulouse III, Toulouse, France, 1983.
 16. Probst, J.-L. Nitrogen and phosphorous exportation in the Garonne basin (France). *Hydrology* **1985**, *76*, 281–305.
 17. Probst, J.-L. Dissolved and suspended matter transported by the Girou River (France): Mechanical and chemical erosion rates in a calcareous molasse basin. *Hydrol. Sci. J.* **1986**, *31*, 61–79.
 18. Maillet, E. *Essai D'hydraulique Souterraine et Fluviale*: Librairie Scientifique A. Herman: Paris, France, **1905**.
 19. Dewandel, B.; Lachassagne, P.; Bakalowicz, M.; Weng, P.; Al-Malki, A. Evaluation of aquifer thickness by analysing recession hydrographs. Application to the Oman ophiolite hard-rock aquifer. *J. Hydrol.* **2003**, *274*, 248–269.
 20. Godesy, S.E.; Kirchner, J.W.; Clow, D.W. Concentration–discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. *Hydrol. Process.* **2009**, *23*, 1844–1864.
 21. Clow, D.W.; Mast, M.A. Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: Implications for CO₂ consumption by mineral weathering. *Chem. Geol.* **2010**, *269*, 40–51.
 22. El Azzi, D.; Probst, J.L.; Teisserenc, R.; Merlina, G.; Baque, D.; Julien, F.; Guiresse, M. Trace element and pesticide dynamics during a flood event in the save agriculture watershed: Soil-river transfer pathways and controlling factors. *Water Air Soil Pollut.* **2016**, *227*, 227–442.
 23. Lloyd, C.E.; Freer, J.E.; Johnes, P.J.; Collins, A.L. Using hysteresis analysis of high- resolution water quality monitoring data, including uncertainty, to infer controls on nutrient and sediment transfer in catchments. *Sci. Total Environ.* **2016**, *543*, 388–404.
 24. Lloyd, C.E.M.; Freer, J.E.; Johnes, P.J.; Collins, A.L. Technical note: Testing an improved index for analysing storm discharge-concentration hysteresis. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2016**, *20*, 625–632.
 25. Boy, J.; Valarezo, C.; Wilcke, W. Water flow paths in soil control element exports in an Andean tropical montane forest. *Eur. J. Soil Sci.* **2008**, *59*, 1209–1227.
 26. Ulloa-Cedamano, F.; Probst, A.; Dos-Santos, V.; Camboulive, T.; Granouillac, F.; Probst, J.-L. Stream hydrochemical response to flood events in a multi-lithological karstic catchment from the Pyrenees Mountains (SW France). *Water* **2021**, *13*, 1818.



© 2020 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons by Attribution (CC-BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ANNEXE 3. MATERIELS ET DONNEES SUPPLEMENTAIRES DU CHAPITRE 4

Tableau S1. Données hydrochimiques des échantillons d'eau de pluie pendant la période d'octobre 2019 à Mai 2021 (Nombre d'échantillons = 20). Les unités sont les $\mu\text{eq.L}^{-1}$.

