



**HAL**  
open science

# Caractérisation des facteurs contrôlant les concentrations en nitrates dans l'aquifère à partir de mesures en ruisseau

Camille Vautier

► **To cite this version:**

Camille Vautier. Caractérisation des facteurs contrôlant les concentrations en nitrates dans l'aquifère à partir de mesures en ruisseau. Sciences de la Terre. Université de Rennes, 2019. Français. NNT : 2019REN1B058 . tel-04318210

**HAL Id: tel-04318210**

**<https://theses.hal.science/tel-04318210>**

Submitted on 1 Dec 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.

# THÈSE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

Comue Université Bretagne Loire

ECOLE DOCTORALE N° 600

*Ecole doctorale Ecologie, Géosciences, Agronomie et Alimentation*

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Environnement

par

**Camille Vautier**

## **Caractérisation des facteurs contrôlant les concentrations en nitrates dans l'aquifère à partir de mesures en ruisseau**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 16 décembre 2019

Unité de recherche : UMR 6118 – Géosciences Rennes

### **Rapporteuse et rapporteur avant soutenance**

Hélène Pauwels

Directrice de Recherche, BRGM

Philippe van Cappellen

Professor, University of Waterloo, Canada

### **Composition du Jury**

#### **Président**

Philippe van Cappellen

Professor, University of Waterloo, Canada

#### **Examinatrices**

Christelle Marlin

Professeure des Universités, Université Paris Sud

Marie-Claire Pierret

Maîtresse de conférences, Université de

Hélène Pauwels

Strasbourg Directrice de Recherche, BRGM

#### **Directeur de thèse**

Jean-Raynald de Dreuzy

Directeur de Recherche, CNRS, Université de Rennes 1

#### **Co-directeur de thèse**

Gilles Pinay

Directeur de Recherche, IRSTEA Lyon

**Résumé :** L'industrialisation de l'agriculture, portée par l'utilisation massive d'engrais azotés, a provoqué la pollution de l'eau par les nitrates, à l'origine de dégâts environnementaux comme les proliférations d'algues vertes dans les zones côtières. Aujourd'hui, des efforts sont fournis pour réduire l'utilisation d'engrais azotés, mais la diminution effective des concentrations en nitrates dans les cours d'eau dépend aussi des caractéristiques naturelles des bassins versants. Les circulations d'eau souterraine induisent en effet un stockage temporaire de nitrates dans l'aquifère, qui retarde l'effet des changements de pratiques agricoles. Dans le même temps, la dénitrification épure l'eau souterraine d'une partie de ses nitrates, ce qui abaisse les concentrations en nitrates des cours d'eau qu'elle alimente. L'aquifère exerce donc un double contrôle sur les concentrations en nitrates, dont la compréhension est nécessaire pour prédire leur évolution en fonction des scénarios d'agriculture mis en place. Cette thèse propose de caractériser les temps de résidence et la dénitrification dans l'aquifère à partir de mesures en ruisseau. La méthode est mise en place dans un petit bassin versant agricole breton, dans un aquifère cristallin. La thèse identifie tout d'abord, à travers une analyse de sensibilité, un nombre réduit de paramètres dont la connaissance permet la prédiction des concentrations en nitrates. Elle évalue ensuite la possibilité d'acquies ces paramètres dans les ruisseaux en étiage. L'investigation des échanges de gaz entre les ruisseaux et l'atmosphère révèle que les traceurs gazeux sont délicats à utiliser à large échelle dans les ruisseaux. En revanche, l'étude de la dénitrification in situ dans les ruisseaux montre que les concentrations en nitrates sont très faiblement modifiées par les processus de surface. Finalement, des mesures de silice et de nitrates spatialement distribuées dans les ruisseaux du bassin versant fournissent une vision représentative des processus de transport et de dénitrification dans l'aquifère. Elles montrent que l'échelle d'homogénéisation est supérieure à l'échelle du bassin versant étudié et permettent de proposer des hypothèses sur les facteurs de contrôle globaux des processus.

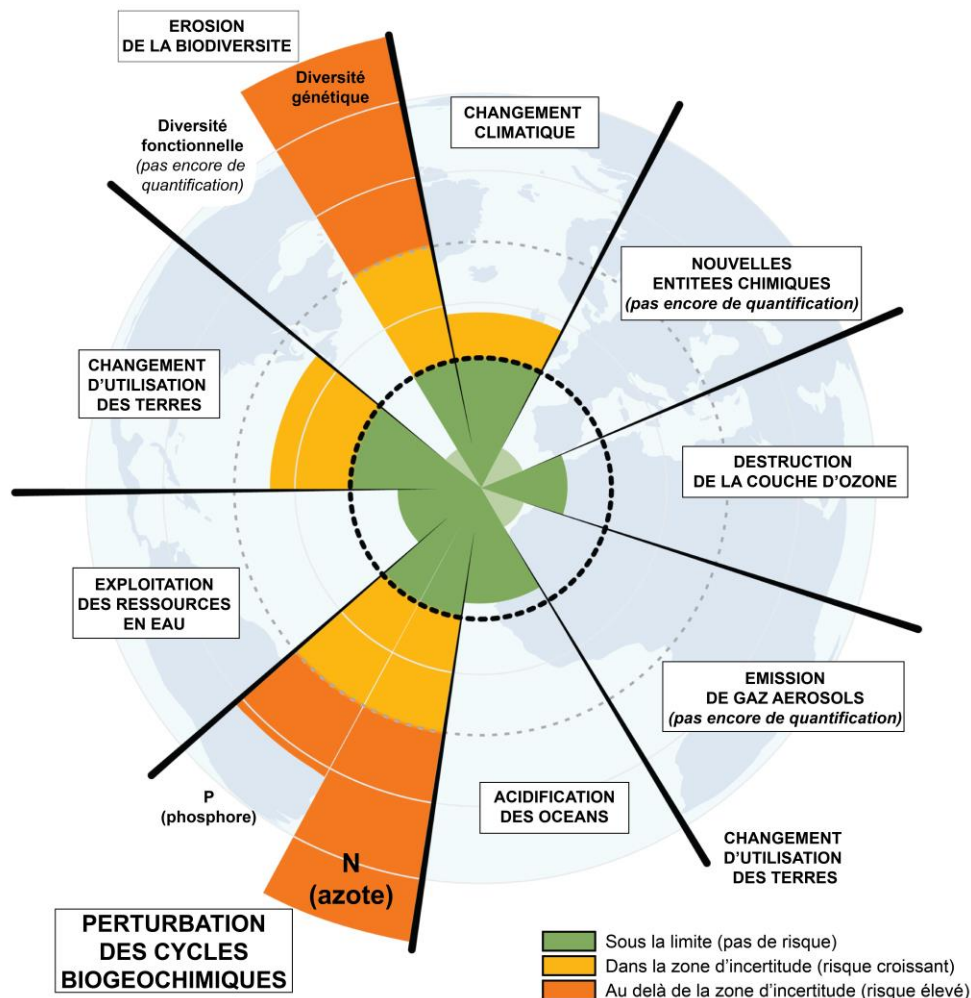
---

**Abstract:** Human activity, and especially intensive agriculture, has more than doubled reactive nitrogen delivery to Earth's ecosystems, creating eutrophic conditions in aquatic and coastal environments around the world. In the past several decades, efforts have been made to reduce agricultural inputs of nitrogen, but the decrease of the nitrate concentration in rivers also depends on natural factors. The aquifer exerts a dual control on nitrate pollution. On one hand, the circulation of groundwater induces a temporary storage of nitrate, responsible for the nitrate legacy. On the other hand, the denitrification occurring in the aquifer lowers the nitrate concentration. Characterizing the groundwater residence time and the denitrification in the aquifer is thus necessary to predict the nitrate trajectories in agricultural catchments. This PhD thesis proposes to extract information about the aquifer from in-stream measurements. The method is tested on a 35 km<sup>2</sup> agricultural catchment located in Brittany (France), in a fractured bedrock aquifer. First, a sensitivity analysis evidences that the nitrate concentration can be predicted with the knowledge of a limited number of parameters. Then, the possibility of getting these parameters in headwater streams during low flow is evaluated. Investigation of gas exchanges between the stream and the atmosphere shows that the use of gas tracers at the catchment scale is challenging. However, in situ nutrients injections reveals a very low effective denitrification in the stream and the hyporheic zone, which does not significantly modify the nitrate concentration. Finally, spatially distributed measurements of silica and nitrate in headwater streams provide a representative view on the processes of transport and denitrification in the aquifer. It highlights that the scale of homogenization is larger than the studied catchment and allows to hypothesise global control factors on the processes.

À mes élèves,

# Préambule

Par analogie avec les époques géologiques, la période actuelle est parfois qualifiée d'Anthropocène, tant la Terre est impactée par les activités humaines. Des chercheuses<sup>1</sup> ont proposé le concept de limites planétaires, seuils à ne pas franchir pour assurer un avenir durable à l'Humanité<sup>1-3</sup>. Dix éléments clés ont été identifiés, pour lesquels le franchissement d'une certaine limite risquerait de faire basculer la Terre en dehors de sa zone de résilience, vers un état peu prévisible. Parmi ces éléments figurent le réchauffement climatique, l'acidification des océans, la perte de biodiversité, mais aussi la perturbation des cycles biogéochimiques de l'azote et du phosphore. La première limite à avoir été franchie, dès les années 1960, est celle des rejets d'azote dans les bassins versants. Elle constitue aujourd'hui, avec la perte de biodiversité, une des deux limites planétaires les plus largement dépassées.



Limites planétaires établies en 2015<sup>3</sup>

<sup>1</sup> L'usage du féminin a été adopté afin de faciliter la lecture et n'a aucune intention discriminatoire.

Le franchissement de la limite planétaire des rejets d'azote est directement lié à l'industrialisation de l'agriculture et à l'utilisation d'engrais azotés sur laquelle elle repose<sup>4</sup>. La deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle a connu l'explosion des engrais azotés minéraux, synthétisés grâce au procédé chimique Haber-Bosch de transformation du diazote atmosphérique en ammonium. Dans le même temps, le développement de l'élevage intensif hors-sol a entraîné la production d'engrais azotés organiques sous forme de déjections animales. Exemple type d'industrialisation de l'agriculture, le modèle agricole breton a transformé une région à faibles rendements agricoles en un pilier de la production maraîchère et animale française, au prix d'importants rejets d'azote dans l'environnement<sup>5</sup>.

Les surplus d'azote épandus sur les champs se retrouvent dans les différents compartiments du cycle hydrologique : en surface dans les lacs, les rivières et les sols, en profondeur dans les aquifères, et jusqu'à l'océan. Présent principalement sous forme de nitrates, l'azote est responsable de la dégradation de la qualité de l'eau potable. La limite de potabilité fixée à 50 mg/L de nitrates par l'Organisation Mondiale de la Santé est dépassée dans de nombreux cours d'eau<sup>6</sup>. Avec le phosphore, l'azote participe également à l'eutrophisation des lacs, rivières et zones côtières<sup>4</sup>. Nutriment essentiel à la croissance des végétaux, il favorise, de la même manière que pour les plantes cultivées, le développement d'espèces opportunistes consommatrices d'azote. Les proliférations estivales d'algues vertes du genre *Ulva* dans les baies bretonnes en sont une illustration marquante. Le rôle central de l'azote dans leur développement a été démontré en 1988 par l'équipe d'Alain Menesguen de l'IFREMER Brest<sup>7</sup>. Au-delà de leur impact délétère sur les écosystèmes côtiers, les marées vertes ont des retombées touristiques et économiques majeures. En 2014, l'Etat a été contraint de verser 7 millions d'euros au conseil général des Côtes d'Armor, pour l'indemniser des coûts liés au ramassage des algues vertes et aux actions de préventions<sup>8</sup>.



**Plage de Saint-Michel-en-Grève (Côtes d'Armor), 7 septembre 2019**

Les dégâts environnementaux et leurs conséquences économiques ont mené à une prise de conscience progressive de la nécessité de réduction des taux de nitrates dans les bassins versants. Les alertes lancées dès le début des années 1970 ont porté leurs fruits une vingtaine d'années plus tard, avec en particulier l'entrée en vigueur en 1991 de la « directive nitrates », directive européenne visant à réduire les rejets azotés dans les zones vulnérables. Ainsi, en Bretagne, après une augmentation sévère des concentrations en nitrates durant toute la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle, les concentrations en nitrates suivent aujourd'hui une tendance décroissante<sup>5</sup>. Cependant, dans de nombreuses rivières, l'amélioration de la qualité de l'eau ne semble pas à la hauteur des efforts fournis. Les teneurs en nitrates ne diminuent que lentement et restent impactées par les pratiques agricoles passées. Alimentées en partie par des eaux souterraines âgées de plusieurs décennies, les rivières héritent en effet de nitrates émis par les générations précédentes. Après les délais liés à la prise de conscience citoyenne, à la compréhension scientifique du phénomène, à la prise de position politique, à la prise d'effet des réglementations, le milieu naturel induit donc un délai supplémentaire à l'amélioration de la qualité de l'eau, à travers le stockage temporaire de nitrates dans le compartiment souterrain. Mais le stockage de nitrates dans les aquifères n'est pas conservatif. Dans certaines conditions d'oxydo-réduction, les eaux souterraines subissent une dénitrification naturelle qui abaisse leur teneur en nitrates. Les aquifères jouent donc un rôle complexe de retardateurs mais aussi d'épurateurs partiels. En Bretagne, leur influence sur la qualité des eaux de surface est majeure, puisqu'on estime qu'en moyenne, les cours d'eau sont composés à 80 % d'eau ayant préalablement circulé dans le compartiment souterrain<sup>9</sup>.

La complexité et l'hétérogénéité spatiale des processus naturels qui ont lieu tout au long du cycle hydrologique rend leur caractérisation difficile, tout particulièrement dans les compartiments peu accessibles que sont les aquifères. Pourtant, c'est une étape nécessaire pour comprendre l'évolution des concentrations en nitrates dans les bassins versants, et ainsi fournir un éclairage scientifique aux citoyennes et aux décideuses. Savoir comment l'eau circule dans les aquifères - à quelle vitesse, à quelle profondeur, dans quelles roches - et comment se produit la dénitrification - à quel endroit, avec quelle probabilité -, est crucial pour prédire les effets des politiques agricoles sur la qualité de l'eau.

L'objectif de cette thèse est de proposer des méthodes simples, potentiellement applicables à grande échelle, de caractérisation des temps de résidence de l'eau souterraine et de la dénitrification dans les aquifères. La finalité est de permettre la prédiction des concentrations en nitrates dans les bassins versants, c'est pourquoi je commence par déterminer les principaux facteurs de contrôle des concentrations en nitrates. J'identifie un certain nombre de paramètres dont l'évaluation est indispensable à la prédiction des concentrations futures en nitrates. Pour pallier l'hétérogénéité spatiale des processus souterrains et la faible accessibilité des aquifères, j'évalue ensuite la possibilité d'acquérir des informations sur le compartiment souterrain à partir de mesures effectuées dans les ruisseaux. En effet, en tant qu'exutoires des aquifères, les ruisseaux en recèlent une signature chimique non seulement facile d'accès, mais aussi naturellement moyennée. Toutefois, cette signature est modifiée par des processus physiques et biologiques se déroulant dans les ruisseaux, qu'il convient de caractériser.

Quels sont les principaux facteurs de contrôle des concentrations en nitrates dans les aquifères ?  
(*chapitre 1*)

Dans quelle mesure la signature chimique de l'eau souterraine est-elle modifiée dans les ruisseaux ? (*chapitre 2*)

Quelles informations sur les temps de résidence et la dénitrification souterraine apportent les ruisseaux ? (*chapitre 3*)



- 1 Rockström, J. et al. Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity. *Ecology and Society* 14 (2009).
- 2 Rockström, J. et al. A safe operating space for humanity. *Nature* 461, 472-475 (2009).
- 3 Steffen, W. et al. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science* 347, 1259855, doi:10.1126/science.1259855 (2015).
- 4 Galloway, J. N. et al. Transformation of the Nitrogen Cycle: Recent Trends, Questions, and Potential Solutions. *Science* 320 (2008).
- 5 Poisvert, C., Curie, F. & Moatar, F. Annual agricultural N surplus in France over a 70-year period. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 107, 63-78 (2016).
- 6 Abbott, B. W. et al. Trends and seasonality of river nutrients in agricultural catchments: 18years of weekly citizen science in France. *The Science of the total environment* 624, 845-858 (2018).
- 7 Menesguen, A. & Salomon, J. C. in *Computer modelling in ocean engineering* 443-450 (Venice, 1988).
- 8 Tribunal Administratif de Rennes, 12 avril 2013, n° 1004000, département des Côtes-d'Armor
- 9 Marçais, J. Variabilités des temps de résidence de l'eau et du débit dans les rivières et les nappes phréatiques : implications sur la qualité de l'eau : inférence, modélisation et prédiction des temps de transit de l'eau dans les bassins versants. Thèse de doctorat en Sciences de la Terre. Université Rennes 1 (2018).

# Sommaire

## Introduction

<b>1</b>	<b>Origine et devenir de l'azote dans les bassins versants .....</b>	<b>13</b>
1.1	Transport de l'azote.....	13
1.1.1	Entrée de l'azote dans les bassins versants .....	13
1.1.2	Transport de l'azote au sein du cycle hydrologique .....	14
1.1.3	Ages de l'eau et héritage en nitrates .....	15
1.2	Transformations de l'azote.....	18
1.2.1	Place de la dénitrification dans les réactions d'oxydo-réduction.....	18
1.2.2	Localisation et temporalité de la dénitrification dans les bassins versants .....	20
1.3	Evolution des concentrations en nitrates .....	23
<b>2</b>	<b>Hétérogénéité spatiale des processus de transport et de dénitrification.....</b>	<b>24</b>
2.1	Distribution des temps de résidence et des temps de dénitrification.....	24
2.2	Imbrication d'échelles d'hétérogénéité .....	25
2.3	Approches existantes.....	28
2.3.1	Lois de changement d'échelle.....	28
2.3.2	Approches empiriques .....	29
2.3.3	Approches déterministes .....	29
2.3.4	Approches probabilistes.....	29
<b>3</b>	<b>Démarche proposée.....</b>	<b>30</b>
3.1	Objectifs et mise en œuvre de la méthodologie .....	30
3.1.1	Motivations et enjeux.....	30
3.1.2	Organisation du manuscrit .....	33
3.2	Site d'étude.....	33
3.2.1	Caractéristiques principales du bassin versant de Pleine-Fougères .....	33
3.2.2	Etudes antérieures sur le site.....	35
3.2.3	Localisation des campagnes présentées dans la thèse.....	36

## Chapitre 1. Facteurs de contrôle des concentrations en nitrates dans l'aquifère

<b>1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>41</b>
<b>2</b>	<b>Material and methods.....</b>	<b>42</b>
2.1	Field site .....	42
2.2	Reference model.....	43
2.2.1	Residence time distributions .....	43
2.2.2	Denitrification .....	44

2.2.3	Nitrogen inputs.....	44
2.3	Sensitivity analysis.....	45
2.3.1	Modification of residence time distributions.....	45
2.3.2	Modification of denitrification.....	46
2.3.3	Modification of past nitrogen inputs.....	47
<b>3</b>	<b>Results.....</b>	<b>47</b>
3.1	Nitrate concentrations predicted by the reference model.....	47
3.2	Sensitivity analysis.....	48
3.2.1	Sensitivity to residence time distribution.....	50
3.2.2	Sensitivity to the denitrification.....	50
3.2.3	Sensitivity to the past nitrogen inputs.....	50
3.3	Illustration of the key controlling factors on three wells.....	51
<b>4</b>	<b>Discussion.....</b>	<b>52</b>
4.1	Why do we need predictions?.....	52
4.2	What information do we need to predict future nitrate pollution?.....	53
4.2.1	Natural parameters.....	53
4.2.2	Uncertainty about the past may not degrade predictions of the future.....	54
4.3	Where to get the information?.....	54
4.4	How to upscale?.....	55
4.4.1	Residence time distributions.....	55
4.4.2	Denitrification.....	56
<b>5</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>56</b>

## **Chapitre 2. Transformation de la signature chimique de l'aquifère dans le ruisseau**

### Partie 1. Échanges de gaz entre le ruisseau et l'atmosphère

#### *1.1. Cartographie des échanges de gaz le long des ruisseaux*

<b>1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>65</b>
<b>2</b>	<b>Material and methods.....</b>	<b>66</b>
2.1	Study site.....	67
2.2	Tracer injections.....	68
2.3	Measurement.....	69
2.4	Calculation of gas exchange rate coefficient.....	71
2.5	Comparison with predictive equations.....	73
2.6	Reactive gases.....	75
2.7	List of the parameters.....	76
<b>3</b>	<b>Results.....</b>	<b>77</b>

3.1	Gas exchange mapping.....	77
3.2	Suitability of predictive equations.....	82
3.3	Impacts on reactive gases.....	83
<b>4</b>	<b>Discussion.....</b>	<b>85</b>
4.1	Predictions of gas exchanges.....	85
4.2	Impact of cascades on groundwater discharge estimates .....	86
4.3	Hot spots of reaeration .....	87
4.4	Hot spots of CO <sub>2</sub> emission .....	87
<b>5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>88</b>
<i>1.2. Nouvelle méthode de quantification des taux d'échange de gaz</i>		
<b>1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>95</b>
<b>2</b>	<b>Theory .....</b>	<b>96</b>
2.1	Mathematical framework .....	96
2.1.1	Calculation of the gas exchange rate coefficient .....	96
2.1.2	Correction for the potential measurement time lag.....	97
2.2	Implementation of the method .....	98
<b>3</b>	<b>Validation on synthetic data .....</b>	<b>99</b>
3.1	Generation of synthetic data.....	99
3.2	Range of validity of the method.....	101
<b>4</b>	<b>Field application.....</b>	<b>103</b>
4.1	Experimental setup.....	103
4.1.1	Study site.....	103
4.1.2	Tracers injection and measurement .....	104
4.2	Data analysis .....	105
4.3	Repeatability of the method .....	107
<b>5</b>	<b>Discussion.....</b>	<b>107</b>
5.1	Relevance of the method .....	107
5.1.1	Robustness and accuracy .....	107
5.1.2	Simplicity of application.....	108
5.1.3	Real-time results .....	109
5.2	Interest of semi-continuous data .....	109
<b>6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>109</b>
<b>Partie 2. Activité biologique dans le ruisseau</b>		
<b>1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>114</b>
<b>2</b>	<b>Matériel et méthodes.....</b>	<b>116</b>
2.1	Site d'étude.....	116

2.2	Caractérisation physique des ruisseaux.....	117
2.3	Injections de nutriments .....	119
2.4	Mesures .....	120
<b>3</b>	<b>Résultats.....</b>	<b>122</b>
3.1	Injections ponctuelles.....	122
3.2	Injection continue.....	125
<b>4</b>	<b>Discussion.....</b>	<b>127</b>
4.1	Intérêts et améliorations possibles de la méthode de traçage.....	127
4.2	Faiblesse de la dénitrification effective dans le ruisseau .....	128
4.3	Différence entre activité potentielle et activité effective .....	130
<b>5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>131</b>

### **Chapitre 3. Exploitation de la signature chimique de l'aquifère en ruisseau**

<b>1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>136</b>
<b>2</b>	<b>Matériel et méthode .....</b>	<b>138</b>
2.1	Echantillonnage spatial .....	138
2.2	Mesures chimiques.....	140
2.3	Débits .....	141
2.4	Distributions des temps de transit .....	141
2.5	Temps de dénitrification apparent.....	143
<b>3</b>	<b>Résultats.....</b>	<b>145</b>
3.1	Distribution spatiale des concentrations en radon, silice et nitrates.....	145
3.2	Corrélations isotopiques et élémentaires.....	150
3.3	Age de l'eau souterraine et temps de dénitrification.....	152
<b>4</b>	<b>Discussion.....</b>	<b>156</b>
4.1	Le signal mesuré dans le ruisseau est représentatif de l'aquifère .....	156
4.2	L'échantillonnage en ruisseau réduit le nombre de traceurs disponibles, mais aussi le nombre de traceurs nécessaires .....	156
4.3	L'échelle d'homogénéisation est supérieure au bassin versant étudié.....	158
4.4	Les temps de transit longs sont corrélés à des temps de dénitrification longs.....	159
<b>5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>160</b>

### **Conclusion et perspectives**

<b>1</b>	<b>Résultats principaux .....</b>	<b>163</b>
<b>2</b>	<b>Discussion sur la généralité des résultats.....</b>	<b>164</b>
<b>3</b>	<b>Propositions .....</b>	<b>165</b>

# Introduction

---

## 1 Origine et devenir de l'azote dans les bassins versants

### 1.1 Transport de l'azote

#### 1.1.1 Entrée de l'azote dans les bassins versants

L'entrée d'azote dans les bassins versants se fait principalement par l'épandage d'engrais sur les sols agricoles. Deux grandes familles d'engrais existent : les engrais minéraux, qui sont fabriqués par transformation du diazote atmosphérique  $N_2$  en ammonium  $NH_4^+$  grâce au procédé industriel Haber-Bosch, et les engrais organiques, qui proviennent des excréments des animaux d'élevage. L'entrée d'azote dans le sol peut aussi se faire naturellement par les plantes légumineuses (Fabacées), qui fixent le diazote atmosphérique grâce à une symbiose avec des bactéries dans les nodosités de leurs racines.

La Bretagne est la première région d'élevage en France (Deschamps et al. 2016). Elle représente moins de 5 % de la population humaine française, mais produit 58 % des porcs et 35 % des volailles de chair (Deschamps et al. 2016). L'élevage intensif génère de grandes quantités d'excréments, qui sont épandus sur les champs sous forme d'engrais azotés organiques. L'élevage hors-sol implique également la culture de céréales destinées à l'alimentation du bétail (blé, orge, maïs), et donc l'utilisation d'engrais azotés minéraux. L'industrialisation de l'agriculture bretonne s'est produite à partir du début des années 1960. Elle a été particulièrement forte, au point d'être érigée en modèle, le modèle agricole breton (Gambino 2014). En 1991, suite à la « directive nitrates » européenne, des mesures ont été mises en place pour limiter les intrants en azote sur les sols agricoles (European Commission 1991). Les rejets azotés ont donc fortement augmenté à partir des années 1960, ont atteint un pic au début des années 1990, et diminuent depuis les années 1990-2000 (Figure 1).

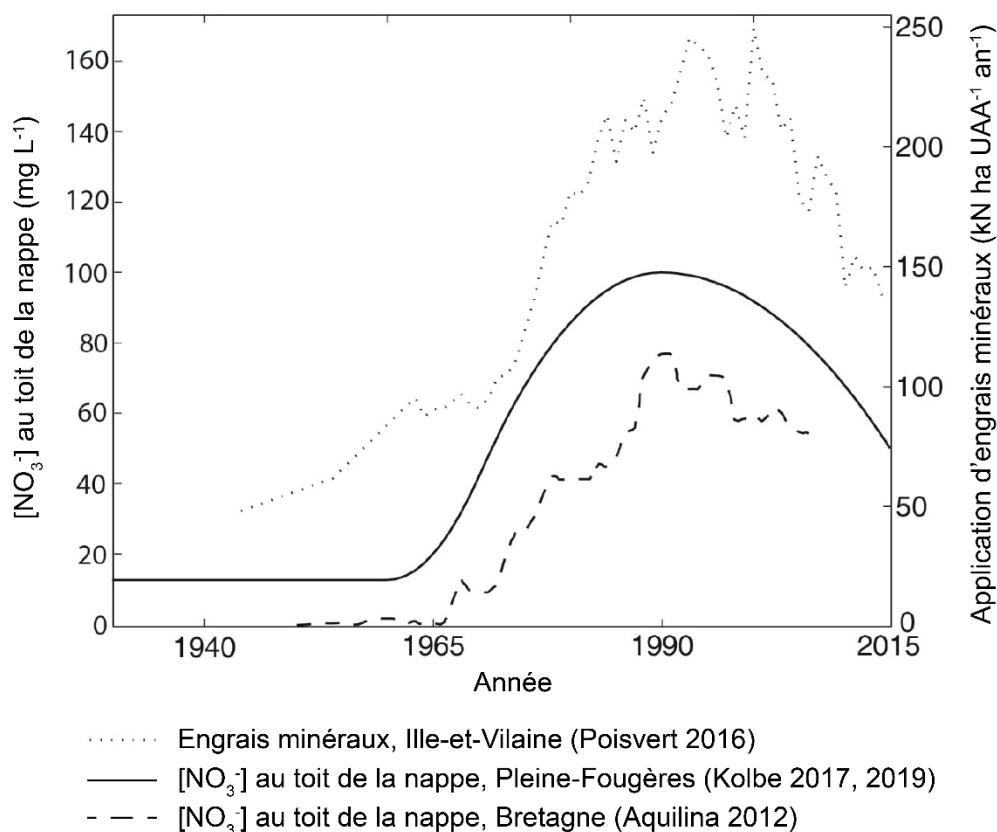


Figure 1. Intrants azotés minéraux et concentration en nitrates au toit de la nappe, dans l'aquifère étudié ici (Pleine-Fougères) et en moyenne en Bretagne. La chronique d'intrants en engrais minéraux au niveau du sol a été reconstituée à partir de statistiques agricoles (Poisvert et al. 2016). Les chroniques d'intrants en nitrates au toit de la nappe ont été reconstituées à partir de mesures en puits (Aquilina et al. 2012; Kolbe 2017). Figure traduite de Kolbe (2017).

### 1.1.2 Transport de l'azote au sein du cycle hydrologique

Nutriment essentiel à la croissance des plantes, l'azote épandu à la surface des champs est en partie consommé par les cultures. Le surplus d'azote est entraîné par l'eau de pluie. La plus grande partie de l'eau de pluie s'infiltre dans le sol, puis dans la zone non saturée, et jusque dans la zone saturée de l'aquifère, formant la nappe phréatique. L'eau circule ensuite dans la nappe sous forme d'eau souterraine, avant de ressortir en surface, souvent plusieurs décennies plus tard, au niveau des cours d'eau. En Bretagne, les circulations d'eau souterraine se font principalement dans les premières centaines de mètres sous la surface (Kolbe et al. 2016). Les boucles de circulations ont donc lieu à l'échelle locale et les lignes de flux souterraines confluent au niveau du ruisseau le plus proche (Kolbe et al. 2016). Ainsi, les ruisseaux de tête de bassin versant collectent la quasi-totalité des boucles de circulation souterraine. Ils drainent ensuite l'eau vers les cours d'eau d'ordre supérieur, qui se jettent finalement à la mer. En fin d'automne et en hiver, les précipitations fréquentes font remonter le toit de la nappe très près

de la surface, ce qui favorise les écoulements de subsurface (Kaandorp et al. 2018; Marçais 2018; Molenat et al. 2008). Une partie de l'eau de pluie est ainsi drainée rapidement vers les ruisseaux à travers le sol ou les horizons superficiels, sans passer par l'aquifère. Le battement de nappe fait donc varier la proportion d'eau souterraine dans les ruisseaux au cours de l'année (Marçais 2018; Molenat et al. 2008). En été, les ruisseaux en étiage sont composés à quasiment 100 % d'eau ayant circulé à travers l'aquifère (Marçais 2018). Dans les périodes les plus humides de l'hiver, cette proportion d'eau souterraine peut tomber à 20 %, la majorité de l'eau des ruisseaux provenant alors du ruissellement de subsurface (Marçais 2018). En moyenne annuelle, la proportion d'eau souterraine dans les cours d'eau bretons est estimée à 80 % (Marçais 2018). La composition chimique des cours d'eau est donc fortement contrôlée par les processus souterrains. De plus, la Bretagne étant bordée de côtes, l'eau des ruisseaux est rapidement acheminée à la mer, ce qui réduit l'impact des processus de surface sur la qualité de l'eau se déchargeant dans les zones côtières.

La Bretagne fait partie du Massif Armoricain, province géologique majoritairement granitique, formée lors de l'orogénèse hercynienne (~ 360 Ma). Les aquifères sont donc cristallins. Ils sont constitués d'une zone altérée allant de quelques mètres à quelques dizaines de mètres de profondeur, et d'une zone fracturée sous-jacente, mesurant quelques dizaines à quelques centaines de mètres d'épaisseur (Kolbe et al. 2016; Molenat et al. 2013; Mougin et al. 2008). L'épaisseur de sol est réduite et les roches affleurent fréquemment à la surface, réduisant l'impact des processus se produisant dans le sol. L'ancienneté de l'orogénèse implique de faibles altitudes, mais le relief est fortement vallonné. Le paysage est découpé en nombreux petits versants.

### **1.1.3 Ages de l'eau et héritage en nitrates**

La circulation de l'eau dans l'aquifère induit un délai entre l'entrée d'azote dans le bassin versant au niveau des sols agricoles, et son arrivée dans les ruisseaux et à la mer. Ce délai est responsable de l'héritage en nitrates : les nitrates produits par une génération humaine sont en partie stockés dans l'aquifère, et il est possible que ce soit la génération suivante qui les voit ressortir en surface et impacter les écosystèmes côtiers (Ehrhardt et al. 2019; Hrachowitz et al. 2015; Van Meter and Basu 2015; Van Meter et al. 2016). La proportion d'eau souterraine dans les ruisseaux et le temps passé par l'eau souterraine dans l'aquifère déterminent le délai entre un changement de pratiques agricoles et son impact sur les écosystèmes côtiers. Les âges de l'eau dans l'aquifère sont représentés synthétiquement par la distribution des temps de résidence (Bethke and Johnson 2008; McGuire and McDonnell



2006). Sa résultante en ruisseau est la distribution des temps de transit (Bolin and Rodhe 1973; McDonnell et al. 2010). Le temps de transit représente le temps total passé par l'eau dans l'aquifère entre son infiltration et sa sortie dans le ruisseau. Les distributions de temps de résidence et de temps de transit sont directement liées, mais ne sont pas équivalentes, hormis dans des réservoirs parfaitement mélangés (Benettin and Bertuzzo 2018; Berghuijs and Kirchner 2017).

Le temps de résidence moyen dans les aquifères bretons est souvent de l'ordre de quelques dizaines d'années (Ayraud et al. 2008; de Montety et al. 2018; Kolbe et al. 2016; Roques et al. 2014). Quelques aquifères profonds ont des temps de résidence beaucoup plus longs, pouvant atteindre plusieurs milliers d'années, mais sont dans ce cas très peu connectés à la surface (Aquilina et al. 2015). Le temps de résidence moyen dans les aquifères bretons se traduit par un décalage d'une vingtaine d'années entre l'augmentation de l'utilisation des engrais azotés et l'augmentation des teneurs en nitrates dans la Vilaine, le plus grand fleuve breton (Figure 2). La notion d'héritage en nitrates prend alors tout son sens. Toutefois, le ruissellement de subsurface en périodes humides (automne et hiver) induit la présence d'eau jeune, ayant moins de trois mois, dans les cours d'eau (Kaandorp et al. 2018; Marçais 2018). Ce pôle jeune répond immédiatement aux éventuels changements de pratiques agricoles (Benettin et al. 2017). Schématiquement, les cours d'eau répondent donc en deux temps aux changements de pratiques agricoles. Le ruissellement de subsurface induit une réponse immédiate, visible principalement pendant les périodes humides. La circulation d'eau souterraine dans l'aquifère induit une réponse à long terme, dont le temps moyen et l'étalement dans la durée sont définis par la distribution des temps de résidence. La variabilité saisonnière de la proportion d'eau jeune dans les cours d'eau induit une forte variabilité des concentrations en nitrates (Figure 3).

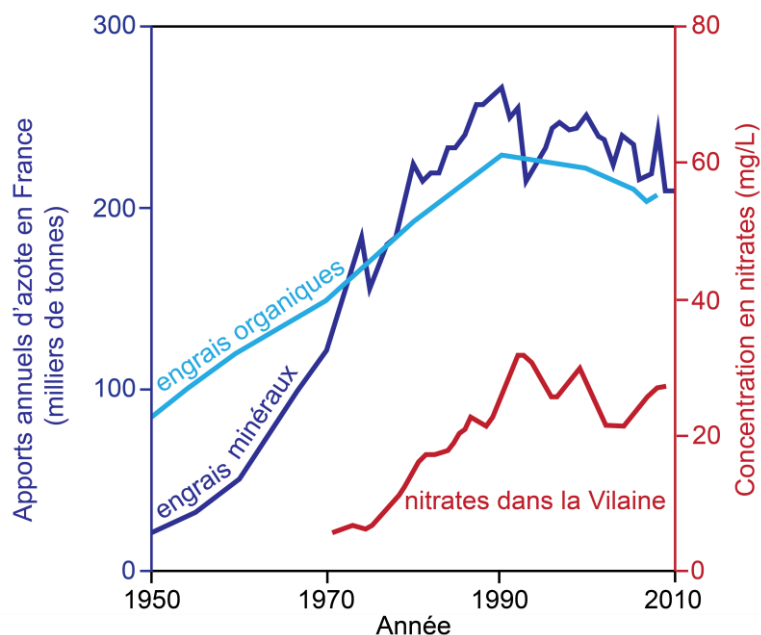


Figure 2. L'augmentation des concentrations moyennes annuelles en nitrates dans la Vilaine, le plus grand fleuve breton, est décalée temporellement par rapport aux apports moyens en azote. Les apports en azote ont été déduits de statistiques agricoles sur les ventes d'engrais et les productions de déjections animales par les élevages. Données de Aquilina et al. (2012).

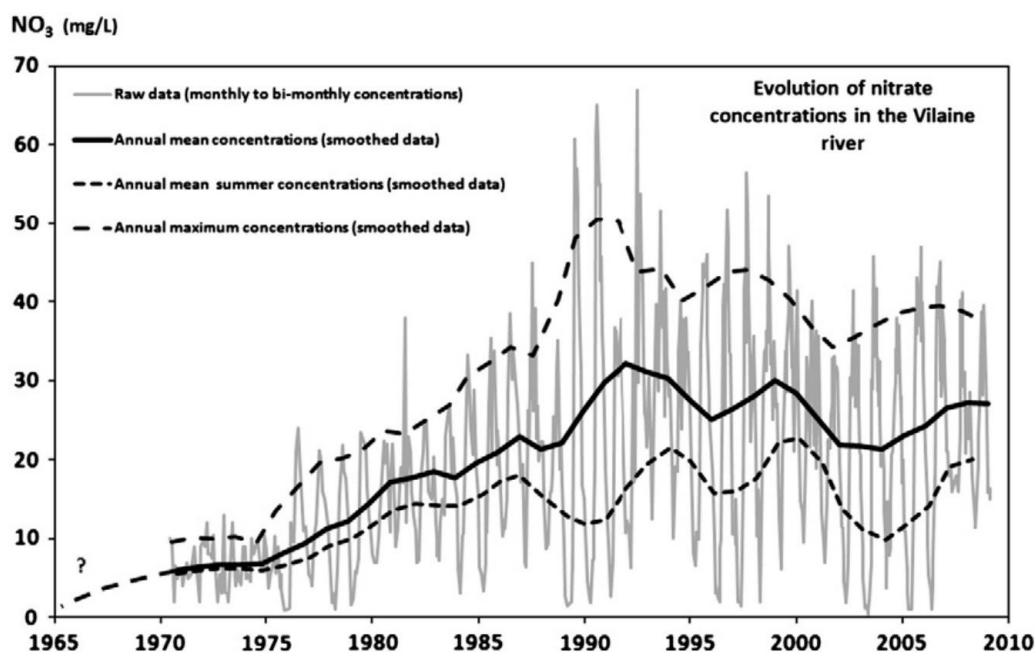


Figure 3. La variabilité des concentrations en nitrates dans la Vilaine est forte à l'échelle saisonnière (courbe grise) (Aquilina et al. 2012).

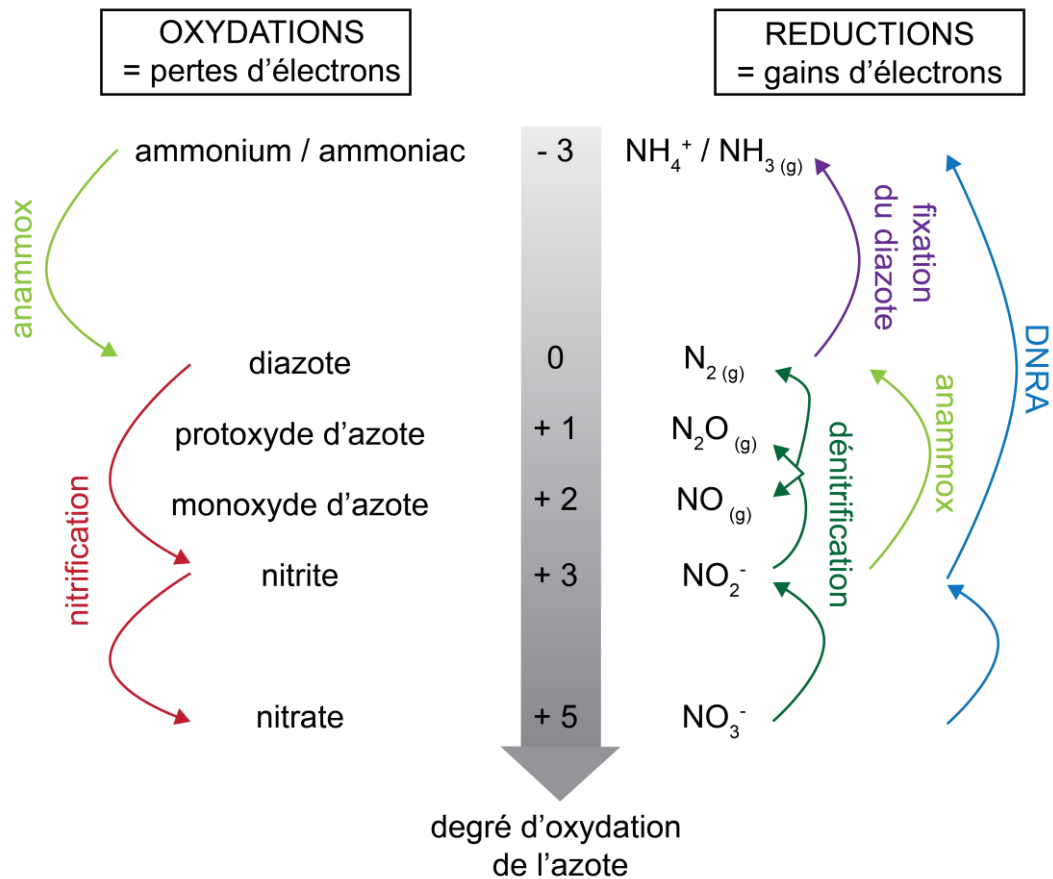
Cette thèse se focalise sur la zone saturée de l'aquifère. Mais une part de l'héritage en nitrates est liée à la rétention de l'azote dans le sol (Van Meter et al. 2017; Van Meter et al.

2016). Cependant, tandis que la rétention par le sol exerce un contrôle majeur sur l'héritage en phosphate (Powers et al. 2016; Sharpley et al. 2013), les nitrates ne s'adsorbent pas sur les colloïdes du sol comme les phosphates et sont donc nettement moins retenus par le sol (Sharpley et al. 2013). La Figure 1 montre que la chronique d'intrants en azote au toit de la nappe (Aquilina et al. 2012; Kolbe et al. 2016), n'est pas significativement décalée, d'un point de vue temporel, par rapport à la chronique d'intrants dans le sol en Bretagne (Poisvert et al. 2016). Ceci indique une faible rétention de l'azote dans le sol.

## **1.2 Transformations de l'azote**

### **1.2.1 Place de la dénitrification dans les réactions d'oxydo-réduction**

Au cours de son trajet dans le sol, dans l'aquifère et dans les cours d'eau, l'azote subit des transformations chimiques, qui le font passer d'un degré d'oxydation à l'autre. Ses nombreux degrés d'oxydation confèrent à l'azote des rôles multiples dans les réactions d'oxydo-réduction, et font du cycle de l'azote un cycle clé, reliant de nombreux processus biogéochimiques (Borch et al. 2010). Les principales réactions du cycle de l'azote sont présentées en Figure 4.

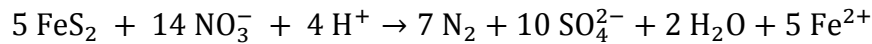


*DNRA: dissimilatory nitrate reduction to ammonium*  
*anammox: anaerobic ammonium oxydation*

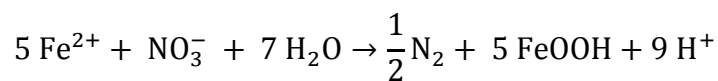
Figure 4. Principales réactions d'oxydo-réduction composant le cycle de l'azote.

La réaction la plus commune de dégradation des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) est la dénitrification, dont le produit final est le diazote ( $\text{N}_2$ ).  $\text{N}_2$ , gaz inerte, est le composé principal de l'atmosphère. La dénitrification, lorsqu'elle est totale, épure donc l'eau sans contrepartie néfaste pour l'environnement. Toutefois, un des produits intermédiaires de la dénitrification est le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ), gaz à effet de serre 300 fois plus puissant que  $\text{CO}_2$  (IPCC 2013; Knowles 1982). Si  $\text{N}_2\text{O}$  s'échappe vers l'atmosphère avant d'être transformé en  $\text{N}_2$ , c'est-à-dire si la dénitrification est partielle, l'effet pour l'environnement est néfaste (Cole and Caraco 2001). Le dernier rapport du GIEC estime que les rejets de  $\text{N}_2\text{O}$  représentent 6,2 % des rejets anthropiques de gaz à effet de serre, en équivalent  $\text{CO}_2$  (IPCC 2013). L'utilisation d'engrais azotés a donc un impact sur la qualité de l'eau, mais aussi, à travers la dénitrification partielle, sur le réchauffement climatique (Beaulieu et al. 2008; Beaulieu et al. 2011; Cole and Caraco 2001).

La dénitrification est une réaction de réduction de  $\text{NO}_3^-$ , couplée à l'oxydation d'un donneur d'électrons (Knowles 1982). Le donneur d'électrons peut être du carbone organique, dans ce cas on parle de dénitrification hétérotrophe au carbone. Le donneur d'électrons peut aussi être minéral, dans ce cas on parle de dénitrification autotrophe au carbone. La pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) est un donneur d'électron minéral fréquent dans les aquifères (Korom 1992; Postma et al. 1991). Elle contient du soufre réduit, dont l'oxydation en sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) permet la réduction de  $\text{NO}_3^-$  :



Le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en solution peut également être utilisé comme donneur d'électrons pour réduire  $\text{NO}_3^-$  :



### 1.2.2 Localisation et temporalité de la dénitrification dans les bassins versants

Chaque réaction du cycle de l'azote nécessite des conditions précises d'oxydo-réduction qui souvent, ne sont présentes que dans certaines zones du bassin versant (Kolbe et al. 2019; Postma et al. 1991). La dénitrification nécessite la présence de donneurs d'électrons, organiques dans le cas de la dénitrification hétérotrophe, minéraux dans le cas la dénitrification autotrophe.  $\text{O}_2$  étant un oxydant plus puissant que  $\text{NO}_3^-$ , en présence des deux composants, c'est  $\text{O}_2$  qui est réduit préférentiellement, par la respiration oxygénique (Knowles 1982; Korom 1992). Ainsi, la présence d' $\text{O}_2$  empêche la dénitrification de se produire, et la localisation de la dénitrification est limitée aux endroits où la concentration en  $\text{O}_2$  est suffisamment faible. Il peut s'agir de zones macroscopiques mais aussi de micro-niches anoxiques (Briggs et al. 2015). Le seuil de concentration d' $\text{O}_2$  à partir duquel la dénitrification se produit est discuté. Il a été fixé à  $1 \text{ mg L}^{-1}$  dans certaines études (Green et al. 2010; Green et al. 2016), à  $2 \text{ mg L}^{-1}$  dans d'autres (Kolbe et al. 2019). Comme la plupart des réactions du cycle de l'azote, la dénitrification est réalisée par des bactéries (Knowles 1982). La dénitrification est donc contrainte par la présence de bactéries dénitrifiantes, mais ces bactéries semblent ubiquistes (Nielsen et al. 2006). Finalement, la dénitrification se produit dans les conditions suivantes :

- présence de  $\text{NO}_3^-$
- absence d' $\text{O}_2$
- présence de donneurs d'électrons, organiques ou minéraux
- présence de bactéries dénitrifiantes actives (condition peu limitante)

Ces conditions déterminent la localisation et la temporalité de la dénitrification dans les bassins versants.

La dénitrification hétérotrophe au carbone utilise le carbone réduit comme source d'électrons. Elle se produit donc principalement dans le sol, dans les zones ripariennes et de manière générale dans les horizons superficiels, riches en carbone organique provenant de la surface (Rivett et al. 2008; Tesoriero and Puckett 2011). Elle peut également se produire dans la zone hyporhéique située sous les cours d'eau. La zone hyporhéique est en interaction avec les eaux de surface, qui l'alimentent en carbone organique, mais est préservée du contact direct avec l'atmosphère, ce qui permet à des conditions anoxiques de se développer (Briggs et al. 2015; Gonzalez-Pinzon et al. 2012; Harvey et al. 2013; Krause et al. 2011; Zarnetske et al. 2011). La dénitrification se produisant dans la zone hyporhéique est susceptible d'émettre du  $N_2O$ , car la proximité avec l'atmosphère facilite l'évasion rapide de  $N_2O$  avant sa transformation en  $N_2$ . Toutefois, l'épaisseur de la zone hyporhéique dans les cours d'eau breton est généralement réduite. De plus, les ruisseaux bretons sont globalement en charge, c'est-à-dire soumis à la pression de l'eau souterraine qui se décharge au niveau des cours d'eau. Ces deux facteurs réduisent le temps de passage de l'eau souterraine à travers la zone hyporhéique avant d'atteindre le ruisseau, et limitent la recirculation d'eau du ruisseau dans la zone hyporhéique lors de son trajet vers l'aval (Boano et al. 2008; Caruso et al. 2016; Trauth et al. 2014). Comme la capacité dénitrifiante de la zone hyporhéique est fortement dépendante du temps de résidence de l'eau dans la zone hyporhéique (Zarnetske et al. 2011), la zone hyporhéique a probablement un impact limité sur les concentrations en nitrates dans les cours d'eau bretons.

L'essentiel du carbone organique est généralement consommé à proximité de la surface et le taux de carbone organique dans l'aquifère est souvent faible (Rivett et al. 2008). Les donneurs d'électrons dans l'aquifère sont donc principalement minéraux et les nitrates sont dégradés par la dénitrification autotrophe au carbone (Rivett et al. 2008; Tesoriero and Puckett 2011). Des études suggèrent que même en présence de carbone organique, la dénitrification dans l'aquifère est principalement basée sur l'oxydation de minéraux réduits (Pauwels et al. 2010; Postma et al. 1991; Tesoriero et al. 2000). La comparaison des taux apparents de dégradation de  $O_2$  et de  $NO_3^-$  montre que la distribution des donneurs d'électrons minéraux est stratifiée dans l'aquifère (Kolbe et al. 2019). La disponibilité en donneurs d'électrons est très faible dans la partie superficielle de l'aquifère, mais devient forte à partir d'une certaine profondeur, dite profondeur réactive (Kolbe et al. 2019; Postma et al. 1991). Dans la partie superficielle de l'aquifère,  $O_2$  et  $NO_3^-$  sont donc peu dégradés, faute de disponibilité en

donneurs d'électrons. Lorsque l'eau souterraine atteint la profondeur réactive,  $O_2$  est dégradé en premier, puis, lorsque sa concentration est suffisamment faible, la dénitrification prend place. La dégradation de  $O_2$  et  $NO_3^-$  est rapide, une fois la profondeur réactive atteinte (Kolbe et al. 2019; Postma et al. 1991). La profondeur réactive semble corrélée à l'épaisseur de la zone altérée (Kolbe et al. 2019). Cette relation peut s'expliquer par le fait que dans la roche fortement altérée, les minéraux réduits ont été lessivés et ne sont donc plus disponibles.

Ainsi, la dénitrification est stratifiée. Elle ne se produit pas de façon continue le long du trajet de l'eau dans le bassin versant. A proximité de la surface, dans les sols riches en carbone organique, la dénitrification hétérotrophe réduit une partie des nitrates. L'eau traverse ensuite une zone peu réactive, probablement du fait de l'altération poussée. Si l'eau atteint la profondeur réactive à partir de laquelle les minéraux réduits sont disponibles, les nitrates sont alors dégradés par la dénitrification autotrophe. Enfin, lorsque l'eau rejoint la surface, elle peut subir la dénitrification hétérotrophe dans la zone hyporhéique. Les entrées d'azote et ses principales transformations le long d'un versant sont représentées en Figure 5.

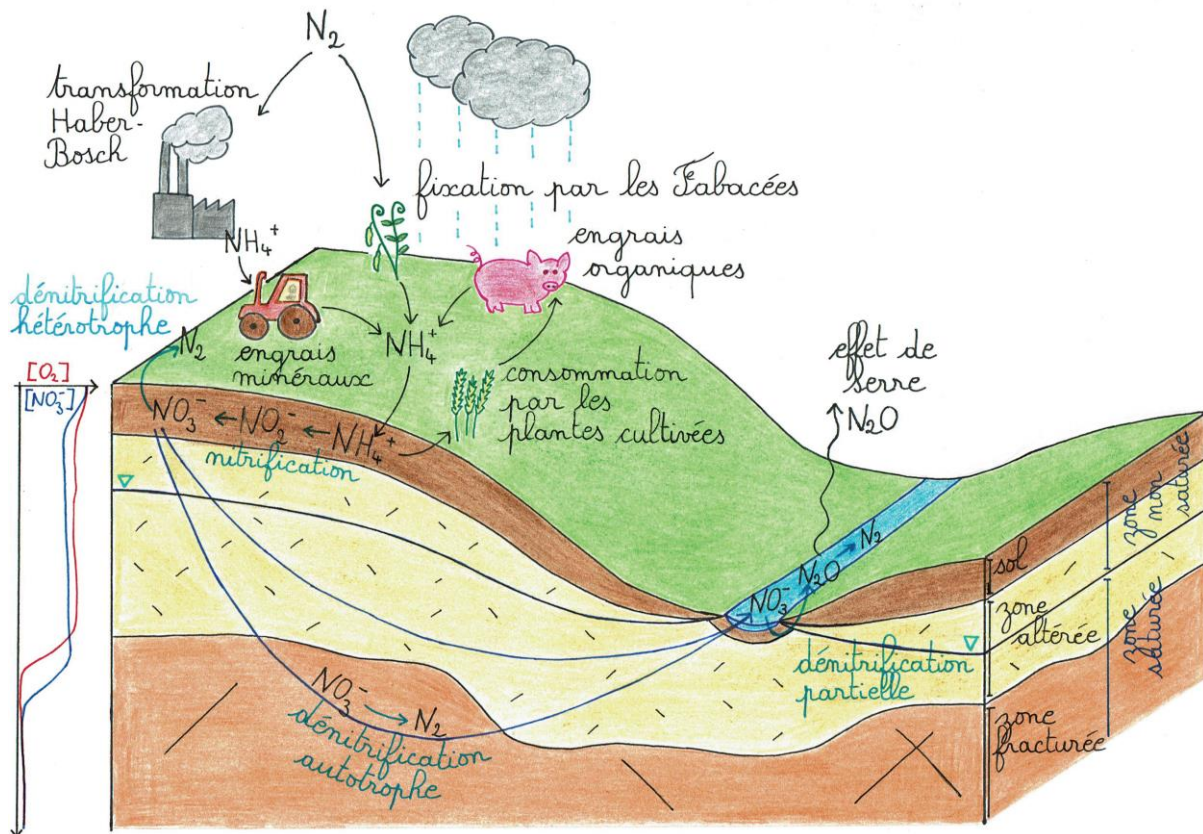


Figure 5. Entrée, transport et transformation de l'azote le long d'un versant, en socle cristallin. Des profils schématiques de concentrations en  $\text{O}_2$  et  $\text{NO}_3^-$ , qui répondraient au concept de stratification de la réactivité, sont proposés à gauche. Il s'agit de profils conceptuels et non de profils réels.

### 1.3 Evolution des concentrations en nitrates

La concentration en nitrates dans l'aquifère à un temps  $t$  est déterminée par la combinaison des intrants anthropiques en nitrates et des processus naturels de transport et de transformation des nitrates. Elle est donnée par la convolution de la chroniques d'intrants,  $C_{\text{NO}_3}^0$ , de la distribution des temps de résidence,  $p$ , et de la dénitrification,  $r_{\text{NO}_3}$  (Małoszewski and Zuber 1982):

$$C_{\text{NO}_3}(t) = \int_0^{\infty} C_{\text{NO}_3}^0(t - \tau) p(\tau) r_{\text{NO}_3}(\tau) d\tau$$

La prédiction des concentrations en nitrates passe donc par la caractérisation de ces trois fonctions.



## 2 Hétérogénéité spatiale des processus de transport et de dénitrification

### 2.1 Distribution des temps de résidence et des temps de dénitrification

Dans l'aquifère, chaque parcelle d'eau a un âge qui lui est propre, en fonction du trajet qu'elle a suivi. Les temps de résidence suivent donc une distribution, qui correspond à la proportion d'eau de chaque âge dans l'aquifère (Bethke and Johnson 2008; McGuire and McDonnell 2006). En conséquence, les temps de transit dans le ruisseau suivent également une distribution (McDonnell et al. 2010). D'autre part, l'hétérogénéité spatiale de la dénitrification dans l'aquifère implique une diversité des temps caractéristiques de dénitrification, qui suivent eux-aussi une distribution de probabilité (Kolbe et al. 2019). Les deux processus naturels contrôlant l'évolution des concentrations en nitrates en fonction des intrants agricoles ne sont donc pas décrits par une valeur unique, mais par une distribution de valeurs. Prédire l'effet des processus naturels sur les concentrations en nitrates revient à convoluer deux distributions de probabilité. Cela résulte nécessairement en une distribution totale encore plus étalée que les distributions de départ. L'effet de la dénitrification à l'échelle du bassin versant ou d'un compartiment hydrologique donné peut être décrit par le concept intégrateur du nombre de Damköhler ( $Da$ ) (Green et al. 2010; Oldham et al. 2013; Takuya et al. 1993; Zarnetske et al. 2012). Le nombre de Damköhler est un nombre adimensionnel correspondant au ratio entre le temps de transport et le temps de réaction. On peut le définir comme le temps de résidence dans la zone réactive de l'aquifère,  $\tau_{résidence}$ , divisé par le temps caractéristique de la dénitrification dans la zone réactive,  $\tau_{dénitrification}$  :

$$Da = \frac{\tau_{résidence}}{\tau_{dénitrification}}$$

Comme le temps de résidence et le temps de dénitrification suivent des distributions, la dénitrification dans l'aquifère est en fait décrite par une distribution de nombres de Damköhler.

Le fait que les processus suivent des distributions complexifie la prise en compte de leur effet à l'échelle globale. En raison de la forte hétérogénéité spatio-temporelle des processus, la distribution des temps de résidence et des temps de dénitrification est trop complexe pour être connue de façon exacte (Leray et al. 2012; Marcais et al. 2015). Il est uniquement possible de contraindre un nombre réduit de valeurs caractéristiques, comme la

moyenne, la médiane, l'écart-type. La question se pose alors de savoir quelle est la façon la plus pertinente d'approcher la distribution réelle. Quelles sont les valeurs les plus représentatives de la distribution ? Les distributions de temps de résidence sont souvent approximées par des lois de probabilité simples (lumped parameter models, LPM) (Maloszewski and Zuber 1996; Marcais et al. 2015). Ces lois nécessitent un ou deux moments mathématiques pour être caractérisées. Quel est alors le nombre minimal de moments mathématiques permettant de décrire efficacement la distribution ?

## **2.2 Imbrication d'échelles d'hétérogénéité**

Les processus de transport et de dénitrification sont hétérogènes à toutes les échelles spatiales (Figure 6) (Guiheneuf et al. 2017; Hubbard and Linde 2010; Stegen 2018). La réaction biochimique de réduction de  $\text{NO}_3^-$  se produit à l'échelle de la bactérie. Elle est conditionnée par la rencontre entre la bactérie,  $\text{NO}_3^-$ , et le donneur d'électron. La rencontre a lieu à l'échelle du pore ou de la micro-fracture de la roche (Brock et al. 2003; Pinay et al. 2015). La probabilité de rencontre dans l'aquifère dépend de la nature et de l'arrangement des minéraux, de l'organisation du biofilm, et du temps de contact entre l'eau et les interfaces réactives (Chorover et al. 2007; Flemming et al. 2016; McClain et al. 2003; Or et al. 2007). Ces éléments sont hétérogènes dès l'échelle du pore (Gramling et al. 2002; Scheidweiler et al. 2019). La rencontre entre la bactérie et ses substrats ( $\text{NO}_3^-$  et le donneur d'électrons) est elle-même conditionnée par la présence des substrats dans le pore (Gramling et al. 2002). La présence de  $\text{NO}_3^-$  dépend des intrants en nitrates et de leur transport dans l'aquifère. La présence de donneurs d'électrons dépend de la répartition des minéraux réduits comme la pyrite (Korom 1992; Postma et al. 1991). Les processus de transport et la répartition des minéraux réduits sont hétérogènes à l'échelle de la colonne de roche, du versant, du bassin versant, de la région, et jusqu'à l'échelle du monde. A chaque changement d'échelle, l'impact de l'hétérogénéité à l'échelle inférieure est en partie gommé, mais de nouvelles hétérogénéités apparaissent. Les distributions décrivant les processus sont d'autant plus complexes que les structures qui les contrôlent sont hétérogènes à l'échelle étudiée. Les structures géologiques et géomorphologiques exercent probablement un fort contrôle sur les circulations souterraines et la répartition des minéraux réduits dans l'aquifère (Kaandorp et al. 2018; Kolbe et al. 2019; Postma et al. 1991). La complexité des processus de transport et de dénitrification a donc des chances d'être maximale à l'échelle où l'hétérogénéité des structures géologiques est maximale. A l'échelle du bassin versant, La forte hétérogénéité des structures géologiques, en particulier des structures d'altération, induit une variabilité marquée des temps de résidence et

des taux de dénitrification dans l'aquifère (Green et al. 2010; Guiheneuf et al. 2017; Kolbe et al. 2019). Dans le bassin versant de 35 km<sup>2</sup> étudié dans cette thèse, l'épaisseur de la zone altérée varie de 9 à 40 m (Kolbe et al. 2019; Mougin et al. 2008). La zone altérée étant nettement plus capacitive que la zone fracturée sous-jacente, cela induit une forte hétérogénéité spatiale du volume de l'aquifère et donc des temps de résidence (Haitjema 1995). En conséquence, les distributions des temps de résidence sont très différentes d'un puits à l'autre (Kolbe 2017; Kolbe et al. 2016). Les variations d'épaisseur de la zone altérée semblent également être responsables, au moins en partie, de l'hétérogénéité de la répartition des minéraux réduits et donc des forts contrastes de temps caractéristiques de dénitrification (Kolbe et al. 2019).

