



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

**Discipline ou spécialité :**

Ecologie Fonctionnelle

---

**Présentée et soutenue par :**

M. CLÉMENT FABRE

le lundi 7 octobre 2019

**Titre :**

Rôle des zones humides alluviales dans la régulation des flux de nitrates et de carbone organique vers les eaux de surface à l'échelle des bassins versants

---

**Ecole doctorale :**

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

**Unité de recherche :**

Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement ( ECOLAB)

**Directeur(s) de Thèse :**

M. JOSE-MIGUEL SANCHEZ-PEREZ

MME MAGALI GERINO

**Rapporteurs :**

Mme JOSETTE GARNIER, CNRS PARIS

M. OLIVIER ATTEIA, INP BORDEAUX

**Membre(s) du jury :**

M. JEAN-LUC PROBST, CNRS TOULOUSE, Président

M. JOSE-MIGUEL SANCHEZ-PEREZ, CNRS TOULOUSE, Membre

Mme MAGALI GERINO, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Invité

Mme SABINE SAUVAGE, CNRS TOULOUSE, Invité



# Remerciements

---

Tout au long de ce long fleuve (« tranquille ? ») qu'est la thèse, j'ai pu faire beaucoup de rencontres, saisir diverses opportunités et rencontrer de nombreuses personnes qui se sont avérées attentionnées à mon égard et m'ont permis de progresser jusqu'à la production de ce manuscrit.

Je souhaite ainsi remercier en priorité mon directeur de thèse José Miguel Sánchez-Pérez, pour sa confiance. Comme un père scientifique, il a su m'encourager ainsi que me maintenir sur les bons rails afin de m'améliorer et de perfectionner mes travaux. Son encadrement m'a permis de prendre confiance en moi, en mes capacités et en mes recherches tout au long de ces 3 ans. En me poussant dans mes retranchements et en me piquant au vif parce que je fonctionne comme cela, il m'a permis de dépasser toutes les limites que je m'étais fixées.

Mes remerciements vont aussi à ma co-directrice de thèse Magali Gérino pour sa confiance, son attention, et ses conseils toujours avisés. Son encadrement et son recul par rapport à mes travaux ont permis de mettre à jour certaines faiblesses pour les contrer et proposer de meilleures hypothèses. J'ai ainsi pu prendre confiance en mes travaux et en ce que j'avais à communiquer.

Je souhaite également remercier Sabine Sauvage, qui comme une encadrante officieuse et une mère scientifique, m'a apportée plus qu'elle ne l'imagine, par son assurance et sa gestion des moments de tension ou par son attention presque maternelle pour deviner les moments où du repos s'imposait.

Je prends également le temps de remercier à nouveau José Miguel Sánchez-Pérez et Sabine Sauvage pour le nombre incalculable de relectures de mes productions scientifiques, que ce soit pour un petit effort comme un colloque comme pour l'énorme effort que représente ce manuscrit.

Je remercie Jean-Luc Probst pour toutes ses analyses précises et son expertise sur les cycles du carbone organique et du nitrate qui se sont avérées nécessaires dans nos diverses collaborations ainsi que dans le bon déroulement de mes comités de suivi de thèse.

Je souhaite remercier Roman Teisserenc et Nikita Tananaev pour leurs analyses et expertises sur le fonctionnement des pergélisols et du cycle du carbone dans les bassins froids qui m'ont permis d'avancer rapidement dans le déroulement de ma thèse.

Mes remerciements vont à Philippe Amiotte-Suchet pour avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi de thèse ainsi qu'à Josette Garnier, Olivier Atteia et Wolfgang Ludwig qui ont acceptés de lire ce travail et d'apporter leur expertise dans leurs domaines respectifs pour perfectionner ce manuscrit.

Merci enfin au jury dont les membres ont été cités dans les paragraphes précédents pour la riche discussion entamée lors de la soutenance.

Mes remerciements vont également à un bon nombre de personnes et institutions qui m'ont accompagnées dans ce périple :

- à EcoLab, et principalement son directeur lors de ma thèse, Franck Gilbert, ainsi qu'à l'ensemble de son équipe administrative, et notamment Annick Corrège, sans qui je serais encore bloqué à l'inscription en 1<sup>ère</sup> année de thèse.
- à l'INP-ENSAT, sa direction, sa scolarité et son accueil pour leur bienveillance à mon égard et leur disponibilité.
- à Toulouse-INP, pour toutes les opportunités qu'ils m'ont laissées saisir, dans les déplacements internationaux, dans la vulgarisation scientifique et dans bien d'autres domaines.
- à Pascal Laffaille et à nouveau à Sabine Sauvage, qui m'ont ouvert les portes de la recherche après ma formation d'ingénieur agronome et m'ont permis de m'épanouir dans ce domaine plus que je ne le souhaitais. Je leur dois donc ce manuscrit.

- à Jeff Arnold, Raghavan Srinivasan et Nancy Sammons pour leur accueil, leur gentillesse et leur bienveillance lors de mon séjour de trois mois au Texas.
- à Matthieu Pouget et toute l'équipe du Science Comedy Show pour m'avoir initié à la vulgarisation scientifique et m'avoir ouvert leurs portes et pour m'avoir fait comprendre une chose très importante : La science c'est sérieux, mais s'amuser pour la comprendre, c'est gagner du temps.
- à mes professeurs de mathématiques de 1<sup>ère</sup> et terminale, Monsieur Matas et Madame Nayral-Goudal, qui m'ont remis dans le droit chemin aux moments où j'en avais le plus besoin.
- à Grégory Noël-Espitalier pour son enseignement de différents langages de code informatique qui m'ont permis d'avancer considérablement dans mes travaux.
- à Roxelane et Jérémy pour tous les moments de grandes rigolades ainsi que tous les doctorants, post-doctorants et ingénieurs de la team BIZ pour les moments sympatiques partagés notamment au RU de l'ENSAT. Ils ont su diminuer la pression que j'avais sur les épaules et je pense avoir réussi à faire de même pour eux.
- à Thomas et Marilen pour cette aventure tant géniale qu'exténuante qu'a été l'EGU 2019.
- à la team Movidia BIZ-ECI pour toutes ces souffrances collectives dans les cours de Cross-Training et de Body-Attack sans nous permettre pour autant d'avoir le corps espéré pour l'été.
- à mes compagnons de futsal et de handball qui m'ont permis de me défouler fréquemment et autant que possible en tapant du plus fort que je peux dans le ballon rond qu'il soit petit ou grand.
- à Alexandre Astier dont l'œuvre parfaite « Kaamelott » a pu me permettre de passer des soirées de détente nécessaires pour évacuer le stress accumulé. Dans la même veine, je pourrais remercier tous les éditeurs de jeux vidéos, et surtout Psyonix pour Rocket League, Ubisoft pour la série Assassin's Creed ou encore Gearbox pour Borderlands, qui

m'ont permis de passer de bonnes soirées en me changeant les idées pendant ces 3 ans.

Enfin, je souhaite remercier les personnes les plus importantes à mes yeux, qui m'accompagnent depuis bien plus longtemps que les trois années de cette thèse, qui m'ont toujours soutenu et qui ont toujours cru en moi.

En premier lieu, la Famille Kloug et plus spécialement Camille et Cécile, pour tous les moments partagés autour d'un bon repas, d'un bon billard ou d'une bonne boisson. Tant d'instantanés qui m'ont réchauffé le cœur ont eu lieu pendant ces temps de détente.

En second lieu, les copains de la clique toulousaine ; Valentin, Florie, Manon, Martin, Gaëlle, Vincent, Adélaïde et Jérémy ; pour les moments de partage autour d'un verre, d'un repas ou d'un jeu.

Puis, mes pensées vont évidemment vers toute ma famille, qui m'a entourée et encouragée tout au long de ce voyage doctoral :

- Ma compagne, Solène. Son attention toujours parfaite m'a permis de passer les moments les plus difficiles sans trop d'animosité. Sa bienveillance et sa bonne humeur en toute situation ont su m'apporter la chaleur nécessaire à mon bien-être. Il faut également remercier notre chat Nyéti. Rien que sa présence était primordiale dans des moments où j'en avais bien besoin. Pour un amoureux des animaux, un seul de ses ronronnements vaut comme le plus beau des encouragements. Avec mon envie de poursuivre en post-doc à l'étranger, elle ne sait vraiment pas ce qui l'attend.
- Toute la famille de ma compagne. Les moments partagés souvent autour de la piscine, d'un bon repas ou d'un tarot m'ont permis de plusieurs fois trouver un second souffle tant recherché lors de ces trois années.

- La cousinade et surtout, Rémi, Yohan, Loïc et Gauthier pour tous les débats interminables autour de l'écologie et du sport qui m'ont parfois rendu bougon mais ont su me faire rire en toutes circonstances.
- Mes oncles et tantes pour leurs félicitations récurrentes, leur soutien et leurs questions sur l'avancée de mes travaux.
- Papi Jean-Louis et Mamie Coco pour toutes leurs questions sur l'intérêt de mes travaux ainsi que sur ma santé et mon devenir professionnel. Leur attention à mon égard ne trouve que peu d'équivalents.
- Papi Roland et Mamie Thérèse qui ne m'ont jamais imaginé vétérinaire « la main dans l'cul d'une vache » (à raison) et qui doivent être très fiers, je l'espère, de là où ils sont.
- Mon frère, Gauthier, pour tous les moments passés ensemble à Toulouse, à Marseille, à Millau mais également pour toutes ces parties sans fin sur la PS4. Tant de moments de rage et de rigolade qui m'ont bien changé les idées.
- Mes parents à qui je dois tout. Mon arrivée à ce niveau ne dépend que de leurs encouragements, leurs valeurs et de mon envie permanente de les rendre fiers. Leurs conseils toujours réfléchis m'ont constamment permis d'atteindre mes rêves. Sans eux, je n'aurais jamais trouvé le courage ni la confiance nécessaire à l'aboutissement d'un tel projet.





# Table des matières

<b>Chapitre 1 : Contexte scientifique et objectifs .....</b>	<b>27</b>
1.1. <i>La zone critique</i> .....	29
1.1.1. Définition .....	29
1.1.2. Les services naturels rendus aux sociétés .....	31
1.2. <i>Fonctionnement général d'un bassin versant</i> .....	32
1.2.1. Définition .....	32
1.2.2. Ecoulements et biogéochimie .....	33
1.3. <i>Les zones humides</i> .....	35
1.3.1. Définitions .....	35
1.3.2. Distribution des zones humides alluviales .....	37
1.3.3. Principaux services écosystémiques rendus par les zones humides alluviales .....	38
1.3.4. Vulnérabilité des zones humides alluviales .....	38
1.4. <i>Hydrologie des zones humides alluviales</i> .....	39
1.4.1. Interactions entre cours d'eau et aquifère .....	40
1.4.2. Interface d'échange : la zone hyporhéique .....	42
1.4.3. Echanges hydrologiques durant les crues .....	43
1.5. <i>Biogéochimie des bassins versants et des zones humides alluviales</i> .....	44
1.5.1. Caractérisation des réactions biogéochimiques dans les bassins versants .....	44
1.5.2. Dynamique des nitrates, du carbone organique et dénitrification .....	46
1.5.2.1. Cycle de l'azote .....	46
1.5.2.2. Cycle du carbone .....	47
1.5.2.3. Dynamique du carbone organique dans les bassins versants .....	49
1.5.2.4. Intérêts de l'étude du COP et du COD .....	50
1.5.2.5. Rétention des nitrates par les zones humides alluviales .....	51
1.5.2.6. Dénitrification .....	53
1.6. <i>Modélisation de la dénitrification dans les plaines alluviales</i> .....	55
1.6.1. Concepts de modélisation .....	55
1.6.2. Modélisation des liens cours d'eau – zones humides alluviales .....	57
1.6.3. Modélisation des flux de nitrates dans les bassins versants .....	58
1.6.4. Modélisation des flux de carbone organique dans les bassins versants .....	60
1.6.5. Modélisation de la dénitrification dans les zones humides alluviales .....	62

1.7.	<i>Résumé de la problématique, objectifs et démarche méthodologique</i> .....	64
<b>Chapitre 2 : Matériels et méthodes</b> .....		<b>67</b>
2.1.	<i>Jeux de données</i> .....	69
2.1.1.	Jeu de données sur les nitrates .....	69
2.1.2.	Jeu de données sur le carbone organique du sol .....	70
2.1.3.	Jeu de données sur le carbone organique dans les cours d'eau .....	70
2.1.1.	Données climatiques .....	71
2.1.2.	Choix des bassins versants étudiés .....	73
2.2.	<i>Les sites d'étude</i> .....	75
2.2.1.	Les bassins versants tropicaux : l'Amazone .....	75
2.2.2.	Les bassins versants arctiques : l'Ienisseï .....	77
2.2.3.	Les bassins versants tempérés : la Garonne .....	81
2.2.4.	Jeu de données sur les nitrates pour les bassins versant sélectionnés .....	84
2.2.5.	Choix des bassins pour la simulation du COP .....	85
2.3.	<i>Modélisation</i> .....	86
2.3.1.	Choix du modèle .....	86
2.3.2.	Le modèle SWAT .....	86
2.3.2.1.	Historique du modèle SWAT .....	86
2.3.2.2.	Principales utilisations du modèle SWAT .....	89
2.3.2.3.	Simulation des flux hydrologiques .....	92
2.3.3.	Gestion des intrants agricoles dans SWAT .....	111
2.3.1.	Définition des entrées du modèle à l'aide des SIG .....	111
2.3.2.	Entrées utilisées sur les trois bassins versants .....	113
2.3.3.	Calibration et validation du modèle .....	114
2.3.4.	Utilisation de SWAT pour le cas des fleuves arctiques .....	116
2.3.5.	Définition des modèles utilisés pour simuler le carbone organique, les nitrates et la dénitrification .....	117
2.3.5.1.	Modèle simulant le carbone organique et les nitrates .....	117
2.3.5.1.	Modèle simulant la dénitrification .....	120
2.3.6.	Délimitation des zones humides alluviales .....	121
<b>Chapitre 3 : Vers un modèle générique de prédiction des concentrations en nitrates dans les cours d'eau</b> .		<b>123</b>
3.1.	<i>Contexte et objectifs</i> .....	125
3.2.	<i>Principaux résultats et discussions</i> .....	127
3.3.	<i>Conclusions</i> .....	128
	Towards a generic model to predict daily nitrate concentrations in watersheds .....	129

<b>Chapitre 4 : Carbone organique dissous et particulaire à l'échelle des bassins versants : approche par modélisation</b>	<b>155</b>
4.1. <i>Etude du carbone organique dissous à l'échelle globale</i>	157
4.1.1. Contexte et objectifs	157
4.1.2. Principaux résultats et discussions	159
4.1.3. Conclusion	162
Global-scale daily riverine DOC fluxes from lands to oceans based on a generic model	163
4.2. <i>Etude du carbone organique particulaire à l'échelle globale</i>	199
4.2.1. Analyses des jeux de paramètres obtenus	199
4.2.2. Représentation du modèle du COP dans les quatre bassins versants sélectionnés	199
4.2.3. Résultats de l'ACP sur le paramètre <i>d</i>	201
4.2.4. Validité du modèle	204
4.2.5. Qualité du jeu de données	204
4.2.6. Lien avec les variables environnementales	205
4.2.7. Application du modèle	205
4.3. <i>Conclusion</i>	206
<b>Chapitre 5 : Etude de l'hydrologie, des flux de sédiments et de carbone organique à l'aide de SWAT sur le bassin versant de l'enissei</b>	<b>207</b>
5.1. <i>Contexte et objectifs</i>	209
5.2. <i>Principaux résultats et discussions</i>	211
5.3. <i>Conclusion</i>	213
5.4. <i>Application de l'approche à d'autres bassins versants</i>	255
5.4.1. Calibration des débits sur l'Amazone et la Garonne	255
5.4.2. Tests du modèle simulant le COD sur l'Amazone et la Garonne	256
5.5. <i>Conclusion</i>	257
<b>Chapitre 6 : Suivi de la dénitrification dans les zones humides alluviales sur des bassins versants contrastés</b>	<b>261</b>
6.1. <i>Contexte et objectifs</i>	263
6.2. <i>Principaux résultats et discussions</i>	265
6.3. <i>Conclusions</i>	268
Daily denitrification in alluvial wetlands of contrasted watersheds	269
<b>Discussion générale</b>	<b>297</b>

7.1.	<i>Conceptualisation du processus de dénitrification .....</i>	<i>299</i>
7.2.	<i>Intérêts de l'étude de la variabilité en carbone organique sur les différents bassins .....</i>	<i>302</i>
7.3.	<i>Rôle de la variabilité en carbone organique sur les flux de nitrates .....</i>	<i>303</i>
7.4.	<i>Conceptualisation de l'étude des zones humides alluviales.....</i>	<i>305</i>
7.5.	<i>Vers une caractérisation du rôle du carbone organique dans le service de régulation de la qualité de l'eau</i>	<i>307</i>
7.6.	<i>Rôle de la température dans le service de régulation de la qualité de l'eau .....</i>	<i>309</i>
7.7.	<i>Vers une quantification du rôle des zones humides alluviales à l'échelle mondiale .....</i>	<i>310</i>
	<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>313</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>319</b>

# Liste des figures

Figure 1 : Délimitation de la zone critique comme espace entre la roche mère et l'atmosphère. (Tirée de Chorover et al., 2007).	29
Figure 2 : Fonctionnement de la zone critique et énumération des principaux domaines d'étude qui interagissent au sein de cette zone. (Tirée de Critex).	31
Figure 3 : Etat des changements globaux à l'échelle de la planète (Rockstrom, 2009).	32
Figure 4 : Représentation d'un bassin versant et des écoulements de l'eau jusqu'à l'exutoire. (Tirée du syndicat du bassin versant de l'Isac).	33
Figure 5 : Représentation d'un bassin versant et des écoulements de l'eau jusqu'à l'exutoire. Tirée de "L'infiltration et les écoulements" d'André Musy (2005).	33
Figure 6 : Représentation simplifiée des zones de plaines alluviales (Bernard-Jannin, 2013).	35
Figure 7 : Position des zones ripariennes comme écotones entre écosystèmes terrestres et aquatiques (Spray and McGlothlin 2004).	36
Figure 8 : Répartition des principales zones humides alluviales à l'échelle de la planète. Données tirées de Dühner and Döll (2004).	37
Figure 9 : Représentation des principaux écoulements dans les zones humides alluviales (Vidon et al., 2010).	40
Figure 10 : Représentation de la zone hyporhéique selon le modèle conceptuel de Triska et al. (1989). (Tirée de Vervier et al., 1992). La zone hyporhéique agit comme interface et zone de mélange entre eaux de surface et eaux souterraines.	42
Figure 11 : Fonctions hydrobiogéochimiques de la zone hyporhéique dans son rôle de mélange des eaux de surface et des eaux souterraines. Adapté de Krause et al. (2011).	43
Figure 12 : Schéma de la formation de hot spots de deux façons : (a) croisement de deux écoulements souterrains transportant des éléments réagissant entre eux. (b) écoulements transportant un réactif B dans une zone où le réactif A est présent. Adapté de McClain et al. (2003).	45
Figure 13 : Le cycle de l'azote intégrant les interactions entre écosystèmes aquatiques, terrestres et activités anthropiques (Rivett et al., 2008).	46
Figure 14 : Représentation simplifiée du cycle du carbone et des échanges entre les différents réservoirs. Tiré de Ciais et al., (2013). Les nombres représentent les stocks de carbone dans chaque réservoir en PgC (1 PgC = $10^{15}$ gC) ainsi que les flux de carbone échangés en PgC.an <sup>-1</sup> . Les nombres en rouge représentent les perturbations principalement anthropiques après le passage dans l'ère industrielle, après 1750.	48
Figure 15 : Représentation des interactions entre carbone organique (COP autochtone et COD) et azote dans les zones humides alluviales. Les valeurs références sur les concentrations en nitrate dans les différentes zones sont les moyennes observées sur le bassin versant de la Garonne à l'aval de Toulouse en France, un bassin versant principalement agricole (Sánchez-Pérez et al., 2003 ; Sun et al., 2018).	52

Figure 16 : Détails de l'organisation des chapitres de la thèse en vue de répondre aux objectifs de modélisation du carbone organique et de la dénitrification.....	66
Figure 17 : Distribution des données de concentrations en nitrate dans les cours d'eau rassemblés dans cette étude. La délimitation des bassins vient de la base de données interactive des bassins versant du monde (CEO Water Mandate, 2016). .....	69
Figure 18 : Représentation des contenus en carbone organique dans les sols à l'échelle de la planète (Données tirées de Batjes, 2009).....	70
Figure 19 : Représentation des bassins versants intégrés dans la base de données créée pour étudier les flux de carbone organique vers les eaux de surface. La délimitation des bassins vient de la base de données interactive des bassins versant du monde (CEO Water Mandate, 2016).....	71
Figure 20 : Distribution de la température moyenne annuelle mondiale sur la période 1970-2000 (Données tirées de Fick and Hijmans, 2017).....	72
Figure 21 : Répartition de plusieurs bassins versants dont les bassins versants étudiés dans le gradient Azote Inorganique Dissous (comprenant les nitrates)/Carbone organique des sols. Données d'Azote Inorganique Dissous tirées de Mayorga et al., 2010 et de données observées et données de carbone organique dans les sols tirés des bases de données de la FAO. ....	74
Figure 22 : Le bassin versant de l'Amazone, sa topographie et ses principaux cours d'eau. Modèle numérique de terrain (MNT) à 400 mètres tiré de de Ferranti et Hormann (2012). ....	75
Figure 23 : Hydrographe de l'Amazone pour un débit mesuré à Óbidos par le service d'observation SO HYBAM. Les débits moyens journaliers ont été calculés à partir de mesures journalières sur la période 2000 – 2010. ....	76
Figure 24 : Distribution des sols et des occupations du sol dans le bassin versant de l'Amazone (source : FAO et Commission Européenne). ....	77
Figure 25 : Hydrographe de l'énisseï pour un débit observé à Igarka par l'Observatoire des Grands Fleuves Arctiques (Arctic-GRO ; Shiklomanov et al., 2018). Les débits moyens journaliers ont été calculés à partir de mesures journalières sur la période 2000 – 2010. ....	78
Figure 26 : Le bassin versant de l'énisseï et ses principaux cours d'eau. MNT d'une résolution de 400 mètres tiré de de Ferranti et Hormann (2012). ....	79
Figure 27 : Représentation des types de sols, de l'occupation du sol et de la couverture en pergélisols sur le bassin versant de l'énisseï. Données tirées de la FAO pour les sols, de la Commission Européenne pour les occupations du sol et du centre national de données sur la neige et la glace (NSIDC) pour la couverture en pergélisols.....	80
Figure 28 : Le bassin versant de la Garonne et ses principaux cours d'eau. MNT d'une résolution de 400 mètres tiré de de Ferranti et Hormann (2012). ....	81
Figure 29 : Hydrographe de la Garonne avec un débit observé à Tonneins mis à disposition dans la banque HYDRO d'Eaufrance. Les débits moyens journaliers ont été calculés à partir de mesures journalières sur la période 2000 – 2010.....	82

Figure 30 : Distribution des sols et des occupations du sol sur le bassin versant de la Garonne (Source : FAO et Commission Européenne). .....	83
Figure 31 : Comparaison des débits spécifiques moyens journaliers sur les trois bassins versants étudiés et sur la période 2000-2010. ....	84
Figure 32 : Principales stations de prélèvement utilisées dans les trois bassins versants sélectionnés. Les points noirs sont des stations où données de débits et de biogéochimie sont disponibles alors que les points gris représentent des stations où seuls les débits sont disponibles. ....	85
Figure 33 : Schéma de l'historique du développement du modèle SWAT présentant également quelques adaptations sélectionnées (tiré de Arnold et al., 2012). Les différents composants menant à SWAT sont les suivants : la gestion des eaux souterraines avec le modèle Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems (GLEAMS; Leonard et al., 1987), la gestion de l'érosion et du traçage es cycles biogéochimiques avec le modèle Chemicals, Runoff, and Erosion from Agricultural Management Systems (CREAMS; Knisel, 1980), la gestion des données météorologiques avec le modèle Environmental Policy Integrated Climate (EPIC ; Williams et al., 2008; Wang et al., 2011). Ces trois derniers ont été dans un premier temps agrégé dans le modèle Simulator for Water Resources in Rural Basins (SWRRB ; Arnold and Williams, 1987). La gestion du routage hydrologique est assurée par le modèle Routing Outputs to Outlet (ROTO ; Arnold et al., 1995), les processus dans le cours d'eau sont gérés par QUAL2E (Brown and Barnwell, 1987) et le routage du carbone organique est fait à l'aide du modèle CFARM (Kemanian, 2011). ....	87
Figure 34 : Représentation des unités spatiales utilisées pour le fonctionnement du modèle SWAT (adapté de Grusson, 2016). ....	89
Figure 35 : Représentation des flux et des réservoirs dans le cycle hydrologique intégrés dans le modèle SWAT. Traduit de Neitsch et al. (2009). ....	92
Figure 36 : Presentation of the three selected watersheds and the sampling sites for nitrate concentrations. ....	132
Figure 37 : Distribution of the basins where nitrate and discharge concentrations are available. ....	138
Figure 38 : Average N inputs of fertilizers on the period 1990-2013 (based on Lu and Tian, 2017). ....	138
Figure 39 : Daily nitrate concentrations at the outlet of the Yenisei River on period 2003-2016. ....	139
Figure 40: Daily nitrate concentrations at the outlet of the Amazon River and its tributaries on the period 2000-2016. A1 corresponds to the station at the outlet of the Amazon River; A2 is located upstream on the main channel and A4 is located on a tributary on the right bank of the main stream. ....	140
Figure 41: Daily nitrate fluxes at different places of the Garonne River. Adapted from Cakir et al. (under review). ....	141
Figure 42: Test of the relation between nitrate concentrations and daily discharge in various sampling stations of the three selected watersheds. ....	142
Figure 43 : Representation of the PCA results on the two parameters of the model. ....	143
Figure 44: Correlation between the parameters a and b and the respective environmental variables: contribution of lateral flow to stream, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> leached out of subwatersheds and input of N-fertilizers. ....	143
Figure 45: Temporal validity of the model on the selected sampling stations. ....	144

Figure 46: Observed and simulated nitrate concentrations in other various basins based on the generic model. ....145

Figure 47: Distribution of the simulated  $\text{NO}_3^-$  export in the main watersheds of the world by using the generic model.....146

Figure 48: Representation of the daily exports of  $\text{NO}_3^-$  going to the oceans at a daily time step for each climate group (a), each ocean supplied (b) and each continent (c). The resulting annual exports are detailed for each latitude class (d). ....147

Figure 49: Representation of specific fluxes of  $\text{NO}_3^-$  exported from watersheds: a) at global scale, b) for each Köppen climate group, c) for each ocean fed and d) for each continent. ....148

Figure 50: a) Representation of the main watersheds on Earth and their available data on DOC and on daily discharge. The delineation of the basins comes from the FAO (2006). b) Representation of the organic carbon content in soils in  $\text{g.m}^{-3}$  based on the Harmonized World Soil Database (Batjes, 2009) and the Köppen climate distribution (Rubbel and Kottek, 2010). ....166

Figure 51: Representation of the distribution of the returned parameters alpha and beta of the DOC model estimated based on nonlinear least squares estimations. The selected rivers are representative of most of our dataset. ....169

Figure 52: a) Representation of the DOC model on 5 different watersheds: the Amazon River with a tropical climate; the Murray River with a semi-arid climate; the Rhône River and the Yangtze River, 2 rivers with different draining area with a temperate climate and the Yenisei River with a cold climate. b) Temporal representation of the DOC concentrations on the selected watersheds. The daily discharge on the Yangtze River has been averaged on the sampling period (2010-2011) based on available data on the 1982-2001 period. ....172

Figure 53: Temporal representation of the DOC concentrations and fluxes on two tributaries. The Madeira River is a main tributary of the Amazon River while the Save River is a tributary of the Garonne River in France presenting a large DOC measures dataset. The dark dots represent the observed DOC concentrations and the red lines represent the predicted DOC concentrations calculated based on the observed discharge. 173

Figure 54: Simulation of global DOC riverine fluxes ( $\text{TgC.yr}^{-1}$ ) exported to the oceans based on a dataset of 341 large river basins. The DOC fluxes are detailed by  $10^\circ$  latitudinal zones and trimesters. The estimated DOC fluxes to the oceans (dotted bars) are estimated based on the gap between the water flows from our study and of the global exoreic basins from GRDC (2014). ....176

Figure 55: Estimation of global DOC fluxes for each season on the 341 watersheds of the dataset.....176

Figure 56: Simulation of daily riverine DOC fluxes at the outlet of the selected river basins. The dots represent the observed DOC fluxes and the grey lines represent the predicted DOC fluxes calculated on the basis of the observed daily discharges. The daily discharge on the Yangtze River has been averaged on the sampling period (2009-2011) based on available data on the 1982-2001 period. ....178

Figure 57: Regressions between  $\alpha$  and the organic carbon content in the first soil meter and between  $\beta$  and the average annual air temperature in the watersheds. ....179



Figure 58: Simulation of the daily riverine DOC fluxes regarding different distributions: a) by Köppen climate group; b) by ocean supplied; c) by continent. ....	180
Figure 59 : Représentation du modèle du COP testée pour les bassins versants sélectionnés. ....	200
Figure 60 : Représentation temporelle de l'évolution du COP observé et simulé sur les bassins sélectionnés. Les points en blanc représentent les données observées alors que les points ou courbes en gris représentent les données simulées à l'aide du modèle. La courbe en arrière-plan représente le débit au point de prélèvement. ....	201
Figure 61: Résultats de l'ACP sur le jeu de données disponible pour le modèle du COP. ....	202
Figure 62 : Régressions linéaires entre le paramètre d et la biomasse au sol (à gauche) et le pourcentage de forêts dans le bassin versant (à droite). ....	202
Figure 63 : Tests de Tukey sur les trois paramètres du modèle du COP en fonction des groupes de climats de Köppen-Geiger. ....	203
Figure 64 : Dynamique des débits journaliers observés et simulés sur différents sous-bassins de l'Amazone. La station A1 correspond à l'exutoire de l'Amazone ; A2 est une station située en amont sur le cours d'eau principal ; A4 est située sur un affluent de la rive droite et A5 sur un affluent de la rive gauche. ....	255
Figure 65 : Représentation des flux d'eau observés et simulés pour la Garonne à différentes stations de prélèvement. (Adaptée de Cakir et al., under review). ....	256
Figure 66: Dynamique des concentrations journalières observées et simulées sur différents sous-bassins de l'Amazone. La station A1 correspond à l'exutoire de l'Amazone ; A2 est une station située en amont sur le cours d'eau principal ; A4 est située sur un affluent de la rive droite et A5 sur un affluent de la rive gauche. ....	258
Figure 67: Concentrations journalières en COD à différentes stations de prélèvement sur la Garonne : G1 correspond à l'exutoire de la Garonne, G3 et G5 sont deux stations en amont du cours d'eau principal représentant respectivement des zones de plaines et dans des zones de montagnes; G11 est une station sur un affluent sur la rive gauche de la Garonne. ....	259
Figure 68: Location of the three cases of study: a) Amazon River, b) Garonne River and c) Yenisei River and their respective sampling stations used to calibrate hydrology and nutrients fluxes. Delineation of the potential riparian zones based on the method of Rathjens et al (2015) and on the DEM of de Ferranti and Hormann (2012). Land covers have been extracted from the Global Land Cover Database 2000. ....	274
Figure 69: Representation of the yearly average denitrification rates in alluvial wetlands of the three selected watersheds on the 2000-2010 period. ....	278
Figure 70 : Average daily variations of the denitrification rates in the three selected watersheds on the period 2000-2010. ....	279
Figure 71: Conceptualization of the denitrification model for the selected watersheds. In each case of study, the different variables favoring the process are different. Adapted from Sánchez-Pérez et al. (2003). ....	286
Figure 72 : Représentation des processus intégrés dans ce travail sous différentes conditions. a) faible dénitrification à basses eaux, b) forte dénitrification au débit à plein bord, c) inondation des plaines alluviales pouvant apporter du COP pour renouveler le stock de matière organique dans les sols. La	

dynamique du carbone organique et des nitrates en fonction du débit ou de la concentration en sédiments est rappelée. ....	300
Figure 73 : Conceptualisation de l'influence de la dénitrification sur le paramètre $\alpha$ du modèle simulant les nitrates. ....	306
Figure 74 : Conceptualisation du rôle des zones humides alluviales ainsi que du poids des pressions anthropiques dans la concentration en nitrates. ....	307
Figure 75 : Rappel de la répartition de plusieurs bassins versants dont les bassins versants étudiés dans le gradient Azote Inorganique Dissous (comprenant les nitrates)/Carbone organique des sols. Données d'Azote Inorganique Dissous tirées de Mayorga et al., 2010 et de données observées et données de carbone organique dans les sols tirés des bases de données de la FAO. ....	308
Figure 76 : Représentation théorique des interactions entre la fonction de régulation des nitrates dans les cours d'eau par la présence de matière organique et la diversité des paysages et de la biogéomorphologie des cours d'eau. Tirée de Sauvage et al. (2018). ....	309
Figure 77 : Représentation du facteur de température intégré au modèle simulant la dénitrification avec les températures moyennes sur les trois bassins versants sélectionnés. ....	310

# Liste des tables

Table 1 : Définition des différentes équations utilisées pour représenter les concentrations et flux de COP et COD à différentes échelles ainsi que les avantages et inconvénients à leur utilisation pour le processus de dénitrification. TSS correspond à la concentration en sédiments dans le cours d'eau, Q au débit, <i>Soile</i> et <i>SoilC</i> à l'érosion dans le bassin, <i>Slope</i> à la pente moyenne dans le bassin, <i>FCOD, R, FCOD, R – 1</i> et aux flux de COD entrant et sortant du tronçon de cours d'eau, <i>FCOD, L</i> au flux de COD provenant du lessivage des sols, <i>AT</i> à l'aire drainé autour du tronçon de cours d'eau, <i>t</i> à la transformation du COD présent dans le tronçon en COP ou en carbone inorganique, <i>r</i> à la rétention du COD dans le bassin, <i>RSpnt</i> et <i>RSdif</i> aux sources ponctuelles et diffuses de COD.....	61
Table 2 : Liste des bassins avec des données sur le carbone organique particulaire et dissous classés selon leur groupe climatique de Köppen-Geiger dominant. Les bassins en italiques sont des affluents de plus grands bassins versants.....	72
Table 3 : Définition des principaux itinéraires techniques intégrés à SWAT sur le bassin versant de la Garonne. ....	112
Table 4 : Définition des différents jeux de données utilisés comme variables d'entrée dans le modèle SWAT sur les trois bassins versants sélectionnés. ....	113
Table 5 : Détails sur les variables environnementales utilisées dans les Analyses de Composantes Principales. ....	119
Table 6: Details on the inputs used in the SWAT models for the three selected watersheds. ....	135
Table 7 : Calibrated values for the Amazon and the Yenisei modeling projects .....	140
Table 7: Sources of the DOC data. n represents the number of rivers by climate type without including the tributaries. The rivers in italic are tributaries of another river of the dataset. The rivers in bold are the ones presented in the paper to test the reliability of the model in each Köppen climate group. ....	167
Table 8: Distribution of the various daily discharge data available in each climatic group in order to estimate the DOC fluxes exported to the oceans. ....	174
Table 9: Exported riverine fluxes of DOC to the oceans at different scales. n represents the number of rivers on which the DOC fluxes have been studied and $n_{extra}$ is the number of rivers used to extrapolate or refine the global DOC flux. ....	181
Table 10 : Valeurs de alpha et beta sur les différentes stations étudiées pour l'Amazone et la Garonne. Les numéros de stations sont présentés dans le chapitre 2.....	257
Table 12 : Calibrated values for the different parameters used in the denitrification rates calculations. ....	278
Table 13 : Conceptualisation de la répartition du nombre de moles créées pour les produits de la dénitrification dans les zones humides alluviales .....	302



# Introduction générale :

---

Au début des années 1900, le procédé Birkeland-Eyde vit le jour en Norvège et permit la création d'engrais azotés synthétiques par fixation de l'azote atmosphérique sous forme de diazote ( $N_2$ ; Eyde, 1909). Les procédés Haber-Bosch et Ostwald prendront sa suite dans les années 1920 en synthétisant directement de l'ammoniac ( $NH_3$ ) par hydrogénation du  $N_2$  puis en le transformant en acide nitrique ( $HNO_3$ ; Williams, 1982). Ces révolutions industrielles ont permis à nos systèmes agraires d'atteindre des rendements importants mais cette modification des pratiques agricoles a drastiquement augmenté les flux de nitrates vers les eaux de surfaces (Berner and Berner, 1987 ; Galloway et al., 1995 ; Galloway et al., 2004). et a des impacts importants à l'échelle du bassin versant.

Cette augmentation de flux de nitrates rend plus difficile l'accès à une eau potable. Sans épuration suffisante, la consommation récurrente d'une eau riche en nitrate peut augmenter les risques de cancer tout au long du système digestif ou des organes génitaux (Joosens et al., 1996 ; Fan and Steinberg, 1996 ; Höring and Chapman, 2002). De plus, les nitrates sont parfois considérés comme des perturbateurs endocriniens (Jaeger et al., 1999 ; Guillette and Edwards, 2005). Les nitrates peuvent également entraîner des troubles physiologiques comme la méthémoglobinémie, une maladie correspondant à une augmentation anormale de méthémoglobine dans le sang, appelée Baby Blue Syndrom lorsqu'elle apparait chez le nouveau-né (Knobeloch et al., 2000 ; Majumdar, 2003).

Les nitrates perturbent également le fonctionnement des écosystèmes aquatiques (Camargo and Alonso, 2006). L'ion nitrate ( $NO_3^-$ ) est un des éléments principaux à l'origine de l'acidification et l'eutrophisation des eaux douces (Pinay et al., 2018). De par sa caractéristique acide, l'ion nitrate, sous certaines conditions, peut rendre les métaux lourds plus biodisponibles pour les êtres vivants d'un écosystème aquatique (Camargo and Alonso, 2006). Les nitrates, bien que ce soit des nutriments, sont aussi directement toxiques

lorsqu'ils sont en excès pour la majorité des êtres vivants dans les milieux aquatiques, que ce soit dans les eaux douces ou dans les océans. L'utilisation excessive de nitrate soulève également une problématique liée au changement climatique par la transformation des nitrates en protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) sous certaines conditions, un gaz à effet de serre 300 fois plus puissant que le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ).

Suite à ce constat, l'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une teneur en nitrates inférieure à 50 mg. L<sup>-1</sup> dans l'eau pour la considérer comme potable sur une exposition à court terme et 0.2 mg. L<sup>-1</sup> pour une exposition à long terme (WHO, 2011). Au niveau de l'Union européenne, la directive cadre sur l'eau (2000/60/CE) reprend les recommandations de l'OMS pour lutter contre l'eutrophisation des eaux de surface et souhaite atteindre un bon état de qualité des eaux pour 2015. La question de l'eutrophisation des eaux de surface bien que connue de longue date reste encore un problème d'actualité et non résolu d'après l'expertise scientifique menée récemment (Pinay et al., 2018). Pour poursuivre cet objectif, le plan de stratégie pour la biodiversité 2020 (Ministère de la Transition écologique et solidaire, 2011) vise à réduire la pression des polluants sur les écosystèmes en France.

Depuis 2012, la plateforme intergouvernementale sur la biodiversité et les services écosystémiques (IPBES) définit la régulation de la qualité de l'eau comme un des services naturels rendus par les écosystèmes aux sociétés humaines. La production agricole constitue un service d'apport important pour le fonctionnement de ces sociétés. La dénitrification par son élimination de polluants remplit également un rôle de service écosystémique en tant que service de régulation. La quantification de ce service est un enjeu important pour viser un équilibre entre production et pollution et est possible à l'aide notamment les outils de modélisation couplés avec des mesures spatio-temporelles.

Les zones humides alluviales assurent une régulation de la qualité de l'eau en éliminant les nitrates par la dénitrification (Hill, 1996 ; Sánchez-Pérez et al., 2003). Ce processus complexe est assuré par des bactéries dites dénitrifiantes qui en consommant du carbone

organique vont pouvoir convertir les nitrates en diazote ou en protoxyde d'azote sous des conditions environnementales favorables comme la température et l'alternance de périodes aérobies et anaérobies (Hill, 1996). Le débordement des cours d'eau dans les zones humides alluviales est également un des principaux facteurs d'efficacité de la dénitrification (Vidon and Hill, 2005 ; Ranalli and Macalady, 2010). La diversité des zones humides alluviales et le régime hydrologique des cours d'eau entraînent une spatialisation et une temporalité de l'efficacité du processus de dénitrification à l'échelle d'un bassin versant (McClain et al., 2003 ; Groffman et al., 2009) comme à des échelles plus locales (Bernard-Jannin et al., 2017).

Le carbone organique joue un rôle primordial dans la dénitrification. Il sert de source d'énergie aux bactéries pour la réduction de l'ion nitrate. Ce carbone organique est généralement divisé en deux groupes : le carbone organique particulaire (COP) et le carbone organique dissous (COD). Ces deux groupes sont constitués de plusieurs composés organiques provenant principalement de la décomposition de débris organiques végétaux ou animaux. Une partie du carbone organique a également une origine anthropique avec les apports des effluents rejetés par les villes, les zones agricoles ou les industries. Le COD est plus facilement dégradable par les bactéries et est donc préférentiellement utilisé pour la dénitrification (Peyrard et al., 2011 ; Zarnetske et al., 2011 ; Sun et al., 2018). Les flux de carbone organique ont été quantifiés à différentes échelles ces dernières décennies (Meybeck, 1982 ; Ludwig et al., 1996 ; Meybeck and Vorosmarty, 1999 ; Cole et al., 2007 ; Drake et al., 2017) mais leurs interactions avec le cycle de l'azote n'ont été que peu abordées.

La prise en compte du processus de dénitrification dans les bilans à l'échelle d'un bassin versant est complexe. La modélisation constitue un des outils permettant de prendre en compte ce phénomène et de le quantifier. La modélisation correspond à une représentation simplifiée de processus complexes dans le but de les étudier, de les comprendre et de les quantifier. Des modèles se sont déjà intéressés à la dénitrification dans les zones humides

alluviales (Weng et al., 2003 ; Pinay et al., 2007 ; Rassam et al., 2008 ; Ensign et al., 2008), ainsi qu'au moteur du processus de dénitrification, à savoir les flux de carbone organique dans les cours d'eau que ce soit à l'échelle du bassin versant (Martins and Probst, 1991 ; Thorp and Delong, 1994 ; Oeurng et al., 2011 ; Boithias et al., 2013 ; McClelland et al., 2016) comme à l'échelle globale (Ludwig et al., 1996). Cependant, jusqu'à présent, les modèles simulant la dénitrification ont surtout été développés dans les sols agricoles ou dans les sédiments des cours d'eau sur des sites d'étude, donc à des échelles spatiales fines, et parfois à des échelles de temps non reliées à la dynamique du processus. De fait, les études présentent généralement des pas de temps mensuels ou proposent des bilans statiques, ce qui ne répond pas à la dynamique de la dénitrification qui peut présenter des pics d'élimination de nitrates au pas de temps journalier voire infra-journalier (Bernard-Jannin et al., 2017 ; Sun et al., 2018). Ainsi, ces modèles ne sont pas utilisables à une large échelle temporelle et spatiale ou ne sont pas adaptables ou transférables à d'autres cas d'études et ne peuvent donc pas approcher les « hots moments » et les « hots spots » qui nécessitent des modèles avec des résolutions spatiales et temporelles fines et des données accessibles.

Jusqu'à aujourd'hui, les recherches sur la dénitrification ont voulu établir des bilans à petite ou grande échelle spatiale mais toujours à large échelle temporelle (moyenne mensuelle ; Pinay et al., 2007) notamment dû à la complexité de la variabilité temporelle du processus. Cette thèse s'inscrit dans un objectif à long terme de quantifier au pas de temps journalier les processus de dénitrification dans les zones humides alluviales. Ce travail se démarque par son intérêt et son approfondissement sur la compréhension d'un des moteurs de la réaction, le carbone organique, qui nécessite une étude accrue tant sa modélisation à un pas de temps faible n'a été que peu étudié pour s'intéresser ensuite au comportement de la dénitrification à la même résolution temporelle. Dans un premier temps, les liens entre hydrologie et carbone organique seront mis en évidence sur la majorité des grands bassins versants de la planète via un modèle simple. Ce modèle décrivant la dynamique du COD et COP sera ensuite implémenté dans un modèle hydrologique et testé sur le cas d'un fleuve



Arctique, l'Iénisseï. L'amélioration d'un modèle simulant la dénitrification et gérant les liens entre les plaines alluviales et le cours d'eau sur l'exemple de la Garonne sera un second axe de travail dans le cadre de cette thèse dans le but d'avoir de meilleurs outils disponibles pour la compréhension des processus complexes évoqués. Ces améliorations seront ensuite testées sur les bassins versants de l'Iénisseï et de l'Amazone où les zones humides alluviales jouent un rôle très important dans la régulation du régime hydrologique ainsi que des cycles biogéochimiques.

Des données de divers travaux de recherche, institutions et collaborateurs ont été rassemblées pour permettre ces études à l'échelle de bassins versants comme à l'échelle globale. Ces données ainsi que l'expertise en modélisation et les connaissances sur les processus de dénitrification dans les zones humides alluviales permettront de faire ressortir des facteurs contrôlant la dynamique des flux de carbone, de nitrates et de dénitrification qui seront essentiels pour définir les modules de prédiction de ces processus. Ce manuscrit est structuré en 6 chapitres :

- Le chapitre 1 détaille le contexte de cette étude à travers une revue de la littérature existante sur les zones humides alluviales et leur rôle dans un bassin versant, sur la dynamique de l'azote et du carbone, sur les liens qui les unissent dans le processus de dénitrification, sur les autres intérêts à étudier les dynamiques du carbone organique et sur les modèles simulant les flux d'azote, de carbone organique et de dénitrification. Les objectifs et les enjeux de ces travaux seront également précisés.
- Le chapitre 2 décrit les matériels et méthodes utilisés dans ces travaux et notamment les données qui ont été rassemblées pour les différentes études présentées dans ce manuscrit. Les outils de modélisation utilisés lors de cette thèse seront détaillés.
- Le chapitre 3 cherche à démontrer l'existence d'un modèle général de prédiction des flux de nitrate dans les cours d'eau à partir des modèles calibrés des bassins versants de l'Amazone, de la Garonne et de l'Iénisseï pour pouvoir estimer les interactions entre

carbone organique et nitrate dans la dénitrification sans utiliser les outils de modélisation.

- Le chapitre 4 cherche à démontrer l'existence de modèles faisant intervenir des variables et paramètres simples pour prédire les flux de carbone organique dissous et particulaire dans les eaux de surface, moteurs de la dénitrification dans les zones humides alluviales.
- Le chapitre 5 vise à appliquer et tester les modèles développés dans le chapitre 3 au modèle semi-distribué SWAT sur l'exemple d'un grand bassin versant Arctique présentant l'un des plus forts flux de carbone organique vers l'océan, l'Ienisseï. Ces équations seront ensuite appliquées sur deux autres cas d'étude présentant des conditions pédo-climatiques différentes : l'Amazone pour les fleuves tropicaux et la Garonne pour les fleuves tempérés.
- Le chapitre 6 porte sur l'étude de la dynamique de la dénitrification dans les bassins versants de l'Amazone, de la Garonne et de l'Ienisseï en intégrant les interactions entre carbone organique et nitrate dans les zones humides alluviales.
- Une discussion générale et une conclusion clôturent ce travail en mettant en exergue les avancées développées et leurs différentes limites ainsi que différentes perspectives apportant des réflexions possibles sur l'utilisation des résultats proposés dans de futurs travaux.

# Chapitre 1 : Contexte scientifique et objectifs

---

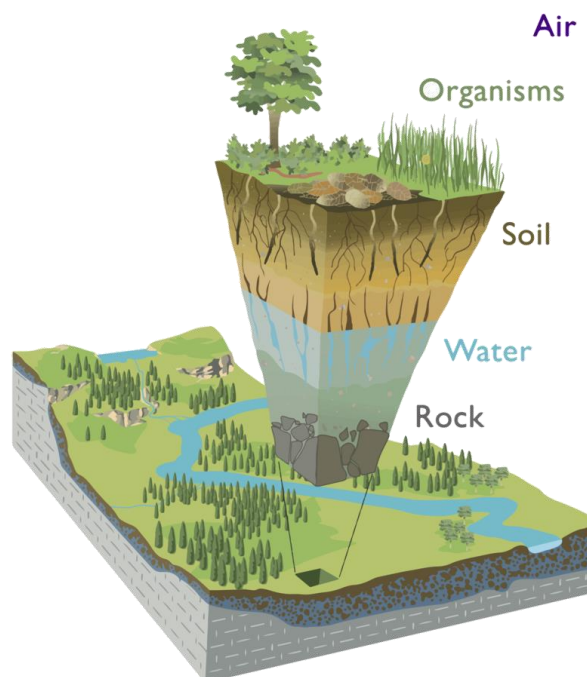
Ce chapitre détaille le fonctionnement hydrologique et biogéochimique des zones humides alluviales. Les connaissances sur les flux de carbone organique et de nitrate ainsi que leur lien dans le processus de dénitrification sont développés. Les outils de modélisation, leurs avantages ainsi qu'un état des avancées dans la modélisation des flux de carbone organique, de nitrate et du fonctionnement des zones humides alluviales sont présentés. Enfin, les principaux enjeux et objectifs de ce travail seront exposés en détail.



## 1.1. La zone critique

### 1.1.1. Définition

La zone critique a été définie en 2001 par le Conseil National de la Recherche des Etats-Unis (National Research Council, 2001) comme zone « entre le ciel et les roches » où plus précisément comme espace entre la canopée et les zones de circulation des eaux souterraines (Figure 1). Cet espace représente la zone de la Terre où l'eau, les roches et les gaz interagissent dans les grands cycles biogéochimiques (Anderson et al., 2004 ; 2007 ; Brantley et al., 2006). Il lui a été conféré l'adjectif « critique » par son rôle d'interface principale à l'échelle de la planète mais aussi car il s'agit de la zone où la vie s'est développée et a évolué. Cette zone est également celle où nous allons puiser notre nourriture et notre eau mais également là où nous stockons nos déchets.



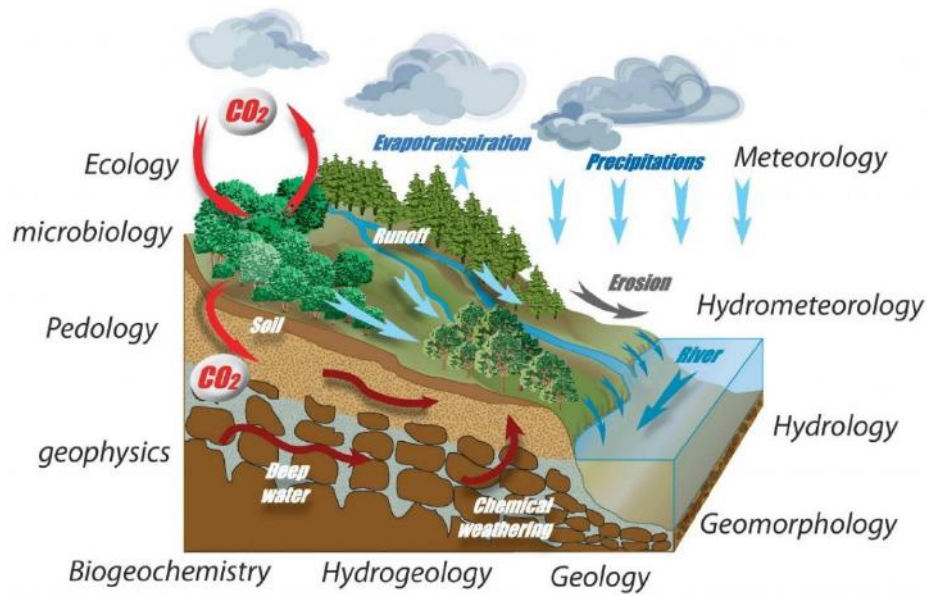
**Figure 1 : Délimitation de la zone critique comme espace entre la roche mère et l'atmosphère. (Tirée de Chorover et al., 2007).**

Cette interface dynamique inclue divers processus physiques, chimiques et biologiques qui peuvent être classés en 4 grandes catégories (NRC, 2001) :

- Les processus tectoniques, alimentés par l'énergie du manteau terrestre, qui modifient la surface par magmatisme, par des failles, des soulèvements ou des affaissements.
- Les processus d'altération, expliqués par les dynamiques de l'atmosphère et de l'hydrosphère, qui contrôlent le développement du sol, l'érosion et la contribution chimique des roches affleurantes.
- Les transports de fluides, contrôlés par des gradients de pression, qui dessinent les paysages et provoquent une redistribution des matériaux.
- Les processus d'activités biologiques, expliqués par la demande en nutriments, qui contrôlent de nombreuses parties des cycles biogéochimiques dans les divers compartiments que sont les sols, les roches, l'air et l'eau.

Ces processus ont lieu à des échelles de temps très variables allant de la seconde pour les processus d'activités biologiques notamment aux milliers d'années pour les processus tectoniques ou d'altération (Brantley et al., 2007).

Cette zone est complexe et est ainsi le terrain d'étude de nombreuses disciplines. Comme le démontre la Figure 2, diverses sciences étudient la zone critique et interagissent en son sein.



**Figure 2 : Fonctionnement de la zone critique et énumération des principaux domaines d'étude qui interagissent au sein de cette zone. (Tirée de Critex).**

### 1.1.2. Les services naturels rendus aux sociétés

Les services naturels rendus aux sociétés, également appelés « services écosystémiques » sont des services rendus par un écosystème à l'être humain (De Groot, 1992 ; De Groot et al., 2012 ; IPBES, 2019). Ils sont répartis en trois grandes catégories : les services de régulation, non-matériels et matériels (IPBES, 2019).

Tous ces services sont localisés dans la zone critique et nécessitent une étude et une quantification poussées face aux changements globaux qui menacent le fonctionnement des écosystèmes et des cycles biogéochimiques à l'échelle de la planète avec notamment des impacts majeurs dus aux pollutions azotés, aux changements climatiques et à la perte de biodiversité (Figure 3).

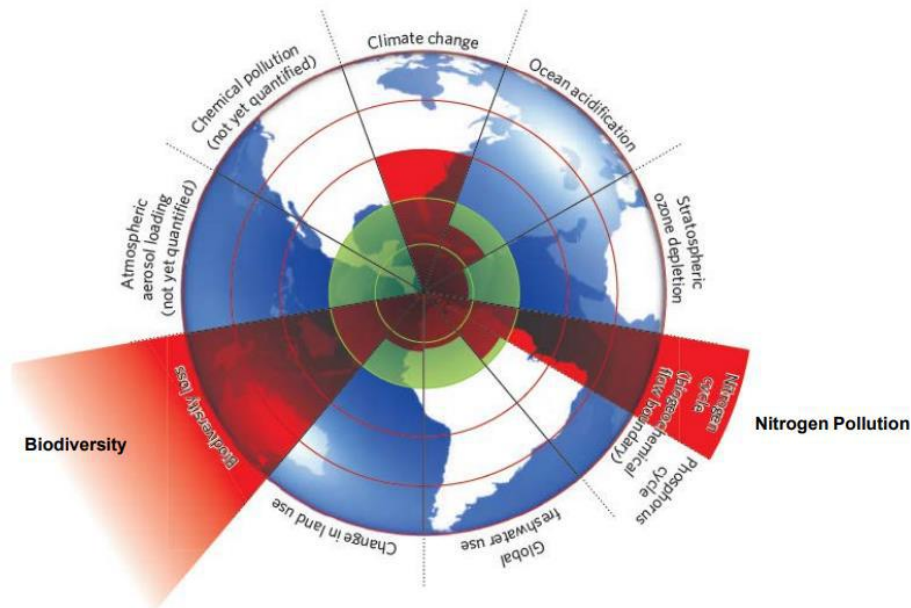


Figure 3 : Etat des changements globaux à l'échelle de la planète (Rockstrom, 2009).

## 1.2. Fonctionnement général d'un bassin versant

### 1.2.1. Définition

Un bassin versant est une unité géographique fonctionnelle délimitée par la ligne de partage des eaux. Il draine un cours d'eau principal et ses affluents et l'écoulement se fait par un exutoire unique (2000/60/CE ; Figure 4). Faisant partie intégrante de la zone critique, c'est le système sur lequel se base l'analyse du cycle hydrologique et des cycles biogéochimiques. Chaque affluent draine une zone du bassin versant appelée sous bassin versant. Généralement la ligne de partage des eaux correspond à la ligne de crêtes ce qui donne le bassin versant topographique. Cependant, il peut arriver que des sols perméables permettent une infiltration de l'eau pour aller se déverser dans un autre bassin versant, la ligne de partage des eaux est alors différente et on parle de bassin versant réel. Les activités humaines peuvent modifier ces délimitations telles que l'occupation des sols, les routes, les réservoirs ou les canaux.



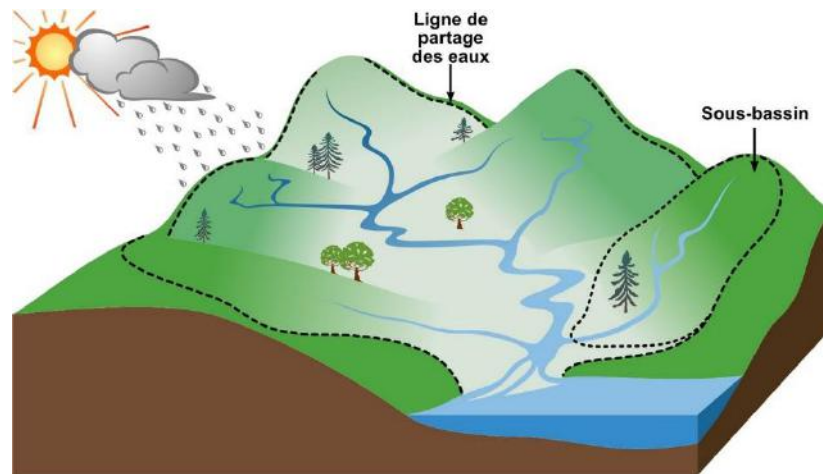


Figure 4 : Représentation d'un bassin versant et des écoulements de l'eau jusqu'à l'exutoire. (Tirée du syndicat du bassin versant de l'Isac).

### 1.2.2. Ecoulements et biogéochimie

Les précipitations dans un bassin versant vont rejoindre le cours d'eau par différents types d'écoulement : le ruissellement de surface, l'écoulement hyporhéique ou de subsurface et l'écoulement souterrain comme le montre la Figure 5.