Date	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ^{- (1)}	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
10/10/2019	30.6	10.4	36.4	4.0	7.2	25.6	8.1	34.7	12.2
25/10/2019	22.1	3.3	6.0	3.3	0.4	16.4	3.4	6.0	5.8
22/11/2019	32.4	9.7	19.8	5.7	0.3	64.0	0.6	2.6	0.1
19/12/2019	14.1	8.3	32.8	4.5	0.7	11.6	2.3	42.9	1.3
23/01/2020	9.5	6.9	29.4	5.8	1.2	9.7	3.7	32.5	3.4
05/03/2020	11.4	8.5	43.2	4.2	0.3	10.0	6.0	42.9	2.7
23/04/2020	11.8	7.7	33.8	3.5	7.8	10.1	5.2	36.3	7.6
14/05/2020	19.6	3.4	7.5	7.4	15.0	26.9	5.0	9.1	7.0
28/05/2020	6.8	1.1	0.4	2.4	-	4.0	0.9	1.7	3.0
25/06/2020	37.0	10.0	15.3	5.9	17.7	33.6	7.5	19.4	17.8
24/09/2020	54.7	9.7	22.2	7.3	4.4	46.2	5.5	32.9	8.3
08/10/2020	8.6	8.9	30.2	3.5	3.1	26.2	1.6	23.9	1.0
22/10/2020	4.0	3.9	10.7	3.3	4.0	6.7	1.9	10.7	4.6
05/11/2020	51.3	13.0	10.6	21.9	3.4	68.1	2.3	23.2	4.3
17/12/2020	20.1	8.3	19.9	1.2	-	29.0	0.1	18.1	2.3
07/01/2021	9.8	7.7	28.7	4.0	6.4	22.7	1.3	26.8	5.6
21/01/2021	4.9	6.4	23.7	1.3	8.3	4.6	5.9	26.3	7.7
04/02/2021	5.4	5.1	19.3	0.3	0.4	9.0	1.7	19.6	0.3
01/04/2021	67.3	9.9	29.2	3.3	22.1	72.5	11.4	32.8	15.0
12/05/2021	30.3	4.6	12.9	4.2	2.1	30.7	4.2	10.4	6.7

⁽¹⁾ Le calcul de la concentration du bicarbonate suit la formule suivante: HCO_3^- (en meq.L^{-1}) = $\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$.

ANNEXE 4. MATERIELS ET DONNEES SUPPLEMENTAIRES DU CHAPITRE 6

Tableau S2. Données moyennes hydrologiques et hydrochimiques des échantillons des eaux de ruisseaux des 20 sites étudiés. Les unités sont les suivantes : mètres (altitude), Km² (surface), m³.s⁻¹ (débit), L.Km².s⁻¹ (débit spécifique), °C (température), µS.cm⁻¹ (conductivité), atm (pression partielle de CO₂), mmol.L⁻¹ (éléments majeurs) et mg.L⁻¹ (matières dissoutes totales, TDS). Les groupes sont : les plaines du massif central (PMC), les Pyrénées (P) et le Massif Central (MC).

N°	Groupe	Nom	Alt. exutoire	Surface	Débit	Débit spécifique	Temp. eau	Cond.	pH	pCO ₂
7	PMC	Blagour de Souillac	123	88	0.646	7.339	13.580	534.800	7.190	0.018
11	MC	Muret-Le-Château	450	35	0.482	13.760	12.070	613.230	7.460	0.013
12	PMC	Cande	170	70	0.399	5.702	14.220	645.150	6.980	0.039
13	PMC	La Gorge	165	53	0.265	5.009	13.790	668.300	6.960	0.037
14	P	Plan de Pouts	530	18	0.406	22.567	10.320	303.230	7.810	0.002
15	P	Source de la Maure	460	3	0.093	34.336	12.530	392.100	7.840	0.003
16	P	Baget	496	13	0.490	36.985	10.160	326.700	7.710	0.003
17	P	Aliou	441	12	0.441	37.052	10.000	345.550	7.920	0.002
18	P	Fontestorbes	510	85	1.804	21.222	9.470	326.270	7.490	0.004
31	PMC	Source de Font-Belle	108		0.147	7.068*	13.230	583.840	7.120	0.023
32	PMC	Source de Font Vincent	138	18	0.122	6.756	13.390	617.960	7.070	0.027
35	PMC	Source de Trou Madame	160	37	0.387	10.534	13.490	639.040	7.090	0.028
37	MC	Rocaysou	720		0.015	11.764*	10.140	513.200	7.590	0.008
40	MC	Source de l'Espérelle	400	99	1.040	10.501	11.820	448.160	7.380	0.010
42	MC	Source des Douzes	340		0.065	11.764*	13.170	534.530	7.510	0.009
43	MC	Source de l'Homède	500	21	0.272	12.952	11.810	435.130	7.510	0.007
44	MC	Source de la Dragonnière	420	25	0.082	3.282	12.290	637.650	7.550	0.008
46	MC	Source du Cernon	595	17	0.189	11.142	11.040	420.510	7.600	0.006
47	MC	Source du Durzon	533	108	1.579	14.623	11.250	434.490	7.450	0.008
49	MC	Source de la Sorgues	578	65	1.045	16.084	10.490	411.670	7.620	0.005