De manière globale, les échelles intermédiaires, allant du bassin versant de tête à l'échelle régionale, sont probablement les plus complexes à caractériser (Figure 6). Plus l'échelle est grande, plus la diversité des processus existant est grande, mais plus le signal global est moyenné. A très grande l'échelle, le signal moyen a des chances d'être homogénéisé, si bien que des lois de corrélations simples fonctionnent (Ascott et al. 2017; Maavara et al. 2015). Des mesures réparties dans l'espace permettent généralement de déterminer ces lois. A très petite échelle, les processus peuvent être contraints par des mesures dans le temps, effectuées par exemple au laboratoire (Or et al. 2007). Aux échelles intermédiaires, la diversité des processus tend à être plus forte qu'à petite échelle, mais l'upscaling n'est pas suffisant pour homogénéiser l'effet global des processus (Frei et al. 2012; Kolbe et al. 2019). Ce sont donc ces échelles qui nécessitent le plus de mesures, à la fois dans l'espace et dans le temps.

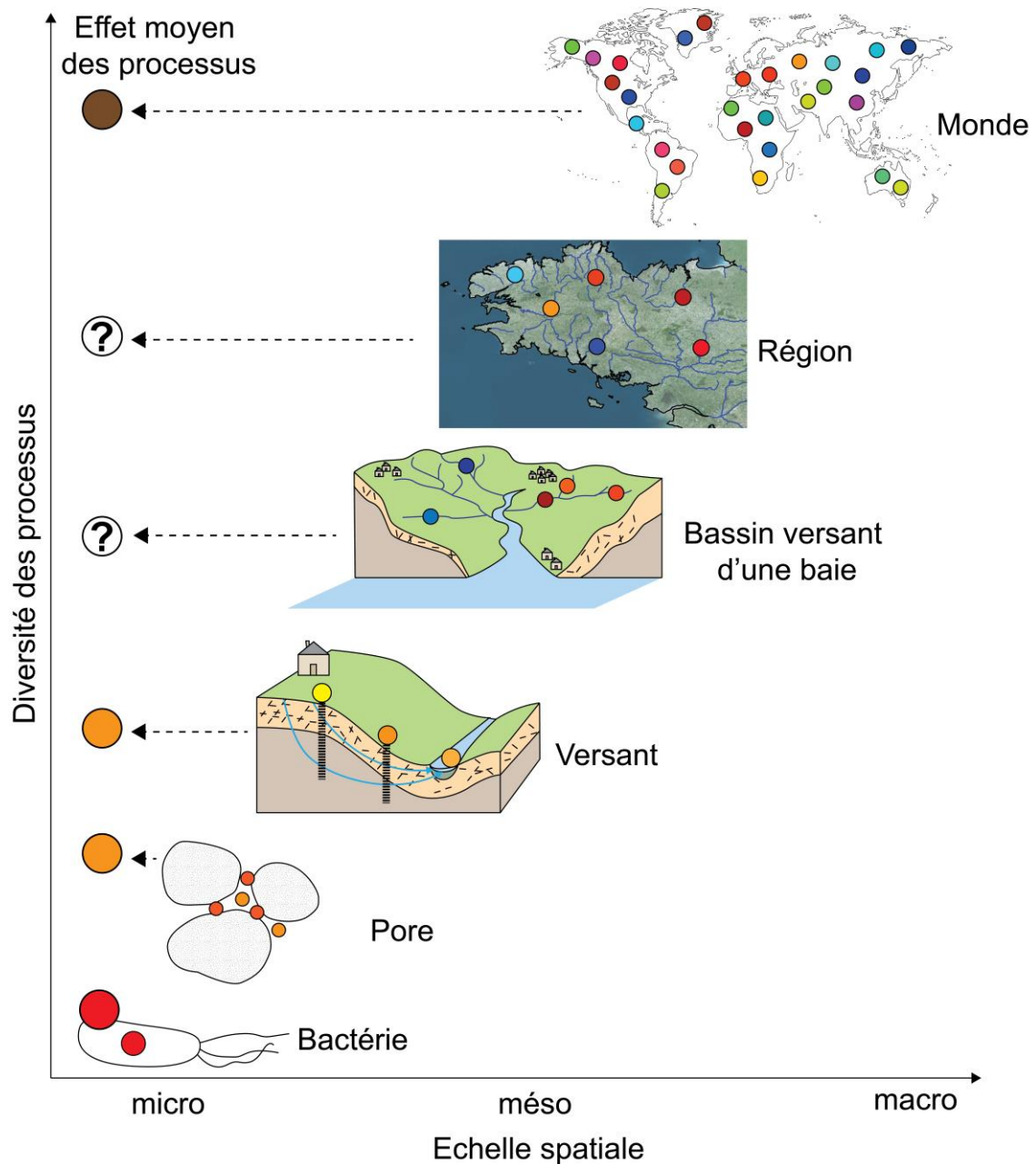


Figure 6. Le système naturel est une imbrication d'échelles d'hétérogénéité. Sur cette figure, la diversité des processus existant dans le système est représentée par la diversité des couleurs des points. Le mélange des couleurs représente l'effet moyen des processus. Aux échelles du pore et du versant, la diversité est faible, et il est donc possible de déterminer assez aisément la couleur résultant du mélange. A l'échelle du globe, la diversité est telle que la quasi-totalité des couleurs est représentée. On peut donc prédire que le mélange résultera en une couleur marron, représentant l'homogénéisation du signal global. Aux échelles intermédiaires du bassin versant et de la région, la diversité est forte mais toutes les couleurs ne sont pas représentées, de telle sorte qu'il est difficile de prédire la couleur résultante à partir de quelques points de mesure.

## 2.3 Approches existantes

### 2.3.1 Lois de changement d'échelle

Les processus naturels se produisent à l'échelle du pore (Brock et al. 2003), mais les mesures concrètes visant à réduire les concentrations en nitrates sont souvent prises à des échelles allant du bassin versant à la région (Kronvang et al. 2008). Le passage de l'échelle des processus à l'échelle des décisions politiques nécessite donc de nombreux changements d'échelle successifs. Une méthode consiste à caractériser les processus au laboratoire, et à utiliser des lois de changement d'échelle pour les transférer aux échelles supérieures. À l'échelle du pore, les expériences de microfluidique permettent de caractériser les processus de transport et de mélange. Des expériences sur des colonnes permettent de tester la transférabilité des paramètres à l'échelle de Darcy, ce qui n'est déjà pas évident (Gramling et al. 2002). Une colonne représente, en quelque sorte, un pixel de bassin versant. De manière similaire, les expériences d'incubation en laboratoire permettent de déterminer l'activité potentielle à l'échelle de quelques grammes de sédiments (Garnier et al. 2010; Lefebvre et al. 2006; Smith and Tiedje 1979). Le passage à l'échelle du versant ou du bassin versant est particulièrement délicat car la structure du milieu réel est souvent mal connue (Pinay et al. 2015). Si des lois de changements d'échelle sont proposées pour les processus physiques, comme la fracturation (Bonnet et al. 2001; Bour et al. 2002; Davy et al. 2010), elles semblent difficiles à définir pour les processus biogéochimiques.

Les taux de réaction déterminés en laboratoire correspondent souvent à des taux maximaux. Dans le milieu naturel, d'autres facteurs limitants entrent en jeu et réduisent les taux effectifs de réaction (Oldham et al. 2013). La prise en compte des facteurs limitants propres au milieu naturel passe par la détermination de la proportion de zones effectivement réactives dans le bassin versant (Duncan et al. 2013; Frei et al. 2012; McClain et al. 2003; McGlynn and Seibert 2003). Par exemple, la dénitrification dans les zones ripariennes peut être quantifiée en connaissant l'activité potentielle dans les hot-spots de dénitrification (mesures en laboratoire), la proportion de hot-spots dans le milieu (proxy d'humidité du milieu, analyse topographique) et la probabilité d'apport en nitrates aux hot-spots (analyse de paysage). L'analyse du paysage permet de faire émerger des motifs récurrents et propriétés générales (Duncan et al. 2013; McGlynn et al. 2004; McGuire et al. 2005). Le passage de l'échelle du versant au bassin versant peut se faire à travers le découpage du paysage en unités ayant des caractéristiques hydrologiques et biogéochimiques types (Dupas et al. 2019; Meybeck and Moatar 2012).

### **2.3.2 Approches empiriques**

La dénitrification dans un bassin versant donné peut-être déterminée par une approche empirique (Omernik 1976). La concentration en nitrates mesurée à l'exutoire est comparée aux intrants en nitrates, estimés en général à partir de statistiques agricoles (Oenema et al. 2003; Parris 1998; Poisvert et al. 2016; Salo and Turtola 2006). La différence entre la concentration en sortie et la concentration en entrée donne le taux de dénitrification s'étant produit dans le bassin versant. Dans cette approche, le bassin versant est donc une boîte noire dont le taux de dénitrification moyen est déterminé de manière à clore le bilan de masse, sans considération des processus le contrôlant (Groffman et al. 2007; Seitzinger et al. 2006). Cette approche est encouragée par les gestionnaires publiques car elle est relativement simple à concevoir et à mettre en œuvre. La directive-cadre sur l'eau de l'Union Européenne va dans ce sens, en exigeant des mesures mensuelles de la concentration en nitrates à l'exutoire des bassins versants de plus de 100 km<sup>2</sup> (European Union 2000). Néanmoins, le taux de dénitrification estimé dans un site est difficile à transférer à un autre site, car les facteurs le déterminant ne sont pas contraints (Pinay et al. 2015). L'absence de caractérisation des processus rend les résultats difficiles à généraliser.

### **2.3.3 Approches déterministes**

A l'opposé de l'approche empirique se trouve l'approche déterministe (Ficklin et al. 2013; Lam et al. 2010). Le transport et la réactivité sont décrits par des modèles semi-distribués basés sur les processus (Arheimer and Brandt 1998; Arnold et al. 1998; Krysanova et al. 1998; Whitehead et al. 1998). Les processus sont caractérisés par des lois, résultant de modèles physiques analytiques ou d'expériences en laboratoire. Les modèles sont généralement calibrés sur un nombre réduit de mesures de terrain. Comme elle est basée sur des lois générales, l'approche déterministe présente l'avantage de pouvoir être appliquée à tous les sites dans lesquels on considère que les processus dominants sont semblables. Cependant, sa capacité à représenter la variabilité spatio-temporelle résultant de l'hétérogénéité du système est limitée (Pinay et al. 2015). Le caractère probabiliste, inhérent aux systèmes naturels, n'est pas pris en compte par l'approche déterministe. Les résultats des modèles déterministes ne peuvent donc pas prédire l'ensemble des données de terrain.

### **2.3.4 Approches probabilistes**

L'approche probabiliste, ou semi-stochastique, vise à extraire la partie reproductible des données (Eveillard et al. 2018; Gómez-Hernández and Wen 1994). Elle nécessite un jeu de données représentatif des processus. Elle ne fournit pas une valeur exacte, mais donne l'étendu

des possibles. L'avantage est qu'elle représente toutes les mesures possibles, sauf celles qui s'éloigneraient réellement de la tendance générale et dont la probabilité serait alors très faible. Elle permet de prédire le degré de variabilité auquel on peut s'attendre, qui donne une indication de la densité de mesures nécessaire.

## **3 Démarche proposée**

### **3.1 Objectifs et mise en œuvre de la méthodologie**

#### **3.1.1 Motivations et enjeux**

La thèse présentée ici se place à l'échelle du bassin versant de tête (35 km<sup>2</sup>). Les mesures en puits montrent une grande hétérogénéité des concentrations en nitrates. Sur seulement 35 km<sup>2</sup>, certains puits sont quasiment exempts de nitrates, alors que d'autres ont des concentrations dépassant la norme de potabilité, fixée à 50 mg L<sup>-1</sup> par l'Organisation Mondiale de la Santé. Cette hétérogénéité des concentrations en nitrates résulte de l'hétérogénéité des temps de résidence de l'eau souterraine et des temps caractéristiques de dénitrification (Kolbe et al. 2019). Le délai nécessaire à la mise en place de la dénitrification, présenté en Figure 7, varie fortement d'un puits à l'autre, y compris entre des puits espacés de moins de 500 m. Aucune corrélation n'a pu être établie avec l'usage du sol, la géologie, la topographie. L'absence de corrélation visible est probablement dû au fait que les puits ne fournissent pas un échantillonnage représentatif de l'aquifère. La zone de capture de chaque puits peut être petite (Kolbe 2017), si bien que 16 puits ne suffisent pas à échantillonner un bassin versant de tête de façon représentative. À l'exception des puits forés spécialement pour les études hydrogéologiques, qui sont rares sur l'ensemble du territoire, les puits ont une profondeur totale et une profondeur de zone crépinée variables et parfois mal renseignées (Kolbe 2017). Les puits d'un même bassin versant échantillonnent donc différentes profondeurs d'aquifère. Or la profondeur est un déterminant majeur du temps de résidence (Ayraud et al. 2008). Ainsi, les temps de résidence mesurés en puits ne dépendent pas seulement des caractéristiques hydrogéologiques du versant, mais aussi des caractéristiques techniques du forage. Les temps de résidence, et les temps de dénitrification qui en sont dérivés, peuvent donc s'avérer difficilement comparables d'un puits à l'autre. En outre, les hétérogénéités locales dans la structure de l'aquifère impactent l'origine de l'eau échantillonnée dans le puits (Guiheneuf et al. 2017). Dans les aquifères fracturés, les profils de température, de pH, de gaz dissous, etc. réalisés en puit montrent que les arrivées d'eau sont fortement localisées au sein d'un puits (Chatton et al. 2017; Meyzonnat et al. 2018).

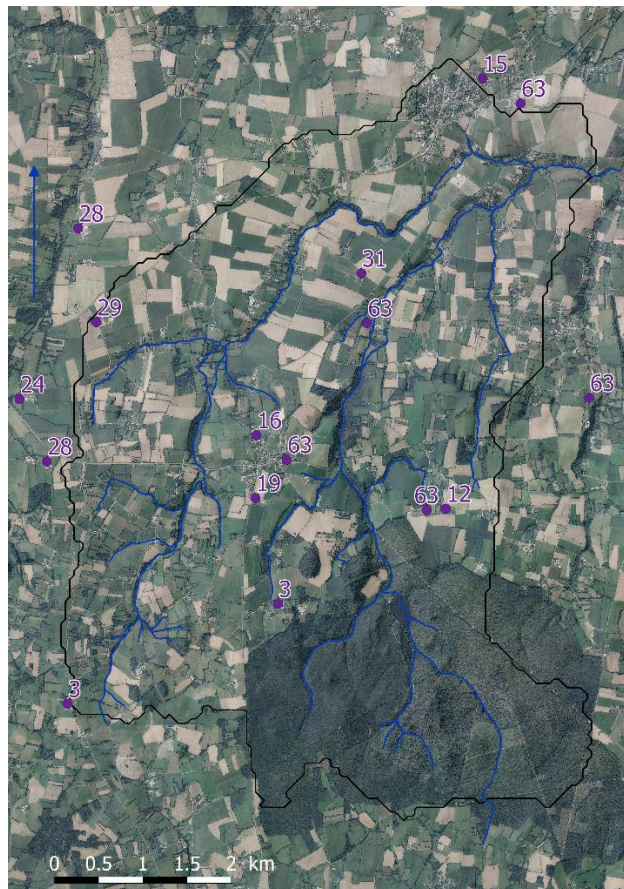


Figure 7. Le temps caractéristique de dénitrification déterminé dans les puits est fortement hétérogène à l'échelle du bassin versant de 35 km<sup>2</sup>. Le temps montré ici correspond au délai nécessaire à la mise en place de la dénitrification (en années). Il est principalement lié à la répartition des donneurs d'électrons minéraux dans l'aquifère. Données de Kolbe et al. (2019).

À l'inverse des puits, les ruisseaux fournissent un échantillonnage représentatif du volume d'aquifère dans lequel se localisent les circulations souterraines, parce qu'ils sont les exutoires naturels de l'aquifère. Le signal prélevé dans un ruisseau intègre l'ensemble des processus s'étant produits dans la partie de l'aquifère en amont du point de prélèvement. Néanmoins, contrairement aux rivières qui intègrent un très grand volume d'aquifère (Batlle-Aguilar et al. 2014; Smerdon et al. 2012), les ruisseaux de tête de bassin versant (1<sup>er</sup> à 3<sup>e</sup> ordre au sens de Strahler) drainent un faible volume. Le signal mesuré en ruisseau ne moyenne donc qu'une portion restreinte de l'aquifère. L'hypothèse de ce travail de thèse est que les ruisseaux de tête de bassin versant intègrent un volume d'aquifère suffisamment faible pour que la variabilité du signal ne soit pas gommée, mais suffisamment grand pour que cette variabilité soit corrélée à la variabilité globale de structure de l'aquifère, et non à des structures



extrêmement locales non prédictibles. Dans ce cas, des mesures spatialement distribuées dans les ruisseaux d'un bassin versant de tête devraient permettre d'établir des corrélations reproductibles et donc d'identifier des facteurs - géologiques, géomorphologiques, ou autres - contrôlant les processus de transport et de dénitrification dans les aquifères. Cela constituerait une étape décisive vers la prédiction des temps caractéristiques de transport et de dénitrification dans des bassins versants moins instrumentés, et à l'échelle régionale.

La démarche proposée ici vise à évaluer le potentiel informatif des mesures dans les ruisseaux de tête de bassins versants pour caractériser les processus de transport et de dénitrification dans l'aquifère. Parce qu'ils sont situés en surface, les ruisseaux sont faciles d'accès (Gleeson et al. 2018). Cela a permis de réaliser un échantillonnage spatialement distribué dans le bassin versant, inenvisageable en puits. Cependant, la contrepartie est la transformation partielle du signal par les processus de surface. Cette transformation n'affecte pas tous les composants de la même manière. Elle est particulièrement critique pour les gaz, qui sont continuellement échangés avec l'atmosphère. Certaines études ont montré que la signature gazeuse de l'aquifère était exploitable en ruisseau, en particulier pour déterminer le temps moyen de transit dans l'aquifère à partir de mesures en CFC ou SF<sub>6</sub>. Mais ces études impliquent une caractérisation précise des taux d'échanges de gaz (Gleeson et al. 2018; Solomon et al. 2015), ou l'exploitation des variations temporelles du SF<sub>6</sub> et des CFC (Sanford et al. 2015). Il est donc peu envisageable de les appliquer de façon spatialement distribuée dans l'ensemble d'un bassin versant. Comme les taux d'échange de gaz sont très variables d'un ruisseau à l'autre, les équations prédictives de taux d'échanges de gaz sont délicates à utiliser (Melching and Flores 1999; Palumbo and Brown 2014). Les échanges de gaz avec l'atmosphère posent donc des difficultés, tant pour l'estimation des temps de transit basée sur les CFC ou le SF<sub>6</sub> (Gleeson et al. 2018; Solomon et al. 2015) (Sanford et al. 2015), que pour la quantification des décharges d'eau souterraine dans les ruisseaux basée sur le radon (Cartwright et al. 2014; Cook et al. 2003; Gilfedder et al. 2019). Pour évaluer le degré de transformation du signal gazeux par les échanges avec l'atmosphère en fonction de la morphologie du ruisseau, nous avons cartographié les échanges de gaz le long de deux ruisseaux du bassin versant. L'autre modification potentiellement critique du signal en surface est liée à l'activité biologique dans le ruisseau et la zone hyporhéique, et en particulier à la dénitrification dans la zone hyporhéique qui peut modifier la concentration en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Birgand et al. 2007; Krause et al. 2011). Nous avons donc évalué l'impact de la dénitrification de surface sur la concentration en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans le ruisseau, à l'aide d'injections de nutriments.

### **3.1.2 Organisation du manuscrit**

Le chapitre 1 vise à déterminer les facteurs de contrôle principaux des concentrations en nitrates dans les aquifères. Il s'appuie sur une analyse de sensibilité. L'objectif final est de permettre la prédiction des concentrations futures, donc l'analyse de sensibilité est effectuée sur les concentrations en nitrates prédites pour 2030. L'impact des paramètres anthropiques (chronique d'intrants en nitrates) et des paramètres naturels (temps de résidence et dénitrification) est testé. Cette analyse permet d'identifier les paramètres dont la connaissance est nécessaire à la prédiction des concentrations en nitrates. Ce sont ces paramètres que je cherche à obtenir par la suite.

Le chapitre 2 évalue la capacité du ruisseau à transformer le signal provenant de l'aquifère. Cette évaluation est nécessaire dans l'optique de déduire les paramètres identifiés en chapitre 1 de mesures en ruisseau. Les échanges de gaz entre le ruisseau et l'atmosphère, qui transforment la signature en gaz dissous (Rn, CFC, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, etc.), sont caractérisés dans la première partie du chapitre. L'activité biologique dans le ruisseau et la zone hyporhéique, qui transforme la signature en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, est étudiée dans une seconde partie. Ce chapitre permet de déterminer les traceurs utilisables dans les ruisseaux étudiés.

Le chapitre 3 détermine les temps de transit et de dénitrification dans l'aquifère à partir de mesures spatialement distribuées dans les ruisseaux du bassin versant. Il se base sur les résultats du chapitre 1, qui définissent les paramètres à évaluer, et sur les résultats du chapitre 2, qui définissent les traceurs pertinents. Il vise à valider la méthode d'exploitation de la signature de l'aquifère en ruisseau, mais aussi, dans un objectif d'upscaling, à faire apparaître des corrélations donnant des indications sur les contrôles globaux des temps de résidence et de la dénitrification.

Chaque chapitre est rédigé sous la forme d'un ou plusieurs articles, qui peuvent être lus indépendamment.

## **3.2 Site d'étude**

### **3.2.1 Caractéristiques principales du bassin versant de Pleine-Fougères**

Le bassin versant étudié se trouve au Nord-Ouest de la Bretagne, dans le département d'Ille-et-Vilaine, sur le territoire des communes de Pleine-Fougères, Trans-la-Forêt et Vieux-Viel. Il est couramment appelé bassin versant de Pleine-Fougères. D'une superficie de 35 km<sup>2</sup>, il est parcouru par trois cours d'eau principaux : deux ruisseaux de 2<sup>ème</sup> ordre et un long tronçon de 1<sup>er</sup> ordre (selon la classification de Strahler). D'Est en Ouest, les ruisseaux sont

appelés Le Ronan (ruisseau A), Le Petit Hermitage (ruisseau B) et Le Chênélais (ruisseau C). Le débit à l'exutoire a été mesuré à  $47 \text{ L s}^{-1}$  en septembre 2017 (étiage). Le bassin versant alimente le fleuve Couesnon, qui se jette dans la baie du Mont Saint-Michel.

L'eau s'écoule du Sud au Nord. La moitié sud du bassin est constituée d'un pluton granitique, la moitié nord de schistes. Ce contraste lithologique est à l'origine d'une discontinuité dans la topographie en milieu de bassin : le pluton granitique au Sud est à 100 m d'altitude, alors que les schistes de la partie nord sont à moins de 20 m d'altitude. L'aquifère est cristallin. La zone saturée est composée d'une zone altérée d'épaisseur variable (de 0 à 40 m, avec une moyenne de 9 m) et d'une zone fracturée sous-jacente, moins conductive mais plus épaisse (47 m en moyenne) (Kolbe et al. 2016; Mougin et al. 2008).

Le site a été soumis à l'intensification de l'agriculture à partir des années 1960 (Barbe et al. 2019; Kolbe et al. 2019; Thomas et al. 2019). La grande majorité du bassin versant est couverte de champs agricoles (blé, maïs), et de prairies (vaches). Des élevages hors-sol (porcs et volailles) sont également présents. La seule zone exempte d'intrants azotés est la forêt domaniale de Villecartier, située tout à fait en amont, au Sud-Est du bassin versant. En dehors de la forêt, les données d'occupation du sol au cours des dernières décennies montrent que la rotation fréquente des cultures (Barbe et al. 2019) permet de considérer une chronique d'intrants en nitrates spatialement uniforme sur l'ensemble du bassin versant (Kolbe et al. 2019).

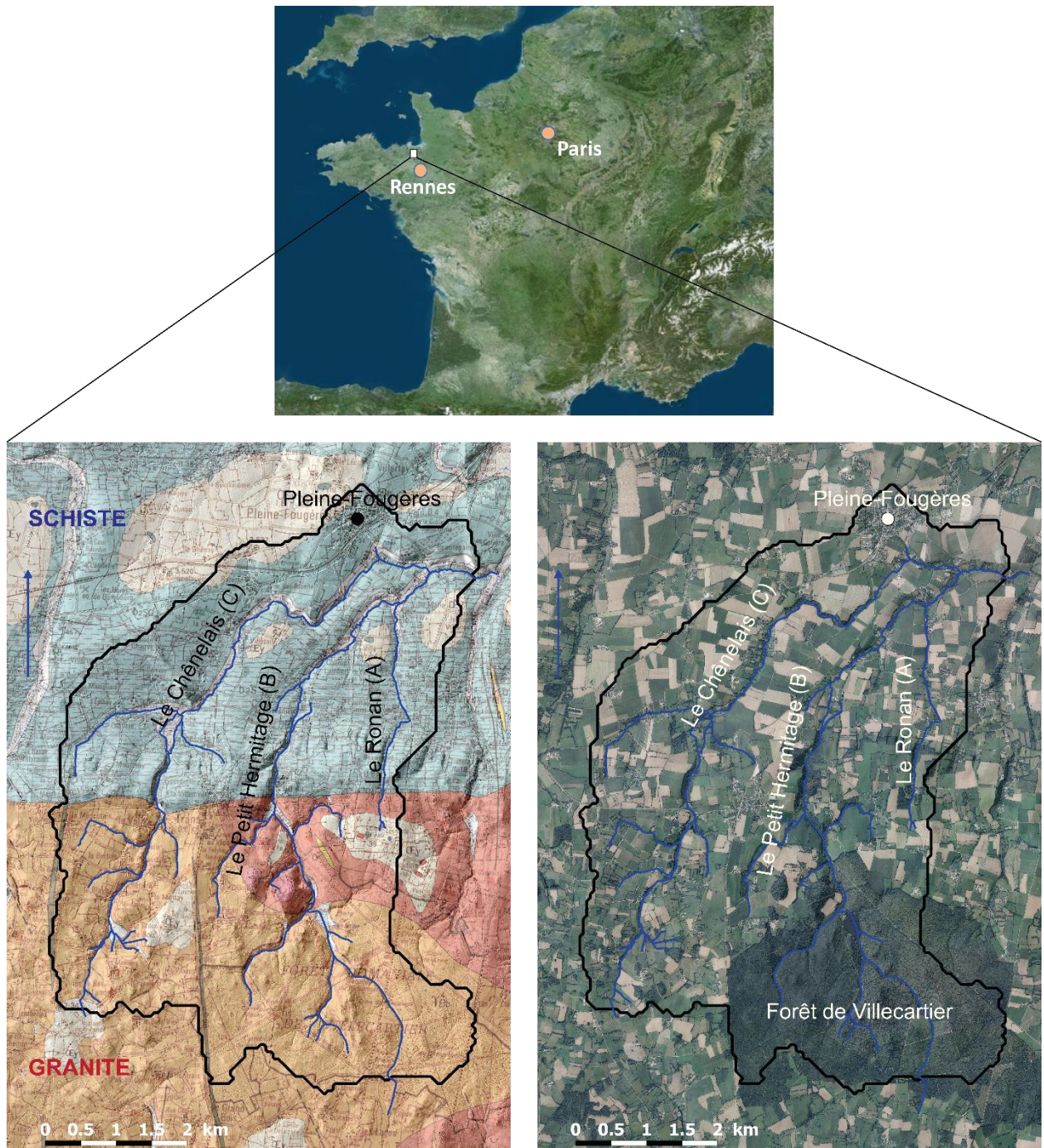


Figure 8. Localisation, géologie et occupation du sol du bassin versant de Pleine-Fougères.

### 3.2.2 Etudes antérieures sur le site

Le bassin versant fait partie de la Zone Atelier Armorique (Thomas et al. 2019) au sein du réseau d'observation LTSER. Dans ce cadre, il a fait l'objet de plusieurs études écologiques et hydrologiques. Ces études fournissent des éléments utilisés comme données dans cette thèse, mais aussi un cadre de comparaison pour valider et mettre en perspective les résultats.

Kolbe (2017) ont réalisé un modèle tridimensionnel des circulations souterraines dans le bassin versant à partir de mesures en puits. Les mesures ont été effectuées dans 16 puits

répartis sur l'ensemble du bassin versant (de 28 à 98 m de profondeur), appartenant à des agriculteurs. Le temps de résidence moyen dans chaque puits a été dérivé de la concentration en CFC-12 (chlorofluorocarbone) (Ayraud et al. 2008; Busenberg and Plummer 1992) et a permis de calibrer le modèle numérique de transport souterrain. Le modèle a été réalisé à l'aide du logiciel FEFLOW (Diersch 2013). Il fournit les distributions de temps de résidence complètes dans les puits. Les concentrations en  $O_2$ ,  $NO_3^-$  et  $N_2$  ont également été mesurées dans les puits. L'excès de  $N_2$  par rapport à la concentration atmosphérique a permis de calculer la quantité de  $NO_3^-$  dégradé (Aeschbach-Hertig et al. 1999), et donc la concentration initiale en  $NO_3^-$  au toit de la nappe. Combinées aux distributions de temps résidence, les concentrations initiales en  $NO_3^-$  des 16 puits ont permis de déterminer la chronique d'intrants en nitrates au toit de la nappe, par une méthode inverse. Une chronique unique, commune à tout le bassin versant, a été déterminée. C'est cette chronique qui a été utilisée dans la thèse présentée ici. Il est important de noter qu'elle représente les intrants au toit de la nappe, et non les intrants au niveau du sol, comme le font les chroniques établies à partir de statistiques agricoles (Oenema et al. 2003; Parris 1998; Poisvert et al. 2016; Salo and Turtola 2006). Les processus se déroulant dans le sol et la zone non saturée sont donc déjà pris en compte dans la chronique d'intrants utilisée ici. Cela permet à la thèse de se focaliser sur les processus se déroulant dans la zone saturée de l'aquifère. Les temps caractéristiques de dégradation de  $O_2$  et de  $NO_3^-$  ont ensuite été dérivés du modèle, à partir de la chronique d'intrants, des distributions de temps de résidence et des concentrations mesurées (Kolbe et al. 2019). Dans cette thèse, la chronique d'intrants, les distributions de temps de résidence, et les temps caractéristiques de dégradation sont utilisés pour déterminer les facteurs de contrôle des concentrations en nitrates (chapitre 1). La chronique d'intrants est également utilisée pour calculer les temps de dénitrification à partir de mesures en ruisseau (chapitre 3). Les temps de résidence moyens et les temps de dégradation en puits sont comparés aux temps déterminés en ruisseau (chapitre 3).

En plusieurs points du bassin versant, l'activité potentielle de dénitrification dans les sédiments de fond de ruisseau a été mesurée par Lefebvre et al. (2006). L'activité enzymatique de dénitrification (DEA) a été déterminée dans des conditions optimales. Dans cette thèse, les activités potentielles sont comparées aux résultats des mesures *in situ* de dénitrification en ruisseau (chapitre 2).

### **3.2.3 Localisation des campagnes présentées dans la thèse**

Les points sur lesquels sont basées les études présentées dans cette thèse sont localisés en Figure 9.

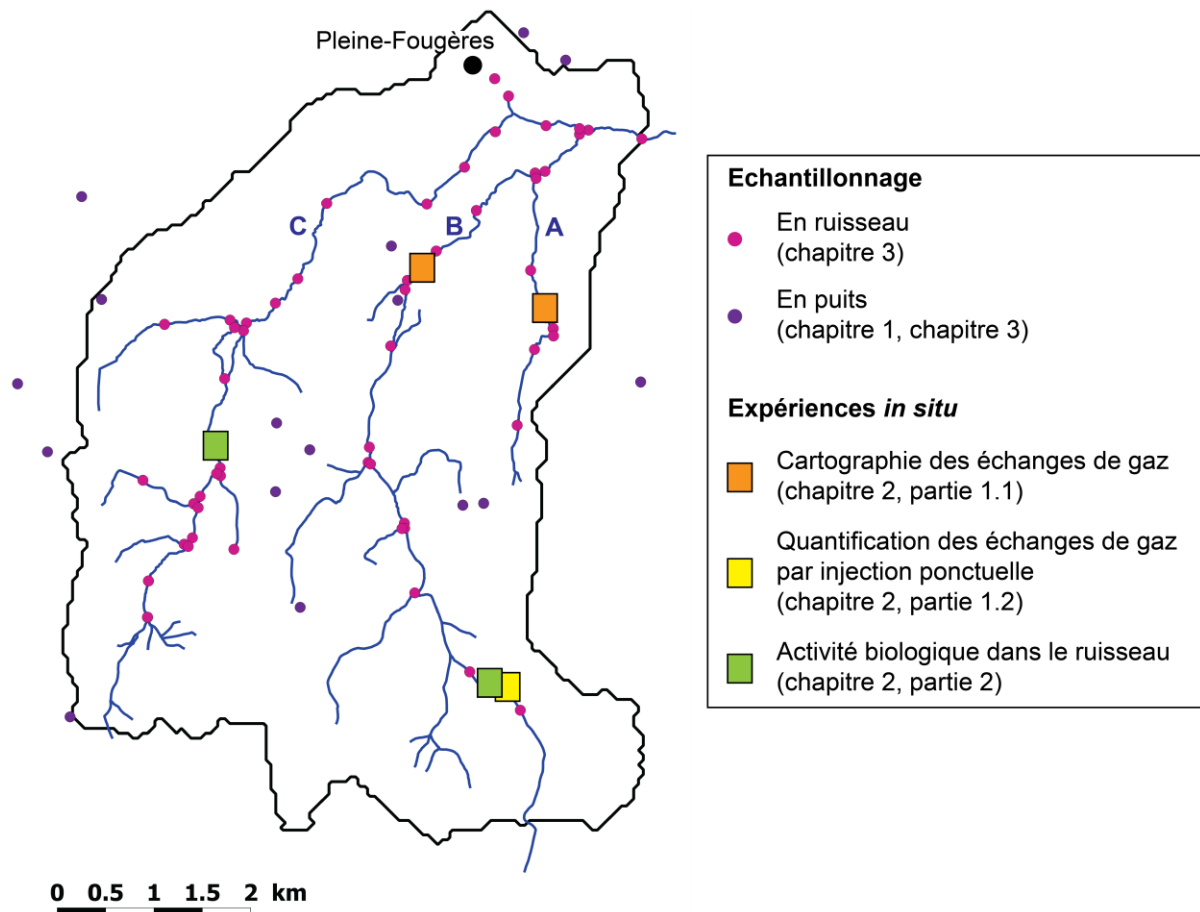



Figure 9. Localisation des points où ont été réalisés les prélèvements et les expériences présentés dans cette thèse, au sein du bassin versant de Pleine-Fougères.



**Chapitre 1.  
Facteurs de contrôle  
des concentrations en nitrates  
dans l'aquifère**

# A few tracers can predict groundwater nitrate recovery trajectories

---

Publication en préparation

*Camille Vautier*<sup>a\*</sup>, *Tamara Kolbe*<sup>b</sup>, *Tristan Babey*<sup>c</sup>, *Jean Marçais*<sup>d</sup>, *Ben W. Abbott*<sup>e</sup>,  
*Anniel M. Laverman*<sup>f</sup>, *Zahra Thomas*<sup>g</sup>, *Luc Aquilina*<sup>a</sup>, *Gilles Pinay*<sup>d</sup>, *Jean-Raynald de  
Dreuzy*<sup>a,h</sup>

<sup>a</sup> Univ Rennes, CNRS, Géosciences Rennes, UMR 6118, 35000 Rennes, France

<sup>b</sup> Chair of Hydrogeology and Hydrochemistry, Faculty of Geoscience, Geoengineering and Mining, Institute of Geology, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 09599 Freiberg, Germany

<sup>c</sup> Department of Earth System Science, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA

<sup>d</sup> Institut National de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture (Irstea), RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne, 69625 Villeurbanne, France

<sup>e</sup> Department of Plant and Wildlife Sciences, Brigham Young University, Provo, UT 84604, USA

<sup>f</sup> Univ Rennes, CNRS, Ecobio, UMR 6553, 35000 Rennes, France

<sup>g</sup> Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), Sol Agro et Hydrosystème Spatialisation, UMR 1069, Agrocampus Ouest, 35042 Rennes, France

<sup>h</sup> Univ Rennes, CNRS, OSUR (Observatoire des sciences de l'univers de Rennes), UMS 3343, 35000 Rennes, France



## **Key-words**

Groundwater, nitrate, denitrification, eutrophication, residence time, predictions

## **Abstract**

Nitrate contamination affects many of the Earth's aquifers and surface waters. Large-scale prediction of groundwater nitrate trajectories is needed but normally requires the characterization of multiple anthropic and natural factors. To assess different approaches for upscaling estimates of nitrate recovery, we tested the influence of hydrological, historical, and biological factors on predictions of future nitrate concentration in aquifers. We tested the factors with a rich hydrogeological dataset from a fractured bedrock catchment in western France. A sensitivity analysis performed on the calibrated model of groundwater flow, denitrification, and nitrogen inputs revealed that future nitrate concentration can effectively be approximated with a limited number of key parameters. The total mass of nitrate that entered the aquifer since the beginning of the industrial period needs to be characterized, but the shape of the historical nitrogen input time series can be largely simplified without substantially altering the predictions. Aquifer flow and transport processes can be represented by the mean and standard deviation of the residence time distribution, offering a tractable scaling tool to make reasonable predictions at watershed to regional scales. Apparent sensitivity to denitrification rate was primarily attributable to time lags in oxygen depletion, meaning that denitrification can be simplified to an ON/OFF process, defined only by the time needed to transfer nitrate to the reactive layer. Obtaining these key-parameters at large scales is challenging with the current state of knowledge, but the results are promising regarding our future ability to predict nitrate concentrations.

# 1 Introduction

Human activity has more than doubled reactive nitrogen delivery to Earth's ecosystems, creating eutrophic (over-fertilized) conditions in aquatic and coastal environments around the world (Galloway et al. 2008; Kronvang et al. 2005). In the past several decades, widespread efforts have been made to reduce human nutrient loading and its impacts on freshwater resources (Abbott et al. 2018b; Boers 1996; Kronvang et al. 2008; Kronvang et al. 2005; Steffen et al. 2015). However, natural systems often respond to changes in nutrient inputs with a time lag that is difficult to predict. This complicates the evaluation of mitigation strategies and can even imperil public and political support for investment in mitigation at all (Hamilton 2012; Kronvang et al. 2005; Meals et al. 2010; Van Meter and Basu 2015; Van Meter and Basu 2017). In many catchments, long time lags mean that the agricultural policies we choose today will affect nitrogen concentration in surface and groundwater for several decades (Van Meter and Basu 2015). Thus, improving predictions of nutrient recovery timelines following different agricultural scenarios is an important ecological and socioeconomic goal (Kolbe et al. 2019; Marcais et al. 2018; Minaudo et al. 2019; Pinay et al. 2015).

Nitrogen can be stored for decades in different compartments of surface and subsurface ecosystems, leading to what is called a nitrogen legacy (Ehrhardt et al. 2019; Hrachowitz et al. 2015; Van Meter et al. 2017; Van Meter et al. 2016). One of the main drivers of nitrogen legacy is groundwater. Because aquifers contain two orders of magnitude more water than all rivers and lakes (Abbott et al. 2019), groundwater nitrogen can be stored for decades before reaching the surface (Fenton et al. 2011; Wendland et al. 2002). However, because the major form of groundwater nitrogen is nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), microbial activity during groundwater storage and transport can reduce nitrogen stocks via anaerobic catabolism (denitrification), which transforms  $\text{NO}_3^-$  ultimately into  $\text{N}_2$  gas (Green et al. 2016; Kolbe et al. 2019; Korom 1992). As a result, groundwater circulation exerts a dual control on  $\text{NO}_3^-$  pollution: it creates a delay or time lag between inputs and outputs and it directly decreases nitrate stock in the system.

Predicting  $\text{NO}_3^-$  recovery trajectory for a given aquifer requires information about the past and future nitrogen inputs, the water residence times, and the rate of nitrate removal (Kolbe et al. 2019; Małoszewski and Zuber 1982; Van Meter and Basu 2015). Each of these three functions is defined by a set of parameters that need to be quantified. However, except at study sites where measurements and modelling efforts have been coupled (Böhlke and Denver 1995; Green et al. 2016; Kolbe et al. 2019; Paradis et al. 2017; Singleton et al. 2007; Tesoriero and Puckett 2011), quantifying these functions is challenging because of a lack of data at

appropriate spatiotemporal scales (Abbott et al. 2016; McDonnell et al. 2007). Because mitigation strategies are often decided and implemented at large scales such as regions or nations (Kronvang et al. 2005; US EPA 2008), large-scale predictions of removal and storage capacities are needed set realistic expectations of mitigation actions and predict ecosystem vulnerability to nutrient loading (Abbott et al. 2018b; Pinay et al. 2015)). In this context, we tested the sensitivity of  $\text{NO}_3^-$  recovery predictions based on simple but robust hydrological parameters in an unconfined fractured bedrock aquifer. Specifically, we performed a sensitivity analysis to identify the key parameters, including both anthropic and natural drivers, that need to be constrained to predict the future nitrate trajectories in the aquifer. Our immediate goal was to determine the dominant controls on groundwater nitrate concentration, and more broadly to assess how much hydrological detail was needed to make accurate predictions of large-scale biogeochemical patterns in space and time.

## 2 Material and methods

Based on a reference model including groundwater flow, nitrate degradation and reconstructed past nitrogen inputs, we predicted the evolution of nitrate concentration in 16 wells over a small agricultural catchment. We then performed a sensitivity analysis on the predicted concentrations to identify the primary controls on nitrate pollution in groundwater. Below, we describe the catchment, reference model, and methods used for the sensitivity analysis.

### 2.1 Field site

The study was based on a 35 km<sup>2</sup> agricultural catchment located near Pleine-Fougères, a small town in Brittany, France. The catchment is part of the Zone Atelier Armorique (Thomas et al. 2019), a Long Term Socio-Ecological Research site (LTSER) ([www.lter-europe.net](http://www.lter-europe.net)). Like in most of Brittany, the study area has been subject to high inputs of organic and mineral fertilizers since the 1960's (Dupas et al. 2018; Poisvert et al. 2016). After a peak of nitrogen inputs at the beginning of the 1990's, farmers slowly reduced their fertilizers use (Abbott et al. 2018b).

Mean groundwater recharge was estimated at 167 mm y<sup>-1</sup> using the ISBA model (Noilhan and Mahfouf 1996), slightly lower than the mean regional recharge of Brittany (Le Moigne 2009). Groundwater flows primarily through the weathered and fissured zones of a shallow, unconfined aquifer (Bernard-Griffiths et al. 1985; Wyns et al. 2004). Chlorofluorocarbons (CFCs) revealed typical mean residence times of a few decades,

indicating a large-capacity aquifer relative to surface outflows (Kolbe et al. 2016). However, the aquifer is marked by high spatial variability of residence and denitrification times, resulting in a strong heterogeneity of the  $\text{NO}_3^-$  concentration measured in the wells (Kolbe et al. 2019; Kolbe et al. 2016).

Data from the French geological survey indicate that the weathered zone thickness ranges from 0 to 40 m within the catchment area, with a mean of 9 m. The underlying fractured bedrock is less conductive but much thicker with a mean thickness of 48 m (Kolbe et al. 2016). The aquifer extends from a granitic intrusion in the South to a schist bedrock in the North, with groundwater flowing from the overlying granitic intrusion to the underlying schist bedrock (Kolbe et al. 2016). A marked altitude difference of 90 m at the geological contact between schist and granite creates springs and seepage at the foot of the slope (Kolbe et al. 2016).

We used groundwater chemistry data from previous studies in the catchment. Specifically, 16 privately owned wells (28 m to 98 m deep) were sampled at three time-periods (December 2014, March 2015, and October 2015) to characterize the hydrochemistry of the aquifer (See Kolbe et al. 2016 for details).

## 2.2 Reference model

The nitrate concentration in the aquifer through time,  $c(t)$ , results from the convolution of the nitrate input time series at the water table  $c_0$ , the groundwater residence time distribution  $p$ , and the denitrification in the saturated zone  $r_{\text{NO}_3}$  (Małozewski and Zuber 1982):

$$c(t) = \int_0^{\infty} c_0(t - \tau) p(\tau) r_{\text{NO}_3}(\tau) d\tau \quad (1)$$

### 2.2.1 Residence time distributions

We modelled groundwater circulation with a steady-state, three-dimensional, flow and transport model previously developed for the site by Kolbe et al. (2016) in the FEFLOW software environment (Diersch 2013). To limit boundary effects, the modeled zone was substantially larger ( $76 \text{ km}^2$ ) than the hydrological catchment ( $35 \text{ km}^2$ ). The mean annual recharge ( $167 \text{ mm/y}$ ) was applied uniformly on the top layer of the model. Flow lines were calculated using the particle tracking algorithm of FEFLOW (Diersch 2013). Hydraulic conductivity and effective porosity were calibrated using base-flow stream discharge and groundwater age data. The base flow stream discharge at the outlet of the catchment, corresponding to the mean annual groundwater discharge over the catchment, was derived from hydrograph separation of long term predicted stream discharge time series. It was estimated at

$4.5 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ y}^{-1}$ . Mean groundwater ages were determined in the sampling wells based on CFC-12, an anthropogenic gas used as age tracer for groundwater that infiltrated after 1950 (Ayraud et al. 2008; Busenberg and Plummer 1992). CFC-12 measurements were performed on grab samples in the CONDATE-EAU platform of the University of Rennes 1. For each of the 16 wells, residence time distributions of the groundwater were extracted from the calibrated model by intercepting the flow lines going through the well.

### 2.2.2 Denitrification

We applied a first order reaction to each flow line for  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}_3^-$ .  $\text{O}_2$  concentration at the water table,  $O_{2 \text{ water table}}$ , was set at  $7 \text{ mg L}^{-1}$ , corresponding to the concentration measured in shallow piezometers.  $\text{O}_2$  consumption in the saturated zone was defined by an apparent degradation time  $\tau_{\text{O}_2}$ :

$$r_{\text{O}_2}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{O}_2}}\right) \quad (2)$$

Because  $\text{O}_2$  is a more powerful electron acceptor than  $\text{NO}_3^-$ , it is reduced preferentially in the groundwater, therefore denitrification can start only after most  $\text{O}_2$  has been consumed (Green et al. 2016; Kolbe et al. 2019; Korom 1992). Here we considered that denitrification started when  $\text{O}_2$  concentration was below  $2 \text{ mg L}^{-1}$  ( $O_{2 \text{ threshold}}$ ). Thus, the relative quantity of remaining nitrate  $r_{\text{NO}_3}$  is defined by two parameters: the time lag needed for the denitrification to begin,  $t_{\text{lag}}$ , which basically corresponds to the oxygen degradation time, and the denitrification time itself,  $\tau_{\text{NO}_3}$ , which derivative characterizes the rate of the nitrate degradation once it has begun.

$$r_{\text{NO}_3}(t) = \begin{cases} 1 & \text{for } t < t_{\text{lag}} \\ \exp\left(-\frac{t - t_{\text{lag}}}{\tau_{\text{NO}_3}}\right) & \text{for } t \geq t_{\text{lag}} \end{cases} \quad (3)$$

with: 
$$t_{\text{lag}} = \tau_{\text{O}_2} \ln\left(\frac{O_{2 \text{ water table}}}{O_{2 \text{ threshold}}}\right) \quad (4)$$

The reaction times for  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  were calibrated from the sampled  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{N}_2$  concentrations (Kolbe et al. 2019).

### 2.2.3 Nitrogen inputs

The nitrogen input time series was reconstructed specifically for our catchment by Kolbe et al. (2019) from the 16 wells'  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_2$ , and groundwater age data. Denitrification produces  $\text{N}_2$ , creating an excess of dissolved  $\text{N}_2$  relative to the atmosphere in groundwater, allowing estimation of the amount of degraded  $\text{NO}_3^-$  (Aeschbach-Hertig et al. 1999). The initial concentration of  $\text{NO}_3^-$  entering the saturated zone was calculated by adding the amount of degraded  $\text{NO}_3^-$  (estimated from the  $\text{N}_2$  excess) to the current  $\text{NO}_3^-$  concentration. Though land

use in particular parcels over the last several decades has rotated (Barbe et al. 2019), the overall catchment land use revealed that nitrogen inputs can be considered as spatially uniform (Kolbe et al. 2019), allowing the determination of a single  $\text{NO}_3^-$  input time series for the whole catchment. Using initial  $\text{NO}_3^-$  concentration and the residence time distribution in each well, we used an inverse method to reconstruct the past  $\text{NO}_3^-$  concentration chronicle at the water table (i.e. until 2015). This time series corresponds to the amount of  $\text{NO}_3^-$  entering the saturated zone. Therefore, it accounts implicitly for potential biogeochemical uptake in the unsaturated zone (Thomas and Abbott 2018). Hence, our study focuses only on the processes occurring in the saturated zone, unlike traditional time series based on land use data and agronomic statistics, which provide nitrogen surpluses in the soil (Oenema et al. 2003; Parris 1998; Poisvert et al. 2016; Salo and Turtola 2006).

To forecast the  $\text{NO}_3^-$  concentration, we extended the input time series  $c_0$  in the future following the current decreasing trend until a stabilization at  $25 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ . Besides this reference scenario assuming a progressive reduction of nitrate input, we tested two extreme input scenarios: the “immediate ban” scenario, in which the nitrate input to the aquifer immediately returns to its pre-industrial level ( $12.5 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ), and the “no decrease” scenario, in which the nitrate input stays at its current value ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ).

## 2.3 Sensitivity analysis

We performed a systematic sensitivity analysis on the future nitrate concentrations to test our prediction skill. We modified the parameters one after the other in the reference model to evaluate the impact on the predictions. As a sensitivity indicator, we used the nitrate concentration predicted for the year 2030 with the reference scenario, that is the scenario assuming a progressive reduction of nitrogen inputs. We chose a 15-year period (2015 to 2030) to allow for the natural system to react to changes in nitrogen inputs, while still being short enough to be of interest for policy-makers (Abbott et al. 2018b; Choi et al. 2005). In the reference model, each of the parameters (residence time distribution, denitrification rate and duration, and nitrogen inputs) was modified individually in sequence. In each of the 16 wells, we compared the concentration predicted with all actual parameters of the reference model and the concentration predicted with a modified parameter.

### 2.3.1 Modification of residence time distributions

Natural residence time distributions may take a broad variety of shapes even when their mean and standard deviation are fixed (Engdahl and Maxwell 2014; Ginn 1999; Leray et al.

2016; Marcais et al. 2015). We replaced the residence time distributions obtained from the reference groundwater model with lumped parameter models (LPMs; simplified analytical distributions) to test the sensitivity of the predictions to the shape of the distributions. Two 1-parameter LPMs and four 2-parameters LPMs were tested (Table 1). The 1-parameter LPMs had the same mean as the actual distribution. The 2-parameter LPMs had the same mean and standard deviation as the actual distribution.

N	Lumped Parameter Model	Expression
1	Dirac (piston flow)	$p_T(t) = \delta(t - T)$
	Exponential (exponential)	$p_T(t) = \frac{1}{T} \exp\left(\frac{-t}{T}\right)$
2	Inverse Gaussian (dispersion)	$p_{T,Pe}(t) = \sqrt{\frac{T Pe}{2 \pi t^3}} \exp\left(-\frac{Pe (t - T)^2}{2 T t}\right)$
	Shifted exponential (exponential piston flow)	$p_{T,t_0}(t) = \begin{cases} 0 & \text{for } t < T - t_0 \\ \frac{1}{t_0} \exp\left(-\frac{t - (T - t_0)}{t_0}\right) & \text{otherwise} \end{cases}$
	Uniform (linear piston flow)	$p_{T,\epsilon}(t) = \begin{cases} \frac{1}{\epsilon} & \text{for } -\frac{\epsilon}{2} \leq t < T + \frac{\epsilon}{2} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$
	Gamma	$p_{T,\alpha}(t) = \frac{t^{\alpha-1}}{\left(\frac{T}{\alpha}\right)^\alpha \Gamma(\alpha)} \exp\left(-\frac{\alpha t}{T}\right)$

Table 1. Lumped parameter models used in the sensitivity analysis. The left-hand column indicates the number of parameters (N). The names in brackets refer to Maloszewski and Zuber (1996). All LPM expressions involve the mean residence time  $T$ . Expressions of 2-parameters LPMs additionally refer to: the Peclet number  $Pe$  for the inverse gaussian model, the time lag  $t_0$  for the shifted exponential model, the range of explored times  $\epsilon$  for the uniform model, the shape factor  $\alpha$  for the gamma model.

### 2.3.2 Modification of denitrification

We allowed denitrification to start when the  $O_2$  concentration fell below  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . Therefore, the denitrification function was defined by the time lag needed for denitrification to begin,  $t_{lag}$ , and the denitrification time itself,  $\tau_{NO_3}$  (equation 2). To test the impact of these two parameters on the nitrate concentration, we replaced the actual time lag  $t_{lag}$  and the actual

denitrification rate  $\tau_{NO_3}$  determined for each well by their mean over the 16 wells. In the 16 wells,  $t_{lag}$  varied from 3 to 67 y (mean = 33 y) and  $\tau_{NO_3}$  varied from 1 to 20 y (mean = 4.7 y).

### **2.3.3 Modification of past nitrogen inputs**

Regardless of the reconstruction method, nitrogen input time series contain uncertainties in their cumulated concentration (i.e. the total mass of nitrate that entered the system since the beginning of the industrial period) and in their shape, especially related to the position of the peak of nitrate inputs (Payraudeau et al. 2007). We analyzed model sensitivity to the total input mass by modifying the cumulated concentration between 1960 (beginning of the increase in the nitrate inputs) and 2015 (end of the sampling campaigns). We also tested the impact of the shape of the time series by simplifying it to a plateau shape.

## **3 Results**

### **3.1 Nitrate concentrations predicted by the reference model**

Groundwater nitrate concentrations were predicted for the year 2030 by the reference model assuming a progressive reduction of the nitrate inputs (Figure 1). Concentrations predicted with other input scenarios are presented in Figure S1. Nitrate concentration was highly heterogeneous spatially. In some wells, the concentration was close to 0, while the maximum concentration over the area was still higher than the guideline value of 50 mg L<sup>-1</sup> recommended by the WHO. The same nitrate input time series was applied to the whole catchment, so the heterogeneity in the output concentrations resulted from spatial variability of residence times and denitrification in the aquifer. This illustrates the wide range of residence times and denitrification rates existing in fractured bedrock aquifers such as the one studied here, and their impact on present and future nitrate concentration. Consequently, future nitrate concentrations in aquifers cannot be predicted straightforwardly from future agricultural scenarios. Predictions require not only to characterize past and future nitrate inputs, but also groundwater residence times and denitrification capacities.

To investigate the relative importance of anthropic and natural parameters, we further performed a sensitivity analysis on the concentrations presented in Figure 1.



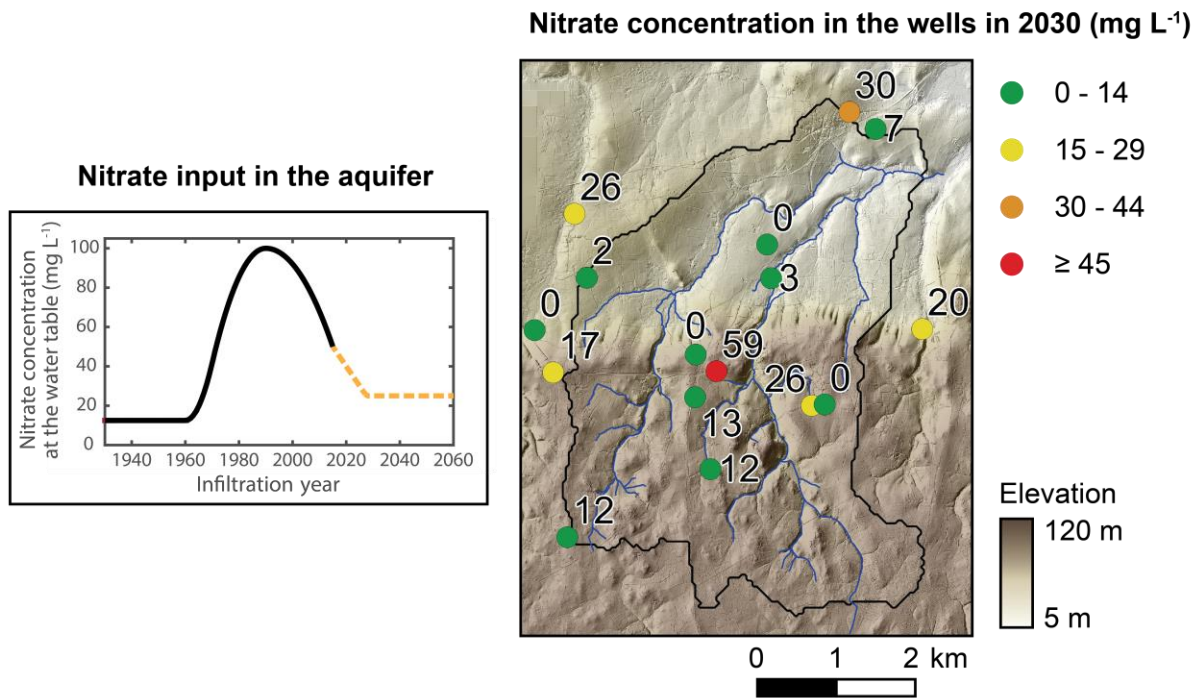


Figure 1. Nitrate concentrations predicted for the year 2030 following a scenario of progressive reduction of the inputs.

### 3.2 Sensitivity analysis

The primary results of the sensitivity analysis are presented in Figure 2 (additional detail in Figure S2). For each tested parameter, the nitrate concentration predicted for 2030 in the 16 wells with the modified parameter are plotted against the nitrate concentration predicted for 2030 with the reference model. The deviation from the 1:1 line indicates the sensitivity of the predictions to the modified parameter. The larger the deviation, the higher the sensitivity. This analysis demonstrates the relative importance of biological activity, groundwater residence time, and nitrate input time series to future nitrate concentration.

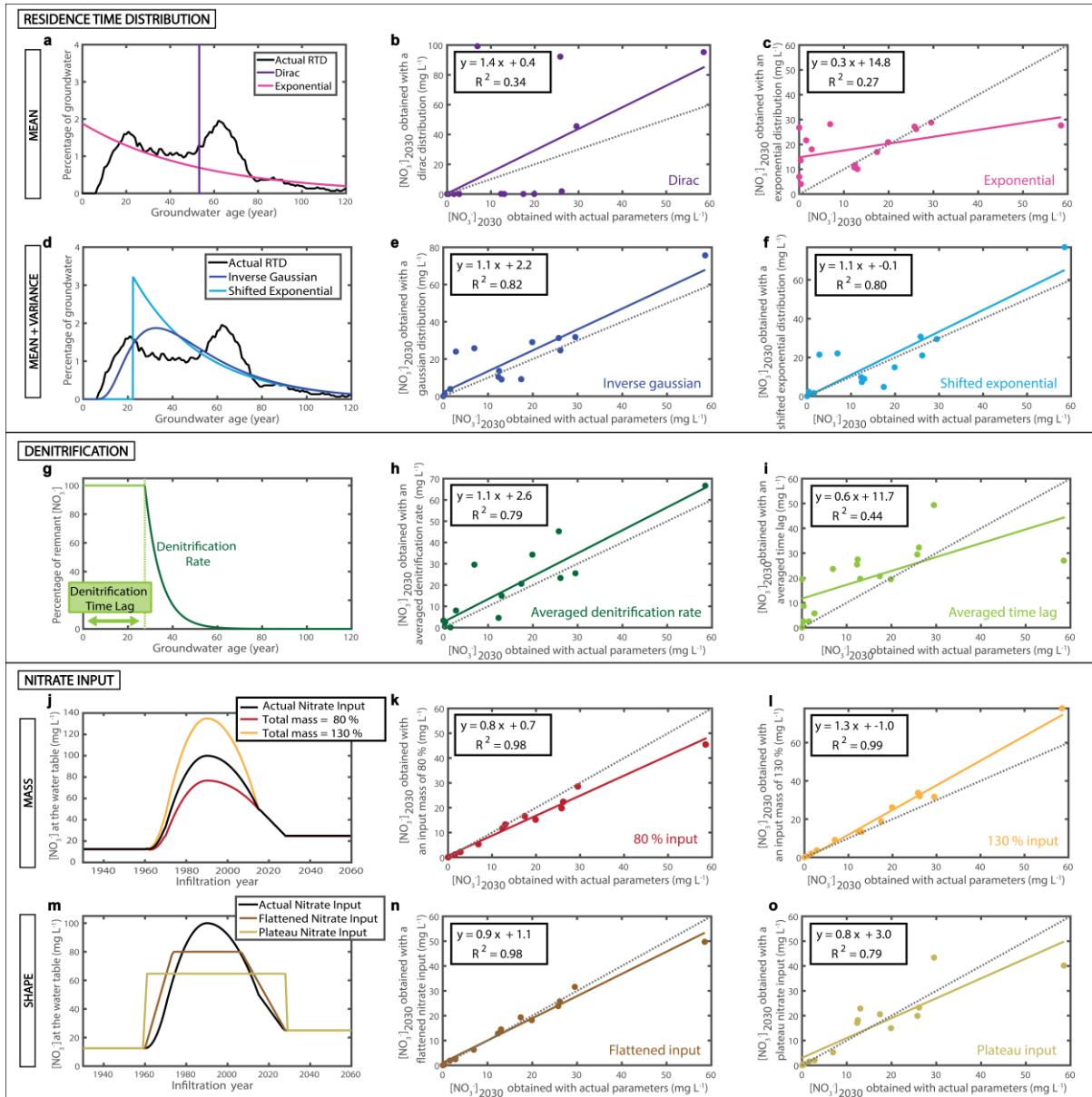


Figure 2. Results of the sensitivity analysis. Subplots on the left illustrate the parameters and functions tested. For the 10 other subplots, the nitrate concentration predicted for 2030 with the reference model is represented on the x-axis, while the y-axis represents the nitrate concentration predicted for 2030 with one modified parameter. Each dot corresponds to a well. Solid lines come from linear regressions and are described by the equation and associated  $R^2$  coefficients in the top right frame. The 1:1 trend is displayed by a dashed line. Basically, the closer the regression line is to the dashed line and the smaller the dispersion is, the less the predictions are sensitive to the parameter tested.