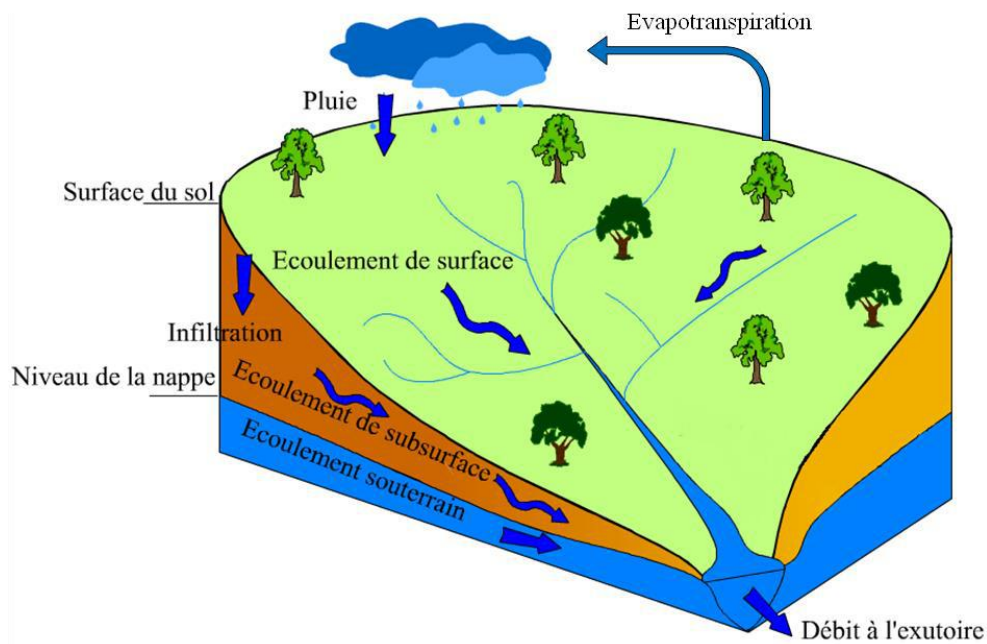


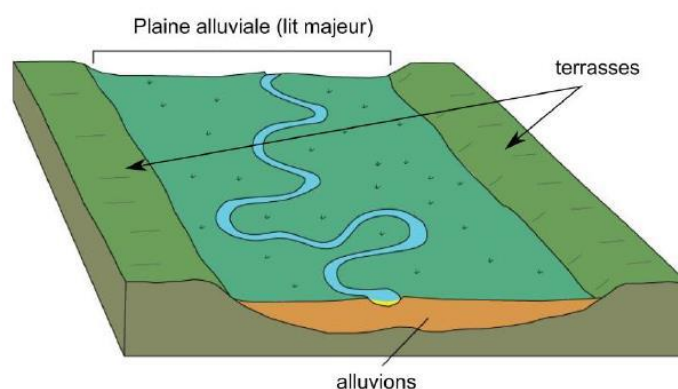
Figure 5 : Représentation d'un bassin versant et des écoulements de l'eau jusqu'à l'exutoire. Tirée de "L'infiltration et les écoulements" d'André Musy (2005).

- L'écoulement de surface est classé en deux catégories : l'écoulement par dépassement de la capacité d'infiltration et l'écoulement sur surfaces saturées.
  - L'écoulement par dépassement de la capacité d'infiltration apparaît quand l'intensité des précipitations augmente jusqu'à dépasser la capacité maximale du sol à absorber de l'eau. Dans un sol homogène avec une nappe profonde, le seuil entre infiltration et écoulement est caractérisé par la conductivité hydraulique à saturation  $K_s$ . Ainsi, cet écoulement de surface se produit lorsque l'intensité des précipitations devient supérieure à la capacité d'infiltration.
  - L'écoulement sur surfaces saturées apparaît quand le sol n'est plus en capacité de stocker de l'eau. Cette saturation du sol peut venir de l'écoulement latéral d'une nappe profonde ou perchée, d'une remontée de nappe depuis un horizon peu perméable ou d'une nappe préexistante. Cette saturation peut être favorisée par la concavité des lignes d'écoulement vers l'aval, les pentes faibles et les sols minces. Les particules en suspension telles que les sédiments ou le carbone organique particulaire sont en grande partie transportées par l'écoulement de surface dû à leur faible solubilité.
- Les écoulements de subsurface ont lieu lorsque la conductivité hydraulique latérale d'un sol dépasse sa conductivité verticale ce qui favorise un flux horizontal plus que vertical. La condition favorable à l'apparition d'un flux de subsurface est la présence d'une couche de sol perméable couvrant un substratum imperméable. L'écoulement de subsurface peut dominer l'hydrologie d'un bassin versant dans des zones de forte pente, dans des régions humides avec des sols bien drainés et couverts de végétation. Cet écoulement est un vecteur d'éléments dissous comme d'éléments en suspension.
- L'écoulement souterrain provient de l'eau des nappes phréatiques et explique généralement le débit de base ou débit à l'étiage. L'eau des précipitations infiltrée passe dans la nappe et le retour de cette eau dans le cours d'eau se fait par écoulement souterrain. Cet écoulement contient généralement des éléments dissous comme les nitrates ou une majeure partie des pesticides.

## 1.3. Les zones humides

### 1.3.1. Définitions

Les **zones humides** ont été définies avec précision dans la convention de Ramsar signée en février 1971 en Iran par 169 pays. Cette convention désigne les zones humides comme « *des étendues de marais, de fagnes, de tourbières ou d'eaux naturelles ou artificielles, permanentes ou temporaires, où l'eau est stagnante ou courante, douce, saumâtre ou salée, y compris des étendues d'eau marine dont la profondeur à marée basse n'excède pas six mètres* ». En France, le code de l'environnement définit de la même manière les zones humides comme des « *terrains, exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire ; la végétation, quand elle existe, y est dominée par des plantes hygrophiles (nécessitant un milieu humide pour se développer) pendant au moins une partie de l'année* » (Art. L.211-1). Les zones humides recouvrent 10% de la surface des terres émergées (Bergkamp and Orlando, 1999). Ces zones humides sont généralement classées en différentes catégories, avec notamment les zones humides alluviales ou plaines alluviales.

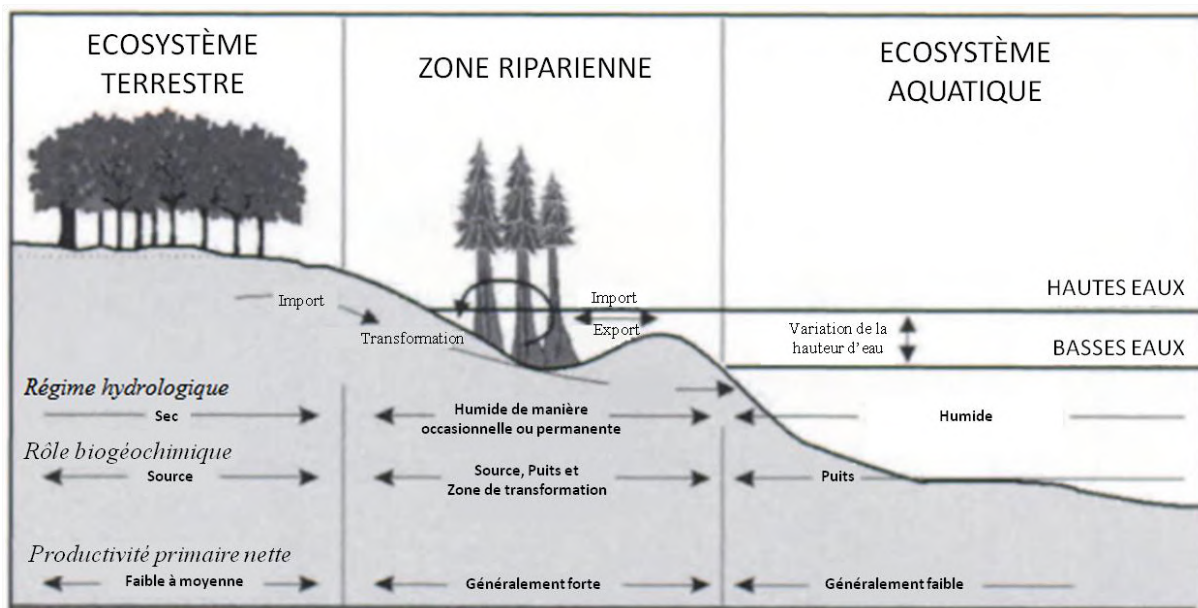


**Figure 6 : Représentation simplifiée des zones de plaines alluviales (Bernard-Jannin, 2013).**

Les **zones humides alluviales** sont définies comme les zones encadrant les cours d'eau fréquemment inondés lors des épisodes de crues (Evans and Goudie, 2004). Elles

représentent 15% de la surface totale des zones humides (Bergkamp and Orlando, 1999). La surface qu'elles recouvrent correspond généralement au lit majeur (Figure 6). Elles présentent des faibles pentes et leur profil pédologique est majoritairement constitué d'alluvions, provenant de dépôts sédimentaires du cours d'eau adjacent lors des crues. Les plaines alluviales ont une largeur proportionnelle à la largeur du cours d'eau et peuvent varier de quelques dizaines de mètres à plusieurs dizaines de kilomètres pour les très grands cours d'eau comme l'Amazone. Elles sont délimitées par une rupture de pente suivie de terrasses, qui sont des anciennes plaines alluviales ou sont constituées de roche mère. La superficie des plaines alluviales est estimée à  $2,2 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  à l'échelle globale (Bergkamp and Orlando, 1999). Ces plaines alluviales sont majoritairement constituées d'une zone agricole et d'une zone riparienne.

Les **zones ripariennes** correspondent à un milieu où la végétation est influencée par une variation annuelle du niveau de l'eau (Figure 7 ; Swanson et al., 1989) et constituent une zone d'interaction (écotone) entre les écosystèmes terrestres et les écosystèmes aquatiques (Figure 7). La largeur de la zone riparienne dépend de la largeur du cours d'eau, du régime hydrologique et de la géomorphologie (Naiman and Décamps, 1997).

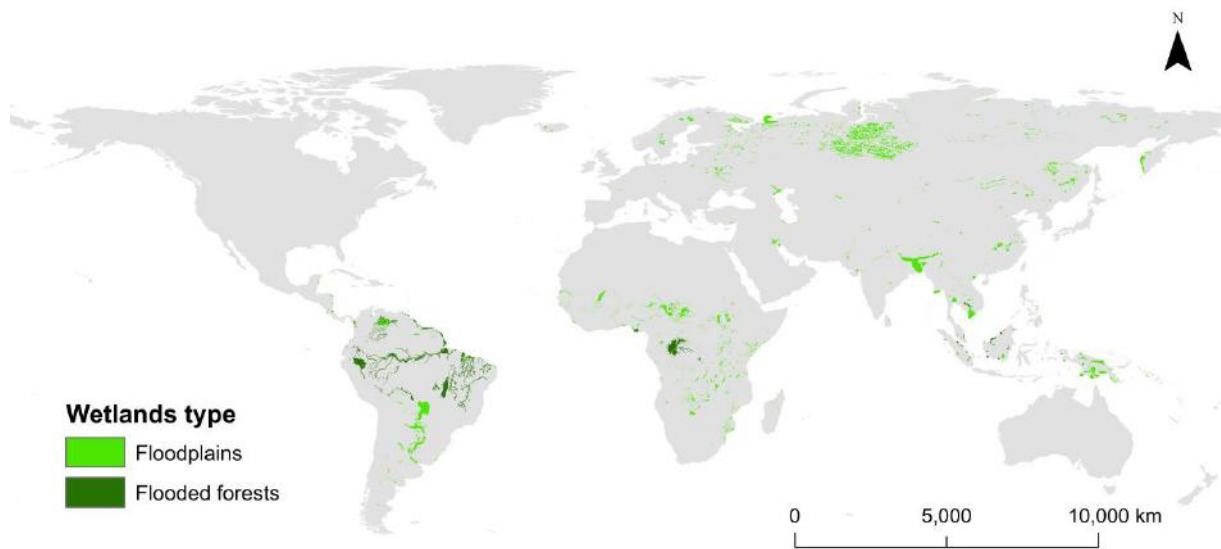


**Figure 7 : Position des zones ripariennes comme écotones entre écosystèmes terrestres et aquatiques (Spray and McGlothlin 2004).**

Des modifications sur la structure des plaines alluviales peuvent avoir lieu sous l'influence de pressions exercées sur elles comme le changement d'occupation du sol ou l'installation d'infrastructures hydrauliques telles que les digues et les barrages (Tockner and Stanford, 2002). A ce titre, la zone agricole est en train de gagner du terrain sur la zone riparienne dans les zones humides alluviales.

### 1.3.2. Distribution des zones humides alluviales

Les zones humides alluviales représentent 15% des zones humides (Bergkamp and Orlando, 1999). Ces zones se présentent sous deux formes : zones de plaines inondables et zones de forêts inondables (Figure 8). A l'échelle de la planète, les zones humides alluviales représentent 1,5% des terres émergées. Cependant, ces zones jouent un rôle primordial dans la régulation des flux de nitrates et de sédiments avec des réductions des exports pouvant aller au-delà des 90% (Gilliam, 1994).



**Figure 8 : Répartition des principales zones humides alluviales à l'échelle de la planète. Données tirées duhner and Döll (2004).**

### 1.3.3. Principaux services écosystémiques rendus par les zones humides alluviales

De nombreux services écosystémiques de toutes les catégories sont rendus par les zones humides alluviales (Soman et al., 2007). Elles délivrent 25% des services écosystémiques terrestres avec notamment des services de régulation de quantité et de qualité d'eau, de rétention de nutriments, de régulation des crues (Bergkamp and Orlando, 1999) ou de protection de la biodiversité pour une surface couverte seulement de 1,4% des terres émergées (Mitsch and Gosselink, 2000). L'élimination de l'azote est un de ces services catégorisé dans les fonctions de régulation de la qualité de l'eau et peut atteindre des taux allant de 0,5 à 2,6 kgN.ha<sup>-1</sup>.jour<sup>-1</sup> (Tockner and Stanford, 2002). Des mesures et modélisations sur des sites d'étude particuliers comme la Garonne ont démontré des taux d'élimination des nitrates par les zones humides alluviales autour de 0,05-0,06 kgN.ha<sup>-1</sup>.jour<sup>-1</sup> (Sánchez-Pérez et al., 2003 ; Sun et al., 2018) ou sur d'autres cours d'eau européens avec des taux de dénitrification allant jusqu'à 0,25 kgN.ha<sup>-1</sup>.jour<sup>-1</sup> (Burt et al., 1999).

### 1.3.4. Vulnérabilité des zones humides alluviales

Traditionnellement des zones insalubres car infectés par les moustiques, les zones humides alluviales n'étaient pas approchées par l'homme. Cependant, ces dernières décennies, diverses pressions sont exercées sur ces zones humides alluviales à l'échelle mondiale. Ces zones sont des lieux favorables à une agriculture productive due à la fertilité importante des sols et ont donc été amenés à une conversion de l'occupation du sol de plus en plus en faveur de l'agriculture (90% des plaines alluviales d'Europe et d'Amérique du Nord sont cultivées). L'intensification de l'agriculture a également un effet sur le fonctionnement des plaines alluviales par l'apport d'intrants, d'eau en excès par irrigation et une pression supplémentaire par l'introduction d'espèces invasives (Tockner and Stanford, 2002). Les aménagements humains le long des cours d'eau comme les barrages et les digues ont aussi un impact sur la dynamique hydrologique et sur la connectivité entre la zone humide alluviale

et le cours d'eau. Toutes ces sources de pression entraînent des perturbations dans les écosystèmes des plaines alluviales pouvant mener à une diminution de la biodiversité et des ressources disponibles ainsi qu'une diminution du service de régulation de régulation de la qualité de l'eau apporté par ces zones humides alluviales.

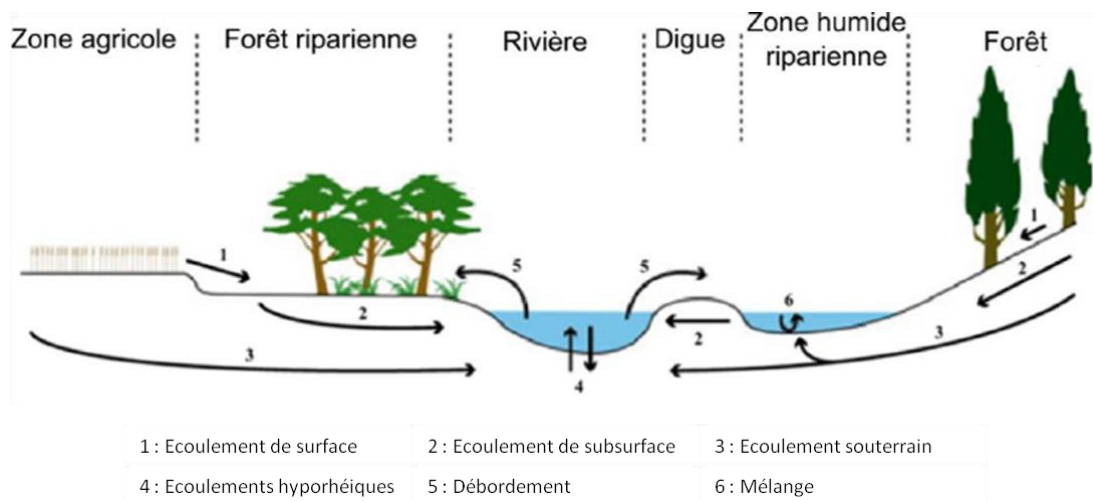
De plus, les anciens dragages de sédiments dans les lits, l'exploitation des sédiments du lit majeur comme source de matériaux de construction ainsi que la retenue des sédiments par les barrages entraînent un enfouissement progressif du lit mineur des cours d'eau, ce qui résulte en une baisse du niveau des nappes et donc une réduction des échanges entre la nappe de la zone humide alluviale et le cours d'eau.

#### 1.4. Hydrologie des zones humides alluviales

Les zones humides alluviales sont principalement influencées par l'hydrologie du bassin versant (Keddy, 2010). Le débit et donc la hauteur d'eau du cours d'eau est le principal facteur permettant la connectivité entre le cours d'eau et la plaine alluviale (Junk et al., 1989 ; Tockner et al., 2000). Cette connectivité entraîne un processus de transfert d'eau, de nutriments et d'organismes entre les divers compartiments de l'écotone et des écosystèmes environnants (Tockner and Stanford, 2002). Les plaines alluviales montrent un échange fort de manière horizontale entre les compartiments mais également des échanges verticaux lors des crues ou dans la zone hyporhéique (Figure 9 ; Peyrard et al., 2008 ; Vidon et al., 2010).

Les zones humides alluviales sont des zones d'interaction entre plusieurs milieux. Elles constituent une zone de déposition de sédiments lors des événements de crues et des échanges sont effectués entre eaux de surface et eaux souterraines (Figure 9). Ce sont des zones extrêmement productives en termes de biomasse et sont très diversifiées à l'échelle mondiale (Tockner and Stanford, 2002). Cette productivité accrue est due à leur proximité avec le cours d'eau qui leur apporte continuellement des nutriments et leur situation

topographique qui leur fait recevoir d'autres nutriments depuis les zones agricoles par ruissellement (Mitsch and Gosselink, 2000).



**Figure 9 : Représentation des principaux écoulements dans les zones humides alluviales (Vidon et al., 2010).**

#### 1.4.1. Interactions entre cours d'eau et aquifère

Les caractéristiques pédologiques comme la porosité ou la structure du sol ainsi que les conditions hydrologiques et climatiques régissent les interactions entre le cours d'eau et les eaux souterraines (Winter, 1999). La géomorphologie (caractéristiques de pente, de largeur et de profondeur des cours d'eau et des plaines alluviales) permet de classer les zones d'échange nappe-cours d'eau à large échelle en plusieurs catégories (Larkin and Sharp, 1992) :

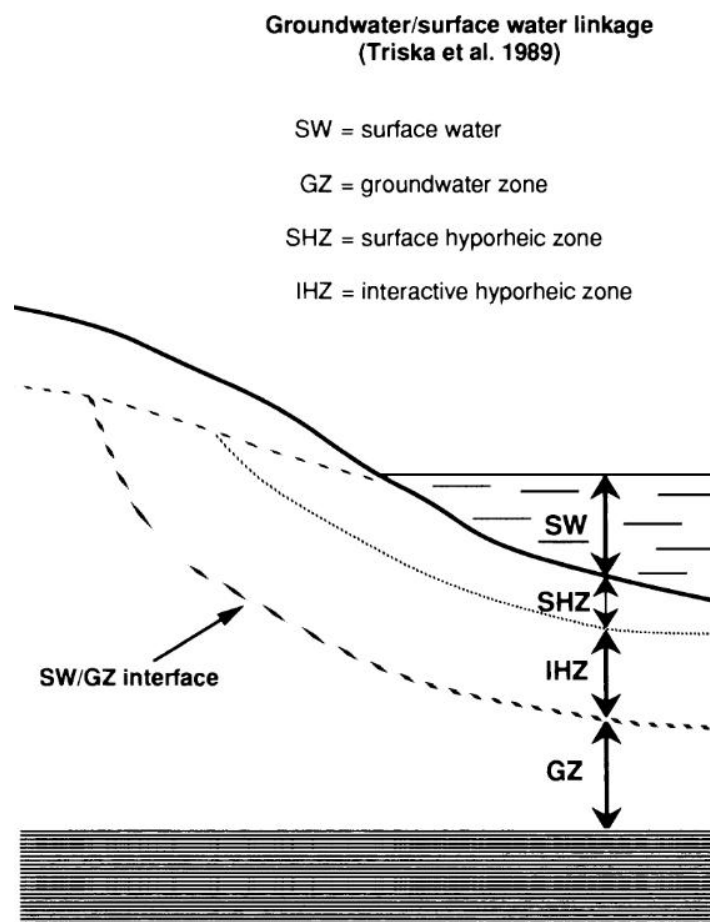
- les zones d'échange dominées par les écoulements de subsurface, c'est-à-dire que les écoulements souterrains sont perpendiculaires au cours d'eau et donc interagissent peu avec le cours d'eau,
- les zones d'échange dominées par les écoulements souterrains profonds, où ces écoulements sont cette fois-ci parallèles au cours d'eau,
- les zones d'échange mixtes où les deux types d'écoulement interviennent en simultané.



Les échanges entre les eaux de surface et les eaux souterraines se font généralement par infiltration des eaux de surface vers la nappe phréatique ou par exfiltration des eaux de nappe vers les eaux de surface. Au niveau d'une zone humide alluviale, ces échanges sont contrôlés par certains facteurs, notamment les différences de hauteur de nappe et de conductivité hydraulique entre le cours d'eau et les sols des plaines alluviales (Woessner, 2000) mais aussi la géomorphologie du cours d'eau (Steiger and Gurnell, 2003). Ces facteurs entraînent trois cas de figure d'échange nappe-cours d'eau dépendant de la différence de hauteur d'eau entre le cours d'eau et la nappe. Lorsque la hauteur de la nappe est supérieure à la hauteur du cours d'eau sur une section donnée, l'eau de la nappe s'écoule vers le cours d'eau. Cette condition se déroule généralement lors des périodes d'étiage. A l'inverse, lorsque la hauteur d'eau du cours d'eau est supérieure à celle de la nappe sur une section donnée, l'eau se déplace vers la nappe par infiltration. On parle de recharge de la nappe. Enfin, lorsque les crues créent des débordements du cours d'eau dans les zones humides alluviales, l'eau peut s'infiltrer sur toute la zone de débordement et la recharge de la nappe équivaut au volume d'eau infiltré alors que la décrue entraîne une vidange de la nappe. Ce volume infiltré dépend de la crue, de sa durée et de son intensité ainsi que des caractéristiques pédologiques des sols affectés par la crue, à savoir la conductivité hydraulique et la capacité de stockage restante de l'aquifère (Sophocleous, 2002). Ces conditions de stockage et de drainage de la nappe s'alternent au cours du cycle hydrologique du cours d'eau ce qui profère un effet tampon à l'aquifère sur la dynamique du régime hydrologique (Brunke and Gonser, 1997). Ce volume échangé peut être quantifié comme une différence de charge hydraulique entre la nappe et le cours d'eau (Sophocleous, 2002). Cette quantification peut se faire en appliquant la loi de Darcy qui exprime le débit d'un volume d'eau passant à travers un milieu poreux (ici, la surface d'interface nappe-cours d'eau).

### 1.4.2. Interface d'échange : la zone hyporhéique

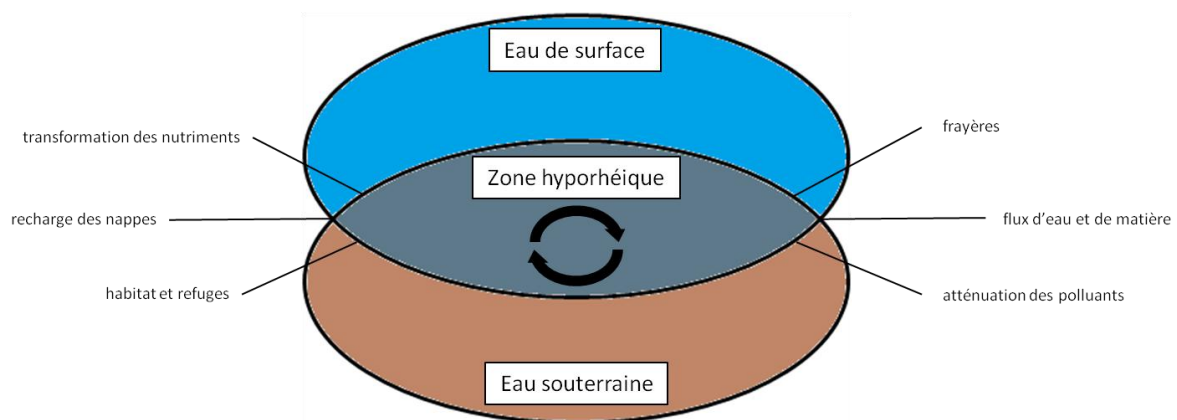
Tous les échanges évoqués précédemment soulèvent la présence d'une zone de mélange entre eaux de surface et eaux de nappe au niveau du cours d'eau. Cette zone est appelée zone hyporhéique (Figure 10 ; Orghidan, 1959 ; Winter, 1999). Krause et al. (2011) la définit comme « une zone de transition, spatialement et temporellement dynamique, située entre les masses d'eau de surface et souterraines et qui possède des caractéristiques physiques (température) et biogéochimique (forts gradients chimiques) spécifiques du fait du mélange eaux de surface - eaux souterraines et qui fournit un habitat dynamique et un potentiel refuge pour les espèces ». Il est également évoqué que cette zone se définit comme une partie de la zone saturée possédant au moins 10% d'eau de surface (Triska et al., 1993 ; Lautz and Siegel, 2006).



**Figure 10 : Représentation de la zone hyporhéique selon le modèle conceptuel de Triska et al. (1989). (Tirée de Vervier et al., 1992). La zone hyporhéique agit comme interface et zone de mélange entre eaux de surface et eaux souterraines.**

Les facteurs influençant la dynamique des échanges dans la zone hyporhéique sont divers et dépendent de l'échelle prise en compte (Krause et al., 2011 ; Peyrard et al., 2011). A l'échelle du cours d'eau, les échanges dans la zone hyporhéique sont dépendants de la géomorphologie du lit du cours d'eau (Cardenas and Wilson, 2007) et de la perméabilité des sédiments (Packman and Salehin, 2003). A l'échelle du bassin versant, ces flux hyporhéiques sont liés à la largeur du cours d'eau, la profondeur des sols et les caractéristiques pédologiques de l'aquifère (Brunke and Gonser, 1997 ; Malcolm et al., 2005).

Cette zone de mélange a un impact certain sur la dynamique des cycles biogéochimiques que ce soit pour les nutriments ou les contaminants (Figure 11 ; Valett et al., 1996 ; Pinay et al., 1998 ; Vervier et al., 2009 ; Lewandowski and Nützmann, 2010 ; Peyrard et al., 2011 ; Marmonier et al., 2012). Elle présente de fait une forte activité biogéochimique (Boulton et al., 1998 ; Bencala, 2000 ; Sophocleous, 2002 ; Krause et al., 2011 ; Peyrard et al., 2011).



**Figure 11 : Fonctions hydrobiogéochimiques de la zone hyporhéique dans son rôle de mélange des eaux de surface et des eaux souterraines. Adapté de Krause et al. (2011).**

#### 1.4.3. Echanges hydrologiques durant les crues

Les crues contribuent au lien qui existe entre le cours d'eau et ses plaines alluviales. Cette connectivité a été intégrée dans le Flood Pulse Concept (FPC) de Junk et al. (1989). Le FPC associe le cours d'eau et ses plaines alluviales dans une dynamique d'échanges et d'interactions sur de nombreux processus, qu'ils soient hydrologiques ou écologiques. Le

FPC intègre les crues comme un facteur déterminant dans le degré de connectivité hydrologique, biogéochimique et écologique tout au long de la plaine alluviale (Tockner et al., 2000). Ce concept a initialement été créé pour comprendre de manière détaillée le fonctionnement des plaines alluviales tropicales, qui ont un rôle majeur dans le régime hydrologique des bassins tropicaux et a été adapté pour les zones tempérées. Les crues de par leur alternance, façonnent les zones humides alluviales et ont un rôle sur la dynamique des processus biogéochimiques dans ces milieux.

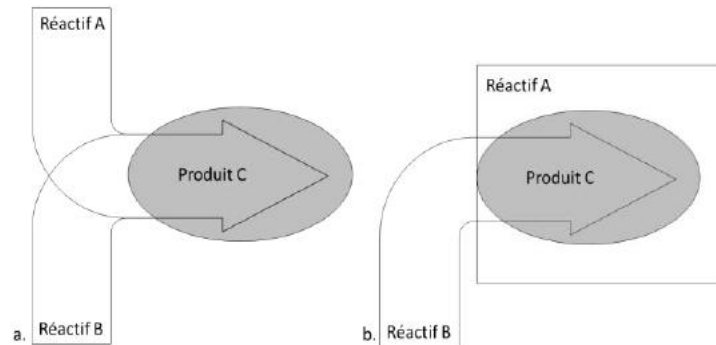
## 1.5. Biogéochimie des bassins versants et des zones humides alluviales

### 1.5.1. Caractérisation des réactions biogéochimiques dans les bassins versants

Les réactions d'oxydoréduction sont des réactions chimiques où se produit un transfert d'électrons d'un réducteur vers un oxydant. Les cinétiques de ces réactions sont généralement lentes dans le milieu naturel et un des principaux catalyseurs est la présence de bactéries (Atteia, 2005).

Dans les plaines alluviales, les sols sont fortement saturés en eau. Il y a un gradient de contact du sol avec l'air faisant passer le sol d'un milieu aérobie à un milieu anaérobie. La principale réaction d'oxydoréduction que l'on retrouve dans les plaines alluviales est la dégradation de la matière organique par des bactéries pour leur respiration. La présence ou l'absence d'air modifie donc le comportement de ces bactéries. En effet, une fois l'oxygène consommé, ces dernières se tourneront vers d'autres types d'oxydants comme les nitrates ou le fer (Benz et al., 1998 ; Whitmire and Hamilton, 2005). La limite entre les deux milieux aérobie-anaérobie varie avec le régime hydrologique, ce qui implique une variabilité spatio-temporelle des activités d'oxydoréduction dans les plaines alluviales.

Les zones ripariennes sont des zones de transition entre écosystèmes terrestres et aquatiques et présentent de fortes activités biogéochimiques où plusieurs cycles interagissent entre eux. Elles sont considérées à l'échelle d'un bassin versant comme des « hot spots », littéralement des endroits chauds, ce qui veut dire des zones où l'activité biogéochimique est plus intense que dans les autres zones d'un bassin (Figure 12).



**Figure 12 : Schéma de la formation de hot spots de deux façons : (a) croisement de deux écoulements souterrains transportant des éléments réagissant entre eux. (b) écoulements transportant un réactif B dans une zone où le réactif A est présent. Adapté de McClain et al. (2003).**

Comme évoqué précédemment, la notion de hot spot est dépendante d'un facteur d'échelle (Groffman et al., 2009). Ces zones sont plus actives du fait de l'arrivée de plusieurs flux transportant divers réactifs de différentes sources (Vidon et al., 2010). Ces flux se rencontrent dans les zones humides alluviales et créent de l'activité biogéochimique (Figure 11). Les zones ripariennes sont considérées comme des hot spots à l'échelle d'un bassin versant mais aussi à des échelles plus fines comme sur un tronçon de cours d'eau (McClain et al., 2003 ; Bernard-Jannin et al., 2017 ; Sun et al., 2018). A cette échelle, les zones ripariennes reçoivent des flux aussi bien du versant que du cours d'eau, ce qui augmente les activités biogéochimiques. Ce constat est notamment observable pour le processus de dénitrification lorsque les écoulements du versant et du cours d'eau apportent des nitrates sur des sols chargés en carbone organique, illustré par la Figure 11. Les « hot moments » se définissent comme des optimums d'activité par rapport à la variable temps. Pour les zones ripariennes, ils dépendent donc en grande partie du régime hydrologique et surtout des dynamiques de crues qui vont apporter les réactifs.

## 1.5.2. Dynamique des nitrates, du carbone organique et dénitrification

### 1.5.2.1. Cycle de l'azote

L'azote ( $N$ ) est un atome présent dans tous les organismes vivants. Il est un vecteur des informations génétiques de par sa présence dans l'ADN, les ARN et les protéines. Il est également un constituant majoritaire dans l'air sous forme de diazote ( $N_2$ , 78% de l'air) mais peut également se retrouver sous forme de protoxyde d'azote ( $N_2O$ ). Au niveau des écosystèmes terrestres et aquatiques, l'azote est un élément clé qui intervient à différents niveaux (Vitousek et al., 1997) et va se retrouver sous différentes formes organiques et inorganiques (Figure 13). Le passage entre ses différentes formes résulte d'activités biogéochimiques principalement dirigées par l'activité microbienne.

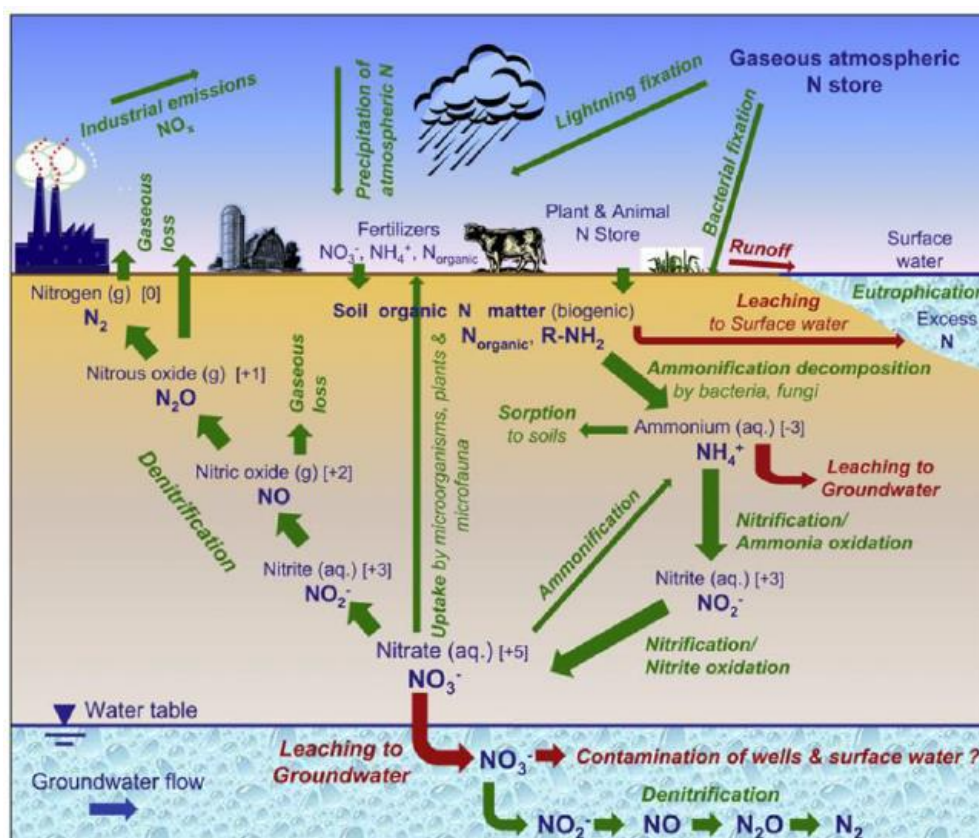


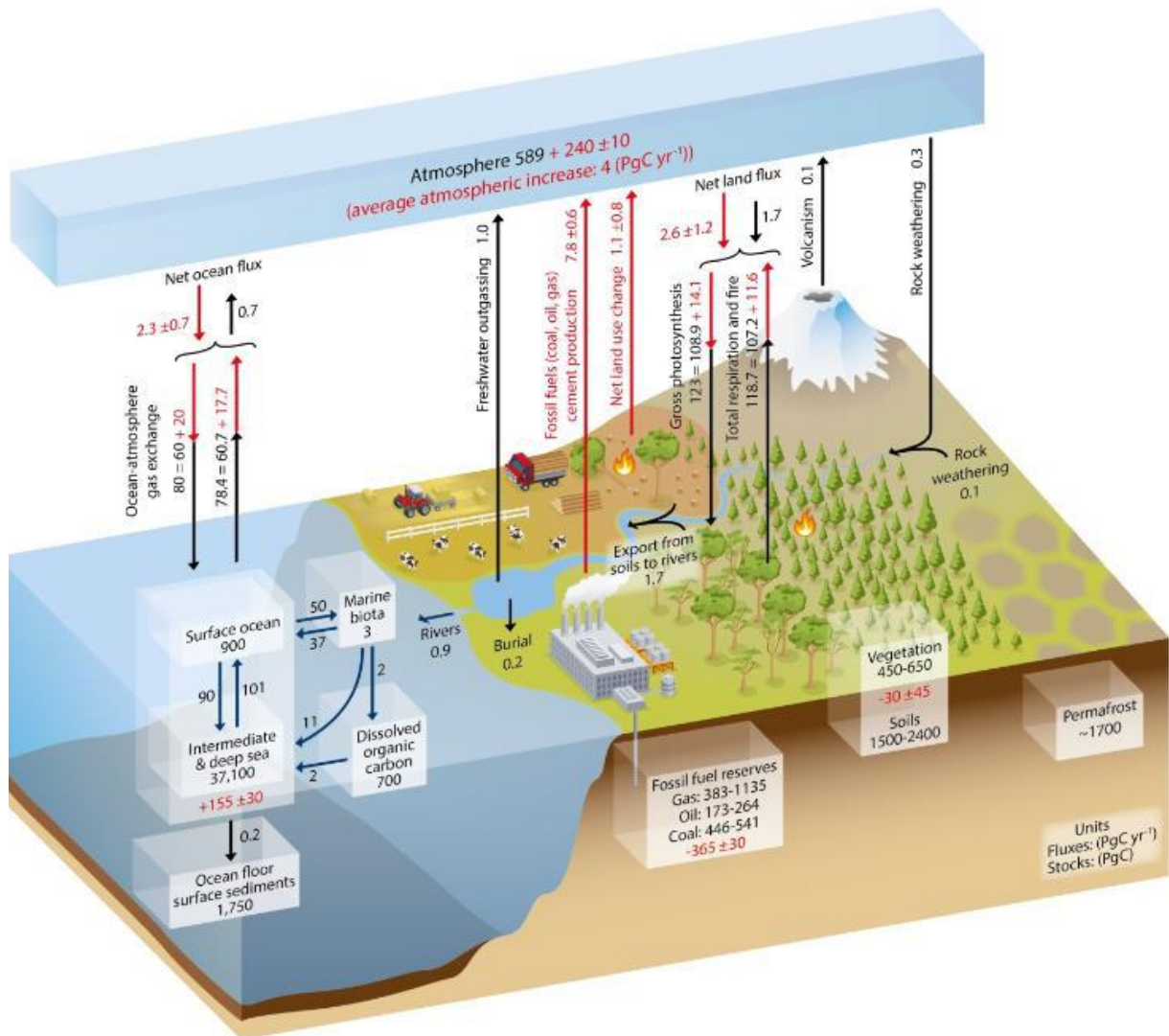
Figure 13 : Le cycle de l'azote intégrant les interactions entre écosystèmes aquatiques, terrestres et activités anthropiques (Rivett et al., 2008).

Les microorganismes vont chercher l'azote nécessaire à leur croissance depuis diverses sources. La première et la plus limitante est l'azote atmosphérique qui peut être fixé par certaines bactéries compétentes. Le frein à ce processus est que le diazote est difficilement assimilable par les organismes, ce qui limite la production primaire. Une deuxième source principale est l'apport naturel d'azote sous forme inorganique, comme l'ammonium ( $NH_4^+$ ), le nitrate ( $NO_3^-$ ) et le nitrite ( $NO_2^-$ ) ou sous forme organique avec l'assimilation des constituants des organismes vivants, de l'humus comme des produits successifs de la dégradation de la matière organique. Enfin, la dernière source qui a largement augmentée ces dernières décennies est l'apport d'intrants dans les systèmes agricoles sous forme minérale avec les engrais chimiques ( $NH_3$ ,  $NH_4NO_3$ , urée) ou sous forme organique avec les amendements (fumier, chaux, compost).

Les plantes vont assimiler l'azote sous ses formes inorganiques (ou minérales) détaillées ci-dessus au niveau dû à leurs racines par immobilisation. Sous forme organique, ce sont principalement les microorganismes qui vont prélever l'azote. Les sources sont transformées en  $NH_4^+$  par minéralisation. Par suite, le  $NH_4^+$  va être fixé par les microorganismes Nitrosomonas qui vont le transformer en nitrite puis en nitrate par Nitrobacter et Nitrococcus via la nitrification (Zalman et al., 2012). L'ion nitrate du fait de sa charge négative n'est que très peu fixé dans le complexe argilo-humique (chargé négativement également). Il est très soluble dans l'eau et va donc migrer vers les eaux souterraines et les eaux de surface. Cet ion nitrate va enfin être une source de nutriments pour les communautés algales (D'Elia and DeBoer, 1978) ou peut également retourner à l'atmosphère sous forme de diazote  $N_2$  ou protoxyde d'azote  $N_2O$  par le processus de dénitrification.

### **1.5.2.2. Cycle du carbone**

Le carbone se retrouve dans 4 grands réservoirs : l'hydrosphère, la biosphère, la lithosphère et l'atmosphère (Figure 14) et il est possible de séparer le cycle du carbone en deux parties : un cycle rapide et un cycle lent.



**Figure 14 : Représentation simplifiée du cycle du carbone et des échanges entre les différents réservoirs. Tiré de Ciais et al., (2013). Les nombres représentent les stocks de carbone dans chaque réservoir en PgC (1 PgC =  $10^{15}$  gC) ainsi que les flux de carbone échangés en  $\text{PgC.an}^{-1}$ . Les nombres en rouge représentent les perturbations principalement anthropiques après le passage dans l'ère industrielle, après 1750.**

La majeure partie du carbone terrestre participe peu au cycle rapide du carbone car il est piégé dans les roches sous forme de carbonates et dans l'océan profond et réagit peu. On parle d'un cycle lent ou d'un cycle géologique. Les compartiments qui contribuent le plus au cycle rapide sont l'atmosphère, les premières couches du sol, la biosphère et les eaux de surface. Le carbone se retrouve également dans des composés inorganiques notamment sous forme de dioxyde de carbone dans l'air ( $\text{CO}_2$ , 0,04% de l'air) et de carbonates dans l'eau et les sédiments. Comme l'azote, le carbone se trouve également dans tous les



organismes vivants et est le composé principal des composés organiques. Les différents réservoirs s'échangent du carbone par divers processus. L'atmosphère transmet un flux net de  $1600 \text{ TgC.an}^{-1}$  ( $1 \text{ TgC} = 10^{12} \text{ g}$ ) à l'hydrosphère et  $900 \text{ TgC.an}^{-1}$  à la biosphère. Le processus de photosynthèse fixe le carbone inorganique de l'atmosphère notamment par les végétaux chlorophylliens dans la matière organique ou la biomasse. La respiration par la majorité des organismes vivants et la fermentation par les microorganismes produisent du  $\text{CO}_2$  et renvoient du carbone à l'atmosphère. La lithosphère échange également du carbone avec l'hydrosphère et la biosphère. Les échanges avec la biosphère se font sous la forme d'apport de nutriments à la végétation. Au niveau de l'hydrosphère, l'export de carbone organique vers les cours d'eau correspond à  $1700 \text{ TgC.an}^{-1}$  alors que la sédimentation retire  $800 \text{ TgC.an}^{-1}$  à ce flux lors du transport jusqu'aux océans (Cole et al., 2007 ; Tranvik et al., 2009 ; Drake et al., 2018). Le passage de la lithosphère vers l'hydrosphère se fait après dégradation de la matière organique par des microorganismes.

### **1.5.2.3. Dynamique du carbone organique dans les bassins versants**

Le carbone organique dans les rivières provient de 3 sources (Hope et al., 1994) : une origine allochtone qui dérive de la matière organique terrestre dû au lessivage des sols, une origine autochtone dérivée de la production biologique in-situ du cours d'eau (phytoplancton) et une origine anthropique venant des apports d'activités agricoles, domestiques et industrielles (érosion des terres agricoles et rejets de déchets). Le carbone organique dans les cours d'eau est classé en deux groupes selon la taille des molécules exportées : le carbone organique particulaire (COP) et le carbone organique dissous (COD). Les deux groupes sont généralement séparés avec des filtres de  $0,45\text{-}0,50 \mu\text{m}$  (Thurman, 1985). Une fois dans le cours d'eau, le COD est soumis à divers processus incluant la sorption, la précipitation, la volatilisation, l'oxydoréduction et la complexation (Thurman, 1985). Le COP provient de l'érosion des sols, du lit du cours d'eau, des berges, peut provenir du phytoplancton et du périphyton dans le cours d'eau ou peut même dériver du COD par des procédés biogéochimiques tels que la floculation (Droppo, 2001). De 10 à 50% du COP est

labile ce qui veut dire qu'il peut être sujet à divers processus dans le cours d'eau ou dans les estuaires comme la minéralisation ou la sédimentation (Ittekkot and Laane, 1991, Cole et al., 2007 ; Drake et al., 2017). Le gradient de salinité explique par conséquence la diminution de la concentration en COP dans le profil longitudinal du fleuve (Moreira-Turcq and Martin, 1998). Les flux globaux de carbone organique des cours d'eau vers les océans sont estimés à 300 TgC.an<sup>-1</sup>, avec des contributions respectives de 160 TgC.an<sup>-1</sup> pour le COD et 140 TgC.an<sup>-1</sup> pour le COP (Seitzinger et al., 2010). D'autres estimations ont été faites avec des flux de carbone organique drainés de 370 et 380 TgC.an<sup>-1</sup> (Meybeck, 1988 ; Ludwig et al., 1996 ; Li et al., 2017). Le carbone organique sous ses deux formes intervient dans divers processus dans les plaines alluviales notamment lors des événements de crues.

#### **1.5.2.4. Intérêts de l'étude du COP et du COD**

Le carbone organique dans les cours d'eau va se transformer en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) ou en méthane (CH<sub>4</sub>) via différents processus tels que la respiration ou la dénitrification. Le suivi des exports de carbone organique par les cours d'eau est important dans le but de quantifier les flux de gaz à effet de serre dépendant du COP et du COD des cours d'eau mais également pour suivre la qualité de l'eau en étudiant la dynamique de la dénitrification qui utilise le carbone organique pour détruire les nitrates.

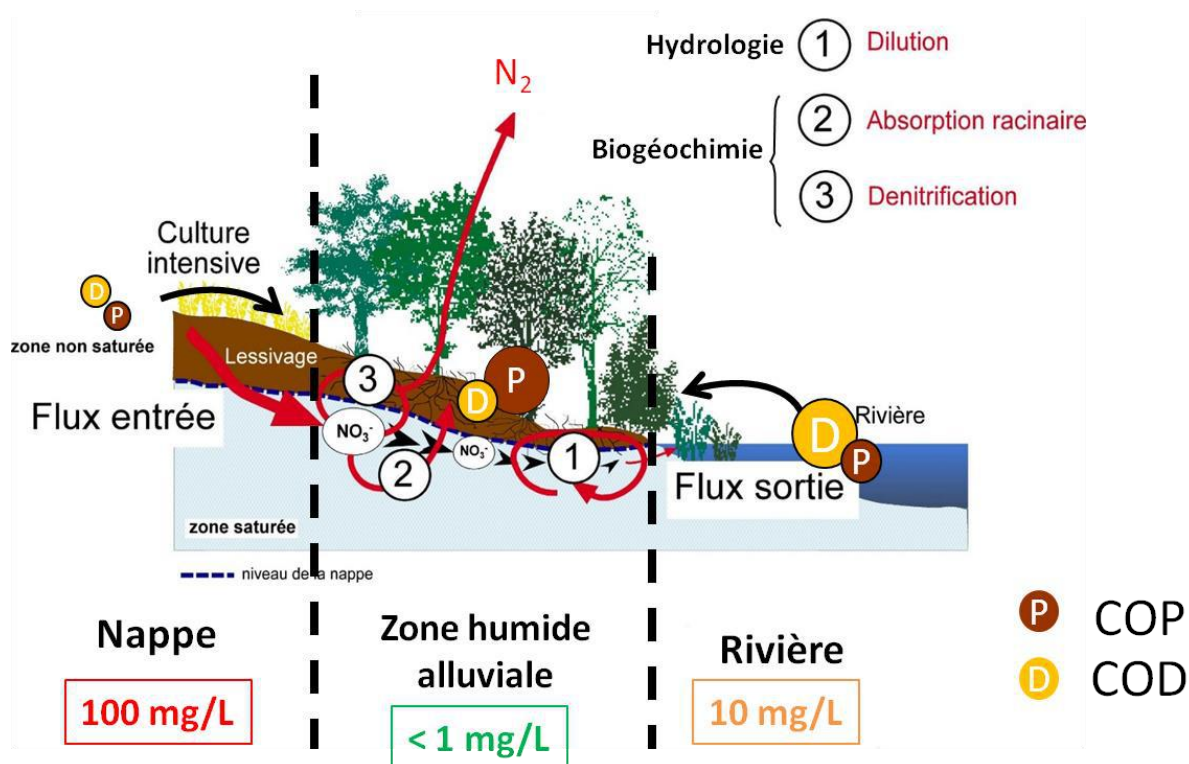
Outre son interaction dans le cycle de l'azote, le carbone organique doit aussi être étudié dans un but de maintien de la qualité de l'eau. Des concentrations élevées en COD dans les cours d'eau peuvent démontrer une dégradation de la qualité de l'eau car le carbone organique constitue un élément nutritif pour des bactéries et champignons formant des films biologiques et ainsi affectant la potabilité de l'eau (Wetzel et al., 1997). Le COD peut impacter la croissance des végétaux (Pflugmacher et al., 1999) mais peut aussi abaisser la disponibilité en oxygène dissous nécessaire au bon développement de certains organismes aquatiques. Cette diminution en oxygène dissous peut être dû à une oxydation du COD dans l'eau (on parle de demande chimique en oxygène) ou à une consommation accrue d'oxygène par les micro-organismes dont le développement a pu être important grâce à

l'augmentation de nutriments dans le milieu (on parle de demande biologique en oxygène). Ainsi, une augmentation de COD, par une baisse conséquente de l'oxygène disponible dans le cours d'eau, peut affecter la biodiversité du cours d'eau (Verberk et al., 2011). Enfin, le carbone organique, dissous comme particulaire, est capable de transporter des polluants, notamment du mercure (Barkay et al., 1997 ; Kolka et al., 1999). Il augmente ainsi la solubilité des métaux dans l'eau et peut donc affecter la toxicité des milieux aquatiques (Bury et al., 1999). Cependant, le complexe entre les métaux lourds et le COD diminue la biodisponibilité de certains éléments toxiques (McGeer et al., 2002 ; Nadella et al., 2009).

Dans le cadre des changements globaux, les flux de COP et de COD vont être amenés à évoluer. Les changements d'occupation du sol et le changement climatique ont un impact sur ces exports (Tranvik and Jansson, 2002 ; Schuur et al., 2008) et un intérêt tout particulier à l'effet de rétroaction de ces flux sur le changement climatique est à souligner (Schuur et al., 2015). La quantification de ces flux pourra également être une source de données conséquentes pour estimer l'impact du carbone organique exporté sur le fonctionnement des écosystèmes aquatiques, dans les cours d'eau comme dans les océans.

#### **1.5.2.5. *Rétention des nitrates par les zones humides alluviales***

Diverses conditions contribuent à la pollution aux nitrates dans les plaines alluviales comme l'augmentation des terres agricoles dans ces zones et une forte connexion entre la nappe et le cours d'eau (Arauzo et al., 2011). En effet, de par l'intensification de l'agriculture, les fertilisants azotés apportent des quantités importantes de nitrates dans les nappes phréatiques par lixiviation des sols. La concentration en nitrates du cours d'eau est nettement inférieure à la concentration en nitrate dans les nappes (Sánchez-Pérez et al., 2003 ; Weng et al., 2003). Cette différence est due à la capacité des zones ripariennes à retenir les nitrates et à un effet de dilution entre la nappe et le cours d'eau (Figure 15 ; Craig et al., 2010).



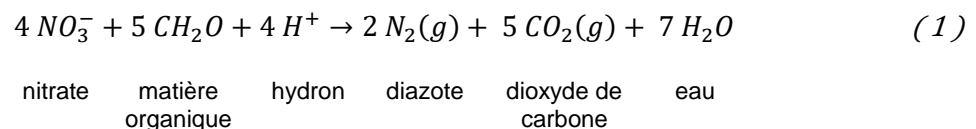
**Figure 15 : Représentation des interactions entre carbone organique (COP autochtone et COD) et azote dans les zones humides alluviales. Les valeurs références sur les concentrations en nitrate dans les différentes zones sont les moyennes observées sur le bassin versant de la Garonne à l'aval de Toulouse en France, un bassin versant principalement agricole (Sánchez-Pérez et al., 2003 ; Sun et al., 2018).**

La rétention de nitrate dans les zones ripariennes se fait par deux mécanismes : la mobilisation par les plantes et les micro-organismes de nitrates en tant que nutriments et la dénitrification (Pinay et al., 1998 ; Craig et al., 2010 ; Ranalli and Macalady, 2010). La contribution des processus est variable au cours du temps due au fait que la végétation est dans un état de dormance une partie de l'année et ne mobilise plus ou peu de nitrates (Ranalli and Macalady, 2010). Egalement, la dénitrification dépend de l'activité microbienne qui est liée à la température (Iribar et al., 2008). Dans les zones ripariennes peu chargées en nitrates, la nitrification peut prendre le dessus sur la dénitrification par oxydation de l'ammonium des eaux de surface (Krause et al., 2011). L'effet de dilution, entre la nappe et le cours d'eau au niveau de la zone hyporhéique, explique en grande partie l'écart de concentration entre les zones agricoles et le cours d'eau mais ne diminue pas la quantité de nitrates présente dans l'eau (Pinay et al., 1998 ; Sánchez-Pérez et al., 2003 ; Pfeiffer et al.,

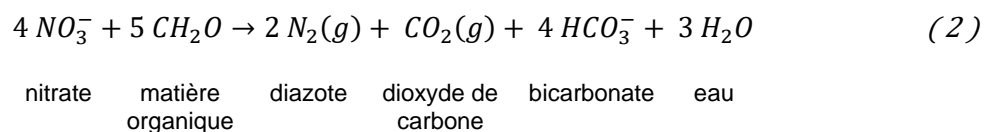
2006 ; Baillieux et al., 2014). La mobilisation par les plantes et les microorganismes ne joue que le rôle de stockage mais n'élimine pas l'azote. Seule la dénitrification détruit les nitrates dans le milieu et ce processus joue le plus grand rôle dans la diminution de la concentration en nitrates (Korom, 1992 ; Burt et al., 1999 ; Rivett et al., 2008).

### 1.5.2.6. Dénitrification

La dénitrification consiste en une suite de réductions microbiennes transformant les nitrates en diazote (Knowles, 1982). Les microorganismes responsables de la dénitrification se retrouvent dans les sols, les eaux de surface et les nappes souterraines (Beauchamp et al., 1989). Ces microorganismes peuvent se développer dans des zones aérobies et anaérobies et ont besoin de matière organique. On parle de bactéries anaérobies facultatives hétérotrophes qui ont pour source d'énergie le carbone organique (Rivett et al., 2008). La dénitrification est généralement établie comme suit :



Cependant, Abril and Frankignoulle (2001) ont démontré l'augmentation de l'alcalinité due à la dénitrification. Ainsi, le dioxyde de carbone créé donne du bicarbonate et la dénitrification s'exprime donc sous la forme :



Cette réaction peut également avoir lieu en présence de bactéries autotrophes. Ce processus mineur fait intervenir le soufre ou le fer comme donneur d'électron à la place de la matière organique (Korom, 1992 ; Atteia, 2005 ; Rivett et al., 2008).

La dénitrification dans les zones ripariennes est connue pour être le processus principal d'élimination des nitrates dans un bassin versant (Lowrance et al., 1984 ; Peterjohn and

Correll, 1984 ; Pinay and Decamps, 1988 ; Osborne and Kovacic, 1993). Comme l'indique la formule générale de la dénitrification, les bactéries dénitrifiantes ont besoin de matière organique pour réduire les nitrates. Les premiers horizons du sol sont les plus chargés en carbone et sont donc les zones où la dénitrification est la plus importante (Hill, 1996 ; Devito et al., 2000 ; Hill and Cardaci, 2004 ; Ranalli and Macalady, 2010). Le processus de dénitrification existe également en profondeur des zones ripariennes mais reste faible tout au long de l'année (Hill et al., 2000 ; Hill et al., 2004 ; Vidon and Hill, 2004). Le volume de sédiments macroporeux, la disponibilité en carbone organique et la biomasse importante de biofilm interstitiel hétérotrophe permettent au processus de dénitrification dans la zone hyporheïque d'être majoritaire par rapport aux autres zones où la dénitrification a lieu.

Plusieurs conditions énumérées par Rivett et al. (2008) sont ainsi nécessaires à la dénitrification dont la présence de nitrate et de matière organique comme l'évoque la relation chimique du processus, sous des conditions anaérobiques (moins de 1-2 mg L<sup>-1</sup> d'oxygène dissous) et des conditions environnementales favorables (température, pH, éléments traces et nutriments). Les « hot spots » sont les zones dans lesquelles ces conditions sont réunies. Hors, le principal facteur limitant dans la réaction reste la disponibilité en carbone organique alors que les conditions environnementales n'ont qu'un effet secondaire sur la réaction (Rivett et al., 2008). Les conditions anoxiques jouent un rôle important mais pas nécessaire dans la dénitrification. La réaction peut avoir lieu dans des milieux oxygénés avec des microsites (biofilms ou interstices) ou des micro-périodes anoxiques (Jacinthe et al., 1998 ; Peyrard et al., 2011).

Les sols chargés en carbone organique dans l'aquifère lui confère un potentiel de dénitrification plus élevé (Haycock and Burt, 1993). Vidon and Hill (2004) appuient ces conclusions en ayant observé une dénitrification significative dans des couches profondes présentant des taux en carbone organique élevés. Le carbone organique utilisé dans la dénitrification peut provenir des sédiments de l'aquifère, sous forme de COD lors des périodes de recharge ou peut provenir du lessivage des horizons supérieurs enrichies en

matière organique ou par apport du cours d'eau lors des épisodes de crues sous forme de COP et de COD (Figure 15 ; Schade et al., 2001 ; Pfeiffer et al., 2006 ; Gift et al., 2010 ; Peter et al., 2012).

La dénitrification est également contrôlée par la concentration en nitrates dans le bassin versant. La présence abondante de nitrates entraîne de plus hauts taux de dénitrification. En général, la dénitrification dans les zones ripariennes est plus élevée proche des zones cultivées en amont que proche du cours d'eau car la concentration en nitrate y est plus élevée dû à la dilution qui a lieu dans la zone riparienne (Figure 15 ; Groffman et al., 1992 ; McClain et al., 2003).

Le processus de dénitrification montre donc une grande variabilité spatio-temporelle qui dépend de nombreux paramètres (McClain et al., 2003). Ce processus est difficile à observer et à mesurer sur le terrain, d'autant qu'à ce jour, les mesures sont très localisées et sont difficilement extrapolables à l'échelle d'un bassin versant (Groffman et al., 2006). La modélisation peut ainsi apporter de nouveaux moyens pour étudier plus en détail ce processus (Groffman, 2012).