Tableau S3. Continuation

N°	Groupe	Nom	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	TDS
7	PMC	Blagour de Souillac	2.722	0.148	0.149	0.034	5.364	0.059	0.190	0.185	469
11	MC	Muret-Le-Château	2.636	0.736	0.122	0.050	6.087	0.097	0.169	0.333	536
12	PMC	Cande	3.448	0.179	0.153	0.026	6.897	0.066	0.206	0.140	590
13	PMC	La Gourge	3.418	0.296	0.182	0.043	6.813	0.087	0.260	0.291	601
14	P	Plan de Pouts	1.332	0.286	0.052	0.008	3.025	0.089	0.060	0.043	260
15	P	Source de la Maure	1.895	0.252	0.071	0.008	4.065	0.059	0.072	0.038	343
16	P	Baget	1.530	0.190	0.046	0.012	3.078	0.174	0.044	0.043	276
17	P	Aliou	1.550	0.369	0.049	0.008	3.666	0.037	0.045	0.047	304
18	P	Fontestorbes	1.559	0.225	0.050	0.011	3.259	0.110	0.054	0.045	284
31	PMC	Source de Font-Belle	3.006	0.159	0.164	0.031	5.750	0.173	0.198	0.154	513
32	PMC	Source de Font Vincent	3.137	0.190	0.189	0.041	6.255	0.065	0.245	0.201	545
35	PMC	Source de Trou Madame	3.299	0.139	0.205	0.036	6.505	0.071	0.241	0.173	565
37	MC	Rocaysou	2.207	0.624	0.124	0.017	5.282	0.067	0.180	0.125	450
40	MC	Source de l'Espérelle	1.845	0.586	0.113	0.014	4.422	0.064	0.140	0.160	382
42	MC	Source des Douzes	1.546	1.392	0.125	0.039	5.235	0.112	0.178	0.266	453
43	MC	Source de l'Homède	1.856	0.473	0.112	0.013	4.147	0.072	0.153	0.226	368
44	MC	Source de la Dragonnière	2.306	1.281	0.117	0.028	5.376	0.712	0.168	0.209	543
46	MC	Source du Cernon	1.489	0.776	0.094	0.013	4.202	0.050	0.122	0.124	354
47	MC	Source du Durzon	1.574	0.792	0.119	0.009	4.295	0.047	0.164	0.159	368
49	MC	Source de la Sorgues	1.365	0.851	0.129	0.014	4.190	0.040	0.127	0.083	348

* Le débit spécifique de ces sites correspond à la moyenne de la région dont ces sites font partie.

Tableau S4. Pente (1×10^{-5}) de la tendance de chaque paramètre dans les échantillons des eaux de ruisseaux des 20 sites étudiés. Les unités sont les suivantes : $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ (débit). $^{\circ}\text{C}$ (température). $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ (conductivité). $\text{mmol}.\text{L}^{-1}$ (éléments majeurs) et atm (pression partielle de CO_2). Les pentes en rouge sont négatives et celles en vert sont positives.