### 3.2.1 Sensitivity to residence time distribution

The sensitivity analysis revealed that the mean residence time was not sufficient on its own to make predictions of future nitrate concentration (Figure 2 a-c). A Dirac distribution, corresponding to a piston-flow model where the age of the whole water mass is equal to the mean residence time, created a binary response, where denitrification occurred either on all flow lines or not at all (Figure 2 b). Alternatively, an exponential distribution, corresponding to well-mixed flows, led to a homogenization of the nitrate concentration towards intermediate values that did not reflect the spatial heterogeneity of the catchment (Figures 2 c). Thus, despite the convenience of 1-parameter LPMs, they have very poor predictive capacities of nitrate concentration.

Integrating information of both the mean and standard deviation of the residence time distribution, allowed reasonably prediction of future nitrate concentration. Indeed, predictions obtained with the 2-parameters LPMs (Inverse Gaussian, Shifted exponential, Gamma and Uniform models) were in acceptable agreement with the reference predictions (Figure 2 e-f and Figure S2). The slopes of the regression lines were close to 1 ( $\sim 1.1$ ), their intercepts were lower than 3, and the associated correlation coefficients ( $R^2$ ) were larger than 0.8.

### 3.2.2 Sensitivity to the denitrification

To predict future nitrate concentration, it mattered more to know the time needed for the denitrification to start,  $t_{lag}$ , than the precise rate of the denitrification once it began,  $\tau_{NO_3}$  (Figure 2 g-i). Indeed, replacing actual denitrification rates  $\tau_{NO_3}$  by the average denitrification rate of the catchment did not bias significantly the predictions of future nitrate concentration (Figure 2 h). The slope of the regression line between the concentration predicted using actual parameters and the concentration predicted using an average denitrification rate was close to 1 (1.1) and the intercept value was small (2.6), showing little systematic bias. On the contrary, replacing actual denitrification time lags  $t_{lag}$  by the average time lag over the 16 wells significantly biased the predictions of future nitrate concentrations (Figure 2 i). Thus, in the saturated zone of the investigated aquifer, the nitrate concentration appears to be primarily controlled by the time needed for the denitrification to start, which is much longer than the actual time of reaction. This suggests that denitrification can virtually be considered as an ON/OFF system, in which the important point to set is whether it has begun or not.

### 3.2.3 Sensitivity to the past nitrogen inputs

Logically, the total mass of nitrate that entered the aquifer since the beginning of the industrial period impacted the absolute values of the output nitrate concentration (Figure 2 k-

l). An error in the input mass had a simple effect on the predictions: the groundwater concentration was basically multiplied by the proportion of error in the input mass. More surprisingly, uncertainties in the shape of the nitrate input time series did not compromise severely the predictions (Figure 2 m-o). If the peak was flattened to a plateau that lasts 20 years, the output concentration remains very close to the actual concentration, with a slope of 0.9 and an  $R^2$  of 0.98. If the time series is simplified to the extreme, that is, to a unique plateau lasting from the beginning of the industrial period to the return to a stable concentration, the predicted concentration was still relatively close to actual concentration, with a slope of 0.8 and an  $R^2$  of 0.79. Thus, a first-order reconstruction of the nitrate input time series, based only on the starting time of fertilizer use and on the total mass of nitrate that entered the aquifer, already yielded reasonable predictions of nitrate concentrations in groundwater. If an additional evaluation of the period during which the input concentration reached its maximum is made, even roughly, the predictions became very accurate. The low sensitivity to the shape of the input time series came from the natural mixing of groundwater flow lines, which spreads the residence time distributions and flattens the nitrate time series.

### 3.3 Illustration of the key controlling factors on three wells

The  $\text{NO}_3^-$  trajectories are shown in three wells following the input scenarios presented in section 2.2.3 (Figure 3). Concentrations were governed by the fraction of non-denitrified groundwater, that is by the groundwater younger than the denitrification time lag,  $t_{lag}$ . The well 1 contained a large fraction of water younger than  $t_{lag}$ . This resulted in a high  $\text{NO}_3^-$  concentration. But the presence of very short flowpaths also led to a rapid response to agricultural changes and the difference between the three input scenarios is seen immediately. In the well 2, the smaller amount of water younger than  $t_{lag}$  led to a lower  $\text{NO}_3^-$  concentration. However, the absence of very short flowpaths delayed the response to the changes in agricultural practices. During more than 10 years after a ban of nitrogen input, the concentration remained as if no change had been made. In the well 3, the combination of a short denitrification time lag and the absence of very young flowpaths led to a zero  $\text{NO}_3^-$  concentration, where only denitrified flow lines reached the well. Because the whole water mass was older than the denitrification time lag, this well is not vulnerable to  $\text{NO}_3^-$  pollution and its concentration was insensitive to any other parameter

These case studies confirmed the results of the sensitivity analysis and illustrated their relevance to diverse flow and reactive conditions. They highlight that the  $\text{NO}_3^-$  trajectories were governed by the fraction of groundwater younger than the denitrification time lag. This fraction

was defined by the interplay between the mean and the standard deviation of the residence time distribution, and the denitrification time lag. The heterogeneity of these key parameters induced a spatially variable vulnerability to  $\text{NO}_3^-$  pollution over the catchment.

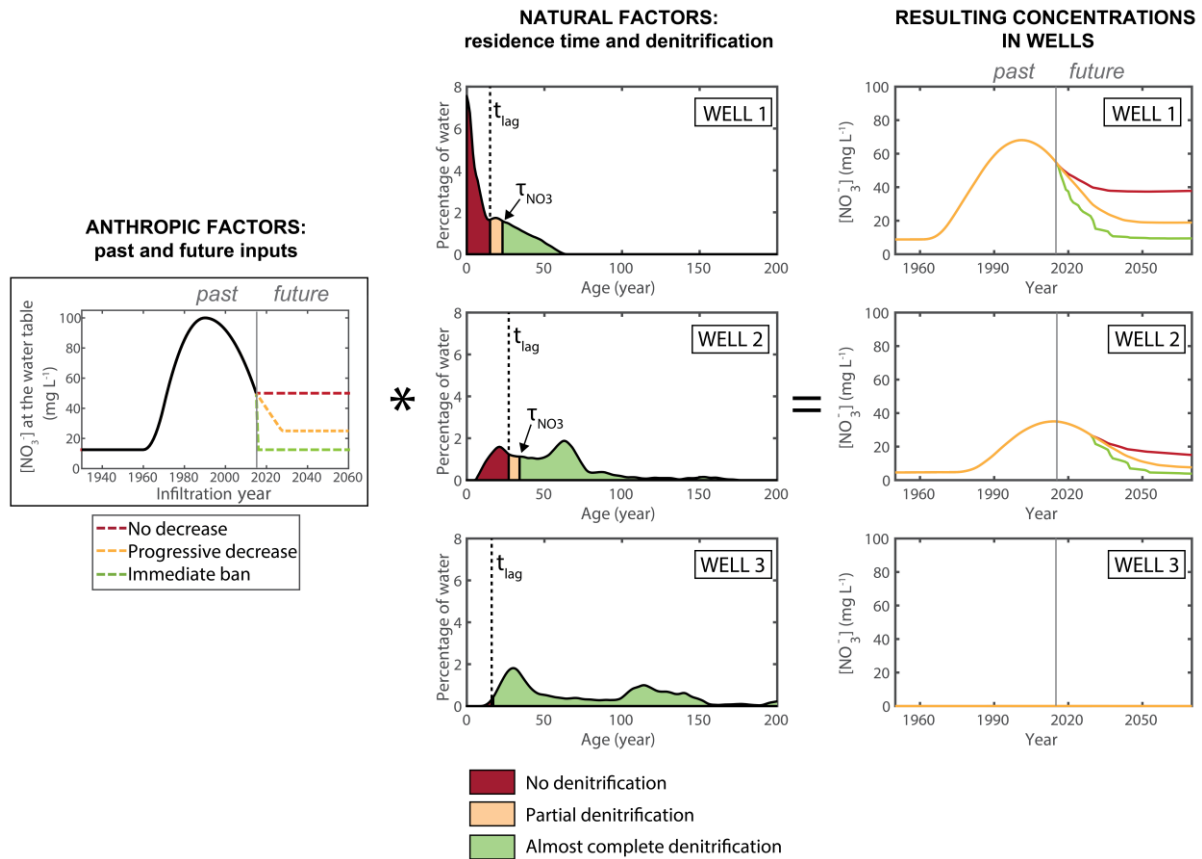


Figure 3. Prediction of the nitrate trajectories in three wells, following the three scenarios presented in section 2.2.3. The  $\text{NO}_3^-$  concentration in the wells (on the right) results from the convolution of the anthropic factors (on the left) and the natural factors (in the middle). In this figure, the natural factors are combined by indicating the state of denitrification on the residence time distribution. The denitrification time lag,  $t_{lag}$ , and the characteristic reaction time,  $\tau_{\text{NO}_3}$ , are indicated.

## 4 Discussion

### 4.1 Why do we need predictions?

Groundwater circulation induces a time lag between changes in agricultural practices and changes in the nitrate concentrations in the aquifer. Because of the nitrogen legacy, it can take time before the impacts of mitigation strategies are measurable. In some wells of our catchment, 5 to 15 years after a sudden stop of the nitrogen inputs, groundwater pollution was

still almost as high as if the inputs had not decreased (Figure 3 and Figure S1). Not seeing a clear decrease in nitrate concentrations after several years of stringent mitigation efforts can discourage farmers and politicians, and at worse provoke fines and penalties for nonattainment of water quality goals that were set on an unrealistic time scale (Meals et al. 2010). Without adequate understanding of time lags, a devastating consequence of apparent water quality failures could be abandonment of effective strategies that simply have not propagated through the system yet, potentially leading to a new increase in nutrient inputs that could undermine gains already in the system. To avoid these negative consequences, it is our responsibility as scientists to predict the impacts of mitigation strategies and to determine the time scales at which they have a chance to be measurable. Our ability to predict future nitrate concentrations at a large scale is a crucial issue for both scientific and societal reasons.

## **4.2 What information do we need to predict future nitrate pollution?**

### **4.2.1 Natural parameters**

In many studies, the residence time distribution is constrained by natural tracers (Ayraud et al. 2008; Böhlke and Denver 1995; Visser et al. 2013a). Here we evidenced that the mean and the standard deviation of the groundwater residence time distribution are necessary and sufficient to make predictions of future nitrate concentrations (Figure 2). Thus, a single age tracer, giving only the mean age, does not allow to predict future nitrate concentrations. To reach accurate predictions, the standard deviation of the residence time distribution must be constrained, either by measuring an additional age tracer, or by using a model. This conclusion is consistent with results from groundwater flow models of Marcais et al. (2015), showing that two independent age tracers interpreted with a priori relevant LPM models are enough to constrain key quantiles of the residence time distribution. It is also in agreement with Eberts et al. (2012), evidencing that lumped parameter models calibrated with two or three age tracers can be as efficient as particle tracking models to assess the vulnerability of production wells.

When considering denitrification, it is essential to distinguish the time needed for the reaction to start from the time needed for the reaction itself (Kolbe et al., 2019). Our study showed that the resulting denitrification time lag is a primary control of nitrate concentration in the groundwater (Figure 2). Once  $O_2$  has been sufficiently depleted, nitrate reduction is very fast compared to the denitrification time lag. The characteristic denitrification time is thus only a secondary control.

Eventually, the nitrate concentration in the aquifer is controlled by the proportion of water younger than the denitrification time lag (Figure 3). This young water did not encounter denitrification and contains the same  $\text{NO}_3^-$  amount than as it entered the saturated zone. Groundwater older than the denitrification time lag was almost fully denitrified and contains a very small amount of  $\text{NO}_3^-$  that has little impact on the total amount of  $\text{NO}_3^-$  in the aquifer. Since the denitrification time lag is directly related to the time needed for oxygen to be consumed,  $\text{O}_2$  concentration could be used as a proxy for the proportion of water younger than the denitrification time lag.  $\text{O}_2$  is a systematically measured parameter in hydrogeology. As proposed by Green et al. (2016), exploiting it to characterize denitrification processes would largely increase our predictive capacities at a large scale.

#### **4.2.2 Uncertainty about the past may not degrade predictions of the future**

Reconstructing the nitrate input time series requires lots of efforts and faces many challenges (Oenema et al. 2003; Payraudeau et al. 2007; Poisvert et al. 2016; Salo and Turtola 2006). Our study shows that, in catchments without available nitrate input time series, a very simplified time series allows reasonable estimations of future nitrate concentration in groundwater. The total mass of nitrate that entered the system since the beginning of the industrial period needs to be estimated, but the precise shape of the time series does not affect much the predictions (Figure 2). Indeed, the natural mixing of young and old groundwater smooths the nitrogen input time series in the aquifer (McDonnell et al. 2010). Regarding the state of current knowledge and the sensitivity of nitrate concentrations, it seems that larger gaps remain in the characterization of natural parameters of the groundwater system than on the reconstruction of the nitrate input time series.

### **4.3 Where to get the information?**

The typical way to characterize groundwater residence times and biological activity in the aquifer is to measure natural tracers in wells. Yet, because of the spatial variability of the processes (Abbott et al. 2018a; Turner and Chapin 2005), several wells on the same catchment can show heterogeneous parameters (Kolbe et al. 2019). Each of the 16 studied wells has its own residence time distribution and its own denitrification parameters, leading to a large variety of  $\text{NO}_3^-$  trajectories over the 35 km<sup>2</sup> catchment (Figure 1 and Figure 3). Thus, wells give pointwise information that cannot be straightforwardly extrapolated to the catchment scale. Likewise, large-scale average behavior cannot be downscaled to inform hyper-local monitoring or management. Because mitigation actions are taken at a range of scales from the

reach to the catchment and beyond, a mix of local and average parameters are necessary to advise agricultural policies (Dupas et al. 2019; Thomas and Abbott 2018)). As outlets of the aquifer, streams naturally average the information of all the flow lines they collect. Stream data are easily accessible and could give an integrated view of the aquifer processes, as proposed by Sanford et al. (2015). The main challenge of this approach is to find suitable tracers, since in-stream processes are proper to modify the aquifer signal. In particular, common age tracers such as CFC, SF<sub>6</sub> or He (Ayraud et al. 2008; Busenberg and Plummer 1992; Busenberg and Plummer 2000; Visser et al. 2013a) are affected by gas exchanges between stream and atmosphere (Cook et al. 2003; Gleeson et al. 2018). As our results suggest that two age tracers are needed to make reasonable predictions on nitrate concentrations, additional tracers should be developed, including non-gaseous groundwater age tracers such as dissolved silica (Marcais et al. 2018; Peters et al. 2013). Our results also show that the nitrate concentrations are controlled by the proportion of denitrified groundwater, which is related to the remnant O<sub>2</sub> concentration in the groundwater. However, O<sub>2</sub> equilibration with the atmosphere is fast and the use of in-stream O<sub>2</sub> measurements to characterize oxygen consumption in the aquifer seems challenging.

## **4.4 How to upscale?**

Political decisions are taken at a variety of scales that interact together. Structural laws, such as the European Nitrates Directive (1991), are developed at a global scale. Thus, there is a need of large-scale predictions that still encompass processes occurring at the catchment scale or at even smaller scale. In this study, we identified the crucial parameters needed to predict future nitrate concentrations. Can we hope to evaluate them at a regional scale?

### **4.4.1 Residence time distributions**

Our results show that the mean and the standard deviation of the residence time distribution are needed to make accurate predictions of future nitrate concentrations in groundwater. However, measuring the first two moments of the RTD requires two independent age tracers, which is often challenging. Recent studies evidenced the linkage between geology, topography and residence times (McGuire et al. 2005; Soulsby and Tetzlaff 2008; Starn and Belitz 2018; Tetzlaff et al. 2009). Correlating the mean age and the variability of RTD to geomorphological characteristics such as the total volume and the heterogeneity of the aquifer would allow to evaluate these key-parameters based on geology and topography data and upscale nitrate predictions.



#### 4.4.2 Denitrification

The denitrification time lag is the critical parameter of the biological activity. This time lag is directly related to the apparent oxygen degradation rate. Oxygen and nitrate reduction requires the availability of electron donors (Korom 1992), typically organic matter or pyrite (Abbott et al. 2016). In our system, organic carbon is mostly consumed in the soil and is not abundant in the saturated zone of the aquifer. Thus, in the aquifer, oxygen and nitrate degradation depend on the availability of mineral electron donors, that is on reduced minerals such as pyrite. Kolbe et al. (2019) proposed a conceptual framework in which the aquifer is divided into a shallow non-reactive zone, without available electron donors, and a deep reactive zone, with available electron donors. The groundwater first flows into the non-reactive zone, where neither  $O_2$  nor  $NO_3^-$  is degraded. As soon as the groundwater enters the deep reactive zone,  $O_2$  is quickly degraded, followed by  $NO_3^-$ . Thus, the apparent  $O_2$  degradation rate and the denitrification time lag are controlled by the time needed for the groundwater to reach the reactive zone of the aquifer. This framework is consistent with piezometer profiles established by Postma et al. (1991) in an unconfined sandy aquifer. They show that oxygen and nitrate concentrations suddenly decrease at a certain depth, that coincides to the apparition of pyrite. Kolbe et al. (2019) additionally correlated the depth of the reactive zone with the thickness of the geologically weathered zone. They propose that geological weathering alters reduced minerals, inducing a stratification of biological activity. Results from Böhlke and Denver (1995) in a well-instrumented sedimentary aquifer also suggest a stratification of denitrification related to the stratification of sedimentary layers. Our results, combined with the concept of stratified reactivity, suggest that the key parameter of the denitrification could be characterized based on weathering profiles of the aquifer. Such profiles might be obtained by geophysical prospection such as seismic imaging (Holbrook et al. 2014; Parsekian et al. 2015; Pasquet et al. 2015; St. Clair et al. 2015).

## 5 Conclusion

Based on a calibrated model, we predicted the nitrate trajectories in 16 wells (28 to 98 m deep) of an unconfined fractured bedrock aquifer located in an agricultural area of Western France. Groundwater flow in the saturated zone was responsible for a marked nitrate legacy, that delays for years the impact of mitigation strategies in some parts of the catchment. This highlights the need to determine where and when the results of mitigation efforts have a chance to be measurable.

A sensitivity analysis on the predicted nitrate concentrations showed that the nitrate concentration in the aquifer can be predicted with the knowledge of a limited number of parameters:

- the total mass of nitrate that entered the saturated zone in the past
- the mean and the variance of the groundwater residence time distribution
- the time needed for the groundwater to reach the reactive zone of the aquifer

Other parameters, especially the precise shape of the nitrate input time series, have little impact on the future nitrate trajectories in the aquifer. At this point, we are able to evaluate these key parameters at a local scale, which is appropriate for some policy implementations. The total mass of input nitrogen can be estimated with land use data. The mean and the variance of the residence time distributions can be measured with a minimum of two age tracers. The time lag for denitrification can be derived from wet chemistry and reactive gases measurements. Even if the way of upscaling these parameters remains an open question, determining for what information we seek is the first step towards large scale predictions. The fact that the groundwater nitrate trajectories can be approached with a limited knowledge of the system is promising regarding our future ability to predict nitrate contamination of groundwater.

# Supplementary Information

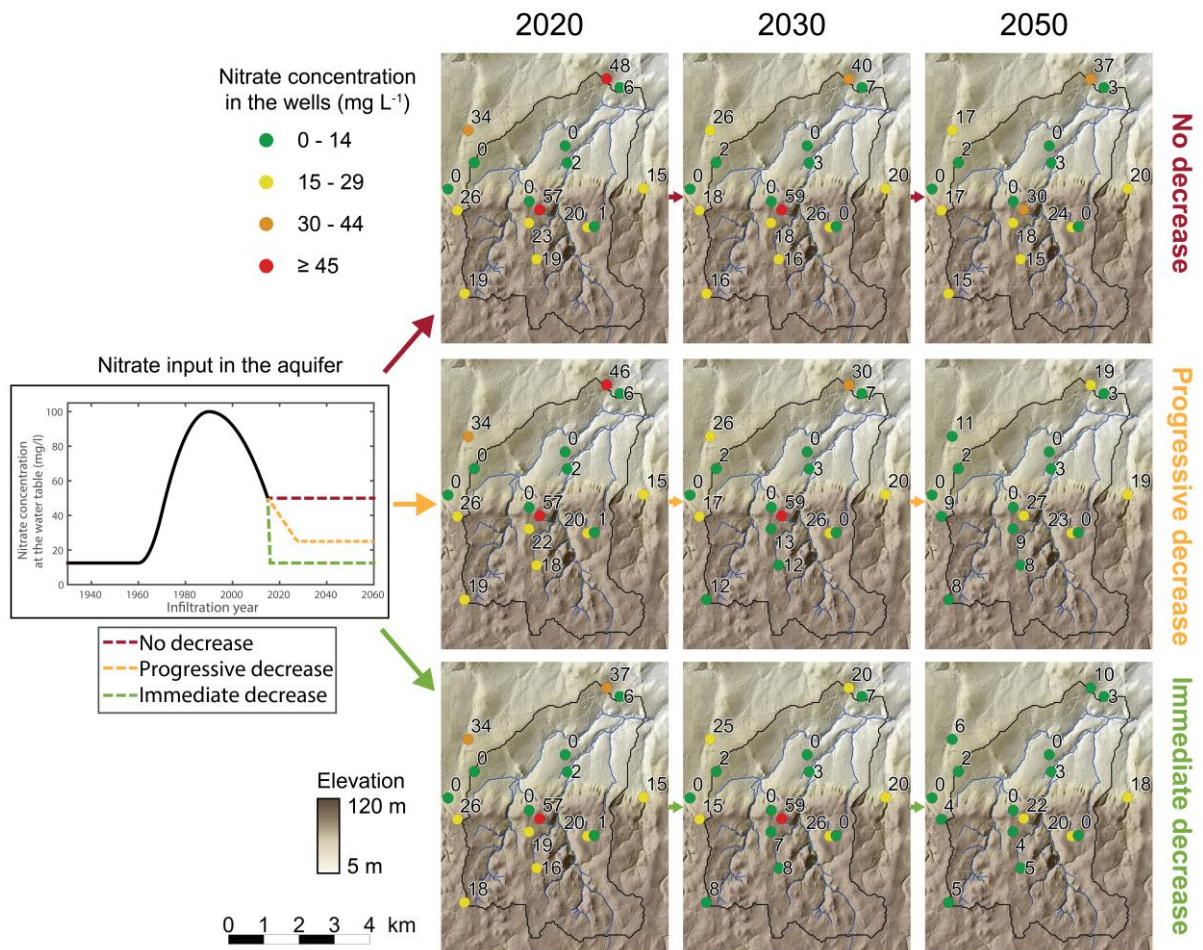


Figure S 1. Predictions of the nitrate concentrations in the 16 wells following three agricultural scenarios. Concentrations predicted for 2020, 2030 and 2050 are given next to the wells and increase from green to red.

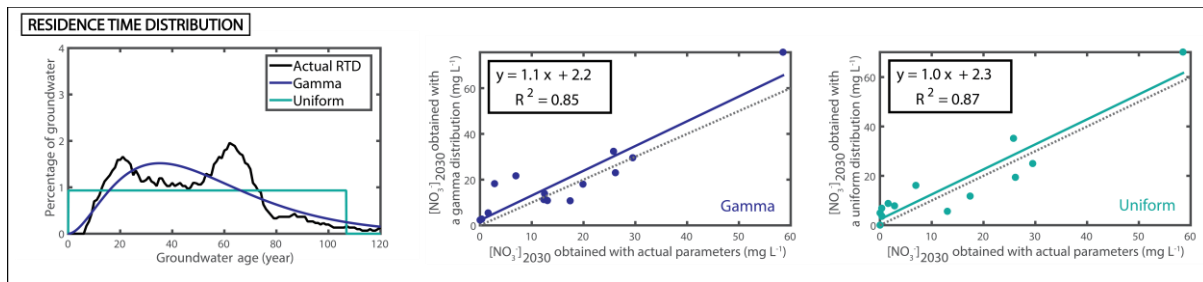


Figure S 2. Additional results of the sensitivity analysis. The subplot on the left illustrate the lumped parameter models tested. On the 2 other subplots, the nitrate concentration predicted for 2030 with the reference model is represented on the x-axis, while the y-axis represents the nitrate concentration predicted for 2030 with one modified parameter. Each dot corresponds to a well. Solid lines come from linear regressions and are described by the equation and associated R2 coefficients in the top right frame. The 1:1 trend is displayed by a dashed line.

## Conclusions du chapitre 1

- Pour pouvoir prédire l'évolution des concentrations en nitrates dans l'aquifère en fonction des scénarios d'agriculture futurs, il faut connaître :
  - la masse totale de nitrates qui est entrée dans l'aquifère depuis l'industrialisation de l'agriculture
  - la moyenne et l'écart-type de la distribution des temps de résidence
  - le temps nécessaire à l'arrivée de l'eau souterraine dans la zone réactive
- Le facteur anthropique (masse totale de nitrates entrée dans l'aquifère) peut être estimé grâce à des statistiques agricoles ou à des reconstitutions inverses de la chronique d'intrants. Les facteurs naturels (temps de résidence et temps de dégradation) sont plus critiques. Ils peuvent être déterminés par la mesure de traceurs, ou estimés par des modèles. Ce sont ces paramètres que nous chercherons à déterminer par la suite.
- Le nombre restreint de facteurs à déterminer est prometteur dans une perspective d'upscaling.

A narrow stream flows through dense green vegetation. The water is clear and reflects the surrounding foliage. The stream is bordered by various types of green plants, including some with small white flowers. The overall scene is lush and natural.

**Chapitre 2.**  
**Transformation de la signature chimique  
de l'aquifère dans le ruisseau**

# Partie 1. Échanges de gaz entre le ruisseau et l'atmosphère

## 1.1. Cartographie des échanges de gaz le long des ruisseaux

### Mapping gas exchanges in headwater streams with membrane inlet mass spectrometry

---

Publication acceptée par Journal of Hydrology

*Camille Vautier<sup>a\*</sup>, Ronan Abhervé<sup>a,b</sup>, Thierry Labasque<sup>a,c</sup>, Anniel M. Laverman<sup>d</sup>, Aurélie Guillou<sup>c</sup>, Eliot Chatton<sup>a,1</sup>, Pascal Dupont<sup>e</sup>, Luc Aquilina<sup>a</sup>, Jean-Raynald de Dreuzy<sup>a,c</sup>*

<sup>a</sup> Univ Rennes, CNRS, Géosciences Rennes, UMR 6118, 35000 Rennes, France

<sup>b</sup> Centre Eau Terre Environnement, INRS, Quebec City, Canada

<sup>c</sup> Univ Rennes, CNRS, OSUR (Observatoire des sciences de l'univers de Rennes), UMS 3343, 35000 Rennes, France

<sup>d</sup> Univ Rennes, CNRS, Ecobio, UMR 6553, 35000 Rennes, France

<sup>e</sup> LGCGM, INSA Rennes, 35000 Rennes, France

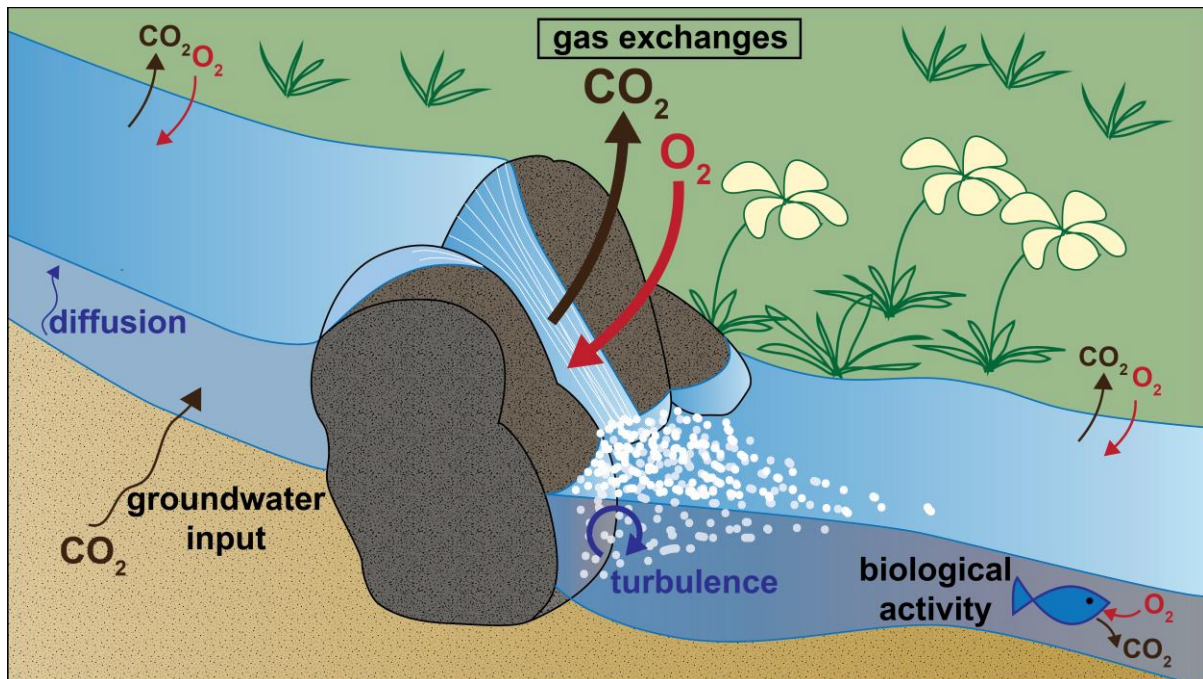
## Key-words

headwater stream, membrane inlet mass spectrometry (MIMS), reaeration, gas exchange, greenhouse gas emission, CO<sub>2</sub> evasion

## Highlights

- *In situ* membrane inlet mass spectrometry allows real-time mapping of gas exchanges along headwater streams.
- Gas exchange rate coefficients are highly heterogeneous along low-slope headwater streams.
- Predictive equations of gas exchanges are generally reliable in low-turbulent zones, but underestimate gas exchanges in small cascades.
- Small cascades can be viewed as hot spots for both stream oxygenation and CO<sub>2</sub> emission.
- Overlooking small cascades in global CO<sub>2</sub> calculations leads to an underestimation of CO<sub>2</sub> emissions from headwater catchments.

## Graphical abstract





## Abstract

Using continuous injections of helium coupled to *in situ* continuous flow membrane inlet mass spectrometry (CF-MIMS), we mapped the gas exchanges along two low-slope headwater streams having discharges of  $25 \text{ L s}^{-1}$  and  $90 \text{ L s}^{-1}$ . Mean reaeration rate coefficients ( $k_2$ ) were estimated at  $128 \text{ d}^{-1}$  and  $61 \text{ d}^{-1}$ , respectively. Our study revealed that gas exchanges along headwater streams are highly heterogeneous. The variable morphology of the streambed causes gas exchanges to be focused into small areas, namely small cascades made up of stones or wood, with reaeration rate coefficients up to 40 times higher than in low-turbulent zones. As such, cascades appear to be hot spots for both oxygenation and greenhouse gases emissions. Additional  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$  measurements effectively showed fast exchanges between the stream and the atmosphere in the cascades, following the partial pressure gradients. These cascades allow a fast oxygenation of the eutrophic streams depleted in  $\text{O}_2$ , which sustains respiration. Simultaneously, cascades release the oversaturated  $\text{CO}_2$  originating from groundwater inputs to the atmosphere. By comparing measured reaeration rate coefficients to nine predictive equations from literature, we showed that all equations systematically underestimate reaeration rate coefficients, with significantly higher discrepancies in cascades than in low-turbulent zones. The inadequate characterization of the processes occurring in cascades causes empirical equations to have poor predictive capabilities, leading to a global underestimation of  $\text{CO}_2$  emission from headwater streams.

# 1 Introduction

Streams continuously exchange gases with the atmosphere. The reaeration process, which characterizes the exchange of oxygen between streams and atmosphere, provides ecosystem services by sustaining in-stream respiration (Aristegi et al. 2009; Knapp et al. 2015). Air-water gas exchanges also control CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O release or uptake by streams (Tranvik et al. 2009) and thus influence the global greenhouse gas budgets of terrestrial systems. Global CO<sub>2</sub> emissions from inland water, estimated at 2.9 PgC y<sup>-1</sup>, are of the same order of magnitude as terrestrial C sinks of 3.1 PgC y<sup>-1</sup>. Among inland water CO<sub>2</sub> fluxes, recent studies highlighted the importance of inputs from headwater streams, because of their ubiquity (Bishop et al. 2008), their connection to biologically active compartments and their high level of turbulence (Duvert et al. 2018; Natchimuthu et al. 2017; Öquist et al. 2009; Wallin et al. 2011). Crawford et al. (2014) showed that even in a lake-rich landscape of the Northern Highland Lake District (Michigan, US), streams emitted roughly the same CO<sub>2</sub> mass as lakes. The same study highlighted that streams may also be substantial sources of CH<sub>4</sub> (Crawford et al. 2014). With respect to warming potential, CH<sub>4</sub> emissions by streams corresponded to 26 % of the total estimated CO<sub>2</sub> flux. All these studies call for a better quantification of greenhouse gas emissions in lower-order streams.

Quantification of gas exchanges is also crucial in surface water ecology, especially for open-channel metabolism calculations (Aristegi et al. 2009; Knapp et al. 2015). It is a key-point in many hydrogeochemical studies as well, such as radon-based groundwater discharge estimations (Avery et al. 2018; Cartwright et al. 2014; Cook et al. 2003; Gilfedder et al. 2019; Gleeson et al. 2018). Gas exchange rate coefficients can be measured directly by performing gas tracer release experiments (Benson et al. 2014; Genereux and Hemond 1992; Hall and Madinger 2018; Knapp et al. 2019; Wanninkhof et al. 1990). Inert gases such as propane, SF<sub>6</sub> or helium are injected in the stream, often in conjunction with a non-volatile tracer to account for dispersion and dilution effects. Since these injections are time- and cost-intensive, predictive equations, either empirical (Churchill et al. 1964; Goncalves et al. 2017; Melching and Flores 1999; Tsivoglou and Neal 1976) or process-based (Gualtieri and Gualtieri 2000; Gualtieri et al. 2002), have been developed to propose straightforward estimates of gas exchange rate coefficients. The gas exchange rate coefficients are expressed as a function of hydrodynamic characteristics such as water depth, flow velocity, slope, discharge and in some cases dimensionless numbers (e.g. Froude, Reynolds, Sherwood numbers). A wide diversity of equations may be found in literature, but each equation appears to be specific to the

hydrological conditions for which it has been defined, making them poorly reliable at a large scale or in different settings (Melching and Flores 1999; Palumbo and Brown 2014).

The diversity of empirical equations existing in literature reflects the variability of gas exchanges in headwater catchments. Lower-order streams are characterized by the great diversity in small-scale morphological structures, including pools, riffles, and cascades that can change over time and that are difficult to represent at larger scales. In larger rivers, cascades have been shown to trigger gas exchanges by creating air bubbles (Cirpka et al. 1993). High tracer gas losses have been measured in dams (Caplow et al. 2004). Flume experiments have evidenced that spillways and cascades critically increase water oxygenation (Baylar et al. 2006; Khdhiri et al. 2014; Tebbutt 1972), generating gas exchanges that may be several orders of magnitudes higher than in low-turbulent channels (Baylar et al. 2006). Drops in CO<sub>2</sub> partial pressure downstream from waterfalls have additionally been shown in studies focused on global carbon budget estimates (Wallin et al. 2011) and on river water hardness in karstic systems (Chen et al. 2004). In most studies focused on headwater streams, though, a unique gas exchange rate coefficient is estimated for the whole stream, whatever the diversity of its hydrodynamic conditions.

Here we focus on headwater streams and investigate the impact of small-scale morphological traits on global predictions of gas exchange rate coefficients and CO<sub>2</sub> evasion fluxes. We hypothesize that the heterogeneity of the streambed, which is a characteristic feature of headwater streams, explains the difficulty in predicting gas exchanges and CO<sub>2</sub> emissions. By coupling continuous helium injections and membrane inlet mass spectrometry, we map gas exchanges along two low slope headwater streams that display a diversity of morphological structures. We additionally measure dissolved O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> to characterize the impact of natural cascades and riffles on stream oxygenation and greenhouse gas emissions in headwater catchments.

## **2 Material and methods**

The two headwater streams were selected based on the diversity of their morphological structures (i.e. the presence of low-turbulent zones and cascades). Helium (an inert gas tracer) and NaCl (a conservative tracer) were injected continuously and monitored at several distances from the injection site using a continuous flow membrane inlet mass spectrometer (CF-MIMS) and an electrical conductivity (EC) probe. Experiments were performed in spring 2018.

## 2.1 Study site

The two streams belong to a crystalline catchment located in Pleine-Fougères (Brittany, Western France) (Kolbe et al. 2016). The catchment (Figure 1a) is part of the Long-Term Socio-Ecological Research (LTSER) site “Zone Atelier Armorique”. Both streams present typical low-slope headwater stream morphologies, featuring small cascades and low-turbulent areas (Figure 1c). Both streams are located in agricultural fields and have riverine vegetation dominated by brambles and diverse herbaceous species such as Kentucky bluegrass and buttercups. Stream A (locally called “Le Ronan”) is a first-order stream with a mean depth of 0.16 m, a mean width of 0.8 m, and a discharge rate of  $25 \text{ L s}^{-1}$ , as measured by the NaCl slug injection performed the day of the experiment. Stream B (“Le Petit Hermitage”) is a second order stream with a mean depth of 0.25 m, a mean width of 1.8 m, and a discharge rate of  $90 \text{ L s}^{-1}$ . Their streambeds were covered by heterogeneous detrital elements, such as coarse-grain sediments, small rocks and decaying branches, which led their small-scale morphology to be variable (Figure 1b). The global slope of the streams was deduced from the altitude of the upstream and downstream ends of the reach. The precise topography was then determined by measuring the height of each cascade with a tape. Each reach was divided into several uniform sub-reaches (e.g. low-turbulent zone, cascade). Reach A (total length of 52 m) showed a succession of low-turbulent zones and small cascades (5 to 15 cm high). It was divided into 6 sub-reaches ( $A_1$  to  $A_6$ ) measuring 3 to 12 meters. Reach B (total length of 98 m) was flat and homogeneous along its first 95 meters, and displayed a 35 cm high cascade at its downstream end, between 95 and 98 meters. It was divided into 3 sub-reaches ( $B_1$  to  $B_3$ ): two similar segments in the flat zone ( $B_1$  and  $B_2$ ), and one short segment around the fall ( $B_3$ ) (Figure 1b).

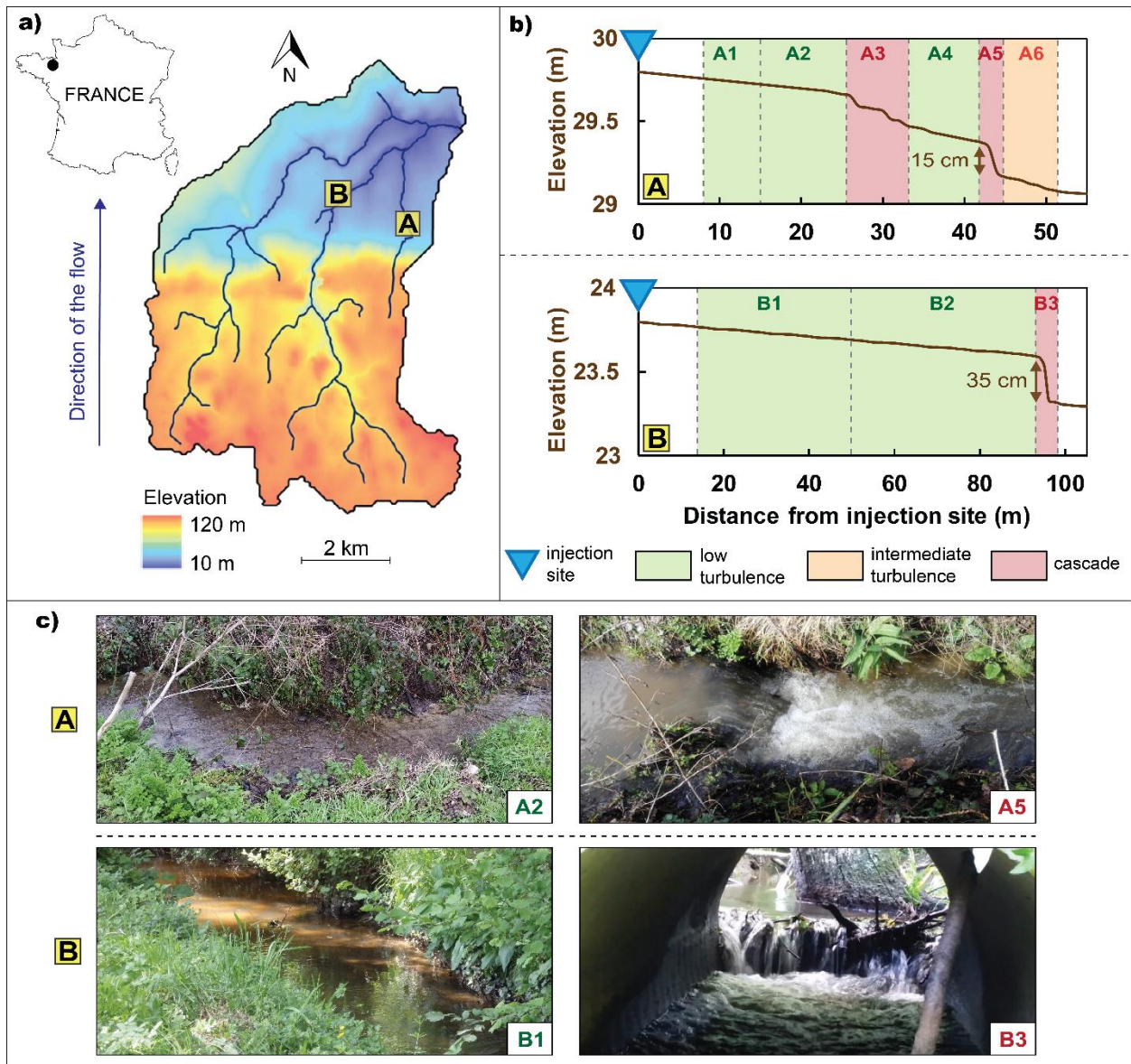


Figure 1. (a) Localization and map of the Pleine-Fougères catchment, (b) Streambed topographic profiles of reaches A and B, and (c) Pictures of the less turbulent zone (left) and of the highest cascade (right) in reach A (up) and in reach B (down). On the topographic profiles (b), dashed lines indicate sub-reaches limits, colors indicate visually-determined turbulence levels of each sub-reach.

## 2.2 Tracer injections

Helium was chosen as gaseous tracer for the following reasons. (1) As a noble gas, it is non-reactive. (2) It is non-toxic. (3) Its concentration in the atmosphere is very low (around 5 ppm), allowing a high concentration difference between stream and atmosphere during injections. (4) It can be accurately measured with CF-MIMS and gas chromatography. (5) It is

highly volatile, increasing the accuracy of degassing estimations. (6) It is not expensive. (7) Unlike other tracers such as SF<sub>6</sub> (Benson et al. 2014), it is not a greenhouse gas. A non-volatile conservative tracer was also needed to account for potential dilution due to groundwater discharge (Genereux and Hemond 1990; Kilpatrick et al. 1987; Tobias et al. 2009). We used chloride from NaCl, which is classically chosen for its low cost and simple use (Genereux and Hemond 1990; Genereux and Hemond 1992).

Helium and NaCl were injected continuously at a constant rate for 2 hours in stream A and for 1 hour in stream B. Helium was injected from a 100 % liquid helium bottle through bubbling on the stream bottom (Supplementary data, Figure A.1). A precision manometer and a pressure regulator ensured the stability of the injection. The background helium concentration of both streams was around  $8 \cdot 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>. Upon injection, it increased to  $1 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> in stream A and to  $8 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> in stream B. 10 kg of NaCl were dissolved in a 300 L can filled with stream water. The NaCl solution was then injected into the stream at a flow rate of 2 L min<sup>-1</sup> using a peristaltic pump. The background electrical conductivity, measured at the injection site, before and after the experiments, was 270  $\mu$ S cm<sup>-1</sup> in stream A and 204  $\mu$ S cm<sup>-1</sup> in stream B. Upon injection, it increased to 330  $\mu$ S cm<sup>-1</sup> in stream A and to 229  $\mu$ S cm<sup>-1</sup> in stream B.

## 2.3 Measurement

*In situ* measurements of helium were performed using continuous flow membrane inlet mass spectrometry (CF-MIMS). *In situ* membrane inlet mass spectrometry has been shown to improve the determination of gas exchange rate coefficients based on tracer injections (Knapp et al. 2019). It was also used recently by Weber et al. (2019) to derive gas exchange rate coefficients from direct measurements of dissolved atmospheric gases. The CF-MIMS used here (modified from HPR40 - Hiden Analytical) is described in details in Chatton et al. (2017). The gas inlet is ensured by a membrane (X44® 99) connected to the vacuum of a Quadrupole Mass Spectrometer (QMS around  $10^{-5}$  Torr), allowing the direct permeation of dissolved gases from water to spectrometer. Inside the QMS, gases are ionized using an oxide coated iridium filament that allows the selection of ionization energies (between 4 and 150 eV) and emission intensities (between 20 and 5000  $\mu$ A). Ionized gases are then separated by the quadrupole according to their mass to charge ratios. Then, the detection of gases is performed either by a Faraday cup or a single channel electron multiplier (SCEM). The instrumental relative standard deviation is 2 % for He and 0.2 % for N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, indicating high measurement sensitivity.

The spectrometer was installed a few meters away from the stream. Stream water was pumped continuously (MP1 Grunfoss pump, 5 L min<sup>-1</sup>) and brought to the spectrometer membrane through a tubing system preventing any contact with the air. The pump was attached to a float so that stream water was pumped at a constant depth, approximately 10 cm below the surface. Helium was measured by the spectrometer in real time, with a 10 second timestep. During injection, the pump feeding the CF-MIMS was moved step by step from the downstream end to the upstream end of the reach to map the loss of helium along the stream. To make sure that the injection rate was constant, the pump was first installed at the downstream end of the reach until helium concentrations reached a stable plateau for 20 minutes. Then, the pump was moved a few meters upstream to the next measurement location. After a few minutes of unstable measurements due to pump and tubing manipulation, the helium concentration stabilized at a new stable plateau. From that time, the pump was maintained at this location during 10 minutes to gather a significant number of helium measurements (60 to 70) and make sure the injection rate was constant. Then the pump was moved upstream to the next measurement location, and the procedure was reiterated up to the uppermost measurement location. Moving the pump upstream avoided perturbation from one measurement location to the next one. The stability of the injection and the consistency of the measurements were checked continuously using real-time data visualization provided by the *in situ* CF-MIMS system. This system allowed real-time mapping of the degassing taking place along the streams. Major atmospheric gas concentrations (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>), water vapor pressure (H<sub>2</sub>O) and temperature were simultaneously measured with the CF-MIMS to correct helium data for external and instrumental deviations. CF-MIMS data, expressed in partial pressures in air, were converted into concentrations in water by external calibration with micro-gas chromatography (μGC) measurements on grab samples. Two samples intended for μGC analysis were taken at each location, in 500 mL glass bottles. To ensure the synchronicity of CF-MIMS and μGC data, samples were collected directly at the CF-MIMS outlet. The tube filling the glass bottles was immersed in a bucket to avoid any contact with the atmosphere. All μGC measurements were performed less than 48 hours after sampling. The instrument relative standard deviation of the μGC is 3 %. Detailed description of CF-MIMS measurements, corrections and the calibration procedure can be found in Chatton et al. (2017). As a proxy for NaCl, electrical conductivity was monitored using two Hatch<sup>®</sup> probes. The relative standard deviation of EC measurements is 5 %. One EC probe was moved together with the pump. The probe and the pump were attached to the same float to ensure they sampled the same water. The second EC probe was

permanently installed 10 meters downstream from the injection site to check the stability of salt injection. The experimental set-up is summarized in Figure 2.

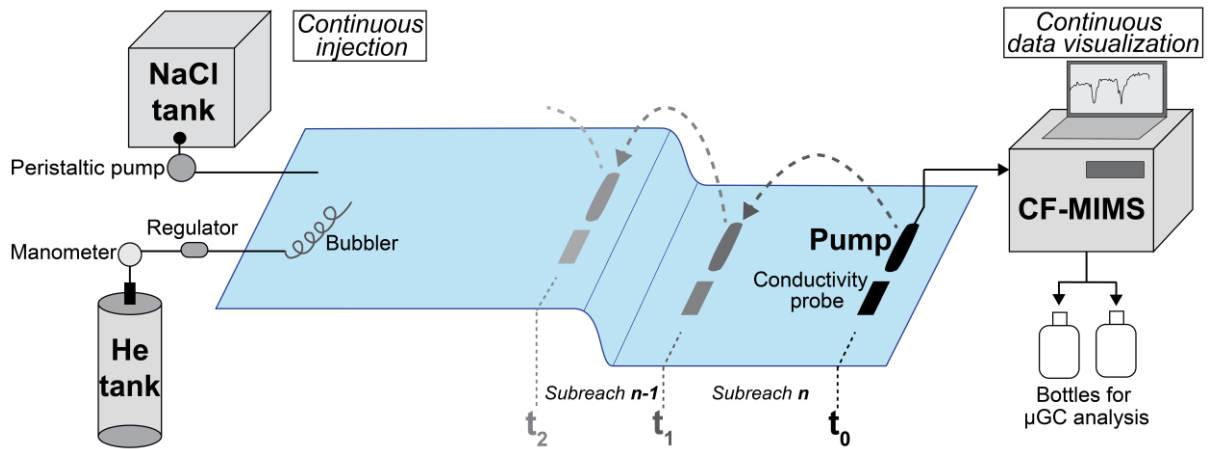


Figure 2. Experimental set up. Upstream, helium and salt are injected continuously at a stable level during the whole duration of the experiment. Downstream, at decreasing distances from the injection site, helium concentrations are measured continuously and visualized in real-time using a CF-MIMS fed by a pump. Chloride concentrations are measured with an EC probe. First, the pump and the EC probe are installed at the downstream end of the reach ( $t_0$ ). Once the concentration in helium reaches a plateau, the pump and the EC probe are moved upstream to the next measurement location ( $t_1$ ). Once a new plateau in concentration is reached, instruments are moved upstream again ( $t_2$ ). The procedure is reiterated up until the last measurement location to map helium losses along the whole length of the reach. In order to calibrate CF-MIMS measurements, two bottles are sampled from the CF-MIMS outlet at each measurement location for  $\mu$ GC analysis.

## 2.4 Calculation of gas exchange rate coefficient

Degassing is commonly assumed to be linearly proportional to the air-water concentration difference (Kilpatrick et al. 1987). Thus, the variation in helium concentrations through time can be expressed by the 1D advection-dispersion equation:

$$\frac{\partial C_{He}}{\partial t} + U \frac{\partial C_{He}}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C_{He}}{\partial x^2} - k_{He}(C_{He} - C_{He}^{eq}) \quad (1)$$

where  $C_{He}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) is the helium concentration,  $C_{He}^{eq}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) is the helium concentration in a stream at equilibrium with the atmosphere,  $k_{He}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) is the air-water gas exchange rate coefficient of helium,  $U$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) is the water velocity and  $D_x$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) is the longitudinal



dispersion coefficient. Since helium has a low atmospheric concentration, its equilibrium concentration in stream is low (around  $8 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ). Thus, during helium injections, stream helium concentration becomes at least one order of magnitude higher than the equilibrium concentration, and  $C_{He}^{eq}$  can be neglected. The variations in chloride concentrations through time can be expressed using the same advection-dispersion equation without the degassing term:

$$\frac{\partial C_{Cl}}{\partial t} + U \frac{\partial C_{Cl}}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C_{Cl}}{\partial x^2} \quad (2)$$

where  $C_{Cl}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) is the chloride concentration. Assuming that the advection and dispersion parameters for chloride are similar than for helium (Genereux and Hemond 1992; Tobias et al. 2009; Wanninkhof et al. 1990), combining equations 1 and 2 leads to the solution proposed by Kilpatrick et al. (1987), in which dilution effects are taken into account by the ratio in chloride concentrations:

$$k_{He} = \frac{U}{L} \ln \left( \frac{\frac{C_{He}^{up}}{C_{He}^{down}}}{\frac{C_{Cl}^{up}}{C_{Cl}^{down}}} \right) \quad (3)$$

where  $C_{He}^{up}$  and  $C_{Cl}^{up}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) are the upstream concentrations,  $C_{He}^{down}$  and  $C_{Cl}^{down}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) are the downstream concentrations,  $U$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) is the mean stream velocity and  $L$  (m) is the distance between the two locations.

The gas exchanges depend on the nature of the gas and on water temperature. Gas exchange rate coefficients can be scaled from one gas to another using the ratio of their Schmidt numbers (Jähne et al. 1987b). The Schmidt number ( $Sc$ ) is a dimensionless number corresponding to the ratio of kinematic viscosity to mass diffusivity. To enable comparison with previously published results, gas exchange rate coefficients calculated for helium,  $k_{He}$ , are scaled to the reaeration rate coefficient  $k_2$ , defined as the gas exchange rate coefficient for  $O_2$  at  $20^\circ\text{C}$ :

$$k_2 = k_{He} \left( \frac{Sc_{O_2}}{Sc_{He}} \right)^{-0,5} \quad (4)$$

where  $Sc_{O_2}$  is the Schmidt number for oxygen at  $20^\circ\text{C}$  and  $Sc_{He}$  is the Schmidt number for helium at stream temperature. The equations from which the Schmidt numbers used in this study were obtained are featured in table 1.

Gas	Reference	Equation
He	Wanninkhof (1992)	$Sc_{He} = 377.09 - 19.154 T + 0.50137 T^2 - 0.005669 T^3$
	based on data from Jähne et al. (1987a)	
O <sub>2</sub>	Baird and Davidson (1962); Carlson (1911); Raymond et al. (2012); Wise and Houghton (1966)	$Sc_{O_2} = 1568 - 86.04 T + 2.142 T^2 - 0.0216 T^3$
CO <sub>2</sub>	Wanninkhof (1992)	$Sc_{CO_2} = 1911 - 118.11 T + 3.453 T^2 - 0.0413 T^3$

Table 1. Schmidt numbers used in this study.

## 2.5 Comparison with predictive equations

Gualtieri et al. (2002) performed a dimensional analysis to identify the physical parameters that control gas exchange rate coefficients in streams. They showed that gas exchange rate coefficients  $k(d^{-1})$  can be expressed as a direct function of the Froude number  $Fr$ ; the channel slope  $i$ , the Reynolds number  $Re$ , the ratio between the stream depth  $h$  (m), the mean velocity  $U$  ( $m s^{-1}$ ), and a dimensionless gas exchange factor  $\lambda$ :

$$k = \frac{U}{h} \lambda[Fr, i, Re] \quad (5)$$

with:  $Fr = \frac{U}{\sqrt{gh}}$  ;  $Re = \frac{U h}{\nu}$

where  $g$  ( $m s^{-2}$ ) is the gravitational acceleration and  $\nu$  ( $m^2 s^{-1}$ ) is the kinematic viscosity. Gualtieri et al. (2002) reformulated 20 empirical and semi-empirical equations from literature as a function of these parameters. It was shown that all equations physically contain the velocity over depth ratio, the slope and the Froude number. Some of them additionally involve the Reynolds number. Their process-based analysis pointed out that stream depth is a crucial parameter in any gas exchange rate coefficient equation: it influences in the velocity over depth ratio as well as the Froude and Reynolds numbers. Thus, application of these equations implicitly assumes the existence of a water layer with a well-defined thickness. In cascades, such a layer cannot be defined. A cascade can be seen as a succession of a ramp, where gas exchanges occur at the free surface of the water layer, and a receiving basin, in which gas exchanges are controlled by air bubbles (Cirpka et al. 1993). In the ramp section of the cascade, the supercritical flow regime implies that the water layer is very thin and uneven. In the

receiving basin portion of the cascade, the falling jet penetrating the water generates high turbulence and uneven flows. Thus, the empirical and semi-empirical equations of gas exchange rate coefficient are theoretically not applicable in cascades. Cirpka et al. (1993) developed alternative semi-empirical equations to describe gas exchanges specifically within cascades in large rivers. Their equations account for gas exchanges through the free surface and via air bubbles. They rely on four parameters, the calibration of which requires extensive in situ tracer experiments with the simultaneous injections of four different gases.

This raises the question of the suitability of predictive equations for global estimations of gas exchange rate coefficients. Indeed, since most headwater streams display both cascades and low turbulent zones, the unreliability of equations in cascades is likely to distort the gas exchange rate coefficient at the stream scale. To test if the presence of a few cascades significantly distorts global gas exchange predictions over a stream reach, we compared measured  $k_2$  values with values calculated using predictive equations developed for small streams (table 2). Among the many empirical equations that have been proposed since the first one of O'Connor and Dobbins (1958), we chose the relationships that were calibrated with the largest datasets. The semi-empirical equation from Melching and Flores (1999) is based on a large USGS data set and was further used in several studies (Haider et al. 2013; Ritz et al. 2017). The seven semi-empirical equations from Raymond et al. (2012) are based on the same USGS data set and on four additional data sets (Bernot et al. 2010; Bott et al. 2006; Mulholland et al. 2001; Tsivoglou and Neal 1976), making them, to our knowledge, the equations based on the largest amount of data (Lauerwald et al. 2015). We also considered the process-based equation proposed by Gualtieri and Gualtieri (2000) and Gualtieri et al. (2002).

Reference	Equation type	Equation
Melching and Flores (1999)	Semi-empirical	$k_2 = 517 (Ui)^{0.524} Q^{-0.242}$
Gualtieri and Gualtieri (2000) Gualtieri et al. (2002)	Process-based	$k_2 = 86400 \frac{U}{h} \frac{2^{1/3}}{Sc^{2/3} R_{m-t}^{2/3}} Re^{-1/3} Fr^{-2/3} i^{1/3}$
		[1] $k_2 = 5354 (Ui)^{0.89} h^{-0.46}$
		[2] $k_2 = 6311 (Ui)^{0.89} h^{-0.42} (1 - 2.54 Fr^2)$
	Semi-	[3] $k_2 = 1235 U^{0.85} s^{0.77} h^{-1}$
Raymond et al. (2012)	empirical	[4] $k_2 = 1011 (Ui)^{0.76} h^{-1}$
		[5] $k_2 = (3020 Ui + 2.15) h^{-1}$
		[6] $k_2 = 988 (Ui)^{0.75} Q^{0.011} h^{-1}$
		[7] $k_2 = 5023 (Ui)^{0.86} Q^{-0.14} h^{-0.34}$

Table 2. Predictive equations considered in this study. All formulas were converted into the reaeration rate coefficient  $k_2$  ( $d^{-1}$ ).

To compare measured gas exchange rate coefficients with gas exchange rate coefficients obtained using predictive equations, the hydraulic parameters of each stream were measured. (Supplementary data, Table A.1). Global parameters were evaluated at the reach scale and local parameters were evaluated for each sub-reach. Stream discharge was calculated using a NaCl slug injection. Velocity was measured using a field velocimeter (FP111 Global Water Flow Probe). The slope was derived from the altitude gradient between upper and lower reach ends. Depth was measured at several points across and along each reach, and averaged for each reach.

## 2.6 Reactive gases

In conjunction with helium,  $O_2$  and  $CO_2$  were measured by CF-MIMS at several distances from the injection site. Measurements were externally calibrated using micro-gas chromatograph ( $\mu$ GC) measurements, in the same way as for helium. In both streams, the helium enrichment due to the injection was less than  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ , so it did not induce significant degassing of  $O_2$  or  $CO_2$ . In stream B,  $O_2$  and  $CO_2$  measurements failed because of a calibration error of the  $\mu$ GC.

CO<sub>2</sub> evasion was calculated using the measured CO<sub>2</sub> concentrations and the gas exchange rate coefficient derived from the helium injection. Gas exchange rate coefficients were first converted from He to CO<sub>2</sub> based on the ratio of their Schmidt numbers (equation 4). The Schmidt number for CO<sub>2</sub> is given in table 1. The CO<sub>2</sub> evasion rate at the stream-atmosphere interface (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) was then calculated using the flux equation first developed for reaeration by Young and Huryn (1998) and later derived for CO<sub>2</sub> evasion (Billett et al. 2004; Hope et al. 2001; Öquist et al. 2009; Wallin et al. 2011) :

$$CO_{2\ evasion} = (CO_{2\ stream} - CO_{2\ eq}) \times k_{CO_2} \times \frac{Q}{U \times w} \quad (6)$$

where  $CO_{2\ stream}$  is the measured CO<sub>2</sub> concentration (mol L<sup>-1</sup>),  $CO_{2\ eq}$  is the concentration at equilibrium with the atmosphere (mol L<sup>-1</sup>),  $k_{CO_2}$  is the gas exchange rate coefficient for CO<sub>2</sub> (s<sup>-1</sup>),  $Q$  is the stream discharge (L s<sup>-1</sup>),  $U$  is the mean velocity of the water (m s<sup>-1</sup>) and  $w$  is the stream width (m).