## 1.6. Modélisation de la dénitrification dans les plaines alluviales

### 1.6.1. Concepts de modélisation

La modélisation au sens large consiste à représenter et à expliquer la réalité de manière simplifiée. La modélisation mathématique est basée sur notre compréhension du système étudié et permet de quantifier, prédire ou interpréter des processus compliqués à mesurer. Le but de cette modélisation est d'identifier les variables et paramètres clés influençant les phénomènes étudiés et aider à de meilleures compréhensions et quantification des processus complexes difficilement observables.

Les modèles mathématiques sont fréquemment utilisés dans les sciences environnementales. De nombreux modèles ont été développés pour étudier différents

processus. Ces modèles diffèrent principalement par les échelles de temps et d'espace considérées pour étudier le processus en question, ce qui influence la conceptualisation du modèle (Goodchild et al., 1996).

Généralement, les modèles sont classés en plusieurs catégories qui dépendent de la façon de représenter les processus étudiés (Pechlivanidis et al., 2011) : les modèles déterministes et stochastiques, les modèles statiques et dynamiques, les modèles empiriques, mécanistes ou conceptuels.

Les modèles déterministes diffèrent des modèles stochastiques car ils ne font pas intervenir des lois de probabilité pour quelconque variable d'entrée du modèle. Les modèles statiques ont toutes leurs variables d'état qui ne dépendent pas du temps alors que celles des modèles dynamiques en dépendent. Il est important de considérer la variable temps car la conceptualisation d'un processus dépend de l'échelle temporelle prise en compte. En effet, pour la dénitrification, nous avons évoqué la variabilité temporelle du processus. Cette variabilité est observable sur de nombreux processus et l'étude de ces phénomènes nécessitent de s'intéresser à la variable temps.

Les modèles empiriques se basent sur des observations et établissent directement un lien entre les variables à expliquer et les variables explicatives sans maîtriser les mécanismes qui lient les variables entre elles. On parle de modèles « boîte noire » car le modèle fonctionne sans connaître le fonctionnement en détail. Le principal problème avec ces modèles est qu'ils sont souvent difficiles à extrapoler sur d'autres sites d'étude similaires sous d'autres conditions.

Les modèles mécanistes représentent les processus en se basant sur les lois de la physique. On parle d'ailleurs de modèles à bases physiques. La grande limite de ces modèles est qu'ils nécessitent souvent de nombreux paramètres dont la gamme de validité est estimée via des études in-situ ou en laboratoire. Ils sont adaptés pour des études à petite échelle spatiales et temporelles car ils représentent en détail tous les processus pris en



compte. Cependant, ils peuvent être utilisés dans plusieurs cas en dehors de leur domaine de validation.

Entre les modèles empiriques et mécanistes se situent les modèles conceptuels. Ces modèles représentent les processus à l'aide de relations simples. Ces modèles nécessitent un grand nombre de données pour calibrer les paramètres dont ils dépendent. Les modèles hydrologiques à réservoirs sont généralement classés dans cette catégorie. Ces modèles représentent un bassin versant à travers des réservoirs connectés entre eux qui représentent ses différentes composantes (eau de surface, eau souterraine, zone hyporhéique...). Les modèles conceptuels permettent des études à grandes échelles spatio-temporelles mais sont très limités à leur cas d'étude pour lequel ils ont été calibrés.

Par ailleurs, les modèles se différencient sur leur façon d'intégrer la variabilité spatiale. Un modèle peut représenter l'espace comme une seule entité homogène. On parle de modèle global, un type de représentation de l'espace particulièrement adapté pour les modèles empiriques. A l'inverse, un modèle est dit distribué s'il intègre une variabilité spatiale dans sa représentation des processus. Des modèles sont dit semi-distribués s'ils sont discrétisés spatialement de manière partielle.

La modélisation apporte de nombreuses informations mais doit être utilisée avec précautions. Chaque modèle est défini pour ne fonctionner que selon certaines hypothèses. L'interprétation des résultats d'une modélisation doit toujours se faire en prenant en compte les hypothèses de définition du modèle et son domaine d'application. Ainsi, le choix du modèle à appliquer et/ou à adapter dépend de l'étude et des objectifs à atteindre.

#### 1.6.2. Modélisation des liens cours d'eau – zones humides alluviales

Les approches de modélisation des échanges zones ripariennes-cours d'eau permettent généralement d'évaluer les crues et les conditions hydrologiques dans le cours d'eau et dans la zone humide (Townsend and Walsh, 1998 ; Bates et al., 2006 ; Dutta et al., 2007). Peu

d'entre elles intègrent les cycles de l'azote et du carbone car la difficulté à intégrer ces processus en dynamique dans ces modèles est grande comme mentionné dans Helton et al., (2011).

Mise à part les crues, les interactions entre cours d'eau et zones ripariennes se font par l'intermédiaire des écoulements de surface, de subsurface et souterrains. Ainsi, les modèles prenant en compte ces interactions se différencient par le nombre d'écoulements qu'ils intègrent. Certains modèles se focalisent sur le comportement d'un écoulement en particulier alors que d'autres intègrent plusieurs composantes. Par exemple, des modèles comme QUAL2K (Park and Lee, 2002), WASP (Vuksanovic et al., 1996) ou OTIS (Morrice et al., 1997) se focalisent sur les écoulements de surface, MODFLOW (Harbaugh and McDonald, 1996), FEFLOW (Trefry and Muffels, 2007) et SahysMod (Oosterbaan, 2005) ont été créés pour étudier la dynamique de l'écoulement souterrain dans les aquifères.

D'un autre côté, des modèles comme MOHID (Braunschweig et al., 2004), SWAT (Arnold et al., 1998) ou SWIM (Krysanova et al., 1998) permettent de simuler plusieurs composantes du cycle de l'eau. Ces modèles ont montré leurs capacités à modéliser l'hydrologie à l'échelle locale (Bernard-Jannin et al., 2017) comme à l'échelle d'un bassin versant (Douglas-Mankin et al., 2010 ; Krysanova and White, 2015) voire du continent (Faramarzi et al., 2013).

Le choix du modèle dans ce type d'étude est déterminant car certaines approches ne permettent pas des études spatialisées, à large échelle ou au pas de temps désiré.

### 1.6.3. Modélisation des flux de nitrates dans les bassins versants

La modélisation de la dénitrification nécessite la prise en compte des apports de nitrates. Les sources de nitrates sont généralement de plusieurs types avec les origines anthropiques comme les intrants dans les zones agricoles et les zones urbaines mais aussi d'origine atmosphérique avec la fixation de l'azote ainsi que d'autres sources diffuses ou ponctuelles

(Almasri and Kaluarachchi, 2007). Ensuite, des bilans de masse permettent de suivre le cheminement des nitrates à travers les différents compartiments.

De nombreux modèles sont utilisés pour modéliser les flux d'azote exportés par les cours d'eau à différentes échelles spatiales et temporelles (Billen et al., 2011,2013). Certains modèles utilisant des régressions simples ne vont renvoyer qu'un flux moyen annuel comme N\_EXRET (Lepistö et al., 2001,2006), Global-NEWS (Mayorga et al., 2010), Moneris (Behrendt et al., 2002), Polflow (Wit, 2001), RivR-N (Seitzinger et al., 2002) ou Sparrow (Alexander et al., 2000) alors que d'autres modèles mécanistiques vont permettre d'avoir des sorties avec une résolution temporelle plus fine, allant jusqu'au pas de temps journalier. A titre d'exemple, nous pouvons nommer les modèles SWAT (Arnold et al., 1998) INCA (Whitehead et al., 1998), TRK/HBV-NP (Arheimer and Brandt, 1998), Riverstrahler/Sénèque (Billen et al., 1994) ou encore ORCHIDEE-CN (Zaehle et al., 2010). A plus petite échelle, le modèle STICS simule les fuites de nitrates exportées par les parcelles agricoles (Brisson et al., 1998). Les modèles mécanistiques, en intégrant l'ensemble du cycle de l'azote, vont permettre de discrétiser les nitrates du reste des molécules azotées. Les simulations de flux exportés de nitrate peuvent être obtenues de 2 façons : à l'aide d'un unique modèle comme SWAT ou MOHID Land intégrant les modules agronomiques nécessaires à la prise en compte des intrants agricoles ou par le biais d'un couplage entre un modèle hydrologique et un modèle gérant les flux de nitrates. MOHID Land a été appliqué par Bernard-Jannin et al. (2017) pour simuler le transport et les transformations de nitrates dans les zones humides alluviales. SWAT a démontré sa capacité à représenter les flux de nitrates à l'échelle d'un bassin versant au pas de temps journalier (Boithias et al., 2014 ; Sun et al., 2018). D'un autre côté, MODFLOW couplé au modèle MT3D simule les nitrates dans les eaux souterraines en nitrates (Almasri and Kaluarachchi, 2007). Dans ce travail, il est nécessaire de prendre en compte les intrants agricoles à l'origine des nitrates de manière explicite et dynamique ainsi qu'avec une discrétisation spatialisée la plus fine possible car il s'agit de la principale source de nitrates arrivant dans les zones humides alluviales (Figure 15).

#### 1.6.4. Modélisation des flux de carbone organique dans les bassins versants

Les approches de modélisation du carbone organique s'intéressent à des systèmes fermés comme dans les sols (Porter et al., 2009) ou les océans (Armstrong et al., 2001) mais très peu de modèles s'intéressent à la zone de transition où se produisent les flux de carbone organique dans les cours d'eau vers les océans, des flux qui montrent une variabilité spatio-temporelle plus importante. D'autres études se sont concentrées sur des liens entre les flux de carbone organique particulaire et dissous et d'autres flux ou variables environnementales (Table 1). Une relation entre le COP et les flux de sédiments a été démontrée par Ludwig et al. (1996) et Li et al. (2017) pour les grands bassins versants, par McClelland et al. (2016) pour les grands bassins versants Arctiques, par Martins and Probst (1991) pour les bassins versants d'Afrique et enfin par Boithias et al. (2014) pour les bassins versants agricoles. Les modèles de Martins and Probst (1991), Ludwig et al. (1996) et McClelland et al. (2016) représentent des flux moyens à large échelle mais utilisent des modèles empiriques inutilisables sur d'autres cas d'étude alors que Boithias et al. (2014) propose un modèle qui peut être testé sur d'autres bassins versants. Pour le COD, les approches de modélisation se font par de nombreuses observations au moyen du modèle LOADEST (Raymond et al., 2007 ; Stubbins et al., 2015 ; Tank et al., 2016) ou restent des modèles empiriques (Ludwig et al., 1996 ; Mayorga et al., 2010 ; Li et al., 2017) qui relie le COD avec des variables comme le débit, le carbone organique du sol ou la pente.

Concernant les adaptations des modèles hydrologiques à la prédiction des flux de carbone, les modèles INCA-C permet de suivre les flux de COD dans un bassin versant et à l'échelle globale respectivement (Futter et al., 2007) mais ce modèle nécessite de nombreux paramètres pour fonctionner et est difficilement applicable à large échelle. Pour le modèle SWAT, des travaux ont été initiés pour représenter les flux de COP exporté (Oeurng et al., 2011) ainsi qu'une approche plus poussée de modélisation du cycle du carbone organique et des variations et des exports de carbone organique depuis les sols (Zhang et al., 2013 ; Zhang, 2018).

Cependant, les flux de carbone organique ne sont que très peu étudiés et il existe de réels manques dans la compréhension et la représentation de ces flux notamment à l'échelle journalière, ce qui s'avère nécessaire pour une meilleure quantification de la dénitrification. De fait, le carbone organique intervient directement dans la dénitrification comme moteur pour la respiration anaérobie des bactéries dénitrifiantes. Ces bactéries utilisent du COD provenant de la rivière par échange nappe-rivière ou du COP dans les sols des zones humides alluviales.

**Table 1 : Définition des différentes équations utilisées pour représenter les concentrations et flux de COP et COD à différentes échelles ainsi que les avantages et inconvénients à leur utilisation pour le processus de dénitrification. TSS correspond à la concentration en sédiments dans le cours d'eau, Q au débit, SoilE et SoilC à l'érosion dans le bassin, Slope à la pente moyenne dans le bassin,  $F_{COD,R}$ ,  $F_{COD,R-1}$  et aux flux de COD entrant et sortant du tronçon de cours d'eau,  $F_{COD,L}$  au flux de COD provenant du lessivage des sols,  $A_T$  à l'aire drainé autour du tronçon de cours d'eau,  $t$  à la transformation du COD présent dans le tronçon en COP ou en carbone inorganique,  $r$  à la rétention du COD dans le bassin,  $RS_{pnt}$  et  $RS_{dif}$  aux sources ponctuelles et diffuses de COD.**

		Modèles	Echelle spatiale et temporelle	Avantages et inconvénients
Martins and Probst (1991)	COP	$COP = 0,053 TSS + 1,11$	Bassin versant / Mensuel	- Modèle empirique - Mensuel
Ludwig et al. (1996)	COP	$COP\% = -0,160 \log(TSS^3) + TSS^2 - 13,6 ITSS + 20,3$	Large échelle / Interannuel	- Modèle empirique - Echelle globale - Interannuel
Boithias et al. (2014)	COP	$COP\% = \frac{9,40}{TSS - 5} + 2,1$	Bassin versant / Journalier	+ Paramètres reliés à des variables environnementales + Pas de temps journalier
McClelland et al. (2016)	COP	$F_{COP} = e^{a_0 + a_1 \ln Q + a_2 \ln Q^2 + a_3 \sin(2\pi d_{time}) + a_4 \cos(2\pi d_{time})}$	Large échelle / Journalier	+ Journalier - Modèle empirique - Pas d'accès à la concentration
Li et al. (2017)	COP	$F_{COP} = 0,0012 Q + 0,0043 SoilE + 0,15$	Large échelle / Interannuel	- Modèle empirique - Pas d'accès à la concentration - Pas de temps interannuel
Ludwig et al. (1996)	COD	$F_{COD} = 0,0040 Q - 8,76 Slope + 0,095 SoilC$	Large échelle / Interannuel	- Modèle empirique - Pas d'accès à la concentration - Pas de temps interannuel
Li et al. (2017)	COD	$F_{COD} = 0,0044 Q + 0,050 SoilC + 0,0081$	Large échelle / Interannuel	- Modèle empirique - Pas d'accès à la concentration - Pas de temps interannuel
Futter et al. (2007)	COD	$\frac{dCOD,R}{dt} = 86,4 \left( (F_{COD,R-1} - F_{COD,R}) + A_T \cdot F_{COD,L} \right) - t \cdot COD_R$	Bassin versant / Journalier	+ Suivi détaillé du carbone - Complexe
Mayorga et al. (2010)	COD	$F_{COD} = (1 - r) \cdot (RS_{pnt} + RS_{dif})$	Large échelle / Interannuel	- Modèle empirique - Pas d'accès à la concentration - Pas de temps interannuel

### 1.6.5. Modélisation de la dénitrification dans les zones humides alluviales

La dénitrification dans les plaines alluviales est un processus difficile à observer et à mesurer en conditions réelles et compliquée à estimer de par la variabilité spatio-temporelle du processus. Les outils de modélisation permettent de palier à ces difficultés et sont appropriés pour étudier ce phénomène. Ces outils peuvent être utilisés pour remplir plusieurs objectifs. La modélisation permet de prédire le rôle des zones ripariennes sur les flux de nitrates à l'échelle d'un bassin versant (Hattermann et al., 2006 ; Sun et al., 2018) mais permet également de déterminer les sources et puits de nitrates (Boano et al., 2010 ; Peyrard et al., 2011 ; Zarnetske et al., 2012) ainsi que les hot spots et hot moments (Groffman et al., 2009).

Ainsi, différentes approches de modélisation sont nécessaires pour répondre à ces divers objectifs. La plupart de ces approches se font par un modèle hydrologique incluant des modules de flux biogéochimiques entrant dans les plaines alluviales couplé à un modèle biogéochimique calculant la dénitrification in-situ grâce aux flux de nitrates et de carbone calculés par l'autre modèle.

Les modèles hydrologiques conceptuels distribués et semi-distribués sont utilisés pour simuler les processus hydrologiques et biogéochimiques à l'échelle des bassins versants afin de respecter les variabilités spatiales des phénomènes considérés. A travers les échanges entre les différents réservoirs que comptent ces modèles, les flux hydrologiques et biogéochimiques peuvent être estimés.

Environ 50 modèles ont été recensés comme incluant le processus de dénitrification dans les sols (Heinen, 2006). La plupart de ces modèles se basent sur la dénitrification potentielle. Contrairement à la dénitrification dans les sols, la dénitrification dans les zones humides alluviales a été largement étudiée sur des sites expérimentaux mais peu simulée (Kinzelbach et al., 1991 ; Lee et al., 2009 ; Bailey et al., 2013 ; Bernard-Jannin et al., 2017 ; Sun et al., 2018).

Généralement, les cycles biogéochimiques sont ajoutés aux modèles hydrologiques à travers des modules couplés au code pour la partie hydrologique. Par exemple, Boano et al. (2010) a repris le modèle de Revelli et al. (2008) simulant les flux dans la zone hyporhéique en y ajoutant les modèles de dégradation du carbone organique.

Le processus de dénitrification a été peu étudié avec des approches de modélisation mais de récents efforts ont démontré la capacité des modèles à représenter le fonctionnement de la dénitrification dans les zones ripariennes. Sheibley et al. (2003) se sont intéressés au fonctionnement de la nitrification et de la dénitrification dans les sédiments des zones humides alluviales. Peyrard et al. (2011) a utilisé un couplage des modèles 2SWEM et NEMIS pour représenter la dénitrification dans les sols des zones humides alluviales. Zarnetske et al. (2012) ont pu notamment modéliser les concentrations en nitrate et carbone organique dissous dans la zone hyporhéique. Sun et al. (2018) est la première étude démontrant la capacité des outils de modélisation pour simuler à large échelle le processus de dénitrification dans les zones humides alluviales.

La dénitrification est généralement modélisée de manière simplifiée par un taux de rétention des nitrates dans un bassin versant selon la loi :

$$R = k \cdot N$$

avec R le taux de rétention ou dénitrification exprimée en une quantité de nitrates retenue par pas de temps, k le coefficient de dégradation ou de transfert à calibrer dépendant du pas de temps et N la concentration en nitrates (Boyer et al., 2006 ; Ruelland et al., 2007 ; Sun et al., 2018).

L'intégration du rôle du carbone organique dissous et particulaire sur la dénitrification dans des modèles est un effort récent (Sun et al., 2018) mais la variabilité spatiale et temporelle du carbone organique n'a jamais été implémentée dans une approche de modélisation.

Ces récentes études des cycles biogéochimiques à l'aide d'outils de modélisation démontrent le potentiel de cette approche dans le suivi des flux de nitrates et de carbone organique à large échelle notamment.

La plupart des modèles évoqués ci-dessus ont besoin d'un nombre de données important pour fonctionner mais ils fournissent des résultats à large échelle. A ce jour, les conclusions à petite échelle sont difficiles avec ces modèles car la variabilité spatio-temporelle de la dénitrification dans les zones humides alluviales n'a été que très peu étudiée et surtout peu quantifiée de manière spatio-temporelle.

### 1.7. Résumé de la problématique, objectifs et démarche méthodologique

Le suivi de la dénitrification dans les bassins versants est un enjeu environnemental important face aux problématiques que posent encore les exports de nitrates vers les eaux de surface. Ce processus naturel de régulation des nitrates peut avoir lieu directement dans le cours d'eau mais se produit principalement dans les zones humides alluviales à l'interface nappe-cours d'eau. La variabilité spatio-temporelle de ce phénomène rend difficile son approche. La modélisation couplée à des mesures de terrain est un outil adapté pour étudier et quantifier la dénitrification des zones humides alluviales. Des modèles permettent d'estimer la dénitrification à l'échelle du bassin versant mais peu d'études prennent en compte la variabilité spatio-temporelle du phénomène ainsi que le rôle du carbone organique dissous et particulaire sur le processus. Par ailleurs, la dynamique spatio-temporelle du carbone organique dans les bassins versants nécessaire à une étude poussée de la dénitrification n'a fait l'objet que de peu d'études. Un effort récent a cependant été montré dans la prise en compte des échanges nappe-cours d'eau et des crues qui sont déterminants dans le fonctionnement de la biogéochimie des zones humides alluviales.



Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse est de quantifier à l'aide d'outils de modélisation l'élimination des nitrates via le processus de dénitrification à l'échelle des grands bassins versants présentant différentes conditions pédoclimatiques en prenant en compte l'importance des facteurs limitants du processus que sont le COD, le COP et les flux échangés d'eau et de matière mettant en jeu les conditions optimales pour la dénitrification.

Ce travail se démarque par son approche de modélisation spatialisée au pas de temps journalier des flux de carbone organique dissous et particulaire, étape nécessaire pour conserver une variabilité spatio-temporelle pour l'étude de la dénitrification.

La démarche de ce travail est de construire et tester les outils nécessaires à l'étude de la dénitrification dans les grands bassins versants de la planète à partir des connaissances développées sur des petits bassins versants (Figure 16). Dans un premier temps, les premiers tests pour la mise en place d'un modèle générique pour prédire les flux de nitrate dans les cours d'eau à partir de modèles calibrés sur les bassins versants de l'Amazonie, de la Garonne et de l'énisseï seront développées dans le chapitre 3 dans le but de prédire le taux de dénitrification sans utiliser le modèle SWAT. Ces travaux seront ensuite étendus sur divers cas d'étude présentant des données observées de nitrates dans les cours d'eau (chapitre 3). Puis, nous présenterons une approche de mise en modèle des flux de carbone organique particulaire et dissous nécessaires à l'étude de la dénitrification à l'aide de variables et paramètres simples à obtenir sur un nombre conséquent de bassins versants pour tester la validité spatiale de ces modèles sur différentes échelles de bassins et différentes conditions pédoclimatiques (chapitre 4). Nous appliquerons ensuite le modèle conceptuel semi-distribué à bases physiques SWAT sur l'énisseï, un bassin versant Arctique présentant le plus important flux de carbone organique total vers l'Océan Arctique, afin de démontrer le potentiel du modèle à simuler la variabilité spatio-temporelle des phénomènes hydrologiques. Les trois types d'écoulement à large échelle, importants pour suivre les flux biogéochimiques, seront détaillés dans le chapitre 5 ainsi que le couplage des modèles du chapitre 4 avec un modèle hydrologique afin d'estimer de manière plus réaliste les flux de

carbone organique particulaire et dissous dans ces bassins. Parallèlement, une utilisation du modèle SWAT couplée aux modèles de prédiction de flux de carbone organique particulaire et dissous sera présentée et appliquée sur deux autres bassins versants présentant des caractéristiques différentes : l'Amazone et la Garonne. Enfin, en utilisant ces résultats, une étude des taux de dénitrification dans les trois bassins versants contrastés de l'Amazone, de la Garonne et de l'Ienisseï sera présentée (chapitre 6).

Ce travail s'inscrit dans les efforts récents d'amélioration de la modélisation de processus biogéochimiques complexes tels que la dénitrification et sa limitation par le carbone, et étend les possibilités de suivi des contaminations des eaux de surface par les nitrates à large échelle. Cette thèse s'inscrit également dans un contexte de continuum Terre-Mer de par son étude poussée des cours d'eau, principal lien connectant les écosystèmes terrestres et marins mais aussi dans un contexte de changement global, avec l'étude de bassins versants différents et soumis à des pressions anthropiques fortes qui pourraient perturber l'équilibre des cycles biogéochimiques en leur sein.

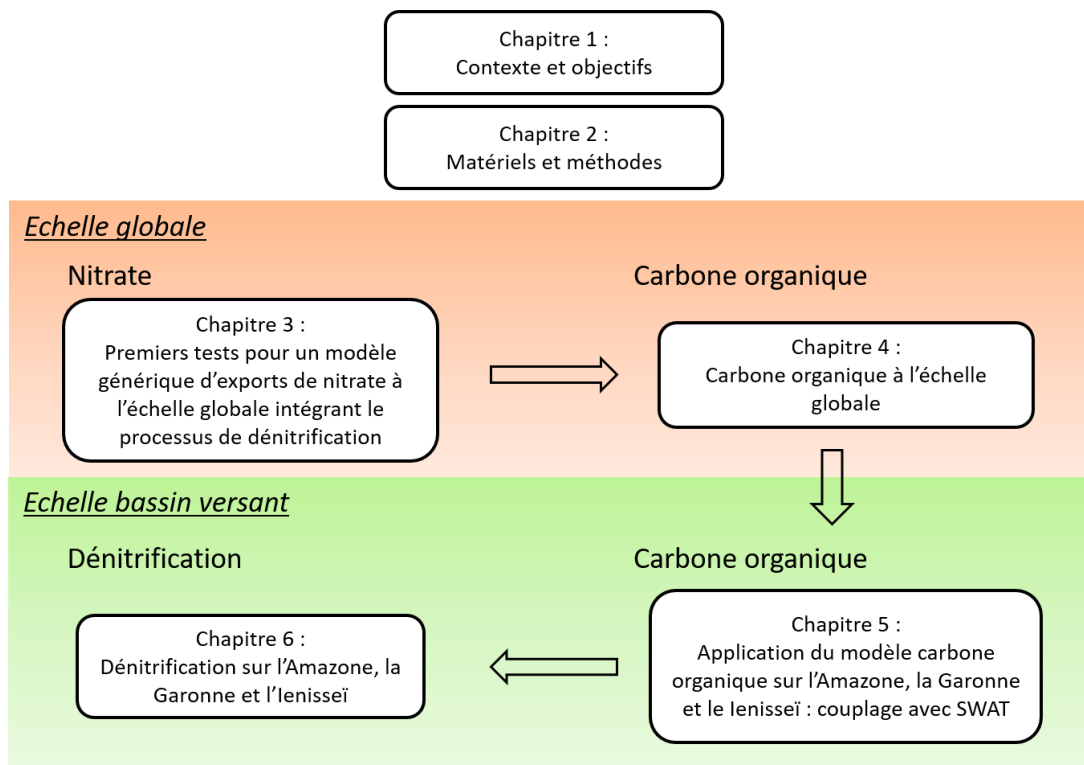


Figure 16 : Détails de l'organisation des chapitres de la thèse en vue de répondre aux objectifs de modélisation du carbone organique et de la dénitrification.

## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

---

Ce chapitre décrit les jeux de données utilisés, les bassins d'étude ainsi que les outils de modélisation utilisés dans cette thèse. Dans un premier temps, les jeux de données et les principaux bassins étudiés dans cette thèse seront présentés. Les méthodes de définition des modèles d'étude simulant le carbone organique, les nitrates et la dénitrification, les moyens d'évaluer leur validité de manière statistique et les méthodes de délimitation des zones humides alluviales seront détaillés.

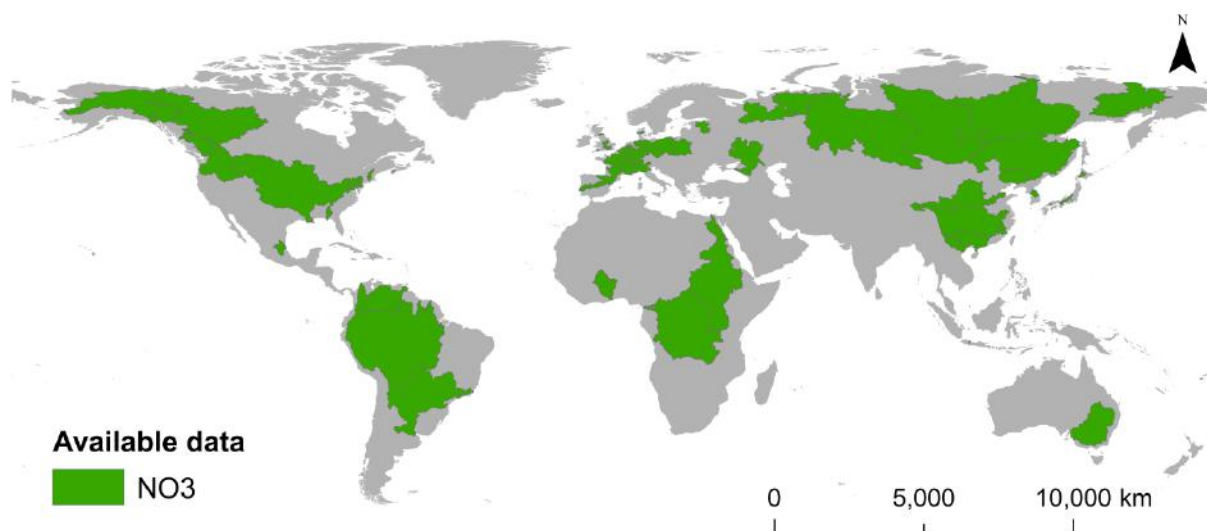


## 2.1. Jeux de données

La dispersion des zones humides alluviales a été présentée dans le chapitre précédent mais un bilan des données disponibles des facteurs influant sur la dénitrification va être présenté par suite : les nitrates, le carbone organique dans les sols et dans les cours d'eau et la température.

### 2.1.1. Jeu de données sur les nitrates

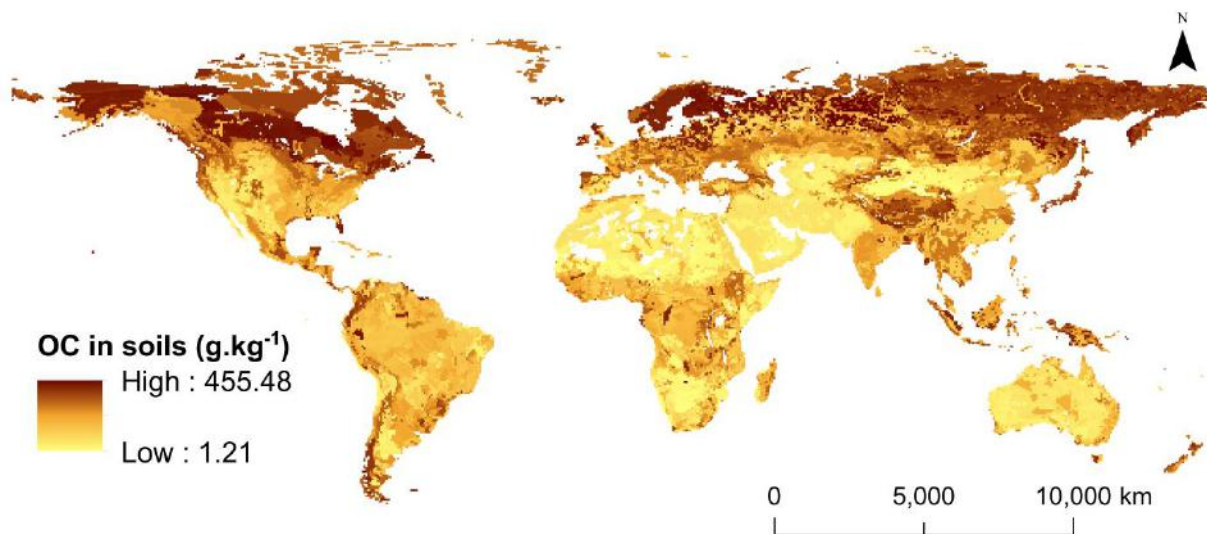
De nombreuses données de concentrations en nitrates dans les cours d'eau ont été rassemblées dans le cadre de ce travail et sont présentées en Figure 17. Ces données sont réparties sur 73 bassins versants autour de la planète et proviennent de diverses bases de données ou publications avec notamment ORE-HYBAM (<http://www.ore-hybam.org/>) pour les fleuves tropicaux, Arctic-GRO (<https://arcticgreatrivers.org/>) pour les fleuves arctiques, GEMStat (<https://gemstat.org/>) ou encore GLORICH (Hartmann et al., 2014). En termes de flux exportés aux océans à l'échelle globale, le modèle Global-NEWS a estimé ces exports dans Mayorga et al. (2010).



**Figure 17 : Distribution des données de concentrations en nitrate dans les cours d'eau rassemblés dans cette étude. La délimitation des bassins vient de la base de données interactive des bassins versant du monde (CEO Water Mandate, 2016).**

### 2.1.2. Jeu de données sur le carbone organique du sol

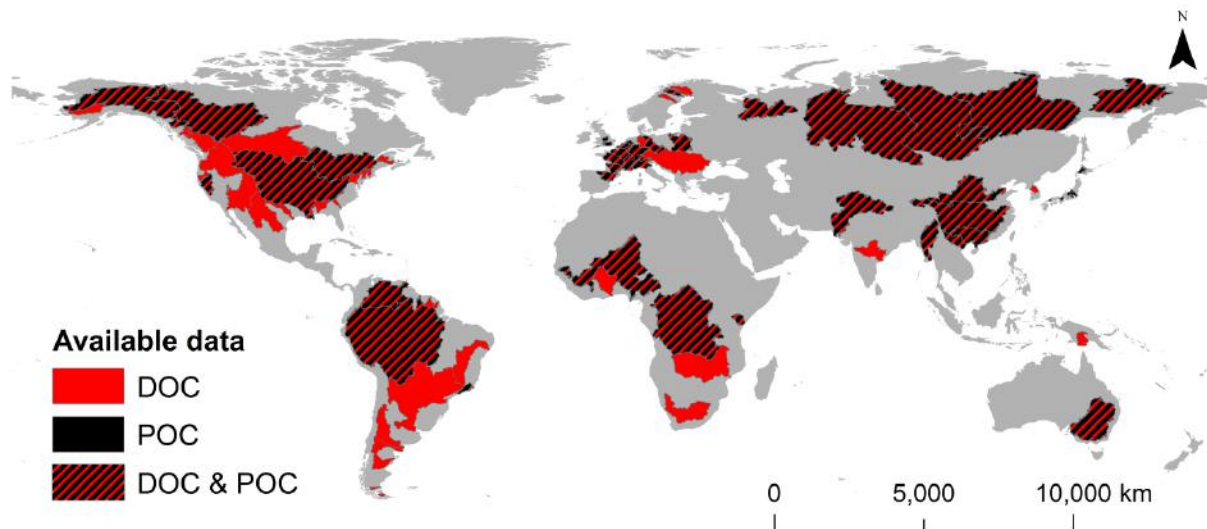
Batjes (2009) a publié une base de données sur les caractéristiques des sols à l'échelle mondiale. La répartition des teneurs en carbone organique dans ces sols est présentée en Figure 18. Les concentrations en carbone sont plus élevées dans les zones froides contenant des pergélisols mais également en Asie de l'Est.



**Figure 18 : Représentation des contenus en carbone organique dans les sols à l'échelle de la planète (Données tirées de Batjes, 2009).**

### 2.1.3. Jeu de données sur le carbone organique dans les cours d'eau

Afin d'étudier le comportement du carbone organique dissous et particulaire à l'échelle de la planète, il a été primordial de rassembler des données de diverses bases de données et publications. La synthèse de ces données venant de 77 bassins répartis autour de la planète est montrée dans la Figure 19.



**Figure 19 : Représentation des bassins versants intégrés dans la base de données créée pour étudier les flux de carbone organique vers les eaux de surface. La délimitation des bassins vient de la base de données interactive des bassins versant du monde (CEO Water Mandate, 2016).**

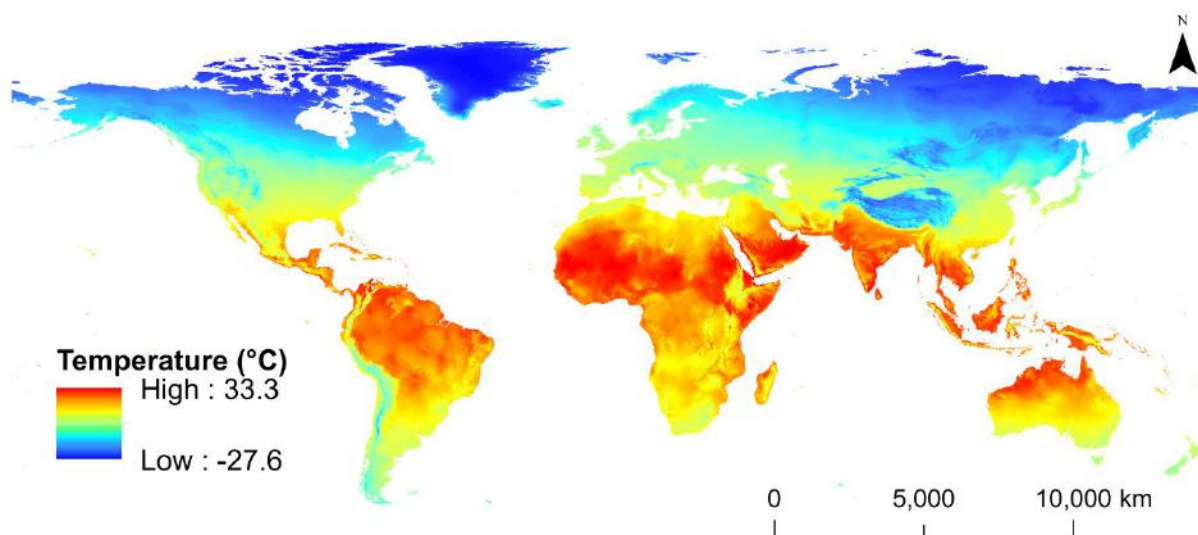
La liste des bassins est détaillée dans la Table 2. Ces bassins sont répartis dans les différents groupes de climat de la classification de Köppen-Geiger (Rubbel and Kottek, 2010). Cette classification est définie selon les différences de température et de précipitation. La première lettre du code de classification discrimine 5 groupes principalement selon la température : les climats tropicaux (A), arides et semi-arides (B), tempérés (C), froids (D) et polaires (E).

### 2.1.1. Données climatiques

Nous avons énoncé dans le chapitre précédent l'influence de la température sur le processus de dénitrification. Dans le but d'étudier ce phénomène à large échelle, nous avons besoin de températures à de larges échelles spatiales. Ainsi, la Figure 20 présente la température moyenne mondiale sur les années 1970-2000. Il a été démontré que la dénitrification était optimale entre 25 et 30°C (Saad and Conrad, 1993 ; Canion et al., 2014 ; Brin et al., 2017). Ainsi, les zones tropicales semblent présenter la température moyenne adéquate pour favoriser le processus.

**Table 2 : Liste des bassins avec des données sur le carbone organique particulaire et dissous classés selon leur groupe climatique de Köppen-Geiger dominant. Les bassins en italiques sont des affluents de plus grands bassins versants.**

Groupe climatique	n	Bassins	Sources
Tropicaux	9	Amazone <i>et ses affluents</i> , Congo <i>et ses affluents</i> , Fly, Godavari, Maroni, Orénoque, Oyapock, Sao Francisco, Volta	Araujo et al. (2014), Balakrishna et al. (2006), International Centre for Water Resources and Global Change, Moreira-Turcq et al. (2003), ORE-HYBAM, Paolini (1995), Spencer et al. (2016)
Semi-arides	11	Chubut, Colorado (Pacific), Gambia, Hwang Ho, Indus, <i>Missouri</i> , Murray, Niger, Orange, Rio Colorado, Rio Grande, Tana	Araujo et al. (2014), Brunet et al. (2005), Geeraert et al. (2017), Hartmann et al. (2014), International Centre for Water Resources and Global Change, Ittekkot and Arain. (1986), Lesack et al. (1984), Martins and Probst (1991), Ran et al. (2013), Stackpoole et al. (2017), Tao (1998), Wang et al. (2012)
Tempérés	31	Aare, Alabama, <i>Arkansas</i> , Brazos, Danube, Ebro, Elbe, Gallegos-Chico, Garonne, Irrawaddy, Ishiraky, Kiso, Klamath, Loire, <i>Lys</i> , Meuse, Mississippi, <i>Moselle</i> , <i>Ohio</i> , Parana, Po, Rhine, Rhone, Rio Negro, Sacramento, <i>Saone</i> , Savannah, <i>Save</i> , Schelde, Seine, Si Kiang, Song Hong, Stikine, Thames, Vistula, Weser, Yangtze, Zambezi	Bao et al. (2015), Bianchi et al. (2007), Bird et al. (2008), Bowes et al., (2017), Gao et al. (2002), Gómez-Gutiérrez et al. (2006), Hartmann et al. (2014), International Centre for Water Resources and Global Change, Malcolm and Durum (1976), Meybeck et al. (1988), Murrell and Hollibaugh (2000), Ni et al. (2008), Oeurng et al. (2011), Pempkowiak and Kupryszewski (1980), Pettine et al. (1998), Sempéré et al. (2000), Stackpoole et al. (2017), Tao (1998), Wang et al. (2012), Zuidgeest and Wehrli (2017)
Froids	23	Columbia, Connecticut, Fraser, Han, Hudson, Kalix, Kolyma, Kuskokwim, Lena, Lule, Mackenzie, Nelson-Saskatchewan, Northern Dvina, Ob, Skeena, St Croix, St John, St Lawrence, Susquehanna, Tornio, Ume, Yenisei, Yukon	Center for sustainability and the Global Environment, Drugge et al. (2003), Hartmann et al. (2014), Holmes et al., (2017), Le Dantec (2018), Mantoura and Woodward (1983), Pokrovsky et al. (2010), Raymond et al. (2007), Reader et al. (2014)



**Figure 20 : Distribution de la température moyenne annuelle mondiale sur la période 1970-2000 (Données tirées de Fick and Hijmans, 2017).**



De plus, sur les différents projets de modélisation, des données climatiques sont nécessaires en temps que variables d'entrée telles que les précipitations, la température, la vitesse du vent, les radiations solaires et l'humidité de l'air. Ces données sont à obtenir au pas de temps journalier dans notre cas pour prédire les variations journalières des flux hydrologiques. Concernant la Garonne, l'outil le plus approprié aux estimations des précipitations des bassins versants français par télédétection est appelé Système d'Analyse Fournissant des Renseignements Adaptés à la Nivologie (SAFRAN ; Durand et al, 1993). Enfin, pour l'Iénisseï, peu de produits de télédétection permettent l'estimation des précipitations dans les hautes latitudes. Cependant, il a pu être utilisé le système de réanalyse des prévisions climatiques (CFSR ; Saha et al., 2010). Les bassins tropicaux possèdent des outils performants d'analyse des précipitations par télédétection dont l'un des plus utilisés provient de la mission de mesures des précipitations tropicales (TRMM ; Huffman et al., 2007). Ce produit a été utilisé dans la modélisation du bassin versant de l'Amazone. Pour les autres variables météorologiques, les produits issus de CFSR ont permis de compléter le jeu de données.

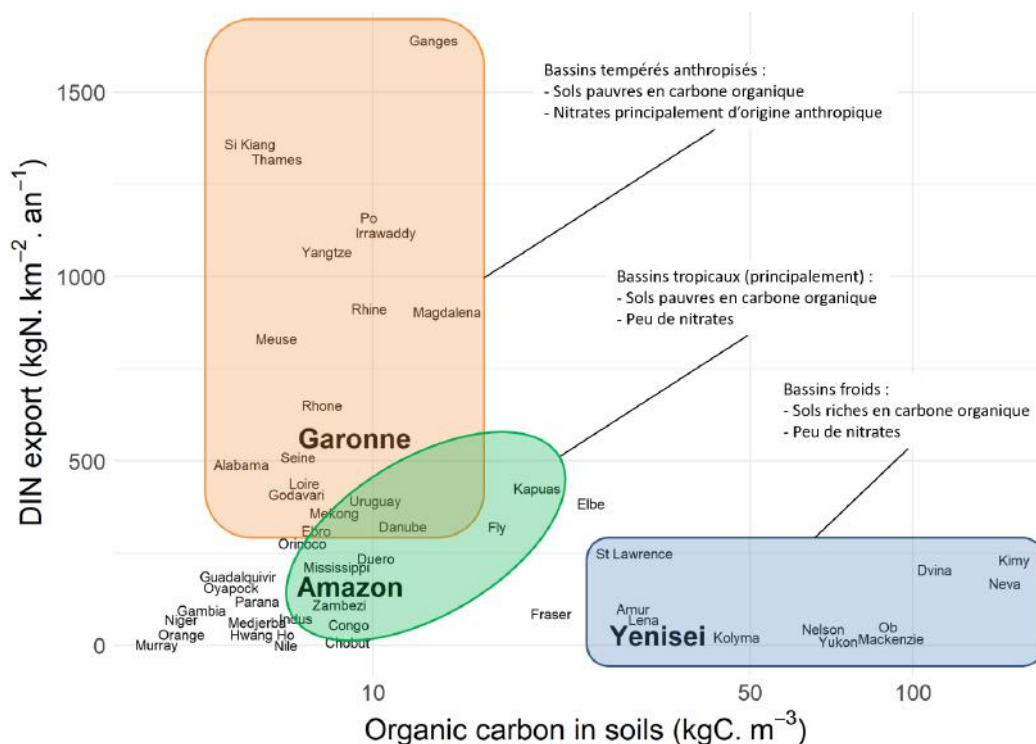
Concernant l'influence de la température dans la dénitrification, un facteur présenté plus tard intégrera les variations journalières de températures afin d'apporter une information d'optimisation du processus en se rapprochant des températures autour de 25 à 30°C.

### 2.1.2. Choix des bassins versants étudiés

La Figure 21 présente la répartition des principaux grands bassins versants selon le gradient Nitrates/Carbone Organique des sols. Ce gradient est important dans cette étude car il présente les deux éléments réactifs de la dénitrification et permet donc d'intégrer une variabilité dans les cas d'étude. Les types de climats des bassins versants suivent la tendance du gradient due aux concentrations en carbone organique dans les sols élevées dans les zones arctiques, moyennes dans les zones tropicales et faibles dans les zones

tempérées. De même, l'anthropisation des bassins renvoie des exports en azote inorganique dissous plus élevés dus à une agriculture plus intensive.

Ainsi, trois groupes se démarquent dans la Figure 21 : les bassins tempérés anthropisés présentant de forts flux de nitrate exportés et de faibles teneurs en carbone organique dans les sols, les bassins versants présentant des flux de nitrate exportés faibles et des teneurs en carbone organique dans les sols faibles et les bassins « froids » présentant de forts taux de carbone organique dans les sols et de faibles exports de nitrates. Dans ce travail, nous avons sélectionné un bassin versant représentatif de ces trois groupes : la Garonne, fleuve de petite taille mais présentant de forts apports anthropiques mais également possédant de nombreuses mesures tant en nitrate, en carbone organique et en taux de dénitrification ; l'Amazone, le plus grand fleuve de la planète en terme de surface et de débit présentant également un jeu de données spatialisé important et l'Ienisseï, large fleuve arctique, présentant divers types de pergélisols et les plus forts flux de carbone organique total vers l'Océan Arctique (Dittmar and Kattner, 2003).



**Figure 21 : Répartition de plusieurs bassins versants dont les bassins versants étudiés dans le gradient Azote Inorganique Dissous (comportant les nitrates)/Carbone organique des sols. Données d'Azote Inorganique Dissous tirées de Mayorga et al., 2010 et de données observées et données de carbone organique dans les sols tirées des bases de données de la FAO.**

## 2.2. Les sites d'étude

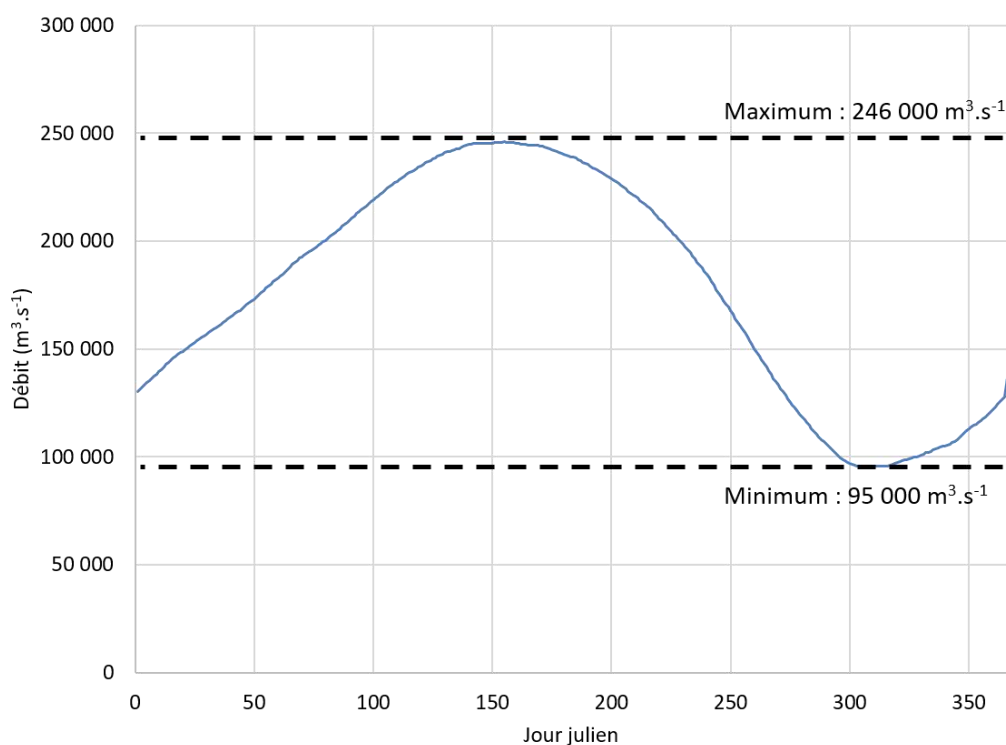
### 2.2.1. Les bassins versants tropicaux : l'Amazone

L'Amazone est un bassin versant d'Amérique du Sud présentant le débit moyen le plus élevé de la planète (environ 21% du débit mondial). L'Amazone a également la plus grande aire de drainage de la planète avec 6 110 000 km<sup>2</sup>, soit pratiquement 1,5 fois l'aire du 2<sup>ème</sup> bassin au classement des aires de drainage, le Congo (4 014 500 km<sup>2</sup>) qui ne contribue qu'à 3% au débit mondial vers les océans. Ce bassin versant est très étendu avec plus de 1000 cours d'eau, recouvre environ 40% de l'Amérique du Sud, s'écoule d'ouest en est à travers l'Amérique du Sud dans le Pérou, la Colombie et principalement dans le Brésil pour aller se jeter dans l'Océan Atlantique (Figure 22). Le cours d'eau principal prend sa source dans les Andes à 5500 m d'altitude puis reçoit de l'eau de plusieurs affluents importants dont le Rio Negro sur la rive gauche, le Rio Purus, le Rio Madeira et le Rio Tapajós sur la rive droite (Figure 22).



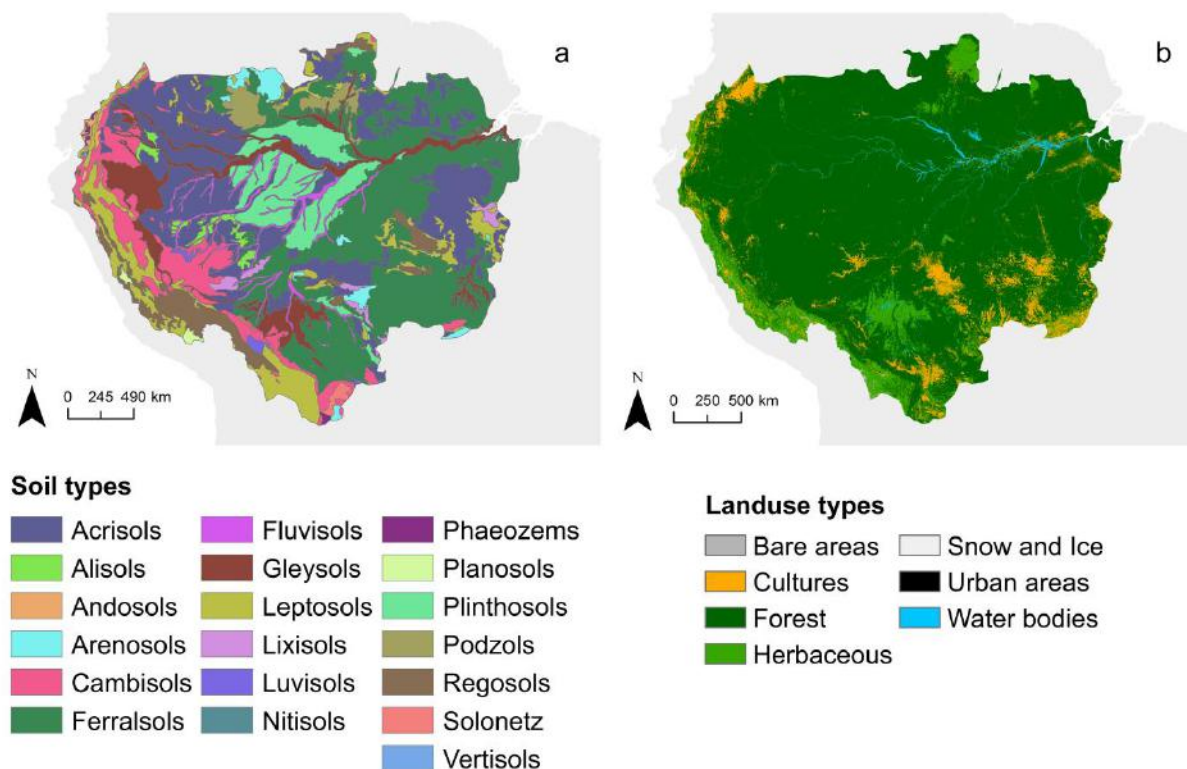
**Figure 22 : Le bassin versant de l'Amazone, sa topographie et ses principaux cours d'eau. Modèle numérique de terrain (MNT) à 400 mètres tiré de de Ferranti et Hormann (2012).**

Le débit est observé à Óbidos, exutoire qui intègre environ 80% du bassin versant avec une moyenne de  $177\,000\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ , ce qui représente plus de 4 fois ce que l'on observe pour le Congo, 2<sup>ème</sup> du classement (Figure 23). L'hydrographe présente une crue étendue sur plusieurs mois avec un débit maximal en Juin d'environ  $246\,000\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$  et un débit minimal en Novembre de  $95\,000\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ . Les zones humides alluviales du bassin versant de l'Amazone sont inondées chaque année. Le débordement commence pour le cours d'eau principal en Février et atteint son maximum aux alentours de Juin.



**Figure 23 : Hydrographe de l'Amazone pour un débit mesuré à Óbidos par le service d'observation SO HYBAM. Les débits moyens journaliers ont été calculés à partir de mesures journalières sur la période 2000 – 2010.**

Dans les zones élevées en amont des affluents et du cours principal, les Leptosols et les Cambisols sont les sols majoritaires. Les Acrisols et les Ferralsols sont les sols dominants sur le reste du bassin de l'Amazone (Figure 24a). Concernant l'occupation du sol, la plupart du bassin versant est recouverte par la forêt amazonienne à hauteur de 83 % de couverture (Figure 24b). Elle débute à l'est des Andes et constitue un énorme refuge de biodiversité à l'échelle mondiale.



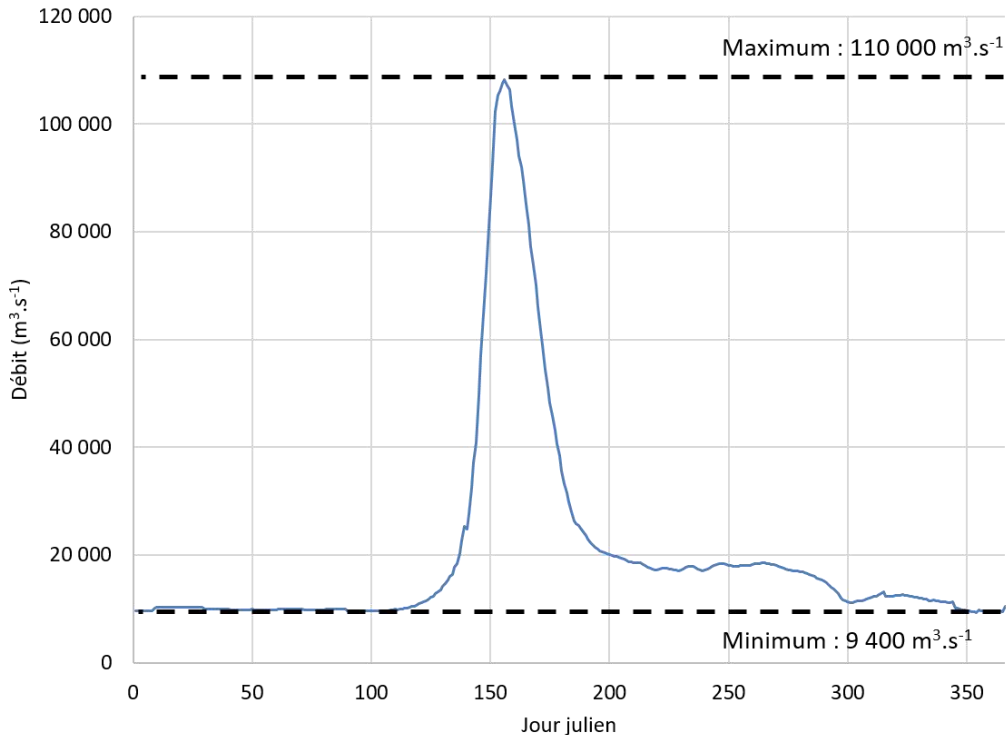
**Figure 24 : Distribution des sols et des occupations du sol dans le bassin versant de l'Amazonie (source : FAO et Commission Européenne).**

Concernant le carbone organique et les matières en suspension, l'Amazonie présente des concentrations très variables selon les affluents. A titre d'exemple, le Rio Negro, très chargé en matière organique, apparaît souvent de couleur sombre (on parle alors d'eau noire). Le Rio Madeira, peu chargé en matière organique mais très chargé en argile apparaît de couleur ocre (on parle d'eau blanche). Enfin, le Rio Tapajós présente une eau très peu chargée et translucide ; on parle alors d'eau claire.

### 2.2.2. Les bassins versants arctiques : l'énisseï

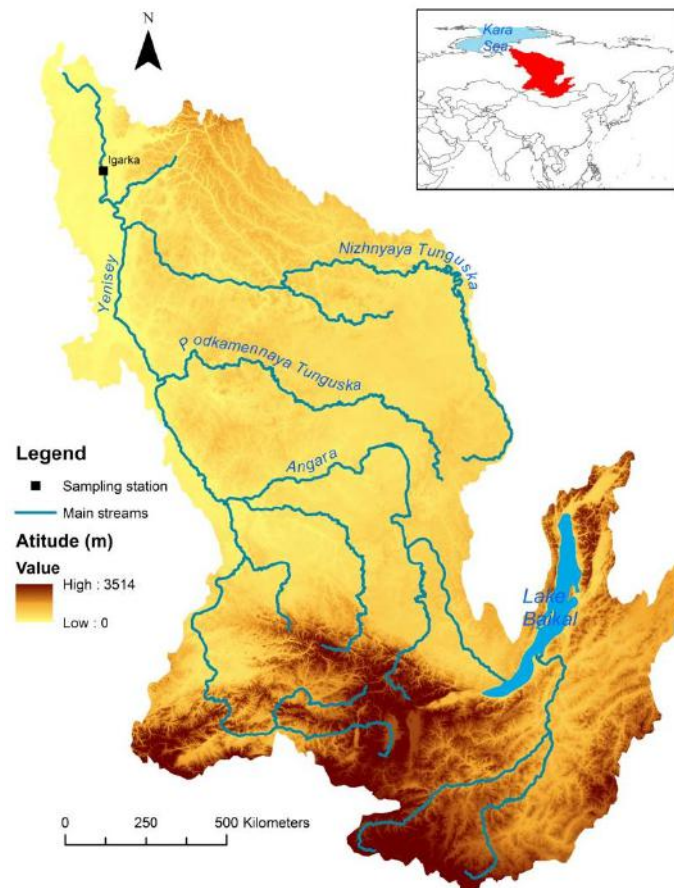
L'Océan Arctique est alimenté par un des dix plus grands fleuves de la planète en terme de débit : l'énisseï (7<sup>ème</sup> ; environ 2% du débit mondial). Avec 2 540 000 km<sup>2</sup>, l'énisseï est le plus large bassin versant du cercle Arctique. Le régime hydrologique glacio-nival observable dans les bassins Arctiques implique l'apparition d'un pic de crue au printemps lors de la fonte

massive de neige et de glace. Le débit moyen du cours d'eau mesuré à Igarka est de  $20\,100\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$  avec des pics de crue au-dessus de  $100\,000\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$  (Figure 25).