N°	Nom	Débit (1×10^{-4})	Temp. eau	Cond.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	pCO ₂
7	Blagour de Souillac	-164.400	-4.275	269.252	1.690	0.173	0.112	0.088	0.882	-0.324	0.092	0.183	-0.007
11	Muret-Le-Château	43.322	7.580	651.986	-0.416	0.852	0.311	-0.016	6.351	-0.255	-0.900	-2.787	0.161
12	Cande	-164.400	12.470	-108.980	2.483	0.397	0.269	0.085	1.100	-0.430	0.182	-0.773	0.024
13	La Gourge	-3.637	33.662	101.015	2.410	1.556	0.570	0.161	7.478	-0.210	0.574	-0.865	0.049
14	Plan de Pouts	32.535	10.367	-2.429	1.465	-0.222	-0.049	0.031	2.465	-0.193	-0.034	-0.181	0.025
15	Source de la Maure	37.764	65.906	-39.168	0.115	0.123	0.003	0.029	2.924	-0.299	-0.510	-0.435	0.024
16	Baget	59.866	2.252	-203.326	-0.187	0.188	-0.092	0.007	-1.301	-0.292	-0.292	-0.343	0.007
17	Aliou	155.200	-5.022	-44.193	1.003	-0.727	-0.481	-0.174	1.512	-0.420	-0.516	-0.494	0.013
18	Fontestorbes	630.886	19.179	-318.260	-1.645	0.412	-0.029	0.010	-1.848	0.244	-0.370	-0.212	0.024
31	Source de Font-Belle	33.326	3.481	-640.471	2.419	0.600	0.556	0.145	2.652	-0.665	0.176	-0.464	-0.113
32	Source de Font Vincent	0.062	4.068	385.976	1.922	0.266	0.227	0.008	2.028	-0.369	0.410	0.240	-0.017
35	Source de Trou Madame	84.163	2.556	597.895	2.570	0.317	0.797	0.177	4.082	-0.443	0.722	0.135	-0.080
37	Rocaysou	5.729	1.722	247.179	0.255	0.051	-0.274	-0.042	1.597	-0.105	-1.222	0.984	0.003
40	Source de l'Espérelle	104.700	1.263	519.100	1.315	-0.231	0.251	-0.018	3.688	-0.049	0.056	0.208	0.062
42	Source des Douzes	22.121	1.249	640.868	1.128	0.316	0.342	-0.113	1.772	-0.060	0.135	2.363	0.036
43	Source de l'Homède	16.670	-1.368	368.248	0.024	0.135	0.453	0.063	2.170	-0.276	0.337	0.855	0.075
44	Source de la Dragonnière	0.349	0.249	206.218	-0.156	-0.776	0.181	0.011	1.646	1.431	0.038	1.508	0.119
46	Source du Cernon	-3.830	3.113	445.672	0.313	-0.680	0.220	-0.035	2.890	-0.048	-0.046	0.612	0.070
47	Source du Durzon	19.133	-3.317	384.179	0.110	0.095	0.437	0.025	2.457	-0.051	0.556	0.792	0.037
49	Source de la Sorgues	23.072	1.499	563.405	0.690	0.909	0.129	-0.005	5.077	-0.187	-0.134	0.395	0.024

Tableau S5. Significativité statistique (p-valeur) de la tendance de chaque paramètre dans les échantillons des eaux de ruisseaux des 20 sites étudiés. Les p-valeurs en vert sont inférieures à 0.2.

N°	Nom	Débit (1 x 10 ⁻⁴)	Temp. eau	Cond.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	pCO ₂
7	Blagour de Souillac	0.108	0.246	0.005	0.004	0.161	0.058	0.022	0.207	0.000	0.185	0.123	0.654
11	Muret-Le-Château	0.622	0.297	0.128	0.755	0.495	0.822	0.822	0.021	0.010	0.000	0.009	0.180
12	Cande	0.108	0.390	0.697	0.023	0.135	0.486	0.579	0.483	0.000	0.704	0.010	0.748
13	La Gorge	0.903	0.005	0.755	0.033	0.061	0.021	0.232	0.000	0.008	0.303	0.446	0.497
14	Plan de Pouts	0.639	0.274	0.994	0.407	0.447	0.207	0.473	0.508	0.458	0.897	0.165	0.009
15	Source de la Maure	0.039	0.005	0.863	0.903	0.672	0.970	0.370	0.124	0.324	0.240	0.002	0.030
16	Baget	0.559	0.755	0.322	0.864	0.553	0.297	0.876	0.627	0.704	0.078	0.079	0.542
17	Aliou	0.096	0.544	0.881	0.461	0.274	0.049	0.104	0.638	0.002	0.106	0.259	0.209
18	Fontestorbes	0.131	0.000	0.025	0.029	0.029	0.655	0.645	0.141	0.132	0.002	0.001	0.009
31	Source de Font-Belle	0.127	0.184	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.200	0.078	0.000
32	Source de Font Vincent	0.999	0.035	0.005	0.000	0.010	0.088	0.875	0.000	0.000	0.009	0.259	0.391
35	Source de Trou Madame	0.225	0.306	0.000	0.000	0.041	0.001	0.000	0.000	0.000	0.005	0.548	0.005
37	Rocaysou	0.089	0.717	0.210	0.749	0.834	0.122	0.363	0.151	0.199	0.000	0.000	0.900
40	Source de l'Espérelle	0.506	0.796	0.000	0.103	0.755	0.006	0.448	0.000	0.243	0.632	0.324	0.027
42	Source des Douzes	0.684	0.804	0.012	0.258	0.452	0.128	0.387	0.383	0.478	0.701	0.003	0.412
43	Source de l'Homède	0.725	0.770	0.018	0.981	0.760	0.019	0.002	0.025	0.177	0.205	0.022	0.006
44	Source de la Dragonnière	0.985	0.974	0.634	0.927	0.472	0.007	0.912	0.262	0.957	0.799	0.076	0.000
46	Source du Cernon	0.908	0.557	0.003	0.790	0.382	0.166	0.378	0.252	0.719	0.684	0.002	0.025
47	Source du Durzon	0.930	0.352	0.001	0.868	0.709	0.000	0.477	0.013	0.057	0.000	0.000	0.107
49	Source de la Sorgues	0.899	0.609	0.000	0.464	0.041	0.213	0.843	0.001	0.001	0.112	0.000	0.362