## 2.7 List of the parameters

The parameters used in the paper are listed in table 3.

Symbol	Variable	Unit
$C_{Cl}$	concentration of chloride	mol L <sup>-1</sup>
$C_{Cl}^{down}$	downstream concentration of chloride	mol L <sup>-1</sup>
$C_{Cl}^{up}$	upstream concentration of chloride	mol L <sup>-1</sup>
$C_{He}$	concentration of helium	mol L <sup>-1</sup>
$C_{He}^{eq}$	concentration of helium at equilibrium with the atmosphere	mol L <sup>-1</sup>
$C_{He}^{down}$	downstream concentration of helium	mol L <sup>-1</sup>
$C_{He}^{up}$	upstream concentration of helium	mol L <sup>-1</sup>
$D_x$	longitudinal dispersion coefficient	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
E	Aeration efficiency	[]
Fr	Froude number	[]
g	standard acceleration due to gravity	m s <sup>-2</sup>
h	water depth	m
i	slope	[]

k	gas exchange rate coefficient	s <sup>-1</sup>
k <sub>2</sub>	gas exchange rate coefficient for O <sub>2</sub> at 20°C (also called reaeration rate coefficient)	s <sup>-1</sup>
k <sub>He</sub>	gas exchange rate coefficient for He at the stream temperature	s <sup>-1</sup>
L	stream length	m
Q	stream discharge	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
Re	Reynolds number	[]
R <sub>m-t</sub>	mass transfer Reynolds number (fitted with data)	[]
Sc <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Schmidt number for CO <sub>2</sub>	[]
Sc <sub>He</sub>	Schmidt number for He	[]
Sc <sub>O<sub>2</sub></sub>	Schmidt number for O <sub>2</sub>	[]
T	stream temperature	°C
t	time	s
U	Stream velocity	m s <sup>-1</sup>
x	Distance	m
w	Stream width	m
λ	Dimensionless gas exchange factor	[]
ν	kinematic viscosity	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>

---

Table 3. List of parameters used in the paper.

## 3 Results

### 3.1 Gas exchange mapping

In both streams (A and B), measurements at several distances from the injection site show a decrease in helium concentrations from upstream to downstream (Figure 3). In stream A, the helium concentrations decrease from 140 nmol L<sup>-1</sup> at 14 m from the injection site to 84 nmol L<sup>-1</sup> at 52 m downstream. A light rain event occurred at the end of the experiment, just before the pump was set up at the most upstream measurement location (9 m). The rain increased the gas exchanges at the stream surface, leading to lower helium concentrations at

9 m ( $130 \text{ nmol L}^{-1}$ ) than at 14 m ( $140 \text{ nmol L}^{-1}$ ). In stream B, helium concentrations decrease from  $820 \text{ nmol L}^{-1}$  at 15 m from the injection site to  $650 \text{ nmol L}^{-1}$  at 98 m downstream. The CF-MIMS semi-continuous measurements allowed visualization and quantification of the uncertainty in helium concentration estimates. The relative standard deviation (RSD) of the 60 to 70 measurements available at each distance was comprised between 1.7 and 4.5 % in stream A, and between 0.9 and 1.5 % in stream B, attesting the stability of helium concentrations at each location. The lower RSD in stream B is probably due to the higher helium injection rate. The large number of measurements allows to further test the absence of systematic deviation (Supplementary data, Table A.2). Electrical conductivity can be considered as stable along the streams, since its variation from upstream to downstream is lower than the instrumental relative standard deviation. EC stability thus shows the absence of major groundwater inputs prone to dilute the helium signal. In stream A, where measurements of  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$  are available, the consistency in the variations of He,  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$  further confirms the absence of disturbance of the gas content by groundwater inputs.  $\text{CO}_2$  concentrations in groundwater, as measured at a small spring located 20 meters upstream from the injection site, reach  $650 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , that is 30 times the atmospheric equilibrium. Inputs of such concentrated groundwater along the studied reach would have induced a sharp increase in  $\text{CO}_2$  concentrations in the stream. However,  $\text{CO}_2$  concentrations follow a general decreasing trend, from at  $299 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  at 14 m to  $288 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  at 52 m, suggesting that there are no major inputs of groundwater along the studied reach. Salt injections had to be stopped before the end of the experiments because of a deficit in salt injection solution. This does not have any consequence on the conclusions reached here, as EC does not change between the downstream and upstream ends of each studied reach (Figure 3).

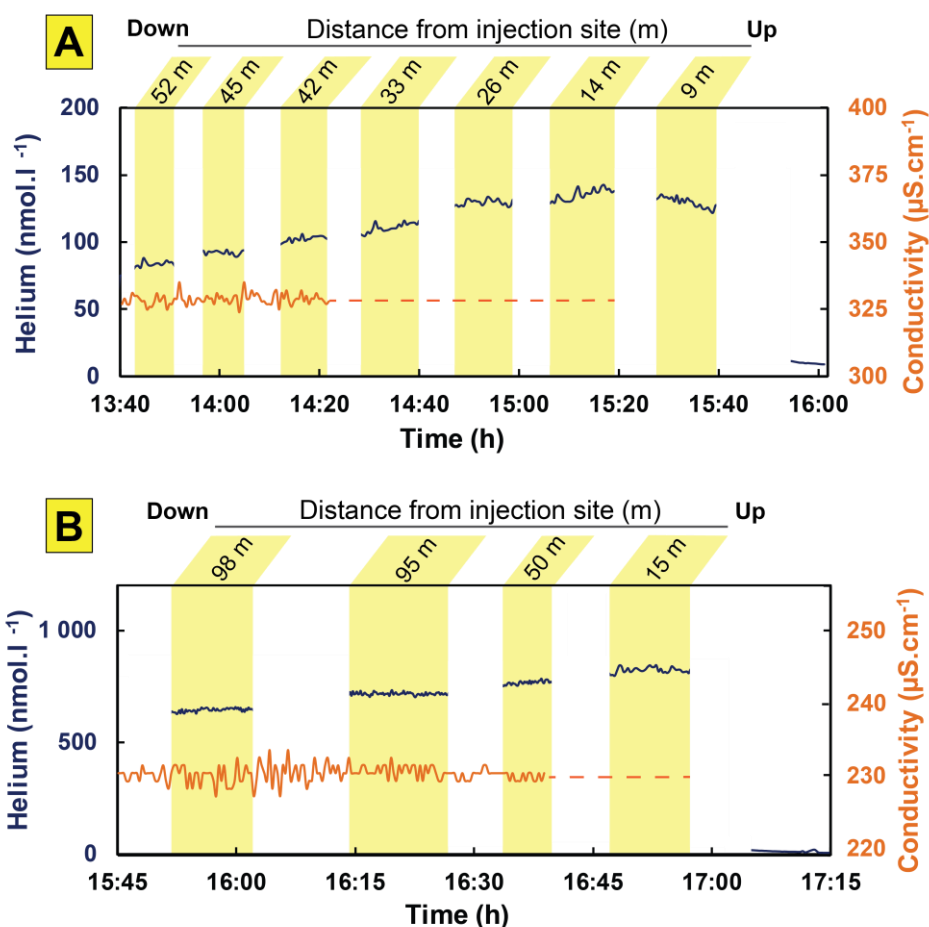


Figure 3. Monitoring of helium in stream A (up) and B (down). Blue lines represent the calibrated helium concentration, orange lines represent the electrical conductivity. Each plateau, highlighted by a yellow band, corresponds to a measurement location. Salt injection was stopped at 14:20 in stream A and at 16:40 in stream B. In stream A, it rained at the end of the experiment, when the pump was at 9 m from the injection site. Rain increased gas exchanges between stream and atmosphere thus lowering helium concentrations. The complete helium time series, including the measurements during the changes of measurement location, are presented in the Supplementary data, Figure A.2.

Global gas exchange rate coefficients in each stream were calculated using the concentration difference between the most upstream and downstream locations (equation 3). Since EC does not vary along each stream, the ratio between upstream and downstream chloride concentrations is equal to 1 and can be simplified in equation 3. The gas exchange rate coefficient for helium,  $k_{He}$ , was 196 d<sup>-1</sup> in stream A and 99 d<sup>-1</sup> in stream B, corresponding to a reaeration rate coefficient,  $k_2$ , of respectively 128 d<sup>-1</sup> and 61 d<sup>-1</sup> (equation 4). These  $k_2$  are in the range of values found by other gas tracer release experiments in headwater streams



(table 4). The reaeration rate coefficient is significantly higher in the 1<sup>st</sup> order stream (A) than in the 2<sup>nd</sup> order stream (B). It is consistent with the observations of Wallin et al. (2011) showing an increase in the rate of CO<sub>2</sub> degassing with lower stream order.

Reference	Gaseous tracer	Non-volatile tracer	$k_2$ (d <sup>-1</sup> )
This study, stream A	He	chloride	128
This study, stream B	He	chloride	61
Wanninkhof et al. (1990)	SF <sub>6</sub>	<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	119
Genereux and Hemond (1992)	propane, ethane	chloride	118 – 139
Soares et al. (2013)	propane	rhodamine WT	27 – 367
Benson et al. (2014)	SF <sub>6</sub> , Xe	-	47 – 66
Knapp et al. (2019)	propane, krypton	fluorescein	15 – 134

Table 4. Reaeration rate coefficients measured in this study are in the range of reaeration rate coefficients from other gas tracer release experiments performed in headwater streams ( $Q < 100 \text{ L s}^{-1}$ ).

For each sub-reach, reaeration rate coefficients were calculated in the same way as for the full stream reaches. Helium concentrations and reaeration rate coefficients were then reported as a function of the distance from injection site (Figure 4). Uncertainties in the helium concentrations were estimated by the standard deviations of the 60 to 70 CF-MIMS measurements available for each plateau. Standard deviations are small (Figure 4), demonstrating the robustness of the methodology. Indeed, since continuous measurements with in situ CF-MIMS produces a significant number of measurements, mean values are statistically representative. The gas exchanges are heterogeneously distributed along the streams. In stream A,  $k_2$  increases by a factor of 6 from the less turbulent zones ( $k_2(A_2) = 48 \text{ d}^{-1}$ ;  $k_2(A_4) = 69 \text{ d}^{-1}$ ) to the highest cascade ( $k_2(A_5) = 358 \text{ d}^{-1}$ ). Intermediary values are found in the sub-reach displaying three successive small cascades ( $k_2(A_3) = 223 \text{ d}^{-1}$ ) and in the agitated sub-reach with no identifiable cascade ( $k_2(A_6) = 144 \text{ d}^{-1}$ ). Thus, reaeration rate coefficients are ranked according to the level of turbulence. In stream B, the range of reaeration rate coefficients is larger. The reaeration rate coefficient is 40 times higher in the cascade ( $k_2(B_3) = 1029 \text{ d}^{-1}$ ) than in the flat area ( $k_2(B_1) = k_2(B_2) = 25 \text{ d}^{-1}$ ). Note that the first two sub-reaches B<sub>1</sub> and B<sub>2</sub>,

presenting visually the same morphological characteristics, have the same  $k_2$  values, which supports the reliability of the method. This mapping of gas exchanges evidences a high heterogeneity of degassing along the streams. Exchanges are strongly focused in cascades: a 35 cm high cascade loses as much gas as an 80 m long low-turbulent reach.

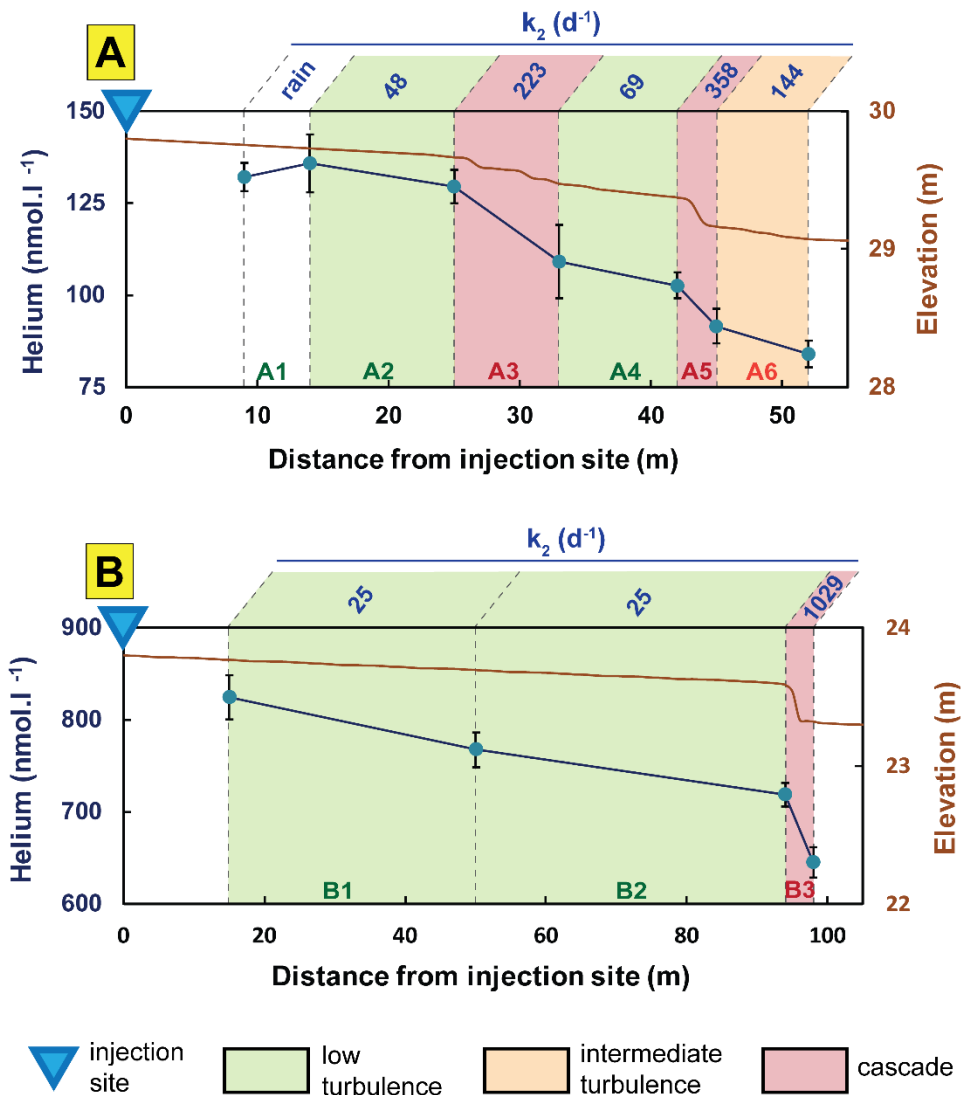


Figure 4. Helium loss along stream A (top) and stream B (bottom) as a function of the distance from the injection site. Helium concentrations were calculated at each location as the average of the plateau highlighted in Figure 3. In stream A, it rained at the end of the injection, inducing higher gas exchanges between stream and atmosphere that lowered helium concentrations measured at 9 m from injection site. Error bars represent  $\pm 2 \sigma$ . On top of each graph, reaeration rate coefficients are given ( $k_2$ ).

### 3.2 Suitability of predictive equations

The nine predictive equations given in table 2 were applied to the streams A and B using the hydraulic parameters given in table A.1. At the reach scale, the nine predictive equations systematically underestimate reaeration rate coefficients, by a factor comprised between 1.2 and 2.2 (Figure 5). Reaeration rate coefficients were also calculated for each sub-reach using the local hydraulic parameters. The mean and standard deviation of the nine predicted  $k_2$  values (obtained with the nine equations of table 2) are given in table 5. On average, predictive equations strongly underestimate gas exchanges in the cascade sub-reaches, while they are consistent in low-turbulent zones. The spread of the  $k_2$  values given by the different equations, indicated by their standard deviation, is also significantly higher in cascades than in low-turbulent zones. Elevated differences between predicted and measured  $k_2$  values in cascades are due to the fact that physically, predictive equations are non-reliable in high-turbulent zones (section 2.5). They are based on parameters that are highly difficult to measure in cascades such as the stream depth. The underestimation of predicted reaeration rate coefficients in cascades significantly biases the predictions at the full-reach scale, leading to a systematic underestimation of global gas exchanges.

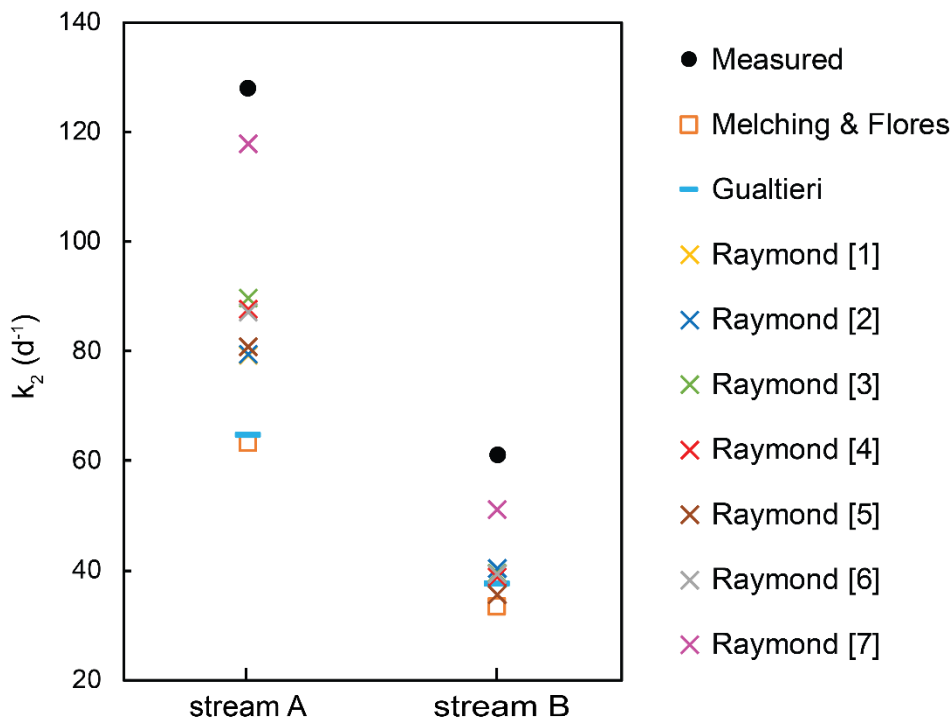


Figure 5. Predictive equations systematically underestimate the reaeration rate coefficient measured at the full-reach scale.

Stream	Sub-reach	Agitation level	Measured $k_2$ ( $d^{-1}$ )	Mean of the predicted $k_2$ ( $d^{-1}$ )	Standard deviation of the predicted $k_2$ ( $d^{-1}$ )
A	A2	calm	48	48	7
	A3	cascade	223	119	29
	A4	calm	69	63	10
	A5	cascade	358	206	75
	A6	intermediate	144	91	18
	B	B1	calm	25	23
B2		calm	25	23	3
B3		cascade	1029	750	402

Table 5. Comparison of predicted and measured reaeration rate coefficients in each sub-reach. The mean and standard deviation of the predicted  $k_2$  derive from the statistics of the values obtained with the nine equations of table 2.

### 3.3 Impacts on reactive gases

With a mean concentration of around  $290 \mu\text{mol L}^{-1}$ , stream A is oversaturated in  $\text{CO}_2$ , in the sense that it contains 10 times more  $\text{CO}_2$  than it would at equilibrium with the atmosphere (Figure 6).  $\text{CO}_2$  oversaturation is frequent in headwater streams, because of inputs of groundwater that are highly concentrated in  $\text{CO}_2$  due to the aerobic degradation of organic matter (Cole et al. 2007). Water-rock interaction can also be a source of  $\text{CO}_2$  in streams, especially in karst regions (Chen et al. 2004). The large excess of  $\text{CO}_2$  in stream A originates from a small spring that flows 20 meters upstream from the injection site. The spring water has a  $\text{CO}_2$  concentration reaching  $650 \mu\text{mol L}^{-1}$ , which is 30 times higher than the atmospheric equilibrium. Contrariwise, stream A shows an undersaturation in  $\text{O}_2$  (Figure 6). Its  $\text{O}_2$  concentration is comprised between  $280$  and  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ , while at equilibrium with the atmosphere it would be  $344 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Undersaturation in  $\text{O}_2$  is common in headwater streams because they are mostly net heterotrophs (Knapp et al. 2015; Riley and Dodds 2012; Young and Huryn 1999). In cascades, the state of the stream is rapidly modified by strong exchanges of gas following partial pressure gradients.  $\text{CO}_2$  oversaturation induces serious drops in  $\text{CO}_2$  in cascades, while  $\text{O}_2$  undersaturation induces gains in  $\text{O}_2$  (Figure 6). Release of  $\text{CO}_2$  to the atmosphere, as well as stream oxygenation, mainly occurs in the cascades. Note that the rain

event that occurred when the pump was at 9 m from the injection site increased gas exchanges, leading to a drop in CO<sub>2</sub> concentration and an increase in O<sub>2</sub> concentration.

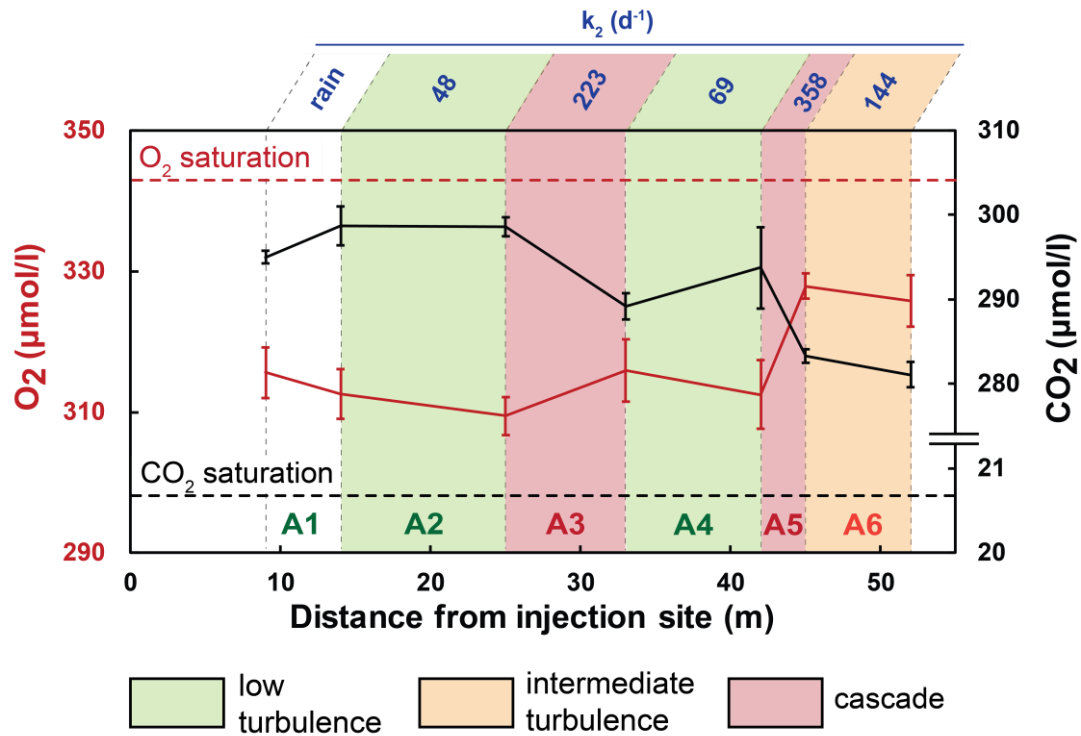


Figure 6. Cascades induce a rapid gain of O<sub>2</sub> (red) and release of CO<sub>2</sub> (black) along stream A. Errors bars represent  $\pm \sigma$ . Dashed lines indicate O<sub>2</sub> (red) and CO<sub>2</sub> (black) equilibrium with the atmosphere.  $k_2$  values obtained by helium injection are recalled on the top of the graph and area colors indicate the visually-determined level of turbulence.

Based on the mean CO<sub>2</sub> concentration of stream A and the gas exchange rate coefficient measured with helium and converted to CO<sub>2</sub> (equation 4), we estimated the global CO<sub>2</sub> evasion rate of stream A at 47  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (equation 6). This corresponds to 48  $\text{gC m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , which is close to the evasion rate of 56  $\text{gC m}^{-2} \text{d}^{-1}$  that was measured in a Canadian steep headwater stream by direct CO<sub>2</sub> injections (McDowell and Johnson 2018). The CO<sub>2</sub> evasion rate of stream A was also calculated using the gas exchange rate coefficients predicted by the empirical equations of table 2. It yielded systematically lower CO<sub>2</sub> evasion rates, comprised between 23 and 44  $\text{gC m}^{-2} \text{d}^{-1}$  (table 6). Thus, the underestimation of gas exchange rate coefficients by empirical equations (section 3.2.) leads to a significant underestimation of the CO<sub>2</sub> flux from headwater streams.

If CO<sub>2</sub> concentrations in the stream were modified solely by gas exchanges with the atmosphere, the calculated evasion rate of 48  $\text{gC m}^{-2} \text{d}^{-1}$  would imply a decrease of 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  in the CO<sub>2</sub> concentration between the upstream and the downstream end of the

reach A. This is higher than the measured net loss of CO<sub>2</sub>, close to 20 μmol L<sup>-1</sup> (Figure 6), showing that other processes, such as oxygenic respiration, partly counterbalance the loss of CO<sub>2</sub> to the atmosphere. It highlights that the CO<sub>2</sub> evasion rates cannot be derived directly from the changes in CO<sub>2</sub> concentration along the streams.

Gas exchange coefficient based on	CO <sub>2</sub> evasion rate (gC m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
This experiment	48
Melching and Flores (1999)	24
Gualtieri and Gualtieri (2000)	23
Gualtieri et al. (2002)	
	[1] 29
	[2] 29
	[3] 33
Raymond et al. (2012)	[4] 33
	[5] 30
	[6] 32
	[7] 44

Table 6. CO<sub>2</sub> evasion rate in stream A derived from the gas exchange rate coefficients obtained with the equations of table 2. Predictive equations of gas exchange rate coefficients lead to an underestimation of CO<sub>2</sub> evasion rate.

## 4 Discussion

### 4.1 Predictions of gas exchanges

Comparison between measured and predicted  $k_2$  values demonstrates that the presence of a few cascades along a stream significantly biases global predictions of gas exchange, leading to a systematic underestimation of reaeration rate coefficients. This is consistent with the study of Ulseth et al. (2019), showing, at stream scale, that empirical models underestimate gas exchanges in high-channel slope streams. McDowell and Johnson (2018) also highlighted, when studying a headwater stream, that models underestimate gas exchange rate coefficients for high  $k$  values.

Processes governing gas exchanges in cascades fundamentally differ from those in flowing sections (section 2.5). In cascades, air bubbles have a strong control over gas

exchanges (Chanson 1995; Chanson and Toombes 2002; Cirpka et al. 1993). Overlooking specific processes occurring in cascades leads to an underestimation of gas exchanges in headwater catchments, where shallow streams often display natural cascades. Increasing the reliability of predictions would require separate consideration of low-turbulent zones and cascades. For low-turbulent stream sections, our study confirms the predictive capacities of the empirical and semi-empirical equations of table 2. For cascades, predictions are more challenging and require additional morphological characterization or field experiments. Studies focused on spillways in flumes (Baylar et al. 2006; Essery et al. 1978; Gameson 1957; Gulliver John et al. 1998; Khdhiri et al. 2014; Tebbutt 1972; Toombes and Chanson 2005) and on dams (Caplow et al. 2004; Gamlin et al. 2001) or cascades (Cirpka et al. 1993) in rivers, use the aeration efficiency  $E$  instead of the gas exchange rate coefficient  $k$ . Aeration efficiency was defined by Gameson (1957) and represents the total change in gas concentration occurring in the cascade, normalized by the air-water concentration gradient:

$$E = \frac{C_{down} - C_{up}}{C_{eq} - C_{up}} \quad (7)$$

where  $C_{up}$  (mol L<sup>-1</sup>) is the upstream concentration,  $C_{down}$  (mol L<sup>-1</sup>) is the downstream concentration and  $C_{eq}$  (mol L<sup>-1</sup>) is the dissolved gas concentration at equilibrium with the atmosphere. Equations derived from lab experiments predict aeration efficiency as a function of cascade total height and, if applicable, of additional morphological parameters of the cascade such as the height of intermediate steps, or the angle of the weir (Baylar and Bagatur 2006; Baylar et al. 2006; Baylar et al. 2011; Essery et al. 1978; Khdhiri et al. 2014). The morphological characteristics of the hydraulic structure seem to be more reliable to predict aeration in cascades than the depth of the water layer. However, if these morphological characteristics are well-defined in flumes, they are much harder to describe properly in natural streams, where cascades are made up of heterogeneous stones and pieces of wood. For more accurate gas exchange quantification, direct measurements remain necessary in cascades.

## 4.2 Impact of cascades on groundwater discharge estimates

Groundwater discharge in streams is commonly quantified using the natural gas tracer <sup>222</sup>Rn. Some authors like Gilfedder et al. (2019) and Cartwright et al. (2014) raised the question of the impact of the variability of turbulence on <sup>222</sup>Rn degassing rate and thus on groundwater discharge estimation. Our study points out that cascades, by generating a fast equilibration between the stream and the atmosphere, erase an important part of the gaseous groundwater signal in the stream (e.g. Rn, He, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O). A cascade that is a few tens of

centimeters high can lose as much gas as a hundred meter long stream. Since such cascades are very common in low-order streams, this is prone to yield an underestimation of the groundwater discharge calculated by  $^{222}\text{Rn}$  mass balances. The location of the cascades should be taken into account when defining the  $^{222}\text{Rn}$  sampling strategy and their number and size between the up and down  $^{222}\text{Rn}$  sampling locations minimized. Our results suggest that in reaches without notable cascades, one can reasonably calculate the  $^{222}\text{Rn}$  degassing rate with empirical equations. In reaches displaying notable cascades, however, direct gas tracer experiments appear to be necessary.

### **4.3 Hot spots of reaeration**

Studies based on flume experiments recommend the use of dams in rivers subject to eutrophication to enhance water reaeration (Tebbutt 1972). Our study shows that natural cascades significantly increase the oxygenation of headwater streams. In this way, they might strongly help sustaining aerobic metabolism, and thus provide a crucial ecosystem service in headwater catchment subject to eutrophication (Dodds and Smith 2016; Garnier and Billen 2007). Considered as reaeration hot spots, small cascades have the potential to enhance measurably the ecological conditions of eutrophic streams and might thus be considered in management and restoration strategies (Palmer et al. 2005).

### **4.4 Hot spots of CO<sub>2</sub> emission**

Most headwater streams are net sources of atmospheric CO<sub>2</sub> (Cole et al. 2007; Marx et al. 2017). Indeed, organic matter respiration occurring in the contributing compartments (aquifer, hyporheic zone, soil) and in the stream network itself is often responsible for an oversaturation in CO<sub>2</sub> (Cole et al. 2007) compared to the equilibrium with the atmosphere. Drops in CO<sub>2</sub> partial pressure in water after cascades and highly turbulent zones have been evidenced in headwater streams (Duvert et al. 2018; Leibowitz et al. 2017; Natchimuthu et al. 2017). In karst systems, these drops have been linked to water softening (Chen et al. 2004). At a much bigger scale, Liu et al. (2017) showed that CO<sub>2</sub> outgassing from low-gradient large rivers was strongly controlled by the geomorphology. Here, by simultaneously mapping the loss of a gas tracer and the changes in CO<sub>2</sub> concentration along a headwater stream, we establish a direct link between streambed morphology, gas exchanges, and CO<sub>2</sub> release to the atmosphere. We show that cascades significantly enhance gas exchanges, leading to a fast CO<sub>2</sub> release to the atmosphere. In a study focused on the temporal variability of gas exchanges, McDowell and Johnson (2018) showed that 84 % of CO<sub>2</sub> emissions from a steep headwater



stream occurred when discharge was higher than the median. They suggested that high flow events, because they increase turbulence, can be seen as “hot moments” of CO<sub>2</sub> emission in headwater streams (McClain et al. 2003). Here, we highlight the spatial variability of CO<sub>2</sub> emissions and show that similarly, by increasing gas exchanges, cascades can be viewed as “hot spots” of CO<sub>2</sub> emission in headwater streams.

If we assume the 19 km-long first order stream network of our 35 km<sup>2</sup> catchment has the same CO<sub>2</sub> emission rate as the studied stream A, a rough estimate of the total evasion of CO<sub>2</sub> over all first-order streams of the catchment can be calculated. We limit the upscaling to the first-order stream network of a small catchment, in which we assume that on average, cascades have the frequency and the size of those of stream A. Predictive equations from table 2 would lead to a total CO<sub>2</sub> emission comprised between 160 and 300 tC year<sup>-1</sup> with the mean of the outputs from the nine equations being 220 tC year<sup>-1</sup>, while the measured gas exchange rate leads to a CO<sub>2</sub> emission of 330 tC year<sup>-1</sup>. Such a rough, first-order estimation indicates that the prediction of gas exchange rate coefficients at a large-scale with empirical equations is likely to induce a general underestimation of CO<sub>2</sub> emission from headwater catchments. Similarly, empirical equations probably lead to an underestimation of the emission of other greenhouse gases such as CH<sub>4</sub>.

## 5 Conclusion

Using continuous helium injection, we mapped gas exchanges along two low-slope headwater streams in a temperate catchment in Brittany (France). Our experimental set-up took advantage of the real-time data visualization allowed by the *in situ* CF-MIMS. It highlights the new opportunities offered by this technology, in terms of spatial as well as temporal characterization of gas exchange processes.

We evidenced a high spatial variability of gas exchanges, related to the small-scale heterogeneity of the streambed morphology, which is a characteristic feature of headwater streams. During one of our tracer tests, a small cascade was responsible for almost half of the helium loss, while it occupied less than 4 % of the total stream length. Nevertheless, the equations predicting the gas exchange rate coefficients in headwater streams do not account for the specific processes governing gas exchanges in natural cascades. As a result, while empirical relationships perform well in low-turbulent zones, they systematically underestimate gas exchange rate coefficients as soon as small cascades are present. This highlights the necessity of performing direct measurements of gas exchange rate coefficients in reaches

displaying cascades while low-turbulent zones can be efficiently characterized by empirical equations.

Additional CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> measurements highlighted that small cascades strongly modify the chemical state of headwater streams. High gas exchange rate coefficients allow a fast incorporation of O<sub>2</sub> in the water and a fast release of CO<sub>2</sub> to the atmosphere. Thus, cascades sustain respiration by rebalancing O<sub>2</sub> concentrations in the stream. At the same time, they promote the evasion of the oversaturated CO<sub>2</sub> to the atmosphere. Finally, small natural cascades are hot spots for both stream oxygenation and greenhouse gas emission. Rough calculations of CO<sub>2</sub> emissions showed that the use of empirical equations leads to an underestimation of global CO<sub>2</sub> emissions from headwater streams. Since the small-scale morphological heterogeneity is a characteristic feature of headwater streams, the upscaling effort could be helped by a distinct consideration of cascades and low-turbulent sections. The first step would be to separately characterize gas exchange processes in these totally different hydrodynamic regimes. The second step would be to estimate the proportion of these two regimes in the stream network. This could be helped by innovative technologies such as LIDAR, allowing a fine-scale characterization of the topography.

## Acknowledgments

PhD of Camille Vautier is funded by the French Ministry for Higher Education, Research and Innovation. Most of the equipment, especially the CF-MIMS, was funded by the CRITEX project (ANR-11-EQPX-0011). Analysis with  $\mu$ GC were performed within the CONDATE-EAU analytical platform in Rennes. Field work was performed in the Long-Term Socio-Ecological Research (LTSER) site “Zone Atelier Armorique”. The authors thank Christophe Petton and Virginie Vergnaud for their precious involvement in the field experiments and in the laboratory analysis. We also greatly thank Madeleine Nicolas for the proof-reading of the manuscript. We thank the four reviewers, including Jordan F. Clark, for constructive comments and suggestions.

## Appendix A: supplementary data



Figure A.1. Injection of helium through bubbling in stream B.

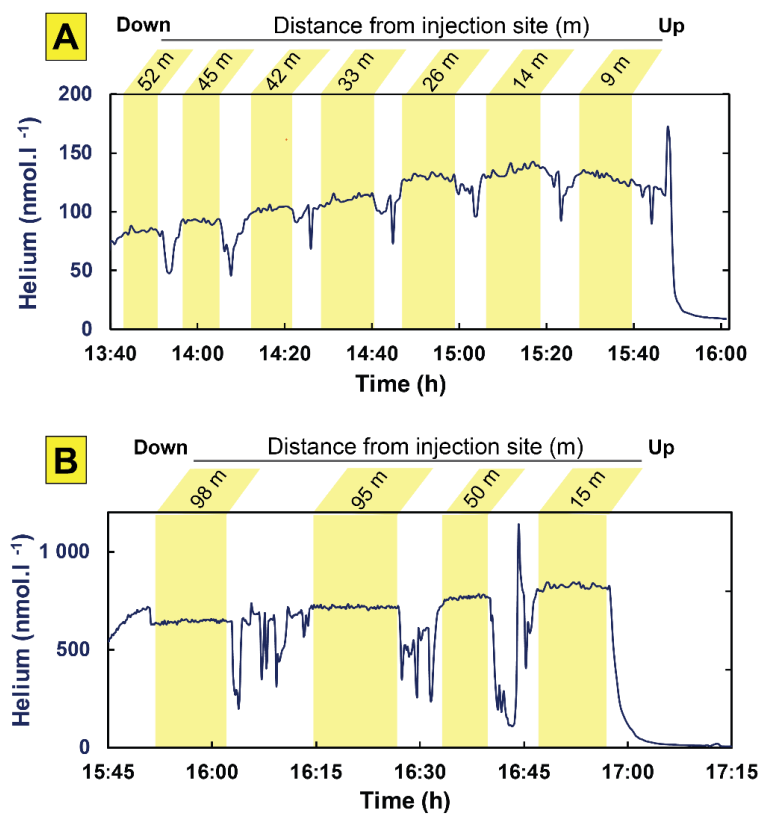


Figure A.2. Entire time series of the monitoring of helium.

Reach	Order (Strahler)	Sub- reach	Water temperature (°C)	Discharge Q (L.s <sup>-1</sup> )	Velocity v (m.s <sup>-1</sup> )	Length L (m)	Width W (m)	Depth h (m)	Slope s
A	1	Full reach	11	25	0.22	43	0.8	0.15	0.015
		A1		25	0.21	5	0.8	0.15	0.007
		A2		25	0.22	12	0.8	0.15	0.007
		A3		25	0.25	7	0.8	0.14	0.02
		A4		25	0.23	9	0.8	0.14	0.009
		A5		25	0.24	3	0.8	0.14	0.05
		A6		25	0.25	7	0.8	0.15	0.015
B	2	Full reach	15	90	0.22	83	1.8	0.21	0.008
		B1		90	0.2	35	2.1	0.21	0.004
		B2		90	0.2	45	2.1	0.21	0.004
		B3		90	0.6	3	1	0.19	0.12

Table A.1. Measured hydraulic and morphologic characteristics of reaches A and B.

Stream	Distance (m)	Full plateau (nmol L <sup>-1</sup> )	First half of the plateau (nmol L <sup>-1</sup> )	Second half of the plateau (nmol L <sup>-1</sup> )
A	9	132	133	131
	14	136	133	138
	26	129	129	130
	33	109	109	109
	42	103	102	103
	45	92	92	91
	52	84	84	84
B	15	826	828	824
	50	767	762	773
	95	719	719	718
	98	645	641	649

Table A.2. Helium concentrations averaged for the first and the second half of each plateau. The absence of systematic decrease or increase in the helium concentration upon a plateau attests the stability of the injection.

# Partie 1. Échanges de gaz entre le ruisseau et l'atmosphère

## 1.2. Nouvelle méthode de quantification des taux d'échange de gaz

### A new method to quantify gas exchanges in streams based on slug injection and semi-continuous measurement

---

Publication en préparation

*Camille Vautier<sup>a\*</sup>, Ronan Abhervé<sup>a</sup>, Jean-Raynald de Dreuzy<sup>ab</sup>*

<sup>a</sup> Univ Rennes, CNRS, Géosciences Rennes, UMR 6118, 35000 Rennes, France

<sup>b</sup> Univ Rennes, CNRS, OSUR (Observatoire des sciences de l'univers de Rennes), UMS  
3343, 35000 Rennes, France

## **Key-words**

Gas exchanges, reaeration, membrane inlet mass spectrometry, tracer, headwater stream

## **Abstract**

Gas exchanges between streams and atmosphere strongly impact biogeochemical cycles, yet their quantification remains challenging. We propose a new method to calculate gas exchange rate coefficients in headwater streams based on slug injection of tracers. Its originality lies in the mathematical exploitation of the fundamental trends of the full breakthrough curves, replacing the classical use of the absolute concentration values. It reduces the sources of uncertainty, increases the robustness of the method and facilitates its application in the field. Tests on synthetic datasets confirmed the validity of the calculation method for the whole range of gas exchange rate coefficients found in headwater streams. Field experiments further attested the real-world applicability of the method. Our study highlights the informative potential of semi-continuous datasets and encourages further investigation of possible use of temporal signals.

# 1 Introduction

At the interface between the subsurface and the atmosphere, headwater streams are in constant interaction with the other compartments of the critical zone. Because of their ubiquity (Bishop et al. 2008), their connection to active compartments such as the aquifer, the soil and the hyporheic zone (Öquist et al. 2009) and their elevated turbulence (Duvert et al. 2018), they are responsible for most greenhouse gases emissions of lotic systems (Duvert et al. 2018; Natchimuthu et al. 2017; Wallin et al. 2011). Recent studies show that global CO<sub>2</sub> emission from headwater streams has long been underestimated, partly because of errors in the rates of gas exchanges between streams and atmosphere (Cole et al. 2007). Thus, broadly applicable methods for quantifying gas exchange rates are needed to improve global greenhouse gases budgets (Duvert et al. 2018). Gas exchange rate coefficients are further needed in surface-water ecology, since gas exchanges sustain respiration by providing oxygen to the streams through reaeration (Aristegi et al. 2009; Knapp et al. 2015). They are also crucial for the many hydrogeochemical studies that use natural gas tracers such as radon, CFC, helium or oxygen (Avery et al. 2018; Cartwright et al. 2014; Cook et al. 2003; Gilfedder et al. 2019; Gleeson et al. 2018).

Several methods exist to measure gas exchanges in streams. Metabolism studies often derive the gas exchange rates from the diel signal of oxygen (Appling et al. 2018; Hall et al. 2016; Holtgrieve et al. 2010). Gas exchanges can also be measured locally with domes (Alin et al. 2011; Borges et al. 2004). Recent studies alternatively propose to correlate sound pressure levels with the turbulence and the bubbles content of the stream and so with gas exchange rates (Klaus et al. 2019; Morse et al. 2007). Nevertheless, the typical way of measuring gas exchange rates at the stream scale remains gas tracer injections (Kilpatrick et al. 1987). The gas tracer is often injected together with a conservative tracer, allowing to account for dilution and dispersion. Tracers are released either continuously in the stream until their concentration reaches a stable plateau (Benson et al. 2014; Genereux and Hemond 1992; Hall and Madinger 2018; Jin et al. 2012; Soares et al. 2013; Tobias et al. 2009; Wanninkhof et al. 1990), or as a slug injection (Hibbs et al. 1998; Jin et al. 2012). Continuous injections allow accurate estimates of gas exchange rates, but they are time-intensive and consume a lot of tracer, which are often costly or even damaging to the environment, as the greenhouse gas SF<sub>6</sub> (Benson et al. 2014). Slug injections can be performed within a short time and require smaller quantities of tracers. Yet, they classically rely upon the peak method or its derivatives (Chapra and



Wilcock 2000; Jin et al. 2012; Kilpatrick et al. 1987), that is on a single value of the breakthrough curve taken at several distances, subject to high uncertainties.

Today, semi-continuous measurements of gas are more and more common and can be implemented *in situ* using easily moveable devices such as membrane inlet mass spectrometers (Chatton et al. 2017; Janfelt et al. 2006; Ketola et al. 2002; Knapp et al. 2019; Machler et al. 2012; Schluter and Gentz 2008; Visser et al. 2013b; Weber et al. 2019). The measured signals contain a large amount of information, not only in the value of the concentrations, but also in their variation through time (Weber et al. 2019). Upon a slug injection of gas, semi-continuous measurements allow to capture the entire breakthrough curve. Instead of using only the peak value, we propose to take advantage of semi-continuous data by deriving gas exchange rate coefficients from the shape of the breakthrough curves.

We developed a new method to calculate gas exchange rate coefficients based on slug injections. We derived them from the comparison of the shape of the breakthrough curves of a conservative tracer and a volatile tracer injected simultaneously. We first tested the validity range of our calculation method on synthetic data generated numerically. We then applied the method on field data acquired in headwater streams. To obtain the breakthrough curves, we performed slug injections of chloride and helium and measured the tracers *in situ* using a conductivity probe and a membrane inlet mass spectrometer.

## 2 Theory

### 2.1 Mathematical framework

#### 2.1.1 Calculation of the gas exchange rate coefficient

The variation of the gas concentration in the stream through time is assumed to be proportional to the difference of concentration between the stream and the atmosphere (Kilpatrick et al. 1987). Thus, the rate of gas tracer loss to the atmosphere upon injection,  $r$ , is exponential with time:

$$r(t) = e^{-kt} \quad (1)$$

where  $k$  is the gas exchange rate coefficient for the gas tracer ( $s^{-1}$ ).

Equations commonly used to calculate gas exchange rates assume similar diffusion and dispersion parameters for the conservative tracer and the gas tracer (Kilpatrick et al. 1987). Under this assumption, the only difference between the evolution of the gas and the conservative tracer concentration in the stream results from exchanges with the atmosphere.

Thus, the gas tracer concentration in the stream follows the conservative tracer concentration, with an additional degassing term  $r(t)$  (Knapp et al. 2015):

$$C_{gas}(t) = \left( \frac{C_{gas}}{C_{conservative}} \right)_0 C_{conservative}(t) e^{-kt} \quad (2)$$

where  $C_{gas}$  is the gas tracer concentration through time ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $C_{conservative}$  is the conservative tracer concentrations through time ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $\left( \frac{C_{gas}}{C_{conservative}} \right)_0$  is the initial ratio of gas over conservative tracer in the injection solution and  $k$  is the gas exchange rate coefficient ( $\text{s}^{-1}$ ). Equation (2) implies:

$$\ln \left( \frac{C_{conservative}}{C_{gas}} \right)_t = kt + \ln \left( \frac{C_{conservative}}{C_{gas}} \right)_0 \quad (3)$$

where  $\ln \left( \frac{C_{conservative}}{C_{gas}} \right)_t$  is the ratio of conservative over gas tracer concentrations at time  $t$ .

Thus, the gas exchange rate coefficient  $k$  is given by the slope of the regression line between the concentration ratio of the conservative and the gas tracer through time,  $\ln \left( \frac{C_{conservative}}{C_{gas}} \right)_t$ , and the time  $t$ . The logarithm of the initial concentration ratio,  $\ln \left( \frac{C_{conservative}}{C_{gas}} \right)_0$ , corresponds to the intercept. The relative effects of the initial concentration ratio and gas exchange rate coefficient  $k$  can be fully separated giving way to original identification capacities.

Based on equation (3), the gas exchange rate coefficient  $k$  can be determined with high-resolution measures of a conservative tracer and a gas tracer, by representing the logarithmic ratio of their concentrations as a function of time. The main advantage of the calculation is that it only uses the shape of the breakthrough curves. The absolute values are not needed, meaning that the procedure does not require any calibration of the measures. The initial concentrations of tracers injected in the stream are not needed either, removing a potential source of uncertainty. Nevertheless, if the ratio of the initial conservative and gas tracer concentrations is known, it can serve as a double check by being compared to the intercept of the regression line (equation 3).

### 2.1.2 Correction for the potential measurement time lag

Depending on experimental settings, the time series of the conservative tracer and of the gas tracer can be erroneously lagged in time, either because the clocks of the instruments are slightly shifted, or because both tracers are not measured exactly at the same time. For example, the conservative tracer can be measured directly in the stream by a conductivity or fluorescence probe, while the gas tracer can be measured by a spectrometer fed by a tubing

system, inducing delayed measurements. If not corrected, this artificial time lag results in an error on  $k$ . Mathematically, a time lag  $\tau$  between the conservative tracer and the gas tracer measurements induces the apparition of terms of degree 2 in time and superior, as shown by the development in power series (see Text S1 for the mathematical proof):

$$\begin{aligned} & \ln\left(\frac{C_{conservative}(t + \tau)}{C_{gas}(t)}\right) \\ &= \left[ \ln\left(\frac{C_{conservative}}{C_{gas}}\right)_{injection} + a_0 \tau \right] + [k + a_1 \tau] t + \sum_{n=2}^{\infty} a_n \tau t^n + o(\tau) \end{aligned} \quad (4)$$

where  $\tau$  is the time lag between the conservative and the gas tracer measures and  $a_n$  is the coefficient of the  $n^{\text{th}}$  term of the power series.

The terms of degree 2 and superior result in a curvature of the regression line between the logarithmic concentration ratio  $\ln\left(\frac{C_{conservative}(t+\tau)}{C_{gas}(t)}\right)$  and the time  $t$ . Shifting in time the concentration of one of the tracers modifies the curvature. The shift leading to the smallest curvature corresponds to the measurement time lag. In the assumption that the 2<sup>nd</sup> order term is dominant among the terms of degree 2 and superior, one can define the time lag as the shift leading to the smallest 2<sup>nd</sup> order term. This shift is determined by a simple numerical optimization.

## 2.2 Implementation of the method

The following steps are implemented to derive the gas exchange rate coefficient from raw breakthrough curves:

- **Step 0: Getting the breakthrough curves.** A slug injection of a conservative and a volatile tracer is performed. The concentrations of the tracers are measured semi-continuously a few tens of meters downstream. The data do not need to be calibrated, only the shape of the breakthrough curves matters. No other information is needed. The injected mass and the hydraulic characteristics of the stream are not required. An example of injection and measurement method is presented in section 4.1.
- **Step 1: Removing the background.** For both tracers, the mean concentration over the period of time preceding the peak arrival is subtracted from the data.
- **Step 2: Interpolating the data.** If measures are taken at different time steps, the semi-continuous data are linearly interpolated.
- **Step 3: Defining the time interval considered for the analysis.** The calculation method is based on the shape of the breakthrough curve around the peak. Thus, only

the data of the peak period are considered in the calculation. To avoid uncertainty due to elevated noise level on low concentrations, one sets a concentration threshold and consider all higher measures for the calculations. The appropriate threshold depends on the experimental conditions, especially on the accuracy of the measuring devices and on the natural variability of the tracers in the stream.

- **Step 4: Correcting the data for the lag between the conservative and volatile tracer time scales** as explained in section 2.1.2.
- **Step 5: Calculating the gas exchange rate coefficient** as explained in section 2.1.1.

### 3 Validation on synthetic data

The previously described methodology was tested on synthetic breakthrough curves generated numerically.

#### 3.1 Generation of synthetic data

The conservative tracer concentration  $C_{conservative}$  follows the 1D advection-dispersion equation:

$$\frac{\partial C_{conservative}}{\partial t} + v \frac{\partial C_{conservative}}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C_{conservative}}{\partial x^2} \quad (5)$$

where  $v$  (m s<sup>-1</sup>) is the water velocity and  $D_x$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) is the longitudinal dispersion coefficient. In Fickian conditions, equation 5 leads to a breakthrough curve defined by an inverse Gaussian distribution having a mean transit time  $\mu = x/v$  and a standard deviation  $\sigma = \sqrt{2 D_x x/v^3}$ , with  $x$  being the distance from the injection site (Kreft and Zuber 1978). Thus, the breakthrough curve of the conservative tracer was modelled by:

$$C_{conservative}(t) = \left[ \frac{m_{conservative}}{Q} \right] \frac{x}{\sqrt{4\pi D_x t^3}} \exp\left(-\frac{(x - tv)^2}{4D_x t}\right) \quad (6)$$

$$with : \quad \frac{m_{conservative}}{Q} = \int_0^{\infty} C_{conservative}(t) dt \quad (7)$$

where  $C_{conservative}(t)$  is the concentration of the conservative tracer at time  $t$ ,  $m_{conservative}$  is the injected mass of conservative tracer, and  $Q$  is the stream discharge. The gas tracer concentration follows the conservative tracer concentration multiplied by the additional degassing term (equation 2). The breakthrough curve of the gas tracer is modelled by:

$$C_{gas}(t) = \left[ \frac{m_{gas}}{Q} \right] \frac{x}{\sqrt{4\pi D_x t^3}} \exp\left(-\left(\frac{(x - tv)^2}{4D_x t} + kt\right)\right) \quad (8)$$

where  $k$  is the gas exchange rate coefficient.

To simulate a time lag between the volatile and the conservative tracer measurements, volatile tracer concentrations generated for the synthetic tests were time-shifted. Several time lags were tested, from 0 to 5 minutes. Some common tracers, such as chloride, are present naturally in streams. It was represented by adding a background concentration to the breakthrough curve of the conservative tracer. Finally, a background noise proportional to the peak concentration was added to the breakthrough curves for both tracers.

The parameters used to generate the synthetic data are given in Table 1. The hydrodynamic parameters were in the range of parameters typically found in low-slope, temperate first-order streams (see section 4.1.1). The values of the parameters describing the experimental setup were chosen to correspond to a typical slug injection of chloride and helium (see section 4.1.2). We identified three critical parameters: the gas exchange rate coefficient, the time lag between the gas and the conservative tracer measurements, and the noise on the volatile tracer measurements. We tested several values of these three parameters, to evaluate the range of validity of the method.

Symbol	Variable	Unit	Value(s)
Natural system			
$Q$	stream discharge	L s <sup>-1</sup>	10
$v$	mean water velocity	m s <sup>-1</sup>	0.05
$D_x$	Longitudinal dispersion coefficient	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	0.1
<b><math>k</math></b>	gas exchange rate coefficient	d <sup>-1</sup>	10 ; 50 ; 100 ; 1000
$b_{conservative}$	background concentration of the conservative tracer	mg L <sup>-1</sup>	50
$b_{gas}$	background concentration of the gas tracer	mol L <sup>-1</sup>	10 <sup>-8</sup>
Experimental setup			
$m_{conservative}^0$	injected mass of conservative tracer	g	120
$m_{gas}^0$	Injected mass of gas tracer	mol	6.10 <sup>-3</sup>
$x$	distance between the injection and the measurement sites	m	80
<b><math>\tau</math></b>	time lag between the volatile and the conservative tracer measurements	min	0 ; 3 ; 5
$\epsilon_{conservative}$	noise on the conservative tracer measures	%	5
<b><math>\epsilon_{gas}</math></b>	noise on the volatile tracer measures	%	1 ; 5 ; 10

Table 1. Parameters used in the simulations. The parameters for which several values were tested are highlighted in bold.

### 3.2 Range of validity of the method

The method was tested for several gas exchange rate coefficients  $k$ , several time lags  $\tau$  and several levels of noise on the volatile tracer  $\epsilon_{gas}$  (Table 1). For each combination of parameters, twenty synthetic datasets were generated as described in section 3.1. To back-calculate the gas exchange rate coefficient  $k$ , the steps presented in section 2.2 were then applied to each of the synthetic dataset. The relative error on the calculated  $k$  was defined as:

$$error = \frac{|k_{calculated} - k|}{k} \quad (9)$$

where  $k$  is the actual gas exchange rate coefficient and  $k_{calculated}$  is the back-calculated gas exchange rate coefficient. The mean relative errors obtained with each set of parameters is presented in Figure 1. It highlights that the robustness of the method increases with a higher gas exchange rate coefficient. This is due to the fact that elevated  $k$  values induce a marked

difference between the breakthrough curves of the conservative and the volatile tracers. Gas exchange rate coefficients for oxygen at 20°C ( $k_2$ ), measured in headwater streams by previous studies, were typically comprised between a few tens and a few hundred day<sup>-1</sup> (Benson et al. 2014; Genereux and Hemond 1992; Knapp et al. 2019; Soares et al. 2013; Wanninkhof et al. 1990) (Table 2). Figure 1 shows that our method is valid for this range of gas exchange rate coefficients. The acceptable level of noise on the data increases with higher  $k$  values. For  $k$  values above 50 d<sup>-1</sup>, even a noise of 10 % allows robust gas exchange estimates, with a relative error below 10 %. Since the accuracy increases with higher gas exchange rate coefficients, we recommend using a highly volatile tracer such as helium. The possible time lag  $\tau$  between the conservative and the volatile tracers measurements does not bias the calculation of  $k$ , as shown by the introduction of an artificial 5 minutes time lag, which does not significantly increase the error.

Reference	Gaseous tracer	Non-volatile tracer	$k_2$ (d <sup>-1</sup> )
Wanninkhof et al. (1990)	SF <sub>6</sub>	<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	119
Genereux and Hemond (1992)	propane, ethane	chloride	118 – 139
Soares et al. (2013)	propane	rhodamine WT	27 – 367
Benson et al. (2014)	SF <sub>6</sub> , Xe	-	47 – 66
Knapp et al. (2019)	propane, krypton	fluorescein	15 – 134

Table 2. Gas exchange rate coefficients for oxygen at 20°C found by previous gas tracer studies.

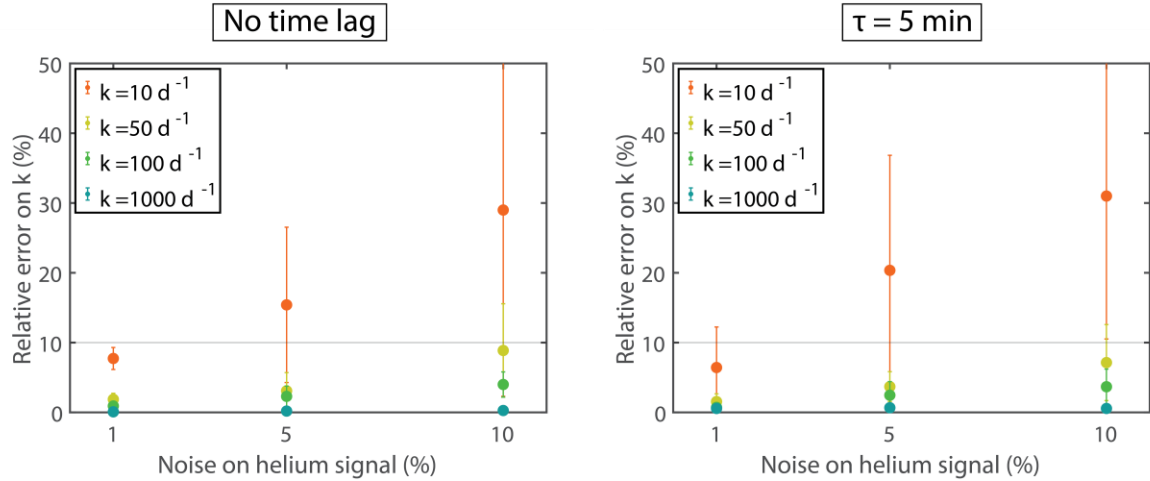


Figure 1. Relative error on the calculated gas exchange rate coefficients as a function of the level of noise in the helium signal, for different gas exchange rate coefficients  $k$ . The mean of the relative error obtained with the 20 datasets is represented. The error bars correspond to the standard deviation ( $\pm \sigma$ ). On the left, one assumes a perfect synchronicity between the measures of the conservative and the volatile tracers. On the right, a 5 minutes time lag,  $\tau$ , has been introduced.

## 4 Field application

### 4.1 Experimental setup

To test the practical applicability and the repeatability of the method, six slug injections of chloride and helium were performed successively in a low-slope first-order stream.

#### 4.1.1 Study site

The injections were performed in a temperate low-slope first-order stream flowing through a forest (Figure 2). The stream belonged to the Zone Atelier Armorique (Thomas et al. 2019), a Long Term Socio-Ecological Research site (LTSER) ([www.lter-europe.net](http://www.lter-europe.net)). The discharge, as measured by slug injections of chloride, was  $7 \text{ L s}^{-1}$ . The mean depth was around  $15 \text{ cm}^{-1}$ . The studied reach measured 87 meters and did not display any major morphological heterogeneity.





Figure 2. Stream in which the method was applied.

#### 4.1.2 Tracers injection and measurement

Helium was chosen as a volatile tracer because of its high volatility, increasing the accuracy of gas exchange rate coefficient calculations (section 3.2). Moreover, its very low partial pressure in the atmosphere (around 5 ppm) leads to a strong concentration difference between the stream and the atmosphere during the injections, which favors gas exchanges. It is non-reactive, non-toxic and it is not a greenhouse gas. Chloride from NaCl was chosen for its low-cost and its simplicity of measurement (Genereux and Hemond 1990; Genereux and Hemond 1992).

Helium and NaCl were dissolved in a 20 L can and injected simultaneously into the stream. The can was first filled with stream water. 200 g salt were dissolved in the can, then helium was dissolved through bubbling from a 100 % liquid helium bottle. During helium bubbling, the dissolved O<sub>2</sub> concentration in the can was followed with an oxygen probe. The bubbling was stopped when the O<sub>2</sub> concentration dropped under 2 mg L<sup>-1</sup>. This condition was typically reached after 15 minutes bubbling. The can was emptied in the stream immediately after the bubbling was stopped. It took approximately 20 seconds to empty the whole can in the stream, a short time compared to the 20 minutes needed for the fastest part of the tracer plume to reach the measurement site. Thus, the injection could be considered as a slug.