**Figure 25 : Hydrographe de l'Ienisseï pour un débit observé à Igarka par l'Observatoire des Grands Fleuves Arctiques (Arctic-GRO ; Shiklomanov et al., 2018). Les débits moyens journaliers ont été calculés à partir de mesures journalières sur la période 2000 – 2010.**

La Figure 26 représente la topographie du bassin de l'Ienisseï. Le principal cours d'eau prend sa source dans la partie ouest des monts Saïan au sud de la Sibérie puis s'écoule vers le nord pour aller se jeter dans la mer de Kara. Son principal affluent, l'Angara, est connu pour être alimenté par la plus grande réserve d'eau douce, le Lac Baïkal. Deux autres principaux affluents complètent les arrivées d'eau, les deux rivières Toungouska qui arrivent comme l'Angara depuis la rive droite. De par sa morphologie, l'Ienisseï n'est pas alimenté sur sa rive gauche par un cours d'eau d'importance majeure.

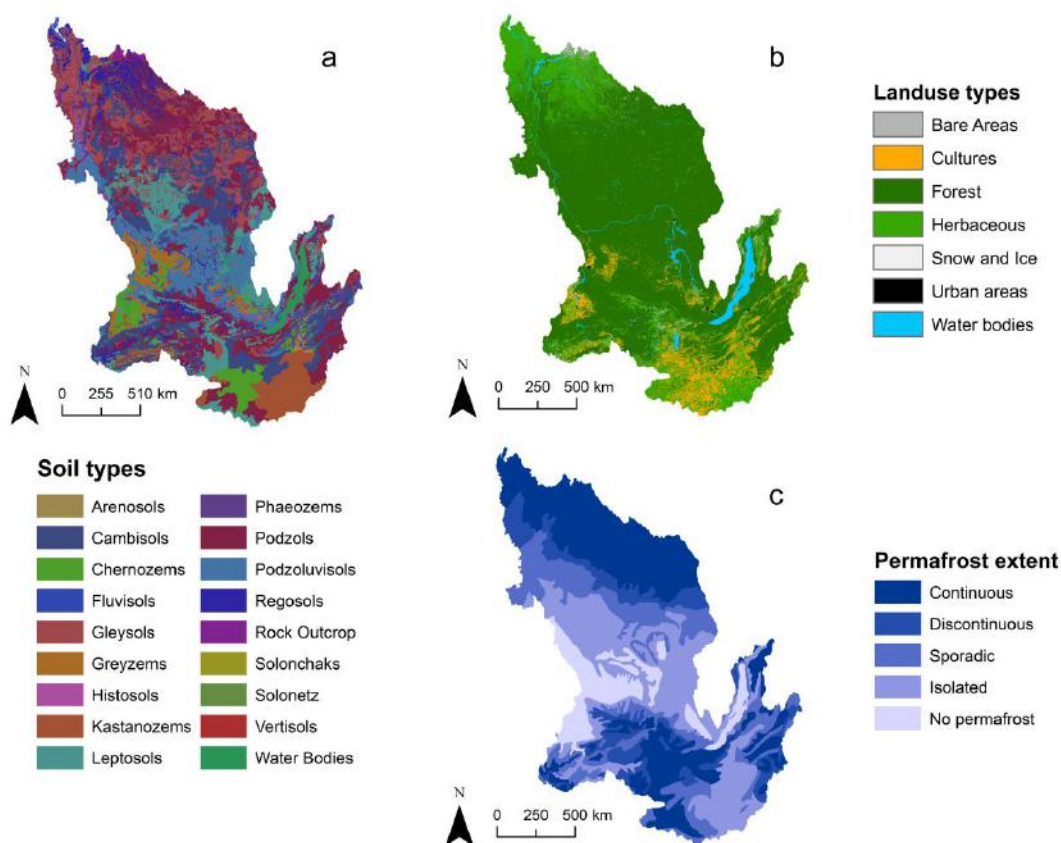


**Figure 26 :** Le bassin versant de l'énisseï et ses principaux cours d'eau. MNT d'une résolution de 400 mètres tiré de de Ferranti et Hormann (2012).

L'énisseï traverse différentes zones distinctes : une partie montagneuse au sud puis une partie de plateau et enfin une large zone de plaines dans le nord de la Sibérie. Au niveau de l'occupation du sol, la taïga (forêts de conifères) et la toundra (zones de plaines) se distribuent une très grande partie du bassin avec une présence abondante de la taïga dans les parties centrales du bassin alors que la toundra sera présente dans les zones de montagne mais principalement dans les zones proches de l'exutoire. La taïga et la toundra représentent 68 % et 21 % de l'énisseï (Figure 27b).

Les sols de l'énisseï sont principalement des Podzols et des Cambisols dans le centre et le sud du bassin versant auxquels s'ajoutent des Podzoluvisols (Figure 27a). La particularité des bassins Arctiques est la présence de sols gelés en permanence appelés pergélisols. Cette caractéristique influence largement les processus hydrologiques et biogéochimiques

des bassins. Ces sols sont classés en quatre catégories selon l'étendue des zones gelées : Le pergélisol continu (90% à 100% de la zone de couverture est gelé), le pergélisol discontinu (50% à 90%), le pergélisol sporadique (10% à 50%) et le pergélisol isolé (0% à 10%). Cette particularité influence l'hydrologie des bassins versants Arctiques car la fonte printanière de la partie supérieure des pergélisols, appelée zone active, permet les échanges hydrobiogéochimiques dans les sols durant une partie de l'année. Les pergélisols recouvrent 90% du bassin versant de l'Inisseï avec 34% de pergélisols continus, 11% de discontinus et 45% de sporadiques et isolés (Figure 27c ; McClelland, 2004).

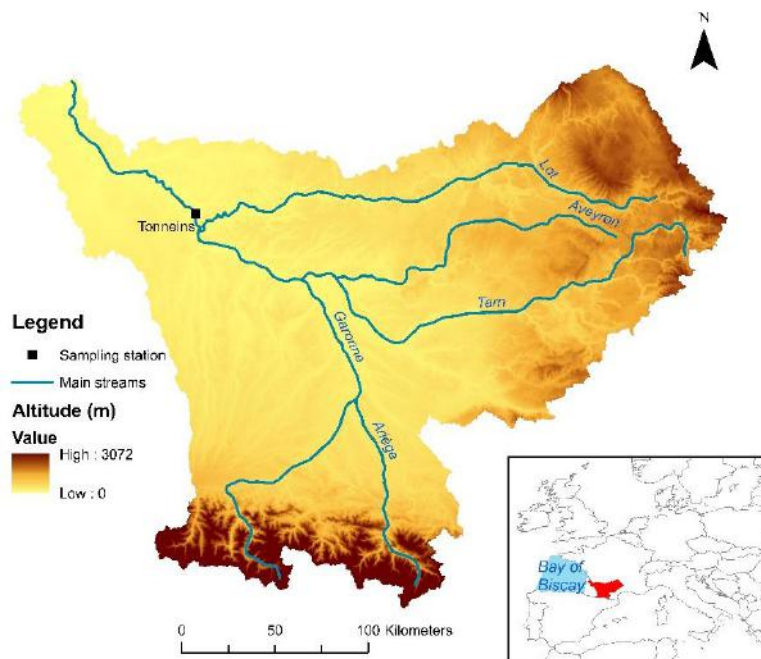


**Figure 27 : Représentation des types de sols, de l'occupation du sol et de la couverture en pergélisols sur le bassin versant de l'Inisseï. Données tirées de la FAO pour les sols, de la Commission Européenne pour les occupations du sol et du centre national de données sur la neige et la glace (NSIDC) pour la couverture en pergélisols.**

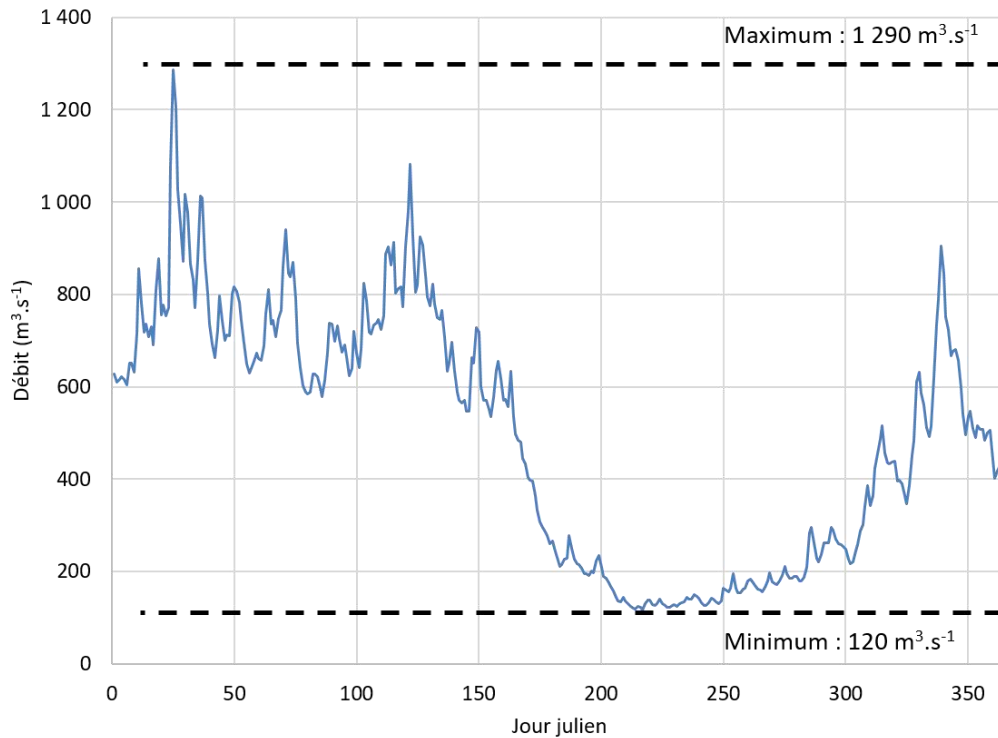


### 2.2.3. Les bassins versants tempérés : la Garonne

La Garonne est un des 4 grands fleuves français avec la Seine, la Loire et le Rhône. Elle prend sa source dans les Pyrénées en Espagne, traverse le sud-ouest de la France et se jette dans le Golfe de Gascogne (Figure 28). Les principaux affluents de la Garonne se trouvent sur la rive droite du cours d'eau et sont originaires des Pyrénées avec l'Ariège et du Massif Central avec le Tarn et le Lot. L'aire de drainage de la Garonne est de 55 000 km<sup>2</sup> pour un débit moyen de 500 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> au niveau de Tonneins. L'été présente des basses eaux avec des débits autour de 130 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> alors que les périodes de hautes eaux sont présentes sur les trois autres saisons avec des débits pouvant aller jusqu'à 800 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (Figure 29).

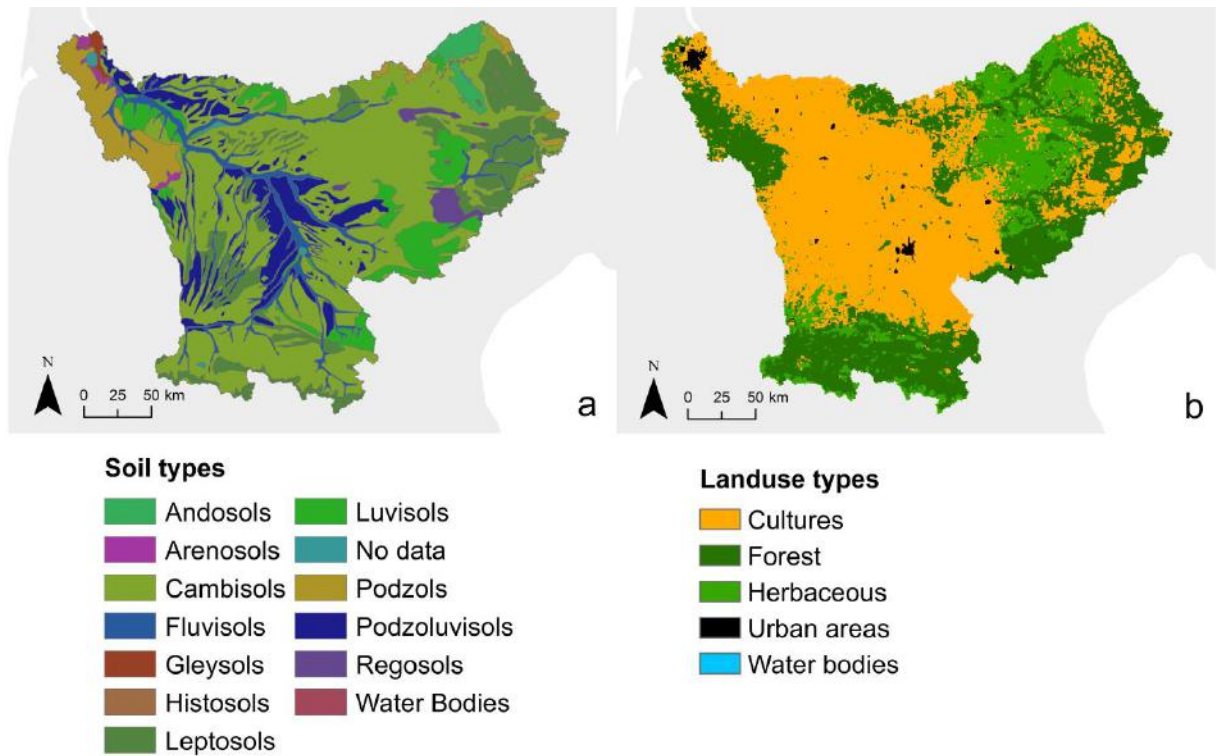


**Figure 28 : Le bassin versant de la Garonne et ses principaux cours d'eau. MNT d'une résolution de 400 mètres tiré de de Ferranti et Hormann (2012).**



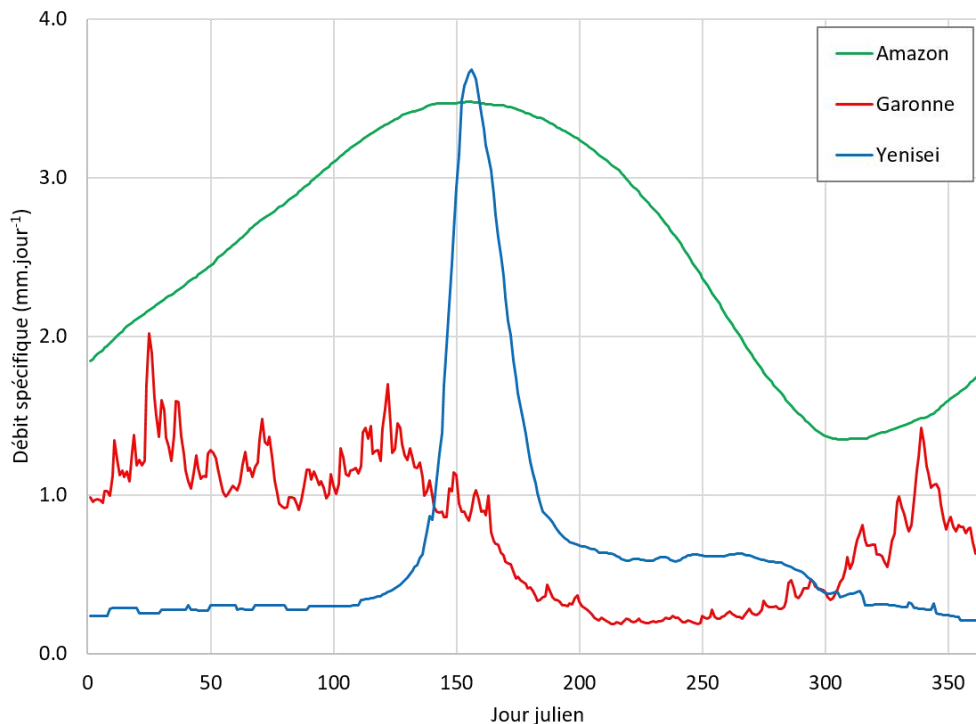
**Figure 29 : Hydrographe de la Garonne avec un débit observé à Tonneins mis à disposition dans la banque HYDRO d'Eaufrance. Les débits moyens journaliers ont été calculés à partir de mesures journalières sur la période 2000 – 2010.**

La Garonne est recouverte en grande partie par des Cambisols ainsi que par des Podzoluvisols et des Leptosols (Figure 30a). Au niveau de l'occupation du sol, la Garonne présente majoritairement des terres cultivées pour 42 % du bassin. Les forêts et les prairies complètent cette distribution avec respectivement 33 % et 15 % du bassin versant. Les zones cultivées se retrouvent principalement dans les plaines autour du cours d'eau principal. Les prairies sont situées dans les piémonts alors que les forêts occupent principalement les zones de montagne (Figure 30b).



**Figure 30 : Distribution des sols et des occupations du sol sur le bassin versant de la Garonne (Source : FAO et Commission Européenne).**

En terme de comparaison, la Figure 31 montre les débits spécifiques moyens journaliers sur les trois cas d'étude. Tout au long de l'année à l'exception de quelques jours, l'Amazone présente le débit spécifique le plus élevé variant entre  $1,5 \text{ mm.jour}^{-1}$  et  $3,5 \text{ mm.jour}^{-1}$ . Pour sa part, la Garonne présente un débit spécifique plus faible avec des pics allant jusqu'à  $2 \text{ mm.jour}^{-1}$  et des basses eaux aux alentours de  $0,3 \text{ mm.jour}^{-1}$ . Enfin, L'lenisseï présente des débits spécifiques entre les 2 autres cours d'eau avec des basses eaux proches de celles de la Garonne et une transition amenant à de forts débits spécifiques au-delà de ceux observés sur l'Amazone.



**Figure 31 : Comparaison des débits spécifiques moyens journaliers sur les trois bassins versants étudiés et sur la période 2000-2010.**

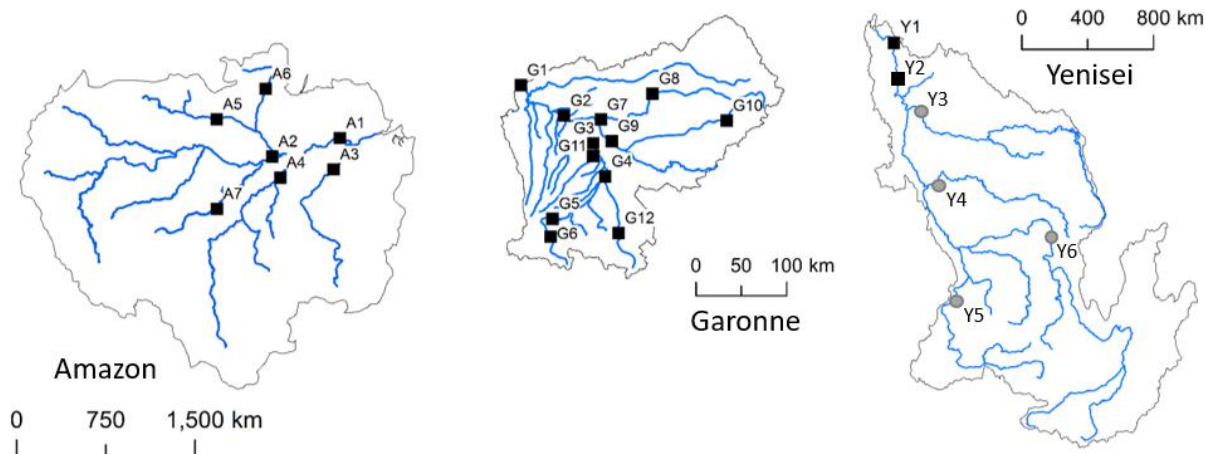
#### 2.2.4. Jeu de données sur les nitrates pour les bassins versant sélectionnés

Pour l'Amazone, des données au pas de temps mensuel sur les nitrates et le carbone organique dans la plupart des principaux affluents et dans le cours d'eau principal sur la période 2000-2015 sont disponibles en libre accès sur la base de données d'ORE HYBAM.

Pour l'Ienisseï, la base de données Arctic-GRO dispose de données pour les nitrates et le carbone organique sur la période 2000-2013. Ces données sont peu nombreuses et se situent en grande partie lors de la période de décrue due à la difficulté de prélèvement lors du dégel sur ce type de bassin versant. Pour le carbone organique, un jeu de données additionnel provenant du projet TOMCAR-Permafrost complète le jeu de données d'Arctic-GRO avec des prélèvements mensuels à journaliers lors de la crue sur la période 2014-2016 (<http://www.tomcar.fr/>).

Pour la Garonne, diverses bases de données aux pas de temps mensuel à journalier ont été compilées dans cette thèse afin d'obtenir des observations en période de basses et hautes

eaux (Agence de l'eau ; Amiotte and Probst, 1996 ; Baqué, 2006) pour une couverture de données sur la période 1995-2010. La répartition des données disponibles sur les trois bassins versants est montrée en Figure 32.



**Figure 32 : Principales stations de prélèvement utilisées dans les trois bassins versants sélectionnés. Les points noirs sont des stations où données de débits et de biogéochimie sont disponibles alors que les points gris représentent des stations où seuls les débits sont disponibles.**

Parallèlement, le modèle SWAT, retenu dans ce travail et présenté dans la section suivante, a été appliqué à ces trois bassins versants selon la procédure également présentée ci-après afin de produire des données au pas de temps journalier sur l'ensemble du bassin versant.

### 2.2.5. Choix des bassins pour la simulation du COP

De nombreux grands bassins versants présentent des données de COP (Figure 19) mais peu d'entre eux présentent des données à la fois de COP et de sédiments représentatives du cycle hydrologique. Pour représenter les flux de carbone organique particulaire, nous sommes concentrés sur six des fleuves et rivières : L'Oubangui, affluent du Congo pour représenter les bassins tropicaux, car l'Amazone présente trop peu de données de COP, le Murray pour les fleuves semi-arides, la Save, affluent de la Garonne en France, le Mississippi et le Fleuve Jaune pour les bassins tempérés et l'Ienisseï pour les zones arctiques.

## 2.3. Modélisation

### 2.3.1. Choix du modèle

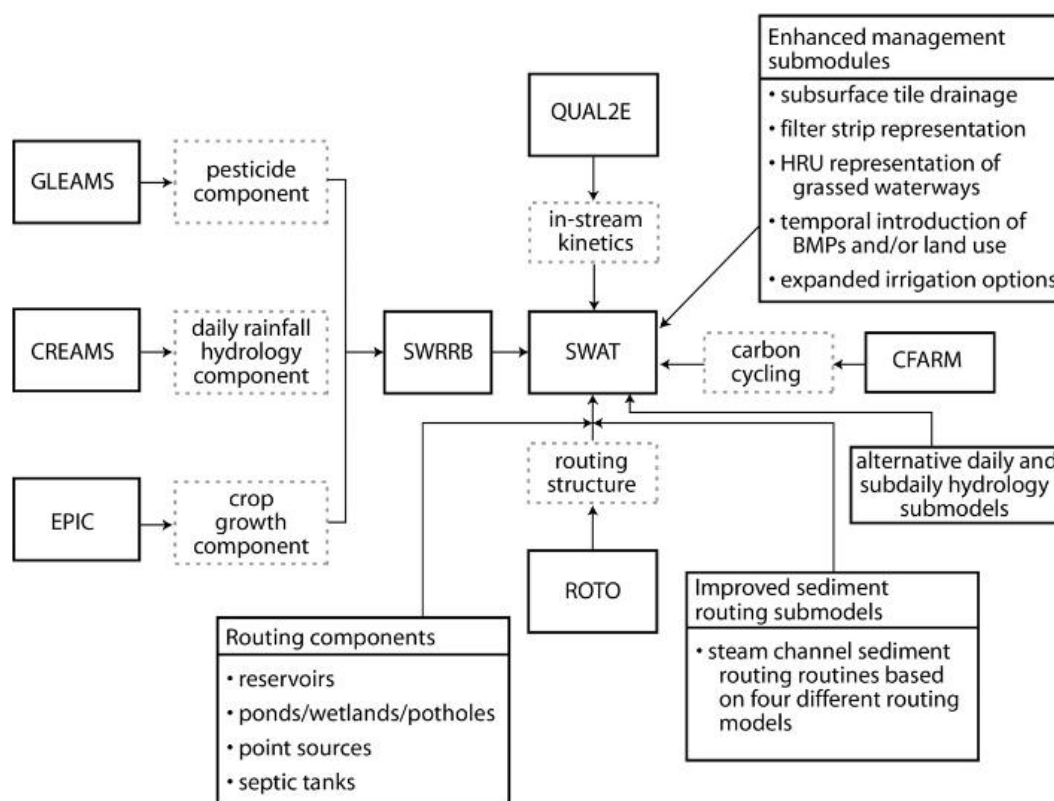
Les objectifs d'une étude avec une approche de modélisation amènent à réfléchir sur le choix du modèle. Cette thèse nécessite d'approcher les processus hydrologiques et biogéochimiques à des échelles temporelle et spatiale fines mais aussi sur de grands bassins versants. Dans un premier temps, il faut choisir un modèle capable de représenter les flux d'eau et de sédiments qui sont vecteurs du carbone organique. Puis, il faudra adapter ce modèle afin qu'il soit capable de représenter le fonctionnement des zones humides alluviales avec des échanges nappe-cours d'eau pour intégrer le processus de dénitrification tout en conservant la volonté d'avoir le modèle le plus simple possible. Parmi les types de modèles détaillés dans le chapitre 1, les modèles à base physique semblent adaptés aux bassins considérés dans ce travail car ils permettent des études à large échelle tout en conservant la représentation des processus. D'un point de vue variabilité spatiale, les modèles semi-distribués sont adaptés à notre étude car ils permettent d'étudier les processus dans des unités homogènes et ainsi pouvoir mettre en évidence des hot spots à l'échelle d'un bassin versant. Enfin, ce travail nécessite l'utilisation d'un modèle hydrologique et biogéochimique permettant de prendre en compte les processus nécessaires et dont la qualité des résultats a déjà été mise en évidence pour des cas d'étude aux conditions pédoclimatiques contrastées. Ainsi, cette étude s'est faite à l'aide du modèle conceptuel à base physique semi-distribué *Soil and Water Assessment Tool* (SWAT).

### 2.3.2. Le modèle SWAT

#### 2.3.2.1. Historique du modèle SWAT

SWAT est un modèle hydro-agro-écologique (Arnold et al., 1998) développé au Texas par le service de recherche du département de l'Agriculture des Etats-Unis (USDA-ARS ; Temple, TX, USA) et le département de recherche en Agriculture de l'université d'agriculture et de

mécanique du Texas (Texas A&M ; College Station, TX, USA). Il a été initialement créé pour étudier les effets des pratiques agricoles sur les flux d'eau, de sédiments et de résidus chimiques provenant de l'agriculture incluant les intrants comme les nitrates mais aussi les pesticides. Les détails de la création de SWAT ont été publiés par Arnold et al. (2012). Ce modèle est issu d'un groupement de différents modules traitant d'une partie spécifique du cycle hydrologique d'un bassin versant notamment l'étude des précipitations, de la croissance des plantes, du suivi des polluants, du suivi des sédiments et du fonctionnement des processus dans le cours d'eau (Figure 33). Arnold et al. (2012) présente une description plus détaillée de l'évolution du modèle ainsi qu'un aperçu des modules utilisés.



**Figure 33 : Schéma de l'histoire du développement du modèle SWAT présentant également quelques adaptations sélectionnées (tiré de Arnold et al., 2012). Les différents composants menant à SWAT sont les suivants : la gestion des eaux souterraines avec le modèle Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems (GLEAMS; Leonard et al., 1987), la gestion de l'érosion et du traçage es cycles biogéochimiques avec le modèle Chemicals, Runoff, and Erosion from Agricultural Management Systems (CREAMS; Knisel, 1980), la gestion des données météorologiques avec le modèle Environmental Policy Integrated Climate (EPIC ; Williams et al., 2008; Wang et al., 2011). Ces trois derniers ont été dans un premier temps agrégé dans le modèle Simulator for Water Resources in Rural Basins (SWRRB ; Arnold and Williams, 1987). La gestion du routage hydrologique est assurée par le modèle Routing Outputs to Outlet (ROTO ; Arnold et al., 1995), les processus dans le cours d'eau sont gérés par QUAL2E (Brown and Barnwell, 1987) et le routage du carbone organique est fait à l'aide du modèle CFARM (Kemanian, 2011).**

Ce modèle a connu plusieurs versions avec des ajouts de modules fréquents et le code source étant libre d'accès, diverses versions tests continuent à voir le jour où la version officielle est complétée avec de nouveaux modules.

Les différentes versions officielles de SWAT développées par l'USDA-ARS et l'université Texas A&M (94.2, 96.2, 98.1, 99.2, 2000, 2005, 2009, 2012) et les améliorations successives apportées au cours de l'évolution du modèle sont détaillées dans Arnold and Fohrer (2005) pour les versions 2000 et antérieures dans Neitsch et al. (2002) pour la version 2000, dans Neitsch et al. (2005) pour la version 2005 et dans Neitsch et al. (2011) pour la version 2009. La théorie de la version 2012 n'a à ce jour pas été diffusée. Pour être utilisé par le plus grand nombre, SWAT a été couplé à des systèmes d'information géographique (SIG) dont GRASS (Rosenthal et al., 1995), ArcView (Di Luzio et al., 2000), ArcGIS (Olivera et al., 2006) et QGIS (Dile et al., 2016).

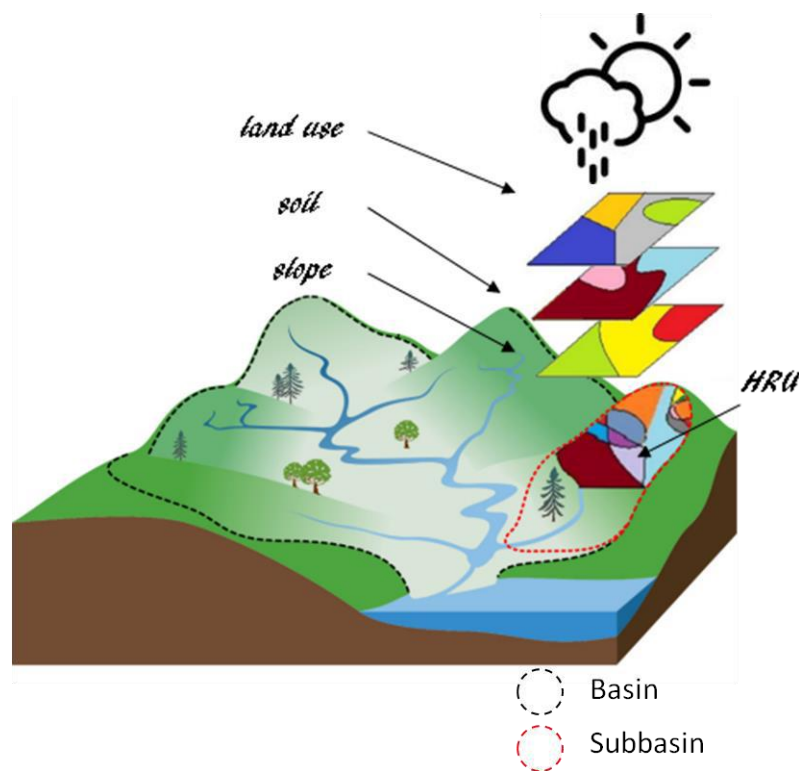
Sa capacité à modéliser les flux d'intérêt a déjà été démontrée dans de multiples bassins versants de différentes tailles et présentant différentes caractéristiques climatiques et pédologiques (Schuol et al., 2008 ; Douglas-Mankin et al., 2010 ; Faramarzi et al., 2013 ; Abbaspour et al., 2015 ; Krysanova et al., 2015). Une base de données recense depuis la création du modèle les travaux traitant de SWAT publiés dans des journaux scientifiques. Cette base de données référence à ce jour plus de 3800 publications ([https://www.card.iastate.edu/swat\\_articles/](https://www.card.iastate.edu/swat_articles/)).

Un avantage à l'utilisation de SWAT qui pourrait expliquer cette augmentation de publications est qu'il est libre de droit et permet ainsi de reproduire les résultats des projets de modélisation si les variables d'entrée sont accessibles et les paramètres calibrés bien détaillés.

SWAT permet de produire des résultats à différentes échelles temporelles, du pas de temps annuel au pas de temps journalier voire infra-horaire (Boithias et al., 2017a). Au niveau spatial, SWAT utilise des unités de réponse hydrologiques (HRU) homogènes pour simuler



les flux à l'intérieur du bassin versant. Les HRUs sont des unités composés d'une combinaison de pente, d'une occupation du sol et d'un type de sol unique et différente de ses voisines (Figure 34). Ces unités sont contenues dans des sous bassins versants dont le découpage dépend des confluences déterminées par le modèle numérique de terrain (MNT). Le nombre de sous bassins comme le nombre de HRU peuvent être adaptés pour pouvoir avoir la précision exigée par les objectifs de l'étude. Les flux sont modélisés à partir de la HRU et sont ensuite agrégés pour obtenir les flux aux échelles des sous bassins et du bassin versant (Neitsch et al., 2009).



**Figure 34 : Représentation des unités spatiales utilisées pour le fonctionnement du modèle SWAT (adapté de Grusson, 2016).**

### **2.3.2.2. Principales utilisations du modèle SWAT**

Ce modèle est en très grande partie utilisé pour étudier les débits à l'exutoire des bassins versants. Les premières versions étaient déjà capables de modéliser l'hydrologie de cours d'eau à différentes échelles pour des aires de drainage allant de 122 km<sup>2</sup> à 304 620 km<sup>2</sup> (Arnold et al., 1999). Récemment, le modèle a même été utilisé pour modéliser le

fonctionnement de plusieurs cours d'eau en simultanément allant jusqu'à l'échelle du continent, pour l'Afrique dans Schuol et al. (2008) ou encore pour l'Europe dans Abbaspour et al. (2015) mais également de simuler de bons résultats sur des très petits cours d'eau (Ferrant et al., 2011) ou de très larges cours d'eau (Lu et al., 2019).

La simulation des débits à l'exutoire a généralement renvoyé de très bons résultats dans de nombreux cas mais d'autres études se sont concentrées sur le fonctionnement de diverses parties du cycle hydrologique.

Bingner (1996) et Arnold and Allen (1999) se sont focalisés sur l'étude des ruissellements respectivement à petite et large échelle et ont démontré que le modèle SWAT était capable de renvoyer avec précision des résultats sur l'écoulement de surface. Des études plus récentes ont également confirmé ces avancements (Tibebe and Bewket, 2011 ; Luo et al., 2012).

Des études se sont également intéressées à la capacité de SWAT à représenter les écoulements souterrains. Cette fois-ci encore, les travaux de Arnold et al. (2000) et de Luo et al. (2012) ont démontré que SWAT gérait les flux de nappes pour un bassin versant drainant la partie supérieure du Mississippi (445 000 km<sup>2</sup>) et un bassin versant en Chine de 5163 km<sup>2</sup>. De plus récentes avancées ont démontré la capacité de SWAT à modéliser les flux d'eau sur des bassins versants où les flux de nappes souterraines expliquent l'essentiel du débit (Cerro et al., 2014 ; Meaurio et al., 2017 ; Sorando et al., 2019).

La modélisation de la teneur en eau dans les sols dans SWAT a également été largement étudiée. Une nécessité d'améliorer les modules des premières versions gérant ce processus a été souligné dans Mapfumo et al. (2004) qui ont démontré que SWAT avait tendance à surestimer les teneurs en eau dans les sols lors des épisodes secs alors qu'il les sous-estimait lors des périodes humides.

Des améliorations ont été dans un premier temps apportées dans Narasimhan and Srinivasan (2005) où divers indices de sécheresse ont été utilisés pour calibrer la teneur en

eau dans les sols. Dans Narasimhan et al. (2005), les teneurs en eau ont été calibrées à l'aide de mesure de couverture de végétation obtenues par télédétection. Ces résultats et réflexions ont amené à l'ajout d'un module d'infiltration de l'eau puis une restructuration du code permettant de calculer la teneur en eau dans les sols ainsi que de gérer plus précisément les échanges entre le sol et la nappe (Vazquez-Amabile and Engel, 2005).

Une autre utilisation de SWAT est l'évaluation des modifications des comportements hydrologiques dans un contexte de changements globaux que ce soit les changements d'occupation du sol d'une part ou les changements climatiques d'autre part. Au niveau des changements climatiques, de nombreux travaux ont déjà démontré l'intérêt de son utilisation pour ce genre de problématiques. Cet intérêt se confirme par le fait que SWAT a été l'un des modèles utilisés dans le cadre du projet « Climate Hydrochemistry and Economics of Surface-water Systems » (Boorman, 2003) emmené par l'Union Européenne dans le but de prédire les impacts des changements climatiques sur les bassins versants à l'échelle de l'Europe.

Ces études se focalisent sur différents impacts des changements climatiques comme la quantification des futurs flux d'eau ou les estimations des déplacements des composés chimiques dans les bassins versants. Dans cette thématique également, le fleuve Mississippi est l'un des fleuves les plus étudié (Hanratty and Stefan, 1998 ; Rosenberg et al., 1999 ; Jha et al., 2004 ; Takle et al., 2005 ; Jha et al., 2006 ; Chien et al., 2013 ; Yasarer et al., 2017 ; 2018). D'autres études apportent leurs estimations sur divers bassins versants (Zhang et al., 2008 ; Ficklin et al., 2009 ; Faramarzi et al., 2013 ; Abbaspour et al., 2015).

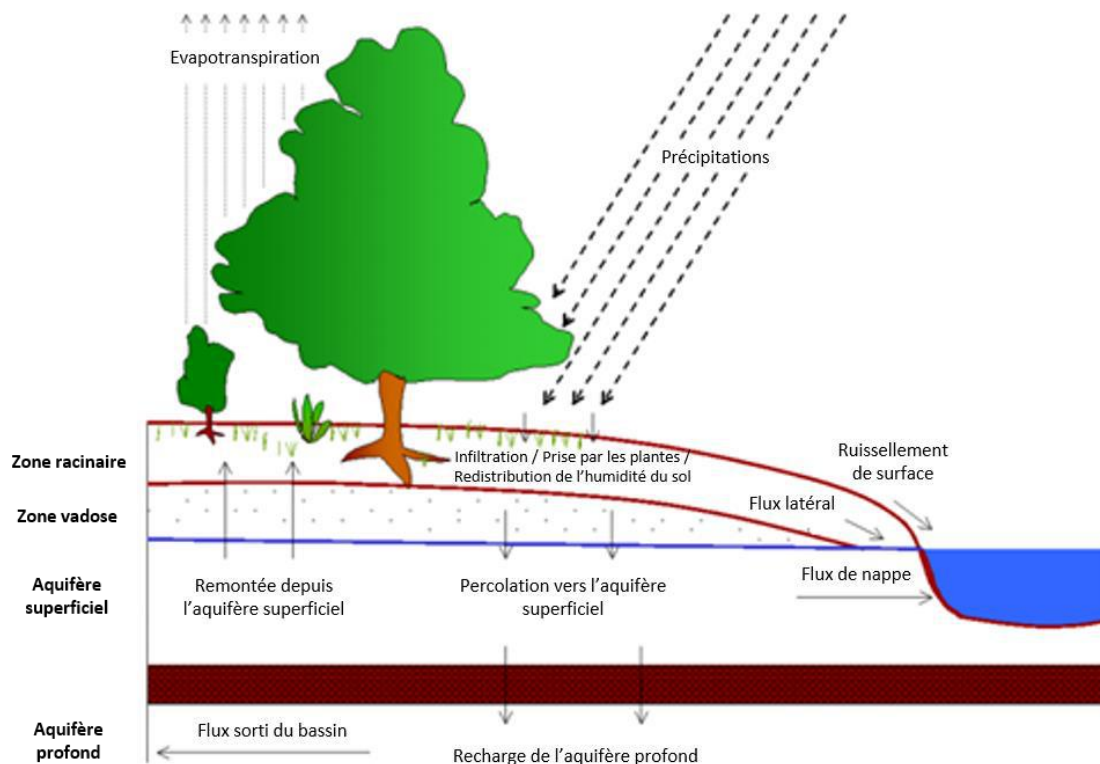
Enfin, une autre utilisation de SWAT qui nécessite de plus nombreuses recherches est le suivi des sédiments, des composés chimiques et des polluants, dont les nitrates, dans les cours d'eau. Développé de base pour le suivi des composés issus de l'agriculture, de nombreuses études ont démontré la capacité de SWAT à simuler les flux à différentes échelles pour les sédiments (Abbaspour et al., 2007 ; Betrie et al., 2011 ; Oeurng et al., 2011), de nitrates (Grizzetti et al., 2003 ; 2005 ; Abbaspour et al., 2007 ; 2015 ; Lam et al.,

2010 ; Oeurng et al., 2016), le transport des pesticides (Holvoet et al., 2005 ; Boithias et al., 2017b) ou encore plus rarement le suivi de la dénitrification (Sun et al., 2018) et du carbone organique (Oeurng et al., 2011 ; Sun et al., 2018).

Dans les paragraphes suivants, les principaux modules de SWAT et notamment les processus hydrologiques et le suivi des sédiments et nutriments sont détaillés.

### 2.3.2.3. Simulation des flux hydrologiques

La Figure 35 présente les flux et les réservoirs pris en compte dans SWAT. Le modèle se base sur une variable d'entrée pour les calculs de flux hydrologiques, la quantité de précipitations au pas de temps journalier.



**Figure 35 : Représentation des flux et des réservoirs dans le cycle hydrologique intégrés dans le modèle SWAT. Traduit de Neitsch et al. (2009).**

En suivant le cycle hydrologique depuis l'arrivée des précipitations, la première composante est la prise d'une partie de l'eau par la canopée pour une disponibilité pour

évapotranspiration. La quantité d'eau interceptée par jour est principalement fonction du Leaf Area Index ( $LAI$ ) :

$$can_{day} = can_{mx} \cdot \frac{LAI_{day}}{LAI_{mx}} \quad (3)$$

où  $can_{day}$  est la quantité maximum d'eau pouvant être stockée dans la canopée (mm H<sub>2</sub>O),  $LAI$  est un indice qui est lié au développement de la canopée,  $can_{mx}$  est la quantité d'eau (mm H<sub>2</sub>O) pouvant être stockée quand la canopée est développée au maximum (c'est-à-dire lorsque  $LAI = LAI_{mx}$ ).

Ensuite, l'eau arrive au niveau du sol et peut suivre trois directions : le ruissellement, l'infiltration ou l'évapotranspiration. Pour déterminer les quantités d'eau pour chaque voie, la teneur en eau des sols est estimée à partir du total de précipitations entrantes auquel sont retirées plusieurs composantes comme suit :

$$SW_t = SW_0 + \sum_{i=1}^t (R_{jour} - Q_{surf} - E_a - W_{seep} - Q_{gw}) \quad (4)$$

où  $SW_t$  est la teneur en eau finale du sol (mm H<sub>2</sub>O),  $SW_0$  est la teneur en eau initiale du sol au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O),  $R_{jour}$  est la hauteur de précipitation au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O),  $Q_{surf}$  est le ruissellement de surface au jour  $i$  (mm d'eau),  $E_a$  est l'évapotranspiration au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O),  $W_{seep}$  est la quantité d'eau entrant dans la zone non saturée qui contribuera à l'écoulement de subsurface au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O),  $Q_{gw}$  est le flux d'eau souterraine au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O) et  $t$  est le pas de temps (jour).

### 2.3.2.3.1. Ruissellement et infiltration

Pour le ruissellement, SWAT utilise deux méthodes pour estimer cet écoulement : la méthode du coefficient d'écoulement ou *SCS curve number* et la méthode d'infiltration de Green & Ampt (Green and Ampt, 1911).

La première méthode permet d'estimer la quantité d'eau qui va ruisseler à partir de la teneur en eau dans les sols. La seconde est moins utilisée car elle nécessite des données très

précises à savoir des données de pluies à un pas de temps inférieur à la journée. Elle permet cependant d'estimer également la quantité d'eau ruisselée en considérant le potentiel matriciel au front d'infiltration et la conductivité hydraulique. Nous présentons ici la méthode du *SCS curve number* :

$$Q_{surf} = \frac{(R_{day} - 0.2S)^2}{R_{day} - 0.8S} \quad (5)$$

où  $Q_{surf}$  la quantité d'eau ruisselée (mm H<sub>2</sub>O),  $R_{day}$  la précipitation de ce jour (mm H<sub>2</sub>O) et  $S$  un paramètre lié à la rétention en eau défini par :

$$S = 25.4 \left( \frac{1000}{CN} - 10 \right) \quad (6)$$

où  $CN$  est le *curve number* du jour considéré. Le *curve number* est dépendant des sols, de l'occupation des sols, de la pente, et de la teneur en eau des sols et estime le rapport entre la quantité d'eau suivant le ruissellement de surface et la quantité d'eau provenant des précipitations. Trois  $CN$  sont calculés par couple sol/occupation du sol : un premier  $CN$ , appelé  $CN1$ , est estimé pour les conditions sèches au point de flétrissement,  $CN2$  est estimé pour les conditions moyennes d'humidité et  $CN3$  pour les conditions humides, c'est-à-dire à la capacité au champ. Dans SWAT, le  $CN2$  peut être calibré, ce qui influence le calcul des deux autres *curve number*. Les détails de ces déterminations se trouvent dans Neitsch et al. (2011). La quantité d'eau qui s'infiltré dans le sol est alors déduite de la différence entre le total des précipitations et la quantité d'eau ruisselée.

### **2.3.2.3.2. Calcul de l'évapotranspiration**

Enfin, la troisième voie, l'évapotranspiration, est également calculée selon plusieurs méthodes. L'évapotranspiration potentielle (ETP) est estimée selon trois méthodes : La méthode de Penman-Monteith, la méthode de Priestley-Taylor et la méthode de Hargreaves.

La méthode de Penman-Monteith (Monteith, 1965) est une méthode précise qui prend en compte plusieurs variables météorologiques d'entrée de SWAT : la température de l'air, le

rayonnement solaire, la vitesse du vent et l'humidité de l'air. La formule de Penman-Monteith est comme suit :

$$ETP = \frac{1}{L_v} \cdot \frac{\Delta \cdot (H_{net} - G) + \left( \frac{\rho_{air} \cdot c_p \cdot (e_z^0 - e_z)}{r_a} \right)}{\Delta \cdot \gamma \cdot \left( 1 + \frac{r_c}{r_a} \right)} \quad (7)$$

où  $ETP$  est l'évapotranspiration potentielle ( $\text{mm.j}^{-1}$ ),  $L_v$  est la chaleur latente de vaporisation de l'eau ( $\text{MJ.kg}^{-1}$ ),  $\Delta$  est la pente de la courbe de la tension de vapeur à la température de l'air donnée ( $\text{kPa.}^\circ\text{C}^{-1}$ ),  $H_{net}$  est le rayonnement net ( $\text{MJ.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ),  $G$  est le flux de chaleur transmis au sol ( $\text{MJ.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ),  $\rho_{air}$  est la densité de l'air ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $c_p$  est la capacité thermique massique de l'air ( $\text{MJ.kg}^{-1}.\text{C}^{-1}$ ),  $e_z^0$  est la pression de vapeur saturante de l'air à la hauteur  $z$  ( $\text{kPa}$ ),  $e_z$  est la pression de vapeur de l'air à la hauteur  $z$  ( $\text{kPa}$ ),  $\gamma$  est la constante psychométrique ( $\text{kPa.}^\circ\text{C}^{-1}$ ),  $r_c$  est la résistance stomatique ( $\text{s.m}^{-1}$ ) et  $r_a$  est la résistance aérodynamique ( $\text{s.m}^{-1}$ ). Des détails plus approfondis sont disponibles dans Neitsch et al. (2011).

Les deux autres méthodes nécessitent moins de données météorologiques. La seconde méthode de calcul de l'ETP est la formule de Priestley-Taylor (Priestley and Taylor, 1972) :

$$ETP = \frac{\alpha_{pet}}{L_v} \cdot \frac{\Delta}{\Delta + \gamma} \cdot (H_{net} - G) \quad (8)$$

où  $ETP$  est l'évapotranspiration potentielle ( $\text{mm.j}^{-1}$ ),  $\alpha_{pet}$  est un coefficient égal à 1.28,  $L_v$  est la chaleur latente de vaporisation ( $\text{MJ.kg}^{-1}$ ),  $\Delta$  est la pente de la courbe de la tension de vapeur à la température de l'air donnée ( $\text{kPa.}^\circ\text{C}^{-1}$ ),  $\gamma$  est la constante psychométrique ( $\text{kPa.}^\circ\text{C}^{-1}$ ),  $H_{net}$  est le rayonnement net ( $\text{MJ.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) et  $G$  est le flux de chaleur transmis au sol ( $\text{MJ.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ).

Ce modèle est une simplification de la première formule avec la disparition de plusieurs termes et l'apparition d'un coefficient et de la chaleur latente de vaporisation. La dernière méthode de calcul de l'ETP est la formulation de Hargreaves (Hargreaves et al., 1975) :

$$ETP = \frac{0.0023 \cdot H_0 \cdot (T_{mx} - T_{mn})^{0.5} \cdot (T_{av} + 17.8)}{L_v} \quad (9)$$

où  $ETP$  est l'évapotranspiration potentielle ( $\text{mm.j}^{-1}$ ),  $L_v$  est la chaleur latente de vaporisation de l'eau ( $\text{MJ.kg}^{-1}$ ),  $H_0$  est le rayonnement net ( $\text{MJ.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) et  $T_{mx}$ ,  $T_{mn}$  et  $T_{av}$  sont respectivement les températures maximum, minimum et moyenne du jour considéré ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Ces trois méthodes permettent d'estimer l'ETP qui correspond à l'évapotranspiration maximale dans un système donné. Par suite, plusieurs calculs permettent d'arriver à l'évapotranspiration réelle (ETR) déterminée grâce au volume d'eau disponible pour combler la demande que représente l'ETP.

Dans SWAT, l'ETR est calculée en deux étapes, l'évaporation d'un côté, la transpiration de l'autre côté comme expliqué dans Ritchie (1972). SWAT calcule dans un premier temps le volume d'eau interceptée par les plantes. L'eau interceptée par la canopée est la première à subir une évaporation comme suit :

$$\text{Si } ETP < R_{int}(i), \quad ETR = E_{can} = ETP \quad (10)$$

$$R_{int}(f) = R_{int}(i) - ETP \quad (11)$$

$$\text{Si } ETP > R_{int}(i), \quad E_{can} = R_{int}(i) \quad (12)$$

$$R_{int}(f) = 0 \quad (13)$$

où  $ETP$  est l'évapotranspiration potentielle ( $\text{mm H}_2\text{O}$ ),  $R_{int}(i)$  et  $R_{int}(f)$  représentent les quantités d'eau interceptées initiale et finale disponibles ( $\text{mm H}_2\text{O}$ ) et  $E_{can}$  est la quantité d'eau interceptée par la canopée et évaporée ( $\text{mm H}_2\text{O}$ ).

On en déduit alors une évapotranspiration corrigée  $ETP'$  :

$$ETP' = ETP - E_{can} \quad (14)$$

Cette évaporation est ensuite distribuée entre la végétation pour la transpiration et le complexe neige/sol pour l'évaporation. Le volume maximum de transpiration est estimé selon les formules évoquées plus haut. Si la formule de Penman-Monteith est utilisée, le volume de



transpiration maximal résultant  $E_{mxT}$  (mm H<sub>2</sub>O) pour des couverts végétaux dans un environnement stable est:

$$E_{mxT} = \frac{1}{L_v} \cdot \frac{\Delta \cdot (H_{net} - G) + \gamma \cdot K_1 \cdot \left(0.622 \cdot L_v \cdot \frac{\rho_{air}}{P}\right) \cdot \left(\frac{e_z^0 - e_z}{r_a}\right)}{\Delta \cdot \gamma \cdot \left(1 + \frac{r_c}{r_a}\right)} \quad (15)$$

où  $E_{mxT}$  est le taux de transpiration (mm.j<sup>-1</sup>),  $K_1$  est un coefficient égal à 8.64. 10<sup>4</sup> et P est la pression atmosphérique (kPa).

Avec les autres formules, il s'en suit :

$$E_{mxT} = \frac{ETP' \cdot LAI}{3} \quad \text{pour } 0 \leq LAI \leq 3 \quad (16)$$

$$E_{mxT} = ETP' \quad \text{pour } LAI \geq 3 \quad (17)$$

Il faut souligner que  $E_{mxT}$  est un potentiel d'eau transpirée sous conditions idéales. Le volume d'eau final réellement transpirée dépend des possibilités de prélèvements de l'eau par les plantes dans le sol et sera développé plus tard.

Le modèle estime ensuite le volume maximum d'évaporation du sol et de sublimation  $E_{mxS}$  :

$$E_{mxS} = ETP' \cdot cov_{sol} \quad (18)$$

avec  $cov_{sol} = e^{-5.0 \cdot 10^{-5} \cdot CV}$  (19)

où  $cov_{sol}$  est un index de couverture du sol et CV correspond à la biomasse et les résidus du sol (kg.ha<sup>-1</sup>).

Une fois que l'évaporation potentielle maximum de sublimation et d'évaporation du sol est calculée, les volumes réels d'évaporation du sol et de sublimation sont déduits. La partie sous forme de neige est prioritaire dans l'évaporation du fait de sa présence en surface.

Ainsi :

$$\text{Si } E_{mxS} > SNO(i), \quad E_{sub} = SNO(i) \text{ et } E'_{mxS} = E_{mxS} - SNO(i) \quad (20)$$

$$\text{Si } E_{mxS} < SNO(i), \quad E_{sub} = SNO(i) \text{ et } E'_{mxS} = 0 \quad (21)$$

avec  $SNO(i)$  l'équivalent en eau de la neige (mm H<sub>2</sub>O),  $E_{sub}$  le volume d'eau sublimée (mm H<sub>2</sub>O) et  $E'_{mxS}$  le potentiel maximum d'évaporation du sol et de sublimation corrigé selon les conditions environnementales (mm H<sub>2</sub>O). Si  $E'_{mxS} > 0$ , le volume restant subit l'évaporation du sol en fonction de sa profondeur selon

$$E_{soil,z} = E'_{mxS} \cdot \frac{z}{z + e^{2.374 - 0.00713 \cdot z}} \quad (22)$$

où  $E_{soil,z}$  correspond à la demande évaporatoire à la profondeur  $z$  (mm H<sub>2</sub>O).

Les coefficients de ce modèle ont été calibrés pour que 50% de  $E_{soil,z}$  soit concentrés sur les premiers 10 mm de sol et que 95% de  $E_{soil,z}$  soit demandés sur les premiers 100 mm de sol. La quantité d'eau correspondant à la demande évaporatoire est ensuite déterminée par différence entre les demandes évaporatoires dans les horizons supérieurs et inférieurs du sol :

$$E_{soil,ly} = E_{soil,zl} - E_{soil,zu} \cdot esco \quad (23)$$

où  $E_{soil,ly}$  est la demande évaporatoire pour l'horizon  $ly$  (mm H<sub>2</sub>O),  $E_{soil,zl}$  est la demande évaporatoire dans la partie inférieure de l'horizon (mm H<sub>2</sub>O) et  $E_{soil,zu}$  est la demande évaporatoire dans la partie supérieure de l'horizon (mm H<sub>2</sub>O). Le paramètre  $esco$  du modèle permet de répartir au mieux la demande évaporatoire dans les différents horizons du sol.

### 2.3.2.3.3. Détails sur le cas particulier de la neige

La simulation de la neige dans SWAT est principalement basée sur deux températures : une température correspondant à la limite qui différencie les précipitations sous forme de pluie et de neige TSF et la température de fonte du couvert neigeux, Si la température au jour  $i$  est inférieure à TSF, alors SWAT accumule de la neige et constitue le manteau neigeux :

$$SNO_d = SNO_{d-1} + R_{day} - E_{sub} - SNO_{mlt} \quad (24)$$

Avec  $SNO_d$  et  $SNO_{d-1}$  représentent les équivalents en eau de la couverture de neige au jour  $i$  et au jour précédent (mm H<sub>2</sub>O),  $R_{day}$  est la précipitation journalière (mm H<sub>2</sub>O),  $E_{sub}$  est la sublimation journalière (mm H<sub>2</sub>O) et  $SNO_{mlt}$  est le volume de fonte journalier (mm H<sub>2</sub>O).

A l'intérieur du bassin, la neige n'est pas répartie uniformément. Cette variabilité spatiale est prise en compte dans SWAT via le calcul de la couverture de neige dans la HRU  $sno_{cov}$  :

$$sno_{cov} = \frac{SNO_d}{SNO_{100}} \cdot \left( \frac{SNO_d}{SNO_{100}} \cdot e^{cov_1 - cov_2 \cdot \frac{SNO_d}{SNO_{100}}} \right)^{-1} \quad (25)$$

où  $SNO_{100}$  représente la quantité de neige pour laquelle la totalité du bassin est recouverte (mm H<sub>2</sub>O) et  $cov_1$  et  $cov_2$  sont des coefficients qui définissent la forme de la courbe utilisée pour estimer la variation de la couverture de neige selon l'équivalent en eau contenue dans celle-ci. Les variables  $cov_1$  et  $cov_2$  sont déterminés à partir de deux points sur cette courbe: le point correspondant à une couverture à 95 % de  $SNO_{100}$  et le point correspondant à une couverture de 50% de  $SNO_{100}$ .

Ensuite, le taux de fonte de neige est calculé selon les températures de l'air et du manteau neigeux, de l'ensoleillement journalier et de la surface de la couverture de neige :

$$SNO_{melt} = b_{melt} \cdot sno_{cov} \cdot \left( \frac{T_{snow} + T_{mx}}{2} - T_{melt} \right) \quad (26)$$

avec  $SNO_{melt}$  la fonte de neige journalière (mm H<sub>2</sub>O),  $b_{melt}$  est un facteur de fonte (mm H<sub>2</sub>O/day-°C) qui est calculé selon des facteurs de fonte estival et hivernal,  $sno_{cov}$  est la fraction de la HRU couverte par la neige,  $T_{snow}$  est la température de la couverture de neige (°C) calculée grâce à la température de l'air,  $T_{mx}$  est la température maximum journalière (°C) et  $T_{melt}$  est la température au-dessus de laquelle la fonte de neige commence (°C).

L'altitude est une condition importante à l'apparition, la conservation et la fonte de la neige. Pour gérer la répartition de ces couvertures et taux selon le gradient altitudinal, SWAT permet de créer des bandes d'altitude où les paramètres sont ajustés selon le gradient. Ces bandes font apparaître deux paramètres gérant un gradient de température  $tlaps$  (°C.km<sup>-1</sup>) et un gradient de précipitation  $plaps$  (°C.km<sup>-1</sup>) qui permettent d'intégrer une variabilité spatiale de la température et des précipitations dans le sous bassin. Pour la température, il en résulte :

$$T_{i,band} = T_i + (EL_{band} - EL_{gauge}) \cdot \frac{tlaps}{1000} \quad (27)$$

avec  $T_{i,band}$  est la température journalière de la bande d'altitude (°C),  $T_i$  est la température journalière enregistrées à la station météorologique (°C),  $i$  correspond à mx, mn et av respectivement pour les températures maximum, minimum et moyenne de la bande altitudinale,  $EL_{band}$  est l'altitude moyenne de la bande d'altitude (m) et  $EL_{gauge}$  est l'altitude de la station météorologique (m). Et pour la précipitation :

$$R_{band} = R_{day} + (EL_{band} - EL_{gauge}) \cdot \frac{plaps}{days_{pcp,yr} \cdot 1000} \quad (28)$$

avec  $R_{band}$  est la précipitation totale sur une bande l'altitude (mm H<sub>2</sub>O),  $R_{day}$  est la précipitation enregistrée à la station du sous bassin versant (mm H<sub>2</sub>O),  $EL_{band}$  est l'altitude moyenne de la bande (m),  $EL_{gauge}$  est l'altitude de la station météorologique (m) et  $days_{pcp,yr}$  est le nombre moyen de jours de pluie dans l'année dans le sous bassin.