Francesco ULLOA CEDAMANOS

Ph.D. in Surfaces, Continental Interfaces, Hydrology. Toulouse INP. 2018-2021

MSc. Hydrology, Hydrogeology et Soils. University of Paris-Saclay. 2016-2018

BSc. Environmental Engineering. National University of Trujillo. 2010-2014

28 years old • ✉ fasuc.ulloa@gmail.com • Titulaire du permis B

Francesco Ulloa Cedamanos, PhD, MSc, BSc – Ph.D. in Earth Sciences with specialization in hydrology, water geochemistry and stable isotopes. Experience in teaching and environmental management consulting. Expertise in the main hydro(geo)logical, hydrochemical, geophysical and statistical methods for studying precipitation, surface water and groundwater. Fast learning, ability to write in several languages, to work in a team and to meet challenges in a short time. Valedictorian in BSc.

PUBLICATIONS : Author of 3 published research papers and speaker at 9 conferences.

LANGUAGES : Spanish (mother tongue), French, English, limited proficiency in Portuguese.

KEY EXPERIENCES :

2021 – Present. Montpellier, France. Supervisors : Ph.D. C. Batiot-Guilhe and Ph.D. V. Léonardi.

📍 Laboratory HydroSciences Montpellier at University of Montpellier.

Research: Long term monitoring of a Mediterranean karst system under water supply exploitation. Understanding water risks related to climatic and environmental changes.

Teaching: Lecturer of 12 courses (176 hours in 1 year) in Water Sciences at bachelor and master level.

2018 – 2021. Toulouse, France. Supervisors : Ph.D. J.-L. Probst and Ph.D. A. Probst.

📍 Laboratory of Functional Ecology and Environment (ECOLAB) at Toulouse INP.

Research: Impacts of climate change and anthropogenic activities on biogeochemical cycles of carbon and sulphur in karst hydrosystems.

Teaching: Lecturer of 3 courses (160 hours in 3 years): “Basin Study Strategy”, “Soils” and “Plant Nutrition”.

Supervision: Co-supervisor of the internship of a Master 2 student in remote sensing.

2018. Paris, France. Supervisors : Ph.D. J. Moquet, Ph.D. D. Calmels, Ph.D. J. Bouchez and Ph.D. J. Guyot.

📍 IPGP (Paris, France), in partnership with GEOPS laboratory (France) and IRD-Peru (Lima, Peru).

Research: Study of the hydrology, hydro(geo)chemistry and isotopy of karst systems in the Andes in northern Peru. This work focuses on the control of carbonate weathering in tropical orogenic environments along an altitudinal and climatic gradient.