The tracers were measured *in situ*, 80 meters downstream from the injection site. The measurements of helium were performed using continuous flow membrane inlet mass spectrometry (CF-MIMS). The mass spectrometer was modified from the HPR40 system developed by Hiden Analytical. Its detailed description can be found in Chatton et al. (2017). The instrumental relative standard deviation was 2 % for He and 0.2 % for major gases such as Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. The spectrometer was placed at approximately 15 meters away from

the stream. The stream water was pumped 5 centimeters below the surface by a MP1 Grunfoss pump ( $5 \text{ L min}^{-1}$ ) and brought continuously to the spectrometer through a tubing system preventing any atmospheric contact. The gases entered the spectrometer through a membrane (X44® 99) connected to a vacuum chamber. Inside the Quadrupole Mass Spectrometer, the gases were ionized, separated and detected by a single channel electron multiplier (SCEM). Helium was measured at a 20 seconds time step. Major atmospheric gases ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ ), water vapor ( $\text{H}_2\text{O}$ ) and temperature were simultaneously measured with the CF-MIMS to correct He data for external and instrumental deviations. The description of the correction procedure can be found in Chatton et al. (2017). As a proxy for the chloride concentration, the electrical conductivity (EC) was measured at a 2 seconds time step using a Hatch® probe placed at the CF-MIMS outlet.

Six successive injections were performed (Figure 3). The temperature of the stream water was measured by a probe placed at the bottom of the stream. The wind direction and speed were measured at 5 meters from the stream by a weather station.

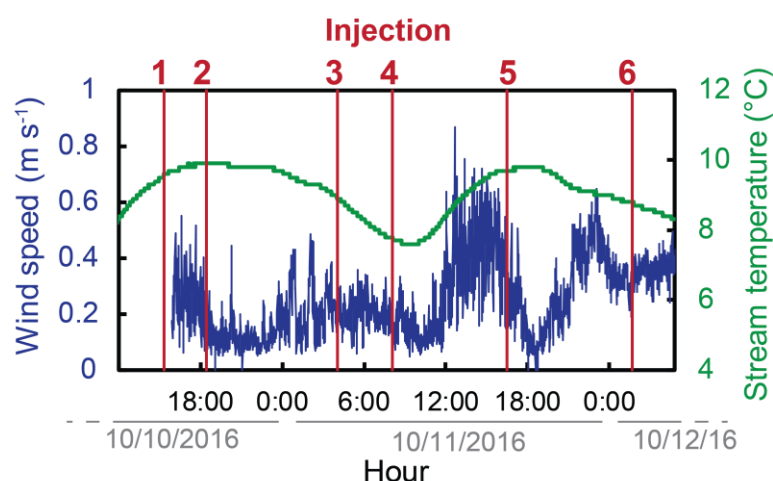


Figure 3. Wind and temperature conditions during the six injections. Hours are given on a 24 h basis. The format of the date is month/day/year.

## 4.2 Data analysis

The calculation steps described in section 2.2 were applied to the EC and the helium partial pressure data of each of the 6 injections (Figure 4 and Figure S1). The helium breakthrough curves systematically displayed a first increase just before the arrival of the actual peak. This artefact probably came from a sudden release of the helium accumulated in the air space at the top of the can as we opened it right above the stream. To exclude these erroneous values, we defined the lower boundary of the time interval considered for the calculation as the

time from which the helium concentration overpassed 70 % of its maximum concentration. The upper boundary of the time interval was defined as the time from which the helium concentration fell below 25 % of its maximum concentration.

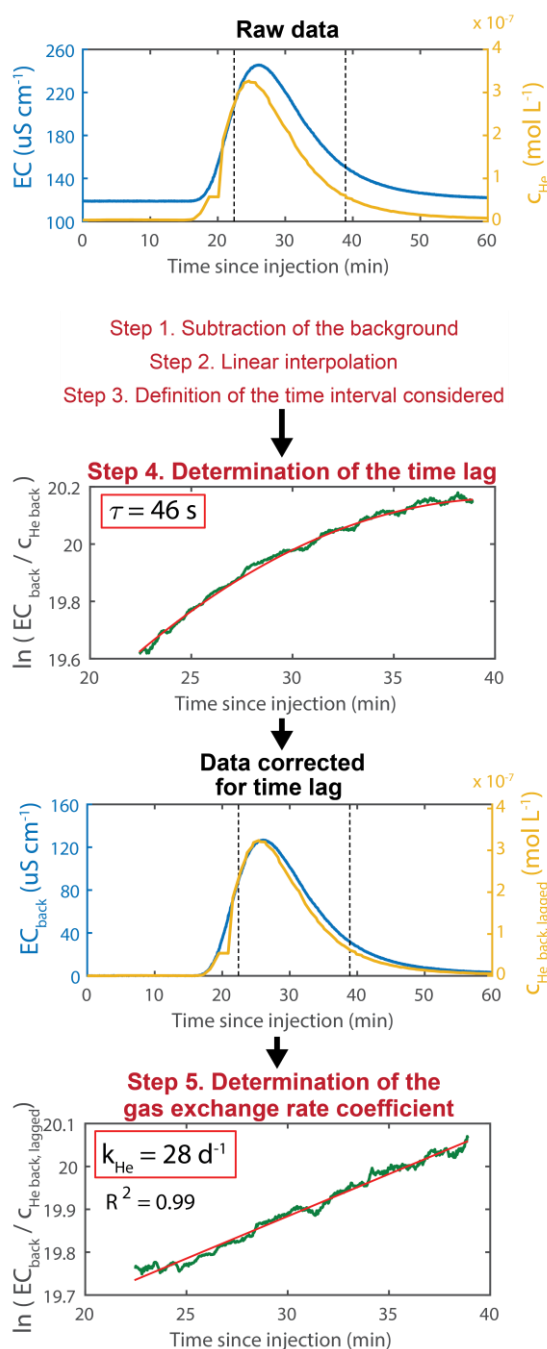


Figure 4. Calculation steps from the data to the gas exchange rate coefficient for helium,  $k_{He}$ , shown for the injection 5. The numbering of the steps refers to the section 2.2. The dashed lines define the interval taken into account in the calculation of  $\tau$  and  $k_{He}$ . EC represents the raw electrical conductivity data,  $c_{He}$  the raw helium data,  $EC_{back}$  and  $c_{He\ back}$  the data from which the background has been subtracted, and  $c_{He\ back, lagged}$  the helium data corrected for the time lag. The five other injections are presented in the Supplementary Information (Figure S1).

### 4.3 Repeatability of the method

The calculated gas exchange rate coefficient for helium,  $k_{He}$ , was comprised between 20 and 29  $d^{-1}$  for the six injections, with a mean of 25  $d^{-1}$  and a median of 26  $d^{-1}$  (Figure 5). The proximity of the values calculated using the six injections attests the repeatability of the method. The differences between the six values result not only from the uncertainty of the calculation method, but also from the natural variability of the gas exchange rate with time due to variable stream physical conditions, especially the wind speed and direction (Figure 3).

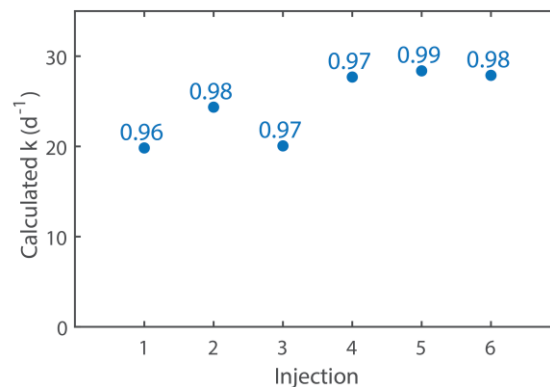


Figure 5. Gas exchange rate coefficient for helium at stream temperature, determined based on the six successive injections.

## 5 Discussion

### 5.1 Relevance of the method

#### 5.1.1 Robustness and accuracy

The first advantage of the method is its robustness in the real, non-idealistic conditions of field experiments. Experimental parameters are often subject to uncertainty. The calculation proposed here is based on a reduced number of experimental parameters, limiting the sources of uncertainty. During a slug injection, a given volume of water is classically saturated with the gas tracer before being poured into the stream, as described in section 4.1.2 and in Hibbs et al. (1998). As the water is poured into the stream, a loss of gas occurs, which is almost impossible to quantify. It leads to high uncertainties on the injected mass of the volatile tracer. Relaxing the requirement to know the precise injected mass enhances the robustness of the method in field applications. As another advantage, the method proposed here does not require any calibration of the data. The calibration procedure is subject to uncertainty, because it implies cross-measurements often performed on grab samples with a lower accuracy than the

semi-continuous measurements (Chatton et al. 2017). The reduced data treatment increases the accuracy of the methods.

Classical methods, such as the peak method, are based on few grab samples (Chapra and Wilcock 2000; Jin et al. 2012; Kilpatrick et al. 1987). Instead, our method uses time series, which reduces the uncertainty due to temporal variability of the system or instrumental errors. The robustness of the method comes fundamentally from the use of the large quantity of data obtained with semi-continuous measurement. The fact that the method does not require to grab any sample also avoid disturbing the stream during the experiment.

As underlined before, the method becomes more accurate with higher gas exchange rate coefficients (Figure 1). Thus, its accuracy should be even better in high-slope or highly turbulent streams with higher gas exchange rates than the stream tested here (Benson et al. 2014; Ulseth et al. 2019). At the other end, since the gas exchange rate coefficient is generally lower in larger rivers (Wallin et al. 2011), the validity of the method is probably limited to low-order streams.

### **5.1.2 Simplicity of application**

The second advantage of the proposed method is its technical simplicity, compared to other methods for direct measuring of gas exchange rate coefficients (Benson et al. 2014; Genereux and Hemond 1992; Hall and Madinger 2018; Jin et al. 2012; Klaus et al. 2019; Morse et al. 2007; Wanninkhof et al. 1990). A slug injection is much cheaper, faster and easier to perform than a continuous injection (Jin et al. 2012). It does not require any precision manometer or diffuser, which are classically needed to ensure the stability of continuous injections (Kilpatrick et al. 1987) Contrary to the peak method, which requires measurements performed at several distances from the injection site (Chapra and Wilcock 2000; Kilpatrick et al. 1987), our method is based on a single measurement station. A basic conservative tracer, such as chloride from sea salt, can be used without any problem. The need for semi-continuous measurements of a conservative tracer is not restrictive, as electrical conductivity probes and fluorimeters are widespread and can be used easily to get high-resolution breakthrough curves of chloride or fluorescent dyes, which are classical conservative tracers (Genereux and Hemond 1992; Soares et al. 2013). The most critical point is the need for semi-continuous measurements of a gas tracer. However, the development and use of semi-continuous measurement devices is increasing and equipment allowing *in situ* measurement of gases, such as portable membrane inlet mass spectrometers, are more and more common (Chatton et al. 2017; Janfelt et al. 2006;

Knapp et al. 2019; Machler et al. 2012; Schluter and Gentz 2008; Visser et al. 2013b; Weber et al. 2019).

Our method does not require any calibration of the data. Thus, there is no need to perform additional measures with complementary methods such as gas chromatography, which is classically used for external calibration of membrane inlet mass spectrometry data (Chatton et al. 2017; Schluter and Gentz 2008). The fast and easy deployment of the experimental setting allows to measure the gas exchange rate coefficient in several sites on the same day. It can enable a wider spatial coverage of the catchment, improving the upscaling capacities.

### **5.1.3 Real-time results**

Another practical advantage of the method is that it allows a very quick visualization of the calculated gas exchange rate coefficients. Since the calibration of the data is not required, the calculation steps can be implemented right after the experiment, on a field laptop. This allows to adapt the experimental strategy in real-time, for example to determine the optimal distance between the injection and the measurement sites or to define the next measurement site.

## **5.2 Interest of semi-continuous data**

Interpreting the gas content in surface compartments of the hydrological cycle is challenging, because it is highly impacted by exchanges with the atmosphere (Gilfedder et al. 2015; Gleeson et al. 2018). Semi-continuous measurements allow to capture the temporal variation of the signal, that gives additional information compared to the absolute value of the concentration (Sanford et al. 2015). O<sub>2</sub> and temperature time series are widespread since decades and the comparison of their temporal variation is the basis for in-stream metabolism calculations (Demars et al. 2015; Odum 1956). The current trend is to expand and diversify semi-continuous measurements. In this context, we highlight another possible application of the temporal variation of the gas signal in streams (Chatton et al. 2017; Janfelt et al. 2006; Knapp et al. 2019; Machler et al. 2012; Schluter and Gentz 2008; Visser et al. 2013b; Weber et al. 2019). Our study emphasizes the informative potential of the temporal variation of semi-continuous signals. It invites to explore the new avenues that semi-continuous data open.

## **6 Conclusion**

We propose a new calculation method to quantify gas exchanges in streams, based on slug injection and semi-continuous measurement of a conservative and a volatile tracers. The

method was validated on synthetic datasets for the whole range of gas exchange rate coefficients found in headwater streams. Its repeatability was further attested by field experiments.

The calculation is based on the shape of the breakthrough curves of the tracers, and does not require any calibration of the data or additional knowledge of experimental parameters. This limits the sources of errors, ensuring the robustness and accuracy of the calculated gas exchange rate coefficients. It also enables a simple and rapid field application. The gas exchange rate coefficients can be calculated directly in the field, right after the experiment, using the raw data. The accuracy of the method increases with higher gas exchange rate coefficients, thus we recommend the use of a highly volatile tracer such as helium.

More than just proposing a new method for gas exchange rate coefficients determination, our study highlights the informative potential of semi-continuous datasets and invites to further investigate the richness of temporal gas signals.

## Supplementary Information

Text S1. Correction for time lag.

Let us assume that the measurement of the conservative tracer concentration  $C_{conservative}$  is delayed by a time lag  $\tau$  compared to the measurement of gas tracer concentration  $C_{gas}$ . The time lag  $\tau$  is negligible compared to the time of measurement  $t$ .

$$C_{conservative}(t + \tau) = C_{conservative}(t) + \frac{dC_{conservative}}{dt} \tau + o(\tau) \quad (1)$$

$$\frac{C_{conservative}(t + \tau)}{C_{gas}(t)} = \frac{C_{conservative}(t)}{C_{gas}(t)} + \frac{dC_{conservative}}{dt} \frac{\tau}{C_{gas}(t)} + o(\tau) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{C_{conservative}(t + \tau)}{C_{gas}(t)}\right) \\ = \ln\left(\frac{C_{conservative}(t)}{C_{gas}(t)}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} + \ln\left(1 + \frac{dC_{conservative}}{dt} \frac{\tau}{C_{conservative}} + o(\tau)\right) \\ \ln\left(\frac{C_{conservative}(t + \tau)}{C_{gas}(t)}\right) \\ = \ln\left(\frac{C_{conservative}}{C_{gas}}\right)_{injection} + kt + \frac{d\ln(C_{conservative})}{dt} \tau + o(\tau) \end{aligned} \quad (4)$$

Let us define a function  $f$  as: 
$$f(t) = \frac{d \ln(c_{conservative})}{dt} \quad (5)$$

The function  $f$  can be expressed as a power series:

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^n \quad (6)$$

Thus, the equation (4) can be written as:

$$\ln\left(\frac{C_{conservative}(t + \tau)}{C_{gas}(t)}\right) = \left[ \ln\left(\frac{C_{conservative}}{C_{gas}}\right)_{injection} + a_0 \tau \right] + [k + a_1 \tau] t + \sum_{n=2}^{\infty} a_n \tau t^n + o(\tau) \quad (7)$$

Equation (7) shows that a measurement time lag  $\tau$  induces terms of degree 2 and superior. Consequently, if there is no term of degree 2 or superior, it means that the time lag  $\tau$  is zero. Thus, the time lag  $\tau$  can be determined by optimizing the time lag of the conservative tracer concentration  $C_{conservative}$  leading to the smaller curvature.



## Partie 2. Activité biologique dans le ruisseau

# Caractérisation de l'activité biologique effective dans les ruisseaux à partir d'injections de nutriments et de mesures de gaz *in situ*

---

*Camille Vautier<sup>a</sup>, Benjamin W. Abbott<sup>b</sup>, Elliott Chatton<sup>a</sup>, Thierry Labasque<sup>a,c</sup>,  
Ronan Abhervé<sup>a</sup>, Aurélie Guillou<sup>c</sup>, Christophe Piscart<sup>d</sup>, Alexandrine Pannard<sup>d</sup>,  
Luc Aquilina<sup>a</sup>, Jean-Raynald de Dreuzy<sup>a,c</sup>, Gilles Pinay<sup>e</sup>, Annet M. Laverman<sup>d</sup>*

<sup>a</sup> Univ Rennes, CNRS, Géosciences Rennes, UMR 6118, 35000 Rennes, France

<sup>b</sup> Department of Plant and Wildlife Sciences, Brigham Young University, Provo, UT 84604, USA

<sup>c</sup> Univ Rennes, CNRS, OSUR (Observatoire des sciences de l'univers de Rennes), UMS 3343, 35000 Rennes, France

<sup>d</sup> Univ Rennes, CNRS, Ecobio, UMR 6553, 35000 Rennes, France

<sup>e</sup> Institut National de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture (Irstea), RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne, 69625 Villeurbanne, France

## Mots clés

Dénitrification, nitrates, ruisseau, zone hyporhéique, taux de réaction apparents, N<sub>2</sub>O

## Résumé

Les concentrations en nitrates dans les ruisseaux peuvent être réduites par la dénitrification se produisant dans la zone hyporhéique ou dans des micro-niches anoxiques formées par des particules en suspension. La quantification de la dénitrification passe souvent par des mesures d'activité potentielle en laboratoire, ou par l'analyse des courbes de restitution de traceurs injectés dans le ruisseau. Ici, nous proposons une caractérisation de l'activité biologique du ruisseau basée sur la mesure des gaz produits ou consommés par la respiration et la dénitrification. Les concentrations en O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O ont été mesurées au cours d'injections ponctuelles et continues de nutriments. Les mesures ont été effectuées *in situ*, de façon semi-continue, par spectrométrie de masse à introduction membranaire en flux continu (CF-MIMS). Les résultats révèlent une très faible activité effective de dénitrification dans le ruisseau et la zone hyporhéique. Ils soulignent la différence entre activité potentielle et activité effective, et montrent l'importance des mesures *in situ* des processus biogéochimiques.

# 1 Introduction

Les ruisseaux de tête sont les collecteurs de l'eau dans les bassins versants. Ils reçoivent l'eau souterraine et l'eau de ruissellement et les acheminent vers l'aval. Dans les zones côtières, ils constituent l'un des derniers compartiments hydrologiques parcourus par l'eau avant son arrivée à la mer. Au cours du trajet de l'eau vers l'aval, des réactions biologiques peuvent modifier sa composition chimique. Le couplage entre le transport de l'eau vers l'aval et les cycles des nutriments résulte en un recyclage spiralaire des nutriments, appelé « nutrient spiraling » (Elwood et al. 1980; Ensign and Doyle 2006; Newbold et al. 1982). En particulier, la concentration en nitrates peut être abaissée par la dénitrification (Knowles 1982). Le potentiel oxydant de  $\text{NO}_3^-$  est inférieur à celui de  $\text{O}_2$ , donc en présence d' $\text{O}_2$  et de  $\text{NO}_3^-$ , c'est  $\text{O}_2$  qui est consommé préférentiellement par la respiration oxygénique (Knowles 1982). Ainsi, la dénitrification ne peut se produire que dans des zones appauvries en  $\text{O}_2$  (Birgand et al. 2007). La concentration en  $\text{O}_2$  dans les ruisseaux est généralement élevée du fait des échanges constants de gaz avec l'atmosphère (Knapp et al. 2015). Les faibles concentrations en  $\text{O}_2$  ne peuvent se trouver que dans les zones qui ne sont pas en contact direct avec l'atmosphère, typiquement les sédiments de fond de ruisseau, qui forment la zone hyporhéique. A l'interface entre l'aquifère et le ruisseau, la zone hyporhéique mélange des eaux de composition chimique contrastée et ralentit le transport de l'eau vers l'aval, ce qui favorise le déroulement des réactions biologiques (Brunke and Gonser 1997; Kim et al. 1992; Krause et al. 2011; Triska et al. 1993; Zarnetske et al. 2011). L'activité biologique est principalement localisée dans la partie la plus superficielle de la zone hyporhéique, appelée en anglais « shallow benthic biolayer » (Battin et al. 2003; Briggs et al. 2015; Gomez-Velez et al. 2015; Gonzalez-Pinzon et al. 2012; Harvey et al. 2013; Knapp et al. 2017; Navel et al. 2011; O'Connor and Harvey 2008). Dans des ruisseaux au lit composé de graviers, sable et limons, l'épaisseur de cette couche réactive benthique a été estimée à quelques centimètres (Arnon et al. 2013; Harvey et al. 2013; Knapp et al. 2017). Le potentiel de modification de la signature de l'eau souterraine au cours de son transport par le ruisseau dépend principalement des taux de réaction dans la couche réactive benthique, et de l'ampleur des échanges entre le ruisseau et la couche réactive benthique. Dans une moindre mesure, l'activité biologique peut aussi se localiser au niveau de particules en suspension dans la colonne d'eau, formant parfois des micro-niches anoxiques (Nakajima 1979).

L'activité de la zone hyporhéique peut être mesurée à différentes échelles. Les incubations en laboratoire permettent de mesurer l'activité potentielle des sédiments de fond

de ruisseau (Lefebvre et al. 2006). Elles sont souvent réalisées dans des conditions optimales. L'activité potentielle ou semi-potentielle de dénitrification est mesurée en absence d'O<sub>2</sub>, à la température du laboratoire, et sous agitation fréquente (Garnier et al. 2010; Lefebvre et al. 2006). L'activité effective dans les conditions réelles du ruisseau a donc toutes les chances d'être inférieure à l'activité potentielle mesurée en laboratoire. L'activité de la zone hyporhéique peut être étudiée *in situ* grâce à des mésocosmes installés dans le ruisseau (Turlan et al. 2007), à un échantillonnage de l'eau interstitielle dans la zone hyporhéique (Briggs et al. 2013; Harvey et al. 2013; Knapp et al. 2017; Valett et al. 1996) ou à des microélectrodes insérées directement dans les sédiments (O'Connor et al. 2012). Ces mesures permettent de quantifier l'activité biologique dans des zones précises, mais sont rarement représentatives de l'impact de l'ensemble de la zone hyporhéique sur la composition chimique globale du ruisseau (Harvey et al. 2013; Knapp et al. 2017). L'impact total de la dénitrification se déroulant dans les sédiments et les autres zones anoxiques éventuelles peut être quantifié de manière directe par des expériences d'injections de traceurs à l'échelle de tronçons entiers de ruisseau (Drummond et al. 2016; Knapp et al. 2017; Mulholland et al. 2002; Valett et al. 1996). La méthode classique consiste à mesurer les courbes de restitution des traceurs injectés (Drummond et al. 2012). Cette méthode induit fréquemment une surestimation de l'activité biologique en raison de la troncature expérimentale ou instrumentale des courbes de restitution, qui induit une sous-estimation de la masse de traceur récupérée (Drummond et al. 2012). Il est donc intéressant d'explorer des méthodes alternatives de mesure de la dénitrification effective à l'échelle du ruisseau. Le marquage isotopique de l'azote (Bohlke et al. 2004) ou la mesure des variations naturelles de N<sub>2</sub> et Ar (Laursen and Seitzinger 2002; McCutchan et al. 2003) en sont des exemples.

Ici, nous proposons de coupler des injections de nutriments à des mesures semi-continues, *in situ*, des gaz consommés et produits lors de la respiration oxygénique et de la dénitrification. Nous injectons des sources de carbone, d'azote et de phosphore et suivons la réponse biologique du ruisseau à travers la mesure des concentrations en O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O par spectrométrie de masse en flux continu (CF-MIMS). Nous couplons ces mesures biogéochimiques à une caractérisation physique des taux d'échanges de gaz entre le ruisseau et l'atmosphère. Nous testons les modes d'injection ponctuel et continu. Nous comparons les résultats obtenus avec les mesures d'activité potentielle de dénitrification réalisées dans une étude précédente (Lefebvre et al. 2006), en laboratoire, sur des sédiments des mêmes ruisseaux. Cette comparaison met en avant la différence pouvant exister entre activité potentielle et activité effective.

## 2 Matériel et méthodes

### 2.1 Site d'étude

L'étude a été effectuée dans deux ruisseaux du bassin versant de Pleine-Fougères : un ruisseau de premier ordre situé en tête de bassin versant, dans la forêt domaniale de Villecartier (Le Petit Hermitage), et un ruisseau de deuxième ordre qui traverse des prairies (Le Chênélais) (Figure 1). Le bassin versant, situé en Bretagne, fait partie de la Zone Atelier Armorique, au sein du réseau LTSER. Les deux ruisseaux étudiés présentent des teneurs en nitrates contrastées. Dans la forêt, les intrants en nitrates d'origine agricole sont nuls, d'où une concentration en nitrates inférieure à  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . Dans la prairie, la concentration en nitrates est élevée (proche de  $40 \text{ mg L}^{-1}$ ), à l'image de nombreux cours d'eau de Bretagne, région soumise à de fortes pressions agricoles. En plusieurs points des deux ruisseaux, l'activité potentielle de dénitrification dans les sédiments en conditions optimales a été mesurée par Lefebvre et al. (2006). Les expériences *in situ*, décrites ici, ont été menées début octobre 2016 et début octobre 2017. En 2016, des injections ponctuelles ont été effectuées dans les deux ruisseaux. En 2017, une injection continue a été réalisée, uniquement dans la forêt.



Figure 1. Les deux ruisseaux étudiés se trouvent dans des milieux contrastés. Haut : forêt.  
Bas : prairie.

## 2.2 Caractérisation physique des ruisseaux

Dans chaque ruisseau, les différents types de substrats ont été caractérisés en octobre 2016. Les ruisseaux ont été divisés en tronçons selon les faciès d'écoulement. Dans chaque tronçon, la proportion du lit du ruisseau occupée par chaque classe de substrat a été quantifiée. La proportion totale de chaque classe de substrat entre le point d'injection et le point de mesure a ensuite été calculée (Figure 2).

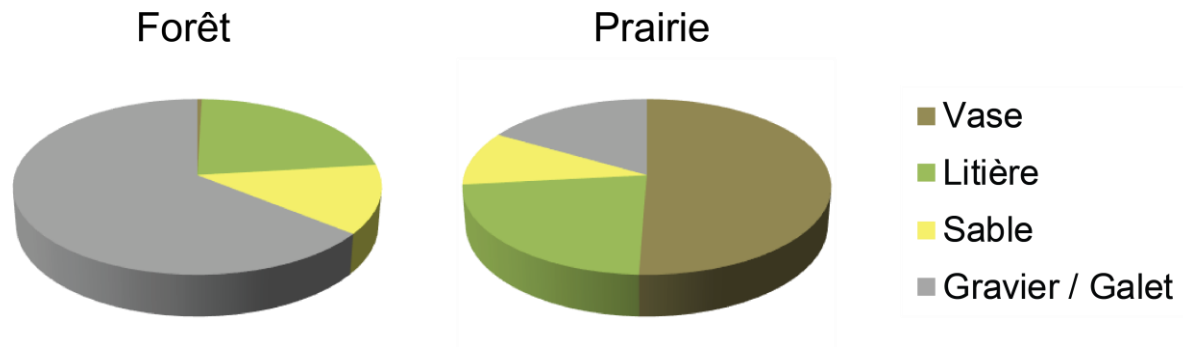


Figure 2. Dans la forêt, le lit du ruisseau est dominé par des éléments minéraux (sable et gravier), alors qu'il est dominé par la vase et la litière dans la prairie. Les données ont été recueillies en octobre 2016.

Le débit des ruisseaux, la vitesse moyenne et le coefficient de taux d'échange de gaz avec l'atmosphère ont été mesurés. Le débit et la vitesse moyenne ont été mesurés par traçage au sel. 200 g de NaCl ont été dissous dans 20 L d'eau du ruisseau, puis déversés d'un coup dans le ruisseau au point d'injection. La courbe de restitution a été obtenue par mesure semi-continue de la conductivité au point de mesure par une sonde Hatch. Le temps d'arrivée du pic de conductivité a permis de calculer la vitesse moyenne du ruisseau. La conductivité a été convertie en concentration de NaCl grâce à une calibration réalisée au laboratoire avec le sel utilisé pour les traçages, puis le débit  $Q$  a été calculé par la formule suivante :

$$Q = \frac{m_{injectée}}{\int C_{NaCl}(t) dt} \quad (1)$$

où  $m_{injectée}$  est la masse de sel injectée et  $C_{NaCl}$  est la concentration en sel mesurée au cours du temps. Le coefficient de taux d'échange de gaz a été mesuré en couplant l'injection de NaCl à une injection ponctuelle d'hélium. Le bidon contenant la solution de NaCl a été saturé en hélium par bullage avant d'être déversé dans le ruisseau. L'hélium a été mesuré de façon semi-continue au point de mesure par le CF-MIMS. La méthode d'injection, de mesure et de calcul du coefficient de taux d'échanges de gaz utilisée fait l'objet de la partie 2.1 du chapitre 2 du manuscrit de thèse. La température a été mesurée en continu à l'aide d'une sonde placée dans le ruisseau. Les paramètres physiques mesurés sont donnés en Tableau 1.

Paramètre	Prairie 2016	Forêt 2016	Forêt 2017
Type d'injection	Ponctuelle	Ponctuelle	Continue
Longueur (m)	83	87	160
Vitesse moyenne (m min <sup>-1</sup> )	2,2	3,1	3,2
Débit (L s <sup>-1</sup> )	12	7	6
Coefficient de taux d'échange de gaz (d <sup>-1</sup> )	22	25	30
Température (°C)	8,0 – 11,1	8,7 – 10,6	12,3 – 12,9

Tableau 1. Paramètres hydrodynamiques des ruisseaux.

## 2.3 Injections de nutriments

En 2016, des injections ponctuelles de tryptophane (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), d'acétate de sodium anhydre (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> Na<sup>+</sup>), de nitrate d'ammonium (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) et de pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ont été effectuées. Des injections de chaque nutriment seul ont été réalisées, ainsi que des injections combinées de plusieurs nutriments. Les nutriments ont été dissous dans 20 L d'eau du ruisseau, puis le volume a été déversé d'un coup dans le ruisseau. La masse injectée est donnée en Tableau 2. Dans chaque ruisseau, chaque nutriment a été injecté une fois de jour et une fois de nuit, afin de tester l'impact du jour sur l'activité globale du ruisseau.

Molécule dissoute	Formule chimique	Masse injectée (g)
Tryptophane	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20
Acétate de sodium anhydre	NaCH <sub>3</sub> COO	170
Nitrate d'ammonium	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	180
Pentoxyde de phosphore (anhydride phosphorique)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20

Tableau 2. Masse de nutriments injectée à chaque injection.

En 2017, une injection continue combinée de nitrate de potassium (KNO<sub>3</sub>) et d'acétate de sodium anhydre (NaCH<sub>3</sub>COO) a été réalisée dans le ruisseau coulant dans la forêt. Le site de la forêt a été retenu en raison de sa faible concentration naturelle en nitrates, qui a permis de faire augmenter significativement la concentration en injectant seulement une faible quantité de nitrates. Cela améliore la qualité du signal et diminue l'impact de l'injection sur l'environnement. C et N ont été injectés en stœchiométrie égale. Du bromure de sodium (NaBr) a été injecté conjointement comme traceur conservatif. La solution d'injection a été préparée par dissolution des trois molécules dans 360 L d'eau du ruisseau. La concentration de la solution d'injection est donnée en Tableau 3. La solution a été injectée dans le ruisseau à l'aide



d'une pompe péristaltique. Le débit moyen d'injection était proche de 1 L/min, mais le matériel utilisé n'a pas permis de maintenir un débit d'injection constant. Toutefois, les trois molécules injectées (acétate, nitrate, bromure) étant dissoutes dans la même solution, la proportion de chaque molécule est restée constante au cours de l'injection. Le fait d'injecter un traceur conservatif conjointement aux nutriments a permis de comparer les concentrations en amont et en aval malgré l'instabilité du débit d'injection. L'injection a duré 6h.

Molécule dissoute	Formule de la molécule dissoute	Masse de molécule dissoute dans 360 L (g)	Anion d'intérêt	Concentration de base en anion dans le ruisseau (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration cible dans le ruisseau pendant l'injection (mg L <sup>-1</sup> )
Nitrate de potassium	KNO <sub>3</sub>	997	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,9	6,0
Acétate de sodium anhydre	NaCH <sub>3</sub> COO	405	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-	-
Bromure de sodium	NaBr	38,6	Br <sup>-</sup>	0,094	0,30

Tableau 3. Concentrations en nutriments lors de l'injection continue. La concentration cible en anions dans le ruisseau est donnée pour un débit d'injection de 1 L min<sup>-1</sup>. En réalité, le débit d'injection n'est pas resté constant et la concentration en anions au point d'injection a donc varié autour de la valeur donnée.

Les deux types d'injection testés sont complémentaires. Les injections ponctuelles, rapides et simples à mettre en œuvre, permettent de tester successivement la réponse du ruisseau à différents nutriments. Les injections peuvent être répliquées au cours d'une même campagne expérimentale, de manière à vérifier la répétabilité des résultats. L'injection continue, plus longue à réaliser, offre l'avantage de laisser plus de temps au système naturel pour réagir. En particulier, elle autorise le passage de l'eau par la zone hyporhéique, ou au moins par sa partie superficielle. Le temps de résidence dans la zone hyporhéique de ruisseaux similaires aux ruisseaux étudiés a été estimé entre 45 et 246 minutes (Knapp et al. 2017). Une injection de 6h doit donc permettre la circulation de l'eau dans la zone hyporhéique et son retour vers le ruisseau.

## 2.4 Mesures

L'originalité de cette étude est de mesurer *in situ* les produits des réactions biologiques. La dénitrification a été suivie par mesure de N<sub>2</sub>, son produit final, et N<sub>2</sub>O, produit intermédiaire. La respiration oxygénique a été suivie par mesure de CO<sub>2</sub>, son produit final, et également de

O<sub>2</sub>, un des réactifs. Les gaz ont été mesurés de façon semi-continue par spectrométrie de masse en flux continu à introduction membranaire (CF-MIMS). Lors des injections ponctuelles, les mesures ont été effectuées à 87 m (forêt) et 83 m (prairie) du point d'injection. Lors de l'injection continue, les mesures ont été effectuées à 160 m du point d'injection (forêt). Les injections ponctuelles ont été précédées d'une période de mesure de 18 h sans injection. Chaque gaz d'intérêt a été mesuré à un pas de temps d'environ une minute par le spectromètre de masse. La pression de vapeur d'eau, la pression partielle en argon et la température ont également été mesurées par le spectromètre de masse, de manière à normaliser les mesures. Les valeurs, données en pression partielle par le spectromètre, ont ensuite été converties en concentrations de gaz dissous par calibration externe avec des mesures de chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$ GC) réalisée sur des échantillons. Lors des injections ponctuelles, les échantillons destinés à l'analyse par chromatographie ont été prélevés avant les injections, entre chaque injection et au moment du pic (observé en temps réel grâce au spectromètre de masse). Lors de l'injection continue, les échantillons ont été prélevés avant l'injection, puis toutes les heures durant l'injection. La procédure de normalisation et de calibration est décrite par Chatton et al. (2017). L'incertitude de mesure du CF-MIMS est de 0,2 % pour les gaz majeurs (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar) et de 2 % pour les gaz en faible concentration (N<sub>2</sub>O, He). L'incertitude de mesure du  $\mu$ GC servant à la calibration est de 3 %.

Des prélèvements destinés à l'analyse des anions (dont NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Br<sup>-</sup>) et du carbone ont été effectués avant et pendant les injections, en même temps que les prélèvements destinés à l'analyse des gaz dissous par chromatographie. Les prélèvements ont été réalisés simultanément au point de mesure et à 15 m en aval du point d'injection (de manière à respecter la distance de mélange). Les échantillons ont été filtrés à 0,2  $\mu$ m directement après le prélèvement, puis préservés à 4°C jusqu'à l'analyse. Les analyses ont été effectuées au laboratoire Géosciences Rennes, France. Les concentrations en anions ont été mesurées par chromatographie ionique (ThermoScientific DIONEX DX 120). Les taux de carbone organique dissous (DOC) et de carbone inorganique dissous (DIC) ont été mesurés par un analyseur de carbone (Shimadzu TOC-VCSH) associé à un auto-échantillonneur (Shimadzu ASI-V).

## 3 Résultats

### 3.1 Injections ponctuelles

Les concentrations en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  mesurées tout au long de la session d'injections ponctuelles sont présentées en Figure 3. Les résultats sont les mêmes de jour et de nuit. La Figure 4 montre de façon plus précise les concentrations en  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  mesurées au cours de l'injection de chaque nutriment, de jour. Ces gaz étant moins concentrés dans l'atmosphère que  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ , on s'attend à ce que la variation de leur concentration en lien avec les réactions biologiques soit plus visible. Aucune injection ne fait varier les concentrations en  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  au-delà de la variabilité naturelle ou instrumentale. Seules les concentrations en  $\text{CO}_2$  réagissent à certains nutriments. Un pic majeur de  $\text{CO}_2$  est observé après les injections de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Un pic de moins grande ampleur est observé après les injections de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ces pics sont dus à l'augmentation du pH induite par  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{NH}_4^+$ . La forme hydratée de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , est un puissant acide ( $\text{pK}_a = 2,2$ ).  $\text{NH}_4^+$  est un acide faible ( $\text{pK}_a = 9,2$ ). Il s'agit donc de réactions acido-basiques chimiques et non biologiques. Même si des réactions biologiques se produisaient en parallèle, leur effet serait masqué par les réactions acido-basiques, qui sont quasiment instantanées. Il n'est pas possible de déconvoluer la réponse de l'effet de la modification du pH. C'est pourquoi, pour caractériser l'activité biologique, il est important d'utiliser des espèces chimiques qui ne modifient pas le pH. Nous y avons veillé pour l'expérience d'injection continue, réalisée l'année suivante. Dans la prairie, les injections d'acétate entraînent un pic de  $\text{CO}_2$ , qui signe probablement la respiration oxygénique. Dans la forêt, les injections d'acétate ne semblent pas faire augmenter le taux de respiration oxygénique. Dans la prairie comme dans la forêt, les injections de tryptophane n'ont pas d'effet significatif sur la concentration en  $\text{CO}_2$ .

En terme de dénitrification, le ruisseau ne montre aucune réponse aux injections ponctuelles de nutriments. En terme de respiration oxygénique, seules les injections d'acétate dans la prairie permettent de mesurer une réponse biologique du ruisseau. Le potentiel de respiration oxygénique plus fort dans la prairie pourrait s'expliquer par la grande proportion de vase du substrat (Figure 2). Dans la forêt, le substrat est principalement minéral. L'activité des ruisseaux est probablement faible, particulièrement l'activité dénitrifiante. Cependant, les injections ponctuelles laissent peu de temps à l'eau pour pénétrer dans les sédiments de fond de ruisseau. Ces zones sont potentiellement plus dénitrifiantes car elles peuvent être dépourvues d' $\text{O}_2$ , dont la présence limite la réduction de  $\text{NO}_3^-$ . Afin d'étudier le potentiel

d'activité biologique du ruisseau en tenant compte de ces zones à temps de résidence plus élevé, une injection continue est nécessaire.

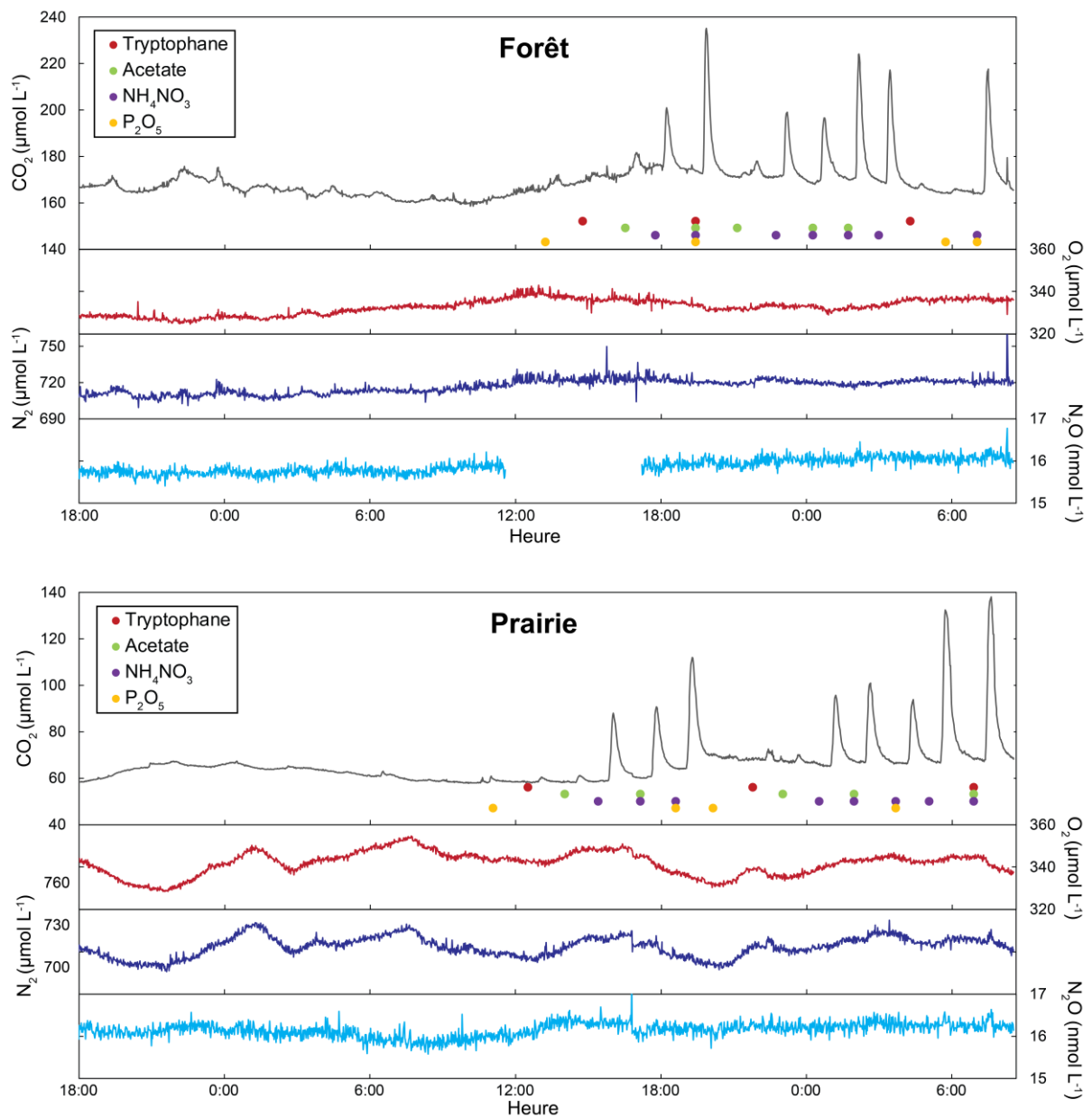


Figure 3. Concentrations en CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O avant et pendant les injections ponctuelles de nutriments.

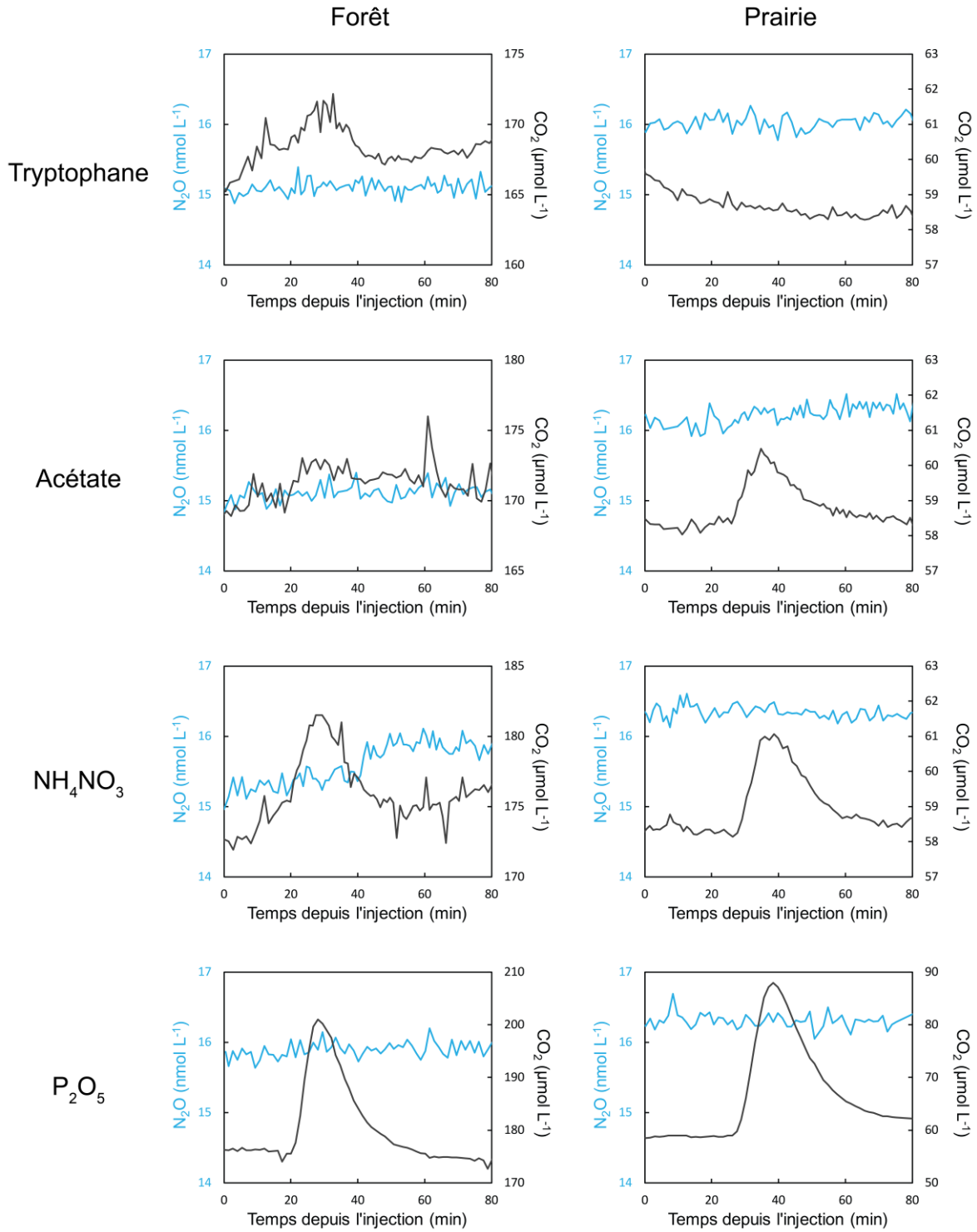


Figure 4. Concentrations en  $N_2O$  et  $CO_2$  au cours des injections ponctuelles de chaque nutriment. Les injections présentées ici ont été réalisées de jour, mais les résultats sont les mêmes pour les expériences de nuit (Figure 3).

## 3.2 Injection continue

Les concentrations en  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  et  $N_2O$  mesurées au cours de l'injection continue d'acétate de sodium ( $NaCH_3COO$ ) et de nitrate de potassium ( $KNO_3$ ) sont présentées en Figure 5. Pendant l'injection, la concentration en  $CO_2$  augmente significativement et la concentration en  $O_2$  diminue. Ces tendances montrent que l'acétate stimule la respiration oxygénique, et donc que le ruisseau possède un potentiel de respiration oxygénique dans les conditions naturelles. L'augmentation de la concentration en  $CO_2$  est plus marquée que la diminution de  $O_2$ , par rapport aux concentrations de base. La plus forte abondance de  $O_2$  que de  $CO_2$  dans l'atmosphère tamponne les variations de  $O_2$ . Les concentrations n'atteignent pas de plateau, probablement à cause de l'instabilité marquée du débit d'injection. La concentration mesurée en  $N_2$  ne varie pas de façon significative au cours de l'injection. La concentration en  $N_2O$  semble augmenter légèrement au cours de l'injection, mais cette augmentation est faible par rapport au bruit de mesure. On ne peut pas affirmer avec certitude qu'elle est significative. L'injection de nitrate de potassium stimule donc peu, voire pas, la dénitrification dans le ruisseau. Ceci indique un faible potentiel de dénitrification du ruisseau dans les conditions naturelles.

Les conclusions déduites des mesures de gaz sont cohérentes avec les mesures d'anions et de carbone dissous dans les échantillons prélevés au point de mesure et au point d'injection. La Figure 6 présente les concentrations en  $NO_3^-$ , DOC et DIC en fonction de la concentration en  $Br^-$ , traceur conservatif, au point de mesure et au point d'injection. Les concentrations n'atteignent pas de plateau, ni au point de mesure, ni au point d'injection, du fait de l'instabilité du débit d'injection. Entre le point d'injection et le point de mesure, la concentration en carbone organique (DOC) diminue alors que la concentration en carbone inorganique (DIC) augmente, par rapport au traceur conservatif ( $Br^-$ ). Ceci est cohérent avec une dégradation de l'acétate par respiration. En revanche, la concentration en  $NO_3^-$  et la concentration en  $Br^-$  suivent la même corrélation en amont et en aval, ce qui est cohérent avec la quasi-absence de dégradation de  $NO_3^-$  le long du tronçon étudié. Les concentrations en  $NO_3^-$  et  $Br^-$  sont plus faibles en aval qu'en amont, mais ceci est dû à la dispersion le long du cours d'eau, qui impacte de la même manière les deux éléments.

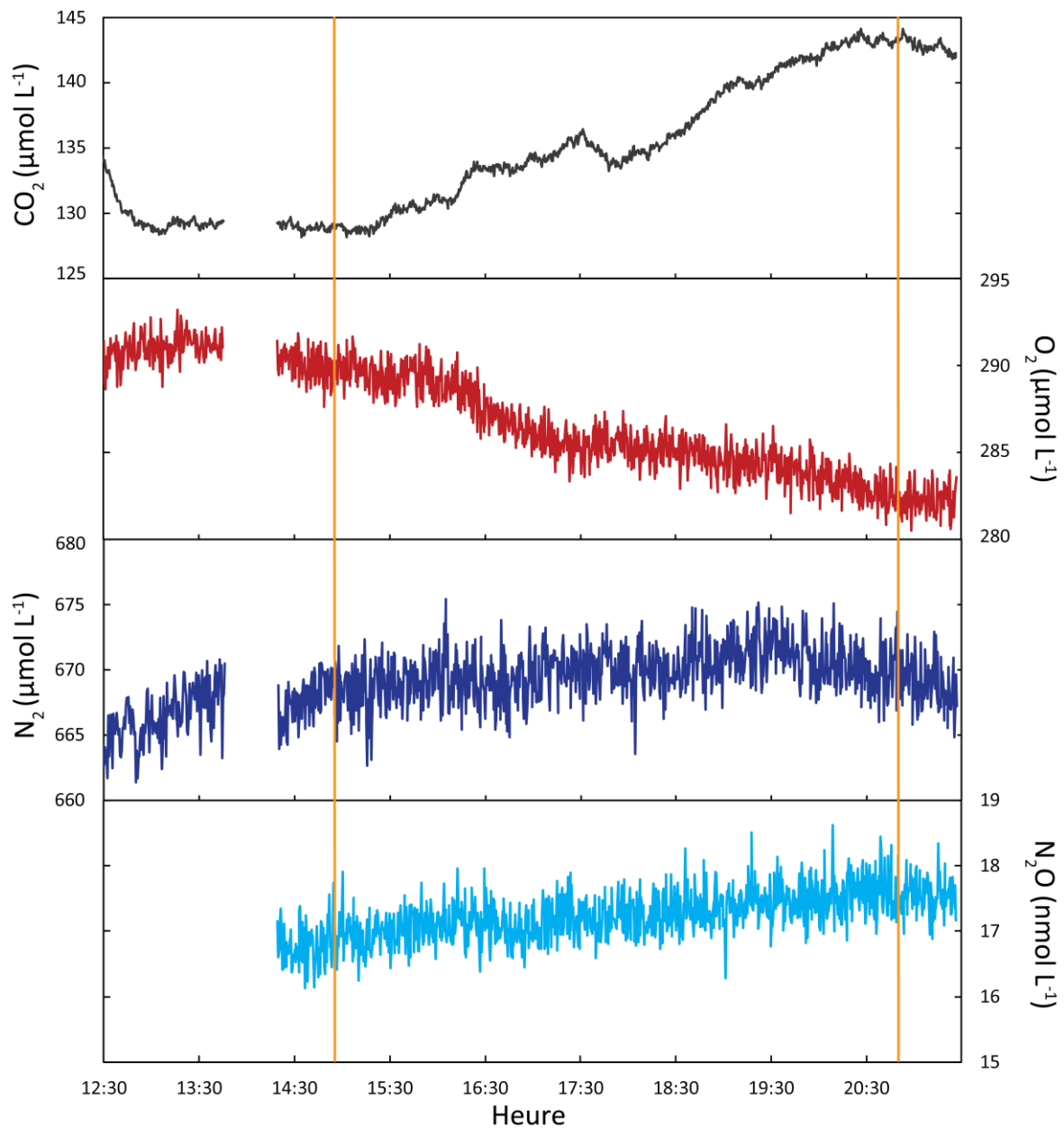


Figure 5. Evolution des concentrations en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  au cours de l'injection continue d'acétate de sodium et de nitrate de potassium. Le début et la fin de l'injection sont indiqués par les lignes oranges.

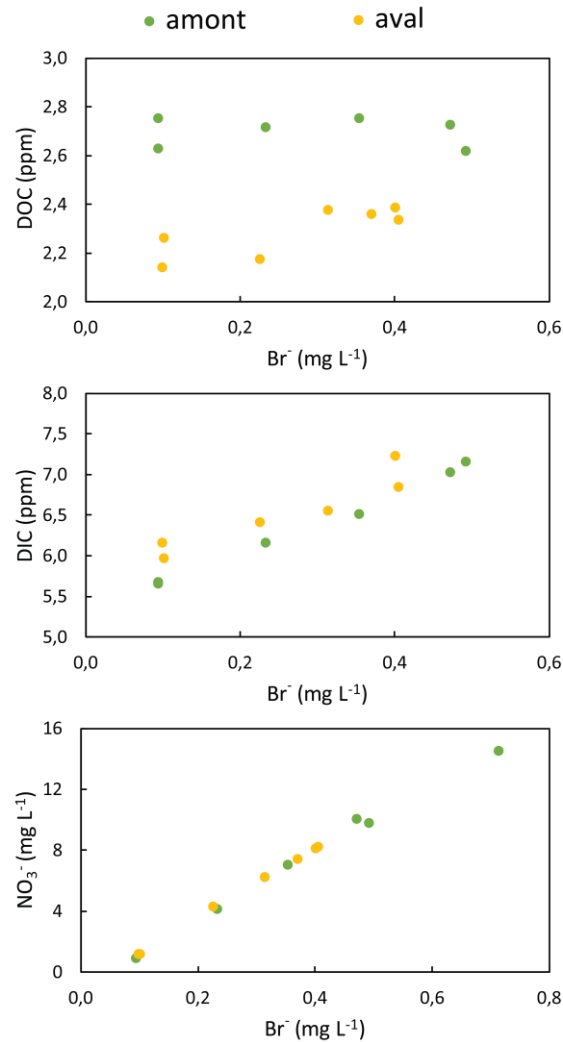


Figure 6. Concentrations en  $\text{NO}_3^-$ , DOC et DIC en fonction de la concentration en traceur conservatif  $\text{Br}^-$ , au cours de l'injection continue d'acétate de sodium et de nitrate de potassium.

## 4 Discussion

### 4.1 Intérêts et améliorations possibles de la méthode de traçage

La méthode proposée ici permet de tester l'activité biologique effective, *in situ*, se déroulant dans le ruisseau. L'originalité est de mesurer les produits gazeux des réactions biologiques, ce qui est une alternative à l'exploitation des courbes de restitution classiquement utilisée. Les mesures semi-continues par spectrométrie de masse (CF-MIMS) permettent de visualiser en temps réel la réponse du ruisseau aux injections, et d'adapter si nécessaire la stratégie d'injection et de mesure directement sur le terrain.  $\text{N}_2\text{O}$ , produit intermédiaire de la dénitrification, est un puissant gaz à effet de serre (IPCC 2013). Mesurer sa production par la



dénitrification à l'échelle du ruisseau permettrait de mieux caractériser l'impact de la dénitriication dans les petits bassins versants agricoles sur le réchauffement climatique global (Smith and Bohlke 2019). Il serait intéressant de mener des expériences similaires dans des ruisseaux présentant des zones hyporhéiques plus actives.

Les injections ponctuelles, bien que moins coûteuses que les injections continues, ne permettent pas de mesurer l'activité biologique se produisant dans les zones où le temps de résidence des solutés est long. Dans la forêt, la production de CO<sub>2</sub> en réponse à une injection d'acétate est visible lors de l'injection continue, mais pas lors des injections ponctuelles. La respiration oxygénique se produit donc, mais à une échelle de temps trop longue pour être mesurable par des injections ponctuelles. Une légère augmentation de N<sub>2</sub>O, signant potentiellement une faible activité dénitrifiante, est visible lors de l'injection continue de nitrates, alors qu'aucune variation de N<sub>2</sub>O n'est mesurée en réponse aux injections ponctuelles. Ces observations sont cohérentes avec les études montrant que l'activité biologique du ruisseau se produit principalement là où le transport de l'eau vers l'aval est ralenti (Alexander et al. 2009; Drummond et al. 2012). Elles soulignent l'importance de privilégier les injections continues. La durée des injections doit permettre le passage de l'eau par la zone hyporhéique. Dans un ruisseau au lit composé de graviers, sable et limons, Knapp et al. (2017) ont estimé que le temps de résidence moyen dans la zone hyporhéique était compris entre 45 et 246 minutes. Cela fournit un ordre de grandeur du temps minimal d'injection. Des injections de quelques heures doivent donc être suffisantes pour mesurer l'impact de la zone hyporhéique sur la composition chimique du ruisseau.

De manière plus technique, l'écueil principal de notre dispositif a été l'instabilité du taux d'injection pendant l'injection continue. Il est important d'utiliser une pompe capable de réguler son débit de sortie au fur et à mesure de la diminution du niveau d'eau, et donc de la pression hydrostatique, dans le bidon d'injection. Le deuxième écueil, rencontré uniquement lors des injections ponctuelles, est lié à l'injection de traceurs modifiant le pH du ruisseau (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). Cela a rendu les concentrations en CO<sub>2</sub> inexploitablees en termes d'activité biologiques, car contrôlées principalement par les réactions acido-basiques. Il faut donc veiller à ne pas utiliser de traceurs impactant l'acidité de l'eau, même s'il s'agit d'acides faibles comme NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

## **4.2 Faiblesse de la dénitrification effective dans le ruisseau**

Au cours des injections ponctuelles de nitrates, aucune production de N<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O n'est observée, dans aucun des deux ruisseaux. Au cours des 6 heures d'injection continue de nitrates

et d'acétate dans la forêt, aucune production de  $N_2$  n'est observée. Une légère augmentation de  $N_2O$  est observée. Si elle est significative, elle résulte d'une activité dénitrifiante faible.  $N_2$  étant le gaz majoritaire de l'atmosphère, il est possible que sa production par dénitrification soit masquée par l'équilibre chimique entre le ruisseau et l'atmosphère. En revanche, la concentration de  $N_2O$ , gaz rare dans l'atmosphère, devrait être sensible à la dénitrification. La nette augmentation de la concentration en  $CO_2$  pendant l'injection continue témoigne de la respiration oxygénique et valide la capacité de notre méthode à mesurer l'activité biologique en réponse aux injections. La faible variation de  $N_2O$  au cours de l'injection signe donc bien une faible activité de dénitrification. Dans la prairie, il est possible que les nitrates soient déjà en excès de façon naturelle, ce qui rendrait caduque le principe d'injection de nitrates. Mais dans la forêt, la concentration naturelle en nitrates est inférieure à  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , donc ce biais n'est pas envisageable.

Notre injection continue montre que le cours d'eau présente une activité de respiration oxygénique mesurable, mais une très faible activité de dénitrification.  $O_2$  étant un meilleur accepteur d'électrons que  $NO_3^-$ , en présence de  $O_2$  et de  $NO_3^-$ , la respiration oxygénique est plus favorable que la dénitrification (Knowles 1982). Les forts échanges de gaz avec l'atmosphère, qui assurent une réoxygénation permanente du ruisseau (Hall et al. 2016; Jahne and Haussecker 1998)(chapitre 2.1), expliquent donc la faiblesse de la dénitrification dans le ruisseau. Toutefois, l'injection a duré 6h, c'est-à-dire 1,5 à 8 fois le temps de résidence moyen dans la zone hyporhéique mesuré par Knapp et al. (2017). L'eau a donc eu le temps de circuler à travers la zone hyporhéique, zone théoriquement préservée du contact direct avec l'atmosphère (Krause et al. 2011). Notre expérience signe un faible impact des processus hyporhéiques sur la composition chimique du ruisseau. Cela peut être dû à une faible activité intrinsèque de dénitrification dans la zone hyporhéique. L'activité biologique se concentre dans la couche réactive benthique, c'est-à-dire la partie superficielle de la zone hyporhéique. L'épaisseur de la couche réactive benthique a été estimée à seulement 2 cm par Knapp et al. (2017). Or dans les lits des petits ruisseaux, les premiers centimètres de sédiments peuvent se révéler instables (Schippa and Pavan 2009). Une augmentation soudaine du débit entraînée par un fort événement pluvieux peut déplacer les sédiments de fond de ruisseau, particulièrement s'ils sont peu jointifs, comme les graviers. L'instabilité des sédiments impacte fortement l'activité biologique (Atkinson et al. 2008). Elle favorise le renouvellement de l'eau interstitielle et limite donc le développement de zones anoxiques propices à la dénitrification, bien que des micro-niches anoxiques semblent pouvoir se développer dans certains sédiments oxygénés (Briggs et al. 2015). Le faible impact des processus hyporhéiques sur la composition

chimique du ruisseau peut aussi être dû à des échanges peu intenses entre la zone hyporhéique et le cours d'eau. En Bretagne, les cours d'eau sont globalement en charge. Cela limite fortement les échanges entre le ruisseau et la zone hyporhéique (Boano et al. 2008; Caruso et al. 2016; Trauth et al. 2014).