#### 2.3.2.3.4. Retour de l'eau infiltrée

Le volume d'eau infiltrée va alimenter le flux de subsurface ou atteindre l'aquifère. Le flux de subsurface provient de la zone saturée du sol et peut être significative dans certains milieux. SWAT gère ce flux à travers un modèle de stockage cinématique détaillé dans Sloan et al. (1983) et résumé dans Sloan and Moore (1984). Ce modèle est basé sur la masse des volumes d'eau et la pente des sous bassins. Le volume drainant de la zone saturée du sous bassin  $SW_{ly,excess}$  est calculé comme suit :

$$SW_{ly,excess} = \frac{1000 \cdot H_0 \cdot \Phi_d \cdot L_{hill}}{2} \quad (29)$$

avec  $SW_{ly,excess}$  est le volume drainant stocké dans la zone saturée par unité d'aire (mm H<sub>2</sub>O),  $H_0$  est l'épaisseur saturée des premiers horizons de sols prise au niveau de l'altitude la plus faible exprimé en une fraction de l'épaisseur totale (mm.mm<sup>-1</sup>),  $\Phi_d$  est la porosité de la zone saturée (mm.mm<sup>-1</sup>),  $L_{hill}$  est la longueur de la pente du sous bassin (m). Ce modèle permet de déduire  $H_0$  selon :

$$H_0 = \frac{2 \cdot SW_{ly,excess}}{1000 \cdot \Phi_d \cdot L_{hill}} \quad (30)$$

La porosité de la zone saturée est déduite grâce à la formule suivante :

$$\Phi_d = \Phi_{soil} - \Phi_{fc} \quad (31)$$

avec  $\Phi_{soil}$  est la porosité totale du sol ( $\text{mm} \cdot \text{mm}^{-1}$ ) et  $\Phi_{fc}$  est la porosité du sol remplie en eau lorsque le sol est à la capacité au champ ( $\text{mm} \cdot \text{mm}^{-1}$ ).

Un sol est considéré comme saturé lorsque le contenu en eau de la couche considérée dépasse la capacité au champ de la couche. Ainsi le volume drainant est calculé comme suit :

$$SW_{ly,excess} = SW_{ly} - FC_{ly} \quad \text{si } SW_{ly} > FC_{ly} \quad (32)$$

$$SW_{ly,excess} = 0 \quad \text{si } SW_{ly} \leq FC_{ly} \quad (33)$$

où  $SW_{ly}$  est le contenu en eau de la couche du sol au jour  $i$  ( $\text{mm H}_2\text{O}$ ) et  $FC_{ly}$  est le contenu en eau de la couche à la capacité au champ ( $\text{mm H}_2\text{O}$ ). Il est alors déduit le flux net de subsurface  $Q_{lat}$  :

$$Q_{lat} = 24 \cdot H_0 \cdot v_{lat} \quad (34)$$

avec  $Q_{lat}$  le flux de subsurface au jour  $i$  ( $\text{mm H}_2\text{O} \cdot \text{j}^{-1}$ ),  $H_0$  est l'épaisseur saturée des premiers horizons de sols prise au niveau de l'altitude la plus faible exprimé en une fraction de l'épaisseur totale ( $\text{mm} \cdot \text{mm}^{-1}$ ),  $v_{lat}$  est la vitesse du flux à la sortie de la pente ( $\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Cette vitesse est calculée selon la porosité du sol et la pente :

$$v_{lat} = K_{sat} \cdot slp \quad (35)$$

où  $K_{sat}$  est la conductivité hydraulique à saturation ( $\text{mm} \cdot \text{hr}^{-1}$ ) et  $slp$  est l'élévation par unité de distance.

En combinant toutes les modèles, nous obtenons la définition du flux de subsurface dans le sous bassin sous la forme suivante :

$$Q_{lat} = 0.024 \cdot \left( \frac{2 \cdot SW_{ly,excess} \cdot K_{sat} \cdot slp}{\Phi_d \cdot L_{hill}} \right) \quad (36)$$

Le reste du volume d'eau va s'infiltrer jusqu'aux aquifères. Le volume de recharge de la nappe est estimé selon le modèle de Venetis (1969) et Sangrey et al. (1984) :

$$w_{rchr,i} = \left(1 - e^{-\frac{1}{\sigma_{gw}}}\right) \cdot w_{seep} + e^{-\frac{1}{\sigma_{gw}}} \cdot w_{rchr,i-1} \quad (37)$$

avec  $w_{rchr,i}$  l'eau entrante dans l'aquifère au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O),  $\sigma_{gw}$  exprimant le temps de drainage du sol (jours),  $w_{seep}$  le volume sortant des horizons inférieurs du sol au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O),  $w_{rchr,i-1}$  l'eau entrante dans l'aquifère au jour  $i-1$  (mm H<sub>2</sub>O).

Après son arrivée dans l'aquifère, l'eau peut soit s'infiltrer dans l'aquifère profond, soit être transférée vers les horizons supérieurs, soit servir aux activités anthropiques, soit contribuer au flux de nappe. Une partie de l'eau de l'aquifère superficiel va s'infiltrer vers les horizons plus profonds selon certains coefficients :

$$w_{deep} = \beta_{deep} \cdot w_{rchr} \quad (38)$$

où  $w_{deep}$  le volume d'eau migrant vers l'aquifère profond (mm H<sub>2</sub>O),  $\beta_{deep}$  un coefficient de percolation et  $w_{rchr}$  l'eau entrante dans l'aquifère (mm H<sub>2</sub>O). Il est alors déduit le volume d'eau dans l'aquifère superficiel  $w_{rchr,sh}$  (mm H<sub>2</sub>O) :

$$w_{rchr,sh} = w_{rchr} - w_{deep} \quad (39)$$

La partie transférée vers les horizons supérieurs est estimée selon la quantité d'eau contenue dans l'aquifère superficiel :

$$w_{revap} = 0 \quad \text{si } aq_{sh} \leq aq_{shthr,rvp} \quad (40)$$

$$w_{revap} = w_{revap,mx} - aq_{shthr,rvp} \quad \text{si } aq_{shthr,rvp} < aq_{sh} \leq (aq_{shthr,rvp} + w_{revap,mx}) \quad (41)$$

$$w_{revap} = w_{revap,mx} \quad \text{si } aq_{sh} \geq (aq_{shthr,rvp} + w_{revap,mx}) \quad (42)$$

où  $w_{revap}$  est le volume d'eau transféré depuis l'aquifère vers le sol suite aux déficiences hydriques (mm H<sub>2</sub>O),  $w_{revap,mx}$  est le volume maximum d'eau transférable depuis l'aquifère vers le sol suite aux déficiences hydriques (mm H<sub>2</sub>O),  $aq_{sh}$  est le volume d'eau stocké dans

l'aquifère superficiel au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O) et  $aq_{shtthr,rvp}$  est la limite au dessus de laquelle l'eau est transférée vers les horizons supérieurs du sol.

$w_{revap,mx}$  est estimé selon :

$$w_{revap,mx} = \beta_{rev} \cdot E_0 \quad (43)$$

avec  $\beta_{rev}$  un coefficient de transfert et  $E_0$  est l'évapotranspiration au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O).

Une partie de l'aquifère est également réservée au pompage pour l'irrigation des zones cultivées. Enfin, le flux de nappe est estimé dans SWAT de la façon suivante :

$$Q_{gw,i} = Q_{gw,i-1} \cdot e^{-\alpha_{gw} \cdot \Delta t} + w_{rchrq,sh} \cdot (1 - e^{-\alpha_{gw} \cdot \Delta t}) \quad \text{si } aq_{sh} > aq_{shtthr,q} \quad (44)$$

$$Q_{gw,i} = 0 \quad \text{si } aq_{sh} \leq aq_{shtthr,q} \quad (45)$$

où  $Q_{gw,i}$  est le flux de nappe qui va dans le cours d'eau au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O),  $Q_{gw,i-1}$  est le flux de nappe qui va dans le cours d'eau au jour  $i-1$  (mm H<sub>2</sub>O),  $\alpha_{gw}$  est la constante de récession du flux de nappe,  $\Delta t$  est le temps de simulation (1 jour),  $w_{rchrq,sh}$  est le volume d'eau entrant dans l'aquifère superficiel au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O),  $aq_{sh}$  est le volume d'eau contenu dans l'aquifère superficiel au jour  $i$  (mm H<sub>2</sub>O) et  $aq_{shtthr,q}$  est le volume définie comme la limite au-dessus duquel l'aquifère superficiel se déverse dans le cours d'eau.

Le terme  $\alpha_{gw}$  est un indice influant l'écoulement de nappe par rapport au taux de recharge de la nappe (Rycroft and Smedema, 1983). Les valeurs de 0.1 à 0.3 simulent une réponse lente de la nappe alors que des valeurs entre 0.9 et 1 entraînent une réponse rapide. Même si  $\alpha_{gw}$  peut être calculé de diverses manières, la meilleure option pour l'estimer est d'observer les flux de nappe lors des périodes sans recharge de l'aquifère. Sans recharge, ces flux sont tels que :

$$Q_{gw,i} = Q_{gw,0} \cdot e^{-\alpha_{gw} \cdot t} \quad \text{si } aq_{sh} > aq_{shtthr,q} \quad (46)$$

$$Q_{gw,i} = 0 \quad \text{si } aq_{sh} \leq aq_{shtthr,q} \quad (47)$$

avec  $Q_{gw,0}$  le flux de nappe observé dans le cours d'eau au début de la récession (mm H<sub>2</sub>O). Les autres variables et paramètres ont été définis au préalable. Ainsi la constante de récession du flux de nappe est estimée en réarrangeant le modèle précédent :

$$\alpha_{gw} = \frac{1}{N} \cdot \ln\left(\frac{Q_{gw,N}}{Q_{gw,0}}\right) \quad (48)$$

avec N le temps écoulé depuis le début de la récession (jours),  $Q_{gw,N}$  et  $Q_{gw,0}$  les flux de nappe au jour N et 0 (mm H<sub>2</sub>O).

Les hauteurs de nappe sont déduites de par leur lien avec le flux de nappe dans le modèle de Hooghoudt (1940) :

$$Q_{gw} = 800 \cdot \mu \cdot \alpha_{gw} \cdot h_{wtbl} \quad (49)$$

avec  $Q_{gw}$  le flux d'eau souterraine dans le cours d'eau au jour i (mm H<sub>2</sub>O),  $\mu$  le drainage spécifique de l'aquifère (m.m-1),  $\alpha_{gw}$  la constante de récession du flux de nappe,  $h_{wtbl}$  est la hauteur de nappe (m).

Ainsi en combinant ce dernier modèle avec le modèle estimant le flux de nappe, la hauteur de nappe est définie comme :

$$h_{wtbl,i} = h_{wtbl,i-1} \cdot e^{-\alpha_{gw} \cdot \Delta t} + \frac{w_{rchr} \cdot (1 - e^{-\alpha_{gw} \cdot \Delta t})}{800 \cdot \mu \cdot \alpha_{gw}} \quad (50)$$

avec  $h_{wtbl,i}$  et  $h_{wtbl,i-1}$  les hauteurs de nappe aux jours i et i-1 (m),  $\alpha_{gw}$  la constante de récession du flux de nappe,  $w_{rchr}$  le volume d'eau rechargeant l'aquifère au jour i,  $\mu$  le drainage spécifique de l'aquifère (m.m-1).

### 2.3.2.3.5. Suivi des échanges d'eau dans le cours d'eau

Les volumes d'eau dans le cours d'eau sont calculés dans chaque sous bassin comme suit :

$$V_{stored,2} = V_{stored,1} + V_{in} - V_{out} - t_{loss} - E_{ch} + div + V_{tmk} \quad (51)$$

avec  $V_{stored,1}$  et  $V_{stored,2}$  les volumes stockés dans le cours d'eau respectivement au début et à la fin du pas de temps (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O),  $V_{in}$  et  $V_{out}$  respectivement les volumes entrant et sortant



du tronçon de cours d'eau étudié,  $t_{loss}$  le volume d'eau perdu par infiltration dans le lit du cours d'eau ( $m^3 H_2O$ ),  $E_{ch}$  le volume d'eau évaporé directement depuis le cours d'eau,  $div$  le volume d'eau ajouté ou retiré au cours d'eau par dérivation ( $m^3 H_2O$ ) et  $V_{lmk}$  le volume d'eau ajouté au cours d'eau par un écoulement de nappe depuis le stock accumulé sur les berges ( $m^3 H_2O$ ).

Le modèle de Manning est utilisé pour calculer les vitesses du cours d'eau et ainsi les fractions du volume total sortant du cours d'eau. Afin de calculer les processus liés au flux d'eau dans le cours d'eau, SWAT utilise deux méthodes : la méthode de suivi de réservoir à réservoir et la méthode de Muskingum. Les détails de ces modèles peuvent être trouvés dans Neitsch et al. (2011).

La profondeur du cours d'eau est estimée selon le modèle suivante :

$$ch_{dep} = \sqrt{\frac{A_{ch}}{z_{ch}}} + \left(\frac{W_{btm}}{2 \cdot z_{ch}}\right)^2 - \frac{W_{btm}}{2 \cdot z_{ch}} \quad (52)$$

où  $ch_{dep}$  est la profondeur du cours d'eau (m),  $A_{ch}$  est l'aire de la section transversale du cours d'eau ( $m^2$ ),  $z_{ch}$  est l'inverse de la pente sur un bord du cours d'eau,  $W_{btm}$  est la largeur du cours d'eau (m).

Pour ce qui est des crues, SWAT intègre des modèles gérant l'excès d'eau dans le cours d'eau. Lors des crues, le modèle considère que la largeur de la plaine alluviale est égale à 5 fois la largeur du cours d'eau au débit de plein bord.

#### **2.3.2.3.6. Le suivi des exports de sédiments dans SWAT**

En tant que vecteur de carbone organique particulaire, les sédiments doivent être pris en compte dans les approches de modélisation de ce travail.

La production de sédiments par érosion du au ruissellement et aux précipitations est gérée avec le modèle modifié de perte en sol (MUSLE ; Williams, 1976). Le modèle de MUSLE est une adaptation du modèle USLE proposée par Wischmeier et Smith (1965, 1978). Le modèle de MUSLE est comme suit :

$$sed = 11.8 \cdot (Q_{surf} \cdot q_{peak} \cdot area_{hru})^{0.56} \cdot K_{USLE} \cdot C_{USLE} \cdot P_{USLE} \cdot LS_{USLE} \cdot CFRG \quad (53)$$

où  $sed$  correspond à l'export de sédiments au jour  $i$  (tonnes),  $Q_{surf}$  est le volume d'eau ruisselée ( $\text{mm H}_2\text{O} \cdot \text{ha}^{-1}$ ),  $q_{peak}$  est la portion de ruissellement lors du pic de crue ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $area_{hru}$  est l'aire de la HRU (ha),  $K_{USLE}$  est le coefficient d'érodibilité du sol,  $C_{USLE}$  est un coefficient lié à la couverture du sol,  $P_{USLE}$  est un coefficient associé aux pratiques agricoles,  $LS_{USLE}$  est un facteur associé à la topographie de la zone étudiée et  $CFRG$  est un facteur lié au pourcentage d'éléments grossiers dans le sol.

La variable  $K_{USLE}$  est difficile à mesurer. Wischmeier et al. (1971) ont généralisé son calcul selon la texture du sol :

$$K_{USLE} = \frac{0.00021 \cdot M^{1.14} \cdot (12 - OM) + 3.25 \cdot (c_{soilstr} - 2) + 2.5 \cdot (c_{perm} - 3)}{100} \quad (54)$$

avec  $M$  un facteur de la taille des particules,  $OM$  le pourcentage de matière organique dans le sol (%),  $c_{soilstr}$  lié au code de structure de la classification des sols,  $c_{perm}$  la classe de perméabilité du sol.

$C_{USLE}$  varie au cours du temps et est estimé de la manière suivante :

$$C_{USLE} = e^{[\ln(0.8) - \ln(C_{USLE,mn})]} \cdot e^{-0.00115 \cdot rsd_{surf} + \ln(C_{USLE,mn})} \quad (55)$$

où  $C_{USLE,mn}$  est la valeur minimale du facteur pour un type de sol et d'occupation du sol donnés et  $rsd_{surf}$  est la quantité de résidus au sol ( $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ).  $C_{USLE,mn}$  est calculé comme suit :

$$C_{USLE,mn} = 1.463 \cdot \ln(C_{USLE,aa}) + 0.1034 \quad (56)$$

avec  $C_{USLE,aa}$  est la moyenne annuelle du facteur d'occupation du sol.

Le facteur  $P_{USLE}$  est calculé selon l'occupation du sol et les pentes des zones considérées. Des valeurs types sont développées dans Neitsch et al. (2011).

Le facteur  $LS_{USLE}$  est estimé selon le modèle suivante :

$$LS_{USLE} = \left( \frac{L_{hill}}{22.1} \right)^m \cdot (65.41 \cdot \sin^2(\alpha_{hill}) + 4.56 \cdot \sin \alpha_{hill} + 0.065) \quad (57)$$

où  $L_{hill}$  est la longueur de la pente (m),  $m$  est un terme exponentiel,  $\alpha_{hill}$  est l'angle de la pente. Le terme  $m$  est calculé selon :

$$m = 0.6 \cdot (1 - e^{-35.835 \cdot slp}) \quad (58)$$

où  $slp$  est la pente de la HRU liée à  $\alpha_{hill}$  par la relation :  $slp = \tan \alpha_{hill}$ .

Enfin, le facteur  $CFRG$  est calculé avec la formule suivante :

$$CFRG = e^{-0.053 \cdot rock} \quad (59)$$

avec  $rock$  le pourcentage en cailloux dans le premier horizon de sol (%).

Le détail du routage des sédiments dans le cours d'eau ne sera pas abordé ici mais peut être trouvé dans Neitsch et al. (2011).

### 2.3.2.3.7. Le carbone organique dans SWAT

Deux méthodes dans SWAT permettent de suivre le contenu en carbone organique dans le sol. Une méthode basique qui lit des données d'entrée du modèle et une autre méthode qui gère ce contenu comme suit :

$$\frac{dS_c}{dt} = h_R f_E k_R \cdot R_c + h_M f_E k_M \cdot M_c - k_S S_c \quad (60)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} h_R = h_x \cdot \left( 1 - \left( \frac{S_c}{S_{CC}} \right)^\alpha \right) \end{array} \right. \quad (61)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} h_x = 0.09 \cdot (2 - e^{-5.5 \cdot clay}) \end{array} \right. \quad (62)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} h_M = 1.6 \cdot h_R \end{array} \right. \quad (63)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{CC} = S_{BD} Z_1 \cdot (0.021 + 0.038 \cdot clay) \end{array} \right. \quad (64)$$

où  $S_c$  est le contenu en carbone organique du sol ( $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ),  $R_c$  est le carbone organique résiduel ( $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ),  $M_c$  est le contenu en carbone organique dans les engrais organiques ( $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ),  $h_R$  et  $h_M$  sont les taux d'humification des résidus et des engrais ( $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $k_S$  est le taux apparent de décomposition de la matière organique ( $\text{j}^{-1}$ ),  $S_{CC}$  est le contenu de référence

en carbone organique du sol ( $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ), quand  $S_c = S_{cc}$ , le taux d'humification est de 0,  $clay$  est la fraction argileuse de la couche de sol ( $\text{kg argile} \cdot \text{kg}^{-1}$  sol sec),  $S_{BD}$  est la masse volumique de la couche de sol ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $Z_1$  est l'épaisseur de la couche de sol (m),  $\alpha$  est une constante qui détermine la réponse de l'humification de  $S_c$ .

Le suivi des variations en carbone organique dans l'aquifère et dans le cours d'eau ne sont pas simulés dans SWAT et nécessitent une étude poussée.

### 2.3.2.3.8. Le cycle de l'azote dans SWAT

Au niveau de la HRU, SWAT intègre deux catégories d'azote dans le sol : l'azote minéral et l'azote organique. L'azote minéral se trouve sous deux formes, l'ammonium  $NH_4^+$  et le nitrate  $NO_3^-$ . Pour la partie organique, deux méthodes sont intégrées dans SWAT pour gérer les formes de l'azote. La méthode simple considère les réserves d'azote suivantes : l'azote organique frais, l'humus actif et l'humus stable. La nouvelle méthode considère un réservoir d'azote organique du sol et deux réserves séparées d'azote dans les résidus et les engrais. Dans cette méthode, il n'y a pas séparation entre zone active et zone stable.

Les cycles de croissance des plantes sont simulés dans SWAT selon une version simplifiée du modèle EPIC de croissance des plantes. Les variables et paramètres qui gèrent cette croissance sont développés dans Neitsch et al. (2011).

La partie du cycle de l'azote se déroulant dans l'aquifère est simulé dans SWAT. Les principaux processus sont la prise par les plantes, la percolation dans le sol, les transferts vers l'aquifère profond et les flux dans le cours d'eau. Le transfert du sol à l'aquifère est calculé dans SWAT comme suit :

$$NO_{3_{rchr},i}^- = \left(1 - e^{-\frac{1}{\sigma_{gw}}}\right) \cdot NO_{3_{perc},i}^- + e^{-\frac{1}{\sigma_{gw}}} \cdot NO_{3_{rchr},i-1}^- \quad (65)$$

où  $NO_{3_{rchr},i}^-$  représente la quantité de nitrate rentrant dans les aquifères au jour  $i$  ( $\text{kg N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ ),  $\sigma_{gw}$  exprimant le temps de drainage du sol (jours),  $NO_{3_{perc},i}^-$  la quantité de nitrate sortant

du profil de sol par percolation au jour  $i$  ( $\text{kg N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ ) et  $NO_{3\text{rchrg},i-1}^-$  représente la quantité de nitrate rentrant dans les aquifères au jour  $i-1$  ( $\text{kg N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ ).

Par suite, les quantités de nitrate dans les autres compartiments sont calculées :

$$NO_{3\text{sh},i}^- = \frac{NO_{3\text{sh},i-1}^- + NO_{3\text{rchrg},i}^-}{aq_{\text{sh},i} + Q_{\text{gw}} + w_{\text{revap}} + w_{\text{rchrg},\text{dp}}} \cdot aq_{\text{sh},i} \quad (66)$$

$$NO_{3\text{gw}}^- = \frac{NO_{3\text{sh},i-1}^- + NO_{3\text{rchrg},i}^-}{aq_{\text{sh},i} + Q_{\text{gw}} + w_{\text{revap}} + w_{\text{rchrg},\text{dp}}} \cdot Q_{\text{gw}} \quad (67)$$

$$NO_{3\text{revap}}^- = \frac{NO_{3\text{sh},i-1}^- + NO_{3\text{rchrg},i}^-}{aq_{\text{sh},i} + Q_{\text{gw}} + w_{\text{revap}} + w_{\text{rchrg},\text{dp}}} \cdot w_{\text{revap}} \quad (68)$$

$$NO_{3\text{dp}}^- = \frac{NO_{3\text{sh},i-1}^- + NO_{3\text{rchrg},i}^-}{aq_{\text{sh},i} + Q_{\text{gw}} + w_{\text{revap}} + w_{\text{rchrg},\text{dp}}} \cdot w_{\text{rchrg},\text{dp}} \quad (69)$$

avec  $NO_{3\text{sh},i}^-$ ,  $NO_{3\text{gw}}^-$ ,  $NO_{3\text{revap}}^-$ ,  $NO_{3\text{dp}}^-$  respectivement les quantités en nitrate dans l'aquifère superficiel, dans le flux de nappe, transférée vers le sol et transférée vers l'aquifère profond au jour  $i$  ( $\text{kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ ) et  $aq_{\text{sh},i}$  la quantité d'eau stockée dans l'aquifère au jour  $i$  ( $\text{mm H}_2\text{O}$ ).

La décomposition du nitrate dans l'aquifère superficiel est également prise en compte :

$$NO_{3\text{sh},t}^- = NO_{3\text{sh},0}^- \cdot e^{-k_{NO_{3\text{sh}}}^- t} \quad (70)$$

où  $NO_{3\text{sh},t}^-$  et  $NO_{3\text{sh},0}^-$  sont les quantités de nitrate dans l'aquifère superficiel au temps  $t$  et au temps 0 et  $k_{NO_{3\text{sh}}}^-$  est un taux constant de transformation du nitrate dans l'aquifère superficiel ( $\text{j}^{-1}$ ).

Au niveau du cours d'eau, le cycle de l'azote est exprimé comme suit :

$$\Delta NO_{3\text{str}}^- = (\beta_{N,2} \cdot NO_{2\text{str}} - (1 - fr_{NH_4} \cdot \alpha_1 \cdot \mu_a \cdot \text{algae}) \cdot TT) \quad (71)$$

avec  $\Delta NO_{3\text{str}}^-$  les variations de concentration en nitrate au jour  $i$  ( $\text{mg N} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\beta_{N,2}$  le taux d'oxydation biologique du nitrite vers le nitrate au jour  $i-1$  ( $\text{j}^{-1}$ ),  $NO_{2\text{str}}$  la concentration en nitrite dans le cours d'eau au début du jour  $i$  ( $\text{mg N} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $fr_{NH_4}$  la fraction de prise d'azote par les algues depuis la source ammoniacale,  $\alpha_1$  la fraction de biomasse algale correspondant à

de l'azote ( $\text{mg N.mg}^{-1}$  de biomasse algale),  $\mu_a$  le taux de croissance local des algues au jour  $i-1$  ( $\text{j}^{-1}$ ),  $algae$  la concentration en biomasse algale au début du jour ( $\text{mg algae.L}^{-1}$ ),  $TT$  le temps de parcours du flux d'eau sur le tronçon de cours d'eau ( $\text{j}^{-1}$ ).

### 2.3.2.3.9. La dénitrification dans SWAT

La dénitrification dans les sols est prise en compte dans SWAT :

$$N_{denit,ly} = NO_{3,ly}^- \cdot (1 - e^{-\beta_{denit} \cdot \gamma_{tmp,ly} \cdot orgC_{ly}}) \quad \text{si } \gamma_{sw,ly} \geq \gamma_{sw,thr} \quad (72)$$

$$N_{denit,ly} = 0 \quad \text{si } \gamma_{sw,ly} < \gamma_{sw,thr} \quad (73)$$

où  $N_{denit,ly}$  est le taux de dénitrification dans la couche  $ly$  ( $\text{kg N.ha}^{-1}$ ),  $NO_{3,ly}^-$  est la quantité de nitrate dans la couche  $ly$  ( $\text{kg N.ha}^{-1}$ ),  $\gamma_{tmp,ly}$  est un facteur du cycle de l'azote lié à la température dans la couche  $ly$ ,  $orgC_{ly}$  est la quantité de carbone organique dans la couche de sol (%),  $\gamma_{sw,ly}$  est un facteur du cycle de l'azote lié à la quantité d'eau dans la couche  $ly$  et  $\gamma_{sw,thr}$  est la limite du facteur  $\gamma_{sw,ly}$  au dessus de laquelle la dénitrification a lieu.

Ces facteurs sont calculés de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_{tmp,ly} = 0.9 \cdot \frac{T_{soil,ly}}{T_{soil,ly} + e^{9.93 - 0.312 \cdot T_{soil,ly}}} + 0.1 \\ \gamma_{sw,ly} = \frac{SW_{ly}}{FC_{ly}} \end{array} \right. \quad (74)$$

$$\gamma_{sw,ly} = \frac{SW_{ly}}{FC_{ly}} \quad (75)$$

avec  $T_{soil,ly}$  la température de la couche de sol  $ly$  ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $SW_{ly}$  est le contenu en eau de la couche  $ly$  en un jour donné ( $\text{mm H}_2\text{O}$ ) et  $FC_{ly}$  est le contenu en eau de la couche  $ly$  à la capacité au champ ( $\text{mm H}_2\text{O}$ ).

Des détails sur les modules présentés ainsi que le reste des algorithmes de SWAT sont consultables dans Neitsch et al. (2011).

### 2.3.3. Gestion des intrants agricoles dans SWAT

Le module de fertilisation dans SWAT apporte des fertilisants au sols. Les informations nécessaires sont les dates des apports d'intrants, le type de fertilisant, la quantité apportée et la profondeur de sol impactée par le fertilisant. SWAT considère que l'écoulement de surface interagit avec les 10 premiers millimètres de sol. Les nutriments dans cette couche peuvent donc être entraînés dans le cours d'eau.

La gestion des intrants agricoles peut se faire de deux façons dans SWAT : de manière automatique ou précisée par l'utilisateur. La manière automatique génère des applications d'intrants azotés au niveau des HRUs dosées en fonction de l'occupation du sol et d'un facteur de stress en azote. Quand les plantes sont en stress en azote, le modèle applique une quantité de fertilisants dans la HRU. Les fertilisants peuvent être également entrés dans le modèle comme pollution diffuse. En spécifiant la date de début de la pollution, la durée et le nombre de jours entre les apports de fertilisants. De la même manière, le type et la quantité ajoutée du fertilisant peuvent être renseignés par l'utilisateur. Comme pour la précédente section, des détails sur la gestion des intrants agricoles dans SWAT peuvent être trouvée dans Neitsch et al. (2011). Cette gestion s'avère très utile sur des bassins versants anthropisés et a été primordiale dans la bonne représentation du cycle de l'azote sur le bassin versant de la Garonne. De fait, les différents itinéraires techniques renseignés sur ce bassin sont présentés en Table 3. Les rendements sortants ont ensuite été comparés avec les rendements de bases de données nationales (Agreste, 2017).

### 2.3.1. Définition des entrées du modèle à l'aide des SIG

Deux principaux types de SIG ont été développés pour créer les données géographiques d'entrée du modèle : une interface avec ArcGIS nommée ArcSWAT et une interface avec QGIS nommée QSWAT. Ces deux interfaces fonctionnent pratiquement de la même manière et suivent les mêmes étapes. La première étape consiste à délimiter le bassin versant à l'aide d'un Modèle Numérique de Terrain (MNT). Des fonctions permettent de déterminer le

remplissage, la direction des flux, l'accumulation des flux et le calcul du drainage pour déterminer les cours d'eau et les sous bassins versants du bassin considéré. Les cours d'eau et les sous bassins versants peuvent être également rentré directement dans le logiciel.

**Table 3 : Définition des principaux itinéraires techniques intégrés à SWAT sur le bassin versant de la Garonne.**

Occupation du sol	Culture dominante	Type de fertilisant	Quantité apportée (kg)	Rendement (t.ha <sup>-1</sup> )
Terres arables non irriguées	Blé d'hiver	15-30-0	200-150	5 – 7
Cultures agricoles avec zones de végétation naturelle	Maïs	15-15-15	400	9
Cultures continuellement irriguées	Maïs	15-15-15	400	9
Rizières	Riz	N	50	5
		P	60-80	
		K	60-100	
Vignobles	Vigne	N	30	7 – 8
		P	20	
Vergers	Arbres fruitiers		100	18

La deuxième étape consiste à délimiter les unités de calcul du modèle SWAT à savoir les HRUs. Pour rappel, les HRUs sont des unités composés d'une pente, d'une occupation du sol et d'un type de sol uniques et différentes de ses voisines. Ainsi, les occupations du sol et les types du sol sont d'autres entrées nécessaires à ArcSWAT ou QSWAT.

La troisième étape permet de donner les variables météorologiques nécessaires pour faire tourner ce modèle hydrologique à savoir les données journalières de précipitation (en mm), de température (en °C), de radiation solaire (en MJ.m<sup>-2</sup>), de vitesse du vent (en m.s<sup>-1</sup>) et d'humidité de l'air relative (en %). Ces données sont nécessaires notamment pour la génération des flux et l'évapotranspiration. Généralement pour les bassins versants anthropisés, les effluents, les itinéraires techniques, l'irrigation ou la gestion des barrages peuvent être ajoutés dans SWAT pour représenter au mieux le fonctionnement du bassin versant considéré selon la convenance de l'utilisateur. Après cette étape, tous les fichiers



contenant toutes les variables nécessaires au fonctionnement du modèle SWAT sont généralisés.

Enfin, la dernière étape que permettent les interfaces SIG est la calibration des paramètres du modèle. Des détails supplémentaires sur les différentes étapes évoquées peuvent être trouvés dans les manuels d'utilisation des logiciels ArcSWAT (Olivera et al., 2006) et QSWAT (Dile et al., 2015).

### 2.3.2. Entrées utilisées sur les trois bassins versants

Afin de créer les projets sur SWAT dans les bassins versants de l'Amazone, de la Garonne et de l'Ienisseï, différents produits de MNT, d'occupations du sol et de sols ont été utilisés. Les jeux de données utilisés sont détaillés dans la Table 4.

**Table 4 : Définition des différents jeux de données utilisés comme variables d'entrée dans le modèle SWAT sur les trois bassins versants sélectionnés.**

Bassin	Type de données	Source	Résolution spatiale
Amazone	MNT	Digital Elevation Data ( <a href="http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html">http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html</a> )	~ 500 m
	Sols	Harmonized world soil database ( <a href="https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html">https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html</a> )	~1 km
	Occupation du sol	Global Land Cover 2000 database ( <a href="http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php">http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php</a> )	~1 km
	Variables météorologiques	Précipitations : TRMM ( <a href="https://trmm.gsfc.nasa.gov/">https://trmm.gsfc.nasa.gov/</a> ) Autres variables : CFSR ( <a href="http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html">http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html</a> ) & ( <a href="http://globalweather.tamu.edu/">http://globalweather.tamu.edu/</a> )	
Garonne	MNT	Global Digital Elevation Model V2 ( <a href="https://asterweb.jpl.nasa.gov/gdem.asp">https://asterweb.jpl.nasa.gov/gdem.asp</a> )	~ 90 m
	Sols	Harmonized world soil database ( <a href="https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html">https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html</a> )	
	Occupation du sol	Corine Land Cover 2012 ( <a href="https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover">https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover</a> )	100 m
	Variables météorologiques	SAFRAN – Météo France ( <a href="https://donneespubliques.meteofrance.fr/">https://donneespubliques.meteofrance.fr/</a> )	~12km
	Pollutions diffuses	UWWTP – EUDB ( <a href="https://ec.europa.eu/">https://ec.europa.eu/</a> )	
	Itinéraires techniques	AGRESTE ( <a href="http://agreste.agriculture.gouv.fr/">http://agreste.agriculture.gouv.fr/</a> )	
	Irrigation	CACG ( <a href="https://www.cacg.fr/fr/">https://www.cacg.fr/fr/</a> )	
	Gestion des barrages	EDF (REGARD-RTRA/STAE)	
Ienisseï	MNT	Digital Elevation Data ( <a href="http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html">http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html</a> )	~ 500 m
	Sols	Harmonized world soil database ( <a href="https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html">https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html</a> )	~1 km
	Occupation du sol	Global Land Cover 2000 database ( <a href="http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php">http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php</a> )	~1 km
	Variables météorologiques	Précipitation : Observations - Global center for meteorological data, VNIIGMI-MCD, Region of Moscou ( <a href="http://aisori.meteo.ru/ClimateR">http://aisori.meteo.ru/ClimateR</a> ) Autres variables : CFSR ( <a href="http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html">http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html</a> ) & ( <a href="http://globalweather.tamu.edu/">http://globalweather.tamu.edu/</a> )	

### 2.3.3. Calibration et validation du modèle

Dans les premières étapes de l'utilisation du modèle SWAT, la calibration est faite de manière manuelle sur la base des connaissances de la zone étudiée afin de trouver les paramètres les plus sensibles et leurs gammes renvoyant les meilleurs résultats. Une fois ces intervalles définis, une calibration automatique est faite pour trouver le meilleur jeu de paramètres. Cette calibration automatique se fait à l'aide du logiciel SWAT Calibration and Uncertainty Procedures (SWAT-CUP ; Abbaspour, 2011). Ce programme utilise divers algorithmes pour trouver la meilleure calibration possible. Dans ce travail, l'algorithme choisi est la routine d'analyse Sequential Uncertainty Fitting (SUFI-2 ; Abbaspour et al., 2004) pour trois itérations de 500 simulations. Ce programme permet également de faire une analyse d'incertitude et une analyse de sensibilité des différents paramètres. Chaque simulation choisit une valeur des différents paramètres dans les intervalles définis auparavant et la fonction objective, l'indice de Nash-Sutcliffe (Nash and Sutcliffe, 1970) dans ce travail, est calculé avec ce jeu de paramètres.

Pour valider la qualité de la modélisation, divers indices sont utilisés dans les études hydrologiques.

- L'indice de Nash-Sutcliffe (NSE) est un indice normalisé, utilisé généralement pour les modélisations hydrologiques. Il détermine l'amplitude de la variance résiduelle (appelée « bruit ») comparée à la variance des données observées, appelée « information » Nash and Sutcliffe, 1970 ; Moriasi et al., 2007). Il est calculé comme suit :

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (obs_i - sim_i)^2}{\sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{obs})^2} \quad (76)$$

où *obs* et *sim* représente les données observées et simulées alors que  $\overline{obs}$  correspond à la moyenne des données observées.

Cet indice varie entre  $-\infty$  et 1. Si  $NSE = 1$ , alors il y a une correspondance parfaite entre les simulations et les observations. Si  $NSE = 0$ , cela indique que les simulations sont aussi précises que le modèle « moyenne » correspondant à prendre la moyenne des données observées comme simulations. Si  $NSE < 0$ , la moyenne des observations est un meilleur prédicateur que les simulations.  $NSE$  est généralement utilisé de par sa facilité d'interprétation. De fait, plus  $NSE$  se rapproche de 1, plus le modèle est fiable. Pour les modélisations au pas de temps journaliers comme dans ce travail,  $NSE$  est considéré satisfaisant lorsqu'il dépasse 0,5 (Moriasi et al., 2007).

- Le  $R^2$  décrit le degré de colinéarité entre simulations et observations (Moriasi et al., 2007).  $R^2$  représente la proportion de la variance des données observées expliquée par le modèle et varie entre 0 et 1. Plus la valeur est élevée, plus l'erreur de la variance est faible. Des valeurs au-dessus de 0,5 sont généralement considérées comme acceptables. La formule du  $R^2$  est comme suit :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{obs}) (sim_i - \overline{sim})}{(\sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{obs})^2)^{0.5} (\sum_{i=1}^n (sim_i - \overline{sim})^2)^{0.5}} \quad (77)$$

avec  $obs$  et  $sim$  représentant les données observées et simulées et  $\overline{obs}$  et  $\overline{sim}$  correspondant à la moyenne des données observées et simulées.

- Le pourcentage de biais (PBIAS) mesure la tendance moyenne du modèle à être supérieure ou inférieure aux données observées (Moriasi et al., 2007). Il exprime le pourcentage de déviation entre simulations et observations. La valeur optimale est de 0. Le PBIAS peut être positif comme négatif ce qui indique respectivement une sous-estimation et une surestimation du modèle (Moriasi et al., 2007). Le PBIAS se calcule comme suit :

$$PBIAS = \frac{\sum_{i=1}^n (obs_i - sim_i) \times 100}{\sum_{i=1}^n (obs_i)} \quad (78)$$

avec  $obs$  et  $sim$  représentant les données observées et simulées.

- Enfin, le ratio écart-type - erreur des moindres carrés (RSR) correspond au rapport entre l'erreur des moindres carrés (RMSE) et l'écart-type des observations (Moriassi et al., 2007). Le RSR varie entre sa valeur optimale de 0 et  $+\infty$  et se calcule comme suit :

$$RSR = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (obs_i - sim_i)^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{obs})^2}} \quad (79)$$

avec *obs* et *sim* représentant les données observées et simulées et  $\overline{obs}$  et  $\overline{sim}$  correspondant à la moyenne des données observées et simulées.

#### 2.3.4. Utilisation de SWAT pour le cas des fleuves arctiques

Afin d'utiliser SWAT sur les fleuves arctiques, un modèle conceptuel a été établi en se basant sur les dynamiques de la neige et de fonte et regel du pergélisol selon la saison. Ce modèle a été adapté d'une première étude de Hülsmann et al. (2015). De fait, durant l'hiver, la stabilité du manteau neigeux et le gel du sol mènent à des flux hydrologiques faibles. Une augmentation de la température aux alentours du mois de Mai renvoie une forte fonte de la neige donnant de forts flux de surface, ce qui a pour impact de créer une crue intense sur quelques jours. Un flux de subsurface accompagne le flux de surface, dû à une fonte partielle des premières couches du sol. Par suite, pendant la récession, la partie du sol qui est dégelée atteint sa taille maximale appelée couche active, ce qui mène à un équilibre entre flux de surface et flux de subsurface. La dernière période hydrologique est expliquée par un regel du sol et une accumulation de la neige avec la baisse des températures. Durant cette période allant de Septembre à Novembre, seul du flux de subsurface est possible avec l'eau restante dans des zones non-gelées.

### 2.3.5. Définition des modèles utilisés pour simuler le carbone organique, les nitrates et la dénitrification

#### 2.3.5.1. *Modèle simulant le carbone organique et les nitrates*

A partir d'une analyse primaire des jeux de données rassemblés et présentés au début de ce chapitre, nous avons pu voir que les concentrations en carbone organique dissous et en nitrates étaient potentiellement liées au débit journalier associé.

Ainsi, il s'est avéré que le COD augmentait avec le débit jusqu'à un plateau sur la plupart des bassins versants où les données étaient disponibles et représentatives du cycle hydrologique. Dans le but de trouver une équation générique permettant d'expliquer les concentrations en COD dans les différents grands bassins versants de la planète, nous avons utilisé un modèle de saturation adapté de l'équation de Michaelis-Menten (Johnson and Goody, 2011) comme suit :

$$[DOC] = \frac{\alpha \cdot Q}{\beta + Q} \quad (80)$$

Avec Q, le débit spécifique en millimètres. Les deux paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  représentent respectivement une concentration potentielle maximale qui peut être observée à l'exutoire considéré et le débit pour lequel la concentration en COD est égale à la moitié de  $\alpha$ .

Concernant le carbone organique particulaire nous avons souhaité reprendre le modèle de Boithias et al. (2014) qui présentait la possibilité d'être généralisable à d'autres cours d'eau.

Pour rappel, ce modèle est sous la forme :

$$COP\% = \frac{d}{TSS - a} + b \quad (81)$$

avec COP% exprimant le pourcentage de carbone organique particulaire dans les sédiments ; TSS représentant la concentration en sédiments dans le cours d'eau,  $d$  un paramètre lié à la courbure de la courbe qui exprime l'état de transition entre pourcentages forts et faibles de COP dans les sédiments et qui pourrait être expliqué par un apport de carbone organique par les horizons superficiels des sols chargés en carbone organique. et  $a$

et  $b$  deux paramètres liés respectivement aux pourcentages en COP dans la production autochtone du cours d'eau, à savoir les phytoplanctons principalement, et aux pourcentages en COP dans les couches de sol les plus profondes retrouvés dans le cours d'eau lors des fortes érosions. Cependant, cette équation n'a été testée que dans un seul bassin versant agricole (Boithias et al., 2014) avec un paramètre  $d$  fixé à 9,40 et son exportation à d'autres bassins versants ne peut se faire qu'en testant la variabilité de ce paramètre.

Pour les nitrates, la mise en exergue d'un modèle simple permettant de simuler les nitrates dans le cours d'eau pourra permettre de prendre en compte de manière simplifiée tous les processus amenant à la concentration finale en nitrate à l'exutoire d'un bassin versant et ainsi, avec des paramètres simples, de pouvoir remonter à l'influence des zones humides alluviales sur la dynamique des nitrates. A l'inverse du COD, les nitrates démontrent une diminution de la concentration en nitrates face à une augmentation du débit jusqu'à une asymptote sur la majorité des bassins versants. Ainsi, nous avons choisi de prendre le modèle suivant :

$$[NO_3] = \frac{a}{Q} + b \quad (82)$$

avec  $[NO_3]$  la concentration en nitrates dans le cours d'eau en  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $Q$  le débit spécifique en  $\text{mm.jour}^{-1}$  et  $a$  et  $b$  deux paramètres liés à la courbure de la courbe et la concentration en nitrates pour des débits très élevés.

Sur la plupart des bassins versants le paramètre du numérateur était proche de 0 et été expliqué par le débit dû à l'écoulement souterrain. Dans le but de simplifier l'équation, ce paramètre a été retiré afin de ne compter que deux paramètres dans le modèle.

Une fois les modèles définis, ces dernières ont été testés à l'aide du logiciel R. Par des approches de régressions non linéaires et la méthode des moindres carrés, les meilleurs jeux de paramètres ont été sortis sur chaque bassin versant. Cette méthode se fait à l'aide de la fonction *nls* du package *stats*. Cette fonction détermine des estimations des moindres carrés non linéaires pondérés des paramètres et donne le meilleur jeu de paramètres pour

ajuster le modèle. Pour conserver les meilleurs ajustements, il a été décidé de faire uniquement les tests statistiques sur les stations de prélèvement avec au minimum 8 observations afin d'avoir une représentation de plusieurs phases du régime hydrologique.

Afin de lier ces paramètres à des variables environnementales ayant un lien potentiel avec les concentrations en COD ou en  $\text{NO}_3^-$ , divers jeux de données à l'échelle mondiale ont été utilisés pour trouver des valeurs moyennes par bassin versant et ainsi étudier leurs liens avec les paramètres dans des tests de Tukey pour les variables quantitatives comme les groupes de climats et des Analyses de Composantes Principales (ACP) suivies de régressions linéaires. Ces variables environnementales sont présentées dans la Table 5.

**Table 5 : Détails sur les variables environnementales utilisées dans les Analyses de Composantes Principales.**

Type de données	Source	Résolution spatiale
Groupe de climats de Köppen-Geiger	World Maps of Köppen-Geiger climate classification ( <a href="http://koeppen-geiger.vu-wien.ac.at/">http://koeppen-geiger.vu-wien.ac.at/</a> )	
Pourcentage de sable	Harmonized world soil database ( <a href="https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html">https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html</a> )	~1 km
Contenu en carbone organique dans les sols		
Contenu en nitrates dans les sols		
Pourcentage de forêts et de conifères	Global Land Cover 2000 database ( <a href="http://forobs.irc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php">http://forobs.irc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php</a> )	~1 km
Biomasse au sol	Global 1-degree Maps of Forest Area, Carbon Stocks, and Biomass ( <a href="https://daac.ornl.gov/VEGETATION/guides/Global_Biomass_1950-2010.html">https://daac.ornl.gov/VEGETATION/guides/Global_Biomass_1950-2010.html</a> )	~ 100 km
Couverture en zones humides	Global Lakes and Wetlands Database ( <a href="https://www.worldwildlife.org/pages/global-lakes-and-wetlands-database">https://www.worldwildlife.org/pages/global-lakes-and-wetlands-database</a> )	~ 1 km
Pentes et altitudes moyennes	Digital Elevation Data ( <a href="http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html">http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html</a> )	~ 500 m
Précipitations moyennes annuelles	WorldClim Version2 – Global Climate Data ( <a href="http://worldclim.org/version2">http://worldclim.org/version2</a> )	~1 km
Températures moyennes annuelles	Global Land Cover 2000 database ( <a href="http://forobs.irc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php">http://forobs.irc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php</a> )	~1 km
Fertilisants azotés	Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance ( <a href="https://www.earth-syst-sci-data.net/9/181/2017/essd-9-181-2017-assets.html">https://www.earth-syst-sci-data.net/9/181/2017/essd-9-181-2017-assets.html</a> )	~ 50 km

### 2.3.5.1. *Modèle simulant la dénitrification*

Dans cette étude, le modèle de Peyrard et al. (2011) et Sun et al. (2018) présenté ci-après a été adapté pour nos cas d'étude. La première approche proposée est sous la forme :

$$R_{NO_3,i} = -0.8 \left( \rho \cdot \frac{1 - \varphi}{\varphi} \cdot k_{COP} [COP_i] \cdot \frac{10^6}{M_c} + k_{COD} [COD_i] \right) \cdot \frac{[NO_{3,i}]}{K_{NO_3} + [NO_{3,i}]} \quad (83)$$

avec  $R_{NO_3,i}$  le taux de dénitrification au jour  $i$  ( $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ ),  $\rho$  la masse volumique des sols des zones humides alluviales ( $\text{kg.dm}^{-3}$ ),  $\varphi$  la porosité du sol,  $k_{COP}$  et  $k_{COD}$  les constantes de minéralisation du COP et du COD ( $\text{jour}^{-1}$ ),  $[COP_i]$  est le contenu en carbone organique dans les sols au jour  $i$  (%),  $M_c$  est la masse molaire du carbone ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $[COD_i]$  est la concentration en COD dans le cours d'eau au jour  $i$  ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ),  $[NO_{3,i}]$  est la concentration en nitrates dans les aquifères au jour  $i$  ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) et  $K_{NO_3}$  est la constante de saturation menant à la limitation de la consommation des nitrates.

Afin de faire varier ce taux de dénitrification avec le remplissage des nappes, le rapport entre le débit et le débit à plein bord a été intégré à la formule. Ce rapport varie entre 0 et 1 en étant tamponné à 1 quand le cours d'eau déborde. De fait, Sun (2015) a démontré le lien linéaire entre le taux de dénitrification et la hauteur des nappes. Nous avançons ici que cette hauteur de nappe est liée à ce rapport. De fait, quand le débit est à plein bord, nous considérons que l'aquifère est saturé et que la dénitrification est optimale. Nous avons pu voir que SWAT estime mal les débits à plein bord. Pour estimer ce rapport dans les trois bassins versants, nous avons alors appliqués un facteur correctif sur les trois bassins en se plaçant à des stations où le débit à plein bord est connu à savoir les stations A1, G3 et Y1 présentées dans la section 2.2.4.

De plus, nous souhaitons comparer des systèmes contrastés et il semble primordial d'intégrer un facteur de température dans la formule. Pour se faire, nous avons ajouté au modèle un facteur de température prenant en compte la variation de la température journalière dans le bassin versant autour de la valeur optimale pour la dénitrification.



La formule devient alors :

$$R_{NO_3,i} = -0.8 \left( \rho \cdot \frac{1 - \varphi}{\varphi} \cdot k_{COP}[COP_i] \cdot \frac{10^6}{M_c} + k_{COD}[COD_i] \right) \cdot \frac{[NO_{3,i}]}{K_{NO_3} + [NO_{3,i}]} \cdot \frac{Q_i}{Q_{bnk}} \cdot e^{\frac{-(T_i - T_{opt})^2}{100}} \quad (84)$$

avec  $Q_i$  le débit au jour  $i$  ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ),  $Q_{bnk}$  le débit à plein bord ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ),  $T_i$  la température moyenne dans le sous-bassin versant au jour  $i$  ( $^{\circ}C$ ) et  $T_{opt}$  la température optimale pour la dénitrification fixée à  $27^{\circ}C$  (Saad and Conrad, 1993 ; Canion et al., 2014 ; Brin et al., 2017).

### 2.3.6. Délimitation des zones humides alluviales

Dans le but d'étudier la dénitrification dans les zones humides alluviales, nous avons utilisé des outils pouvant mettre en exergue ces dernières. A l'aide de Systèmes d'Informations Géographiques (SIG), quatre méthodes ont été mises en évidence pour délimiter les plaines alluviales des cours d'eau (Rathjens et al., 2015). Ces quatre méthodes sont les suivantes : délimitation par humidité topographique (TWI), délimitation par gradient de pente (SP), délimitation par définition uniforme des plaines alluviales (UFS) et délimitation par définition variable des plaines alluviales (VFS). Les méthodes SP et VFS ont renvoyé les meilleurs résultats sur les trois bassins versants américains étudiés dans Rathjens et al. (2015).

La méthode SP a été intégrée dans le logiciel QSWAT+ ainsi que deux autres méthodes simplifiées délimitant les zones humides alluviales selon l'ordre du cours d'eau (Dile et al., 2019). Ces méthodes ont été testées sur le bassin versant de la Garonne et comparées à des zones humides alluviales connues. La méthode SP donne les meilleurs résultats qui correspondent à l'extension des Fluvisols (Figure 30). La méthode SP qui consiste à délimiter la plaine alluviale par gradient de pente a été retenue pour délimiter les plaines alluviales pour les trois cas d'étude de ce travail.



## Chapitre 3 : Un modèle générique de prédiction des concentrations en nitrates dans les cours d'eau

---

Ce chapitre cherche à démontrer l'existence d'un modèle de prédiction des flux de nitrate dans les cours d'eau transposable aux bassins versants du globe à partir des modèles calibrés des bassins versants de l'Amazonie, de la Garonne et de l'Eniseï dans le but de pouvoir estimer les interactions entre carbone organique et nitrate dans la dénitrification sans utiliser les outils complexes de modélisation.



### 3.1. Contexte et objectifs

Le lessivage des nitrates depuis les terres vers les fleuves est une importante source de nutriment pour les écosystèmes aquatiques mais peu devenir une véritable menace si ces exports deviennent fortement concentrés. L'intensification de l'agriculture dans les zones ripariennes a amené à une forte pollution par les nitrates dans les aquifères et dans les eaux de surface. Cette pollution est devenue une réelle préoccupation ces dernières décennies et reste toujours une problématique dans de nombreux bassins versants.

Les processus intervenant dans le cycle de l'azote ont été longuement étudiés à différentes échelles (Wollast, 1993) dont certaines ont été faites à l'échelle des bassins versants (Gruber and Galloway, 2008). Cependant, ces processus sont généralement difficiles à observer, à mesurer et à quantifier. Les recherches se sont donc concentrées sur les concentrations observées et résultantes dans les cours d'eau afin d'approcher ces processus.

De fait, la dynamique des nitrates a été amplement étudiée comme élément principal du cycle de l'azote. Les nitrates viennent principalement de fertilisants et rejoignent le cours d'eau par lessivage. Une fois dans le cours d'eau, leur menace sur les écosystèmes aquatiques est non négligeable de par leur implication dans l'eutrophisation. Le contenu en nitrate dans les eaux de surface est dépendant des propriétés de chaque bassin versant comme les caractéristiques de sol, de pente, des différentes pressions anthropiques mais aussi de l'occupation des sols avec le pourcentage de zones humides dans le bassin et notamment la répartition des zones humides alluviales qui jouent un rôle primordial dans la rétention des nitrates (Hill, 1996) et les études du chapitre 5.

Afin de mieux comprendre la dynamique des nitrates, des modèles ont été créés pour être utilisés à des échelles de temps et d'espace différentes (Billen et al., 2011). Certains modèles comme N\_EXRET (Lepistö et al., 2001,2006), Global-NEWS (Mayorga et al., 2010), Green (Bouraoui et al., 2009), Moneris (Behrendt, 2002), Polflow (De Wit, 2001), RivR-N (Seitzinger et al., 2002), Sparrow (Alexander et al., 2000,2001) ou les calculs avec le

modèle LOADEST (Boithias et al., 2014 ; Cerro et al., 2014 ; Cakir et al., *under review*) utilisent des régressions simples ou des bilans de masse pour estimer les flux moyens annuels exportés alors que des modèles mécanistiques permettent une meilleure discrétisation temporelle et spatiale. Ces modèles incluant les modèles SWAT (Arnold et al., 1998,1999), INCA (Whitehead et al., 1998), TRK/HBV-NP (Arheimer, 1998) ou ORCHIDEE-CN (Zaehle and Friend, 2009), détaillent les processus du cycle de l'azote, ce qui permet un suivi des différentes transformations de l'azote dans les sols, les cours d'eau ou les océans et donnent la possibilité à l'utilisateur de se concentrer sur les nitrates. Comme la dynamique des nitrates est très variable dans le temps et l'espace (Oeurng et al., 2010) et est reliée au cycle hydrologique, les modèles mécanistiques permettant une étude au pas de temps journalier représentent un avantage certain pour déterminer les hot spots et les hot moments à l'échelle d'un bassin versant (Boithias et al., 2011). Cependant, ces modèles nécessitent généralement de nombreuses variables d'entrée et sont longs à calibrer. Proposer un modèle générique utilisant des paramètres faciles à obtenir pourrait faciliter l'étude des flux de nitrate à large échelle.

La prédiction des exports de nitrates des cours d'eau vers les océans est un important objectif pour mieux comprendre la dynamique des nitrates sous les différents scénarios de changement climatique et de changements des occupations de sol afin d'anticiper les impacts à l'échelle des bassins versants. Dans cette étude, nous avons exploré des relations simples entre les concentrations en nitrates dans les cours d'eau et des variables environnementales simples sur trois bassins versants ciblés : l'Amazone pour les bassins tropicaux, l'Ienisseï en Sibérie pour les zones froides et la Garonne pour les zones tempérées.

Les objectifs dans ce chapitre sont les suivants : i) proposer une relation simple permettant de prédire les concentrations en nitrates à l'aide de variables environnementales simples à obtenir, ii) d'identifier les hot spots et les hot moments des exports de nitrates dans des bassins complexes, iii) de quantifier au pas de temps journalier les exports de nitrates des

fleuves vers les océans en y intégrant les sources de pollution et les zones humides alluviales régulant les exports.

### 3.2. Principaux résultats et discussions

Les résultats de ce chapitre montrent qu'un potentiel modèle générique est capable de représenter les concentrations en nitrates dans différentes stations drainant des sous-bassins aux caractéristiques contrastées dépendant de la quantité de nitrate lessivé ou la contribution de l'écoulement de subsurface au débit. Cette approche intègre tous les processus ayant lieu avant l'exutoire du bassin y compris la dénitrification. Ce modèle semble être une bonne approche pour estimer les flux de nitrate exportés au pas de temps journaliers par les bassins versants de manière simplifiée. Cependant, afin d'être plus précis et de prédire les flux exportés les plus élevés surtout dans les bassins versants présentant des pressions anthropiques importantes, les modèles mécanistiques incluant un détail des processus du cycle de l'azote semblent donner de meilleurs résultats et devront être préférés.

Ce modèle a retourné des résultats intéressants sur les trois bassins sélectionnés ainsi que sur d'autres cas d'étude. Afin de valider ce modèle à l'échelle globale, de plus amples études sont à faire dans des bassins de différentes tailles présentant des caractéristiques pédoclimatiques contrastées. De fait, les liens entre les deux paramètres du modèle et les variables environnementales ont besoin d'être validés sur d'autres cas d'étude. Notre étude préliminaire intègre une variabilité entre les bassins et les sous-bassins mais le faible nombre de bassins étudiés ne permet pas encore de conclure sur la généralité de ce modèle.

Nous avons mis en évidence des liens entre les deux paramètres et la contribution de l'écoulement de subsurface et les intrants azotés. Ces variables expliquent la dynamique temporelle des nitrates à l'échelle des bassins versants. Les flux sur les trois bassins versants sélectionnés ont été estimés à  $2,3 \text{ TgN.an}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ TgN.an}^{-1}$  and  $0,02 \text{ TgN.an}^{-1}$  respectivement pour l'Amazone, l'Ienisseï et la Garonne.

A l'aide de données sur les intrants apportés à l'échelle de la planète, nous avons été ainsi capables de généraliser les flux exportés à l'échelle des grands bassins versants de la planète. Les flux exportés ont été estimés à 12,7 TgN.an<sup>-1</sup>. Nous avons également pu souligner que les bassins tropicaux et notamment l'Amazonie étaient les plus forts contributeurs au flux global avec 4,7 TgN.an<sup>-1</sup> avec un pic à 0,015 TgN.jour<sup>-1</sup> suivi par les groupes des zones froides et tempérées pour des exports d'environ 4,1 et 3,0 TgN.an<sup>-1</sup> respectivement.