VOLUNTEER EXPERIENCE : Rescuer (level PSE1) in France and Firefighter (*Valedictorian*) in Peru.

TOOLS AND TECHNOLOGIES :

MS Office

Word • Excel • PowerPoint • Visio • Publisher

Programming language

Language R • Python

Graphics design

Photoshop • Illustrator • InDesign • AutoCAD 2D

Spatial Analysis and Modelling

ArcGIS 10.5 • Phreeqc • ModFlow • Surfer 13

LISTE DES VALORISATIONS SCIENTIFIQUES

ARTICLES PUBLIES OU ACCEPTES DANS DES REVUES INTERNATIONALES

- [1] **Ulloa-Cedamanos, F.**, Probst, A., Moussa I., Probst, J.-L. Chemical weathering and CO₂ consumption in a multi-lithological karstic critical zone: long-term hydrochemical trend and isotopic survey. *Chemical Geology* **2021**, 585, 120567.
- [2] **Ulloa-Cedamanos, F.**, Probst A., Dos-Santos, V., Camboulive, T., Granouillac, F., Probst, J.-L. Stream hydrochemical response to flood events in a multi-lithological karstic catchment from the Pyrenees Mountains (SW France). *Water* **2021**, 13, 1818.
- [3] **Ulloa-Cedamanos, F.**, Probst, J.-L.; Binet, S.; Camboulive, T.; Payre-Suc, V.; Pautot, C.; Bakalowicz, M.; Beranger, S.; Probst, A. A Forty-Year Karstic Critical Zone Survey (Baget Catchment, Pyrenees-France): Lithologic and Hydroclimatic Controls on Seasonal and Inter-Annual Variations of Stream Water Chemical Composition, pCO₂, and Carbonate Equilibrium. *Water* **2020**, 12, 1227.

ARTICLE DE CONFERENCE (PROCEEDINGS PAPER)

- [4] **Ulloa-Cedamanos, F.**, Probst, A., Dos-Santos, V., Probst, Probst, J.-L. What can we learn about the hydrochemical dynamics of streamwater during flood events in a karstic catchment from the Pyrenees? Fifth International Electronic Conference on *Environmental Sciences Proceedings*. **2020**.

ARTICLES SOUMIS OU EN PREPARATION DANS DES REVUES INTERNATIONALES

- [5] **Ulloa-Cedamanos F.**, Probst J.L. Marais-Sicre C., Vrech E., Maire E., Probst A. Implication of landscape evolution since the middle of the 20th century for soil pCO₂ and stream water chemistry in a karst catchment (Pyrenees, SW France). *Science of the Total Environment*. Under review.
- [6] **Ulloa-Cedamanos F.**, Moquet, J.-S., Calmels, D., Bouchez, J., Robert, X., Hidalgo, L., Guyot, J.-L. Sensitivity of Chemical Weathering along an Environmental Gradient in Tropical Karst Springs. *Chemical Geology*. To submit.
- [7] Dos Santos, V., Simeoni-Sauvage, S., Sheeren, D., Desaeagher, J., Gallai N., Camboulive, T., Payre, V., Pautot C., **Ulloa-Cedamanos, F.**, Laffont, J., Probst, A., Sanchez-Pérez, J.-M., Ouin, A., Probst, J.-L. Modelling the impacts of land cover change on streamflow and nitrate concentration in small catchments in South-Western France: water quality approach. *Sustainability*. In preparation.
- [8] Renou F., Peña-Laureano, F., Ccopa Alegre, J.-M., Guyot J.-L., Robert X., Moquet J.-S., **Ulloa-Cedamanos F.**, Apaestegui, J. Carbonate weathering and its controlling factors in the Peruvian Andes: an estimation based on a high altitude controlled karstic system. *Chemical Geology*. In preparation.