### **4.3 Différence entre activité potentielle et activité effective**

L'activité potentielle de dénitrification dans les sédiments prélevés en différents points des deux ruisseaux étudiés a été mesurée par Lefebvre et al. (2006). Les incubations ont été réalisées en conditions optimales pour la dénitrification : anoxie, présence de glucose et nitrates dans des proportions optimales (Smith and Tiedje 1979), température de 20°C, agitation fréquente. L'activité enzymatique de dénitrification (DEA) potentielle a été mesurée par la technique d'inhibition à l'acétylène (Yoshinari and Knowles 1976). La gamme de DEA potentielle est comprise entre 80 et 550 ng N-N<sub>2</sub>/g sédiment sec/h (Figure 7). Nos expériences in situ montrent que cette activité potentielle ne se traduit pas par une dénitrification effective marquée. Les conditions réelles d'oxygénation, de température, de probabilité de rencontre substrat-bactéries ne permettent pas au potentiel de dénitrification de s'exprimer dans le ruisseau. De manière générale, cette comparaison montre qu'il n'est pas possible de prédire l'activité biologique effective du ruisseau à partir de mesure d'activité potentielle en laboratoire. L'activité potentielle mesurée en laboratoire donne la valeur maximale de l'activité effective, qui s'avère ici loin d'être atteinte. Dans une étude comparative entre des mésocosmes installés dans le ruisseau et en laboratoire, Turlan et al. (2007) ont montré que le taux de consommation des nitrates mesuré en ruisseau était nettement plus faible et plus variable que le taux mesuré en laboratoire. Pourtant, les expériences en laboratoire étaient réalisées dans un dispositif très similaire à celui du ruisseau, en conditions non optimales. En combinant une étude à l'échelle du ruisseau entier et au niveau de profils précis de la zone hyporhéique, Knapp et al. (2017) ont montré que le taux de dégradation du traceur résazurine mesuré dans le ruisseau était nettement inférieur au taux mesuré dans la zone hyporhéique. Ces études vont dans le sens de nos résultats et soulignent l'importance de mesurer les taux d'activité biologique à l'échelle où on les utilise.

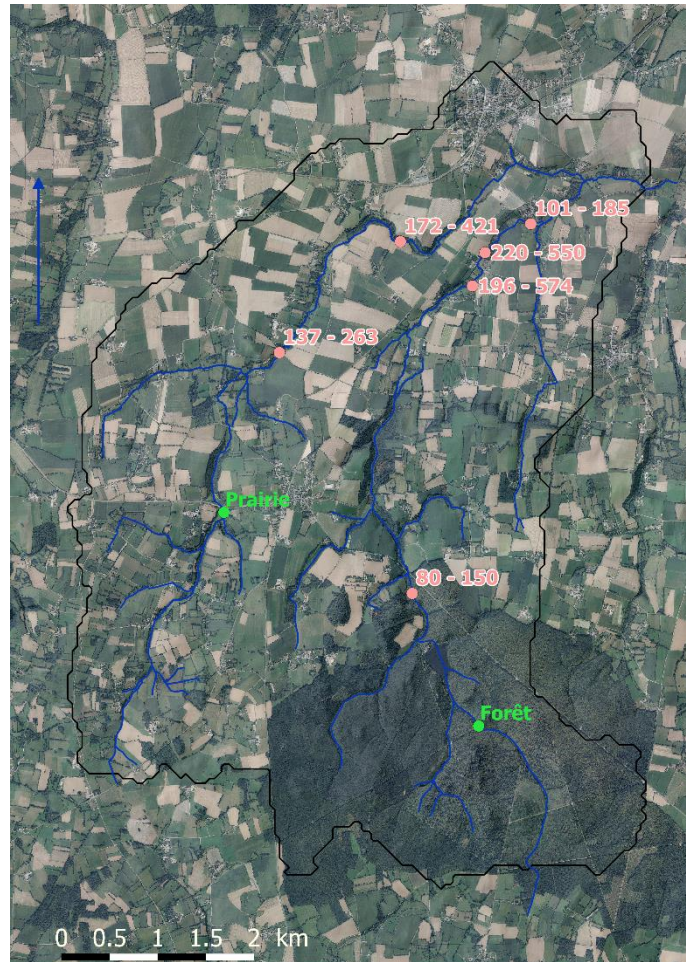


Figure 7. L'activité enzymatique de dénitrification potentielle (DEA, exprimée en  $\text{ng N-N}_2/\text{g sol sec/h}$ ) est variable au sein du bassin versant. En chaque point, l'activité potentielle a été mesurée au niveau de riffles (valeur d'activité minimale) et de pools (valeur d'activité maximale). Les valeurs sont issues de Lefebvre et al. (2006). Les sites dans lesquels les injections *in situ*, présentées ici, ont été réalisées, sont indiqués en vert.


## 5 Conclusion

Les injections de nutriments *in situ* couplées à des mesures semi-continues des produits de dénitrification révèlent une dénitrification globale très faible dans les ruisseaux étudiés et leur zone hyporhéique. La faible dénitrification s'explique probablement par l'instabilité des sédiments de fond de ruisseau, empêchant la formation et le maintien de zones anoxiques. Elle s'explique également par le faible temps de résidence de l'eau dans la zone hyporhéique. L'activité effective de dénitrification mesurée *in situ* est nettement plus faible que l'activité potentielle déterminée en conditions optimales en laboratoire. Le principal facteur limitant l'activité dénitrifiante dans les conditions réelles du ruisseau est probablement la teneur élevée

en O<sub>2</sub>, due au contact avec l'atmosphère. Cela souligne que l'activité potentielle ne peut pas être appliquée directement à l'échelle du ruisseau, et qu'il est capital de réaliser des mesures d'activité biologique *in situ*.

## Conclusions du chapitre 2

- L'hétérogénéité morphologique à petite échelle des ruisseaux de tête de bassin versant induit une forte variabilité spatiale des taux d'échange de gaz entre les ruisseaux et l'atmosphère. Le signal gazeux du ruisseau peut être modifié significativement en quelques mètres. Parce que les échanges de gaz sont contrôlés par la morphologie fine des ruisseaux, leur localisation et leur ampleur est difficile à prédire à l'échelle d'un bassin versant entier. L'exploitation quantitative des traceurs gazeux (Rn, CFC, SF<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, etc.) est donc délicate à l'échelle du bassin versant. Les traceurs non gazeux doivent être favorisés, tant pour quantifier les décharges d'eau souterraine que pour déterminer les temps de résidence ou de dénitrification.
- L'exploitation de traceurs gazeux reste possible le long d'un tronçon limité de ruisseau, à condition d'y mesurer le taux d'échange de gaz. Sur un tronçon donné, la quantification du taux d'échange de gaz peut être réalisée de façon relativement rapide et peu coûteuse à l'aide d'une injection ponctuelle d'un traceur volatile et d'un traceur conservatif, couplée à des mesures semi-continues.
- L'activité effective de dénitrification est très faible dans les ruisseaux étudiés et leur zone hyporhéique. Elle est donc peu susceptible de modifier la concentration en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> de l'aquifère. La concentration en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> du ruisseau est principalement contrôlée par les processus se déroulant dans l'aquifère et il semble raisonnable de l'utiliser pour calculer le taux de dénitrification dans l'aquifère.



**Chapitre 3.**  
**Exploitation de la signature chimique**  
**de l'aquifère en ruisseau**

# Caractérisation représentative des temps de transit et de la dénitrification dans les aquifères de proche subsurface à partir de données de surface

---

*Camille Vautier<sup>a</sup>, Christophe Petton<sup>b</sup>, Ronan Abhervé<sup>b</sup>, Gilles Pinay<sup>c</sup>,*

*Jean-Raynald de Dreuzy<sup>a,b</sup>*

<sup>a</sup> Univ Rennes, CNRS, Géosciences Rennes, UMR 6118, 35000 Rennes, France

<sup>b</sup> Univ Rennes, CNRS, OSUR (Observatoire des sciences de l'univers de Rennes), UMS  
3343, 35000 Rennes, France

<sup>c</sup> Institut National de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et  
l'Agriculture (Irstea), RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne, 69625 Villeurbanne, France

## **Mots clés**

Nitrates, temps de résidence, temps de transit, dénitrification, aquifère cristallin, ruisseau de tête de bassin versant, traceur



## Résumé

La prédiction des concentrations en nitrates dans les bassins versants nécessite la caractérisation des processus de transport et de dénitrification dans l'aquifère. Les temps de résidence et de dénitrification déterminés à partir de mesures en puits sont rarement représentatifs de l'ensemble de l'aquifère. Ici, nous extrayons la signature de l'aquifère du signal mesuré dans les ruisseaux en étiage. Le ruisseau étant l'exutoire de l'aquifère, il en contient un signal représentatif. Les mesures spatialement distribuées de silice et de nitrates, dans les ruisseaux d'un bassin versant agricole de 35 km<sup>2</sup> en socle cristallin, permettent de calculer les temps de transit et de dénitrification dans l'aquifère. Les temps déterminés à partir des mesures en ruisseau sont dans la gamme des temps déterminés en puits, ce qui atteste de la validité de la méthode. La répartition spatiale des temps de transit et de dénitrification fait apparaître des tendances. Les temps de transit longs semblent corrélés à des temps de dénitrification longs. Cela pourrait être lié à un contrôle commun des processus de transport et de dénitrification par la profondeur de la zone altérée.

## 1 Introduction

L'intensification de l'agriculture pendant la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle a engendré des rejets massifs d'azote dans l'environnement, à l'origine de la dégradation de la qualité de l'eau potable et de dégâts environnementaux, comme les proliférations d'algues vertes dans les zones côtières (Galloway et al. 2008; Kronvang et al. 2005; Menesguen and Salomon 1988). Suite à la prise de conscience des problèmes écosystémiques, sanitaires et économiques posés par l'excès d'azote dans l'eau, les dernières décennies ont connu une réduction des intrants azotés agricoles (Abbott et al. 2018b; Boers 1996; Kronvang et al. 2008; Kronvang et al. 2005; Steffen et al. 2015). Mais la diminution des concentrations en azote dans les cours d'eau est souvent plus lente que la diminution des apports en azote sur les champs, à cause du stockage temporaire de l'azote dans les différents compartiments du cycle hydrologique, et en particulier dans l'aquifère (Aquilina et al. 2012). Ce stockage est responsable de l'héritage en nitrates (Ehrhardt et al. 2019; Hrachowitz et al. 2015; Van Meter et al. 2017; Van Meter et al. 2016), forme principale de l'azote dans les eaux naturelles. L'héritage en nitrates dépend du temps de transit de l'eau, c'est-à-dire du temps passé par l'eau dans le compartiment souterrain avant d'arriver dans le ruisseau (Bolin and Rodhe 1973; McDonnell et al. 2010). Heureusement, le

stockage des nitrates dans l'aquifère n'est pas conservatif. Une partie des nitrates est dégradée par le processus naturel de dénitrification (Korom 1992). Prédire l'évolution des concentrations en nitrates dans les bassins versants nécessite donc de caractériser les temps de résidence et la dénitrification dans l'aquifère.

Les processus souterrains sont classiquement étudiés à partir de mesures en puits (Green et al. 2010; Guiheneuf et al. 2017; Kolbe et al. 2019). Mais la rareté des puits limite le nombre de points de mesures. Les temps de résidence et de dénitrification déterminés en puits tendent à être très hétérogènes à petite échelle spatiale (Kolbe et al. 2019; Kolbe et al. 2016). Ils dépendent fortement de la zone de capture du puits, qui peut varier significativement d'un puits à l'autre (Kolbe 2017). Le signal mesuré en puits est également impacté par les hétérogénéités de structures locales, comme les fractures interceptant le puits (Chatton et al. 2017; Guiheneuf et al. 2017). Ainsi, il est difficile d'extraire un signal représentatif de l'aquifère à partir de mesures en puits et de déterminer les facteurs de contrôle globaux des temps de résidence et de la dénitrification (Solomon et al. 2015). Parce qu'il est l'exutoire de l'aquifère, le ruisseau intègre au contraire l'ensemble des processus s'étant produits dans la partie amont de l'aquifère. En étiage, la quasi-totalité de l'eau du ruisseau provient de l'aquifère (Marçais 2018). A l'exutoire de l'aquifère, la résultante de la distribution des temps de résidence est la distribution des temps de transit (Bolin and Rodhe 1973; McDonnell et al. 2010). Quelques études ont montré que le temps de transit moyen pouvait être déduit de mesures en ruisseau (Gleeson et al. 2018; Sanford et al. 2015; Solomon et al. 2015). Ces études se basent sur des traceurs d'âge gazeux (CFC et SF<sub>6</sub>), et nécessitent soit la mesure du taux d'échange de gaz (Gleeson et al. 2018; Solomon et al. 2015), soit l'exploitation de la variabilité temporelle du signal (Sanford et al. 2015). Elles sont donc restreintes à un unique tronçon de ruisseau ou à un nombre très limité de points, ne permettant pas de faire ressortir des tendances spatiales.

Ici, nous réalisons des mesures spatialement distribuées dans les ruisseaux d'un bassin versant agricole de 35 km<sup>2</sup> pour déterminer les temps de transit et les temps de dénitrification dans l'aquifère. Nous échantillons 60 points répartis sur l'ensemble du bassin versant, dans des ruisseaux d'ordre 1 à 3 (au sens de Strahler). Les mesures sont réalisées en étiage. Nous utilisons les débits, les concentrations en silice (SiO<sub>2</sub>) et les concentrations en nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) pour calculer les temps de transit et les temps caractéristiques de dénitrification. Nous testons la cohérence des paramètres obtenus en les comparant aux paramètres déduits de mesures en puits dans le même bassin versant par des études précédentes (Kolbe et al. 2019; Kolbe et al. 2016). Nous analysons la distribution spatiale des temps de transit et des temps de dénitrification et proposons des hypothèses de corrélation.

## 2 Matériel et méthode

### 2.1 Echantillonnage spatial

L'étude a été effectuée dans le bassin versant de Pleine-Fougères, petit bassin agricole de 35 km<sup>2</sup> situé en Bretagne. Le bassin versant fait partie de la Zone Atelier Armorique (Thomas et al. 2019) au sein du réseau d'observation LTSER. L'agriculture est intensive dans la majorité du bassin versant, ce qui est à l'origine de forts intrants azotés typiques de la Bretagne (Barbe et al. 2019; Kolbe et al. 2019; Poisvert et al. 2016), excepté dans la zone Sud-Est où s'étend la forêt domaniale de Villecartier, à l'amont du bassin versant. Du Sud au Nord, la lithologie est contrastée, ce qui est à l'origine d'une discontinuité dans la topographie en milieu de bassin : le pluton granitique au Sud du bassin est à 100 m d'altitude, alors que les schistes de la partie nord sont à 20 m d'altitude. Entre les deux, au niveau de la zone de contact avec le pluton, des cornéennes forment un talus d'environ 10 % d'inclinaison. La zone saturée de l'aquifère est composée d'une zone altérée d'épaisseur variable (de 0 à 40 m, avec une moyenne de 9 m) et d'une zone fracturée sous-jacente, moins conductive mais plus épaisse (47 m en moyenne) (Kolbe et al. 2016; Mougin et al. 2008). Le bassin versant est parcouru par trois cours d'eau principaux : deux ruisseaux de 2<sup>ème</sup> ordre et un long tronçon de 1<sup>er</sup> ordre (selon la classification de Strahler), appelés, d'Est en Ouest, Le Ronan (ruisseau A), Le Petit Hermitage (ruisseau B) et Le Chênélais (ruisseau C). Le débit à l'exutoire a été mesuré à 47 L s<sup>-1</sup> en septembre 2017 (étiage). Les cours d'eau sont globalement en charge et l'épaisseur de la zone hyporhéique est très restreinte, ce qui entraîne un faible impact des processus hyporhéiques sur la composition chimique des ruisseaux (chapitre 2 de la thèse, partie 2).

Soixante points répartis dans l'ensemble du bassin versant, le long des trois ruisseaux principaux et de leurs affluents, ont été échantillonnés en septembre 2017 (Figure 111). L'échantillonnage s'est déroulé en période d'étiage, après un été très sec. Toutefois, la campagne de prélèvement s'est répartie sur trois semaines, au cours desquelles quelques épisodes pluvieux mineurs se sont produits. Une campagne de vérification a été effectuée en septembre 2019, également en période d'étiage, après une semaine sans aucune pluie. Le nombre restreint de points d'échantillonnage et de paramètres mesurés a permis à cette seconde campagne d'être réalisée en une seule journée, excluant tout biais de variabilité temporelle entre les points de mesure.

Les résultats obtenus à partir des mesures en ruisseau ont été comparés à des données obtenues précédemment dans 16 puits (de 28 à 98 m de profondeur) répartis sur l'ensemble du

bassin versant (Kolbe et al. 2019; Kolbe et al. 2016) (Figure 1). Ces données fournissent le temps de résidence de l'eau dans les puits, dérivé de la concentration en CFC-12, et les temps de consommation d'O<sub>2</sub> et de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans l'aquifère, déduits des concentrations en O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et N<sub>2</sub> et d'un modèle tridimensionnel de circulation souterraine. Les activités de radon ont également été mesurées dans les 16 puits du bassin versant.

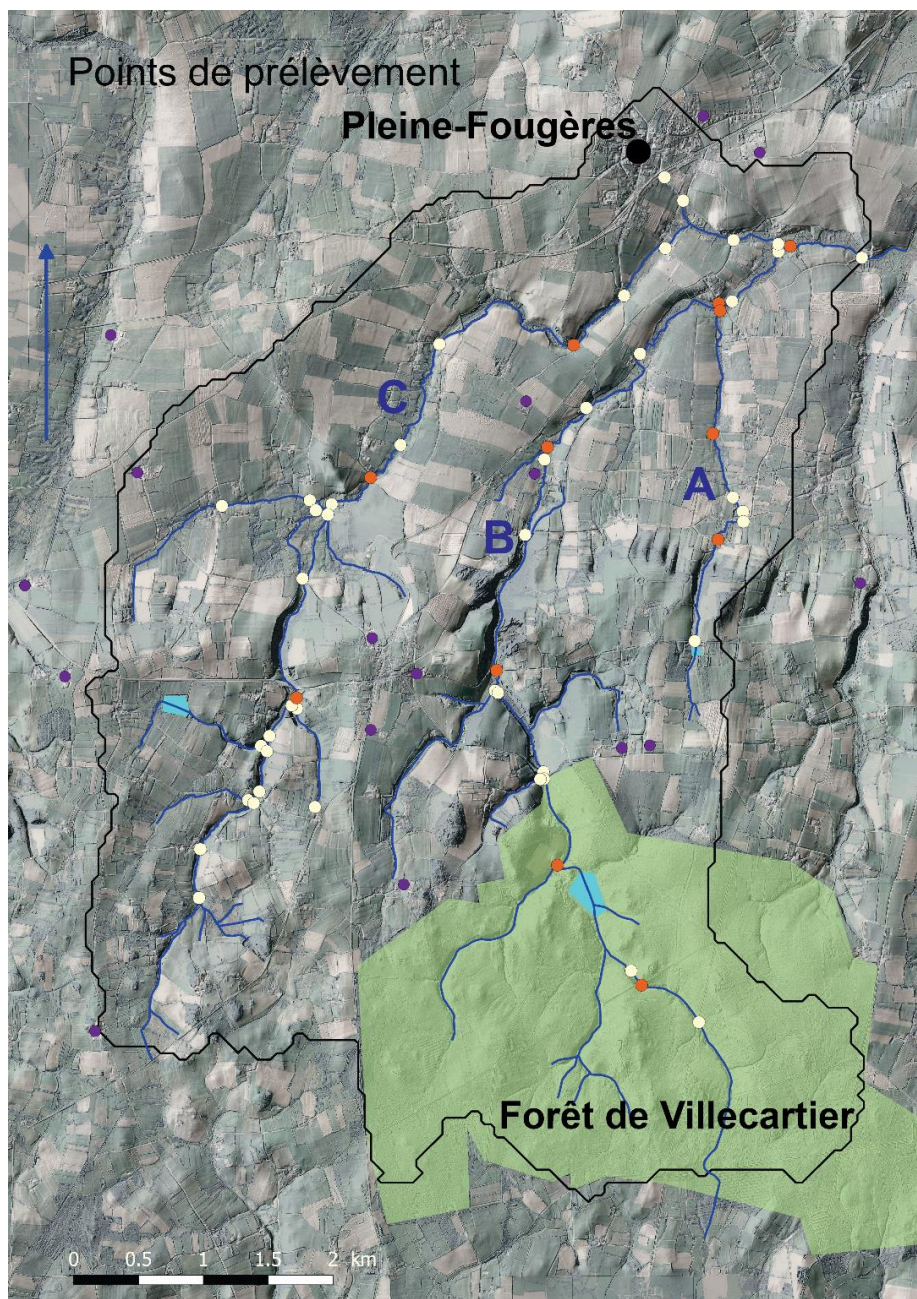


Figure 1. Localisation des points de ruisseau des points prélevés en 2017 et en 2019 (orange), de points prélevés uniquement en 2017 (beige), et des puits (violet), au sein du bassin versant de Pleine-Fougères. La forêt de Villecartier, en amont du bassin versant, est indiquée en vert. Les trois étangs principaux sont indiqués en bleu.

## 2.2 Mesures chimiques

En septembre 2017, les concentrations en anions (dont  $\text{NO}_3^-$ ), la concentration en silice ( $\text{SiO}_2$ ), les rapports isotopiques des nitrates ( $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  et  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ) et l'activité de radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) ont été mesurés en chaque point. L'activité de radon, gaz radioactif produit dans les roches par la chaîne de désintégration de l'uranium, est classiquement utilisée pour quantifier les décharges d'eau souterraines (Cook 2013; Cook et al. 2003; Gilfedder et al. 2019). En septembre 2019, seules les concentrations en anions et en silice ont été mesurées.

Les échantillons destinés à l'analyse des anions, de la silice et des isotopes des nitrates ont été filtrés à  $0,2\ \mu\text{m}$  immédiatement après le prélèvement, puis stockés temporairement dans des glaciaires. Les échantillons destinés aux analyses isotopiques ont été congelés dans les 24 h suivant le prélèvement, alors que les échantillons destinés aux mesures d'anions et de silice ont été conservés à  $4^\circ\text{C}$  jusqu'à l'analyse. Les analyses isotopiques ont été réalisées par spectrométrie de masse à ratio isotopique (ThermoScientific Delta V Plus) au Stable Isotope Facility de l'UC Davis, États-Unis. Les concentrations en anions ont été mesurées par chromatographie ionique (ThermoScientific DIONEX DX 120) au laboratoire Géosciences Rennes, France. La concentration en silice a été mesurée par colorimétrie avec un analyseur séquentiel (Seal Analytical AQ2+) au Pôle Analytique de l'UMR SAS à l'Agrocampus Ouest, France.

Les échantillons destinés à l'analyse du radon ont été prélevés dans des flacons en verre de 250 mL entièrement immergés dans le ruisseau, de manière à éviter tout contact avec l'air. L'activité de radon a été mesurée par l'instrument Rad 7 développé par l'entreprise DURRIDGE, qui détecte les particules  $\alpha$  émises lors de la désintégration radioactive de  $^{218}\text{Po}$ , élément fils de  $^{222}\text{Rn}$  (Rad 7 Manual). La phase gazeuse est extraite de l'échantillon par bullage, puis amenée vers la chambre de mesure.  $^{222}\text{Rn}$  se désintègre en  $^{218}\text{Po}$ , chargé positivement. Un champ électrique conduit l'ion  $^{218}\text{Po}$  vers le détecteur.  $^{218}\text{Po}$  décroît très rapidement en  $^{214}\text{Pb}$ , en émettant une particule  $\alpha$ . Le détecteur est capable de discriminer en énergie les particules émises par  $^{218}\text{Po}$  de celles émises par les autres radionucléides de la chaîne. Chaque échantillon a été soumis à un bullage de 5 minutes, suivi d'un intervalle de 5 minutes sans mesure laissant le temps à  $^{222}\text{Rn}$  de se désintégrer en  $^{218}\text{Po}$ , puis de trois cycles de mesures de 5 minutes chacun. Entre deux échantillons, une purge en circuit ouvert de 30 minutes minimum a été effectuée, de manière à éliminer l'air chargé en radon et à faire diminuer l'humidité relative de la chambre de mesure. Si au bout de 30 minutes, l'humidité relative était toujours supérieure à 5%, la purge était prolongée jusqu'à ce que cette condition soit respectée. Les mesures de radon ont été

effectuées dans les 24 h suivant le prélèvement, et corrigées de la désintégration radioactive s'étant produite entre le prélèvement et la mesure.

## 2.3 Débits

Le débit a été estimé en chaque point du bassin versant à l'aide d'un modèle explicite d'aquifère à surface libre basé sur l'hypothèse de Dupuit-Forchheimer, prenant en entrée la topographie et les chroniques de précipitations (Troch et al. 2003). Le processus de modélisation implique la décomposition des bassins versants en versants, puis la recombinaison des flux au niveau du réseau hydrographique. Le modèle a été développé par Quentin Courtois spécifiquement pour les aquifères de socle cristallins bretons (Courtois 2019; Marçais et al. 2017). Les débits modélisés ont été calibrés avec les débits mesurés en 24 points du bassin versant.

Les mesures de débit ont été réalisées par traçage au sel en septembre 2017, en même temps que l'échantillonnage chimique. Une masse précise de sel de mer NaCl a été dissoute dans 10 à 20 L d'eau du ruisseau, puis la solution a été injectée dans le ruisseau. La masse de sel nécessaire, comprise entre 100 et 400 g, a été déterminée en fonction de la vitesse, de la largeur et de la profondeur du cours d'eau. La courbe de restitution de sel a été obtenue par mesure semi-continue de la conductivité en un point aval, situé entre 50 et 100 m du point d'injection. La conductivité a été mesurée avec une sonde Hatch, puis convertie en concentration de sel grâce à une calibration réalisée au laboratoire avec le sel utilisé pour les traçages. Le débit  $Q$  a ensuite été calculé par la formule suivante :

$$Q = \frac{m_{injectée}}{\int C_{NaCl}(t) dt} \quad (1)$$

où  $m_{injectée}$  est la masse de sel injectée et  $C_{NaCl}$  est la concentration en sel mesurée au cours du temps. Cette formule est basée sur l'hypothèse que l'éventuel gain ou perte de masse de NaCl entre le point d'injection et le point de mesure sont négligeables par rapport à la masse injectée.

## 2.4 Distributions des temps de transit

La distribution des temps de transit de la partie du bassin versant située en amont de chaque point de mesure a été déterminée, en utilisant la silice comme traceur d'âge. Au cours de son trajet dans l'aquifère cristallin, l'eau souterraine dissout les silicates des roches qu'elle traverse et se charge ainsi progressivement en silice (Burns et al. 2003; Kenoyer and Bowser 1992; Maher 2010; Marçais et al. 2018; Morgenstern et al. 2010; Peters et al. 2013). La relation entre la concentration en silice et le temps de transit moyen de l'eau dans l'aquifère a été

déterminée par Marcais et al. (2018) à l'aide d'une calibration avec les âges déterminés par les CFCs (Ayraud et al. 2008; Kolbe et al. 2016). La calibration, effectuée sur des valeurs de silice et de CFCs mesurées dans 16 puits du bassin versant de Pleine-Fougères, fournit la relation suivante (Marcais et al. 2018):

$$\tau_{transit} = C_{Si}^0 + \alpha C_{Si} \quad (2)$$

avec :  $C_{Si}^0 = 4 \text{ mg L}^{-1}$  et  $\alpha = 0,2 \text{ a}^{-1}$

où  $\tau_{transit}$  est le temps de transit moyen en années,  $C_{Si}$  est la concentration mesurée en silice ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{Si}^0$  est la concentration initiale en silice dans l'eau pénétrant la zone saturée de l'aquifère, et  $\alpha$  est le taux de dissolution de la silice dans l'aquifère. La relation est valable pour des concentrations en silice supérieures à  $C_{Si}^0$ , soit  $4 \text{ mg L}^{-1}$ . Cette relation a été calibrée spécifiquement sur le site étudié, néanmoins le taux de dissolution varie peu entre les différents aquifères de Bretagne (Marcais et al. 2018). L'utilisation de la silice comme traceur d'âge n'est donc pas un obstacle à la généralisation de la méthode à d'autres bassins versants. Un biais potentiel à l'exploitation des mesures de silice dans les eaux de surface est l'éventuelle consommation de silice par des micro-organismes à tests siliceux comme les diatomées (Delvaux et al. 2013; Pfister et al. 2017). Cette consommation se produit principalement dans les larges rivières, les lacs et les étangs, où la silice réside suffisamment longtemps pour avoir le temps d'être incorporée par les diatomées (Hughes et al. 2013). Elle est moins susceptible de se produire dans les petits ruisseaux où l'eau séjourne peu de temps (Hughes et al. 2013; Marcais et al. 2018). A l'échelle du bassin versant étudié, la présence d'un étang abaisse potentiellement la concentration en silice dans tout le réseau hydrographique situé en aval. Pour s'affranchir de ce biais, l'âge des points situés en aval des étangs (Figure 1) a été calculé à partir de concentrations en silice corrigées :

$$C_{Si}^{corrigée} = \frac{C_{Si} Q - C_{Si}^{étang} Q_{étang}}{Q - Q_{étang}} \quad (3)$$

où  $C_{Si}^{corrigée}$  est la concentration en silice corrigée de la dilution par l'eau du lac,  $C_{Si}$  est la concentration en silice mesurée au point considéré,  $C_{Si}^{étang}$  est la concentration en silice à l'exutoire de l'étang,  $Q$  est le débit du ruisseau au point considéré,  $Q_{étang}$  est le débit à l'exutoire de l'étang.

Les mesures ayant été effectuées en étiage, l'eau du ruisseau peut être considérée comme étant intégralement issue du compartiment souterrain. En effet, en fin d'été, les cours d'eau bretons sont constitués à près de 100 % d'eau souterraine (Marcais 2018) et sont donc de simples exutoires de l'aquifère. La distribution des temps de transit à l'exutoire d'un

aquifère libre, homogène, soumis à une recharge uniforme, suit une loi de décroissance exponentielle, quelles que soient la taille de l'aquifère et la forme du réseau hydrographique (Haitjema 1995). Plus généralement, seuls des cas particuliers de recharge non uniforme permettent de s'éloigner significativement d'une distribution exponentielle à l'exutoire d'un aquifère libre (Leray et al. 2019; Luther and Haitjema 1998). Les ruisseaux en étiage étant les exutoires des aquifères, nous avons considéré que les temps de transit dans les ruisseaux au moment de l'échantillonnage suivaient des distributions exponentielles. Ainsi la distribution des temps de transit dans le ruisseau,  $p$ , est donnée par :

$$p(\tau) = \frac{1}{\tau_{transit}} e^{-\frac{\tau}{\tau_{transit}}} \quad (4)$$

où  $\tau_{transit}$  est le temps de transit moyen.

## 2.5 Temps de dénitrification apparent

La concentration en nitrates à l'exutoire de l'aquifère à un temps  $t$ ,  $C_{NO_3}(t)$ , résulte de la convolution de la chronique d'intrants en nitrates dans la zone saturée,  $C_{NO_3}^0$ , de la distribution de temps de transit de l'eau,  $p$ , et de la dénitrification,  $r_{NO_3}$  (Małoszewski and Zuber 1982):

$$C_{NO_3}(t) = \int_0^{\infty} C_{NO_3}^0(t - \tau) p(\tau) r_{NO_3}(\tau) d\tau \quad (5)$$

Au premier ordre, la dénitrification peut être simplifiée par une décroissance exponentielle, uniforme du toit de la nappe à l'exutoire de l'aquifère:

$$r_{NO_3}(\tau) = e^{-\frac{\tau}{\tau_{NO_3}}} \quad (6)$$

où  $\tau_{NO_3}$  est le temps de dénitrification apparent. En réalité, la dégradation des nitrates n'est pas uniforme au sein de la zone saturée (Green et al. 2016; Kolbe et al. 2019; Korom 1992; Postma et al. 1991).  $O_2$  étant un oxydant plus puissant que  $NO_3^-$ , la dénitrification ne commence que lorsque la teneur en  $O_2$  est suffisamment faible, ce qui induit nécessairement un délai entre l'entrée dans la zone saturée et le début de la dénitrification (Korom 1992). Le temps de dénitrification apparent déterminé ici,  $\tau_{NO_3}$ , englobe le délai de dénitrification. Il fournit une information synthétique sur la vitesse de dénitrification intégrée sur l'ensemble de la zone saturée, mais ne donne pas la vitesse effective du processus de dénitrification.

En considérant que les temps de transit suivent une distribution exponentielle (équation 4) et en approximant la dénitrification par une décroissance exponentielle (équation 6), l'équation 5 devient :



$$C_{NO_3}(t) = \int_0^{\infty} C_{NO_3}^0(t - \tau) \frac{1}{\tau_{transit}} \exp\left(-\tau\left(\frac{1}{\tau_{transit}} + \frac{1}{\tau_{NO_3}}\right)\right) d\tau \quad (7)$$

En 2017 :

$$C_{NO_3}(2017) = \int_0^{\infty} C_{NO_3}^0(2017 - \tau) \frac{1}{\tau_{transit}} \exp\left(-\tau\left(\frac{1}{\tau_{transit}} + \frac{1}{\tau_{NO_3}}\right)\right) d\tau \quad (8)$$

où  $\tau_{transit}$  est le temps de transit moyen, et  $\tau_{NO_3}$  est le temps apparent de dénitrification.

Le temps de transit moyen,  $\tau_{transit}$ , est dérivé de la concentration en silice (section 2.4). La chronique d'intrants,  $C_{NO_3}^0$ , a été reconstruite pour le bassin versant de Pleine-Fougères par Kolbe et al. (2019) à partir des temps de résidence et des concentrations en  $NO_3^-$  et en  $N_2$  dans les puits (chapitre 1 de la thèse). Des données d'occupation du sol au cours des dernières décennies ont montré que la rotation fréquente des cultures au sein du bassin versant (Barbe et al. 2019) permettait de considérer une chronique d'intrants en nitrates spatialement uniforme (Kolbe et al. 2019), sauf dans la forêt domaniale de Villegardier située à l'amont du ruisseau B, au Sud-Est du bassin. N'ayant été soumise à aucun intrant agricole, la forêt présente des concentrations en nitrates très faibles, ce qui induit un effet de dilution des concentrations en nitrates dans le ruisseau B (Figure 1). Cet effet de dilution a été corrigé de la même manière que pour la silice (section 2.4) :

$$C_{NO_3}^{corrigée} = \frac{C_{NO_3} Q - C_{NO_3}^{forêt} Q_{forêt}}{Q - Q_{forêt}} \quad (9)$$

où  $C_{NO_3}^{corrigée}$  est la concentration en nitrates corrigée de la dilution par l'eau provenant de la forêt,  $C_{NO_3}$  est la concentration en nitrates mesurée au point considéré,  $C_{NO_3}^{forêt}$  est la concentration en nitrates dans le ruisseau à la sortie de la forêt,  $Q$  est le débit du ruisseau au point considéré,  $Q_{forêt}$  est le débit du ruisseau à la sortie de la forêt.

La concentration en nitrates à l'exutoire de l'aquifère en 2017,  $C_{NO_3}(2017)$ , correspond à la concentration mesurée dans le ruisseau à l'étiage, en septembre 2017. La seule inconnue de l'équation 8 est donc le temps de dénitrification apparent,  $\tau_{NO_3}$ . Il a été déterminé par résolution numérique de l'équation 8. Une gamme de  $\tau_{NO_3}$  allant de 0 à 150 ans a été testée. Le temps de dénitrification apparent fournit une information synthétique sur la dénitrification dans la partie de l'aquifère située en amont de chaque point de mesure. Cette information est filtrée de l'occupation des sols (prise en compte dans la chronique d'intrants  $C_{NO_3}^0$  et dans la concentration en nitrates corrigée  $C_{NO_3}^{corrigée}$ ) et des temps de transit (prise en compte dans la distribution  $p$ , dérivée de la concentration en silice corrigée  $C_{Si}^{corrigée}$ ). Contrairement aux

concentrations brutes en nitrates, le temps de dénitrification apparent est donc directement comparable entre les différents points du bassin versant et pourrait potentiellement être comparé à des temps de dénitrification apparents d'autres bassins versants.

## **3 Résultats**

### **3.1 Distribution spatiale des concentrations en radon, silice et nitrates**

Les activités de radon ainsi que les concentrations en silice et nitrates montrent une forte hétérogénéité spatiale dans les cours d'eau du bassin versant (Figure 2).

L'hétérogénéité des activités de radon signe une variabilité spatiale des apports d'eau souterraine mais aussi des pertes de gaz du ruisseau vers l'atmosphère (Duvert et al. 2018)(chapitre 2 de la thèse). L'intensité des échanges de gaz entre les ruisseaux et l'atmosphère est confirmée par des activités de radon dans les ruisseaux bien inférieures aux activités mesurées dans les puits (deux à trois ordres de grandeur en-dessous). La faiblesse des activités de radon et la variabilité spatiale des taux d'échange de gaz entre les ruisseaux et l'atmosphère rend l'exploitation quantitative des mesures de radon peu fiable. Le bilan de masse permettant de calculer le volume d'eau souterraine se déchargeant entre deux points du ruisseau à l'aide du radon fait intervenir les activités amont et aval, l'activité de l'eau souterraine, ainsi que le taux de dégazage du radon vers l'atmosphère (Cook et al. 2003; Frei and Gilfedder 2015; Gilfedder et al. 2015). Dans le bassin versant étudié, la différence absolue entre les activités de radon mesurées en deux points successifs le long d'un cours d'eau est généralement faible (Figure 2 A). En conséquence, le volume d'eau souterraine déterminé par bilan de masse serait très sensible au taux de dégazage, paramètre difficile à estimer à l'échelle du bassin versant (chapitre 2 de la thèse). Ainsi, les mesures de radon réalisées ne permettent pas de réaliser une cartographie quantitative des arrivées d'eau souterraine à l'échelle du bassin versant. En revanche, elles permettent d'identifier des zones de décharge préférentielle, typiquement à proximité des têtes de ruisseaux dans la zone amont du bassin versant, au Sud (Figure 2 A). Une zone de décharge est également identifiable au Nord-Ouest du bassin, près de la ville de Pleine-Fougères. Le long du ruisseau A, le radon indique une localisation préférentielle des arrivées d'eau souterraine juste après la rupture de pente.

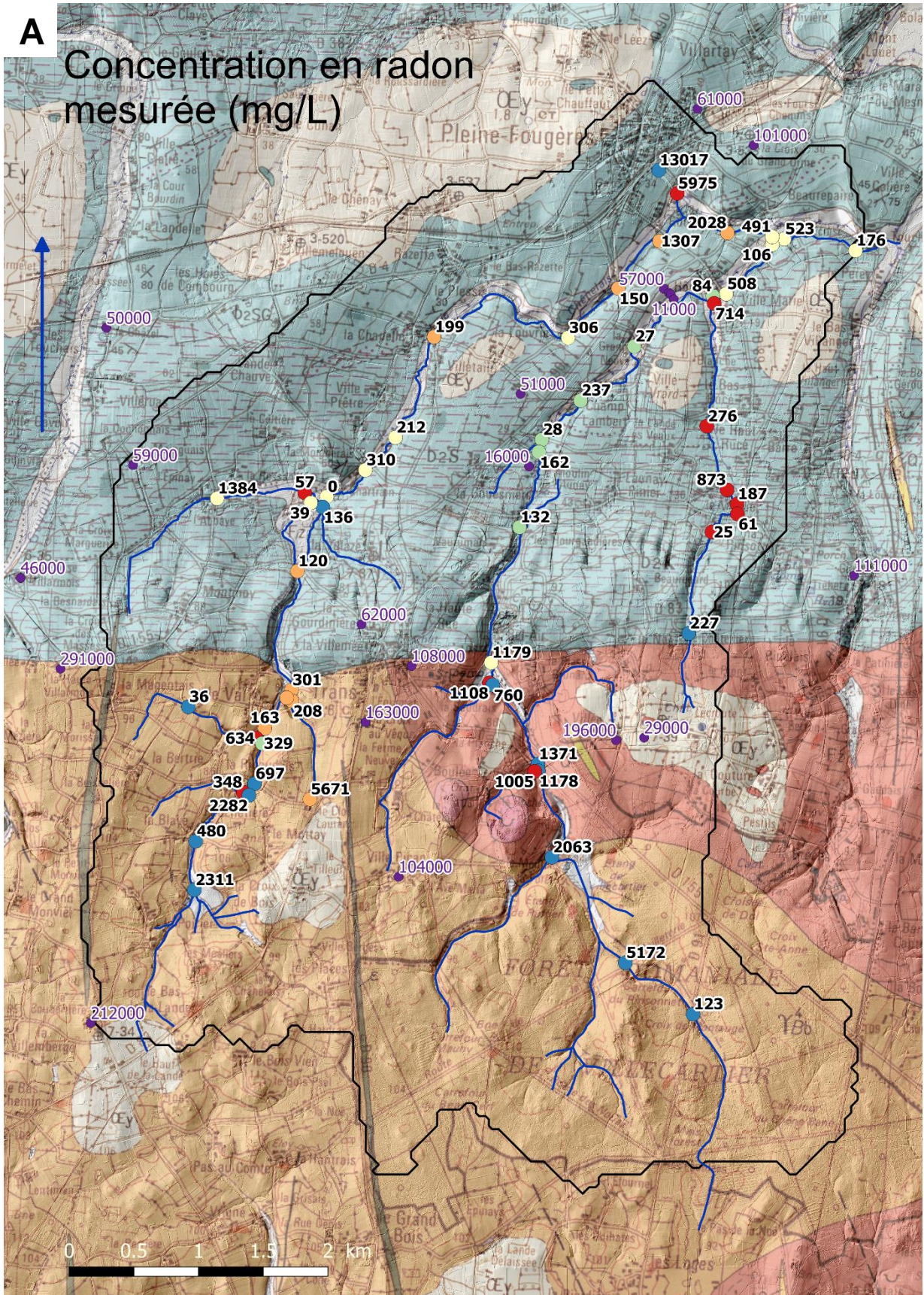
La variabilité des concentrations en silice et en nitrates diminue d'amont en aval le long de chaque ruisseau (Figure 2 B et C). Toutefois, même si les concentrations se stabilisent après

la rupture de pente, chacun des trois ruisseaux garde une signature différente. Après la rupture de pente, le ruisseau A présente de fortes concentrations en nitrates (de 37 à 50 mg L<sup>-1</sup>) et de fortes concentrations en silice (de 9,8 à 11,9 mg L<sup>-1</sup>). Le ruisseau B présente au contraire de faibles concentrations en nitrates (de 15 à 17 mg L<sup>-1</sup>) et de faibles concentrations en silice (de 7,1 à 7,8 mg L<sup>-1</sup>). Le ruisseau C présente des concentrations intermédiaires, aussi bien en nitrates (de 19 à 27 mg L<sup>-1</sup>, excepté un point) qu'en silice (de 9 à 10,6 mg L<sup>-1</sup>, excepté un point). L'échelle d'homogénéisation est donc supérieure à l'échelle du bassin versant étudié, d'une superficie de 35 km<sup>2</sup>.

La variabilité des concentrations en silice à l'amont du bassin versant s'explique en partie par la présence d'étangs artificiels à proximité des têtes de ruisseaux, propices au développement des diatomées consommatrices de silice (Figure 2 B). Les concentrations en nitrates proches de 0 mg L<sup>-1</sup> au Sud-Est du bassin versant, à l'amont du ruisseau B, s'expliquent par la présence de la forêt domaniale de Villecarter, exempte d'intrants azotés agricoles (Figure 2 C). La faiblesse des concentrations à l'amont du ruisseau C, au Sud-Ouest du bassin versant, s'explique probablement aussi par des intrants moins forts dans cette zone, plus bocagée que le reste du bassin. L'hypothèse d'homogénéité spatiale des intrants en nitrates n'est pas entièrement valable dans la zone amont du bassin versant.

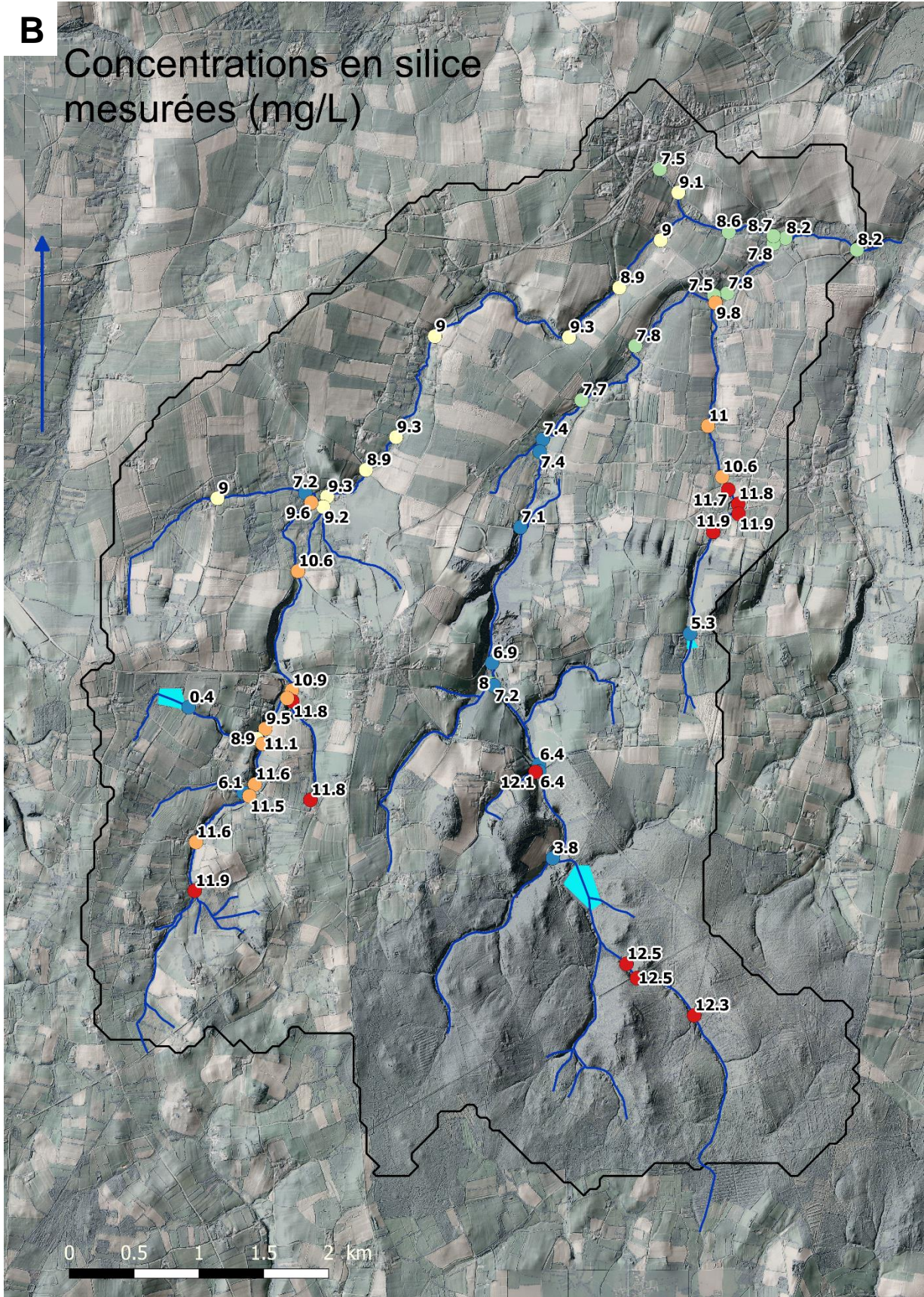
A

# Concentration en radon mesurée (mg/L)



**B**

### Concentrations en silice mesurées (mg/L)



C

### Concentrations en nitrates mesurées (mg/L)

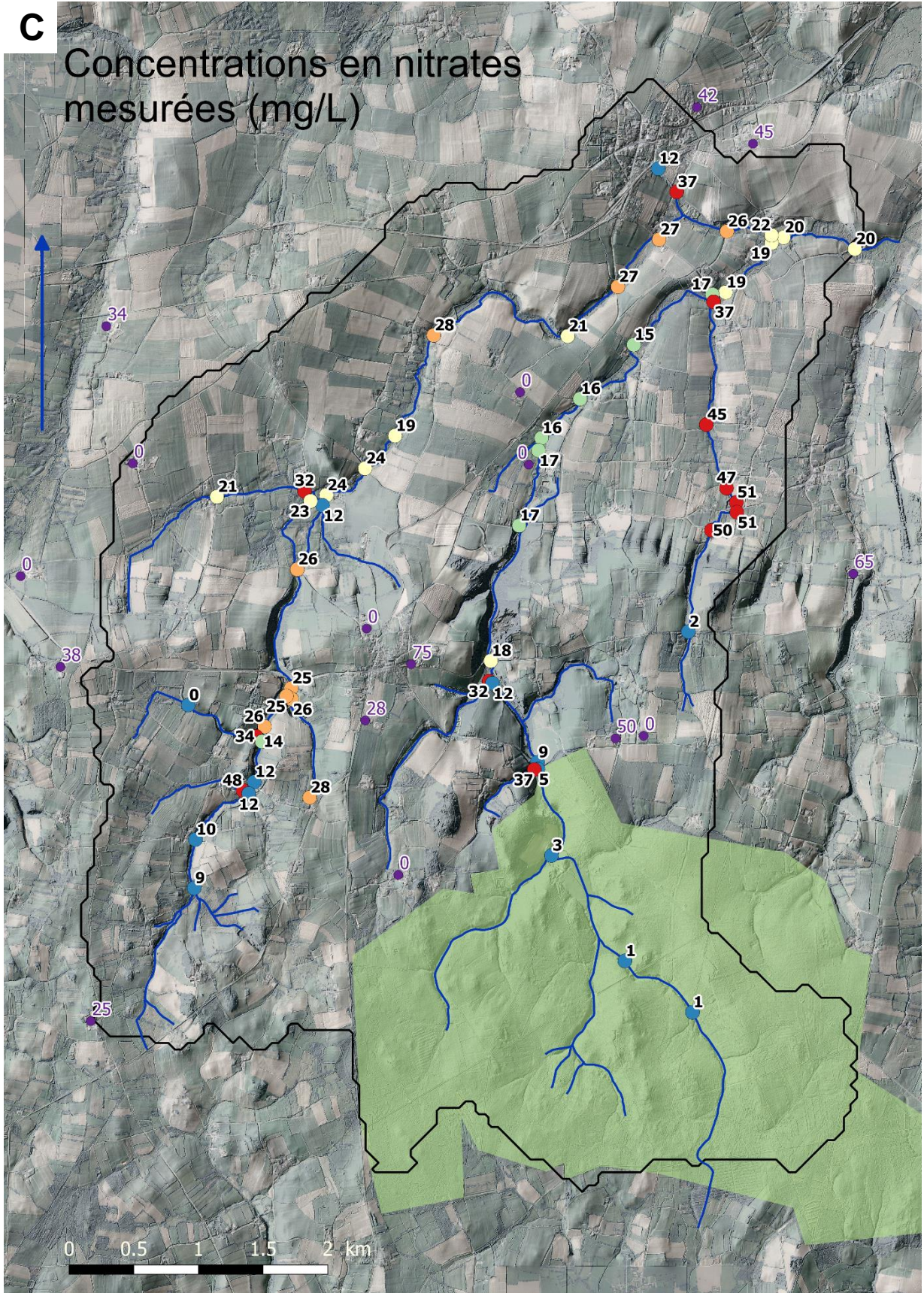


Figure 2. Les concentrations mesurées en radon (A), silice (B) et nitrates (C) sont hétérogènes au sein du bassin versant. Les mesures effectuées en puits sont indiquées en violet. La forêt de Villecartier est indiquée en vert, les étangs principaux sont indiqués en bleu.

### 3.2 Corrélations isotopiques et élémentaires

Les rapports isotopiques de l'azote ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ) et de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ ) se trouvent dans la gamme typique des engrais organiques (Kendal et al. 2007; Pauwels et al. 2000). Ils sont corrélés selon une pente 1:2 caractéristique de la dénitrification (Figure 3) (Aravena and Robertson 1998; Böttcher et al. 1990; Cey et al. 1999; Kendal et al. 2007; Mengis et al. 1999; Panno et al. 2006). La grande quantité de points de mesure et le coefficient de corrélation égal à 0,78 valident la robustesse de la tendance. Les trois points déviants de cette tendance sont ceux qui présentent les plus faibles concentrations en nitrates du bassin versant (inférieure à 2 mg L<sup>-1</sup>). Deux d'entre eux se situent dans la forêt de Villecartier, le troisième à la tête du ruisseau A. De façon cohérente, les deux points situés à l'exutoire présentent des rapports isotopiques intermédiaires par rapport aux autres ruisseaux.

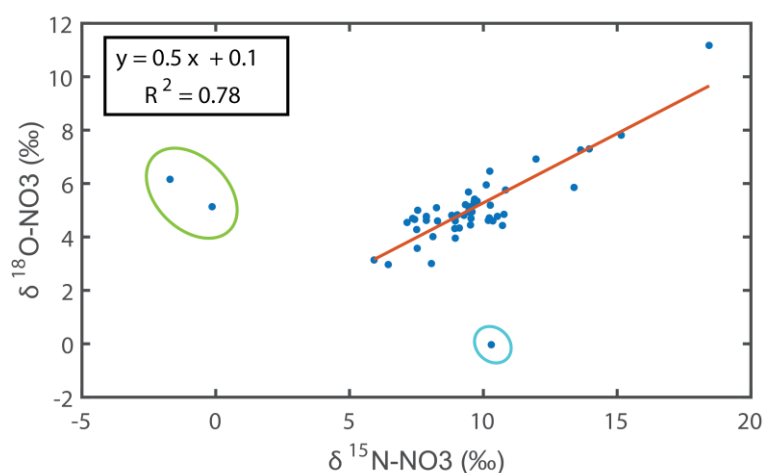


Figure 3. La corrélation entre le  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  et  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  dans les échantillons prélevés en ruisseau signe la présence de dénitrification. Les points s'éloignant de la tendance sont situés en amont, dans la forêt de Villecartier (points entourés en vert) ou à l'exutoire d'un étang (point entouré en bleu).

Dans la partie amont du bassin versant, la variabilité des concentrations en silice et nitrates est forte et aucune corrélation n'est facilement discernable (Figure 4). Dans la partie aval, en revanche, les concentrations en nitrates tendent à augmenter avec les concentrations en silice (Figure 4). Comme quelques épisodes pluvieux mineurs se sont produits au cours de la session de mesures, on pourrait éventuellement envisager que cette corrélation résulte d'une

dilution par de l'eau de pluie. Toutefois, le ruissellement a classiquement tendance à faire évoluer les concentrations en silice et en nitrates de façon opposée : il fait chuter les concentrations en silice, mais fait augmenter les concentrations en nitrates en raison du lessivage des sols (Abbott et al. 2018b). En outre, les concentrations en nitrates et silice sont cohérentes avec la localisation des points : les pôles correspondant aux trois ruisseaux sont clairement identifiables, indiquant une dominance du contrôle spatial sur les concentrations (Figure 4). Enfin, la corrélation silice-nitrates est retrouvée de manière très marquée dans les données de septembre 2019. Cette campagne de vérification s'étant déroulée en une seule journée, par temps parfaitement stable et sec, elle élimine l'hypothèse d'un biais de variabilité temporelle entre les points. Trouver les concentrations en nitrates les plus élevées là où les concentrations en silice sont les plus fortes, donc a priori là où l'eau est la plus vieille, peut sembler paradoxal. En effet, si la dénitrification était homogène dans l'ensemble du bassin versant, on s'attendrait à avoir une dégradation plus poussée dans les zones où l'eau est la plus vieille, donc des concentrations en nitrates moindres. Pour appréhender les processus en jeu et leur hétérogénéité potentielle, il est nécessaire de filtrer les concentrations en nitrates des temps de transit et de la chronique d'intrants, en calculant les temps de dénitrification apparents dans l'aquifère.

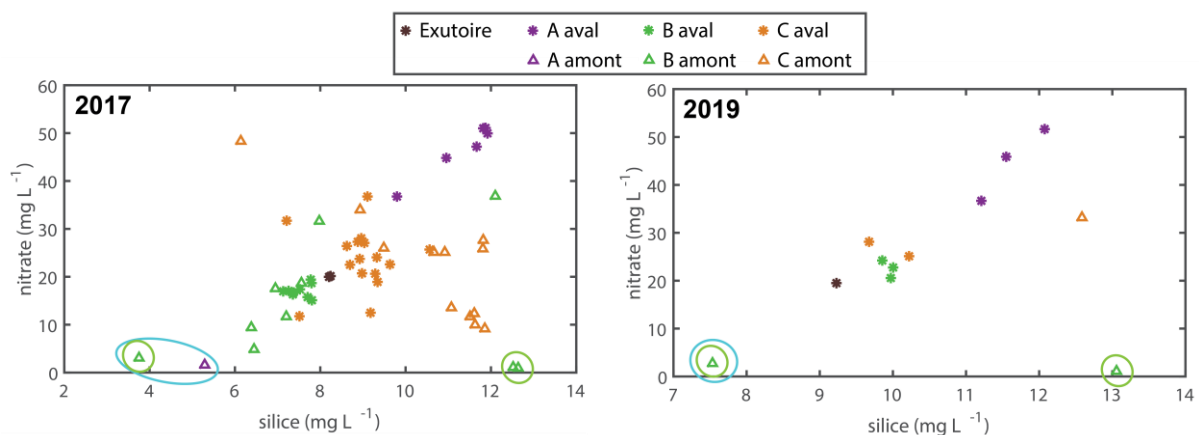


Figure 4. Dans la partie aval du bassin versant, les concentrations en silice et en nitrates sont positivement corrélées. La corrélation est valable en septembre 2017 (gauche) comme en septembre 2019 (droite). On considère comme aval tout point situé sur le schiste (voir la carte géologique en Figure 2). Les points entourés en vert sont situés dans la forêt de Villecartier. Les points entourés en bleu sont situés à l'exutoire d'un étang.



### 3.3 Age de l'eau souterraine et temps de dénitrification

Les temps moyens de transit de l'eau dans le compartiment souterrain,  $\tau_{transit}$ , calculés à partir des concentrations en silice corrigées, sont présentés en Figure 5 A. Les âges déterminés à partir des mesures de silice en ruisseau sont dans la même gamme de valeurs que les âges déterminés à partir des mesures de CFCs en puits. En dehors des exutoires des étangs, les âges moyens mesurés dans les ruisseaux sont compris entre 27 et 76 ans, avec seulement 5 points d'âge supérieur à 60 ans, en amont du ruisseau C. Les âges mesurés dans les 16 puits sont compris entre 27 et 58 ans. Cette correspondance illustre la cohérence des méthodes et valide le fait que le ruisseau donne accès à l'âge de l'eau souterraine. L'âge moyen mesuré dans le ruisseau n'est pas significativement rajeuni par des eaux superficielles. Les âges moyens sont variables à petite échelle spatiale en tête de bassin versant et s'homogénéisent vers l'aval le long de chaque ruisseau. La signature de la partie aval de chaque ruisseau, déjà identifiable avec les concentrations brutes en silice (Figure 2 B), se retrouve dans les âges corrigés (Figure 5 A). Le ruisseau A présente les âges les plus anciens, allant de 45 à 56 ans après la rupture de pente. Le ruisseau B présente les âges les plus jeunes, de 38 à 42 ans. Le ruisseau C présente des âges intermédiaires, légèrement supérieurs au ruisseau B, autour de 45 ans.