### 3.3. Conclusions

Ce chapitre démontre l'existence potentielle d'un modèle générique pouvant permettre la prédiction des concentrations journalières en nitrate dans les cours d'eau. Les paramètres du modèle ont été reliés à des variables environnementales telles que la quantité de nitrate lessivée ou la contribution de l'écoulement de subsurface au débit. Les concentrations simulées à l'aide de ce modèle semblent représenter les données observées dans les bassins versants considérés. Des recherches plus importantes sont à envisager sur d'autres bassins avec des caractéristiques pédologiques et climatiques différentes afin de conclure sur la validité de ce modèle et d'en délimiter son utilisation. Une séparation des bassins anthropisés et non anthropisés est à envisager pour prendre en compte ce facteur déterminant dans la dynamique des nitrates. Cependant, ce modèle fonctionne à l'exutoire d'un bassin versant et intègre donc tous les processus ayant eu lieu en amont dont le rôle des zones humides alluviales dans l'élimination des nitrates. Ainsi, cette approche est un premier test, présente de nombreuses incertitudes et ne peut pas être utilisée pour étudier la dénitrification dans les zones humides alluviales. Pour se faire, une connaissance plus précise des puits de nitrates et de la répartition des zones humides alluviales dans le bassin versant sont nécessaires ainsi que la dynamique du carbone organique.

Cette section est le résumé du papier « *Towards a generic model to predict daily nitrate concentrations in watersheds* » par C. Fabre, S. Sauvage, R. Cakir, M. Gerino, J. M. Sánchez-Pérez à perfectionner pour une soumission dans le journal *Science*.



## Towards a generic model to predict daily nitrate concentrations in watersheds

C. Fabre<sup>1,\*</sup>, S. Sauvage<sup>1</sup>, R. Cakir<sup>1</sup>, M. Gerino<sup>1</sup>, J. M. Sánchez-Pérez<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> EcoLab, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

Corresponding authors: Clément Fabre ([clement.fabre@ensat.fr](mailto:clement.fabre@ensat.fr))

José Miguel Sánchez-Pérez ([jose.sanchez@univ-tlse3.fr](mailto:jose.sanchez@univ-tlse3.fr))

### **Abstract**

Nitrate leaching from crop lands to rivers is an important source of nutrient for hydrosystems but could become a main threat when highly concentrated. Predicting nitrate exports to rivers and oceans is an important aim to better understand future nitrate dynamics under climate and land use change scenarios and to anticipate the impacts at the watershed scale. In this study, we are trying to explore simple relations between nitrate concentrations in rivers and environmental variables in three contrasted watersheds: the Amazon River representing tropical rivers, the Yenisei River for cold areas and the Garonne River for temperate zones. Our model has produced daily nitrate concentrations at different scales for the three different watersheds and has predicted average exports at the outlet of 2.3 TgN.yr<sup>-1</sup>, 0.5 TgN.yr<sup>-1</sup> and 0.02 TgN.yr<sup>-1</sup> respectively for the Amazon, the Yenisei and the Garonne. By generalizing the model at global scale, the returned global export of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> is around 12.7 TgN.yr<sup>-1</sup>. We have highlighted that tropical zones are the main contributors of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> exports to the oceans with 4.7 TgN.yr<sup>-1</sup> and a peak of export rising to 0.015 TgN.day<sup>-1</sup> followed by cold zones with an

export of 4.1 TgN.yr<sup>-1</sup> and temperate zones with exports of 3.0 TgN.yr<sup>-1</sup>. The cold rivers present the highest daily export in June with 0.017 TgN.day<sup>-1</sup>. At the ocean scale, the Atlantic Ocean is the most fed in nitrate with the Arctic Ocean and the Pacific Ocean. At the continent scale, South America and Asia are the most contributive to the global flux.

### ***Introduction***

Nitrate pollution in groundwater and in surface waters has been a main concern in the past decades and still remains a tough problematic in a lot of watersheds. The main processes of the nitrogen cycles have long been studied in various studies at different scales (Wollast, 1993) with focuses at the watershed scale (Gruber and Galloway, 2008). However, these processes are generally hard to measure and to quantify and researchers have focused on the resulting concentrations in rivers.

Indeed, nitrates have long been studied as one of the results of the nitrogen cycle in watersheds. Nitrates originate mostly from fertilizers and join streams mostly by leaching. Once in the river, their threat on aquatic ecosystem is non negligible as they are involved in eutrophication processes. The nitrate content in surface waters is dependent on various basin properties such as soils characteristics, slopes and anthropogenic pressures but also on the different coverage percent of various landscape units as wetlands and particularly riparian zones which plays an important role in the retention of nitrate (Hill, 1996).

In order to better understand the nitrate dynamics, models were built to be used at different time and space scales (Billen et al., 2011). Some models such as N\_EXRET (Lepistö et al., 2001; 2006), Global-NEWS (Mayorga et al., 2010), Green (Bouraoui et al., 2009), Moneris (Behrendt, 2002), Polflow (De Wit, 2001), RivR-N (Seitzinger et al., 2002), Sparrow (Alexander et al., 2000; 2001) or LOADEST model (Boithias et al., 2014 ; Cerro et al., 2014 ; Cakir et al., *under review*) are using simple regressions and mass balance to estimate an average annual fluxes while mechanistic models allows a better time resolution going to the

daily time step with SWAT (Arnold et al., 1998; 1999) INCA (Whitehead et al., 1998), TRK/HBV-NP (Arheimer and Brandt, 1998) or ORCHIDEE-CN (Zaehle and Friend, 2009). Mechanistic models by detailing the processes of the nitrogen cycle permit a follow of the different nitrogen transformations in lands, streams or oceans which allows the user to focus on nitrate. As nitrate dynamics are really various in time and space (Oeurng et al., 2010) and are related to the hydrological cycle, mechanistic models allowing daily time step represent an advantage to capture hot spots and hot moments at the watershed scale (Boithias et al., 2014b). However, these models generally need a lot of spatialized inputs and are time consuming to calibrate. Proposing a generic model using easy-to-obtain variables and parameters will facilitate the study of nitrate exports at various scales.

In this way, the objectives of this study are i) to validate a simple relationship between  $\text{NO}_3^-$  concentrations at daily time step and physical and environmental variables and parameters easy to obtain, ii) to identify hot spots and hot moments of nitrate exports in complex watersheds and iii) to quantify at daily time step the nitrate exports from rivers to oceans.

## ***Material and methods***

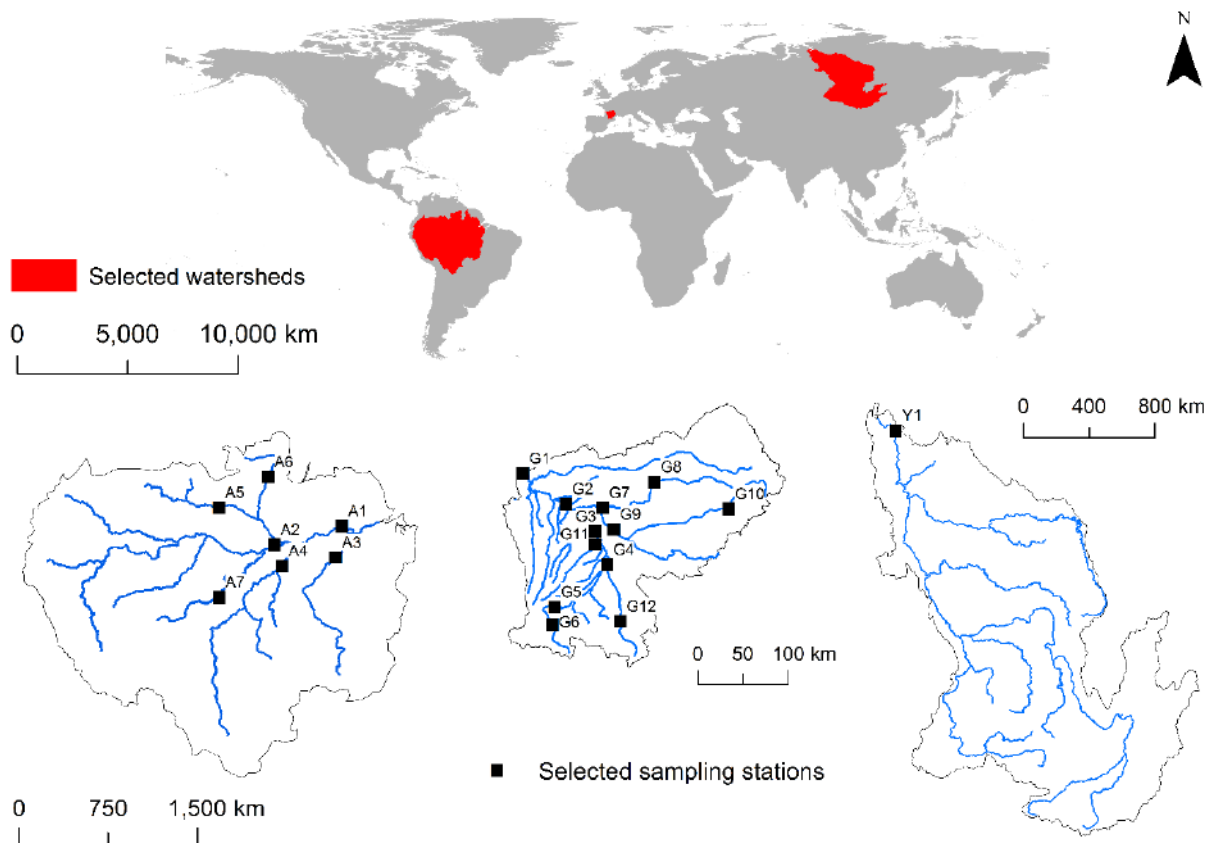
### ***Cases of study and selected outlets***

Three watersheds have been selected in this study to represent three contrasted conditions at global scale: the Amazon River, representative of tropical zones, the Yenisei River, in Siberia, representative of cold watersheds and the Garonne River in France, representing temperate watersheds.

The Amazon River is the largest watershed in the world with about 6,500,000 km<sup>2</sup> and is located in South America. It is presenting the highest discharge at global scale with an average of 200,000 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. The Yenisei River is located in Siberia, Russia and is one of the large rivers flowing in the Arctic Ocean. Its draining area represents 2,500,000 km<sup>2</sup> and its average discharge is around 19,200 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. The Garonne River is one of the main French

watersheds. Its draining area is around 55,000 km<sup>2</sup>. It takes its source in the Pyrenean Mountains and flows into the Atlantic Ocean with an average discharge of 650 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. The Garonne River unlike the other selected rivers presents a lot of anthropogenic activities. The human pressure in the watershed is certain as the basin is dominated by agriculture.

Many data are available on the Garonne river in different places and on a long period which allow accuracy for modeling. For the Amazon, nitrate concentrations are available at the outlet of the main subwatersheds while nitrate data on the Yenisei River were only measured at its outlet (Figure 36).



**Figure 36 : Presentation of the three selected watersheds and the sampling sites for nitrate concentrations.**

### ***Calibration of nitrate concentrations***

The modeling efforts have been performed with the Soil and Water Assessment Tool (SWAT). SWAT is a agro-hydrological model developed to study the transfers of pollutants such as nitrates in rivers. SWAT is calculating at a daily time step hydrology and water quality at the scale of hydrological response units (HRUs), units with homogeneous land use, soil type and slope which are afterwards summed up into subwatersheds. Details on the model can be found in Neitsch et al. (2011).

The modeling efforts have been performed at a daily time step on the following periods: 2000-2017 for the Amazon River, 2003-2016 for the Yenisei River, 2000-2010 for the Garonne River. The modeling effort on the Garonne River has been detailed as much as possible to embrace the anthropogenic disturbances in the whole watershed. In this way, a precise discretization of the land use types in the watershed with detailed crop management techniques but also the integration of pollutant point sources from industries, water treatment plants and cities along the river have been integrated in the modeling. The validations of the modeling have been done with data from various datasets: The Arctic-GRO dataset for the Yenisei, the ORE-HYBAM dataset for the Amazon River and the French Water Agency Adour-Garonne for the Garonne River. For the last two cases, daily discharge and nitrate were available in different parts of the watershed as suggested by our selection of the stations (Figure 36).

### ***The SWAT model***

The modeling efforts have been performed with the Soil and Water Assessment Tool (SWAT). SWAT is a agro-hydrological model developed by USDA Agricultural Research Service (USDA-ARS; Temple, TX, USA) and Texas A&M AgriLife Research (College Station, TX, USA) to study the transfers of eroded materials and pollutants such as nitrates in rivers (Arnold et al., 1998). SWAT is calculating at a daily time step hydrology and water quality at the scale of hydrological response units (HRUs), units with homogeneous land use, soil type and slope which are afterwards summed up into subwatersheds (Flügel, 1995). Details on

the model can be found in Neitsch et al. (2011). It has already shown its capability to simulate discharge and water chemistry including sediment transport and nitrate exports at multiple catchment scales and at different time step (daily to annually) under different climate and soils characteristics (Schuol et al., 2008; Douglas-Martin et al., 2010; Faramarzi et al., 2013; Krysanova et al., 2015 and references therein).

### ***Observed and simulated data of discharge and nitrate***

The validations of the modeling have been done with data from various datasets. Discharge and  $\text{NO}_3^-$  data have been extracted from public databases gathering data of organic carbon and nitrate. The ORE-HYBAM database is collecting hydrological and biogeochemical data from the main tropical rivers including the Amazon River. The available data are distributed on the period 2000-2015 for biogeochemical data. The Yenisei River as well as the other main rivers flowing in the Arctic Ocean is highly observed since 2000 as part of the Arctic Great Rivers Observatory (Arctic-GRO) projects (Holmes et al., 2017; Shiklomanov et al., 2018). Finally, the Garonne River is part of a French network of rivers which have data assembled by the French Water Agency Adour-Garonne. For the Amazon River and the Garonne River, daily discharge, nitrate and DOC concentrations were available in different parts of the watershed as suggested by our selection of the stations (Figure 36). The Garonne River has already returned a good representation of the discharge and the nitrate concentrations at daily time step in different parts of the watershed (Cakir et al., *under review*). To complete these data, we have integrated modeling outputs based on SWAT modeling on the three basins (Cakir et al., *under review*; Fabre et al., 2019) allowing us to have daily discharge and daily concentrations of DOC in rivers as well as daily  $\text{NO}_3^-$  content in aquifers which are essential in our calculation of the denitrification rate detailed below. The different inputs used in the SWAT projects are presented in Table 6.

### ***Model evaluation***

The model calibrations have been evaluated based on different indices: the Nash-Sutcliffe efficiency (NSE) index, the coefficient of determination ( $R^2$ ), the percent of bias (P-BIAS) and

the root mean square error standard deviation ratio (RMSE-SR or RSR) for the hydrology of the Amazon River and the R<sup>2</sup> and the P-BIAS for biogeochemical concentrations as the low number of data did not allow the use of the NSE and the RMSE.

**Table 6: Details on the inputs used in the SWAT models for the three selected watersheds.**

Basin	Data	Source	Spatial resolution
Amazon	DEM	Digital Elevation Data ( <a href="http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html">http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html</a> )	~ 500 m
	Soils	Harmonized world soil database ( <a href="https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html">https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html</a> )	~1 km
	Land use	Global Land Cover 2000 database ( <a href="http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php">http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php</a> )	~1 km
	Meteorologic data	Précipitations : TRMM ( <a href="https://trmm.gsfc.nasa.gov/">https://trmm.gsfc.nasa.gov/</a> ) Autres variables : CFSR ( <a href="http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html">http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html</a> ) & ( <a href="http://globalweather.tamu.edu/">http://globalweather.tamu.edu/</a> )	
Garonne	DEM	Global Digital Elevation Model V2 ( <a href="https://asterweb.jpl.nasa.gov/qdem.asp">https://asterweb.jpl.nasa.gov/qdem.asp</a> )	~ 90 m
	Soils	Harmonized world soil database ( <a href="https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html">https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html</a> )	
	Land use	Corine Land Cover 2012 ( <a href="https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover">https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover</a> )	100 m
	Meteorologic data	SAFRAN – Météo France ( <a href="https://donneespubliques.meteofrance.fr/">https://donneespubliques.meteofrance.fr/</a> )	~12km
	Diffuse pollutions	UWWTP – EUDB ( <a href="https://ec.europa.eu/">https://ec.europa.eu/</a> )	
	Crop management	AGRESTE ( <a href="http://agreste.agriculture.gouv.fr/">http://agreste.agriculture.gouv.fr/</a> )	
	Irrigation	CACG ( <a href="https://www.cacg.fr/fr/">https://www.cacg.fr/fr/</a> )	
	Dam management	EDF (REGARD-RTRA/STAE)	
Yenisei	DEM	Digital Elevation Data ( <a href="http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html">http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html</a> )	~ 500 m
	Soils	Harmonized world soil database ( <a href="https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html">https://daac.ornl.gov/SOILS/guides/HWSD.html</a> )	~1 km
	Land use	Global Land Cover 2000 database ( <a href="http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php">http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php</a> )	~1 km
	Meteorologic data	Précipitation : Observations - Global center for meteorological data, VNIIGMI-MCD, Region of Moscou ( <a href="http://aisori.meteo.ru/ClimateR">http://aisori.meteo.ru/ClimateR</a> ) Autres variables : CFSR ( <a href="http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html">http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html</a> ) & ( <a href="http://globalweather.tamu.edu/">http://globalweather.tamu.edu/</a> )	

R<sup>2</sup> describes the degree of collinearity between simulated and measured data (Moriassi et al., 2007). It ranges from 0 to 1, is considered satisfactory when it is greater than 0.5 and is calculated as followed:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{obs}) (sim_i - \overline{sim})}{(\sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{obs})^2)^{0.5} (\sum_{i=1}^n (sim_i - \overline{sim})^2)^{0.5}}$$

where  $obs_i$  and  $sim_i$  represents observed and simulated data at the time step  $i$  while  $\overline{obs}$  and  $\overline{sim}$  are the observed and simulated data means.

The PBIAS returns the average tendency of the simulated data to be higher or lower than the observations (Moriassi et al., 2007). As it is named it expresses the percent of bias between observations and simulations and so the best value to reach is 0. Thus, PBIAS can be both positive and negative which reveals respectively a model underestimation or overestimation bias (Moriassi et al., 2007).

$$PBIAS = \frac{\sum_{i=1}^n (obs_i - sim_i) \times 100}{\sum_{i=1}^n (obs_i)}$$

where  $obs_i$  and  $sim_i$  represents observed and simulated data at the time step  $i$ .

### **Presentation of the potential generic model**

Generally, the nitrate concentration is decreasing when the discharge is increasing. As nitrate is highly soluble, it is known that nitrate is mostly transported by groundwater and as groundwater contribution to streamflow is decreasing when the discharge increases, the inverse link between nitrate concentrations and discharge could be tested. Based on the calibrated models on the three watersheds presented before, we have firstly highlighted a link between nitrate concentrations ( $[NO_3^-]$ ) and discharge (Q) which is more seeable in watersheds or subwatersheds presenting low anthropogenic pressures. The model is as followed:

$$[NO_3] = \frac{a}{Q} + b$$

With  $[NO_3^-]$  the nitrate concentration in the river in milligrams per liter ( $mg L^{-1}$ ) and Q the specific discharge in millimeters. The parameters  $b$  is expressing a horizontal asymptote. The parameter  $a$  expresses the shape of the curve. This model is calculating a daily nitrate concentration in the river deduced on the daily discharge integrating all of the processes occurring before the selected outlet such as denitrification or fertilization.

The parameters allowing the best fitting between observations and simulated nitrate concentrations have been determined statistically with non-least squares estimations. The



chosen regression returns the lowest weighted least-squares estimates of the parameters of the model and the set of parameters associated.

### ***Environmental variables used in the study***

Different environmental variables which have been judged possibly linked to the parameters of the model have been extracted from global datasets for the three selected watersheds. The selected variables are directly exported from the modeling inputs and outputs and have been selected for their potential reliance to the nitrate concentrations in rivers.

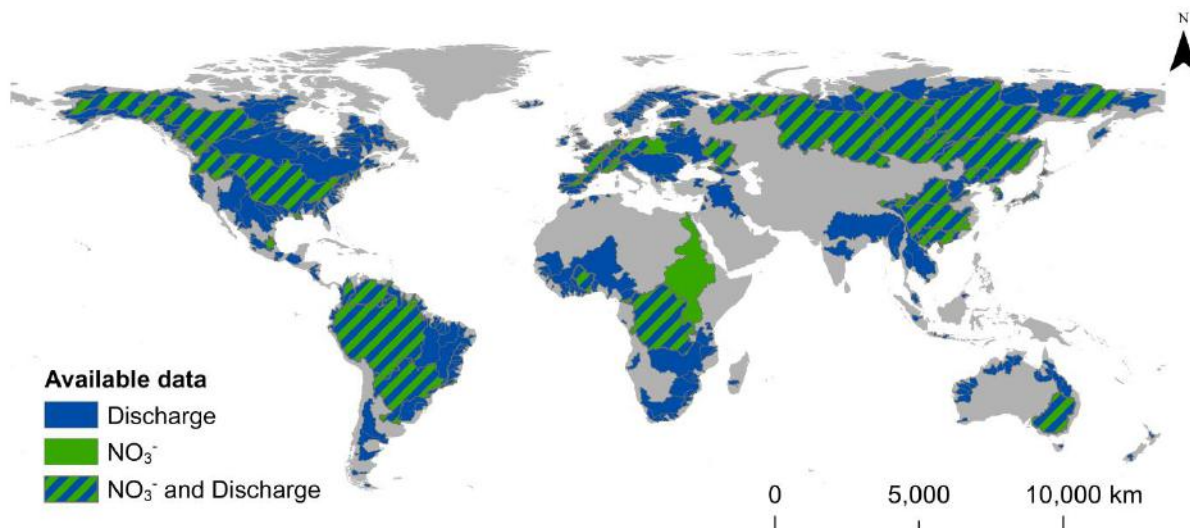
- Average N fertilizers in each subwatershed on the period 1990-2013 have been extracted from the database of Lu and Tian (2017).
- Average nitrate content in soils of each subwatershed have been extracted from the Harmonized World Soil Database (Batjes, 2009) with a resolution of 30 arc second.
- Nitrate leaching has been extracted from the outputs of the different SWAT modeling.
- Average contributions of each flows (surface, lateral and groundwater) to discharge, nitrate fertilizers used in cultures and nitrate leaching have been extracted from SWAT for each subwatershed.

### ***Relations between the model parameters and environmental variables***

The parameters  $b$  is expressing the horizontal asymptote in the representation of the model. It could be linked to the nitrate stored in soils as high flows periods lead to erosion and high leaching processes. Concerning the parameter  $a$  linked to the shape of the curve, it is linked to the transition between low flows periods and high flows periods. In many watersheds this change is explained by a modification of the contribution of surface and lateral flows to discharge and to the leaching of N fertilizers. In this way, the parameter could be linked to the contribution of these flows to discharge, to nitrate leaching or to the percent of anthropogenic pressures in each subwatershed.

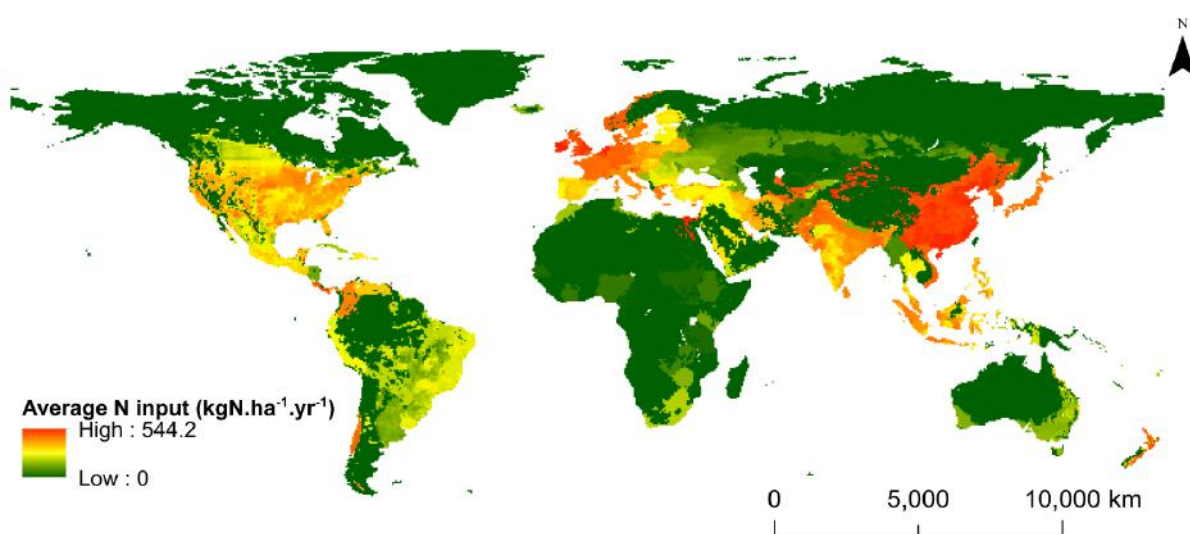
### **Generalization of the model at global scale**

Diverse datasets have been used in this study to generalize the proposed model at larger scale. Figure 37 shows the distribution of basins presenting nitrate concentrations.



**Figure 37 : Distribution of the basins where nitrate and discharge concentrations are available.**

Global N fertilizers have been extracted from the database of Lu and Tian (2017). The average N inputs at global scale on the period 1990-2013 have been used in the study and are presented in Figure 38.

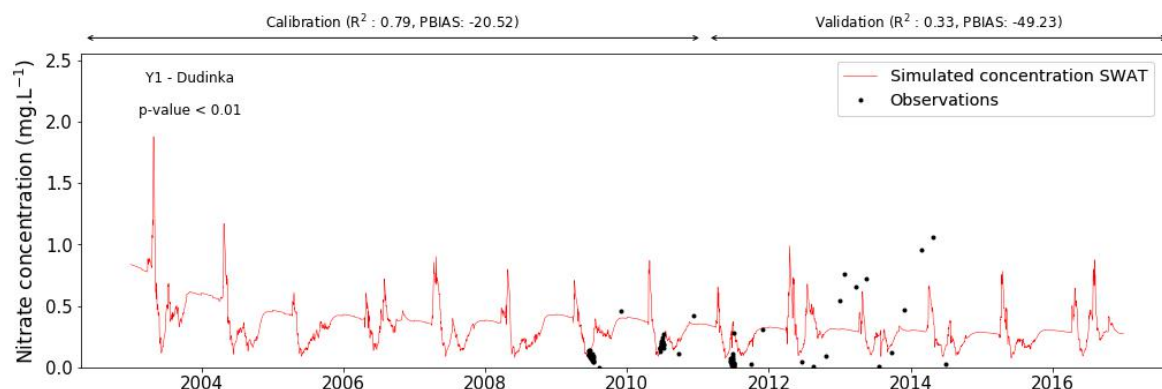


**Figure 38 : Average N inputs of fertilizers on the period 1990-2013 (based on Lu and Tian, 2017).**

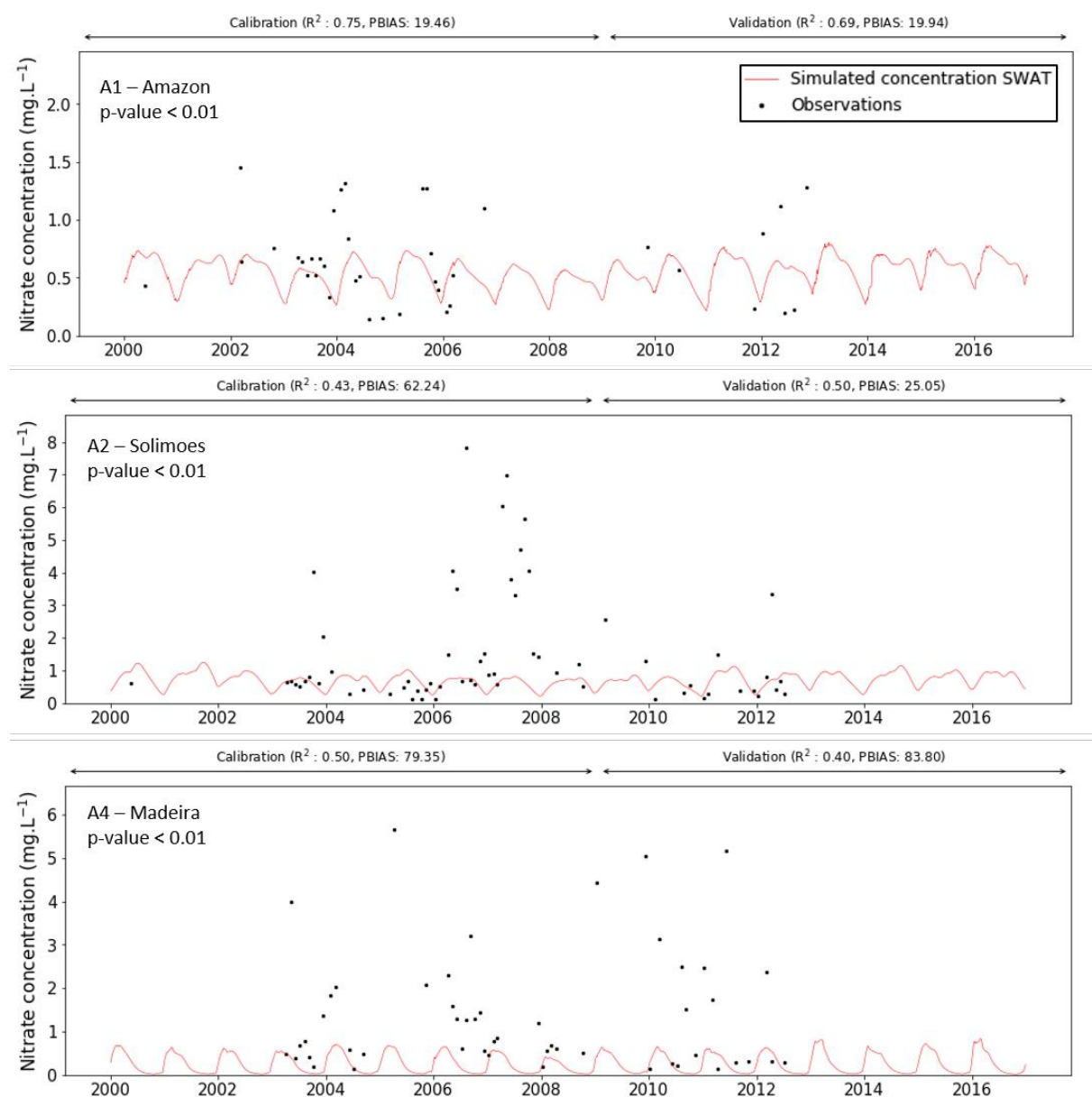
## Results

### **Nitrate dynamics in the Amazon, the Garonne and the Yenisei with SWAT**

The nitrate concentrations model for the Yenisei has been calibrated on the years 2009 and 2010 and has been validated on the period 2011-2014. Compared to the low number of observed data, the results are in the range of observed data with  $R^2$  and PBIAS in the range of acceptable values for nitrate at daily time step (Figure 39; Moriasi et al., 2012). For the Amazon River, the model has been calibrated on the 2000-2009 period and has been validated on the period 2010-2016. In the same way, the returned results at the outlet are in the range of observations (Figure 40). Due to the lack of observed data, some of the returned indices are not as good as required. Concerning the Garonne River, the calibration has been extracted from Cakir et al. (*under review*, Figure 41). For each of the subwatersheds, the relations between observed and simulated data have been validated statistically to confirm the modeling efforts. Thus, the p-values permit to approve the correlations between our modeling and observed data in most of the stations. For those which did not validated the model, the simulated concentrations in the rivers are still in the range of the observations which could be considered as good for our study as we will focus on the nitrate content in the aquifers. The parameters modified to obtain these results are presented in Table 7.



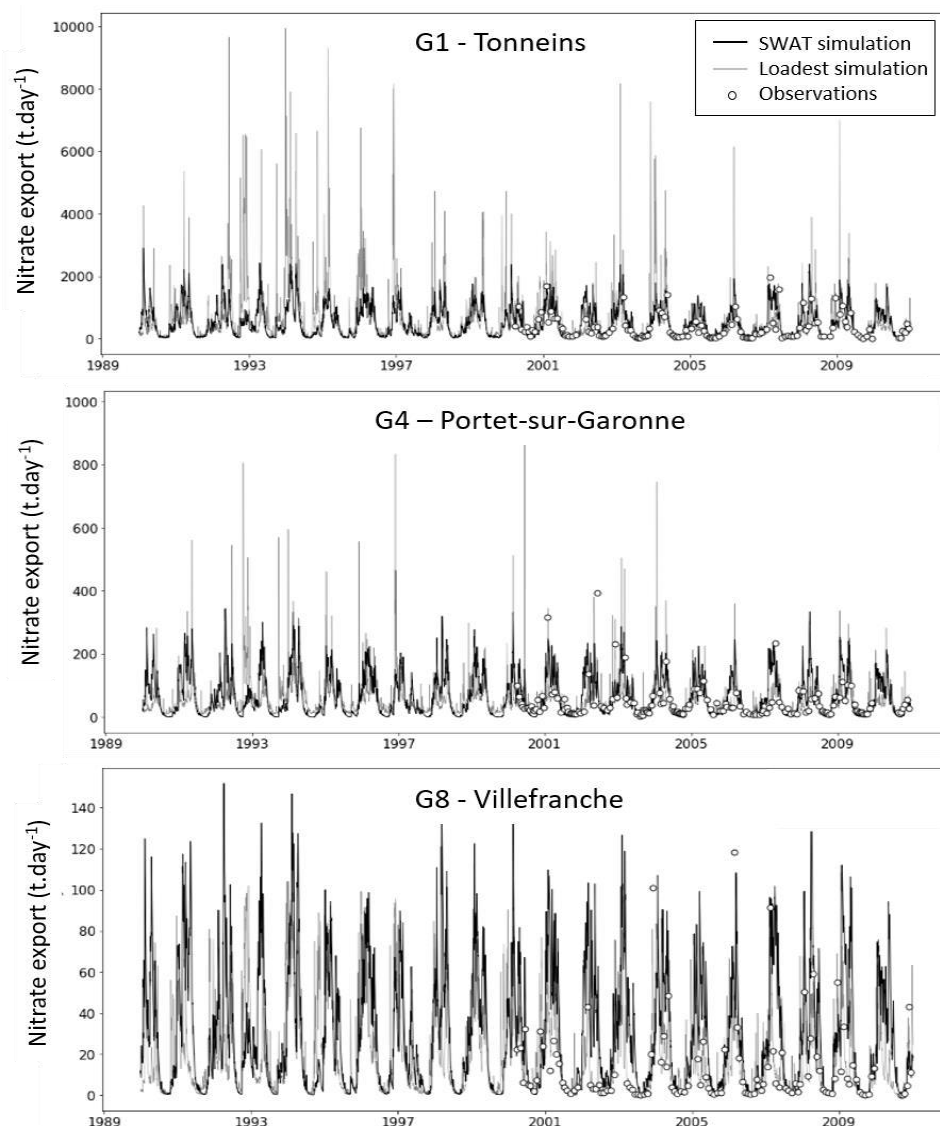
**Figure 39 : Daily nitrate concentrations at the outlet of the Yenisei River on period 2003-2016.**



**Figure 40: Daily nitrate concentrations at the outlet of the Amazon River and its tributaries on the period 2000-2016. A1 corresponds to the station at the outlet of the Amazon River; A2 is located upstream on the main channel and A4 is located on a tributary on the right bank of the main stream.**

**Table 7 : Calibrated values for the Amazon and the Yenisei modeling projects**

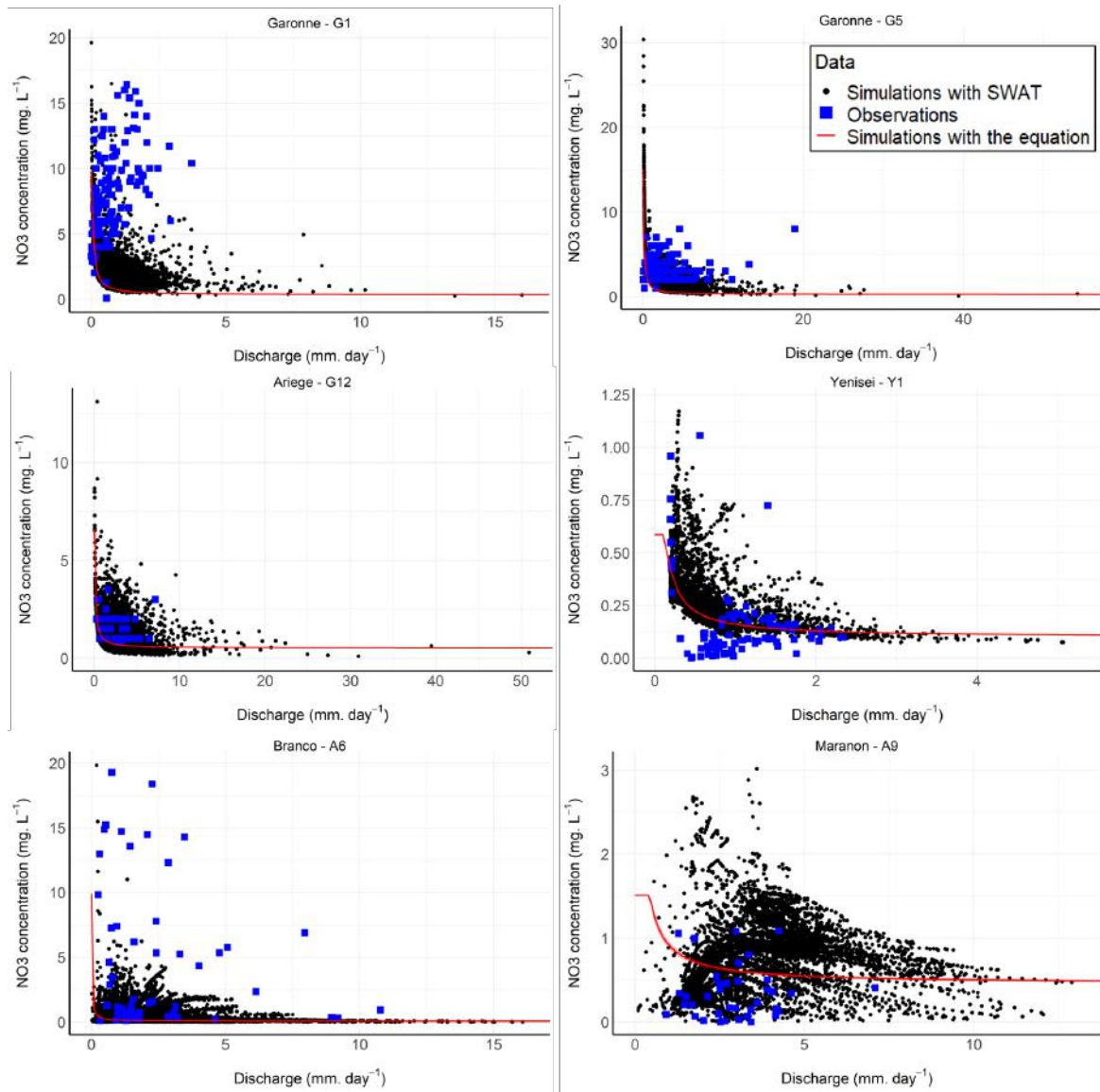
Parameter	Parameter name	Default value	Value for:	
			Amazon	Yenisei
IWQ	In-stream water quality (QUAL2E module)	1	0	0
CMN	Rate factor for humus mineralization of active organic nitrogen	0.0003	0.06	0.06
N_PERCO	Nitrogen percolation coefficient	0.2	3	0
RSDCO	Residue decomposition coefficient	0.05	0.1	0.01
CDN	Denitrification exponential rate coefficient	1.5	0.5	3.0
SDNCO	Denitrification threshold water content	1.1	1.1	0.8



**Figure 41: Daily nitrate fluxes at different places of the Garonne River. Adapted from Cakir et al. (under review).**

### **Spatial validity of the model**

To see the potential existence of a generic model explaining a simple model between nitrate concentrations and discharge, we have used the available observed data in the stations of Figure 36 and have completed these datasets with the outputs of the SWAT modeling calibrated as shown in the previous chapter. The results are presented in Figure 42 and show that our model is representing the spatial variations in the basins especially in upstream parts. Nevertheless, in some parts such as the station A9 or the horizontal asymptote for the station Y1, the model has encountered difficulties to fit.



**Figure 42: Test of the relation between nitrate concentrations and daily discharge in various sampling stations of the three selected watersheds.**

### **Analysis of the parameters of the $NO_3^-$ model**

The  $a$  and  $b$  parameters of the model has been returned as  $0.09 \pm 0.15$  and  $0.52 \pm 0.43$   $mgN.L^{-1}$  for the stations which fitted on the Amazon River,  $0.04$  and  $0.01$   $mgN.L^{-1}$  for the Yenisei River and  $0.09 \pm 0.09$  and  $0.13 \pm 0.13$   $mgN.L^{-1}$  for the Garonne River. With PCA analysis, we have been able to highlight the links between these parameters and environmental variables described above.

It has shown that the parameter  $a$ , explaining the shape of the curve, is linked to the contribution of lateral flow in the respective subwatersheds with a correlation coefficient of Pearson reaching 0.54 and that the parameter  $b$  linked to the horizontal asymptote and is explained by the average nitrate leached out of the subwatersheds coupled with the input of nitrogen fertilizers with respective Pearson's correlation coefficient of 0.51 and 0.33 (Figure 43; Figure 44).

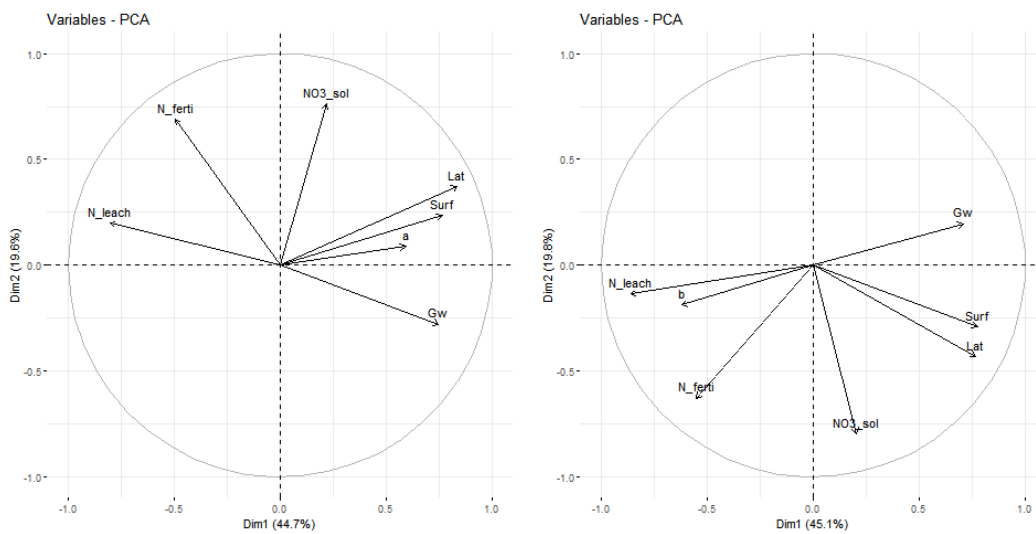


Figure 43 : Representation of the PCA results on the two parameters of the model.

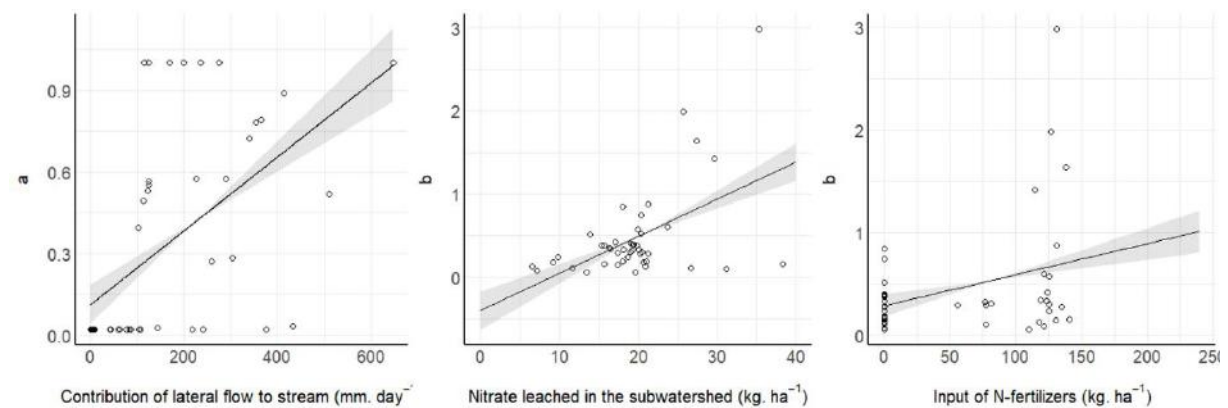


Figure 44: Correlation between the parameters  $a$  and  $b$  and the respective environmental variables: contribution of lateral flow to stream,  $\text{NO}_3^-$  leached out of subwatersheds and input of N-fertilizers.

### Temporal validity of the model

The results representing the temporal variability of the nitrate concentrations observed, simulated with the model SWAT and simulated with our simplified model are shown in Figure 45. They show that the model is able to represent the temporal variations of the nitrate concentrations in most of the selected stations. The model is predicting with accuracy low concentrations but underestimates the high concentrations for some of the stations such as G1. In some cases, such as the station A9, the difficulties to fit the model are highlighted by the temporal variations.

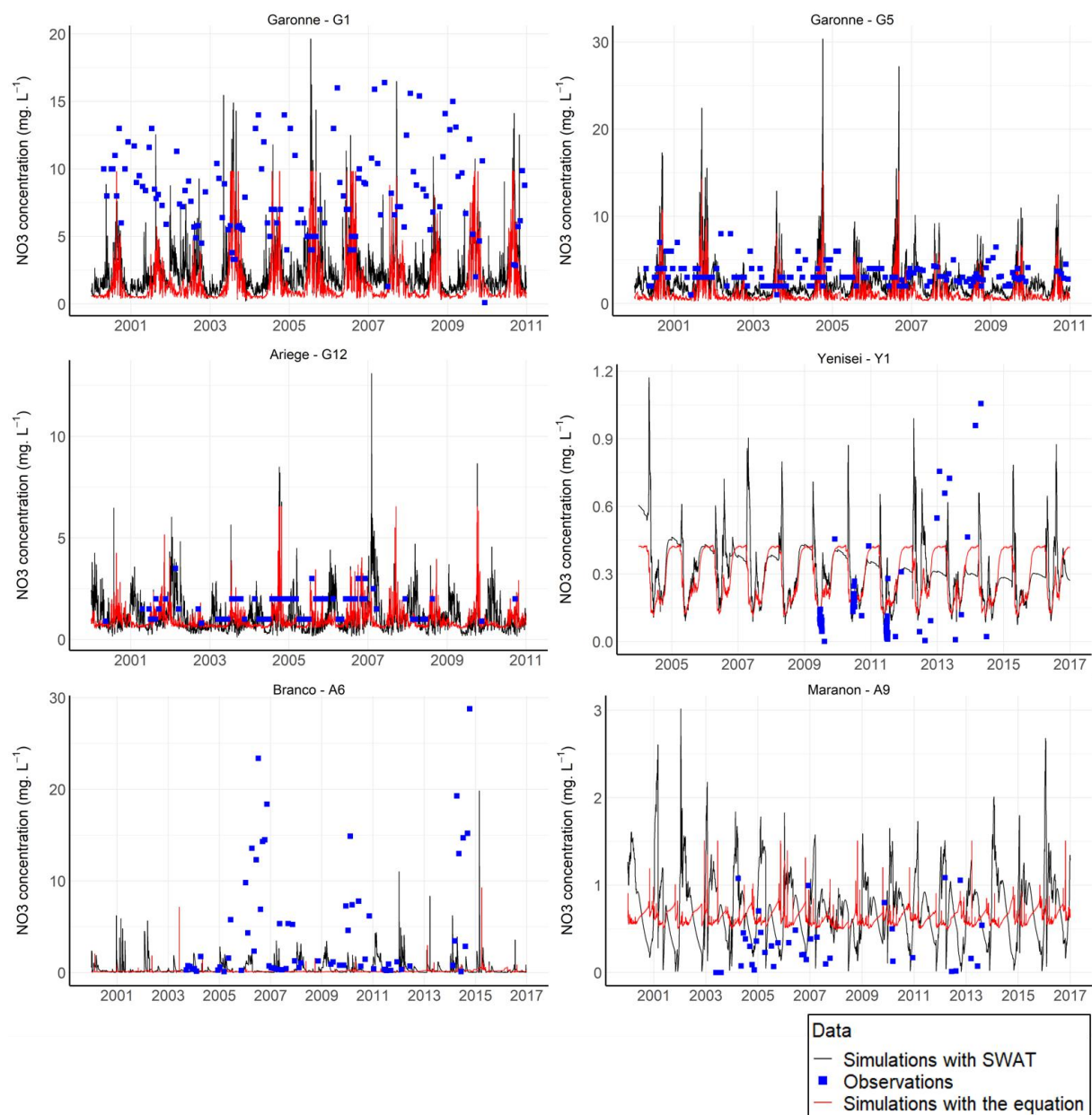


Figure 45: Temporal validity of the model on the selected sampling stations.



### Generalization of the model at global scale

The model has been further tested on basins where the SWAT model has not been applied yet but where  $\text{NO}_3^-$  data are available. The results on other contrasted basins are shown in Figure 46. It demonstrates the possibility of the model to represent adequately the nitrate concentrations in various watersheds based on the proposed model.

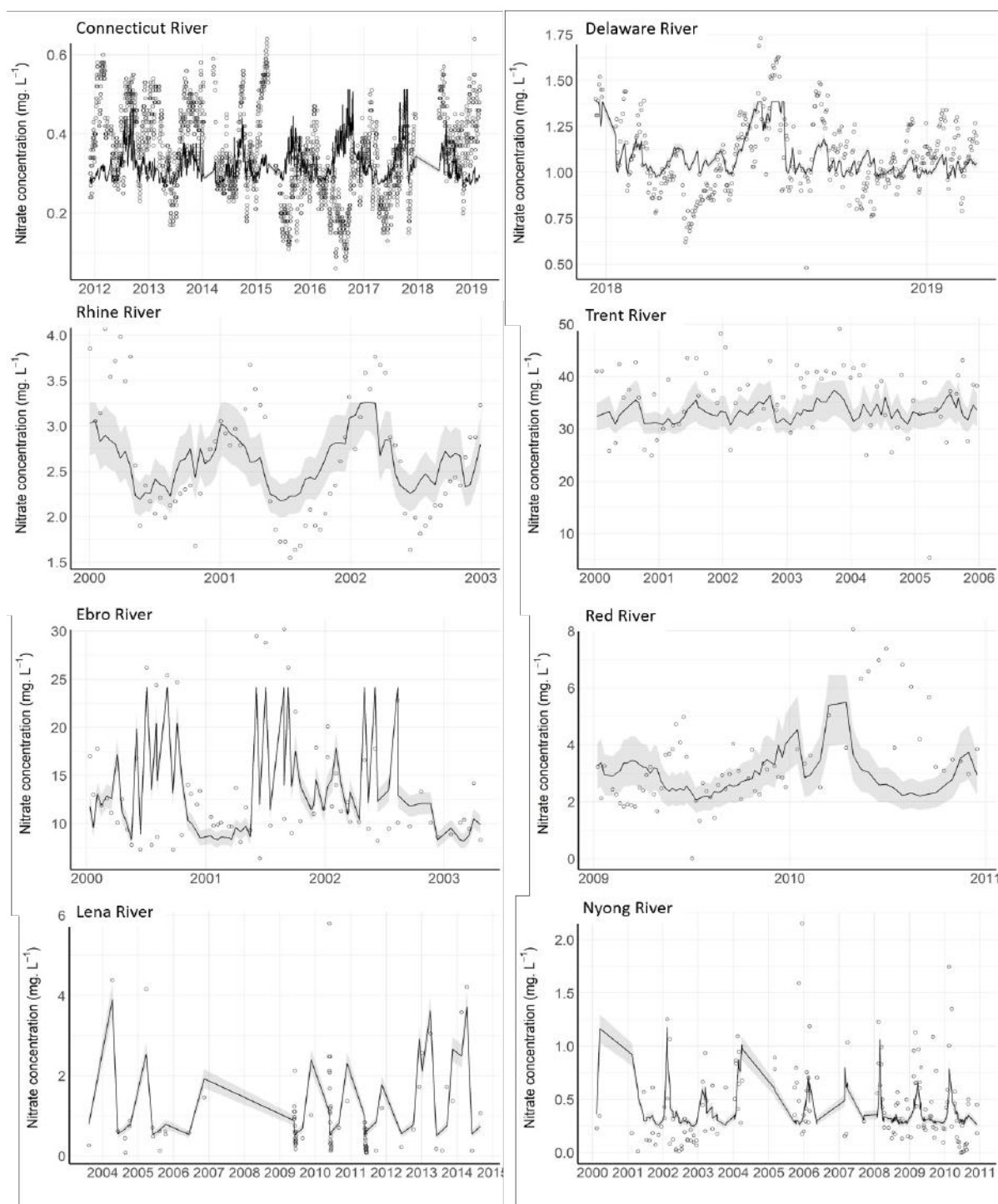
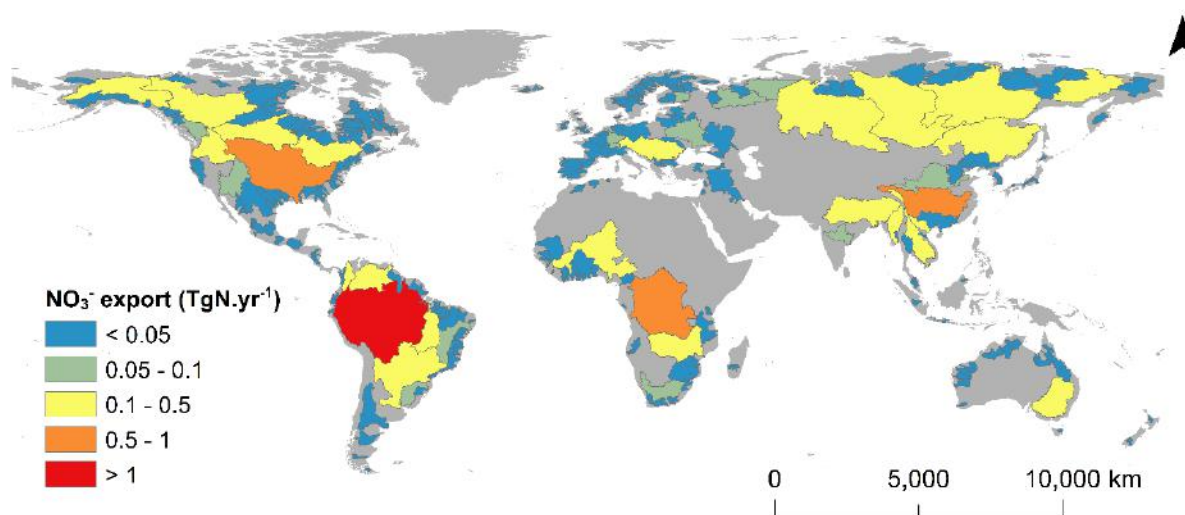


Figure 46: Observed and simulated nitrate concentrations in other various basins based on the generic model.

### **Global exports of nitrate**

The exports for the three studied watersheds are as followed: 2.3 TgN.yr<sup>-1</sup>, 0.5 TgN.yr<sup>-1</sup> and 0.02 TgN.yr<sup>-1</sup> respectively for the Amazon, the Yenisei and the Garonne.

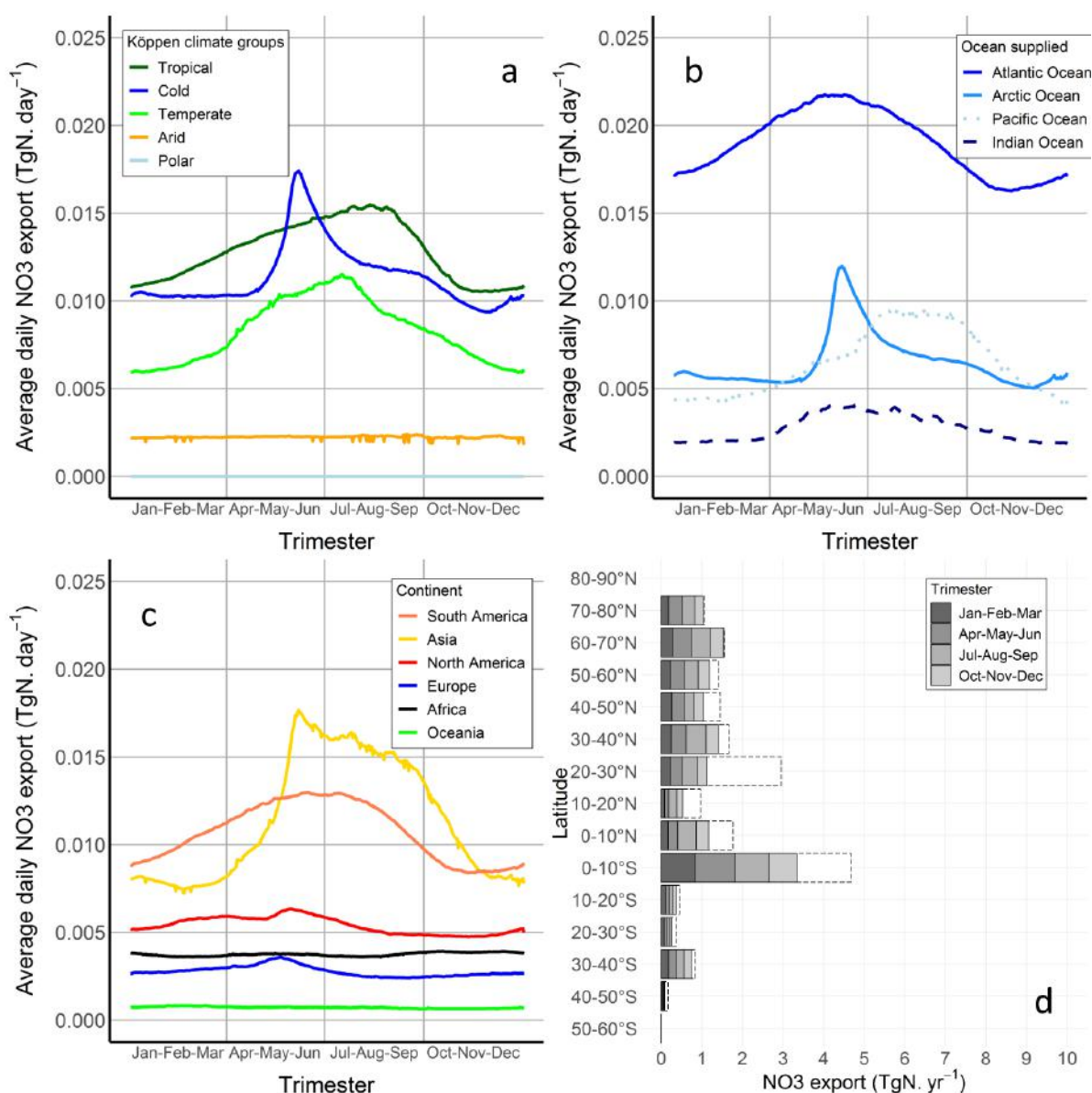
As the contribution of the lateral flow to the streamflow cannot be obtained without the SWAT model, the value of the parameter *a* has been averaged based on the values of the three studied watersheds of the Amazon River, the Garonne River and the Yenisei River and only the parameter *b* has been set different for each of the main watersheds in the world. The resulting exports are shown in Figure 47. The Amazon River is the most contributor to the global export followed by the watersheds presenting the highest discharge in the world.