COMMUNICATIONS DANS UN CONGRES INTERNATIONAL

- [1] **Ulloa-Cedamanos, F.**, Probst, A., Dos-Santos, V., Probst, J.-L. Hydrochemical behavior of a karst hydrosystem during flood events in the French Pyrenees Mountains. First International OZCAR TERENO Conference. **2021**. Strasbourg - France.
- [2] **Ulloa-Cedamanos, F.**, Probst, A., Moussa I., Probst, J.-L. Temporal and spatial variations of chemical weathering and CO₂ consumption in a multi-lithological karstic catchment. Goldschmidt Virtual. **2021**. Lyon - France.
- [3] **Ulloa-Cedamanos, F.**, Probst, A., Dos-Santos, V., Probst, J.-L. What can we learn about the hydrochemical dynamics of streamwater during flood events in a karstic catchment from the Pyrenees? Fifth International Electronic Conference on *Environmental Sciences Proceedings*. **2020**.
- [4] **Ulloa-Cedamanos, F.**, Probst, J.-L.; Binet, S.; Camboulive, T.; Payre-Suc, V.; Pautot, C.; Bakalowicz, M.; Probst, A. Key Parameters Controlling the Seasonal and Inter-annual Variations of pCO₂, Chemical Composition and Carbonate Equilibrium in Stream Water from a Mountainous Karstic Catchment (Pyrenees, France). Fall Meeting 2019 AGU. **2019**. San Francisco – USA.
- [5] **Ulloa-Cedamanos, F.**, Moquet, J.-S., Calmels, D., Bouchez, J., Robert, X., Hidalgo, L., Guyot, J.-L. Study of the hydrogeochemistry of karst systems in the Peruvian Andes. 8th conference HYBAM. **2019**. Toulouse – France.
- [6] **Ulloa-Cedamanos, F.**, Probst, J.-L.; Binet, S.; Camboulive, T.; Payre-Suc, V.; Pautot, C.; Bakalowicz, M.; Probst, A. Long-term trends for seasonal and interannual variations of water chemical composition and hydroclimatic parameters. 27th Karstological School. **2019**. Postojna - Slovenia.
- [7] Moquet, J.-S., Guyot, J.-L., Morera, S., Hidalgo Sánchez, L., **Ulloa-Cedamanos, F.**, Armijos, E., Espinoza, J.-C., Lavado, W., Apaestegui, J., Viers, J., Crave, A. Lagane C., Bouchez, J., Calmels, D., Maurice, L., Moreira-Turcq, P., Santini, W., Vauchel, P., Fraizy, P., Pombosa, R., Noriega, L., Filizola, N., Horbe, A. Santos, R., Pouilly, M., Poitrasson, F., Dantas, E., Martinez, J.-M. Dissolved matter balance of the Andean Pacific and Amazonian basins (Peru-Ecuador-Bolivia): Weathering and anthropogenic impact. A synthesis of the HYBAM observatory activities in hydrogeochemistry (2003-2018). 2018 Paris International Scientific Meeting. **2018**. Orléans - France.

COMMUNICATIONS DANS UN CONGRES NATIONAL

- [8] **Ulloa-Cedamanos, F.**, Vrech, E., Marais-Sicre, C., Maire, E., Probst, J.-L., Probst, A. Sensibilité hydrochimique à l'évolution des paysages sur le bassin versant du Baget au cours du 20eme siècle. Workshop SNOKarst. **2021**. Nîmes - France.

- [9] Vrech, E., **Ulloa-Cedamano**, F., Marais-Sicre, C., Maire, E., Probst, J.-L., Probst, A. Occupation des sols et évolution des paysages sur un bassin versant karstique depuis le milieu du 20^{ème} siècle. 5^{ème} colloque des Zones Ateliers-CNRS. **2020**. France.
- [10] Dos Santos, V., Simeoni-Sauvage, S., Sheeren, D., Desaegher, J., Camboulive, T., Payre, V., **Ulloa-Cedamano**, F., Laffont, J., Probst, A., Sanchez-Pérez, J.-M., Ouin, A., Probst, J.-L. Evolution de la qualité des eaux de surface en réponse à différents scénarios d'organisation des paysages agricoles en Gascogne : approche par modélisation agro-hydrologique. 5^{ème} colloque des Zones Ateliers-CNRS. **2020**. France.
- [11] **Ulloa-Cedamano**, F., Probst, J.-L.; Binet, S.; Bakalowicz, M.; Probst, A. Impacts du changement climatique et des activités anthropiques sur les cycles du carbone dans les hydrosystèmes karstiques. Workshop SNOKarst. **2019**. Orléans - France.
- [12] **Ulloa-Cedamano**, F., Moquet, J.-S., Calmels, D., Bouchez, J., Guyot, J.-L. Estudio de la hidrogeoquímica de los sistemas kársticos en los andes del Perú. Control de la alteración de carbonatos en un medio orogénico tropical a lo largo de un gradiente altitudinal y climático. Segundo Simposio Internacional del Karst. **2018**. Chachapoyas – Perú.