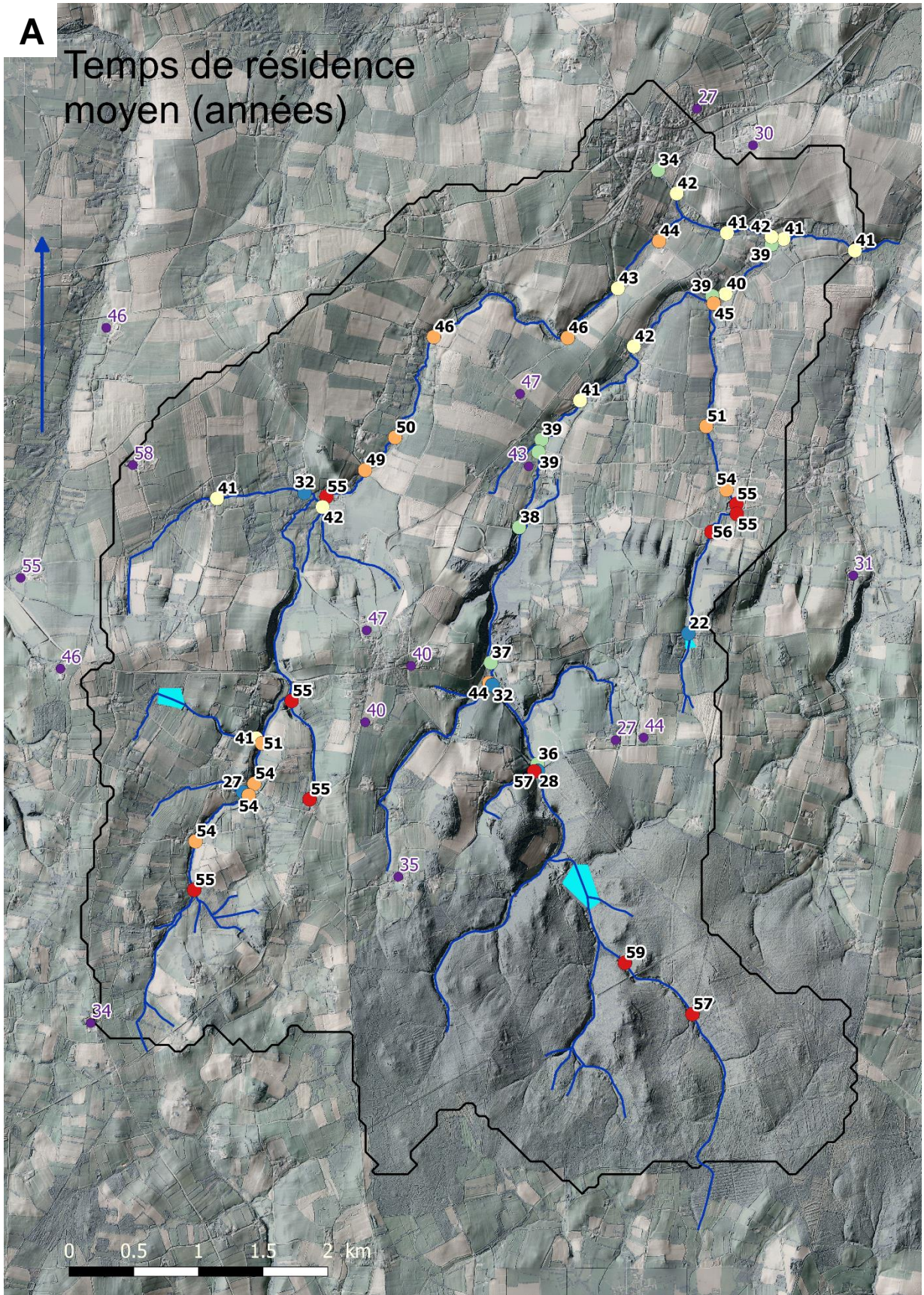
Les temps de dénitrification apparents,  $\tau_{NO_3}$ , sont présentés en Figure 5 B. Fortement variables en tête de bassin versant, ils ont également tendance à se stabiliser vers l'aval de chaque ruisseau. Dans la forêt, les temps de dénitrification ne sont pas corrects car la chronique d'intrants en nitrates,  $C_{NO_3}^0$ , n'est pas valable. Lors de la résolution de l'équation 8, le fait de considérer des intrants nettement supérieurs aux intrants réels impose une dénitrification artificiellement rapide, d'où les temps de dénitrification apparents de seulement 1 an. Ceci souligne l'intérêt de corriger les concentrations en nitrates à l'aval de la forêt de l'effet de dilution par les eaux de la forêt. Dans le ruisseau A, juste après la rupture de pente, les temps de dénitrification dépassent 150 ans, borne supérieure de la gamme testée lors de la résolution numérique de l'équation 8. Ceci est probablement dû à une quasi-absence de dénitrification, mais pourrait aussi s'expliquer en partie par une sous-estimation des intrants en nitrates dans cette zone. En effet, si les intrants considérés dans l'équation 8 sont inférieurs aux intrants réels, la dénitrification paraît moins efficace qu'elle ne l'est en réalité. De manière cohérente avec le chapitre 1 de la thèse, la caractérisation correcte de la masse totale de nitrates entrée dans l'aquifère est capitale pour la détermination des temps de dénitrification.

Les temps de dénitrification apparents dérivés des mesures dans les ruisseaux ne sont pas comparables aux temps de dégradation des nitrates obtenus par Kolbe et al. (2019) dans les puits. Dans le modèle de Kolbe et al. (2019), la dénitrification ne commence que lorsque la concentration d'O<sub>2</sub> passe sous le seuil de 2 mg L<sup>-1</sup>. Le temps de dénitrification apparent déterminé dans la présente étude considère au contraire que la dénitrification commence dès l'entrée dans la zone saturée, et englobe donc le temps de dégradation de O<sub>2</sub>. Le temps de dégradation de O<sub>2</sub> obtenu par Kolbe et al. (2019) est en général nettement plus élevé que le temps de dégradation des nitrates (Figure 5 B). Le processus limitant est donc la dégradation de O<sub>2</sub>. Une fois que O<sub>2</sub> a été consommé, la dégradation des nitrates se produit rapidement. Le temps apparent de dégradation des nitrates est donc principalement déterminé par le temps de dégradation de O<sub>2</sub>. Ceci s'explique par une stratification générale de la réactivité biologique dans l'aquifère, liée à une répartition hétérogène des donneurs d'électrons (Green et al. 2016; Kolbe et al. 2019; Postma et al. 1991). De façon logique, les temps de dénitrification apparents déterminés ici se trouvent dans la gamme de valeurs des temps de dégradation de O<sub>2</sub> fournis par Kolbe et al. (2019).

La corrélation identifiable entre les concentrations en silice et les concentrations en nitrates (section 0) est retrouvée entre les temps de transit et de les temps de dénitrification. Dans les parties aval des ruisseaux, les temps de dénitrification apparents semblent globalement plus élevés là où les temps de transit sont plus élevés. Après la rupture de pente, le ruisseau A présente les âges et les temps de dénitrification apparents les plus élevés. Le ruisseau B présente les âges et temps de dénitrification les plus faibles. Le ruisseau C présente des gammes d'âges et de temps de dénitrification intermédiaires.

A

# Temps de résidence moyen (années)



**B**

# Temps de dénitrification apparent (années)

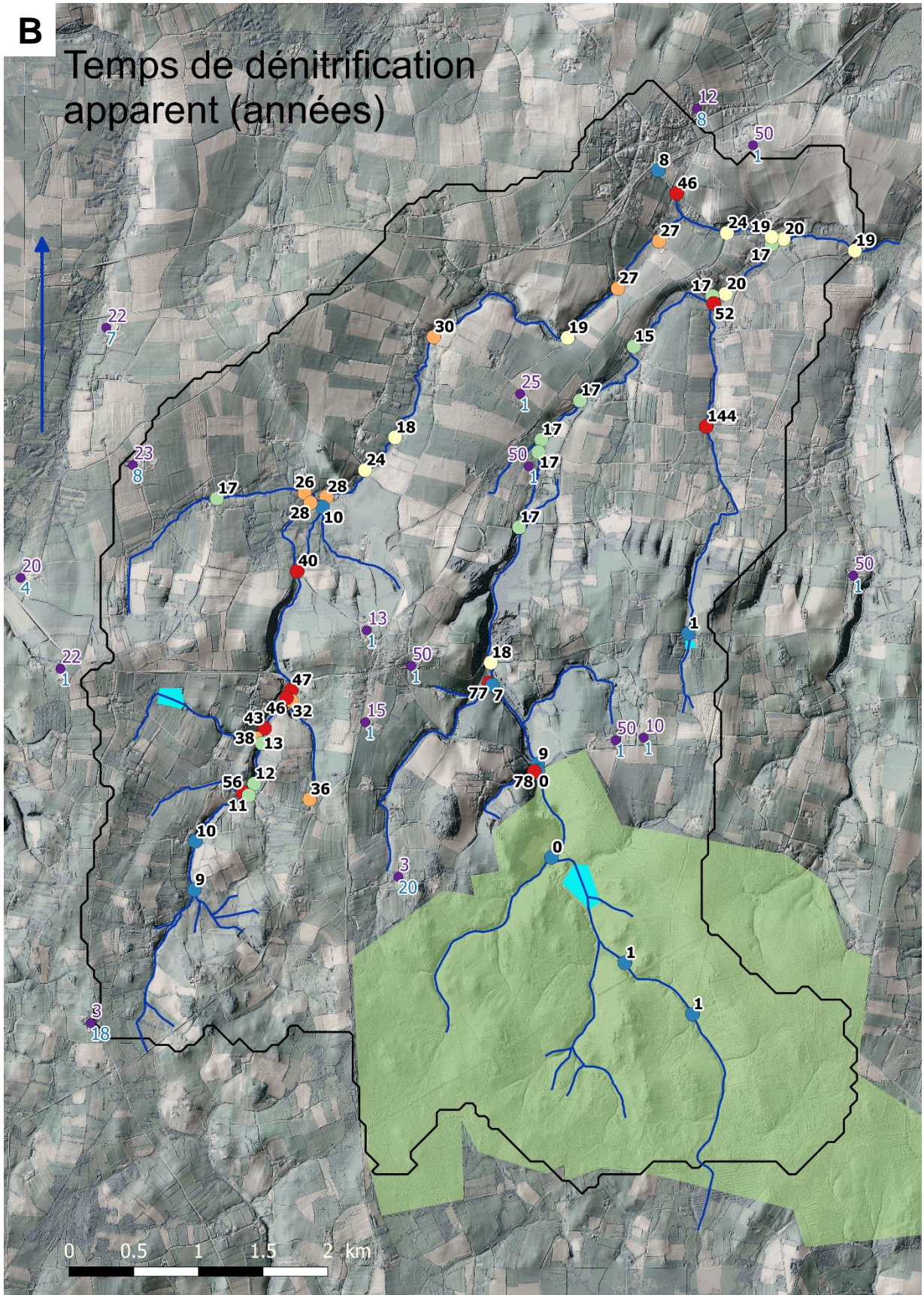


Figure 5. (A) Les temps de transit moyens déterminés en ruisseau avec la silice sont dans la gamme de valeurs des âges déterminés en puits avec les CFC (violet). (B) Les temps de dénitrification apparents déterminés en ruisseau sont nettement supérieurs au temps de dégradation des nitrates déterminés en puits (bleu), mais cohérents avec les temps de dégradation de O<sub>2</sub> déterminés en puits (violet). Les temps de dénitrification apparents déterminés en ruisseaux sont globalement corrélés dans la partie aval du bassin versant.

## **4 Discussion**

### **4.1 Le signal mesuré dans le ruisseau est représentatif de l'aquifère**

La cohérence entre les valeurs obtenues en puits et en ruisseau, tant au niveau des âges que des temps caractéristiques de dénitrification, valide la méthode d'échantillonnage de l'aquifère dans le ruisseau en étiage.

Les âges moyens dérivés des mesures de silice dans les ruisseaux sont dans la même gamme que les âges dérivés des mesures de CFCs dans les puits (Figure 5 A). L'eau des ruisseaux en étiage n'est donc pas rajeunie par du ruissellement ou des circulations de proche subsurface. Ainsi, l'hypothèse d'une distribution exponentielle, typique de l'exutoire des aquifères (Haitjema 1995; Leray et al. 2019; Luther and Haitjema 1998), semble raisonnable.

Le temps de dénitrification apparent déterminé ici considère que la dénitrification commence dès l'entrée dans la zone saturée. En réalité, la dénitrification ne commence qu'après la dégradation de O<sub>2</sub>, et le temps de dégradation apparent des nitrates est principalement gouverné par le temps de dégradation de O<sub>2</sub> (Green et al. 2016; Kolbe et al. 2016)(chapitre 1 de la thèse). De manière logique, les temps de dénitrification apparents dérivés des mesures dans les ruisseaux sont dans la gamme des temps de dégradation de O<sub>2</sub> dérivés de mesures en puits (Figure 5 B).

### **4.2 L'échantillonnage en ruisseau réduit le nombre de traceurs disponibles, mais aussi le nombre de traceurs nécessaires**

Le ruisseau présente l'inconvénient de modifier la signature gazeuse de l'aquifère à cause des échanges qu'il réalise avec l'atmosphère. L'intensité des échanges de gaz entre le ruisseau et l'atmosphère peut varier de plusieurs ordres de grandeur à très petite échelle spatiale, ce qui rend sa quantification difficile (chapitre 2 de la thèse, partie 1.1). Ainsi, la forte

hétérogénéité des décharges d'eau souterraine dans le ruisseau et des échanges de gaz avec l'atmosphère empêche l'exploitation quantitative des mesures de radon à l'échelle du bassin versant. La caractérisation précise des arrivées d'eau souterraine reste possible à l'échelle d'un tronçon, mais exige une caractérisation précise de sa morphologie (Abhervé ; Gleeson et al. 2018). Pour localiser et quantifier les arrivées d'eau souterraine, des traceurs non gazeux, comme la température, peuvent être utilisés (Gaona et al. 2019; Hare et al. 2015). Mais là encore, le déploiement à grande échelle est peu envisageable dans les bassins versants de tête, principalement à cause du coup de l'instrumentalisation en fibre optique. Notre étude valide qu'en période d'étiage, l'eau du ruisseau peut être considérée comme étant intégralement de l'eau souterraine, puisque son âge moyen est similaire à celui trouvé dans l'aquifère et son temps de dénitrification apparent cohérent avec les temps et la structuration de la réactivité biologique de l'aquifère. Les arrivées d'eau souterraines sont donc données par le débit de base. Cet indicateur offre une moins grande précision que le radon (Gleeson et al. 2018), mais est utilisable à grande échelle. Le débit de base n'est pas biaisé par les processus de surface. Il peut être dérivé de modèles prenant en entrée la topographie et les chroniques de précipitations, calibrés avec des débits mesurés en quelques points (Courtois 2019).

De la même manière que pour le radon, l'utilisation de traceurs d'âge gazeux, comme les CFCs ou le SF<sub>6</sub> (Ayraud et al. 2008; Molenat et al. 2013), semble délicate. La plupart des études utilisant ces traceurs en ruisseau se placent dans la zone hyporhéique sous-jacente (Gilmore et al. 2016), exploitent la variabilité temporelle du signal en gaz dissous en un nombre nécessairement réduit de points (Sanford et al. 2015), ou se limitent à quelques points précisément caractérisés (Gleeson et al. 2018). Effectuer une cartographie des temps de transit dans un bassin versant de tête à partir de mesures de traceurs gazeux paraît difficilement envisageable. Échantillonner l'aquifère dans le ruisseau réduit donc le nombre de traceurs utilisables et impose de favoriser les traceurs non gazeux, comme la silice. Cependant, le fait d'échantillonner à l'exutoire de l'aquifère réduit la variabilité du signal et permet de s'affranchir d'un certain nombre de traceurs. L'écart-type des temps de transit en ruisseau est contraint par le fait que les temps de transit suivent une distribution exponentielle à l'exutoire de l'aquifère (Haitjema 1995; Leray et al. 2019; Luther and Haitjema 1998). Ainsi, dans un ruisseau en étiage, un seul traceur d'âge est nécessaire pour caractériser l'ensemble de la distribution des temps de transit. Cette intégration du signal ne se produit pas dans les puits, où les distributions d'âge sont très variables en fonction de la position et de la profondeur du puits (Kolbe et al. 2016)(chapitre 1 de la thèse), imposant la mesure de plusieurs traceurs d'âge indépendants (Marcais et al. 2015)(chapitre 1 de la thèse).

Dans les puits, la concentration en O<sub>2</sub> fournit une indication sur le temps de dégradation d'O<sub>2</sub>. L'excès de N<sub>2</sub> permet de calculer la quantité de nitrates ayant subis la dénitrification, et donc de remonter au temps de dénitrification (Aeschbach-Hertig et al. 1999). L'exploitation de ces traceurs gazeux de l'activité biologique semble délicate en ruisseau. Néanmoins, en connaissant la chronique d'intrants en nitrates, le temps de dénitrification apparent peut être déduit des âges et des concentrations en nitrates (section 2.5). Bien que l'hétérogénéité spatiale des intrants impacte les concentrations mesurées en ruisseau, les parties aval des ruisseaux intègrent une zone suffisamment large pour que les intrants moyens aient des chances de s'approcher de la chronique déterminée pour l'ensemble du bassin (section 3.1). Cet effet d'intégration, nettement supérieur dans les ruisseaux que dans les puits, permet l'utilisation de chroniques d'intrants déterminées à l'échelle du bassin. La chronique d'intrants utilisée ici a été déduite d'un modèle calibré sur des mesures en puits (Kolbe et al. 2019), mais elle pourrait aussi être dérivée de statistiques sur l'utilisation des sols (Oenema et al. 2003; Parris 1998; Poisvert et al. 2016; Salo and Turtola 2006).

### **4.3 L'échelle d'homogénéisation est supérieure au bassin versant étudié**

La variabilité spatiale des âges et des temps de dénitrification est forte en amont du bassin versant, mais décroît en allant vers l'aval de chaque ruisseau (Figure 5). La partie aval des ruisseaux fournit une information intégrée des processus se déroulant dans l'ensemble de l'aquifère en amont, d'où une signature plus stable spatialement que dans les puits, qui fournissent une information locale. Cependant, les trois ruisseaux principaux conservent une signature propre, même dans leur partie aval. L'échelle d'homogénéisation des processus de transport et de dégradation des nitrates dans cet aquifère est donc supérieure à l'échelle de notre bassin versant de 35 km<sup>2</sup>. Calculer de la même manière les temps de transit et de dénitrification à l'exutoire de bassins versants voisins de taille similaire, et éventuellement supérieure, permettrait de déterminer l'existence ou non d'une échelle d'homogénéisation dans les bassins versants bretons. Il serait intéressant de lier l'échelle d'homogénéisation des processus hydrogéochimiques à l'échelle de variabilité des structures géologiques et géomorphologiques. Cela fournirait des indications sur les facteurs de contrôle des processus hydrogéochimiques à l'échelle régionale. Cependant, pour chercher des corrélations entre les paramètres et ainsi remonter à des lois et processus généraux, l'échelle spatiale de notre étude semble adéquate. Elle est assez large pour que des tendances se dessinent dans la zone aval du bassin versant

(tendances qui ne se dessinent pas entre les mesures en puits), mais elle reste inférieure à l'échelle d'homogénéisation, offrant ainsi une diversité de temps de transit et de temps de dénitrification qui permette d'établir des corrélations.

#### **4.4 Les temps de transit longs sont corrélés à des temps de dénitrification longs**

A l'aval du bassin versant, les plus fortes concentrations en nitrates se retrouvent dans les ruisseaux ayant les plus fortes concentrations en silice (section 3.2). La concentration en silice augmentant avec le temps de transit de l'eau dans l'aquifère (Burns et al. 2003; Kenoyer and Bowser 1992; Maher 2010; Marcais et al. 2018; Morgenstern et al. 2010; Peters et al. 2013), cela signifie que l'eau plus vieille est plus riche en nitrates. A première vue, cette tendance semble paradoxale. Si la vitesse de dénitrification était homogène dans tout le bassin versant, la dénitrification serait plus poussée dans les eaux les plus anciennes, et on s'attendrait à y mesurer les concentrations en nitrates les plus faibles. Le calcul des temps de dénitrification apparents, corrigés de l'effet de l'utilisation des sols et des temps de transit, révèle l'hétérogénéité spatiale de la dénitrification (section 3.3). Des temps de dénitrification apparents plus élevés sont retrouvés là où les temps de transit sont les plus élevés.

Cette corrélation pourrait s'expliquer par l'organisation spatiale du stock d'eau et de la réactivité biologique dans la zone saturée de l'aquifère. Lorsque la zone saturée est pauvre en carbone organique, ce qui est le cas dans l'aquifère étudié (Kolbe et al. 2019), les électrons permettant la réduction de  $O_2$  et  $NO_3^-$  sont fournis par des minéraux réduits comme la pyrite (Postma et al. 1991). Dans plusieurs aquifères, il a été montré que les donneurs d'électrons minéraux ne sont disponibles qu'à partir d'une certaine profondeur (Green et al. 2016; Kolbe et al. 2019; Postma et al. 1991). En conséquence, la dégradation d' $O_2$  et de  $NO_3^-$  ne commence qu'à la profondeur où les donneurs d'électrons sont disponibles (Kolbe et al. 2019). Kolbe et al. (2019) ont montré que la profondeur où commence la dégradation biologique est corrélée à la profondeur de la zone altérée. Ceci s'explique par le fait que dans la zone altérée, les minéraux réduits ont déjà été altérés. Les données du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) indiquent une forte variabilité de la profondeur de la zone altérée dans le bassin versant de Pleine-Fougères (de 0 à 40 m) (Kolbe et al. 2016; Mougin et al. 2008), qui est potentiellement responsable de la variabilité des temps de dénitrification apparents. La profondeur de la zone altérée impacte également le temps de transit de l'eau dans l'aquifère. Le volume disponible étant nettement supérieur dans la zone altérée que dans la zone fracturée



(Kolbe et al. 2016), une plus grande profondeur de la zone altérée implique un plus grand volume total de l'aquifère. Or le temps de transit moyen de l'eau dans l'aquifère,  $\tau_{transit}$ , est directement proportionnel au volume  $V$  de l'aquifère ( $\tau_{transit} = V/(SR)$ , avec  $S$  la surface et la  $R$  recharge) (Haitjema 1995). Ainsi, plus la zone altérée est profonde, plus le temps de transit de l'eau dans l'aquifère est grand. La profondeur de la zone altérée pourrait donc contrôler à la fois le temps de transit et le temps de dénitrification et être à l'origine de la corrélation entre ces deux paramètres. Une zone altérée plus épaisse entraînerait à la fois des temps de transit plus longs et des temps de dénitrification plus longs. Cette hypothèse est à vérifier de deux manières. D'une part, il faudrait tester la généralité de la corrélation entre les temps de transit et les temps de dénitrification apparents en s'intéressant à d'autres aquifères cristallins de socle fracturé. Cette comparaison entre âges et temps de dénitrification ne peut pas se faire dans les puits, car la profondeur du puits impacte la distance parcourue par l'eau souterraine et donc l'âge de l'eau. L'âge déterminé en puits n'est donc pas uniquement fonction du volume total de l'aquifère. L'avantage de l'échantillonnage en ruisseau est de fournir un signal intégré sur toute la profondeur de l'aquifère. D'autre part, il faudrait vérifier localement la corrélation entre l'épaisseur de la zone altérée et les temps de transit et de dénitrification. Les données du BRGM ont été obtenues par extrapolation de quelques données de puits. Elles fournissent la gamme de variabilité de l'épaisseur de la zone altérée, mais ne peuvent pas être utilisées avec fiabilité sur l'ensemble du bassin versant. Le déploiement de méthodes géophysiques comme l'imagerie sismique permettrait de cartographier l'épaisseur de la zone altérée dans différentes zones du bassin versant (Holbrook et al. 2014; Parsekian et al. 2015; Pasquet et al. 2015; St. Clair et al. 2015). Déterminer des facteurs de contrôles généraux, en particulier à travers des corrélations entre les caractéristiques géologiques, les temps de transit et la dénitrification, permettrait d'appliquer les résultats à d'autres bassins versants, dans l'optique d'un changement d'échelle efficace.

## 5 Conclusion

L'échantillonnage spatialement distribué dans les ruisseaux d'un bassin versant de tête en étiage a permis de calculer les temps de transit et les temps caractéristiques de dénitrification dans l'aquifère. Les gammes d'âges et de temps caractéristiques de la dégradation biologique déterminées en ruisseau sont comparables aux gammes déterminées en puits. Cela valide le fait que le ruisseau en étiage recèle la signature de l'aquifère, et que cette signature est peu modifiée en surface.

Les temps de transit et de dénitrification déterminés dans les ruisseaux sont variables spatialement. L'échelle du bassin versant de tête est donc inférieure à l'échelle d'homogénéisation du signal. Parce que l'échantillonnage dans les ruisseaux est représentatif du volume d'aquifère où se localisent les circulations, les mesures spatialement distribuées font apparaître des tendances globales dans les temps de transit et de dénitrification. Les mesures en puits, impactées par l'étendue et la profondeur variables de la zone de capture, ne permettraient pas de distinguer ces tendances. L'échelle des ruisseaux de tête de bassin versant semble donc être une échelle d'intégration suffisante pour fournir un signal représentatif, sans pour autant gommer la partie reproductible de l'hétérogénéité du signal.

Les temps de transit longs semblent être corrélés à des temps de dénitrification longs. Cette corrélation pourrait provenir d'un contrôle commun par la profondeur de la zone altérée, qui impacte à la fois le temps de transit et la dégradation biologique. Une zone altérée plus épaisse fait augmenter le volume total de l'aquifère, et donc le temps de transit moyen. Une zone altérée épaisse fait également augmenter la profondeur réactive à laquelle se trouvent des minéraux réduits non lessivés, et donc le temps caractéristique de dénitrification. Ces résultats invitent à appliquer la méthode de mesure à d'autres bassins versants de socle cristallin pour tester la généralité de la corrélation entre temps de transit et temps de dénitrification. Elles invitent aussi à explorer le contrôle de l'altération sur les temps de transit et sur les temps de dénitrification. Identifier des facteurs de contrôle géologiques globaux ouvrirait la voie à un upscaling basé sur des méthodes géophysiques de caractérisation du sous-sol.

## Conclusions du chapitre 3

- L'échantillonnage des ruisseaux en étiage fournit un signal représentatif de l'aquifère.
- L'échelle du bassin versant de tête est inférieure à l'échelle d'homogénéisation des processus de transport et de dénitrification dans l'aquifère.
- Les temps de transit longs semblent être corrélés à des temps caractéristiques de dénitrification longs. Cette corrélation pourrait refléter un contrôle commun par la profondeur de la zone altérée. Cela invite à explorer les contrôles exercés par les structures géologiques, et en particulier les structures d'altération, sur les processus de transport et de dénitrification dans l'aquifère.

# Conclusion et perspectives

---

## 1 Résultats principaux

Une analyse de sensibilité a permis de déterminer les facteurs de contrôle principaux des concentrations en nitrates. Prédire la pollution de l'eau par les nitrates en fonction des scénarios futurs d'agriculture ne nécessite pas une caractérisation exhaustive du bassin versant. Les concentrations en nitrates peuvent être déterminées avec une précision acceptable en connaissant un nombre limité de paramètres. Les paramètres naturels, définissant les temps de transit et la dénitrification dans l'aquifère, sont les plus critiques.

Ces paramètres peuvent être déduits de mesures effectuées dans les ruisseaux en étiage, dont la signature chimique non gazeuse est largement dominée par les processus souterrains. Dans la zone étudiée, la transformation des concentrations en nitrates dans le ruisseau, et plus généralement des traceurs de la dénitrification, est limitée par la faible activité dénitrifiante effective du ruisseau et de la zone hyporhéique. En revanche, la signature gazeuse de l'aquifère peut être fortement modifiée par les échanges entre le ruisseau et l'atmosphère, qui sont très hétérogènes le long des ruisseaux. Cela limite l'utilisation de traceurs gazeux à des segments de ruisseau caractérisés avec précision. À l'échelle du bassin versant, des alternatives aux traceurs gazeux existent néanmoins. L'exploitation des débits de base permet de se passer du radon pour quantifier les arrivées d'eau souterraine. La silice peut remplacer un CFC ou le SF<sub>6</sub> pour déterminer le temps de transit moyen. En outre, le fait que le ruisseau soit l'exutoire de l'aquifère réduit la variabilité du signal et permet de s'affranchir d'un certain nombre de traceurs. Typiquement, la distribution des temps de transit est proche d'une loi exponentielle, et peut donc être caractérisée par un unique traceur.

Les ruisseaux de tête de bassin versant constituent une échelle d'intégration adéquate. Ils fournissent un échantillonnage représentatif de l'aquifère, sans pour autant masquer l'hétérogénéité intrinsèque au système. Ainsi, les mesures spatialement distribuées dans les ruisseaux font ressortir des corrélations dans les temps de transit et de dénitrification, qui n'apparaissent pas dans les puits. Les temps de transit longs semblent être corrélés à des temps de dénitrification longs. Cette corrélation pourrait signer un contrôle commun par la profondeur de la zone altérée, qui impacte à la fois le volume total de l'aquifère (donc le temps

de transit moyen) et la profondeur de la zone réactive (donc le temps caractéristique de dénitrification).

## **2 Discussion sur la généralité des résultats**

Les résultats présentés ici ont été obtenus dans un aquifère cristallin, composé d'une zone altérée et d'une zone fracturée. Dans ce type d'aquifère, la diminution du degré d'altération avec la profondeur induit une diminution de la perméabilité et une augmentation de la disponibilité en donneurs d'électrons minéraux avec la profondeur. Cette structuration influence les processus de transport et de dénitrification. Elle peut être à l'origine de la corrélation entre temps de transit et temps de dénitrification relevée en chapitre 3. Elle peut aussi avoir un impact sur les facteurs de contrôle des concentrations en nitrates identifiés en chapitre 1. Toutefois, l'hypothèse de stratification de la réactivité, sur laquelle sont basées de nombreuses interprétations proposées dans cette thèse, a été validée dans des aquifères cristallins, mais aussi dans des sédiments glaciaires et alluviaux (Kolbe et al. (2019) avec des données de Green et al. (2016) et Tesoriero and Puckett (2011)). Cela laisse supposer une certaine généralité des facteurs globaux de contrôle des temps de transit et de la dénitrification, et donc des résultats obtenus ici.

L'obtention de la distribution des temps de transit à partir d'un unique traceur (ici, la silice) repose sur l'hypothèse d'une distribution exponentielle des âges dans le ruisseau. Cette hypothèse a été démontrée à l'exutoire des aquifères libres, homogènes, soumis à une recharge uniforme (Haitjema 1995). Mais elle semble plus générale, et seuls des cas particuliers de recharge non uniforme permettent de s'en éloigner significativement à l'exutoire des aquifères libres (Leray et al. 2019; Luther and Haitjema 1998). Dans le ruisseau, des études en cours montrent que le ruissellement de subsurface est le principal facteur provoquant l'éloignement d'une distribution exponentielle des âges (Gauvain et al.). Or en étiage, le ruissellement de subsurface est presque inexistant. Quoi qu'il en soit, la forme des distributions des temps de transit est nécessairement moins variable à l'exutoire de l'aquifère que dans les puits, et est donc plus facile à approcher avec un nombre réduit de traceurs.

La caractérisation de la dénitrification souterraine à partir des concentrations en nitrates du ruisseau suppose un faible impact des processus de surface sur les concentrations en nitrates. Cette hypothèse a été validée dans les ruisseaux du bassin versant étudié, où l'activité dénitrifiante effective s'est révélée très faible. La faible dénitrification est en partie liée au contexte hydrogéologique local, qui favorise l'upwelling et limite le temps de résidence dans

la zone hyporhéique. L'hypothèse d'une faible dénitrification n'est probablement pas valable dans les cours d'eau soumis à une recirculation intense dans la zone hyporhéique. Dans ce cas, la méthode d'échantillonnage de l'aquifère en ruisseau n'est pas invalidée, mais nécessite une quantification de l'activité dénitrifiante effective de la zone hyporhéique. Pour être représentative de l'effet global de la zone hyporhéique sur les concentrations en nitrates, la quantification doit être réalisée *in situ*, à l'échelle d'un tronçon de ruisseau. Une quantification de l'activité potentielle en laboratoire entraînerait une surestimation de la dénitrification.

Le fort impact de la morphologie fine du ruisseau sur les taux d'échange de gaz est lié aux processus fondamentaux de contrôle des échanges de gaz entre le ruisseau et l'atmosphère. L'hétérogénéité des taux d'échange de gaz le long des ruisseaux, montrée en chapitre 2, est donc généralisable à la plupart des ruisseaux de tête de bassin versant, dont la morphologie est souvent hétérogène à petite échelle. Les limites à l'utilisation de traceurs gazeux en ruisseau soulevées dans cette thèse s'appliquent à l'ensemble des bassins versants de tête.

### 3 Propositions

La démarche proposée dans cette thèse invite à développer davantage les traceurs non gazeux, qui sont utilisables à grande échelle dans les cours d'eau. Les éléments provenant de l'altération des roches, comme la silice, constituent des traceurs prometteurs des temps de transit. Déterminer le taux d'altération de ces éléments dans des aquifères variés, et évaluer son degré de généralité, est un point clé pour les datations en ruisseau. Pour calibrer les taux d'altération, les mesures en puits sont précieuses car elles fournissent à la fois les concentrations en traceurs d'âge gazeux classiques, comme les CFC ou le SF<sub>6</sub>, et les concentrations en ions et cations issus de l'altération (Marcais et al. 2018). Dans cette thèse, la consommation de silice dans les eaux de surface a été prise en compte en effectuant des bilans de masse par rapport aux exutoires des étangs. L'exploitation des isotopes du silicium ( $\delta^{30}\text{Si}$ ) pourrait également permettre de déterminer l'impact des processus de surface sur les concentrations en silice mesurées en ruisseau. De manière générale, les rapports isotopiques ( $\delta^{30}\text{Si}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ) sont des outils puissants pour déconvoluer les processus gouvernant les concentrations élémentaires. Leur potentiel informatif est particulièrement intéressant dans les compartiments intégrateurs comme les ruisseaux, où les concentrations mesurées résultent de nombreux processus.

Les démarches permettant d'identifier les facteurs de contrôle globaux des processus de transport et de dénitrification devraient être favorisées, car c'est en connaissant ces facteurs

de contrôle que l'on peut espérer prédire les concentrations en nitrates dans des bassins versants faiblement instrumentés. En ce sens, la recherche de corrélations entre processus peut être une piste. Dans le bassin versant étudié, le temps de transit moyen et le temps caractéristique de dénitrification semblent corrélés. La généralité de cette corrélation mériterait d'être testée. Elle signifierait l'existence de facteurs de contrôle communs aux processus de transport et de dénitrification. La comparaison est à mener d'abord dans des bassins versants ayant une structure similaire, puis dans d'autres types d'aquifères. Plus généralement, les corrélations entre les processus et les caractéristiques topographiques, géologiques, et géomorphologiques des bassins versants devraient être investiguées. Dans cette thèse, l'hypothèse d'un contrôle global des temps de transit et de la dénitrification par la profondeur de la zone altérée a été émise. Tester cette hypothèse est possible. Cela demande de combiner des mesures de traceurs chimiques, permettant d'estimer les temps de transit et de dénitrification, à des méthodes géophysiques comme l'imagerie sismique, permettant de cartographier l'épaisseur de la zone altérée (Parsekian et al. 2015). Caractériser le contrôle des structures géologiques sur les processus de transport et de dénitrification ouvrirait la voie à la prédiction à grande échelle des concentrations en nitrates, basée par exemple sur des données géophysiques.

Cette étude s'est focalisée sur la zone saturée de l'aquifère, qui exerce un contrôle majeur sur les concentrations en nitrates dans les bassins versants bretons. Dans une approche intégrée, il serait intéressant d'inclure les processus se produisant dans les autres compartiments du cycle hydrologique, en particulier dans le sol. L'importance relative du stockage de nitrates dans le sol par rapport au stockage dans l'aquifère détermine la variabilité saisonnière des concentrations dans les cours d'eau (Marçais 2018). Alors que les éléments contenus dans l'aquifère sont délivrés de façon régulière aux ruisseaux, les éléments du sol sont sujets au lessivage et sont donc relargués principalement lorsque le ruissellement de subsurface est intense. La détermination des rôles respectifs du sol et de l'aquifère pourrait passer par l'analyse de la temporalité des concentrations en nitrates dans les ruisseaux.

Coupler la caractérisation du transport et de la dégradation de l'azote à l'étude d'autres nutriments, comme le phosphore, ou d'autres types de polluants agricoles, comme les pesticides, fournirait une vision globale des processus biogéochimiques et du devenir des contaminants dans les bassins versants. La méthode proposée ici pourrait être appliquée à d'autres composants, à condition d'être adaptée aux spécificités biogéochimiques de chaque élément. Par exemple, les phosphates s'adsorbent sur les colloïdes du sol, où ils sont donc fortement retenus. Ainsi, le sol joue un rôle majeur sur l'héritage en phosphates (Sharpley et al. 2013), qui devrait être pris en compte. Il conviendrait également de redéfinir la focalisation

de la méthode en fonction de l'impact environnemental de l'élément considéré. Certains pesticides ont des produits de dégradation intermédiaires plus toxiques que la molécule initiale, qui constituent alors la préoccupation majeure.



# Références

---

- Abbott, B. W., V. Baranov, C. Mendoza-Lera, M. Nikolakopoulou, A. Harjung, T. Kolbe, M. N. Balasubramanian, T. N. Vaessen, F. Ciocca, A. Campeau, M. B. Wallin, P. Romeijn, M. Antonelli, J. Gonçalves, T. Datry, A. M. Laverman, J.-R. de Dreuzy, D. M. Hannah, S. Krause, C. Oldham & G. Pinay, 2016. Using multi-tracer inference to move beyond single-catchment ecohydrology. *Earth-Science Reviews* 160:19-42 doi:10.1016/j.earscirev.2016.06.014.
- Abbott, B. W., K. Bishop, J. P. Zarnetske, C. Minaudo, F. S. Chapin, S. Krause, D. M. Hannah, L. Conner, D. Ellison, S. E. Godsey, S. Plont, J. Marçais, T. Kolbe, A. Huebner, R. J. Frei, T. Hampton, S. Gu, M. Buhman, S. Sara Sayedi, O. Ursache, M. Chapin, K. D. Henderson & G. Pinay, 2019. Human domination of the global water cycle absent from depictions and perceptions. *Nature Geoscience* 12(7):533-540 doi:10.1038/s41561-019-0374-y.
- Abbott, B. W., G. Gruau, J. P. Zarnetske, F. Moatar, L. Barbe, Z. Thomas, O. Fovet, T. Kolbe, S. Gu, A. C. Pierson-Wickmann, P. Davy & G. Pinay, 2018a. Unexpected spatial stability of water chemistry in headwater stream networks. *Ecol Lett* 21(2):296-308 doi:10.1111/ele.12897.
- Abbott, B. W., F. Moatar, O. Gauthier, O. Fovet, V. Antoine & O. Ragueneau, 2018b. Trends and seasonality of river nutrients in agricultural catchments: 18years of weekly citizen science in France. *The Science of the total environment* 624:845-858 doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.176.
- Abhervé, R., 2017. Quantification des échanges nappe-ruisseau à partir de mesure de radon, bassin versant de Pleine-fougères, France. Master thesis advised by Vautier, C., Université de Rennes.
- Aeschbach-Hertig, W., F. Peeters, U. Beyerle & R. Kipfer, 1999. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research* 35(9):2779-2792 doi:10.1029/1999wr900130.
- Alexander, R. B., J. K. Böhlke, E. W. Boyer, M. B. David, J. W. Harvey, P. J. Mulholland, S. P. Seitzinger, C. R. Tobias, C. Tonitto & W. M. Wollheim, 2009. Dynamic modeling of nitrogen losses in river networks unravels the coupled effects of hydrological and biogeochemical processes. *Biogeochemistry* 93(1-2):91-116 doi:10.1007/s10533-008-9274-8.
- Alin, S. R., M. Rasera, C. I. Salimon, J. E. Richey, G. W. Holtgrieve, A. V. Krusche & A. Snidvongs, 2011. Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in low-gradient river systems and implications for regional carbon budgets. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 116 doi:10.1029/2010jg001398.
- Appling, A. P., R. O. Hall Jr., C. B. Yackulic & M. Arroita, 2018. Overcoming Equifinality: Leveraging Long Time Series for Stream Metabolism Estimation. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 123(2):624-645 doi:10.1002/2017jg004140.

- Aquilina, L., V. Vergnaud-Ayraud, T. Labasque, O. Bour, J. Molenat, L. Ruiz, V. de Montety, J. De Ridder, C. Roques & L. Longuevergne, 2012. Nitrate dynamics in agricultural catchments deduced from groundwater dating and long-term nitrate monitoring in surface- and groundwaters. *The Science of the total environment* 435-436:167-78 doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.028.
- Aquilina, L., V. Vergnaud-Ayraud, A. A. Les Landes, H. Pauwels, P. Davy, E. Pételet-Giraud, T. Labasque, C. Roques, E. Chatton, O. Bour, S. Ben Maamar, A. Dufresne, M. Khaska, C. L. G. La Salle & F. Barbecot, 2015. Impact of climate changes during the last 5 million years on groundwater in basement aquifers. *Scientific Reports* 5:14132 doi:10.1038/srep14132.
- Aravena, R. & W. D. Robertson, 1998. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: Study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water* 36(6):975-982 doi:10.1111/j.1745-6584.1998.tb02104.x.
- Arheimer, B. & M. Brandt, 1998. Modelling nitrogen transport and retention in the catchments of southern Sweden. *Ambio* 27(6):471-480.
- Aristegi, L., O. Izagirre & A. Elosegi, 2009. Comparison of several methods to calculate reaeration in streams, and their effects on estimation of metabolism. *Hydrobiologia* 635(1):113-124 doi:10.1007/s10750-009-9904-8.
- Arnold, J. G., R. Srinivasan, R. S. Muttiah & J. R. Williams, 1998. Large area hydrologic modeling and assessment part 1: Model development 1. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 34(1):73-89 doi:10.1111/j.1752-1688.1998.tb05961.x.
- Arnon, S., K. Yanuka & A. Nejidat, 2013. Impact of overlying water velocity on ammonium uptake by benthic biofilms. *Hydrological Processes* 27(4):570-578 doi:10.1002/hyp.9239.
- Ascott, M. J., D. C. Gooddy, L. Wang, M. E. Stuart, M. A. Lewis, R. S. Ward & A. M. Binley, 2017. Global patterns of nitrate storage in the vadose zone. *Nat Commun* 8(1):1416 doi:10.1038/s41467-017-01321-w.
- Atkinson, B. L., M. R. Grace, B. T. Hart & K. E. N. Vanderkruk, 2008. Sediment instability affects the rate and location of primary production and respiration in a sand-bed stream. *J N Am Benthol Soc* 27(3):581-592 doi:10.1899/07-143.1.
- Avery, E., R. Bibby, A. Visser, B. Esser & J. Moran, 2018. Quantification of Groundwater Discharge in a Subalpine Stream Using Radon-222. *Water* 10(2) doi:10.3390/w10020100.
- Ayraud, V., L. Aquilina, T. Labasque, H. Pauwels, J. Molenat, A.-C. Pierson-Wickmann, V. Durand, O. Bour, C. Tarits, P. Le Corre, E. Fourre, P. Merot & P. Davy, 2008. Compartmentalization of physical and chemical properties in hard-rock aquifers deduced from chemical and groundwater age analyses. *Applied Geochemistry* 23(9):2686-2707 doi:<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.06.001>.
- Baird, M. H. I. & J. F. Davidson, 1962. Annular jets—II: Gas absorption. *Chemical Engineering Science* 17(6):473-480 doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(62\)85016-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(62)85016-7).
- Barbe, L., A. Prinzing, C. Mony, B. Abbott, M. Santonja, K. Hoeffner, S. Guillocheau, D. Cluzeau, A. J. Francez, N. Bris & V. Jung, 2019. Opposing Effects of Plant-Community Assembly Maintain Constant Litter Decomposition over Grasslands Aged from 1 to 25 Years. *Ecosystems*:1-13 doi:10.1007/s10021-019-00392-8.
- Battle-Aguilar, J., G. A. Harrington, M. Leblanc, C. Welch & P. G. Cook, 2014. Chemistry of groundwater discharge inferred from longitudinal river sampling. *Water Resources Research* 50(2):1550-1568 doi:10.1002/2013wr013591.

- Battin, T. J., L. A. Kaplan, J. D. Newbold & C. M. E. Hansen, 2003. Contributions of microbial biofilms to ecosystem processes in stream mesocosms. *Nature* 426(6965):439-442 doi:10.1038/nature02152.
- Baylar, A. & T. Bagatur, 2006. Experimental studies on air entrainment and oxygen content downstream of sharp-crested weirs. *Water and Environment Journal* 20(4):210-216 doi:10.1111/j.1747-6593.2005.00002.x.
- Baylar, A., M. E. Emiroglu & T. Bagatur, 2006. An experimental investigation of aeration performance in stepped spillways. *Water and Environment Journal* 20(1):35-42 doi:10.1111/j.1747-6593.2005.00009.x.
- Baylar, A., M. Unsal & F. Ozkan, 2011. GEP modeling of oxygen transfer efficiency prediction in aeration cascades. *KSCE Journal of Civil Engineering* 15(5):799-804 doi:10.1007/s12205-011-1282-x.
- Beaulieu, J. J., C. P. Arango, S. K. Hamilton & J. L. Tank, 2008. The production and emission of nitrous oxide from headwater streams in the Midwestern United States. *Glob Change Biol* 14(4):878-894 doi:10.1111/j.1365-2486.2007.01485.x.
- Beaulieu, J. J., J. L. Tank, S. K. Hamilton, W. M. Wollheim, R. O. Hall, Jr., P. J. Mulholland, B. J. Peterson, L. R. Ashkenas, L. W. Cooper, C. N. Dahm, W. K. Dodds, N. B. Grimm, S. L. Johnson, W. H. McDowell, G. C. Poole, H. M. Valett, C. P. Arango, M. J. Bernot, A. J. Burgin, C. L. Crenshaw, A. M. Helton, L. T. Johnson, J. M. O'Brien, J. D. Potter, R. W. Sheibley, D. J. Sobota & S. M. Thomas, 2011. Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks. *Proc Natl Acad Sci U S A* 108(1):214-9 doi:10.1073/pnas.1011464108.
- Benettin, P., S. W. Bailey, A. Rinaldo, G. E. Likens, K. J. McGuire & G. Botter, 2017. Young runoff fractions control streamwater age and solute concentration dynamics. *Hydrological Processes* 31(16):2982-2986 doi:10.1002/hyp.11243.
- Benettin, P. & E. Bertuzzo, 2018. tran-SAS v1.0: a numerical model to compute catchment-scale hydrologic transport using StorAge Selection functions. *Geoscientific Model Development* 11(4):1627-1639 doi:10.5194/gmd-11-1627-2018.
- Benson, A., M. Zane, T. Becker, A. Visser, S. Uriostegui, E. DeRubeis, J. Moran, B. Esser & J. Clark, 2014. Quantifying Reaeration Rates in Alpine Streams Using Deliberate Gas Tracer Experiments. *Water* 6(4):1013-1027 doi:10.3390/w6041013.
- Berghuijs, W. R. & J. W. Kirchner, 2017. The relationship between contrasting ages of groundwater and streamflow. *Geophysical Research Letters* 44(17):8925-8935 doi:10.1002/2017gl074962.
- Bernard-Griffiths, J., J. J. Peucat, S. Sheppard & P. Vidal, 1985. Petrogenesis of Hercynian leucogranites from the southern Armorican Massif: contribution of REE and isotopic (Sr, Nd, Pb and O) geochemical data to the study of source rock characteristics and ages. *Earth and Planetary Science Letters* 74(2):235-250 doi:[https://doi.org/10.1016/0012-821X\(85\)90024-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(85)90024-X).
- Bernot, M. J., D. J. Sobota, R. O. Hall Jr, P. J. Mulholland, W. K. Dodds, J. R. Webster, J. L. Tank, L. R. Ashkenas, L. W. Cooper, C. N. Dahm, S. V. Gregory, N. B. Grimm, S. K. Hamilton, S. L. Johnson, W. H. McDowell, J. L. Meyer, B. Peterson, G. C. Poole, H. M. Valett, C. Arango, J. J. Beaulieu, A. J. Burgin, C. Crenshaw, A. M. Helton, L. Johnson, J. Merriam, B. R. Niederlehner, J. M. O'Brien, J. D. Potter, R. W. Sheibley, S. M. Thomas & K. Wilson, 2010. Inter-regional comparison of land-use effects on stream metabolism. *Freshwater Biology* 55(9):1874-1890 doi:doi:10.1111/j.1365-2427.2010.02422.x.
- Bethke, C. M. & T. M. Johnson, 2008. Groundwater Age and Groundwater Age Dating. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 36(1):121-152 doi:10.1146/annurev.earth.36.031207.124210.

- Billett, M. F., S. M. Palmer, D. Hope, C. Deacon, R. Storeton-West, K. J. Hargreaves, C. Flechard & D. Fowler, 2004. Linking land-atmosphere-stream carbon fluxes in a lowland peatland system. *Global Biogeochemical Cycles* 18(1) doi:10.1029/2003gb002058.
- Birgand, F., R. W. Skaggs, G. M. Chescheir & J. W. Gilliam, 2007. Nitrogen Removal in Streams of Agricultural Catchments—A Literature Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37(5):381-487 doi:10.1080/10643380600966426.
- Bishop, K., I. Buffam, M. Erlandsson, J. Fölster, H. Laudon, J. Seibert & J. Temnerud, 2008. Aqua Incognita: the unknown headwaters. *Hydrological Processes* 22(8):1239-1242 doi:10.1002/hyp.7049.
- Boano, F., R. Revelli & L. Ridolfi, 2008. Reduction of the hyporheic zone volume due to the stream-aquifer interaction. *Geophysical Research Letters* 35(9) doi:10.1029/2008gl033554.
- Boers, P. C. M., 1996. Nutrient emissions from agriculture in the Netherlands, causes and remedies. *Water Science and Technology* 33(4-5):183-189 doi:10.2166/wst.1996.0503.
- Böhlke, J. K. & J. M. Denver, 1995. Combined Use of Groundwater Dating, Chemical, and Isotopic Analyses to Resolve the History and Fate of Nitrate Contamination in Two Agricultural Watersheds, Atlantic Coastal Plain, Maryland. *Water Resources Research* 31(9):2319-2339 doi:doi:10.1029/95WR01584.
- Böhlke, J. K., J. W. Harvey & M. A. Voytek, 2004. Reach-scale isotope tracer experiment to quantify denitrification and related processes in a nitrate-rich stream, midcontinent United States. *Limnology and Oceanography* 49(3):821-838.
- Bolin, B. & H. Rodhe, 1973. A note on the concepts of age distribution and transit time in natural reservoirs. *Tellus* 25(1):58-62 doi:10.1111/j.2153-3490.1973.tb01594.x.
- Bonnet, E., O. Bour, N. E. Odling, P. Davy, I. G. Main & B. Berkowitz, 2001. Scaling of fracture systems in geological media. *Rev Geophys* 39(3):347-383 doi:10.1029/1999RG000074.
- Borch, T., R. Kretzschmar, A. Kappler, P. V. Cappellen, M. Ginder-Vogel, A. Voegelin & K. Campbell, 2010. Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Environ Sci Technol* 44(1):15-23 doi:10.1021/es9026248.
- Borges, A. V., B. Delille, L.-S. Schiettecatte, F. Gazeau, G. Abril & M. Frankignoulle, 2004. Gas transfer velocities of CO<sub>2</sub> in three European estuaries (Randers Fjord, Scheldt, and Thames). *Limnology and Oceanography* 49(5):1630-1641 doi:10.4319/lo.2004.49.5.1630.
- Bott, T. L., D. S. Montgomery, J. D. Newbold, D. B. Arscott, C. L. Dow, A. K. Aufdenkampe, J. K. Jackson & L. A. Kaplan, 2006. Ecosystem metabolism in streams of the Catskill Mountains (Delaware and Hudson River watersheds) and Lower Hudson Valley. *J N Am Benthol Soc* 25(4):1018-1044 doi:10.1899/0887-3593(2006)025[1018:Emisot]2.0.Co;2.
- Böttcher, J., O. Strelbel, S. Voerkelius & H. L. Schmidt, 1990. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology* 114(3):413-424 doi:[https://doi.org/10.1016/0022-1694\(90\)90068-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(90)90068-9).
- Bour, O., P. Davy, C. Darcel & N. Odling, 2002. A statistical scaling model for fracture network geometry, with validation on a multiscale mapping of a joint network (Hornelen Basin, Norway). *Journal of Geophysical Research* 107 doi:10.1029/2001JB000176.

- Briggs, M. A., F. D. Day-Lewis, J. P. Zarnetske & J. W. Harvey, 2015. A physical explanation for the development of redox microzones in hyporheic flow. *Geophysical Research Letters* 42(11):4402-4410 doi:10.1002/2015gl064200.
- Briggs, M. A., L. K. Lautz, D. K. Hare & R. González-Pinzón, 2013. Relating hyporheic fluxes, residence times, and redox-sensitive biogeochemical processes upstream of beaver dams. *Freshwater Science* 32(2):622-641 doi:10.1899/12-110.1.
- Brock, T. D., M. T. Madigan, J. M. Martinko & J. Parker, 2003. *Brock biology of microorganisms*, 10th ed. edn. Upper Saddle River (N.J.) : Prentice-Hall.
- Brunke, M. & T. Gonser, 1997. The ecological significance of exchange processes between rivers and groundwater. *Freshwater Biology* 37(1):1-33 doi:10.1046/j.1365-2427.1997.00143.x.
- Burns, D. A., L. N. Plummer, J. J. McDonnell, E. Busenberg, G. C. Casile, C. Kendall, R. P. Hooper, J. E. Freer, N. E. Peters, K. Beven & P. Schlosser, 2003. The Geochemical Evolution of Riparian Ground Water in a Forested Piedmont Catchment. *Groundwater* 41(7):913-925 doi:10.1111/j.1745-6584.2003.tb02434.x.
- Busenberg, E. & L. N. Plummer, 1992. Use of chlorofluorocarbons (ccl3f and ccl2f2) as hydrologic tracers and age-dating tools - the alluvium and terrace system of central oklahoma. *Water Resources Research* 28(9):2257-2283 doi:10.1029/92wr01263.
- Busenberg, E. & L. N. Plummer, 2000. Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. *Water Resources Research* 36(10):3011-3030 doi:10.1029/2000wr900151.
- Caplow, T., P. Schlosser & T. Ho David, 2004. Tracer Study of Mixing and Transport in the Upper Hudson River with Multiple Dams. *Journal of Environmental Engineering* 130(12):1498-1506 doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:12(1498).
- Carlson, T., 1911. The diffusion of oxygen in water. *Journal of the American Chemical Society* 33(7):1027-1032 doi:10.1021/ja02220a002.
- Cartwright, I., H. Hofmann, B. Gilfedder & B. Smyth, 2014. Understanding parafluvial exchange and degassing to better quantify groundwater inflows using 222Rn: The King River, southeast Australia. *Chemical Geology* 380:48-60 doi:10.1016/j.chemgeo.2014.04.009.
- Caruso, A., L. Ridolfi & F. Boano, 2016. Impact of watershed topography on hyporheic exchange. *Advances in Water Resources* 94:400-411 doi:10.1016/j.advwatres.2016.06.005.
- Cey, E. E., D. L. Rudolph, R. Aravena & G. Parkin, 1999. Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology* 37(1):45-67 doi:[https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(98\)00162-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(98)00162-4).
- Chanson, H., 1995. Air-water gas transfer at hydraulic jump with partially developed inflow. *Water Research* 29(10):2247-2254 doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00056-Q](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00056-Q).
- Chanson, H. & L. Toombes, 2002. Air–water flows down stepped chutes: turbulence and flow structure observations. *International Journal of Multiphase Flow* 28(11):1737-1761 doi:[https://doi.org/10.1016/S0301-9322\(02\)00089-7](https://doi.org/10.1016/S0301-9322(02)00089-7).
- Chapra, S. C. & R. J. Wilcock, 2000. Transient Storage and Gas Transfer in Lowland Stream. *Journal of Environmental Engineering* 126(8):708-712 doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:8(708).
- Chatton, E., T. Labasque, J. de La Bernardie, N. Guiheneuf, O. Bour & L. Aquilina, 2017. Field Continuous Measurement of Dissolved Gases with a CF-MIMS: Applications to the Physics and Biogeochemistry of Groundwater Flow. *Environ Sci Technol* 51(2):846-854 doi:10.1021/acs.est.6b03706.

- Chen, J., D. D. Zhang, S. J. Wang & T. F. Xiao, 2004. Water self-softening processes at waterfall sites. *Acta Geol Sin-Engl Ed* 78(5):1154-1161.
- Choi, B. C., T. Pang, V. Lin, P. Puska, G. Sherman, M. Goddard, M. J. Ackland, P. Sainsbury, S. Stachenko, H. Morrison & C. Clotey, 2005. Can scientists and policy makers work together? *J Epidemiol Community Health* 59(8):632-7 doi:10.1136/jech.2004.031765.
- Chorover, J., R. Kretzschmar, F. Garcia-Pichel & D. L. Sparks, 2007. Soil Biogeochemical Processes within the Critical Zone. *Elements* 3(5):321-326 doi:10.2113/gselements.3.5.321.
- Churchill, M. A., H. L. Elmore & R. A. Buckingham, 1964. The prediction of stream reaeration rates. In Southgate, B. A. (ed) *Advances in Water Pollution Research*. Pergamon, 89-136.
- Cirpka, O., P. Reichert, O. Wanner, S. R. Mueller & R. P. Schwarzenbach, 1993. Gas exchange at river cascades: field experiments and model calculations. *Environ Sci Technol* 27(10):2086-2097 doi:10.1021/es00047a014.
- Cole, J. J. & N. F. Caraco, 2001. Emissions of Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) from a Tidal, Freshwater River, the Hudson River, New York. *Environ Sci Technol* 35(6):991-996 doi:10.1021/es0015848.
- Cole, J. J., Y. T. Prairie, N. F. Caraco, W. H. McDowell, L. J. Tranvik, R. G. Striegl, C. M. Duarte, P. Kortelainen, J. A. Downing, J. J. Middelburg & J. Melack, 2007. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10(1):172-185 doi:10.1007/s10021-006-9013-8.
- Cook, P. G., 2013. Estimating groundwater discharge to rivers from river chemistry surveys. *Hydrological Processes* 27(25):3694-3707 doi:10.1002/hyp.9493.
- Cook, P. G., G. Favreau, J. C. Dighton & S. Tickell, 2003. Determining natural groundwater influx to a tropical river using radon, chlorofluorocarbons and ionic environmental tracers. *Journal of Hydrology* 277(1-2):74-88 doi:10.1016/s0022-1694(03)00087-8.
- Courtois, Q., 2019. Ressources en eau et transferts de solutés dans les zones altérées superficielles des régions de socle. PhD thesis. In Prep., Université de Rennes 1.
- Crawford, J. T., N. R. Lottig, E. H. Stanley, J. F. Walker, P. C. Hanson, J. C. Finlay & R. G. Striegl, 2014. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions from streams in a lake-rich landscape: Patterns, controls, and regional significance. *Global Biogeochemical Cycles* 28(3):197-210 doi:10.1002/2013gb004661.
- Davy, P., R. Le Goc, C. Darcel, O. Bour, J.-R. de Dreuzy & R. Munier, 2010. A likely universal model of fracture scaling and its consequence for crustal hydromechanics. *Journal of Geophysical Research* 115:1-13 doi:10.1029/2009jb007043.
- de Montety, V., L. Aquilina, T. Labasque, E. Chatton, O. Fovet, L. Ruiz, E. Fourré & J. R. de Dreuzy, 2018. Recharge processes and vertical transfer investigated through long-term monitoring of dissolved gases in shallow groundwater. *Journal of Hydrology* 560:275-288 doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.02.077>.
- Delvaux, C., D. Cardinal, V. Carbonnel, L. Chou, H. J. Hughes & L. André, 2013. Controls on riverine  $\delta^{30}\text{Si}$  signatures in a temperate watershed under high anthropogenic pressure (Scheldt — Belgium). *Journal of Marine Systems* 128:40-51 doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2013.01.004>.
- Demars, B. O. L., J. Thompson & J. R. Manson, 2015. Stream metabolism and the open diel oxygen method: Principles, practice, and perspectives. *Limnology and Oceanography: Methods* 13(7):356-374 doi:10.1002/lom3.10030.
- Deschamps, L., K. Frétière, A. Maillochon & V. Molina, 2016. La Bretagne : première région française pour la production et la transformation de viande. *INSEE Analyses Bretagne* (32).