**Figure 47: Distribution of the simulated NO<sub>3</sub><sup>-</sup> export in the main watersheds of the world by using the generic model.**

To express the time variability in the exports, Figure 48 details the exports at daily time steps at different space scales: for each Köppen-Geiger climate group (Figure 48a), each ocean supplied (Figure 48b) and each continent (Figure 48c). As our watersheds dataset is representative of the global distribution of watersheds but is not complete, we have extended our results to the global water fluxes going to the oceans for each latitude class (Figure 48d). Finally, we have found a global export of 12.7 TgN.yr<sup>-1</sup>.

Concerning climate groups, tropical zones present the most important export with 4.7 TgN.yr<sup>-1</sup>. The variability for this group is high with a peak of 0.015 TgN.day<sup>-1</sup> and low fluxes of 0.011 TgN.day<sup>-1</sup> and this group is mostly explained by the Amazon River. The temperate and cold groups present exports of 4.1 TgN.yr<sup>-1</sup> and 3.0 TgN.yr<sup>-1</sup> respectively. Nevertheless, around June, the cold rivers are the most contributive to the global flux with a daily export reaching 0.017 TgN.day<sup>-1</sup>. In the same way, the Atlantic Ocean is the most fed in nitrate followed by the Arctic Ocean and the Pacific Ocean. Finally, concerning the continent scale, South America and Asia present the highest exports.



**Figure 48:** Representation of the daily exports of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> going to the oceans at a daily time step for each climate group (a), each ocean supplied (b) and each continent (c). The resulting annual exports are detailed for each latitude class (d).

### Specific exports

Concerning specific fluxes, the South America with the Amazon River but also the Orinoco River is responsible of large specific exports of nitrate and is accompanied by Asian and European rivers. Some North American rivers present also an important specific flux (Figure 49a). For the climate groups the temperate zones are now the most contributive to the global average specific flux with exports ranging between 0.06 and 0.1 t.km<sup>-2</sup>.day<sup>-1</sup>. Tropical and cold zones contribute in the same range of 0.05 t.km<sup>-2</sup>.day<sup>-1</sup> along the year. In the same way, Atlantic and Pacific Oceans present the highest entering fluxes with fluxes going between 0.1 and 0.12 t.km<sup>-2</sup>.day<sup>-1</sup> and between 0.04 and 0.07 t.km<sup>-2</sup>.day<sup>-1</sup> respectively while Europe and Asia as shown in Figure 49a present the highest specific exports.

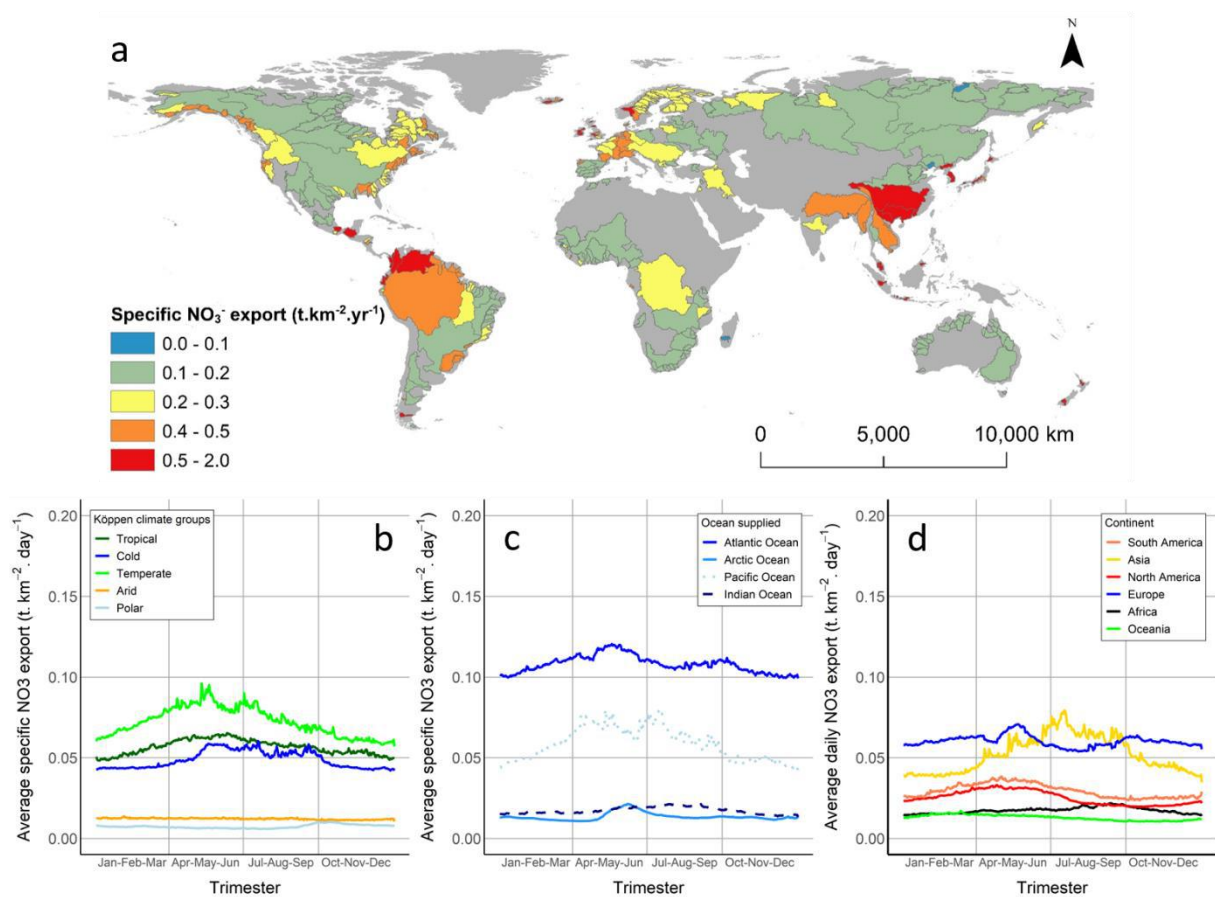


Figure 49: Representation of specific fluxes of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> exported from watersheds: a) at global scale, b) for each Köppen climate group, c) for each ocean fed and d) for each continent.

## ***Discussion***

### ***Validity of the models***

The SWAT model has shown its capabilities to return riverine nitrate concentrations in the range of observations for the three watersheds studied. Nevertheless, more works are needed on the Amazon River which is a complex system to refine the results.

The results have shown that our generic model is able to represent nitrate concentrations for all of the selected stations at different scales. This model seems to be a good approach to estimate easily nitrate fluxes. However, to be more accurate and catch high fluxes especially in watersheds under anthropogenic pressures, mechanistic models with a detailed integration of the nitrogen cycles seem to return better results and should be used.

This model has returned interesting results on the three contrasted watersheds of the study and on other watersheds around the world. In order to see the global validity of the model, more work is needed for other pedoclimatic conditions and watersheds scales. Indeed, the links between the parameters and the environmental parameters need to be further more validated on other study cases. Our set represents contrasted watersheds and subwatersheds but the low number of selected watersheds avoids a conclusion on the potential generality of this model.

### ***Links between parameters and environmental variables***

The parameters  $a$  and  $b$  of the  $\text{NO}_3^-$  model have returned respective correlations with the contribution of subsurface water to streamflow in the subwatershed and the nitrate content in soils of the subwatershed coupled with the input of fertilizers. These correlations have been expected as the shape of the curve explains the different states of the nitrate concentrations in front of the hydrological cycle. When the discharge is low, the contribution of the aquifer to the streamflow is high. The latter presents generally high concentrations of nitrate. When the discharge increases, the contribution of surface and subsurface rise and dilute nitrate concentrations in the rivers. However, when the discharge increases, fertilizers input in fields few days before the raise could be returned directly to the stream. The shape of the curve is

different between subwatersheds and is linked to lateral runoff as nitrate fertilizers that are leached create heterogeneity in this transition zone between subwatersheds. Finally, when discharge is really high, nitrate fertilizers should have already been leached and the remaining nitrate concentrations are explained by the content in soils. Our estimate assumes that the model is valid in each of the main watersheds of the world but better estimates could be done by focusing on each watershed.

### ***Generalization at global scale and perspective of uses***

The nitrate concentrations have been correlated to the discharge in this chapter and to easy-to-obtain variables linked to the management of nitrogen in the watershed. As the historical fertilizers inputs are available at global scale, the exports on the previous decades have been studied. Approximations have been done on the parameter  $a$  of the model as the model SWAT is needed to estimate the subsurface contribution to streamflow. In this way, global exports could be refined by filling the missing information on this parameter. Nevertheless, this paper is the first trying to estimate the nitrate exports at global scale as previous works focused only on dissolved inorganic nitrogen exports. In a context of land use changes, our model could be further used to estimate future nitrate exports in front of the modifications of N inputs in lands.

### ***Conclusion***

This chapter has demonstrated the potential existence of a generic model predicting daily nitrate concentrations in streams with simple parameters. These parameters on the selected watersheds have been linked to environmental variables such as nitrate leaching and subsurface contribution to streamflow. The simulated nitrate concentrations resulting from our model seem to represent the dynamic of observed data in unanthropized watersheds while it is not catching the highest concentrations in nitrate due to pollution in watersheds under anthropogenic pressures. More works should be done on other basins presenting different pedoclimatic conditions to confirm the validity of this model and delineate its usability.

## **References**

- Alexander, R.B., Smith, R.A., Schwarz, G.E., 2000. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. *Nature* 403, 758–761. <https://doi.org/10.1038/35001562>
- Alexander, R.B., Smith, R.A., Schwarz, G.E., Preston, S.D., Brakebill, J.W., Srinivasan, R., Pacheco, P.A., 2013. Atmospheric Nitrogen Flux from the Watersheds of Major Estuaries of the United States: An Application of the SPARROW Watershed Model, in: Valigura, R.A., Alexander, R.B., Castro, M.S., Meyers, T.P., Paerl, H.W., Stacey, P.E., Turner, R.E. (Eds.), *Coastal and Estuarine Studies*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 119–170.
- Arnold, J.G., Srinivasan, R., Muttiah, R.S., Allen, P.M., 1999. Continental scale simulation of the hydrologic balance. *Journal of the American Water Resources Association* 35, 1037–1051. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1999.tb04192.x>
- Arnold, J.G., Srinivasan, R., Muttiah, R.S., Williams, J.R., 1998. Large area hydrologic modeling and assessment part 1 : model development. *Journal of the American Water Resources Association* 34, 73–89. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1998.tb05961.x>
- Batjes, N.H., 2009. Harmonized soil profile data for applications at global and continental scales: updates to the WISE database. *Soil Use and Management* 25, 124–127. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00202.x>
- Behrendt, H., 2002. The model system MONERIS.
- Billen, G., Silvestre, M., Grizzetti, B., Leip, A., Garnier, J., Voss, M., Howarth, R., Bouraoui, F., Lepistö, A., Kortelainen, P., Johnes, P., Curtis, C., Humborg, C., Smedberg, E., Kaste, Ø., Ganeshram, R., Beusen, A., Lancelot, C., 2011. Nitrogen flows from European regional watersheds to coastal marine waters, in: Sutton, M.A., Howard, C.M., Erisman, J.W., Billen, G., Bleeker, A., Grennfelt, P., van Grinsven, H., Grizzetti, B. (Eds.), *The European Nitrogen Assessment*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 271–297.

- Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., Probst, J.-L., Sánchez-Pérez, J.M., 2014a. New insight into pesticide partition coefficient  $K_d$  for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere* 99, 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.050>
- Boithias, L., Srinivasan, R., Sauvage, S., Macary, F., Sánchez-Pérez, J.M., 2014b. Daily Nitrate Losses: Implication on Long-Term River Quality in an Intensive Agricultural Catchment of Southwestern France. *Journal of Environment Quality* 43, 46. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0367>
- Bouraoui, F., Grizzetti, B., Aloe, A., 2009. Nutrient discharge from rivers to seas for year 2000. *EUR 24002*, 79.
- Cakir, R., Sauvage, S., Gerino, M., Sanchez-Pérez, J.M., n.d. Assessment of nitrate regulation services in an integrated nitrogen management system of a large river. under review. *Sci. Of The Tot. Env.*
- Cerro, I., Sanchez-Perez, J.M., Ruiz-Romera, E., Antigüedad, I., 2014. Variability of particulate (SS, POC) and dissolved (DOC, NO<sub>3</sub>) matter during storm events in the Alegria agricultural watershed: The importance of storm events in agricultural watersheds. *Hydrological Processes* 28, 2855–2867. <https://doi.org/10.1002/hyp.9850>
- de Wit, M.J.M., 2001. Nutrient fluxes at the river basin scale. I: the PolFlow model. *Hydrological Processes* 15, 743–759. <https://doi.org/10.1002/hyp.175>
- Gruber, N., Galloway, J.N., 2008. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature* 451, 293–296. <https://doi.org/10.1038/nature06592>
- Hill, A.R., 1996. Nitrate Removal in Stream Riparian Zones. *Journal of Environment Quality* 25, 743. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500040014x>



- Lepistö, A., Granlund, K., Kortelainen, P., Räike, A., 2006. Nitrogen in river basins: Sources, retention in the surface waters and peatlands, and fluxes to estuaries in Finland. *Science of The Total Environment* 365, 238–259. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.02.053>
- Lepistö, A., Kenttämies, K., Rekolainen, S., 2001. Modeling Combined Effects of Forestry, Agriculture and Deposition on Nitrogen Export in a Northern River Basin in Finland. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 30, 338–348. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-30.6.338>
- Lu, C., Tian, H., 2017. Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. *Earth System Science Data* 9, 181–192. <https://doi.org/10.5194/essd-9-181-2017>
- Mayorga, E., Seitzinger, S.P., Harrison, J.A., Dumont, E., Beusen, A.H.W., Bouwman, A.F., Fekete, B.M., Kroeze, C., Van Drecht, G., 2010. Global Nutrient Export from WaterSheds 2 (NEWS 2): Model development and implementation. *Environmental Modelling & Software* 25, 837–853. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2010.01.007>
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Williams, J.R., 2011. Soil and water assessment tool theoretical documentation version 2009. Texas Water Resources Institute.
- Oeurng, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., 2010. Temporal variability of nitrate transport through hydrological response during flood events within a large agricultural catchment in south-west France. *Science of The Total Environment* 409, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.006>
- Seitzinger, S.P., Styles, R.V., Boyer, E.W., Alexander, R.B., Billen, G., Howarth, R.W., Mayer, B., Van Breemen, N., 2002. Nitrogen retention in rivers: model development and application to watersheds in the northeastern U.S.A., in: Boyer, E.W., Howarth, R.W. (Eds.), *The Nitrogen Cycle at Regional to Global Scales*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 199–237.

Whitehead, P., Wilson, E., Butterfield, D., 1998. A semi-distributed integrated nitrogen model for multiple source assessment in watersheds (INCA): Part I — model structure and process models. *Science of The Total Environment* 210–211, 547–558. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00037-0)

Wollast, R., 1993. Interactions of Carbon and Nitrogen Cycles in the Coastal Zone, in: Wollast, R., Mackenzie, F.T., Chou, L. (Eds.), *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 195–210.

Zaehle, S., Friend, A.D., Friedlingstein, P., Dentener, F., Peylin, P., Schulz, M., 2010. Carbon and nitrogen cycle dynamics in the O-CN land surface model: 2. Role of the nitrogen cycle in the historical terrestrial carbon balance: Nitrogen effects on global C cycling. *Global Biogeochemical Cycles* 24, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2009GB003522>

## Chapitre 4 : Carbone organique dissous et particulaire à l'échelle des bassins versants - approche par modélisation

---

Ce chapitre présente une démarche dans la recherche et la validation de deux modèles simples basées sur des variables environnementales simples pour prédire les exports de COP et de COD. Les modèles ont été testés sur les jeux de données représentatifs d'un grand nombre de bassins versants présenté dans le chapitre 2 afin de les valider à l'échelle de la planète. La première partie propose un nouveau modèle pour prédire les flux de COD et fait l'objet d'une publication soumise au journal *Nature*. La seconde partie de ce chapitre s'intéresse à l'explication des flux de l'autre forme fluviale du carbone organique, le COP, dans les bassins versants en reprenant un modèle déjà détaillé dans la littérature mais en le validant sur un grand nombre de bassins versants.



## 4.1. Etude du carbone organique dissous à l'échelle globale

### 4.1.1. Contexte et objectifs

Les fleuves représentent la principale connexion entre terres et mers dans les différents cycles biogéochimiques (Ciais et al., 2014). Les exports de COD vers l'océan sont déterminants dans les échanges de carbone et d'azote dans les chaînes trophiques des fleuves et des océans (Cole et al., 2007 ; Drake et al., 2017). De fait, le carbone organique est un des principaux facteurs de contrôle des émissions de gaz à effets de serre dans les systèmes aquatiques de par la respiration ou la dénitrification (Ciais et al., 2014). Le carbone organique est également vecteur de polluants (Cole et al., 2007 ; Drake et al., 2017 ; Vitale and Di Guardo, 2019). Ainsi, une étude plus poussée sur les exports de carbone organique est nécessaire pour mieux comprendre et anticiper les impacts de ces flux sur les écosystèmes terrestres et aquatiques (Raymond and Bauer, 2001).

Dans les années 80-90, les études sur la compréhension de ces flux se sont multipliées (Meybeck, 1982 ; Degens et al, 1991 ; Ludwig et al, 1996 ; Meybeck and Vorosmarty, 1999). D'autres études plus récentes sur la quantification et les prédictions de ces flux sont apparues et sont encore nécessaires dans un contexte de changement climatique (Ciais et al., 2014).

Les études passées se sont déjà concentrés sur les exports de carbone organique des grands fleuves de la planète en estimant un export de 300 à 600 TgC.yr<sup>-1</sup> (1 Tg = 10<sup>12</sup> g) en se basant sur un jeu de 60 à 80 fleuves (Ludwig et al., 1996 ; Cole et al., 2007 ; Ciais et al., 2014 ; Drake et al., 2017).

Les intérêts de se concentrer principalement sur le COD sont multiples. En effet, le COD est généralement plus concentré que le COP dans les fleuves et les estuaires (Spitzky and Ittekkot, 1991 ; Raymond and Bauer, 2001). De plus, le COD est préférentiellement utilisé par les micro-organismes dans les estuaires (Raymond and Bauer, 2001). Enfin, le réservoir de COD dans les océans est l'un des réservoirs les plus réactifs de la planète (Schlesinger,

1991). En terme de modélisation des flux de COD, ils ont été modélisés à différentes échelles ; à l'échelle du continent (Martins and Probst, 1991), à l'échelle de la planète (Ludwig et al., 1996 ; Probst et al., 1997 ; Dai et al., 2012) mais ont généralement été estimés à un pas de temps annuel et les modèles utilisés sont basés sur des modèles empiriques. Les exports de COD estimés par les précédentes recherches s'élèvent autour de 200 TgC.yr<sup>-1</sup> à l'échelle de la planète en se basant sur des exports interannuels.

Les études de modélisation du COD sont rares mais quelques recherches ont essayé d'établir un lien entre l'export de COD et certaines variables environnementales particulières telles que le pourcentage de tourbières ou de zones humides dans le bassin versant (Hope et al., 1994 ; Agren et al., 2008 ; Gergel et al., 2009), le ratio C:N (Aitkenhead and McDowell, 2000) ou encore le contenu en carbone organique dans les sols (Aitkenhead et al., 1999) alors qu'une relation avec le débit a été mise en lumière dans diverses études (Tao, 1998 ; Ludwig et al., 1996 ; Raymond and Saiers, 2010 ; Li et al., 2017).

A l'échelle de la planète, les efforts de modélisation du COD ont été faits avec des modèles simples basés sur le débit, le contenu en carbone organique et/ou avec la pente du bassin (Ludwig et al., 1996 ; Huang et al., 2012 ; Li et al., 2017) ou basés sur des classifications simples des climats (Huang et al., 2012). La compréhension et la quantification des flux de COD nécessitent encore beaucoup d'études à large échelle notamment au pas de temps journalier. Ainsi, les objectifs de cette étude sont de proposer dans un premier temps une approche de modélisation des flux de COD exportés par les fleuves au pas de temps journalier pour n'importe quel bassin versant de la planète en se basant sur des paramètres simples dépendant de variables environnementales puis, à l'aide de ce modèle, de quantifier dans un second temps les flux de COD exportés par les fleuves vers les océans au pas de temps journaliers et à l'échelle de la planète.

#### 4.1.2. Principaux résultats et discussions

Nous avons pu mettre en évidence un modèle de courbe de saturation adaptée d'un modèle de Michaelis-Menten (Johnson and Goody, 2011) exprimant la concentration en COD dans le cours d'eau à l'aide du débit journalier et de deux paramètres. Ces paramètres ont été reliés statistiquement à la concentration en carbone organique dans les sols et la température moyenne dans le bassin versant.

En se basant sur les débits journaliers de 341 bassins versants représentatifs des grands bassins versants de la planète ainsi que ce modèle simple généralisé à la planète, nous avons estimé les flux de COD des fleuves vers les océans à  $140 \text{ TgC.an}^{-1}$ . Nous avons mis en évidence la dominance des bassins versants tropicaux suivis des bassins versants froids dans la contribution au flux global avec respectivement 58% et 24% du flux total exporté alors que les bassins versants tempérés, arides ou semi-arides et polaires avec respectivement 17%, 0,7% et 0,3%.

Comme évoqué dans différentes études, les deux principaux exportateurs de COD de la planète sont l'Amazone et le Congo quel que soit la période de l'année. Cependant, les fleuves asiatiques que ce soit en Sibérie lors de la crue de printemps liée à la fonte de neige ou en Asie du Sud-est avec les périodes de mousson contribuent également au flux exporté lors de ces épisodes précis. En se focalisant sur l'Océan Atlantique, il a été mis en évidence que l'Amazone et le Congo présentaient deux comportements différents liés à leurs régimes hydrologiques divergents (Nkounkou, 1989). Lorsque les flux exportés par l'Amazone diminuent, ceux du Congo augmentent et inversement.

Les exports dans les bassins versants tropicaux varient de  $0,1$  à  $0,17 \text{ TgC.jour}^{-1}$  alors qu'ils varient de  $0,03$  à  $0,17 \text{ TgC.jour}^{-1}$  dans les bassins froids et de  $0,02$  à  $0,07 \text{ TgC.jour}^{-1}$  dans les bassins tempérés. Au niveau des océans, les océans Atlantique et Arctique présentent les plus gros approvisionnements avec respectivement  $0,13$  à  $0,21 \text{ TgC.jour}^{-1}$  et  $0,01$  à  $0,14 \text{ TgC.jour}^{-1}$ .

Cette étude donne des résultats de flux exportés bien plus faibles que les précédentes recherches (140 TgC.an<sup>-1</sup> contre environ 200 TgC.an<sup>-1</sup>). Notre jeu de données de 341 bassins versants exoréiques représente un faible pourcentage des bassins exoréiques de la planète (Seitzinger et al., 2010 ; Dai et al., 2012) mais peut être considéré comme représentatif car il inclut environ 72% des flux d'eau exporté par les grands fleuves vers les océans. C'est pourquoi nous nous sommes autorisés d'extrapoler nos résultats sur les 28% restants pour représenter les flux exportés par la totalité des grands bassins versants exoréiques.

La principale différence avec les précédentes recherches est que cette étude calcule les flux de COD exportés vers les océans en se basant sur les débits journaliers du jeu de données et extrapole ces résultats à l'aide des débits annuels des grands bassins versants exoréiques restants où les débits journaliers ne sont pas disponibles. Les précédents travaux ont estimé le flux global sur la base des aires drainées ou à l'aide de modèles complexes. Seitzinger et al. (2010) à l'aide du modèle complexe NEWS se sont également concentrés sur les flux exportés par les bassins versants et ont renvoyé le résultat le plus proche de notre étude (164 TgC.an<sup>-1</sup>) ce qui confirme que nos prédictions basées sur un modèle générique simple semble proche de la réalité. Cependant, l'estimation des flux d'eau des fleuves vers les océans est très incertaine (Oki and Kanae, 2006 ; Schlosser and Houser, 2007) ce qui est un réel problème dans le but d'étudier les flux biogéochimiques exportés à l'échelle de la planète. Des avancées nécessaires sont attendues dans ce domaine pour pouvoir progresser dans la compréhension des dynamiques globales des cycles biogéochimiques.

Dans cette optique, il faut noter également que certains fleuves clés de certaines parties de la planète sont absents de notre jeu de données avec notamment le fleuve Indus, le fleuve Salween ou plusieurs autres fleuves d'Inde, du Myanmar et d'Indonésie qui pourraient être des contributeurs non négligeables au flux de COD vers l'Océan Indien mais également à l'échelle globale. L'intégration de nouveaux cours d'eau dans notre jeu de données rendrait



notre résultat plus précis même si nos 341 cours d'eau semblent représentatifs des différentes bandes latitudinales. Nous pouvons également souligner l'absence du Nil et d'autres grands fleuves africains qui ont potentiellement un impact sur le flux exporté en Afrique mais qui pourraient également avoir un impact non négligeable sur leurs groupes de climats respectifs. En se concentrant sur les fleuves arctiques, nous pouvons voir que leur réponse n'est pas la même que dans les études précédentes (Ludwig et al., 1996 ; McClelland et al., 2016). Nos prédictions peuvent être cependant évaluées comme plus fidèles à la réalité car en intégrant des données journalières, nous sommes plus précis dans l'estimation de l'impact des crues printanières sur les exports de COD.

Certaines sous-estimations ou surestimations des concentrations en COD sur des portions du cycle hydrologique nous ont amené à réfléchir à l'emploi de deux modèles pour représenter les hautes concentrations et les basses concentrations. Cette approche vise à mieux représenter l'ensemble des variations des concentrations en COD mais le choix entre l'un ou l'autre des deux modèles en fonction du cycle hydrologique reste incertain. Ce choix devrait être dépendant du bassin versant étudié et nécessite de plus amples recherches car il est basé sur la dynamique du COD en fonction du débit en utilisant des hystérésis. La contribution du flux de subsurface au flux d'eau exporté pourrait être une piste à approfondir pour choisir une des deux modèles. Cependant, cette information est difficile à obtenir et une prochaine étape est d'implémenter ce modèle dans divers modèles hydrologiques qui eux, sont capables de discrétiser les contributions des divers flux au débit.

Enfin, face aux incertitudes pour prédire les deux paramètres du modèle générique, nous soulignons l'importance d'obtenir des données observées sur le COD représentatives du cycle hydrologique pour la plupart des cours d'eau ou d'améliorer les informations existantes sur la concentration en carbone organique dans les sols afin d'affiner les résultats obtenus dans cette étude. Ces avancées sont nécessaires afin de continuer à étudier la dynamique du COD dans les cours d'eau et ses différents effets sur les cycles biogéochimiques à l'échelle globale, particulièrement sur le transport des polluants.

### 4.1.3. Conclusion

Cette première partie a démontré la possibilité de prédire les flux de COD des fleuves vers les océans à l'échelle des grands bassins versants de la planète en se basant sur un jeu de données représentatif de ces grands bassins et à l'aide d'un modèle générique simple basé sur des paramètres reliés à des variables environnementales expliquant la formation et l'origine du COD des fleuves. Cette approche pourra être utilisée et intégrée dans des outils de modélisation dans le but d'étudier plus précisément le devenir des flux de COD et leurs impacts sur le cycle du carbone global dans un contexte de changement climatique.

Cette section est le résumé du papier « *Global-scale daily riverine DOC fluxes from lands to oceans based on a generic model* » par C. Fabre, S. Sauvage, J.-L. Probst, J. M. Sánchez-Pérez soumis le 20 Aout 2019 au journal *Nature*.

## **Global-scale daily riverine DOC fluxes from lands to oceans based on a generic model**

C. Fabre<sup>1,\*</sup>, S. Sauvage<sup>1</sup>, J.-L. Probst<sup>1</sup>, J. M. Sánchez-Pérez<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> EcoLab, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

Corresponding authors: Clément Fabre ([clement.fabre@ensat.fr](mailto:clement.fabre@ensat.fr))

José Miguel Sánchez-Pérez ([jose.sanchez@univ-tlse3.fr](mailto:jose.sanchez@univ-tlse3.fr))

### ***Abstract***

Export of riverine dissolved organic carbon (DOC) to the oceans is determinant in carbon and nitrogen exchanges of the oceanic food web. Past researches have returned a global DOC export of 200 TgC.yr<sup>-1</sup> by using mainly yearly average estimations that could have been misjudged. Here we have found a global riverine DOC flux of 140 TgC.yr<sup>-1</sup> based on daily data and a generic model. Tropical and cold watersheds are the main contributors with 58% and 24% of the global riverine DOC flux while temperate, semi-arid and polar basins represent 17%, 0.7% and 0.3%. Temporal exports range from 0.1 to 0.17 TgC.day<sup>-1</sup> in tropical areas, 0.03-0.17 TgC.day<sup>-1</sup> in cold areas and 0.02-0.07 TgC.day<sup>-1</sup> in temperate areas. Atlantic and Arctic oceans receive the most important fluxes (0.13-0.21 TgC.day<sup>-1</sup> and 0.01-0.15 TgC.day<sup>-1</sup>). In a climate change context, this generic model could be introduced in modeling tools to predict future DOC fluxes trends.

## **Introduction**

Rivers represent the main connection between land and sea in the different biogeochemical cycles (Ciais et al., 2014). In the global carbon cycle, riverine exports into oceans are sources of many biological processes (Cole et al., 2007; Drake et al., 2017). Hence, organic carbon is a main driver of greenhouse gas emissions in hydrosystems by respiration or denitrification (Ciais et al., 2014). Riverine organic carbon is involved in other biogeochemical cycles but can transport pollutants too (Cole et al., 2007; Drake et al., 2017; Vitale and Di Guardio, 2019). A focus on the riverine organic carbon exports to the oceans is necessary to better understand and prevent the impacts on the terrestrial and aquatic ecosystems and the modifications on the whole oceanic food web (Raymond and Bauer, 2001).

In the 80s and 90s, the understanding of the global exports of organic carbon from rivers to the oceans has been a main concern (Meybeck, 1982; Degens et al., 1991; Ludwig et al., 1996; Meybeck and Vorosmarty, 1999). These exports have been more and more studied in the past years as their understanding, quantification and prediction are going to be essential in this time of global change (Ciais et al., 2014). Past studies have already been focused on organic carbon exports from the major river basins in the world with an estimate between 0.3 and 0.6 PgC.yr<sup>-1</sup> (1 Pg = 10<sup>15</sup> g) based on a set of 60 to 80 big rivers (Ludwig et al., 1996; Cole et al., 2007; Ciais et al., 2014; Drake et al., 2017).

Organic carbon is discretized in two categories, the particulate organic carbon (POC) and the dissolved organic carbon (DOC; Hope et al., 1994). POC originates generally from soil erosion and DOC from soil leaching (Meybeck, 1993; Raymond and Bauer, 2001). From 10 to 50% of POC and from 3 to 35% of DOC is labile (Ittekkot, 1988; Ittekkot and Laane, 1991; Søndergaard and Middelboe, 1995) which means it is subjected to various biogeochemical mechanisms in riverine, estuarine and coastal marine ecosystems such as assimilation, mineralization or sedimentation (Cole et al., 2007; Drake et al., 2017). However, the DOC fate needs more interest as it is generally more concentrated in rivers and estuaries (Spitzky and Ittekkot, 1991; Raymond and Bauer, 2001), is preferentially used by bacteria in estuaries

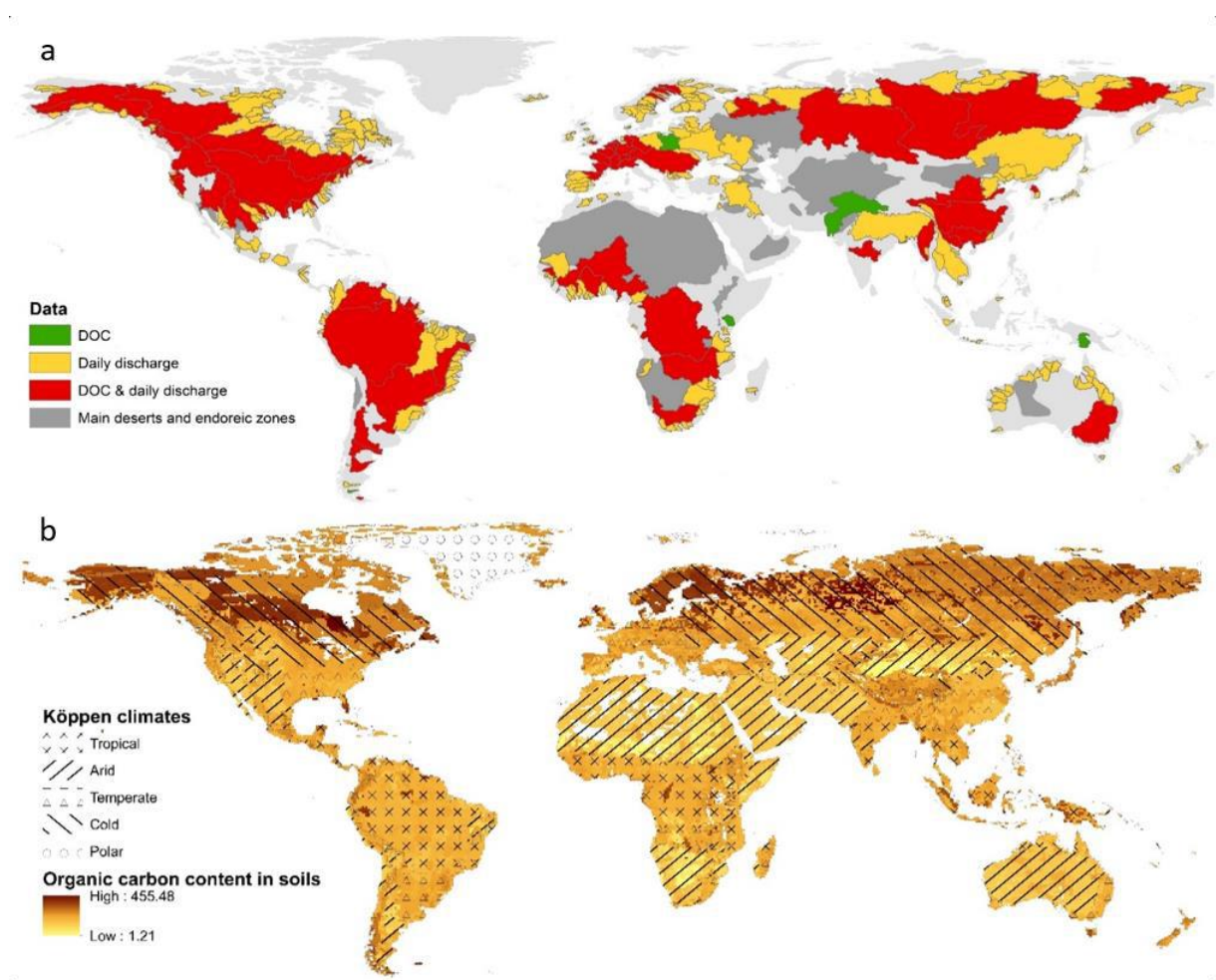
(Raymond and Bauer, 2001) and the global oceanic DOC pool represent one of the largest reactive reservoirs of carbon at global scale (Schlesinger, 1991).

Riverine DOC exports have been estimated around  $0.2 \text{ PgC.yr}^{-1}$  with different methods (Ludwig et al., 1996; Dai, 2012; Ciais et al., 2014 and references therein). Concerning organic carbon modeling achievements, the link between the POC and the sediment exports have been highlighted, detailed and modeled in various studies and various types of watersheds at small scale in mountainous watersheds (Hornberger et al., 1994) or in agricultural watersheds (Vessy et al., 1996; Aitkenhead et al., 1999; Boithias et al., 2014) and at large scale (Ittekkot, 1988; Ludwig et al., 1996; McClelland et al., 2016). The DOC exports have also been modeled in large watersheds at the continent scale (Martins and Probst, 1991) and at global scale (Ludwig et al., 1996; Probst et al., 1997; Dai et al., 2012) but generally at annual time scale and based on empirical models. DOC modeling studies are rare but some past researches have tried to link the export of DOC with particular environmental variables such as wetland or peat coverage (Hope et al., 1994; Gergel et al., 1999; Agren et al., 2008), C:N ratio (Aitkenhead and McDowell, 2000) or soil organic carbon content (Aitkenhead et al., 1999) while Tao (1998) and Raymond and Saiers (2010) found a correlation between DOC concentration and discharge. At a global scale, the DOC modeling efforts have returned physiography-driven models at an interannual time scale based on discharge, organic carbon content in the soil profile and/or average slope of the basin (Ludwig et al., 1996; Huang et al., 2012; Li et al., 2017) or based on climate classifications (Huang et al., 2012). The knowledge gap is deep in modeling daily riverine DOC exports at a global scale. The objectives of this study are i) to propose a modeling approach of riverine DOC exports and concentrations at daily time step being quantified and spatialized at the scale of any watershed whatever its dimensions based on simple parameters dependent on environmental variables and ii) to quantify the global riverine DOC exports into the oceans at daily time step at different scales.

## Methods

### Watersheds database

To validate the model, we propose to study it in various watersheds based on the data availability and the soil and climatic disparity. Most of the selected rivers are in the biggest in term of draining area and discharge around the world. We have collected data from various existing databases and past projects to constitute a panel of rivers on the whole world. The watersheds distribution is shown in Figure 50 and the data sources are detailed in Table 8. In this way, 74 exoreic watersheds with daily DOC data have been integrated in this research and represent 35% of the world emerging lands (Figure 50a).



**Figure 50:** a) Representation of the main watersheds on Earth and their available data on DOC and on daily discharge. The delineation of the basins comes from the FAO (2006). b) Representation of the organic carbon content in soils in  $g.m^{-3}$  based on the Harmonized World Soil Database (Batjes, 2009) and the Köppen climate distribution (Rubbel and Kottek, 2010).

**Table 8: Sources of the DOC data. n represents the number of rivers by climate type without including the tributaries. The rivers in *italic* are tributaries of another river of the dataset. The rivers in **bold** are the ones presented in the paper to test the reliability of the model in each Köppen climate group.**

Climate group	n	Basins	Sources
Tropical	9	<b>Amazon and its tributaries</b> , Congo <i>and its tributaries</i> , Fly, Godavari, Maroni, Orinoco, Oyapock, Sao Francisco, Volta	Araujo et al. (2014), Balakrishna et al. (2006), International Centre for Water Resources and Global Change, Moreira-Turcq et al. (2003), ORE-HYBAM, Paolini (1995), Spencer et al. (2016)
Semi-arid	11	Chubut, Colorado (Pacific), Gambia, Hwang Ho, Indus, <i>Missouri</i> , <b>Murray</b> , Niger, Orange, Rio Colorado, Rio Grande, Tana	Araujo et al. (2014), Brunet et al. (2005), Geeraert et al. (2017), Hartmann et al. (2014), International Centre for Water Resources and Global Change, Ittekkot and Arain. (1986), Lesack et al. (1984), Martins and Probst (1991), Ran et al. (2013), Stackpoole et al. (2017), Tao (1998), Wang et al. (2012)
Temperate	31	<i>Aare</i> , Alabama, <i>Arkansas</i> , Brazos, Danube, Ebro, Elbe, Gallegos-Chico, Garonne, Irrawady, Ishiraky, Kiso, Klamath, Loire, <i>Lys</i> , Meuse, Mississippi, <i>Moselle</i> , <i>Ohio</i> , Parana, Po, Rhine, <b>Rhone</b> , Rio Negro, Sacramento, <i>Saone</i> , Savannah, <b>Save</b> , Schelde, Seine, Si Kiang, Song Hong, Stikine, Thames, Vistula, Weser, <b>Yangtze</b> , Zambezi	Bao et al. (2015), Bianchi et al. (2007), Bird et al. (2008), Bowes et al., 2017, Gao et al. (2002), Gómez-Gutiérrez et al. (2006), Hartmann et al. (2014), International Centre for Water Resources and Global Change, Malcolm and Durum (1976), Meybeck et al. (1988), Murrell and Hollibaugh (2000), Ni et al. (2008), Oeurng et al. (2011), Pempkowiak and Kupryszewski (1980), Pettine et al. (1998), Sempéré et al. (2000), Stackpoole et al. (2017), Tao (1998), Wang et al. (2012), Zuijdgeest and Wehrli (2017)
Cold	23	Columbia, Connecticut, Fraser, Han, Hudson, Kalix, Kolyma, Kuskokwim, Lena, Lule, Mackenzie, Nelson-Saskatchewan, Northern Dvina, Ob, Skeena, St Croix, St John, St Lawrence, Susquehanna, Tornio, Ume, <b>Yenisei</b> , Yukon	Center for sustainability and the Global Environment, Drugge et al. (2003), Fabre et al. (2019), Hartmann et al. (2014), Holmes et al., 2017, Mantoura and Woodward (1983), Pokrovsky et al. (2010), Raymond et al. (2007), Reader et al. (2014)

### **Acquisition of the model parameters**

For each of the 74 exoreic rivers, we have determined statistically the best parameters of the model with non-linear regressions. We have used nonlinear least squares estimations to fit the model. These functions determine the weighted least-squares estimates of the parameters of a nonlinear model and returns the best set of parameters that fit the models. In other terms, the functions try to find the best set of parameters that minimize the following sum:

$$S = \sum_{i=1}^n r_i^2$$

where  $r_i$  are the residuals of the models calculated as:  $r_i = [DOC]_{obs,i} - [DOC]_{sim,i}$

with  $[DOC]_{obs,i}$  the observed DOC concentration and  $[DOC]_{sim,i}$  the simulated DOC concentration at day  $i$ .

To test the fitting, we have decided to keep the stations where more than 8 observations of DOC concentrations are available in order to keep the stations where most of the hydrological regime is represented.

### ***Validity of the temporal representations***

To validate the models, we have used various indices comparing our predicted values of DOC concentrations and fluxes with observed data. 4 indices have been selected to test our model: the Nash-Sutcliffe efficiency (NSE) index, the coefficient of determination ( $R^2$ ), the percent of bias (PBIAS) and the root mean square error observations standard deviation ratio (RSR). These indices are detailed in Moriasi et al. (2007). NSE ranges from  $-\infty$  to 1 and is judged satisfactory when  $NSE > 0.5$  for hydrological daily time step modeling.  $R^2$  ranges from 0 to 1, with higher values indicating less error variance. Values greater than 0.5 are typically considered as acceptable. PBIAS expresses the percentage of deviation between simulations and observations so the optimal value is 0. PBIAS can be positive or negative which reveals respectively a model underestimation or overestimation bias (Moriasi et al., 2007). The RSR ranges from the optimal value of 0 to  $+\infty$ .

### ***Representation of the DOC temporal variations***

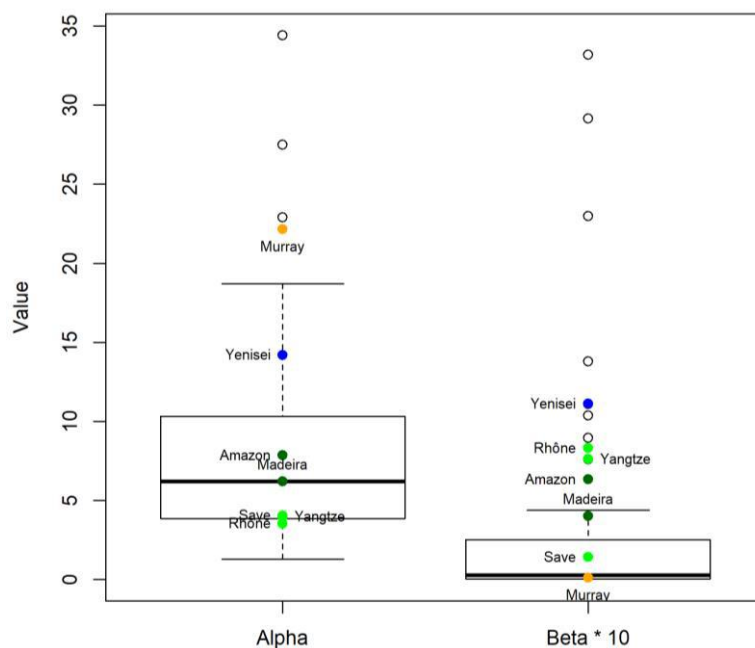
To show the temporal validity of the model, we have decided to represent it on 5 watersheds presenting various climate and soils conditions: The Amazon River for the tropical zones, the Murray River for the semi-arid climate, the Rhône River and the Yangtze River for the



temperate zones and the Yenisei River for the cold climate. We have selected 2 rivers for one climate zone in order to test the validity of the model in front of the change of scale with the Rhône River (95,600 km<sup>2</sup>) and the Yangtze River (1,800,000 km<sup>2</sup>).

### ***Analysis of the parameters of the DOC model***

59 watersheds have fitted the model significantly which represent 80% of the watersheds where DOC data were available and representative of the hydrological cycle. The  $\alpha$  parameter of the DOC model has returned values between 0.66 and 34.4 while  $\beta$  has been returned in the range 0.001 – 3.44. The best returned  $\alpha$  and  $\beta$  for the 5 rivers are respectively 7.84 and 0.63 for the Amazon River, 22.2 and 0.01 for the Murray River, 3.52 and 0.83 for the Rhône River, 3.95 and 0.76 for the Yangtze River and 14.2 and 1.11 for the Yenisei River which is representative of our dataset as shown in Figure 51.



**Figure 51: Representation of the distribution of the returned parameters alpha and beta of the DOC model estimated based on nonlinear least squares estimations. The selected rivers are representative of most of our dataset.**

### ***Environmental variables used in the study***

Different environmental variables have been extracted from global datasets for most of the watersheds considered in the study. These variables have been identified to be possibly correlated to the DOC exports and are presented below:

- Dominant Köppen-Geiger climates in the watersheds have been determined based on a 1950-2000 average global distribution of the climate zones from Rubbel and Kotttek (2010) presented in Figure 50b. The hypothesis of a link between Köppen-Geiger climate groups and DOC exports is made as Huang et al. (2012) have already proposed a model including the Köppen-Geiger climate groups. The watersheds in this study have returned a similar result than the classification of Mc Mahon (1982).

- Average organic carbon content in the first meter of the soils (*ORGC*; g.m<sup>-3</sup>) and average sand content in soils (*Sand*) come from the Harmonized World Soil Database (Batjes, 2009) with a resolution of 30 arc second. The soil organic carbon content is one source of the DOC (Meybeck, 1993; Raymond and Bauer, 2001; Schimel and Weintraub, 2003) and is presented in Figure 50b.

- Forest and coniferous (*Conif*) forest coverage come from the Global Land Cover 2000 database and Average Above Ground Biomass (*ABG*; t.ha<sup>-1</sup>) have been extracted from the Global 1-degree Maps of Forest Area, Carbon Stocks, and Biomass (Hengeveld et al., 2015) with a resolution of 3600 arc second. These two variables are a source of decomposed organic matter (McDowell and Likens, 1988; Laudon et al., 2011).

- Wetlands coverage has been calculated with the Global Lakes and Wetlands Database (Birkett and Mason, 1995; Lehner and Döll, 2004) with a resolution of 30 arc second. It has been already shown that wetlands are linked to DOC production (Hope et al., 1994; Gergel et al., 1999; Ågren et al., 2008; Laudon et al., 2011).

- *slope* (m.m<sup>-1</sup>) and *altitude* (m) have been calculated based on global 15 arc second resolution digital elevation model (DEM) of de Ferranti and Hormann (2012). The relation between slope and DOC exports has already been demonstrated (Ludwig et al., 1996). The

slope is related to erosion as shown in the Modified Universal Soil Loss Model (MUSLE; Williams, 1975) and demonstrated in various cases (Sadeghi and Mizuyama, 2007).

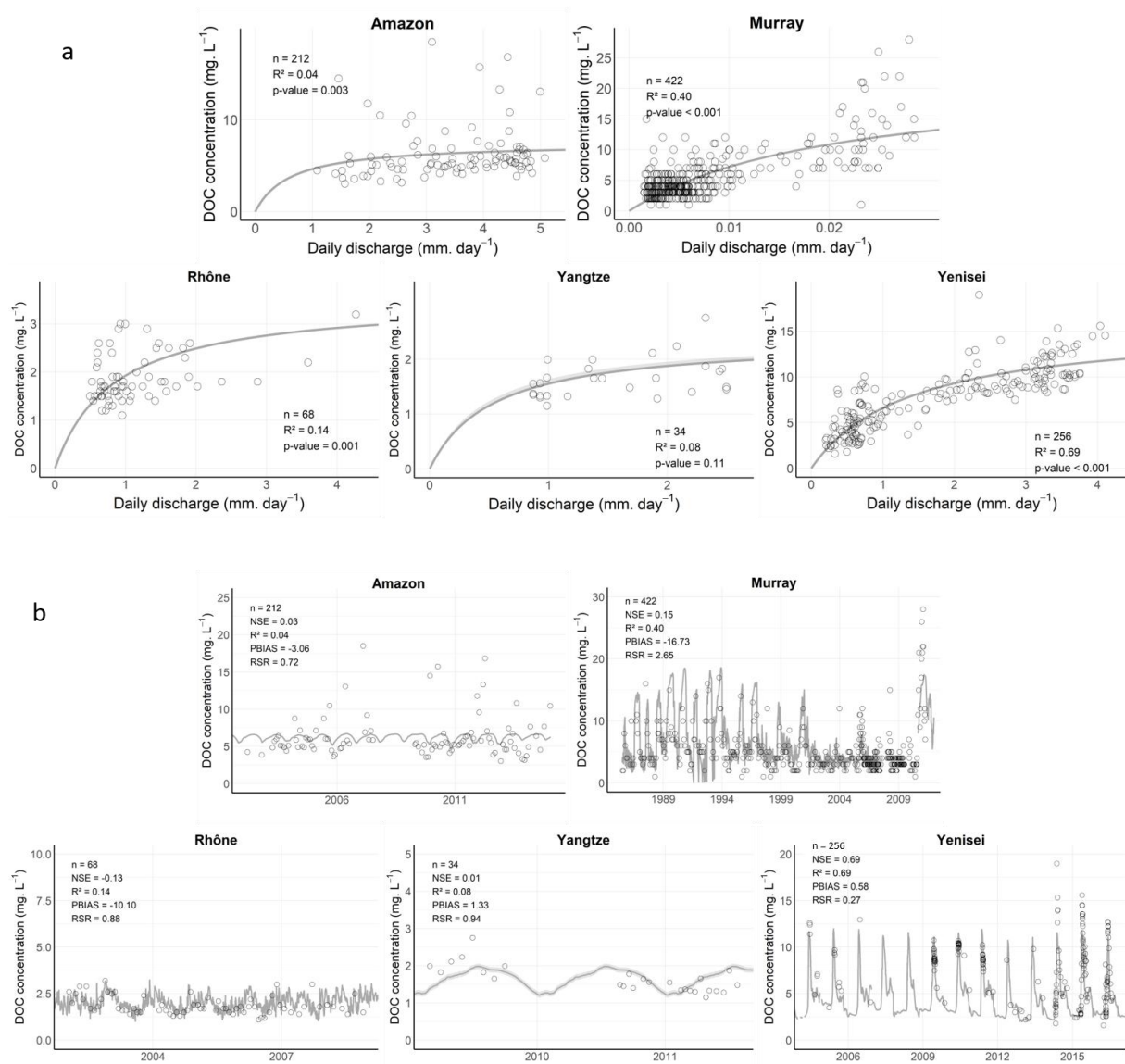
- Average annual precipitation (*PRECIP*; mm.yr<sup>-1</sup>) and average annual temperature (*TEMP*; °C) have been calculated based on WorldClim databases in the period of 1970-2000 with a resolution of 30 arc second (Fick and Hijmans, 2017). As for the slope, the precipitation is related to erosion in the MUSLE model (Williams, 1975). The temperature has already been linked to DOC concentrations (Raymond and Saiers, 2010). It is the first driver of microbial activity which is important in the organic matter decomposition and the formation of DOC (Wetzel, 1992; Vervier et al., 1993; Schimel and Weintraub, 2003).

### ***Relations between the DOC model parameters and environmental variables***

The parameter  $\alpha$  could correspond to a potential of DOC that can be found in the river and then could be linked to organic carbon content in soils. The parameter  $\beta$  is representing the speed to reach the maximal DOC concentration in the watershed. It could be linked to the water regime and on physical variables explaining the concentration time. To verify these hypothetic relations, we have produced a Principal Component Analysis (PCA) for each parameter with the other quantitative variables.

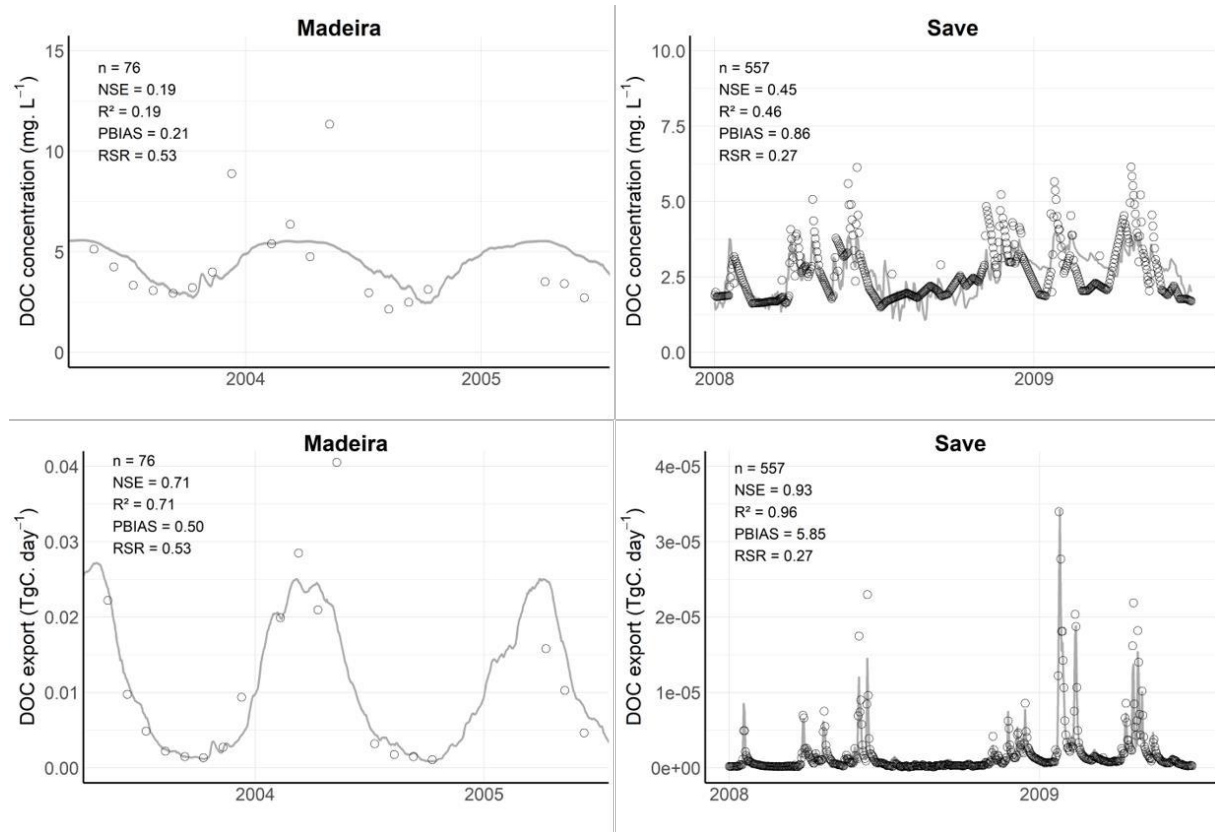
### ***Initial test of the DOC model on the selected rivers***

As shown in Figure 52a, the DOC model is able to represent the variations with discharge in the selected watersheds representative of different climate conditions and drainage areas. The model has returned good results for the 5 basins with correct representations of the DOC concentration in low and high water flows. Nevertheless, as it is an average concentration, it has given overestimations and underestimations on some of the samples on most of the basins. The DOC model has also been able to represent adequately the DOC concentrations at a daily time step (Figure 52b). It is underestimating the high concentrations but seems to represent correctly the low and average concentrations.



**Figure 52: a) Representation of the DOC model on 5 different watersheds: the Amazon River with a tropical climate; the Murray River with a semi-arid climate; the Rhône River and the Yangtze River, 2 rivers with different draining area with a temperate climate and the Yenisei River with a cold climate. b) Temporal representation of the DOC concentrations on the selected watersheds. The daily discharge on the Yangtze River has been averaged on the sampling period (2010-2011) based on available data on the 1982-2001 period.**

We have also highlighted the capability of the DOC model to represent the DOC concentrations and fluxes in tributaries of a main watershed to test the spatial validity of the model inside each watershed. In this way, Figure 53 shows the results on the Madeira River, a main tributary of the Amazon River and the Save River, a tributary of the Garonne River in France where high frequency data is available.



**Figure 53: Temporal representation of the DOC concentrations and fluxes on two tributaries. The Madeira River is a main tributary of the Amazon River while the Save River is a tributary of the Garonne River in France presenting a large DOC measures dataset. The dark dots represent the observed DOC concentrations and the red lines represent the predicted DOC concentrations calculated based on the observed discharge.**

### **Daily discharge data to predict DOC fluxes exported**

In order to predict the DOC fluxes exported to the oceans, we have assembled daily discharge data from various databases for most of the rivers presented in Figure 50a. The different databases and projects used in this paper are detailed in Table 9.