SUMMARY FOR THE GENERAL PUBLIC

On a global scale, climate change (CC) and human activities (HA) are affecting the Critical Zone. In Europe, the gradual abandonment of previously cultivated land, particularly in the mountains, has led to recolonization by forests and increased carbon sequestration in soils. These forces impact karst catchments, whose fractured lithological nature and low soil cover make them vulnerable. This thesis aims to determine the causal relationship between these forces and the evolution of the chemical and isotopic composition of water at different temporal and spatial scales. Thus, the Baget basin (Ariège Pyrenees) was studied in detail in order to better understand the biogeochemical cycles and their disturbances. On a regional scale (Pyrenees-Massif Central), the significant increase in elements resulting from the dissolution of carbonates is statistically linked to the increase in temperature, the decrease in discharge at the outlet and the closure of the environment by the forest. In contrast, the continuous decrease in sulphates in the watercourse reflects the decrease in acidic atmospheric deposition, with sulphur still being removed from the soil today.

RESUME DE VULGARISATION

À l'échelle mondiale, le changement climatique (CC) et les activités humaines (HA) affectent la Zone Critique. En Europe, l'abandon progressif des terres précédemment cultivées, notamment en montagne, a entraîné une recolonisation par les forêts et une augmentation du piégeage du carbone dans les sols. Ces forçages ont un impact sur les bassins versants karstiques, dont la nature lithologique fracturée et la faible couverture du sol les rendent vulnérables. Cette thèse vise à déterminer la relation de cause à effet entre ces forçages et l'évolution de la composition chimique et isotopique de l'eau à différentes échelles temporelles et spatiales. Ainsi, le bassin du Baget (Pyrénées Ariégeoises) a été étudié en détail afin de mieux comprendre les cycles biogéochimiques et leurs perturbations. A l'échelle régionale (Pyrénées-Massif Central), l'augmentation significative des éléments issus de la dissolution des carbonates, est statistiquement liée à l'augmentation de la température, à la diminution du débit et à la fermeture des milieux par la forêt. En revanche, la diminution continue des sulfates du cours d'eau reflète la diminution des dépôts atmosphériques acides avec encore aujourd'hui un déstockage de soufre des sols.

RESUMEN PARA EL PÚBLICO EN GENERAL

A escala mundial, el cambio climático (CC) y las actividades humanas (HA) están afectando a la Zona Crítica. En Europa, el abandono paulatino de las tierras anteriormente cultivadas, sobre todo en las montañas, ha provocado la recolonización por parte de los bosques y el aumento de la captación de carbono en los suelos. Estas fuerzas repercuten en las cuencas kársticas, cuya naturaleza litológica fracturada y escasa cobertura del suelo las hace vulnerables. Esta tesis pretende determinar la relación causal entre estas fuerzas y la evolución de la composición química e isotópica del agua a diferentes escalas temporales y espaciales. Así, la cuenca del Baget (Pirineos Ariegos) fue estudiada en detalle para comprender mejor los ciclos biogeoquímicos y sus perturbaciones. A escala regional (Pirineos-Masivo Central), el aumento significativo de los elementos resultantes de la disolución de los carbonatos está estadísticamente relacionado con el aumento de la temperatura, la disminución del caudal y el cierre del entorno. Por otra parte, la disminución continua de los sulfatos en el curso de agua refleja la disminución de la deposición atmosférica ácida, significando que el azufre sigue siendo eliminado del suelo en la actualidad.