- Diersch, H. J. G., 2013. FEFLOW—Finite Element Modeling of Flow, Mass and Heat Transport in Porous and Fractured Media. Springer Science & Business Media.
- Dodds, W. & V. Smith, 2016. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. *Inland Waters* 6(2):155-164 doi:10.5268/iw-6.2.909.
- Drummond, J. D., S. Bernal, D. von Schiller & E. Marti, 2016. Linking in-stream nutrient uptake to hydrologic retention in two headwater streams. *Freshwater Science* 35(4):1176-1188 doi:10.1086/688599.
- Drummond, J. D., T. P. Covino, A. F. Aubeneau, D. Leong, S. Patil, R. Schumer & A. I. Packman, 2012. Effects of solute breakthrough curve tail truncation on residence time estimates: A synthesis of solute tracer injection studies. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 117 doi:10.1029/2012jg002019.
- Duncan, J. M., P. M. Groffman & L. E. Band, 2013. Towards closing the watershed nitrogen budget: Spatial and temporal scaling of denitrification. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 118(3):1105-1119 doi:10.1002/jgrg.20090.
- Dupas, R., B. W. Abbott, C. Minaudo & O. Fovet, 2019. Distribution of Landscape Units Within Catchments Influences Nutrient Export Dynamics. *Frontiers in Environmental Science* 7 doi:10.3389/fenvs.2019.00043.
- Dupas, R., C. Minaudo, G. Gruau, L. Ruiz & C. Gascuel-Oudou, 2018. Multidecadal Trajectory of Riverine Nitrogen and Phosphorus Dynamics in Rural Catchments. *Water Resources Research* 54(8):5327-5340 doi:10.1029/2018wr022905.
- Duvert, C., D. E. Butman, A. Marx, O. Ribolzi & L. B. Hutley, 2018. CO<sub>2</sub> evasion along streams driven by groundwater inputs and geomorphic controls. *Nature Geoscience* 11(11):813-818 doi:10.1038/s41561-018-0245-y.
- Eberts, S. M., J. K. Böhlke, L. J. Kauffman & B. C. Jurgens, 2012. Comparison of particle-tracking and lumped-parameter age-distribution models for evaluating vulnerability of production wells to contamination. *Hydrogeology Journal* 20(2):263-282 doi:10.1007/s10040-011-0810-6.
- Ehrhardt, S., R. Kumar, J. H. Fleckenstein, S. Attinger & A. Musolff, 2019. Trajectories of nitrate input and output in three nested catchments along a land use gradient. *Hydrology and Earth System Sciences* 23(9):3503-3524 doi:10.5194/hess-23-3503-2019.
- Elwood, J. W., J. D. Newbold, R. V. O'Neill & W. Van Winkle, 1980. Resource spiralling: an operational paradigm for analyzing lotic ecosystems. Paper presented at the Stream ecology symposium, Augusta, GA, USA.
- Engdahl, N. B. & R. M. Maxwell, 2014. Approximating groundwater age distributions using simple streamtube models and multiple tracers. *Advances in Water Resources* 66:19-31 doi:<https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2014.02.001>.
- Ensign, S. H. & M. W. Doyle, 2006. Nutrient spiraling in streams and river networks. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 111(G4) doi:10.1029/2005jg000114.
- Essery, I. T. S., T. H. Y. Tebbutt & S. K. Rajaratnam, 1978. Design of Spillways for Reaeration of Polluted Waters. CIRIA Report No 72, Jan London, UK:36.
- European Commission, 1991. Fighting water pollution from agricultural nitrates. 91/676/EEC.
- European Union, 2000. Framework for Community action in the field of water policy. European Union Directive 2000/60/EC 72 p.
- Eveillard, D., N. J. Bouskill, D. Vintache, J. Gras, B. B. Ward & J. Bourdon, 2018. Probabilistic Modeling of Microbial Metabolic Networks for Integrating Partial Quantitative Knowledge Within the Nitrogen Cycle. *Front Microbiol* 9:3298 doi:10.3389/fmicb.2018.03298.
- Fenton, O., R. P. O. Schulte, P. Jordan, S. T. J. Lalor & K. G. Richards, 2011. Time lag: a methodology for the estimation of vertical and horizontal travel and flushing timescales

- to nitrate threshold concentrations in Irish aquifers. *Environmental Science & Policy* 14(4):419-431 doi:<https://doi.org/10.1016/j.envsci.2011.03.006>.
- Ficklin, D. L., Y. Luo & M. Zhang, 2013. Watershed modelling of hydrology and water quality in the Sacramento River watershed, California. *Hydrological Processes* 27(2):236-250 doi:doi:10.1002/hyp.9222.
- Flemming, H. C., J. Wingender, U. Szewzyk, P. Steinberg, S. A. Rice & S. Kjelleberg, 2016. Biofilms: an emergent form of bacterial life. *Nat Rev Microbiol* 14(9):563-75 doi:10.1038/nrmicro.2016.94.
- Frei, S. & B. S. Gilfedder, 2015. FINIFLUX: An implicit finite element model for quantification of groundwater fluxes and hyporheic exchange in streams and rivers using radon. *Water Resources Research* 51(8):6776-6786 doi:10.1002/2015wr017212.
- Frei, S., K. H. Knorr, S. Peiffer & J. H. Fleckenstein, 2012. Surface micro-topography causes hot spots of biogeochemical activity in wetland systems: A virtual modeling experiment. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 117(G4):n/a-n/a doi:10.1029/2012jg002012.
- Galloway, J. N., A. R. Townsend, J. W. Erisman, M. Bekunda, Z. Cai, J. R. Freney, L. A. Martinelli, S. P. Seitzinger & M. A. Sutton, 2008. Transformation of the Nitrogen Cycle: Recent Trends, Questions, and Potential Solutions. *Science* 320(5878):889-892 doi:10.1126/science.1136674.
- Gambino, M., 2014. Les mutations des systèmes productifs français : le modèle breton, à revisiter. *France : les mutations des systèmes productifs*: 371-382, 20.
- Gameson, A. L. H., 1957. Weirs and aeration of rivers. *J Inst Water Eng* 11:477-490.
- Gamlin, J. D., J. F. Clark, G. Woodside & R. Herndon, 2001. Large-Scale Tracing of Ground Water with Sulfur Hexafluoride. *Journal of Environmental Engineering* 127(2):171-174 doi:doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:2(171).
- Gaona, J., K. Meinikmann & J. Lewandowski, 2019. Identification of groundwater exfiltration, interflow discharge, and hyporheic exchange flows by fibre optic distributed temperature sensing supported by electromagnetic induction geophysics. *Hydrological Processes* 33(10):1390-1402 doi:10.1002/hyp.13408.
- Garnier, J. & G. Billen, 2007. Production vs. respiration in river systems: an indicator of an "ecological status". *The Science of the total environment* 375(1-3):110-24 doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.006.
- Garnier, J. A., E. M. Mounier, A. M. Laverman & G. F. Billen, 2010. Potential denitrification and nitrous oxide production in the sediments of the Seine River Drainage Network (France). *J Environ Qual* 39(2):449-59 doi:10.2134/jeq2009.0299.
- Gauvain, A., S. Leray, J. Marçais, C. Vautier & J. R. de Dreuzy, Geomorphological versus geological controls on groundwater residence times in shallow aquifers and implications on streamwater transit time distributions. In Prep.
- Genereux, D. P. & H. F. Hemond, 1990. Naturally Occurring Radon 222 as a Tracer for Streamflow Generation: Steady State Methodology and Field Example. *Water Resources Research* 26(12):3065-3075 doi:doi:10.1029/WR026i012p03065.
- Genereux, D. P. & H. F. Hemond, 1992. Determination of gas exchange rate constants for a small stream on Walker Branch Watershed, Tennessee. *Water Resources Research* 28(9):2365-2374 doi:doi:10.1029/92WR01083.
- Gilfedder, B. S., I. Cartwright, H. Hofmann & S. Frei, 2019. Explicit Modeling of Radon-222 in HydroGeoSphere During Steady State and Dynamic Transient Storage. *Groundwater* 57(1):36-47 doi:10.1111/gwat.12847.
- Gilfedder, B. S., S. Frei, H. Hofmann & I. Cartwright, 2015. Groundwater discharge to wetlands driven by storm and flood events: Quantification using continuous Radon-222



- and electrical conductivity measurements and dynamic mass-balance modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 165:161-177 doi:10.1016/j.gca.2015.05.037.
- Gilmore, T. E., D. P. Genereux, D. K. Solomon, K. M. Farrell & H. Mitasova, 2016. Quantifying an aquifer nitrate budget and future nitrate discharge using field data from streambeds and well nests. *Water Resources Research* 52(11):9046-9065 doi:10.1002/2016wr018976.
- Ginn, T. R., 1999. On the distribution of multicomponent mixtures over generalized exposure time in subsurface flow and reactive transport: Foundations, and formulations for groundwater age, chemical heterogeneity, and biodegradation. *Water Resources Research* 35(5):1395-1407 doi:10.1029/1999wr900013.
- Gleeson, T., A. H. Manning, A. Popp, M. Zane & J. F. Clark, 2018. The suitability of using dissolved gases to determine groundwater discharge to high gradient streams. *Journal of Hydrology* 557:561-572 doi:10.1016/j.jhydrol.2017.12.022.
- Gómez-Hernández, J. J. & X. H. Wen, 1994. Probabilistic assessment of travel times in groundwater modeling. *Stochastic Hydrol Hydraul* doi:<https://doi.org/10.1007/BF01581389>.
- Gomez-Velez, J. D., J. Harvey, M. B. Cardenas & B. Kiel, 2015. Denitrification in the Mississippi River network controlled by flow through river bedforms. *Nature Geoscience* 8(12):941-U75 doi:10.1038/ngeo2567.
- Goncalves, J., A. Silveira, G. B. Lopes, M. S. da Luz & A. L. A. Simoes, 2017. Reaeration Coefficient Estimate: New Parameter for Predictive Equations. *Water Air Soil Pollut* 228(8):10 doi:10.1007/s11270-017-3491-5.
- Gonzalez-Pinzon, R., R. Haggerty & D. D. Myrold, 2012. Measuring aerobic respiration in stream ecosystems using the resazurin-resorufin system. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 117 doi:10.1029/2012jg001965.
- Gramling, C. M., C. F. Harvey & L. C. Meigs, 2002. Reactive Transport in Porous Media: A Comparison of Model Prediction with Laboratory Visualization. *Environ Sci Technol* 36(11):2508-2514 doi:10.1021/es0157144.
- Green, C. T., J. K. Bohlke, B. A. Bekins & S. P. Phillips, 2010. Mixing effects on apparent reaction rates and isotope fractionation during denitrification in a heterogeneous aquifer. *Water Resources Research* 46 doi:10.1029/2009wr008903.
- Green, C. T., B. C. Jurgens, Y. Zhang, J. J. Starn, M. J. Singleton & B. K. Esser, 2016. Regional oxygen reduction and denitrification rates in groundwater from multi-model residence time distributions, San Joaquin Valley, USA. *Journal of Hydrology* 543:155-166 doi:10.1016/j.jhydrol.2016.05.018.
- Groffman, P., M. Altabet, J. Bohlke, K. Butterbach-Bahl, T. Silver, M. Firestone, A. Giblin, T. Kana, L. P. Nielsen & M. Voytek, 2007. Methods for Measuring Denitrification: Diverse Approaches to a Difficult Problem. *Ecological applications* : a publication of the Ecological Society of America 16:2091-122 doi:10.1890/1051-0761(2006)016[2091:MFMDDA]2.0.CO;2.
- Gualtieri, C. & P. Gualtieri, 2000. Field verification for a reaeration model in streams. Paper presented at the 4th International Conference On Hydrosience & Engineering, Seoul, Korea.
- Gualtieri, C., P. Gualtieri & G. P. Doria, 2002. Dimensional analysis of reaeration rate in streams. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 128(1):12-18 doi:10.1061/(asce)0733-9372(2002)128:1(12).
- Guiheneuf, N., O. Bour, A. Boisson, T. Le Borgne, M. W. Becker, B. Nigon, M. Wajiduddin, S. Ahmed & J. C. Marechal, 2017. Insights about transport mechanisms and fracture flow channeling from multi-scale observations of tracer dispersion in shallow fractured crystalline rock. *J Contam Hydrol* 206:18-33 doi:10.1016/j.jconhyd.2017.09.003.

- Gulliver John, S., C. Wilhelms Steven & L. Parkhill Kenneth, 1998. Predictive Capabilities in Oxygen Transfer at Hydraulic Structures. *Journal of Hydraulic Engineering* 124(7):664-671 doi:10.1061/(ASCE)0733-9429(1998)124:7(664).
- Haider, H., W. Ali & S. Haydar, 2013. Evaluation of various relationships of reaeration rate coefficient for modeling dissolved oxygen in a river with extreme flow variations in Pakistan. *Hydrological Processes* 27(26):3949-3963 doi:10.1002/hyp.9528.
- Haitjema, H. M., 1995. On the residence time distribution in idealized groundwatersheds. *Journal of Hydrology* 172(1-4):127-146 doi:10.1016/0022-1694(95)02732-5.
- Hall, R., J. Tank, M. Baker, E. Rosi & E. Hotchkiss, 2016. Metabolism, Gas Exchange, and Carbon Spiraling in Rivers. *Ecosystems* 19:73–86 doi:10.1007/s10021-015-9918-1.
- Hall, R. O. & H. L. Madinger, 2018. Use of argon to measure gas exchange in turbulent mountain streams. *Biogeosciences* 15(9):3085-3092 doi:10.5194/bg-15-3085-2018.
- Hamilton, S. K., 2012. Biogeochemical time lags may delay responses of streams to ecological restoration. *Freshwater Biology* 57:43-57 doi:10.1111/j.1365-2427.2011.02685.x.
- Hare, D., M. Briggs, D. Rosenberry, D. Bout & J. Lane, 2015. A comparison of thermal infrared to fiber-optic distributed temperature sensing for evaluation of groundwater discharge to surface water. *Journal of Hydrology* 530 doi:10.1016/j.jhydrol.2015.09.059.
- Harvey, J. W., J. K. Böhlke, M. A. Voytek, D. Scott & C. R. Tobias, 2013. Hyporheic zone denitrification: Controls on effective reaction depth and contribution to whole-stream mass balance. *Water Resources Research* 49(10):6298-6316 doi:10.1002/wrcr.20492.
- Hibbs, D. E., K. L. Parkhill & J. S. Gulliver, 1998. Sulfur Hexafluoride Gas Tracer Studies in Streams. *Journal of Environmental Engineering* 124(8):752-760 doi:doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:8(752).
- Holbrook, S., C. S. Riebe, M. Elwaseif, J. Hayes, K. Basler-Reeder, D. Harry, A. Malazian, A. Dosseto, P. Hartsough & J. Hopmans, 2014. Geophysical constraints on deep weathering and water storage potential in the Southern Sierra Critical Zone Observatory. *Earth Surface Processes and Landforms* 39 doi:10.1002/esp.3502.
- Holtgrieve, G. W., D. E. Schindler, T. A. Branch & Z. T. A'mar, 2010. Simultaneous quantification of aquatic ecosystem metabolism and reaeration using a Bayesian statistical model of oxygen dynamics. *Limnology and Oceanography* 55(3):1047-1063 doi:10.4319/lo.2010.55.3.1047.
- Hope, D., S. M. Palmer, M. F. Billett & J. J. C. Dawson, 2001. Carbon dioxide and methane evasion from a temperate peatland stream. *Limnology and Oceanography* 46(4):847-857 doi:doi:10.4319/lo.2001.46.4.0847.
- Hrachowitz, M., O. Fovet, L. Ruiz & H. H. G. Savenije, 2015. Transit time distributions, legacy contamination and variability in biogeochemical 1/fa scaling: how are hydrological response dynamics linked to water quality at the catchment scale? *Hydrological Processes* 29(25):5241-5256 doi:10.1002/hyp.10546.
- Hubbard, S. S. & N. Linde, 2010. *Hydrogeophysics*. United States.
- Hughes, H. J., F. Sondag, R. V. Santos, L. André & D. Cardinal, 2013. The riverine silicon isotope composition of the Amazon Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121:637-651 doi:<https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.040>.
- IPCC, 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jahne, B. & H. Haussecker, 1998. Air-water gas exchange. *Annu Rev Fluid Mech* 30:443-468 doi:10.1146/annurev.fluid.30.1.443.

- Jähne, B., G. Heinz & W. Dietrich, 1987a. Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *Journal of Geophysical Research* 92(C10):10767 doi:10.1029/JC092iC10p10767.
- Jähne, B., K. O. Münnich, R. Börsinger, A. Dutzi, W. Huber & P. Libner, 1987b. On the parameters influencing air-water gas exchange. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 92(C2):1937-1949 doi:10.1029/JC092iC02p01937.
- Janfelt, C., H. Frandsen & F. R. Lauritsen, 2006. Characterization of a mini membrane inlet mass spectrometer for on-site detection of contaminants in both aqueous and liquid organic samples. *Rapid Commun Mass Spectrom* 20(9):1441-6 doi:10.1002/rcm.2466.
- Jin, H.-S., D. S. White, J. B. Ramsey & G. W. Kipphut, 2012. Mixed Tracer Injection Method to Measure Reaeration Coefficients in Small Streams. *Water, Air, & Soil Pollution* 223(8):5297-5306 doi:10.1007/s11270-012-1280-8.
- Kaandorp, V., P. Louw, Y. Van der Velde & H. Broers, 2018. Transient Groundwater Travel Time Distributions and Age-Ranked Storage-Discharge Relationships of Three Lowland Catchments. *Water Resources Research* 54 doi:10.1029/2017WR022461.
- Kendal, C., E. M. Elliott & S. D. Wankel, 2007. Tracing Anthropogenic Inputs of Nitrogen to Ecosystems Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. 375-449.
- Kenoyer, G. J. & C. J. Bowser, 1992. Groundwater chemical evolution in a sandy silicate aquifer in northern Wisconsin: 1. Patterns and rates of change. *Water Resources Research* 28(2):579-589 doi:10.1029/91wr02302.
- Ketola, R. A., T. Kotiaho, M. E. Cisper & T. M. Allen, 2002. Environmental applications of membrane introduction mass spectrometry. *J Mass Spectrom* 37(5):457-76 doi:10.1002/jms.327.
- Khdhiri, H., O. Potier & J. P. Leclerc, 2014. Aeration efficiency over stepped cascades: better predictions from flow regimes. *Water Res* 55:194-202 doi:10.1016/j.watres.2014.02.022.
- Kilpatrick, F. A., R. E. Rathbun, N. Yotsukura, G. W. Parker & L. L. DeLong, 1987. Determination of stream reaeration coefficients by use of tracers Open-File Report.
- Kim, B. K. A., A. P. Jackman & F. J. Triska, 1992. Modeling biotic uptake by periphyton and transient hyporheic storage of nitrate in a natural stream. *Water Resources Research* 28(10):2743-2752 doi:10.1029/92wr01229.
- Klaus, M., E. Geibrink, E. R. Hotchkiss & J. Karlsson, 2019. Listening to air-water gas exchange in running waters. *Limnology and Oceanography: Methods* 17(7):395-414 doi:10.1002/lom3.10321.
- Knapp, J. L., K. Osenbruck & O. A. Cirpka, 2015. Impact of non-idealities in gas-tracer tests on the estimation of reaeration, respiration, and photosynthesis rates in streams. *Water Res* 83:205-16 doi:10.1016/j.watres.2015.06.032.
- Knapp, J. L. A., R. Gonzalez-Pinzon, J. D. Drummond, L. G. Larsen, O. A. Cirpka & J. W. Harvey, 2017. Tracer-based characterization of hyporheic exchange and benthic biolayers in streams. *Water Resources Research* 53(2):1575-1594 doi:10.1002/2016wr019393.
- Knapp, J. L. A., K. Osenbrück, M. S. Brennwald & O. A. Cirpka, 2019. In-situ mass spectrometry improves the estimation of stream reaeration from gas-tracer tests. *Science of The Total Environment* 655:1062-1070 doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.300>.
- Knowles, R., 1982. Denitrification. *Microbiol Rev* 46(1):43-70.
- Kolbe, T., 2017. Temporal and spatial structures of denitrification in crystalline aquifers. PhD Thesis. Université de Rennes 1.
- Kolbe, T., J. R. de Dreuzy, B. W. Abbott, L. Aquilina, T. Babey, C. T. Green, J. H. Fleckenstein, T. Labasque, A. M. Laverman, J. Marcais, S. Peiffer, Z. Thomas & G.

- Pinay, 2019. Stratification of reactivity determines nitrate removal in groundwater. *Proc Natl Acad Sci U S A* 116(7):2494-2499 doi:10.1073/pnas.1816892116.
- Kolbe, T., J. Marçais, Z. Thomas, B. W. Abbott, J.-R. de Dreuzy, P. Rousseau-Gueutin, L. Aquilina, T. Labasque & G. Pinay, 2016. Coupling 3D groundwater modeling with CFC-based age dating to classify local groundwater circulation in an unconfined crystalline aquifer. *Journal of Hydrology* 543:31-46 doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.05.020>.
- Korom, S. F., 1992. Natural denitrification in the saturated zone: A review. *Water Resources Research* 28(6):1657-1668 doi:10.1029/92wr00252.
- Krause, S., D. M. Hannah, J. H. Fleckenstein, C. M. Heppell, D. Kaeser, R. Pickup, G. Pinay, A. L. Robertson & P. J. Wood, 2011. Inter-disciplinary perspectives on processes in the hyporheic zone. *Ecohydrology* 4(4):481-499 doi:10.1002/eco.176.
- Kreft, A. & A. Zuber, 1978. On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions. *Chemical Engineering Science* 33(11):1471-1480 doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85196-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85196-3).
- Kronvang, B., H. E. Andersen, C. Børgesen, T. Dalgaard, S. E. Larsen, J. Bøgestrand & G. Blicher-Mathiasen, 2008. Effects of policy measures implemented in Denmark on nitrogen pollution of the aquatic environment. *Environmental Science & Policy* 11(2):144-152 doi:10.1016/j.envsci.2007.10.007.
- Kronvang, B., E. Jeppesen, D. J. Conley, M. Søndergaard, S. E. Larsen, N. B. Ovesen & J. Carstensen, 2005. Nutrient pressures and ecological responses to nutrient loading reductions in Danish streams, lakes and coastal waters. *Journal of Hydrology* 304(1-4):274-288 doi:10.1016/j.jhydrol.2004.07.035.
- Krysanova, V., D.-I. Müller-Wohlfeil & A. Becker, 1998. Development and test of a spatially distributed hydrological/water quality model for mesoscale watersheds. *Ecological Modelling* 106(2):261-289 doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(97\)00204-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(97)00204-4).
- Lam, Q. D., B. Schmalz & N. Fohrer, 2010. Modelling point and diffuse source pollution of nitrate in a rural lowland catchment using the SWAT model. *Agricultural Water Management* 97(2):317-325 doi:<https://doi.org/10.1016/j.agwat.2009.10.004>.
- Lauerwald, R., G. G. Laruelle, J. Hartmann, P. Ciais & P. A. G. Regnier, 2015. Spatial patterns in CO<sub>2</sub> evasion from the global river network. *Global Biogeochemical Cycles* 29(5):534-554 doi:10.1002/2014gb004941.
- Laursen, A. E. & S. P. Seitzinger, 2002. Measurement of denitrification in rivers: an integrated, whole reach approach. *Hydrobiologia* 485(1):67-81 doi:10.1023/a:1021398431995.
- Le Moigne, P., 2009. SURFEX scientific documentation. 87:211.
- Lefebvre, S., P. Marmonier & J.-L. Peiry, Nitrogen dynamics in rural streams : differences between geomorphologic units. In: 47th congress of the French Limnological Association, 2006 2006.
- Leibowitz, Z. W., L. A. F. Brito, P. V. De Lima, E. M. Eskinazi-Sant'Anna & N. O. Barros, 2017. Significant changes in water pCO<sub>2</sub> caused by turbulence from waterfalls. *Limnologica* 62:1-4 doi:10.1016/j.limno.2016.09.008.
- Leray, S., J. R. de Dreuzy, O. Bour, T. Labasque & L. Aquilina, 2012. Contribution of age data to the characterization of complex aquifers. *Journal of Hydrology* 464:54-68 doi:10.1016/j.jhydrol.2012.06.052.
- Leray, S., N. B. Engdahl, A. Massoudieh, E. Bresciani & J. McCallum, 2016. Residence time distributions for hydrologic systems: Mechanistic foundations and steady-state analytical solutions. *Journal of Hydrology* 543:67-87 doi:10.1016/j.jhydrol.2016.01.068.
- Leray, S., A. Gauvain & J.-R. de Dreuzy, 2019. Residence time distributions in non-uniform aquifer recharge and thickness conditions – An analytical approach based on the

- assumption of Dupuit-Forchheimer. *Journal of Hydrology* 574:110-128 doi:10.1016/j.jhydrol.2019.04.032.
- Liu, S., X. X. Lu, X. Xia, X. Yang & L. Ran, 2017. Hydrological and geomorphological control on CO<sub>2</sub> outgassing from low-gradient large rivers: An example of the Yangtze River system. *Journal of Hydrology* 550:26-41 doi:10.1016/j.jhydrol.2017.04.044.
- LTSER, Long Term Socio-Ecological Research Sites. In. [www.lter-europe.net](http://www.lter-europe.net).
- Luther, K. H. & H. M. Haitjema, 1998. Numerical experiments on the residence time distributions of heterogeneous groundwatersheds. *Journal of Hydrology* 207(1):1-17 doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(98\)00112-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00112-7).
- Maavara, T., C. T. Parsons, C. Ridenour, S. Stojanovic, H. H. Durr, H. R. Powley & P. Van Cappellen, 2015. Global phosphorus retention by river damming. *Proc Natl Acad Sci U S A* 112(51):15603-8 doi:10.1073/pnas.1511797112.
- Machler, L., M. S. Brennwald & R. Kipfer, 2012. Membrane inlet mass spectrometer for the quasi-continuous on-site analysis of dissolved gases in groundwater. *Environ Sci Technol* 46(15):8288-96 doi:10.1021/es3004409.
- Maher, K., 2010. The dependence of chemical weathering rates on fluid residence time. *Earth and Planetary Science Letters* 294(1):101-110 doi:<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.03.010>.
- Maloszewski, P. & A. Zuber, 1996. Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data. International Atomic Energy Agency (IAEA), 9-58.
- Małoszewski, P. & A. Zuber, 1982. Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers: 1. Models and their applicability. *Journal of Hydrology* 57(3):207-231 doi:[https://doi.org/10.1016/0022-1694\(82\)90147-0](https://doi.org/10.1016/0022-1694(82)90147-0).
- Marçais, J., 2018. Variabilités des temps de résidence de l'eau et du débit dans les rivières et les nappes phréatiques. Implications sur la qualité de l'eau. PhD thesis. Université de Rennes 1.
- Marçais, J., J.-R. de Dreuzy & J. Erhel, 2017. Dynamic coupling of subsurface and seepage flows solved within a regularized partition formulation. *Advances in Water Resources* 109 doi:10.1016/j.advwatres.2017.09.008.
- Marçais, J., J. R. de Dreuzy, T. R. Ginn, P. Rousseau-Gueutin & S. Leray, 2015. Inferring transit time distributions from atmospheric tracer data: Assessment of the predictive capacities of Lumped Parameter Models on a 3D crystalline aquifer model. *Journal of Hydrology* 525:619-631 doi:10.1016/j.jhydrol.2015.03.055.
- Marçais, J., A. Gauvain, T. Labasque, B. W. Abbott, G. Pinay, L. Aquilina, F. Chabaux, D. Viville & J. R. de Dreuzy, 2018. Dating groundwater with dissolved silica and CFC concentrations in crystalline aquifers. *The Science of the total environment* 636:260-272 doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.196.
- Marx, A., J. Dusek, J. Jankovec, M. Sanda, T. Vogel, R. van Geldern, J. Hartmann & J. A. C. Barth, 2017. A review of CO<sub>2</sub> and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective. *Rev Geophys* 55(2):560-585 doi:10.1002/2016rg000547.
- McClain, M. E., E. W. Boyer, C. L. Dent, S. E. Gergel, N. B. Grimm, P. M. Groffman, S. C. Hart, J. W. Harvey, C. A. Johnston, E. Mayorga, W. H. McDowell & G. Pinay, 2003. Biogeochemical Hot Spots and Hot Moments at the Interface of Terrestrial and Aquatic Ecosystems. *Ecosystems* 6(4):301-312 doi:10.1007/s10021-003-0161-9.
- McCutchan, J. H., J. F. Saunders, A. L. Pribyl & W. M. Lewis, 2003. Open-channel estimation of denitrification. *Limnol Oceanogr Meth* 1:74-81.
- McDonnell, J. J., K. McGuire, P. Aggarwal, K. J. Beven, D. Biondi, G. Destouni, S. Dunn, A. James, J. Kirchner, P. Kraft, S. Lyon, P. Maloszewski, B. Newman, L. Pfister, A. Rinaldo, A. Rodhe, T. Sayama, J. Seibert, K. Solomon, C. Soulsby, M. Stewart, D. Tetzlaff, C. Tobin, P. Troch, M. Weiler, A. Western, A. Wörman & S. Wrede, 2010.

- How old is streamwater? Open questions in catchment transit time conceptualization, modelling and analysis. *Hydrological Processes* 24(12):1745-1754 doi:10.1002/hyp.7796.
- McDonnell, J. J., M. Sivapalan, K. Vache, S. Dunn, G. Grant, R. Haggerty, C. Hinz, R. Hooper, J. Kirchner, M. L. Roderick, J. Selker & M. Weiler, 2007. Moving beyond heterogeneity and process complexity: A new vision for watershed hydrology. *Water Resources Research* 43(7) doi:10.1029/2006wr005467.
- McDowell, M. J. & M. S. Johnson, 2018. Gas Transfer Velocities Evaluated Using Carbon Dioxide as a Tracer Show High Streamflow to Be a Major Driver of Total CO<sub>2</sub> Evasion Flux for a Headwater Stream. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 123(7):2183-2197 doi:10.1029/2018jg004388.
- McGlynn, B. L., J. J. McDonnell, J. Seibert & C. Kendall, 2004. Scale effects on headwater catchment runoff timing, flow sources, and groundwater-streamflow relations. *Water Resources Research* 40(7) doi:10.1029/2003WR002494.
- McGlynn, B. L. & J. Seibert, 2003. Distributed assessment of contributing area and riparian buffering along stream networks. *Water Resources Research* 39(4) doi:10.1029/2002wr001521.
- McGuire, K. J. & J. J. McDonnell, 2006. A review and evaluation of catchment transit time modeling. *Journal of Hydrology* 330(3-4):543-563 doi:10.1016/j.jhydrol.2006.04.020.
- McGuire, K. J., J. J. McDonnell, M. Weiler, C. Kendall, B. L. McGlynn, J. M. Welker & J. Seibert, 2005. The role of topography on catchment-scale water residence time. *Water Resources Research* 41(5) doi:10.1029/2004wr003657.
- Meals, D. W., S. A. Dressing & T. E. Davenport, 2010. Lag Time in Water Quality Response to Best Management Practices: A Review. *J Environ Qual* 39(1):85-96 doi:10.2134/jeq2009.0108.
- Melching, C. S. & H. E. Flores, 1999. Reaeration equations derived from US geological survey database. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 125(5):407-414 doi:10.1061/(asce)0733-9372(1999)125:5(407).
- Menesguen, A. & J. C. Salomon, 1988. Eutrophication modelling as a tool for fighting against *Ulva* coastal mass blooms. Paper presented at the Computer modelling in ocean engineering, Venice.
- Mengis, M., S. L. Schiff, M. Harris, M. C. English, R. Aravena, R. J. Elgood & A. MacLean, 1999. Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO<sub>3</sub>-elimination in a riparian zone. *Ground Water* 37(3):448-457 doi:10.1111/j.1745-6584.1999.tb01124.x.
- Meybeck, M. & F. Moatar, 2012. Daily variability of river concentrations and fluxes: indicators based on the segmentation of the rating curve. *Hydrological Processes* 26(8):1188-1207 doi:10.1002/hyp.8211.
- Meyzonnat, G., F. Barbecot, J. Corcho-Alvarado, #xe9, A., A. Tognelli, H. Zeyen, A. Mattei & R. McCormack, 2018. High-Resolution Wellbore Temperature Logging Combined with a Borehole-Scale Heat Budget: Conceptual and Analytical Approaches to Characterize Hydraulically Active Fractures and Groundwater Origin. *Geofluids* 2018:19 doi:10.1155/2018/9461214.
- Minaudo, C., R. Dupas, C. Gascuel-Oudou, V. Roubex, P.-A. Danis & F. Moatar, 2019. Seasonal and event-based concentration-discharge relationships to identify catchment controls on nutrient export regimes. *Advances in Water Resources* 131 doi:10.1016/j.advwatres.2019.103379.
- Molenat, J., C. Gascuel-Oudou, L. Aquilina & L. Ruiz, 2013. Use of gaseous tracers (CFCs and SF<sub>6</sub>) and transit-time distribution spectrum to validate a shallow groundwater transport model. *Journal of Hydrology* 480:1-9 doi:10.1016/j.jhydrol.2012.11.043.

- Molenat, J., C. Gascuel-Oudou, L. Ruiz & G. Gruau, 2008. Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration in agricultural headwater catchment (France). *Journal of Hydrology* 348(3):363-378 doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.10.005>.
- Morgenstern, U., M. K. Stewart & R. Stenger, 2010. Dating of streamwater using tritium in a post nuclear bomb pulse world: continuous variation of mean transit time with streamflow. *Hydrol Earth Syst Sci* 14(11):2289-2301 doi:10.5194/hess-14-2289-2010.
- Morse, N., W. B. Bowden, A. Hackman, C. Pruden, E. Steiner & E. Berger, 2007. Using sound pressure to estimate reaeration in streams. *J N Am Benthol Soc* 26(1):28-37 doi:10.1899/0887-3593(2007)26[28:uspter]2.0.co;2.
- Mougin, B., D. Allier, R. Blanchin, A. Carn, N. Courtois, C. Gateau & E. Putot, 2008. SILURES Bretagne (Système d'Information pour la Localisation et l'Utilisation des Ressources en Eaux Souterraines) .
- Mulholland, P. J., C. S. Fellows, J. L. Tank, N. B. Grimm, J. R. Webster, S. K. Hamilton, E. Martí, L. Ashkenas, W. B. Bowden, W. K. Dodds, W. H. McDowell, M. J. Paul & B. J. Peterson, 2001. Inter-biome comparison of factors controlling stream metabolism. *Freshwater Biology* 46(11):1503-1517 doi:doi:10.1046/j.1365-2427.2001.00773.x.
- Mulholland, P. J., J. L. Tank, J. R. Webster, W. B. Bowden, W. K. Dodds, S. V. Gregory, N. B. Grimm, S. K. Hamilton, S. L. Johnson, E. Martí, W. H. McDowell, J. L. Merriam, J. L. Meyer, B. J. Peterson, H. M. Valett & W. M. Wollheim, 2002. Can uptake length in streams be determined by nutrient addition experiments? Results from an interbiome comparison study. *J N Am Benthol Soc* 21(4):544-560 doi:10.2307/1468429.
- Nakajima, T., 1979. DENITRIFICATION BY THE SESSILE MICROBIAL COMMUNITY OF A POLLUTED RIVER. *Hydrobiologia* 66(1):57-64 doi:10.1007/bf00019140.
- Natchimuthu, S., M. B. Wallin, L. Klemetsson & D. Bastviken, 2017. Spatio-temporal patterns of stream methane and carbon dioxide emissions in a hemiboreal catchment in Southwest Sweden. *Sci Rep* 7:39729 doi:10.1038/srep39729.
- Navel, S., F. Mermillod-Blondin, B. Montuelle, E. Chauvet, L. Simon & P. Marmonier, 2011. Water-sediment exchanges control microbial processes associated with leaf litter degradation in the hyporheic zone: a microcosm study. *Microb Ecol* 61(4):968-79 doi:10.1007/s00248-010-9774-7.
- Newbold, J. D., R. V. O'Neill, J. W. Elwood & W. V. Winkle, 1982. Nutrient Spiralling in Streams: Implications for Nutrient Limitation and Invertebrate Activity. *The American Naturalist* 120(5):628-652 doi:10.1086/284017.
- Nielsen, M. E., M. R. Fisk, J. D. Istok & K. Pedersen, 2006. Microbial nitrate respiration of lactate at in situ conditions in ground water from a granitic aquifer situated 450 m underground. *Geobiology* 4(1):43-52 doi:10.1111/j.1472-4669.2006.00068.x.
- Noilhan, J. & J. F. Mahfouf, 1996. The ISBA land surface parameterisation scheme. *Global and Planetary Change* 13(1):145-159 doi:[https://doi.org/10.1016/0921-8181\(95\)00043-7](https://doi.org/10.1016/0921-8181(95)00043-7).
- O'Connor, B. L. & J. W. Harvey, 2008. Scaling hyporheic exchange and its influence on biogeochemical reactions in aquatic ecosystems. *Water Resources Research* 44(12) doi:10.1029/2008wr007160.
- O'Connor, B. L., J. W. Harvey & L. E. McPhillips, 2012. Thresholds of flow-induced bed disturbances and their effects on stream metabolism in an agricultural river. *Water Resources Research* 48(8) doi:10.1029/2011wr011488.
- O'Connor, D. J. & W. E. Dobbins, 1958. Mechanism of Reaeration in Natural Streams. *Transactions of the American Society of Civil Engineers* 123(1):641-666.
- Odum, H. T., 1956. Primary Production in Flowing Waters. *Limnology and Oceanography* 1(2):102-117 doi:10.4319/lo.1956.1.2.0102.

- Oenema, O., H. Kros & W. de Vries, 2003. Approaches and uncertainties in nutrient budgets: implications for nutrient management and environmental policies. *European Journal of Agronomy* 20(1-2):3-16 doi:10.1016/s1161-0301(03)00067-4.
- Oldham, C. E., D. E. Farrow & S. Peiffer, 2013. A generalized Damköhler number for classifying material processing in hydrological systems. *Hydrol Earth Syst Sci* 17(3):1133-1148 doi:10.5194/hess-17-1133-2013.
- Omernik, J., 1976. The influence of land use on stream nutrient levels. EPA Report 600/3-76-014, Washington, DC: USEPA(105 pp).
- Öquist, M. G., M. Wallin, J. Seibert, K. Bishop & H. Laudon, 2009. Dissolved Inorganic Carbon Export Across the Soil/Stream Interface and Its Fate in a Boreal Headwater Stream. *Environ Sci Technol* 43(19):7364-7369 doi:10.1021/es900416h.
- Or, D., B. F. Smets, J. M. Wraith, A. Dechesne & S. P. Friedman, 2007. Physical constraints affecting bacterial habitats and activity in unsaturated porous media – a review. *Advances in Water Resources* 30(6-7):1505-1527 doi:10.1016/j.advwatres.2006.05.025.
- Palmer, M. A., E. S. Bernhardt, J. D. Allan, P. S. Lake, G. Alexander, S. Brooks, J. Carr, S. Clayton, C. N. Dahm, J. Follstad Shah, D. L. Galat, S. G. Loss, P. Goodwin, D. D. Hart, B. Hassett, R. Jenkinson, G. M. Kondolf, R. Lave, J. L. Meyer, T. K. O'Donnell, L. Pagano & E. Sudduth, 2005. Standards for ecologically successful river restoration. *Journal of Applied Ecology* 42(2):208-217 doi:10.1111/j.1365-2664.2005.01004.x.
- Palumbo, J. E. & L. C. Brown, 2014. Assessing the Performance of Reaeration Prediction Equations. *Journal of Environmental Engineering* 140(3):7 doi:10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000799.
- Panno, S. V., K. C. Hackley, W. R. Kelly & H. H. Hwang, 2006. Isotopic evidence of nitrate sources and denitrification in the Mississippi River, Illinois. *J Environ Qual* 35(2):495-504 doi:10.2134/jeq2005.0012.
- Paradis, D., J.-M. Ballard, R. Lefebvre & M. M. Savard, 2017. Multi-scale nitrate transport in a sandstone aquifer system under intensive agriculture. *Hydrogeology Journal* 26(2):511-531 doi:10.1007/s10040-017-1668-z.
- Parris, K., 1998. Agricultural nutrient balances as agri-environmental indicators: an OECD perspective. *Environmental Pollution* 102(1, Supplement 1):219-225 doi:[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)80036-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)80036-5).
- Parsekian, A. D., K. Singha, B. J. Minsley, W. S. Holbrook & L. Slater, 2015. Multiscale geophysical imaging of the critical zone. *Rev Geophys* 53(1):1-26 doi:10.1002/2014rg000465.
- Pasquet, S., L. Bodet, L. Longuevergne, A. Dhemaied, C. Camerlynck, F. Rejiba & R. Guérin, 2015. 2D characterization of near-surface VP/VS: Surface-wave dispersion inversion versus refraction tomography. *Near Surface Geophysics* 13 doi:10.3997/1873-0604.2015028.
- Pauwels, H., V. Ayraud-Vergnaud, L. Aquilina & J. Molénat, 2010. The fate of nitrogen and sulfur in hard-rock aquifers as shown by sulfate-isotope tracing. *Applied Geochemistry* 25(1):105-115 doi:10.1016/j.apgeochem.2009.11.001.
- Pauwels, H., J.-C. Foucher & W. Kloppmann, 2000. Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes. *Chemical Geology* 168(3):307-324 doi:[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00201-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00201-1).
- Payraudeau, S., H. M. G. van der Werf & F. Vertès, 2007. Analysis of the uncertainty associated with the estimation of nitrogen losses from farming systems. *Agricultural Systems* 94(2):416-430 doi:10.1016/j.agsy.2006.11.014.
- Peters, N. E., D. A. Burns & B. T. Aulenbach, 2013. Evaluation of High-Frequency Mean Streamwater Transit-Time Estimates Using Groundwater Age and Dissolved Silica



- Concentrations in a Small Forested Watershed. *Aquatic Geochemistry* 20(2-3):183-202 doi:10.1007/s10498-013-9207-6.
- Pfister, L., C. E. Wetzel, J. Klaus, N. Martínez-Carreras, M. Antonelli, A. J. Teuling & J. J. McDonnell, 2017. Terrestrial diatoms as tracers in catchment hydrology: a review. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water* 4(6):e1241 doi:10.1002/wat2.1241.
- Pinay, G., S. Peiffer, J. R. De Dreuzy, S. Krause, D. M. Hannah, J. H. Fleckenstein, M. Sebilo, K. Bishop & L. Hubert-Moy, 2015. Upscaling Nitrogen Removal Capacity from Local Hotspots to Low Stream Orders' Drainage Basins. *Ecosystems* 18(6):1101-1120 doi:10.1007/s10021-015-9878-5.
- Poisvert, C., F. Curie & F. Moatar, 2016. Annual agricultural N surplus in France over a 70-year period. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 107(1):63-78 doi:10.1007/s10705-016-9814-x.
- Postma, D., C. Boesen, H. Kristiansen & F. Larsen, 1991. Nitrate Reduction in an Unconfined Sandy Aquifer: Water Chemistry, Reduction Processes, and Geochemical Modeling. *Water Resources Research* 27(8):2027-2045 doi:10.1029/91wr00989.
- Powers, S. M., T. W. Bruulsema, T. P. Burt, N. I. Chan, J. J. Elser, P. M. Haygarth, N. J. K. Howden, H. P. Jarvie, Y. Lyu, H. M. Peterson, Andrew N. Sharpley, J. Shen, F. Worrall & F. Zhang, 2016. Long-term accumulation and transport of anthropogenic phosphorus in three river basins. *Nature Geoscience* 9:353 doi:10.1038/ngeo2693.
- Rad 7 Manual, DURRIDGE Company Inc. In. [www.durridge.com/support/product-manuals/](http://www.durridge.com/support/product-manuals/).
- Raymond, P. A., C. J. Zappa, D. Butman, T. L. Bott, J. Potter, P. Mulholland, A. E. Laursen, W. H. McDowell & D. Newbold, 2012. Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnology and Oceanography: Fluids and Environments* 2(1):41-53 doi:10.1215/21573689-1597669.
- Riley, A. J. & W. K. Dodds, 2012. Whole-stream metabolism: strategies for measuring and modeling diel trends of dissolved oxygen. *Freshwater Science* 32(1):56-69, 14.
- Ritz, S., K. Dähnke & H. Fischer, 2017. Open-channel measurement of denitrification in a large lowland river. *Aquatic Sciences* 80(1) doi:10.1007/s00027-017-0560-1.
- Rivett, M. O., S. R. Buss, P. Morgan, J. W. Smith & C. D. Bemment, 2008. Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes. *Water Res* 42(16):4215-32 doi:10.1016/j.watres.2008.07.020.
- Roques, C., L. Aquilina, O. Bour, J. C. Marechal, B. Dewandel, H. Pauwels, T. Labasque, V. Vergnaud-Ayraud & R. Hochreutener, 2014. Groundwater sources and geochemical processes in a crystalline fault aquifer. *Journal of Hydrology* 519:3110-3128 doi:10.1016/j.jhydrol.2014.10.052.
- Salo, T. & E. Turtola, 2006. Nitrogen balance as an indicator of nitrogen leaching in Finland. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 113(1-4):98-107 doi:10.1016/j.agee.2005.09.002.
- Sanford, W. E., G. Casile & K. B. Haase, 2015. Dating base flow in streams using dissolved gases and diurnal temperature changes. *Water Resources Research* 51(12):9790-9803 doi:10.1002/2014wr016796.
- Scheidweiler, D., H. Peter, P. Pramateftaki, P. de Anna & T. J. Battin, 2019. Unraveling the biophysical underpinnings to the success of multispecies biofilms in porous environments. *The ISME Journal* 13(7):1700-1710 doi:10.1038/s41396-019-0381-4.
- Schippa, L. & S. Pavan, 2009. Bed evolution numerical model for rapidly varying flow in natural streams. *Computers & Geosciences* 35(2):390-402 doi:10.1016/j.cageo.2008.08.004.
- Schluter, M. & T. Gentz, 2008. Application of Membrane Inlet Mass Spectrometry for Online and In Situ Analysis of Methane in Aquatic Environments. *J Am Soc Mass Spectrom* 19(10):1395-1402 doi:10.1016/j.jasms.2008.07.021.

- Seitzinger, S., J. A. Harrison, J. K. Bohlke, A. F. Bouwman, R. Lowrance, B. Peterson, C. Tobias & G. Van Drecht, 2006. Denitrification across landscapes and waterscapes: A synthesis. *Ecological Applications* 16(6):2064-2090 doi:10.1890/1051-0761(2006)016[2064:Dalawa]2.0.Co;2.
- Sharpley, A., H. P. Jarvie, A. Buda, L. May, B. Spears & P. Kleinman, 2013. Phosphorus legacy: overcoming the effects of past management practices to mitigate future water quality impairment. *J Environ Qual* 42(5):1308-26 doi:10.2134/jeq2013.03.0098.
- Singleton, M. J., B. K. Esser, J. E. Moran, G. B. Hudson, W. W. McNab & T. Harter, 2007. Saturated Zone Denitrification: Potential for Natural Attenuation of Nitrate Contamination in Shallow Groundwater Under Dairy Operations. *Environ Sci Technol* 41(3):759-765 doi:10.1021/es061253g.
- Smerdon, B. D., W. P. Gardner, G. A. Harrington & S. J. Tickell, 2012. Identifying the contribution of regional groundwater to the baseflow of a tropical river (Daly River, Australia). *Journal of Hydrology* 464:107-115 doi:10.1016/j.jhydrol.2012.06.058.
- Smith, M. S. & J. M. Tiedje, 1979. Phases of denitrification following oxygen depletion in soil. *Soil Biology and Biochemistry* 11(3):261-267 doi:[https://doi.org/10.1016/0038-0717\(79\)90071-3](https://doi.org/10.1016/0038-0717(79)90071-3).
- Smith, R. L. & J. K. Bohlke, 2019. Methane and nitrous oxide temporal and spatial variability in two midwestern USA streams containing high nitrate concentrations. *The Science of the total environment* 685:574-588 doi:10.1016/j.scitotenv.2019.05.374.
- Soares, P. A., G. Faht, A. Pinheiro, M. R. da Silva & E. Zucco, 2013. Determination of reaeration-rate coefficient by modified tracer gas technique. *Hydrological Processes* 27(19):2710-2720 doi:10.1002/hyp.9371.
- Solomon, D. K., T. E. Gilmore, J. E. Solder, B. Kimball & D. P. Genereux, 2015. Evaluating an unconfined aquifer by analysis of age-dating tracers in stream water. *Water Resources Research* 51(11):8883-8899 doi:10.1002/2015wr017602.
- Soulsby, C. & D. Tetzlaff, 2008. Towards simple approaches for mean residence time estimation in ungauged basins using tracers and soil distributions. *Journal of Hydrology* 363(1-4):60-74 doi:10.1016/j.jhydrol.2008.10.001.
- St. Clair, J., S. Moon, W. S. Holbrook, J. T. Perron, C. S. Riebe, S. J. Martel, B. Carr, C. Harman, K. Singha & D. d. Richter, 2015. Geophysical imaging reveals topographic stress control of bedrock weathering. *Science* 350(6260):534-538 doi:10.1126/science.aab2210.
- Starn, J. J. & K. Belitz, 2018. Regionalization of Groundwater Residence Time Using Metamodeling. *Water Resources Research* 54(9):6357-6373 doi:10.1029/2017wr021531.
- Steffen, W., K. Richardson, J. Rockstrom, S. E. Cornell, I. Fetzer, E. M. Bennett, R. Biggs, S. R. Carpenter, W. de Vries, C. A. de Wit, C. Folke, D. Gerten, J. Heinke, G. M. Mace, L. M. Persson, V. Ramanathan, B. Reyers & S. Sorlin, 2015. Sustainability. Planetary boundaries: guiding human development on a changing planet. *Science* 347(6223):1259855 doi:10.1126/science.1259855.
- Stegen, J. C., 2018. At the Nexus of History, Ecology, and Hydrobiogeochemistry: Improved Predictions across Scales through Integration. *mSystems* 3(2) doi:10.1128/mSystems.00167-17.
- Takuya, K., H. Yoshishige, K. Nobuharu, Y. Tadakatsu & O. Yasuo, 1993. Dispersion effect on the apparent nitrogen isotope fractionation factor associated with denitrification in soil; Evaluation by a mathematical model. *Soil Biology and Biochemistry* 25(3):349-354 doi:[https://doi.org/10.1016/0038-0717\(93\)90134-W](https://doi.org/10.1016/0038-0717(93)90134-W).
- Tebbutt, T. H. Y., 1972. Some studies on reaeration in cascades. *Water Research* 6(3):297-304 doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(72\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(72)90007-3).

- Tesoriero, A. J., H. Liebscher & S. E. Cox, 2000. Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths. *Water Resources Research* 36(6):1545-1559 doi:10.1029/2000wr900035.
- Tesoriero, A. J. & L. J. Puckett, 2011. O<sub>2</sub> reduction and denitrification rates in shallow aquifers. *Water Resources Research* 47(12) doi:10.1029/2011wr010471.
- Tetzlaff, D., J. Seibert & C. Soulsby, 2009. Inter-catchment comparison to assess the influence of topography and soils on catchment transit times in a geomorphic province; the Cairngorm mountains, Scotland. *Hydrological Processes* 23(13):1874-1886 doi:10.1002/hyp.7318.
- Thomas, Z. & B. W. Abbott, 2018. Hedgerows reduce nitrate flux at hillslope and catchment scales via root uptake and secondary effects. *Journal of Contaminant Hydrology* 215:51-61 doi:<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.07.002>.
- Thomas, Z., P. Rousseau-Gueutin, B. W. Abbott, T. Kolbe, H. Le Lay, J. Marçais, F. Rouault, C. Petton, P. Pichelin, G. Le Hennaff, H. Squividant, T. Labasque, J.-R. de Dreuzy, L. Aquilina, J. Baudry & G. Pinay, 2019. Long-term ecological observatories needed to understand ecohydrological systems in the Anthropocene: a catchment-scale case study in Brittany, France. *Regional Environmental Change* 19(2):363-377 doi:10.1007/s10113-018-1444-1.
- Tobias, C. R., J. K. Bohlke, J. W. Harvey & E. Busenberg, 2009. A simple technique for continuous measurement of time-variable gas transfer in surface waters. *Limnol Oceanogr Meth* 7:185-195 doi:10.4319/lom.2009.7.185.
- Toombes, L. & H. Chanson, 2005. Air-Water Mass Transfer on a Stepped Waterway. *Journal of Environmental Engineering* 131(10):1377-1386 doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:10(1377).
- Tranvik, L. J., J. A. Downing, J. B. Cotner, S. A. Loiselle, R. G. Striegl, T. J. Ballatore, P. Dillon, K. Finlay, K. Fortino, L. B. Knoll, P. L. Kortelainen, T. Kutser, S. Larsen, I. Laurion, D. M. Leech, S. L. McCallister, D. M. McKnight, J. M. Melack, E. Overholt, J. A. Porter, Y. Prairie, W. H. Renwick, F. Roland, B. S. Sherman, D. W. Schindler, S. Sobek, A. Tremblay, M. J. Vanni, A. M. Verschoor, E. von Wachenfeldt & G. A. Weyhenmeyer, 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography* 54(6, part 2):2298-2314 doi:10.4319/lo.2009.54.6\_part\_2.2298.
- Trauth, N., C. Schmidt, M. Vieweg, U. Maier & J. H. Fleckenstein, 2014. Hyporheic transport and biogeochemical reactions in pool-riffle systems under varying ambient groundwater flow conditions. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 119(5):910-928 doi:10.1002/2013jg002586.
- Triska, F. J., J. H. Duff & R. J. Avanzino, 1993. The role of water exchange between a stream channel and its hyporheic zone in nitrogen cycling at the terrestrial aquatic interface. *Hydrobiologia* 251(1-3):167-184 doi:10.1007/bf00007177.
- Troch, P. A., C. Paniconi & E. Emiel van Loon, 2003. Hillslope-storage Boussinesq model for subsurface flow and variable source areas along complex hillslopes: 1. Formulation and characteristic response. *Water Resources Research* 39(11) doi:10.1029/2002wr001728.
- Tsivoglou, E. C. & L. A. Neal, 1976. Tracer Measurement of Reaeration: III. Predicting the Reaeration Capacity of Inland Streams. *Journal (Water Pollution Control Federation)* 48(12):2669-2689.
- Turlan, T., F. Birgand & P. Marmonier, 2007. Comparative use of field and laboratory mesocosms for in-stream nitrate uptake measurement. *Ann Limnol-Int J Limnol* 43(1):41-51 doi:10.1051/limn/2007026.
- Turner, M. G. & F. S. Chapin, 2005. Causes and Consequences of Spatial Heterogeneity in Ecosystem Function. In Lovett, G. M., M. G. Turner, C. G. Jones & K. C. Weathers

- (eds) *Ecosystem Function in Heterogeneous Landscapes*. Springer New York, New York, NY, 9-30.
- Ulseth, A. J., R. O. Hall, M. Boix Canadell, H. L. Madinger, A. Niayifar & T. J. Battin, 2019. Distinct air–water gas exchange regimes in low- and high-energy streams. *Nature Geoscience* 12(4):259-263 doi:10.1038/s41561-019-0324-8.
- US EPA, 2008. Gulf Hypoxia Action Plan 2008 for Reducing, Mitigating, and Controlling Hypoxia in the Northern Gulf of Mexico and Improving Water Quality in the Mississippi River Basin. Mississippi River/Gulf of Mexico Watershed Nutrient Task Force.
- Valett, H. M., J. A. Morrice, C. N. Dahm & M. E. Campana, 1996. Parent lithology, surface-groundwater exchange, and nitrate retention in headwater streams. *Limnology and Oceanography* 41(2):333-345.
- Van Meter, K. J. & N. B. Basu, 2015. Catchment legacies and time lags: a parsimonious watershed model to predict the effects of legacy storage on nitrogen export. *PLoS One* 10(5):e0125971 doi:10.1371/journal.pone.0125971.
- Van Meter, K. J. & N. B. Basu, 2017. Time lags in watershed-scale nutrient transport: an exploration of dominant controls. *Environmental Research Letters* 12(8) doi:10.1088/1748-9326/aa7bf4.
- Van Meter, K. J., N. B. Basu & P. Van Cappellen, 2017. Two centuries of nitrogen dynamics: Legacy sources and sinks in the Mississippi and Susquehanna River Basins. *Global Biogeochemical Cycles* 31(1):2-23 doi:10.1002/2016gb005498.
- Van Meter, K. J., N. B. Basu, J. J. Veenstra & C. L. Burras, 2016. The nitrogen legacy: emerging evidence of nitrogen accumulation in anthropogenic landscapes. *Environmental Research Letters* 11(3) doi:10.1088/1748-9326/11/3/035014.
- Visser, A., H. P. Broers, R. Purtschert, J. Sültenfuß & M. de Jonge, 2013a. Groundwater age distributions at a public drinking water supply well field derived from multiple age tracers ( $^{85}\text{Kr}$ ,  $^3\text{H}/^3\text{He}$ , and  $^{39}\text{Ar}$ ). *Water Resources Research* 49(11):7778-7796 doi:10.1002/2013wr014012.
- Visser, A., M. J. Singleton, D. J. Hillegonds, C. A. Velsko, J. E. Moran & B. K. Esser, 2013b. A membrane inlet mass spectrometry system for noble gases at natural abundances in gas and water samples. *Rapid Commun Mass Spectrom* 27(21):2472-82 doi:10.1002/rcm.6704.
- Wallin, M. B., M. G. Öquist, I. Buffam, M. F. Billett, J. Nisell & K. H. Bishop, 2011. Spatiotemporal variability of the gas transfer coefficient ( $K_{\text{CO}_2}$ ) in boreal streams: Implications for large scale estimates of  $\text{CO}_2$  evasion. *Global Biogeochemical Cycles* 25(3) doi:10.1029/2010gb003975.
- Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research* 97(C5):7373 doi:10.1029/92jc00188.
- Wanninkhof, R., P. J. Mulholland & J. W. Elwood, 1990. Gas exchange rates for a first-order stream determined with deliberate and natural tracers. *Water Resources Research* 26(7):1621-1630 doi:doi:10.1029/WR026i007p01621.
- Weber, U. W., P. G. Cook, M. S. Brennwald, R. Kipfer & T. C. Stieglitz, 2019. A Novel Approach To Quantify Air-Water Gas Exchange in Shallow Surface Waters Using High-Resolution Time Series of Dissolved Atmospheric Gases. *Environ Sci Technol* 53(3):1463-1470 doi:10.1021/acs.est.8b05318.
- Wendland, F., R. Kunkel, A. Grimvall, B. Kronvang & D. I. Müller-Wohlfell, 2002. The SOIL-N/WEKU model system – a GIS-supported tool for the assessment and management of diffuse nitrogen leaching at the scale of river basins. *Water Science and Technology* 45(9):285-292 doi:10.2166/wst.2002.0260.

- Whitehead, P., E. Wilson & D. Butterfield, 1998. A semi-distributed Integrated Nitrogen model for multiple source assessment in Catchments (INCA): Part I - Model structure and process equations. *Science of The Total Environment* 210:547-558 doi:10.1016/S0048-9697(98)00037-0.
- Wise, D. L. & G. Houghton, 1966. The diffusion coefficients of ten slightly soluble gases in water at 10–60°C. *Chemical Engineering Science* 21(11):999-1010 doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(66\)85096-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(66)85096-0).
- Wyns, R., J. M. Baltassat, P. Lachassagne, A. Legchenko, J. Vairon & F. Mathieu, 2004. Application of proton magnetic resonance soundings to groundwater reserve mapping in weathered basement rocks (Brittany, France). *Bulletin De La Societe Geologique De France* 175(1):21-34 doi:10.2113/175.1.21.
- Yoshinari, T. & R. Knowles, 1976. Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction by denitrifying bacteria. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 69(3):705-710 doi:[https://doi.org/10.1016/0006-291X\(76\)90932-3](https://doi.org/10.1016/0006-291X(76)90932-3).
- Young, R. G. & A. D. Huryn, 1998. Comment: Improvements to the diurnal upstream-downstream dissolved oxygen change technique for determining whole-stream metabolism in small streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 55(7):1784-1785 doi:10.1139/f98-052.
- Young, R. G. & A. D. Huryn, 1999. Effects of land use on stream metabolism and organic matter turnover. *Ecological Applications* 9(4):1359-1376 doi:10.1890/1051-0761(1999)009[1359:Eoluos]2.0.Co;2.
- Zarnetske, J. P., R. Haggerty, S. M. Wondzell & M. A. Baker, 2011. Dynamics of nitrate production and removal as a function of residence time in the hyporheic zone. *Journal of Geophysical Research* 116(G1) doi:10.1029/2010jg001356.
- Zarnetske, J. P., R. Haggerty, S. M. Wondzell, V. A. Bokil & R. González-Pinzón, 2012. Coupled transport and reaction kinetics control the nitrate source-sink function of hyporheic zones. *Water Resources Research* 48(11) doi:10.1029/2012wr011894.
-

**Titre :** Caractérisation des facteurs contrôlant les concentrations en nitrates dans l'aquifère à partir de mesures en ruisseau

**Mots clés :** nitrates ; aquifère fracturé ; ruisseau de tête de bassin versant ; dénitrification ; temps de résidence ; réaération

**Résumé :** L'industrialisation de l'agriculture, portée par l'utilisation massive d'engrais azotés, a provoqué la pollution de l'eau par les nitrates, à l'origine de dégâts environnementaux comme les proliférations d'algues vertes dans les zones côtières. Aujourd'hui, des efforts sont fournis pour réduire l'utilisation d'engrais azotés, mais la diminution effective des concentrations en nitrates dans les cours d'eau dépend aussi des caractéristiques naturelles des bassins versants. Les circulations d'eau souterraine induisent en effet un stockage temporaire de nitrates dans l'aquifère, qui retarde l'effet des changements de pratiques agricoles. Dans le même temps, la dénitrification épure l'eau souterraine d'une partie de ses nitrates, ce qui abaisse les concentrations en nitrates des cours d'eau qu'elle alimente. L'aquifère exerce donc un double contrôle sur les concentrations en nitrates, dont la compréhension est nécessaire pour prédire leur évolution en fonction des scénarios d'agriculture mis en place. Cette thèse propose de caractériser les temps de résidence et la dénitrification dans l'aquifère à partir de mesures en ruisseau.

La méthode est mise en place dans un petit bassin versant agricole breton, dans un aquifère cristallin. La thèse identifie tout d'abord, à travers une analyse de sensibilité, un nombre réduit de paramètres dont la connaissance permet la prédiction des concentrations en nitrates. Elle évalue ensuite la possibilité d'acquérir ces paramètres dans les ruisseaux en étiage. L'investigation des échanges de gaz entre les ruisseaux et l'atmosphère révèle que les traceurs gazeux sont délicats à utiliser à large échelle dans les ruisseaux. En revanche, l'étude de la dénitrification in situ dans les ruisseaux montre que les concentrations en nitrates sont très faiblement modifiées par les processus de surface. Finalement, des mesures de silice et de nitrates spatialement distribuées dans les ruisseaux du bassin versant fournissent une vision représentative des processus de transport et de dénitrification dans l'aquifère. Elles montrent que l'échelle d'homogénéisation est supérieure à l'échelle du bassin versant étudié et permettent de proposer des hypothèses sur les facteurs de contrôle globaux des processus.

**Title :** Characterization of the parameters controlling the nitrate concentration in the aquifer based on in-stream measurements

**Keywords :** nitrate ; fractured aquifer ; headwater stream ; denitrification ; residence time ; reaeration

**Abstract :** Human activity, and especially intensive agriculture, has more than doubled reactive nitrogen delivery to Earth's ecosystems, creating eutrophic conditions in aquatic and coastal environments around the world. In the past several decades, efforts have been made to reduce agricultural inputs of nitrogen, but the decrease of the nitrate concentration in rivers also depends on natural factors. The aquifer exerts a dual control on nitrate pollution. On one hand, the circulation of groundwater induces a temporary storage of nitrate, responsible for the nitrate legacy. On the other hand, the denitrification occurring in the aquifer lowers the nitrate concentration. Characterizing the groundwater residence time and the denitrification in the aquifer is thus necessary to predict the nitrate trajectories in agricultural catchments. This PhD thesis proposes to extract information about the aquifer from in-stream measurements. The method is tested on a 35 km<sup>2</sup> agricultural catchment located in Brittany (France), in a fractured bedrock aquifer.

First, a sensitivity analysis evidences that the nitrate concentration can be predicted with the knowledge of a limited number of parameters. Then, the possibility of getting these parameters in headwater streams during low flow is evaluated. Investigation of gas exchanges between the stream and the atmosphere shows that the use of gas tracers at the catchment scale is challenging. However, in situ nutrients injections reveals a very low effective denitrification in the stream and the hyporheic zone, which does not significantly modify the nitrate concentration. Finally, spatially distributed measurements of silica and nitrate in headwater streams provide a representative view on the processes of transport and denitrification in the aquifer. It highlights that the scale of homogenization is larger than the studied catchment and allows to hypothesise global control factors on the processes.