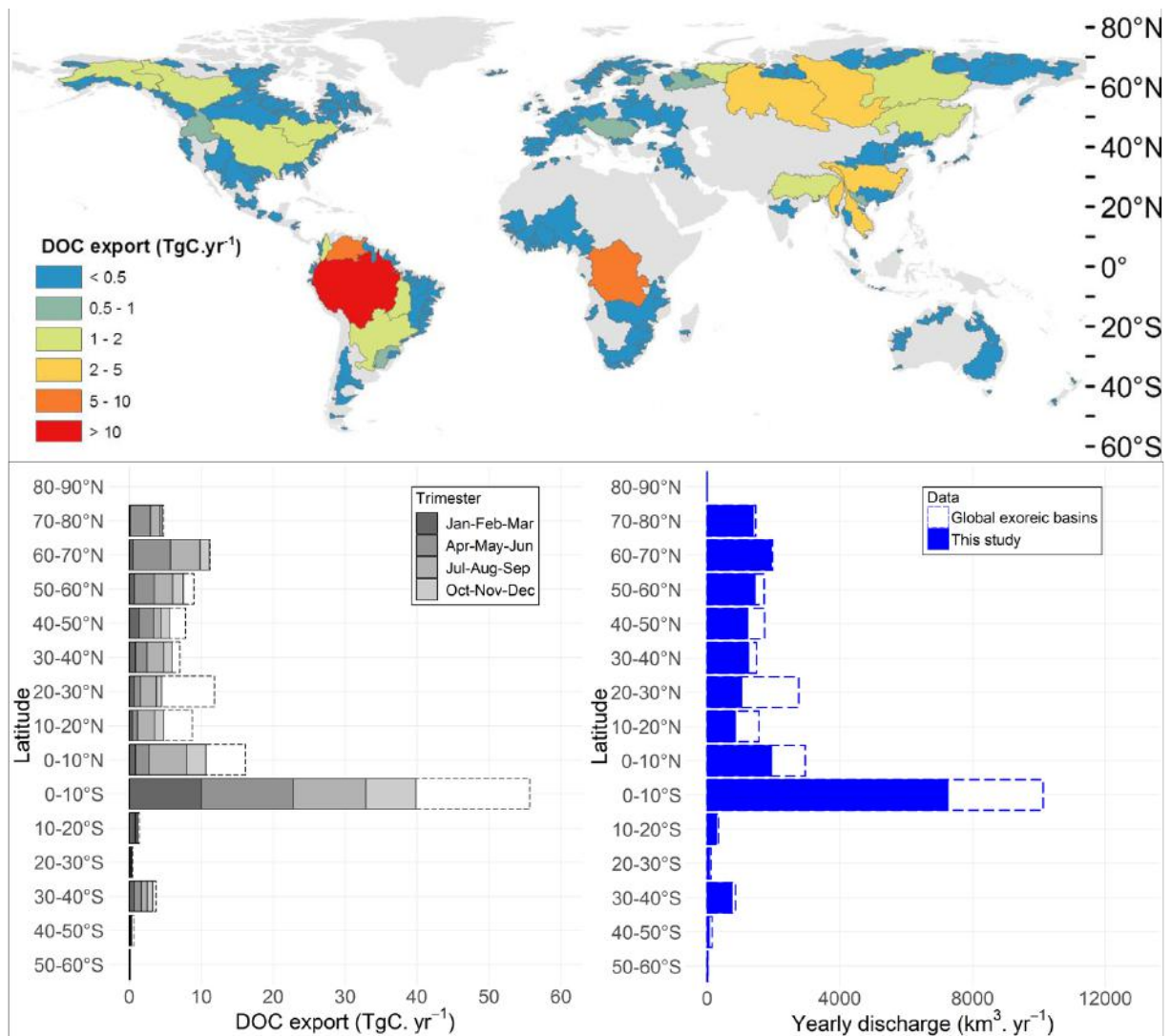
**Table 9: Distribution of the various daily discharge data available in each climatic group in order to estimate the DOC fluxes exported to the oceans.**

Climate group	n	Basins	Sources
Tropical	69	Acarau, Amazon, Araguari, Armeria, Atrato, Bandama, Batang Hari, Bengawan Solo, Buzi, Capim, Cavally, Chao Phraya, Cimanuk, Citarum, Coco, Congo, Corubal, Daly, Daule Vincas, Doce, Esmeraldas, Essequibo, Godavari, Grande, Great Scarcies, Gurupi, Itapecuru, Jaguaribe, Jequitinhonha, Kelantan, Kinabatangan, Komoe, Magdalena, Maroni, Mearim, Mekong, Messalo, Mitchell, Moa, Mono, Mucuri, Nyanga, Orinoco, Oueme, Oyapock, Pahang, Pangani, Papaloapan, Paraiba do Sul, Pardo, Parnaiba, Perak, Pindare, Pra, Roper, Rufiji, Ruvuma, San Juan (Pacific), San Juan (Caribbean), Sanaga, Sao Francisco, Sassandra, Serayu, Sinu, Sittang, Tano, Tocantins, Usumacinta, Volta	Balakrishna and Probst (2005), Global Runoff Data Center, Mekong River Commission, ORE-HYBAM, Water Agency of Colombia
Semi-arid	44	Ashburton, Burdekin, Chelif, Chira, Chobut, Colorado (Pacific), De Contas, De Grey, Doring, Fitzroy (Indian), Fitzroy (Pacific), Flinders, Fortescue, Gambia, Gamka, Gascoyne, Geba, Gilbert, Groot, Groot-Vis, Huang He, Itapicuru, Jucar, Leichhardt, Limpopo, Mangoky, Murchison, Murray, Niger, Orange, Ord, Paraguacu, Paraiba do Norte, Rio Colorado, Rio Grande, San Pedro, Santa Cruz, Santiago, Senegal, Tafna, Tigris-Euphratus, Vaza-Barris, Victoria, Yaqui	Aguamod Project, Global Runoff Data Center, Shandong Huanghe River Affairs Bureau, Zettam (2018)
Temperate	98	Alabama, Altamaha, Apalachicola, Asi Nehri, Bann, Barrow, Blackwood, Brazos, Ca, Cape Fear, Clutha, Colorado (Caribbean), Cunene, Danube, Dniester, Dong Jiang, Drin, Duero, Ebro, Eel, Elbe, Ems, Exe, Fuerte, Ganges-Brahmaputra, Garonne, Gono, Groot-Kei, Guadalquivir, Guadiana, Gudena, Incomati, Irrawaddy, Jacui, James, Jordan, Kiso, Kizil, Klamath, Kuban, Loire, Maputo, Maritsa, Meuse, Mino, Mira, Moulouya, Nueces, Oder, Ohta, Oued El Kebir, Palena, Panuco, Parana, Pearl, Pee Dee, Po, Potomac, Rhine, Rhone, Ribeira do Iguape, Rio Negro, Roanoke, Rogue, Roia, Sabine, Sacramento, Salinas, San Antonio, Santee, Savannah, Savé, Schelde, Seine, Severn, Shannon, Si Kiang, Skjern, Song Hong, South Esk, Spey, Struma, Suwanee, Tagus, Thames, Trent, Trinity, Tugela, Tweed, Uruguay, Vardar, Verde, Waikato, Weser, Yangtze, Yarra, Yodo, Zambezi	Aguamod Project, Center for Ecology and Hydrology, HYDRO dataset, Global Runoff Data Center, LOTUS Project, Lu et al. (2019), Zettam (2018)
Cold	118	Alazeya, Albany, Amur, Anabar, Anderson, Angerman, Attawapiskat, Churchill (Atlantic), Churchill (Hudson), Columbia, Connecticut, Copper, Coppermine, Coruh, Dalalven, Daling He, Daugava, Delaware, Dnieper, Don, Dramselva, Dunk, Eastmain, Ferguson, Fraser, George, Glama, Grande River, Great Whale River (Hudson), Great Whale River (Ungava), Han, Hayes (Hudson), Hudson, Iijoki, Indal, Indigirka, Ishikari, Kalix, Kamchatka, Kem, Kemijoki, Khatanga, Klaralven, Kobuk, Kokemaenjoki, Koksoak, Kolyma, Kovda, Kuskokwim, Kymijoki, Lena, Lepreau, Liao, Little Whale River, Ljungan, Ljusnan, Luan He, Lule, Mackenzie, Manicouagan, Margaree, Mecatina, Merrimack, Mezen, Mississippi, Moose, Nady, Naktong, Narva, Nass, Natashquan, Nelson-Saskatchewan, Neman, Neva, Nottaway, Nushagak, Ob, Olanga, Olenek, Omoloy, Onega, Oulu, Palyavaam, Pechora, Penobscot, Pite, Ponoy, Pur, Rupert, Saguenay, Saint John, Seal, Severn (Hudson), Severnaya, Shinano, Skeena, Skellefte, St Croix, St Lawrence, Stikine, Susitna, Susquehanna, Taku, Taz, Tenojoki, Thelon, Thlewiaza, Tone, Tornio, Tuloma, Ume, Varzuga, Winisk, Yalu Jiang, Yana, Yenisei, Yongding He, Yukon	Déry et al. (2009), Global Runoff Data Center, Shiklomanov et al. (2017), Stackpoole et al. (2017)
Polar	12	Alek, Arnaud, Ellice, Leaf, Hayes (Arctic), Joekulsa, Lagarfliot, Noatak, Oelfusa, Quoich, Svarta, Thjorsa	Global Runoff Data Center

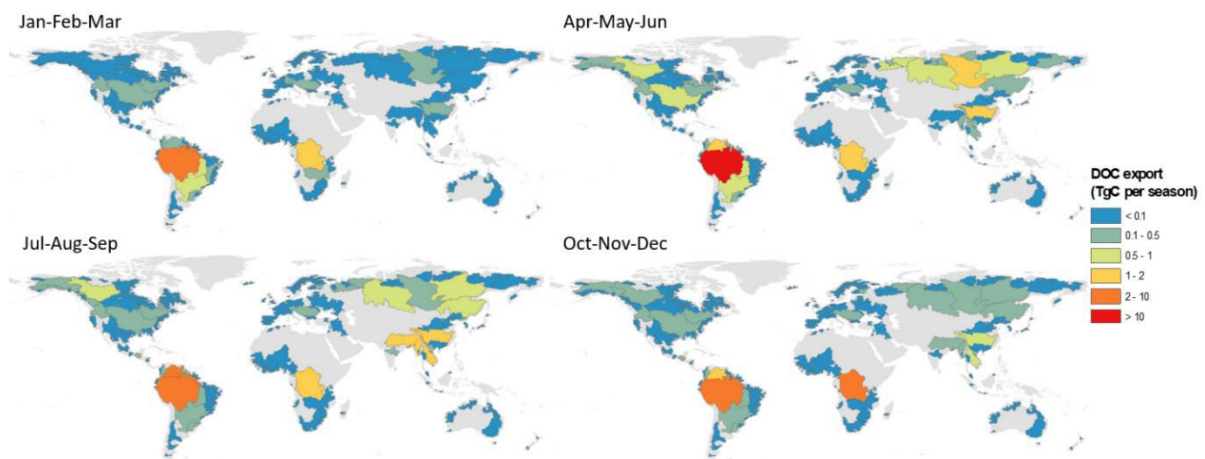
## **Results**

### ***Simulation of riverine DOC fluxes at global scale***

Figure 54 reveals that the main contributors to the global riverine DOC exports are the Amazon River and the Congo River whatever the season, with significant contributions of Asian rivers, particularly in Siberia during the spring freshet (April to June) and in South East of Asia between July and September. A focus on both sides of the Atlantic Ocean shows that the Amazon and the Congo rivers present different behaviors during the year (Figure 55). The Amazon River seems to provide the first part of the DOC fluxes flowing into the Atlantic Ocean during the second semester while the Congo River is taking over during the second part of the year when the Amazon fluxes are decreasing. This lag is in agreement with the seasonal discharge fluctuations of the two largest rivers of the world as already shown by Nkounkou (1989). In the same way, the second semester brings to light the effect of the spring freshet in Siberian rivers and the third semester highlights the impact of the monsoon in South East Asia. A video tape showing the seasonal fluctuations of daily DOC exports of each watershed considered in this paper is available as a supplementary material and details all of these trends at a daily time step.



**Figure 54:** Simulation of global DOC riverine fluxes ( $\text{TgC.yr}^{-1}$ ) exported to the oceans based on a dataset of 341 large river basins. The DOC fluxes are detailed by  $10^\circ$  latitudinal zones and trimesters. The estimated DOC fluxes to the oceans (dotted bars) are estimated based on the gap between the water flows from our study and of the global exoreic basins from GRDC (2014).



**Figure 55:** Estimation of global DOC fluxes for each season on the 341 watersheds of the dataset.

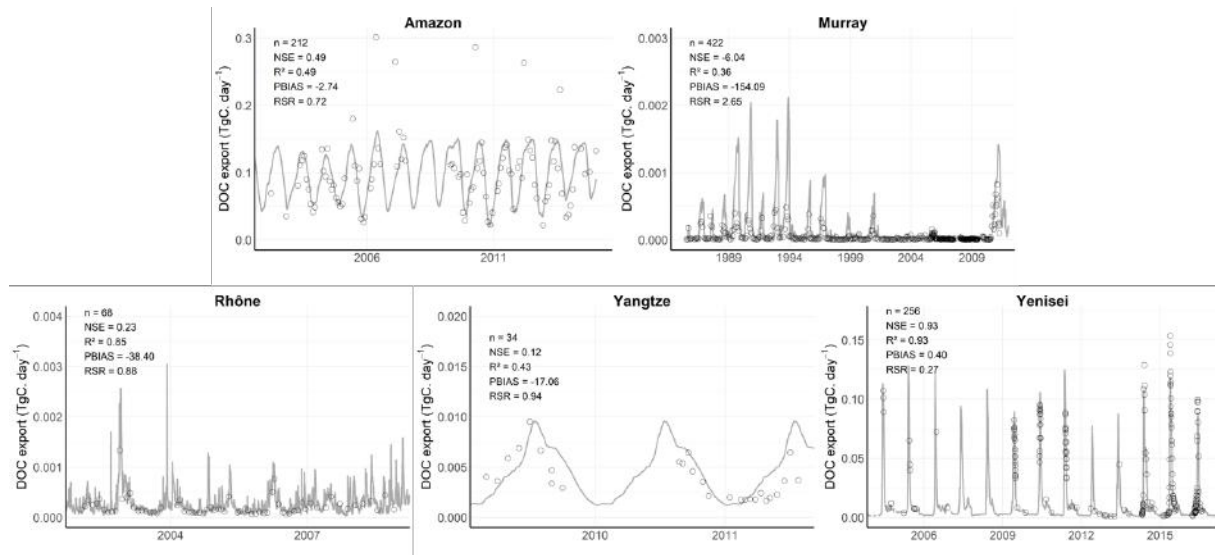


### ***Details on the DOC model***

By analyzing various datasets, it has been highlighted that the DOC concentration is related to discharge and that this concentration reaches an asymptotic value even if the discharge continues to increase. This “saturating curve” has already been brought to light in past researches (Tao, 1998; Raymond and Saiers, 2010). In this study, we have decided to use a saturation model adapted from the Michaelis–Menten model (Johnson and Goody, 2011) to predict the riverine DOC concentration ([DOC]) in milligrams per liter (mg L<sup>-1</sup>) by correlating it with discharge (Q) as followed:

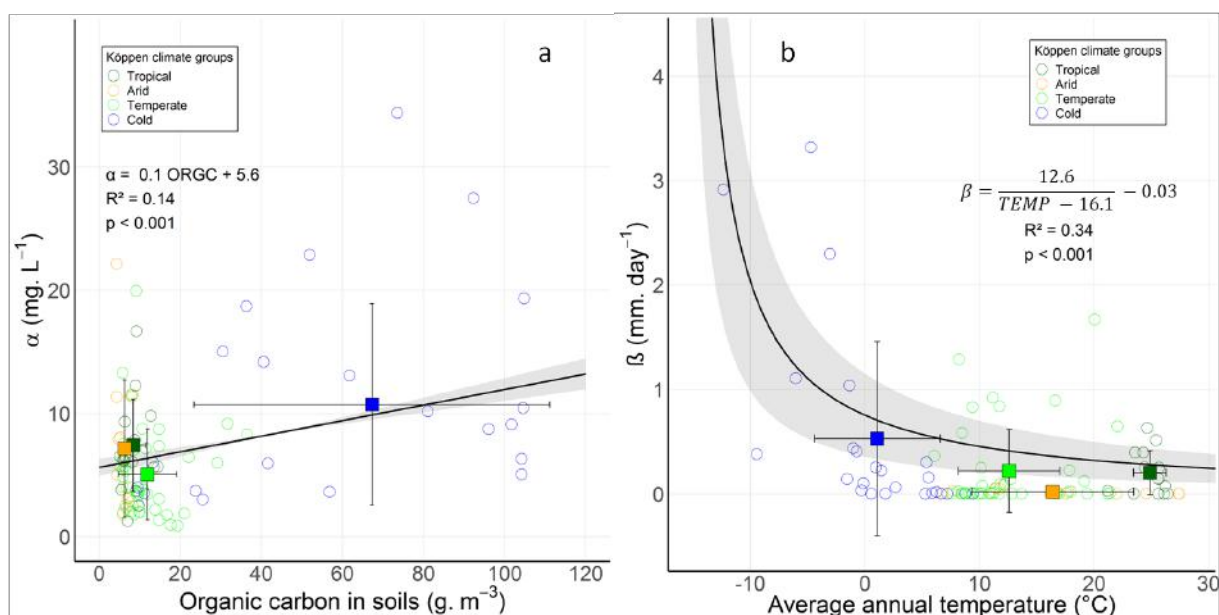
$$[DOC] = \frac{\alpha \cdot Q}{\beta + Q}$$

with Q, the specific discharge in millimeters. The two parameters  $\alpha$  and  $\beta$  represent respectively a potential of maximum DOC concentration we could find at the outlet of the watershed and the discharge at which the DOC concentration is half of the maximum DOC concentration that aims an asymptote. The model is calculating a daily average concentration on the basis of daily discharge and it has already returned good results in an Arctic watershed (Fabre et al., 2019). Here we have extended the predictions based on this model to large watersheds from other pedo-climatic regions (Figure 56). The predicted fluxes are correctly fitting the observed lowest fluxes and are almost matching the highest fluxes for the majority of the five selected rivers.



**Figure 56: Simulation of daily riverine DOC fluxes at the outlet of the selected river basins. The dots represent the observed DOC fluxes and the grey lines represent the predicted DOC fluxes calculated on the basis of the observed daily discharges. The daily discharge on the Yangtze River has been averaged on the sampling period (2009-2011) based on available data on the 1982-2001 period.**

PCAs on the parameters  $\alpha$  and  $\beta$  of the DOC model have given us the ways to explore for the best correlations between the parameters and a set of environmental variables detailed in the Methods section. It has revealed that  $\alpha$  is mostly correlated to the soil C content (*ORGC*) while  $\beta$  has returned good correlations with the average annual air temperature (*TEMP*) with respective Pearson's correlation coefficients of 0.37 and -0.36. The resulting regressions with the two variables of interest are presented in Figure 57.  $\alpha$  which represent a potential of DOC that can be found in the river is higher in watersheds draining soils with high contents of organic carbon such as permafrost affected watersheds. In the same way,  $\beta$  is linked to the speed to reach the higher concentrations of DOC and is higher in colder watersheds. The average values of the parameter  $\alpha$  have been found at  $7.4 \pm 3.7$ ,  $7.2 \pm 5.6$ ,  $5.1 \pm 3.7$  and  $10.4 \pm 8.2$  mg.L<sup>-1</sup> respectively for tropical, semi-arid, temperate and arctic rivers. In the same way, the  $\beta$  parameter values have been returned at,  $0.20 \pm 0.21$ ,  $0.02 \pm 0.03$ ,  $0.21 \pm 0.38$  and  $0.49 \pm 0.89$  mm.day<sup>-1</sup> for the respective hydro climatic regions.



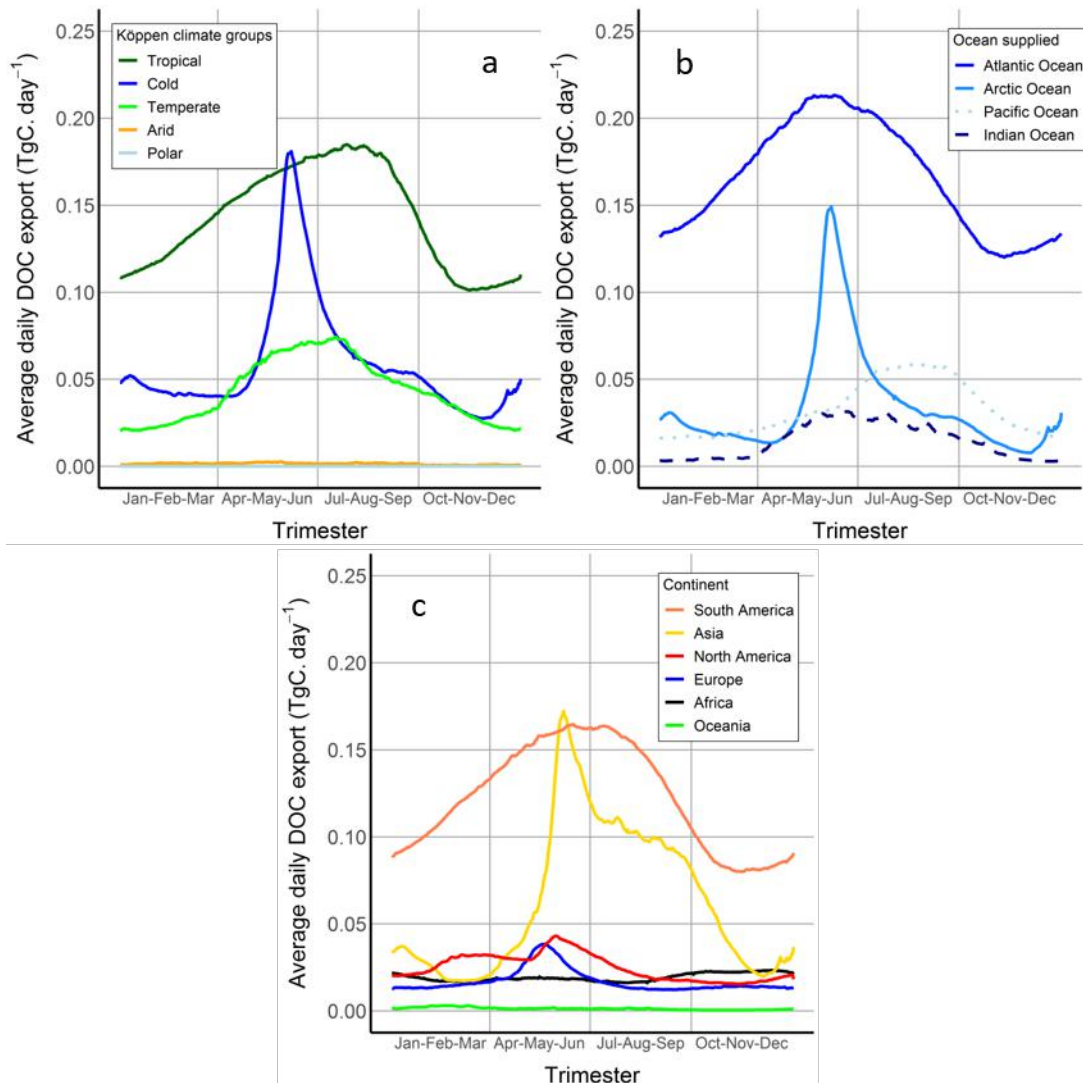
**Figure 57: Regressions between  $\alpha$  and the organic carbon content in the first soil meter and between  $\beta$  and the average annual air temperature in the watersheds.**

### **Global daily riverine DOC exports**

It has been shown that DOC fluxes are well represented in the selected rivers presenting different environmental characteristics based on the DOC model proposed in this work. Thus, we have used the regressions based on the variables *ORGC* and *TEMP* detailed in Figure 57 to propose a set of parameters  $\alpha$  and  $\beta$  for each watershed to estimate average daily DOC fluxes for most of the main rivers on Earth (see Table 9 in Methods) once daily discharges the nearest to the outlet are available. Figure 58 shows the distribution of these daily global riverine exports for each climatic group (Figure 58a), each ocean supplied (Figure 58b) and each continent (Figure 58c). Concerning climate groups, the tropical and cold rivers represent the most important contributions to the DOC fluxes with different behaviors. The highest fluxes of tropical rivers are as intense as for cold rivers with a peak near 0.2 TgC.day<sup>-1</sup> but the daily export remains high during the other part of the year. The temperate rivers present an early period of high fluxes lasting also about 200 days but it has returned less variations with exports going from 0.02 to 0.08 TgC.day<sup>-1</sup> while the semi-arid rivers present some fluctuations between July and September not relevant compared to the other groups. In a same way, the most supplied oceans are the Atlantic Ocean and the Arctic Ocean while

the most contributive continents are respectively Asia and South America. This shows the impact of the Amazon and the Congo rivers presenting the strongest daily discharges by far on Earth but also the clear, short but intense impact of the spring freshets of the Siberian rivers flowing into the Arctic Ocean on global fluxes.

At last, we have been able to extrapolate global riverine DOC fluxes to the oceans based on estimates of the water flows to the oceans (GRDC, 2014) and we have compared the resulting yearly fluxes with previous estimates (Table 10). The predicted total export of 0.14 Pg.yr<sup>-1</sup> in this paper is lower than those of previous estimates but the returned specific fluxes are in the same range.



**Figure 58:** Simulation of the daily riverine DOC fluxes regarding different distributions: a) by Köppen climate group; b) by ocean supplied; c) by continent.

**Table 10: Exported riverine fluxes of DOC to the oceans at different scales. *n* represents the number of rivers on which the DOC fluxes have been studied and *n<sub>extra</sub>* is the number of rivers used to extrapolate or refine the global DOC flux.**

	This study	Li et al., 2017	Dai, 2012	Seitzinger et al., 2010**	Aitkenhead and McDowell, 2000	Ludwig et al., 1996	Meybeck, 1993
n ( <i>n<sub>extra</sub></i> )	341 (423*)	263	118 (925)	5761	164	60	> 40
Estimated flux (and corrected flux; TgC.yr <sup>-1</sup> )	100 (140*)	240	208 (170)	164	362	205	199
Specific flux (t.km <sup>-2</sup> .yr <sup>-1</sup> )	1.7 (1.8*)		2.6 (2.1)	1.5	3.1	1.9	2.0

\* based on the Interactive Database of the World's River Basins (CEO Water Mandate, 2016).

\*\* based on the NEWS model (Mayorga et al., 2010)

## Discussion

### Validity of the DOC model

The model for DOC exports has returned good results regarding the spatial and temporal validity (Figure 56). The processes have been well represented on the 5 watersheds presented where daily discharges are available for the whole sampling period except for the Yangtze River. The DOC model has been fitting in the basins where the data have demonstrated an evident variation in DOC concentrations between low and high water flows. The basins where the model has fitted with more difficulties and less accuracy are commonly those with important anthropization. Indeed, the anthropization leads to a high DOC concentration even in the low water periods which implies a low  $\beta$  parameter in the DOC model. This model generally represents the observations with a DOC increase correlated with the discharge and does not explain abrupt changes as shown in Figure 56. The latter could be linked to some parameters not taken into account in by this model or to changes in the hydrological functioning of the basin during specific sampling years. The temporal dynamic returns accurate results at a daily time step for cold watersheds such as the Yenisei River in Figure 56. It also points out the weaknesses of the DOC model for rivers with regular DOC concentrations independently of the discharge where the model returns a completely constant DOC concentration as on the Amazon River (Figure 52a). Besides, this model underlines the need to well measure and/or model river discharge at daily time step in order

to obtain good results for DOC concentrations. The rivers where the model has not been able to fit could be linked to a lack of data, a bad representation of the hydrological cycle in the dataset or to some environmental conditions that are not taken into account in the model so far.

### ***Dataset quality***

This study has used a consequent amount of data for DOC in rivers from various databases and studies (Figure 50a). These data have been hard to collect and are not sampled with the same protocols. The errors linked to the sampling and the analyses are different for each watershed and sometimes between 2 datasets for a same watershed as these samplings have been done during the last 50 years. The protocols and analyses methods have evolved through the years which could disrupt the optimization of the DOC model. Another consequent lack in this paper is that riverine DOC has not been importantly studied yet compared to other nutrients. The available data are really sparse and samples on more than one year are only available in few basins have samples available on more than one year. Concerning environmental variables, the values found in this paper are linked to the resolution of the datasets. The correlations demonstrated in this paper are relatively significant to highlight a pattern but could be refined with better datasets of DOC and more precise databases used to determine the environmental variables.

To predict the average daily DOC fluxes, a database of daily discharge has been created based on different datasets (Table 9). Similarly, the daily discharges are not available for the same periods on the different rivers of this paper. We have tried to represent an average hydrological cycle at daily time step for each river by assuming that this average based on multiple years is representative of the hydrological cycle of the watershed.

### ***Environmental links with the parameters***

The  $\alpha$  parameter explains the potential of maximum DOC concentration in the rivers. This potential is reached during the periods of peaks of discharge. Then, the potential is linkable with the soils erosion and so to the organic carbon content in soils as it is the main source of DOC (Meybeck, 1993; Raymond and Bauer, 2001; Schimel and Weintraub, 2003). The  $\beta$  parameter of the model is linked to the speed to reach the highest DOC concentrations. This parameter is negatively correlated to the average annual air temperature in the basin (Figure 57b). The more the basin is cold the more the time to reach the highest concentrations in DOC. It could be linked to the optimization of the microbial activity, the main process at the origin of the DOC formation. Indeed, the decomposition of the organic carbon in soils leading to DOC is performed by specific bacteria activities dependent on the temperature (Balser and Wixon, 2009; Conant et al., 2011).

### ***Global estimates of riverine DOC fluxes***

The global riverine DOC export has been returned lower than those of previous works. Our estimate is based on 341 watersheds which represent a small part of the total number of exoreic basins (Seitzinger et al., 2010; Dai et al., 2012) but represent around 72% of the freshwater flow from the main watersheds to the oceans. This dataset could be judged as representative of the total water flow and allow the extrapolation of our estimate on the total exoreic zones. The main difference with past researches is that this study calculates the DOC exports with the daily average discharges of the dataset and extrapolates the results based on the yearly average discharges of the remaining main watersheds where daily data are not available while previous works have done extrapolations depending on drainage areas or based on complex models. Seitzinger et al. (2010) with the NEWS model have also focused on the exports of exoreic basins and have returned the closest result from our estimates which confirm that our predictions based on a generic model are close to reality. However, uncertainties remain important in the estimation of global freshwater flows to the

oceans (Oki and Kanae, 2006; Schlosser and Houser, 2007) which is a main problem in the extrapolation of biogeochemical fluxes exported at global scale. An improve in the estimates of global water flows to the oceans is necessary to better understand the global dynamic of biogeochemical cycles.

Plus, our global DOC flux highlights the fact that our dataset lacks available daily discharge data on key rivers in some parts of the world such as the Indus River and the Salween River but also other rivers in India, Myanmar and Indonesia which should be main contributors to the flux in the Indian Ocean and to the global flux regarding their average discharge. Indeed, the extrapolation assumes that the rivers of the database contained in the latitude zones of Figure 54 are representative of all of the rivers in this latitude interval. A main progress to this model could be to sample and include other main rivers to be more accurate in the exports enounced. We could also underline a lack of data for the Nile River and other rivers in North Africa which could be main drivers of DOC exports in Africa but also representative of their respective climate group. A focus on the Arctic rivers is revealing that our flux in this region does not fit the ones in previous papers (Ludwig et al., 1996; McClelland et al., 2016). Our predictions for the Arctic watersheds could be evaluated as more accurate because we are least likely to underestimate or overestimate the impact of the spring freshet with daily time step fluxes.

### ***Perspectives of use***

The underestimations and overestimations of the DOC concentrations highlighted in this paper lead the authors to think in the use of two similar models instead of one with the first one matching the high DOC concentrations and another one focusing on the low DOC concentrations. This approach aims to represent in the best possible way the DOC variations in time but the choice between one or another model according to the hydrological cycle is for now uncertain, should be dependent on the watershed studied and is based on the dynamic of the DOC regarding the discharge with hysteresis studies. The contribution of the



subsurface flow in a watershed could be a main driver in the choice of the model. As this flow is really difficult to obtain for now, a next step to this paper is to implement this model in various hydrological models which can determine the different water flow components and to determine the parameters of the model directly from modeling inputs.

In the same way, in front of the uncertainties in the models used to predict the parameters  $\alpha$  and  $\beta$  highlighted in Figure 57, the importance of obtaining observed DOC data for each basin or improve global datasets on organic carbon in soils is primordial to find a suitable set of parameters for each watershed and refine the exports at large scale. These enhancements are necessary to focus on the dynamic of DOC in rivers and on the effects of DOC on other biogeochemical cycles at global scale, particularly on contaminant transports.

### ***Conclusion***

This study has shown that a simple model based on a large dataset of various watersheds can represent daily riverine DOC fluxes to the oceans at a global scale and daily riverine DOC concentrations for specific basins. On some watersheds, the model simulates daily DOC concentrations close to the average concentration. On these basins, the main advance of this work is to calculate exported fluxes with daily discharge compared to previous studies. The parameters of the model are specific for each watershed and are linked to variables related to the formation and the origin of the DOC. This approach could be further introduced in modeling tools to study riverine DOC fluxes at global scale in a context of climate change.

### ***Acknowledgments***

We do acknowledge Dr. Michel Meybeck, Dr. Sarah M. Stackpoole, Dr. Jens Hartmann and Dr. Stephan Kempe for their knowledge and sharing of available data and projects already done about riverine DOC problematics. We do acknowledge Jérémy Guilhen for his various remarks in the analysis of the DOC model. We thank the Global Runoff Data Center, the

International Center for Water Resources and Global Change, the Observation Service SO HYBAM and the Arctic Great Rivers Observatory (and the TOMCAR-Permafrost Project) for the sharing of their data of DOC and daily discharge.

### ***Authors contributions***

C.F., S.S. and J.M.S.P. designed and developed the model with the help of J.-L.P. C.F. performed and analyzed the modeling. C.F. wrote the paper with considerable contributions from S.S., J.M.S.P. and J.-L.P.

### ***Additional information***

Competing interests: The authors declare no competing financial interests.

### ***References***

1. Ågren, A., Buffam, I., Berggren, M., Bishop, K., Jansson, M., Laudon, H., 2008. Dissolved organic carbon characteristics in boreal streams in a forest-wetland gradient during the transition between winter and summer. *Journal of Geophysical Research* 113. <https://doi.org/10.1029/2007JG000674>
2. Aitkenhead, J.A., Hope, D., Billett, M.F., 1999. The relationship between dissolved organic carbon in stream water and soil organic carbon pools at different spatial scales. *Hydrological Processes* 13, 1289–1302. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(19990615\)13:8<1289::AID-HYP766>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19990615)13:8<1289::AID-HYP766>3.0.CO;2-M)
3. Aitkenhead, J.A., McDowell, W.H., 2000. Soil C:N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 127–138. <https://doi.org/10.1029/1999GB900083>

4. Balser, T.C., Wixon, D.L., 2009. Investigating biological control over soil carbon temperature sensitivity. *Global Change Biology* 15, 2935–2949. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2009.01946.x>
5. Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., Probst, J.-L., Sánchez-Pérez, J.M., 2014. New insight into pesticide partition coefficient  $K_d$  for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere* 99, 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.050>
6. CEO Water Mandate, 2016. Interactive Database of the World's River Basins.
7. Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., Defries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Le Quéré, C., Myneni, R.B., Piao, S., Thomson, P., 2013. Carbon and Other Biogeochemical Cycles, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
8. Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F., McDowell, W.H., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., Duarte, C.M., Kortelainen, P., Downing, J.A., Middelburg, J.J., Melack, J., 2007. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10, 172–185. <https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>
9. Conant, R.T., Ryan, M.G., Ågren, G.I., Birge, H.E., Davidson, E.A., Eliasson, P.E., Evans, S.E., Frey, S.D., Giardina, C.P., Hopkins, F.M., Hyvönen, R., Kirschbaum, M.U.F., Lavelle, J.M., Leifeld, J., Parton, W.J., Megan Steinweg, J., Wallenstein, M.D., Martin Wetterstedt, J. å., Bradford, M.A., 2011. Temperature and soil organic matter decomposition rates - synthesis of current knowledge and a way forward. *Global Change Biology* 17, 3392–3404. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02496.x>
10. Dai, M., Yin, Z., Meng, F., Liu, Q., Cai, W.-J., 2012. Spatial distribution of riverine DOC inputs to the ocean: an updated global synthesis. *Current Opinion in Environmental Sustainability* 4, 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2012.03.003>

11. Degens, E.T., Kempe, S., Richey, J.E., 1991. SCOPE 42: Biogeochemistry of major world rivers. UK: Wiley.
12. Drake, T.W., Raymond, P.A., Spencer, R.G.M., 2017. Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty: Terrestrial carbon inputs to inland waters. *Limnology and Oceanography Letters* 3, 132–142. <https://doi.org/10.1002/lol2.10055>
13. Fabre, C., Sauvage, S., Tananaev, N., Noël, G.E., Teisserenc, R., Probst, J.L., Pérez, J.M.S., 2019. Assessment of sediment and organic carbon exports into the Arctic ocean: The case of the Yenisei River basin. *Water Research* 158, 118–135. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.018>
14. Gergel, S.E., Turner, M.G., Kratz, T.K., 1999. Dissolved organic carbon as an indicator of the scale of watershed influence on lakes and rivers. *Ecological Applications* 9, 1377–1390. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1999\)009\[1377:DOCAAI\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1999)009[1377:DOCAAI]2.0.CO;2)
15. The Global Runoff Data Centre, 2014. Global Freshwater Fluxes into the World Oceans. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz. [https://doi.org/10.5675/GRDC\\_Report\\_44](https://doi.org/10.5675/GRDC_Report_44)
16. Hope, D., Billett, M.F., Cresser, M.S., 1994. A review of the export of carbon in river water: Fluxes and processes. *Environmental Pollution* 84, 301–324. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90142-2](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90142-2)
17. Hornberger, G.M., Bencala, K.E., McKnight, D.M., 1994. Hydrological controls on dissolved organic carbon during snowmelt in the Snake River near Montezuma, Colorado. *Biogeochemistry* 25, 147–165. <https://doi.org/10.1007/BF00024390>
18. Huang, T.-H., Fu, Y.-H., Pan, P.-Y., Chen, C.-T.A., 2012. Fluvial carbon fluxes in tropical rivers. *Current Opinion in Environmental Sustainability* 4, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2012.02.004>
19. Ittekkot, V., 1988. Global trends in the nature of organic matter in river suspensions. *Nature* 332, 436–438. <https://doi.org/10.1038/332436a0>
20. Ittekkot, V., Laane, R.W.P.M., 1991. Fate of Riverine Particulate Organic Matter, in: *Biogeochemistry of Major World Rivers*. SCOPE, p. 356.

21. Johnson, K.A., Goody, R.S., 2011. The Original Michaelis Constant: Translation of the 1913 Michaelis–Menten Paper. *Biochemistry* 50, 8264–8269. <https://doi.org/10.1021/bi201284u>
22. Li, M., Peng, C., Wang, M., Xue, W., Zhang, K., Wang, K., Shi, G., Zhu, Q., 2017. The carbon flux of global rivers: A re-evaluation of amount and spatial patterns. *Ecological Indicators* 80, 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.04.049>
23. Ludwig, W., Probst, J.-L., Kempe, S., 1996. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles* 10, 23–41. <https://doi.org/10.1029/95GB02925>
24. Martins, O., Probst, J.-L., 1991. Biogeochemistry of Major African Rivers: Carbon and Mineral Transport - Chapter 6, in: *Biogeochemistry of Major World Rivers*. (SCOPE ; 42). John Wiley & Sons, pp. 127–155.
25. McClelland, J.W., Holmes, R.M., Peterson, B.J., Raymond, P.A., Striegl, R.G., Zhulidov, A.V., Zimov, S.A., Zimov, N., Tank, S.E., Spencer, R.G.M., Staples, R., Gurtovaya, T.Y., Griffin, C.G., 2016. Particulate organic carbon and nitrogen export from major Arctic rivers: POC and PN Export From Major Arctic Rivers. *Global Biogeochemical Cycles* 30, 629–643. <https://doi.org/10.1002/2015GB005351>
26. Meybeck, M., 1993. Riverine transport of atmospheric carbon: Sources, global typology and budget. *Water, Air, & Soil Pollution* 70, 443–463. <https://doi.org/10.1007/BF01105015>
27. Meybeck, M., 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science* 282, 401–450. <https://doi.org/10.2475/ajs.282.4.401>
28. Meybeck, M., Vörösmarty, C.J., 1999. Global transfer of carbon by rivers. *Global Change Newsl.* 37, 18–19.
29. Nkounkou, R.R., 1989. Hydrogéodynamique actuelle du Congo et de l'Amazone. Cycle global de l'eau et bilan de l'érosion au cours des temps phanérozoïques (derniers 600 millions d'années). Univ. Louis Pasteur, Strasbourg.
30. Probst, J.-L., Ludwig, W., Amiotte Suchet, P., 1997. Global modeling of CO<sub>2</sub> uptake by continental erosion and of carbon river transport to the oceans. / *Modélisation à l'échelle*

- globale des flux de CO<sub>2</sub> consommé par l'érosion continentale et des transports fluviaux de carbone vers les océans. *Sciences Géologiques. Bulletin* 50, 131–156. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1997.1950>
31. Raymond, P.A., Bauer, J.E., 2001. Use of <sup>14</sup>C and <sup>13</sup>C natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling: a review and synthesis. *Organic Geochemistry* 32, 469–485. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00190-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00190-X)
32. Raymond, P.A., Saiers, J.E., 2010. Event controlled DOC export from forested watersheds. *Biogeochemistry* 100, 197–209. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9416-7>
33. Schimel, J., Weintraub, M., 2003. The implications of exoenzyme activity on microbial carbon and nitrogen limitation in soil: a theoretical model. *Soil Biology and Biochemistry* 35, 549–563. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(03\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(03)00015-4)
34. Schlesinger, W.H., 1991. *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*, Academic Press. ed. New York.
35. Seitzinger, S.P., Mayorga, E., Bouwman, A.F., Kroeze, C., Beusen, A.H.W., Billen, G., Van Drecht, G., Dumont, E., Fekete, B.M., Garnier, J., Harrison, J.A., 2010. Global river nutrient export: A scenario analysis of past and future trends: Global River Export Scenarios. *Global Biogeochemical Cycles* 24, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2009GB003587>
36. Søndergaard, M., Middelboe, M., 1995. A cross-system analysis of labile dissolved organic carbon. *Marine Ecology Progress Series* 118, 283–294. <https://doi.org/10.3354/meps118283>
37. Spitzky, A., Ittekkot, V., 1991. Dissolved and particulate organic matter in rivers, in: *Ocean Margin Processes in Global Change*. NY, pp. 5–17.
38. Tao, S., 1998. Spatial and temporal variation in DOC in the Yichun River, China. Funding was provided by National Excellent Young Scientist Foundation of China. *Water Research* 32, 2205–2210. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00443-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00443-0)

39. Veyssy, E., Colas, C., Etcheber, H., Maneux, E., Probst, J.L., 1996. Fluvial transport of organic carbon by the Garonne river into the Gironde estuary. *Sciences Géologiques. Bulletin* 49, 127–153. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1996.1939>
40. Vitale, C.M., Di Guardo, A., 2019. Predicting dissolved organic carbon partition and distribution coefficients of neutral and ionizable organic chemicals. *Science of The Total Environment* 658, 1056–1063. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.282>
41. Araujo, M., Noriega, C., Lefèvre, N., 2014. Nutrients and carbon fluxes in the estuaries of major rivers flowing into the tropical Atlantic. *Frontiers in Marine Science* 1. <https://doi.org/10.3389/fmars.2014.00010>
42. Balakrishna, K., Kumar, I.A., Srinikethan, G., Mugeraya, G., 2006. Natural and Anthropogenic Factors Controlling the Dissolved Organic Carbon Concentrations and Fluxes in a Large Tropical River, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 122, 355–364. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9188-7>
43. Balakrishna, K., Probst, J.L., 2005. Organic carbon transport and C/N ratio variations in a large tropical river: Godavari as a case study, India. *Biogeochemistry* 73, 457–473. <https://doi.org/10.1007/s10533-004-0879-2>
44. Bao, H., Wu, Y., Zhang, J., 2015. Spatial and temporal variation of dissolved organic matter in the Changjiang: Fluvial transport and flux estimation: Changjiang DOM. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 120, 1870–1886. <https://doi.org/10.1002/2015JG002948>
45. Bird, M.I., Robinson, R.A.J., Win Oo, N., Maung Aye, M., Lu, X.X., Higgitt, D.L., Swe, A., Tun, T., Lhaing Win, S., Sandar Aye, K., Mi Mi Win, K., Hoey, T.B., 2008. A preliminary estimate of organic carbon transport by the Ayeyarwady (Irrawaddy) and Thanlwin (Salween) Rivers of Myanmar. *Quaternary International* 186, 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2007.08.003>
46. Birkett, C.M., Mason, I.M., 1995. A New Global Lakes Database for a Remote Sensing Program Studying Climatically Sensitive Large Lakes. *Journal of Great Lakes Research* 21, 307–318. [https://doi.org/10.1016/S0380-1330\(95\)71041-3](https://doi.org/10.1016/S0380-1330(95)71041-3)

47. Bowes, M.J., Armstrong, L.K., Wickham, H.D., Harman, S.A., Gozzard, E., Roberts, C., Scarlett, P.M., 2017. Weekly water quality data from the River Thames and its major tributaries (2009-2013) [CEH Thames Initiative]. <https://doi.org/10.5285/e4c300b1-8bc3-4df2-b23a-e72e67eef2fd>
48. Brunet, F., Gaiero, D., Probst, J.L., Depetris, P.J., Gauthier Lafaye, F., Stille, P., 2005.  $\delta^{13}\text{C}$  tracing of dissolved inorganic carbon sources in Patagonian rivers (Argentina). *Hydrological Processes* 19, 3321–3344. <https://doi.org/10.1002/hyp.5973>
49. Centre for Ecology & Hydrology, Environmental Information Data Centre.
50. Centre for Ecology & Hydrology, National River Flow Archive.
51. de Ferranti, J., Hormann, C., 2012. Digital Elevation Model.
52. Déry, S.J., Hernandez-Henriquez, M.A., Burford, J.E., Wood, E.F., 2009. Observational Evidence of an Intensifying Hydrological Cycle in Northern Canada.
53. Drugge, L., Jonsson, K., Wörman, A., Ölander, B., 2003. Effect of hydropower regulation on the transport of metals and nutrients in Lule River. Uppsala.
54. European Commission, 2003. Global Land Cover 2000 database.
55. Fabre, C., Sauvage, S., Tananaev, N., Espitalier Noël, G., Teisserenc, R., Probst, J.L., Sánchez-Pérez, J.M., 2019, Assessment of sediment and organic carbon exports into the Arctic ocean: The case of the Yenisei River basin. *Water Research* 158, 118-135. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.018>.
56. FAO, 2006. WRI Major Watersheds of the World Delineation.
57. Batjes, N.H., 2009. Harmonized soil profile data for applications at global and continental scales: updates to the WISE database. *Soil Use and Management* 25, 124–127. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00202.x>
58. Fick, S.E., Hijmans, R.J., 2017. WorldClim 2: new 1-km spatial resolution climate surfaces for global land areas: New Climate Surfaces For Global Land Areas. *International Journal of Climatology* 37, 4302–4315. <https://doi.org/10.1002/joc.5086>



59. Gao, Z., Tao, C., Shen, Y., Sun, W., Yi, Q., 2002. Riverine organic carbon in the Xijiang River (South China): seasonal variation in content and flux budget. *Environmental Geology* 41, 826–832. <https://doi.org/10.1007/s00254-001-0460-4>
60. Geeraert, N., Omengo, F.O., Borges, A.V., Govers, G., Bouillon, S., 2017. Shifts in the carbon dynamics in a tropical lowland river system (Tana River, Kenya) during flooded and non-flooded conditions. *Biogeochemistry* 132, 141–163. <https://doi.org/10.1007/s10533-017-0292-2>
61. Gómez-Gutiérrez, A.I., Jover, E., Bodineau, L., Albaigés, J., Bayona, J.M., 2006. Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River inputs. *Chemosphere* 65, 224–236. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.058>
62. Hartmann, J., Lauerwald, R., Moosdorf, N., 2014. A Brief Overview of the GLObal River Chemistry Database, GLORICH. *Procedia Earth and Planetary Science* 10, 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.005>
63. Hengeveld, G.M., Gunia, K., Didion, M., Zudin, S., Clerkx, A.P.P.M., Schelhaas, M.J., 2015. Global 1-degree Maps of Forest Area, Carbon Stocks, and Biomass, 1950-2010. <https://doi.org/10.3334/ORNLDAAAC/1296>
64. Holmes, R.M., McClelland, J.W., Tank, S.E., Spencer, R.G.M., Shiklomanov, A.I., 2017. Arctic Great Rivers Observatory. Water Quality Dataset.
65. Ittekkot, V., Arain, R., 1986. Nature of particulate organic matter in the River Indus, Pakistan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1643–1653. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90127-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90127-4)
66. Laudon, H., Berggren, M., Ågren, A., Buffam, I., Bishop, K., Grabs, T., Jansson, M., Köhler, S., 2011. Patterns and Dynamics of Dissolved Organic Carbon (DOC) in Boreal Streams: The Role of Processes, Connectivity, and Scaling. *Ecosystems* 14, 880–893. <https://doi.org/10.1007/s10021-011-9452-8>
67. Le, T.P.Q., Dao, V.N., Rochelle-Newall, E., Garnier, J., Lu, X., Billen, G., Duong, T.T., Ho, C.T., Etcheber, H., Nguyen, T.M.H., Nguyen, T.B.N., Nguyen, B.T., Da Le, N., Pham, Q.L., 2017. Total organic carbon fluxes of the Red River system (Vietnam): TOC fluxes of

- the Red River. *Earth Surface Processes and Landforms* 42, 1329–1341.  
<https://doi.org/10.1002/esp.4107>
68. Lehner, B., Döll, P., 2004. Development and validation of a global database of lakes, reservoirs and wetlands. *Journal of Hydrology* 296, 1–22.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.03.028>
69. Lesack, L.F.W., Hecky, R.E., Melack, J.M., 1984. Transport of carbon, nitrogen, phosphorus, and major solutes in the Gambia River, West Africa. *Limnology and Oceanography* 29, 816–830. <https://doi.org/10.4319/lo.1984.29.4.0816>
70. Lu, J.Z., Zhang, L., Cui, X.L., Zhang, P., Chen, X.L., Sauvage, S., Sanchez-Perez, J.M., 2019. Assessing the climate forecast system reanalysis weather data driven hydrological model for the Yangtze River basin in China. *Applied Ecology and Environmental Research* 17, 3615–3632. [https://doi.org/10.15666/aeer/1702\\_36153632](https://doi.org/10.15666/aeer/1702_36153632)
71. Malcolm, R.L., Durum, W.H., 1976. Organic carbon and nitrogen concentrations and annual organic carbon load of six selected rivers of the United States.  
<https://doi.org/10.3133/wsp1817F>
72. Mantoura, R.F.C., Woodward, E.M.S., 1983. Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn Estuary: chemical and geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1293–1309. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90069-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90069-8)
73. Martins, O., Probst, J.-L., 1991. Biogeochemistry of Major African Rivers: Carbon and Mineral Transport - Chapter 6, in: *Biogeochemistry of Major World Rivers*. (SCOPE: 42). John Wiley & Sons, pp. 127–155.
74. Mc Mahon, T.A., 1982. *Hydrological Characteristics of Selected Rivers of the World*.
75. McDowell, W.H., Likens, G.E., 1988. Origin, Composition, and Flux of Dissolved Organic Carbon in the Hubbard Brook Valley. *Ecological Monographs* 58, 177–195.  
<https://doi.org/10.2307/2937024>
76. Mekong River Commission, Daily observation and forecast of the Mekong River.

77. Meybeck, M., Cauwet, G., Dessery, S., Somville, M., Gouleau, D., Billen, G., 1988. Nutrients (organic C, P, N, Si) in the eutrophic River Loire (France) and its estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 27, 595–624. [https://doi.org/10.1016/0272-7714\(88\)90071-6](https://doi.org/10.1016/0272-7714(88)90071-6)
78. Moreira-Turcq, P., Seyler, P., Guyot, J.L., Etcheber, H., 2003. Exportation of organic carbon from the Amazon River and its main tributaries. *Hydrological Processes* 17, 1329–1344. <https://doi.org/10.1002/hyp.1287>
79. Moriasi, D.N., Arnold, J.G., Liew, M.W.V., Bingner, R.L., Harmel, R.D., Veith, T.L., 2007. Model Evaluation Guidelines for Systematic Quantification of Accuracy in Watershed Simulations. *Transactions of the ASABE* 50, 885–900. <https://doi.org/10.13031/2013.23153>
80. Murrell, M.C., Hollibaugh, J.T., 2000. Distribution and Composition of Dissolved and Particulate Organic Carbon in Northern San Francisco Bay During Low Flow Conditions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51, 75–90. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0639>
81. Ni, H.-G., Lu, F.-H., Luo, X.-L., Tian, H.-Y., Zeng, E.Y., 2008. Riverine inputs of total organic carbon and suspended particulate matter from the Pearl River Delta to the coastal ocean off South China. *Marine Pollution Bulletin* 56, 1150–1157. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.02.030>
82. Observation Service SO HYBAM, Observation Service for the geodynamical, hydrological and biogeochemical control of erosion/alteration and material transport in the Amazon, Orinoco and Congo basins.
83. Oeurng, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., 2011. Assessment of hydrology, sediment and particulate organic carbon yield in a large agricultural catchment using the SWAT model. *Journal of Hydrology* 401, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.02.017>
84. Paolini, J., 1995. Particulate organic carbon and nitrogen in the Orinoco river (Venezuela). *Biogeochemistry* 29. <https://doi.org/10.1007/BF00002594>

85. Pempkowiak, J., Kupryszewski, G., 1980. The input of organic matter to the Baltic from the Vistula River. *Oceanologia* 12.
86. Pettine, M., Patrolecco, L., Camusso, M., Crescenzo, S., 1998. Transport of Carbon and Nitrogen to the Northern Adriatic Sea by the Po River. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 46, 127–142. <https://doi.org/10.1006/ecss.1997.0303>
87. Pokrovsky, O.S., Viers, J., Shirokova, L.S., Shevchenko, V.P., Filipov, A.S., Dupré, B., 2010. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary. *Chemical Geology* 273, 136–149. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.02.018>
88. Ran, L., Lu, X.X., Sun, H., Han, J., Li, R., Zhang, J., 2013. Spatial and seasonal variability of organic carbon transport in the Yellow River, China. *Journal of Hydrology* 498, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.018>
89. Raymond, P.A., McClelland, J.W., Holmes, R.M., Zhulidov, A.V., Mull, K., Peterson, B.J., Striegl, R.G., Aiken, G.R., Gurtovaya, T.Y., 2007. Flux and age of dissolved organic carbon exported to the Arctic Ocean: A carbon isotopic study of the five largest arctic rivers: Arctic River DOC. *Global Biogeochemical Cycles* 21. <https://doi.org/10.1029/2007GB002934>
90. Reader, H.E., Stedmon, C.A., Kritzberg, E.S., 2014. Seasonal contribution of terrestrial organic matter and biological oxygen demand to the Baltic Sea from three contrasting river catchments. *Biogeosciences* 11, 3409–3419. <https://doi.org/10.5194/bg-11-3409-2014>
91. Rubel, F., Kotteck, M., 2010. Observed and projected climate shifts 1901-2100 depicted by world maps of the Köppen-Geiger climate classification. *Meteorologische Zeitschrift* 19, 135–141. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2010/0430>
92. Sadeghi, S.H.R., Mizuyama, T., 2007. Applicability of the Modified Universal Soil Loss Model for prediction of sediment yield in Khanmirza watershed, Iran. *Hydrological Sciences Journal* 52, 1068–1075. <https://doi.org/10.1623/hysj.52.5.1068>

93. Schimel, J., Weintraub, M., 2003. The implications of exoenzyme activity on microbial carbon and nitrogen limitation in soil: a theoretical model. *Soil Biology and Biochemistry* 35, 549–563. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(03\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(03)00015-4)
94. Sempéré, R., Charrière, B., Van Wambeke, F., Cauwet, G., 2000. Carbon inputs of the Rhône River to the Mediterranean Sea: Biogeochemical implications. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 669–681. <https://doi.org/10.1029/1999GB900069>
95. Shiklomanov, A.I., Holmes, R.M., McClelland, J.W., Tank, S.E., Spencer, R.G.M., 2017. Arctic Great Rivers Observatory. Discharge Dataset.
96. Spencer, R.G.M., Hernes, P.J., Dinga, B., Wabakanghanzi, J.N., Drake, T.W., Six, J., 2016. Origins, seasonality, and fluxes of organic matter in the Congo River: Organic Matter in the Congo River. *Global Biogeochemical Cycles* 30, 1105–1121. <https://doi.org/10.1002/2016GB005427>
97. Stackpoole, S.M., Stets, E.G., Clow, D.W., Burns, D.A., Aiken, G.R., Aulenbach, B.T., Creed, I.F., Hirsch, R.M., Laudon, H., Pellerin, B.A., Striegl, R.G., 2017. Spatial and temporal patterns of dissolved organic matter quantity and quality in the Mississippi River Basin, 1997-2013: Mississippi River Basin DOC quantity and quality trends. *Hydrological Processes* 31, 902–915. <https://doi.org/10.1002/hyp.11072>
98. Tao, S., 1998. Spatial and temporal variation in DOC in the Yichun River, China. *Water Research* 32, 2205–2210. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00443-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00443-0)
99. The Global Runoff Data Centre, 56068, Koblenz, Germany
100. United Nations Environment Programme (2018), GEMStat database of the Global Environment Monitoring System for Freshwater (GEMS/Water) Programme. International Centre for Water Resources and Global Change, Koblenz. Available upon request from GEMS/Water Data Centre: [gemstat.org](http://gemstat.org).
101. Vervier, P., Dobson, M., Pinay, G., 1993. Role of interaction zones between surface and ground waters in DOC transport and processing: considerations for river restoration. *Freshwater Biology* 29, 275–284. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.1993.tb00763.x>

102. Wang, X., Ma, H., Li, R., Song, Z., Wu, J., 2012. Seasonal fluxes and source variation of organic carbon transported by two major Chinese Rivers: The Yellow River and Changjiang (Yangtze) River: FLUX AND SOURCE OF ORGANIC CARBON. *Global Biogeochemical Cycles* 26, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011GB004130>
103. Wetzel, R.G., 1992. Gradient-dominated ecosystems: sources and regulatory functions of dissolved organic matter in freshwater ecosystems, in: Salonen, K., Kairesalo, T., Jones, R.I. (Eds.), *Dissolved Organic Matter in Lacustrine Ecosystems: Energy Source and System Regulator*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 181–198. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-2474-4\\_14](https://doi.org/10.1007/978-94-011-2474-4_14)
104. Williams, J.R., 1975. Sediment-yield prediction with Universal Model using runoff energy factor, in: *Present and Prospective Technology for Predicting Sediment Yield and Sources*. pp. 244–252.
105. Zettam, A., 2018. Transfer of nitrates from the Tafna watershed (North-West Algeria) to the Mediterranean Sea - approach coupling measurements, modeling and changing scale to the biggest coastal rivers in North Africa.
106. Zuijdgeest, A., Wehrli, B., 2017. Carbon and nutrient fluxes from floodplains and reservoirs in the Zambezi basin. *Chemical Geology* 467, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.025>

## 4.2. Etude du carbone organique particulaire à l'échelle globale

### 4.2.1. Analyses des jeux de paramètres obtenus

Des données ont été rassemblées pour 91 stations et seulement 68 stations ont été gardées pour tester l'ajustement avec le modèle pour le COP. Ces 68 stations sont distribuées dans 49 bassins versants. 63 stations sur les 68 ont renvoyé un ajustement cohérent, ce qui représente 92,6 % du jeu de données. Les valeurs pour le paramètre  $a$  ont été trouvées entre 0,0001 et 69,8, le paramètre  $b$  a été retourné entre 0,0001 et 20,0 alors que le paramètre  $d$  est compris dans l'intervalle 0,95 – 500.

### 4.2.2. Représentation du modèle du COP dans les quatre bassins versants sélectionnés

La Figure 59 montre l'application du modèle pour les six bassins versants évoqués dans chapitre 2. Sur ces bassins, le modèle du COP a retourné de bons résultats avec différentes valeurs pour les trois paramètres. Indépendamment de la charge en sédiments dans le cours d'eau, le modèle est capable de représenter le contenu en COP dans les sédiments. Les meilleurs ajustements possibles pour les quatre bassins ont renvoyé les jeux de paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  suivants : 0,0001, 4,6 et 37,3 pour l'Oubangui, 15,6, 18,3 et 42,8 pour le Murray, 0,01, 0,01 et 186,8 pour la Save, 18,7, 0,0001 et 127,8 pour le Mississippi, 69,8 0,37 et 44,6 pour le Fleuve June (Hwang Ho) et 0,0001, 2,3 et 22,6 pour l'Ienisseï. Au niveau de la représentation temporelle, le modèle semble également renvoyer avec une précision notable la concentration en COP dans le cours d'eau à différents moments du cycle hydrologique des bassins sélectionnés même si les données pour le COP sont assez clairsemées quel que soit le bassin comme le montre la Figure 60.

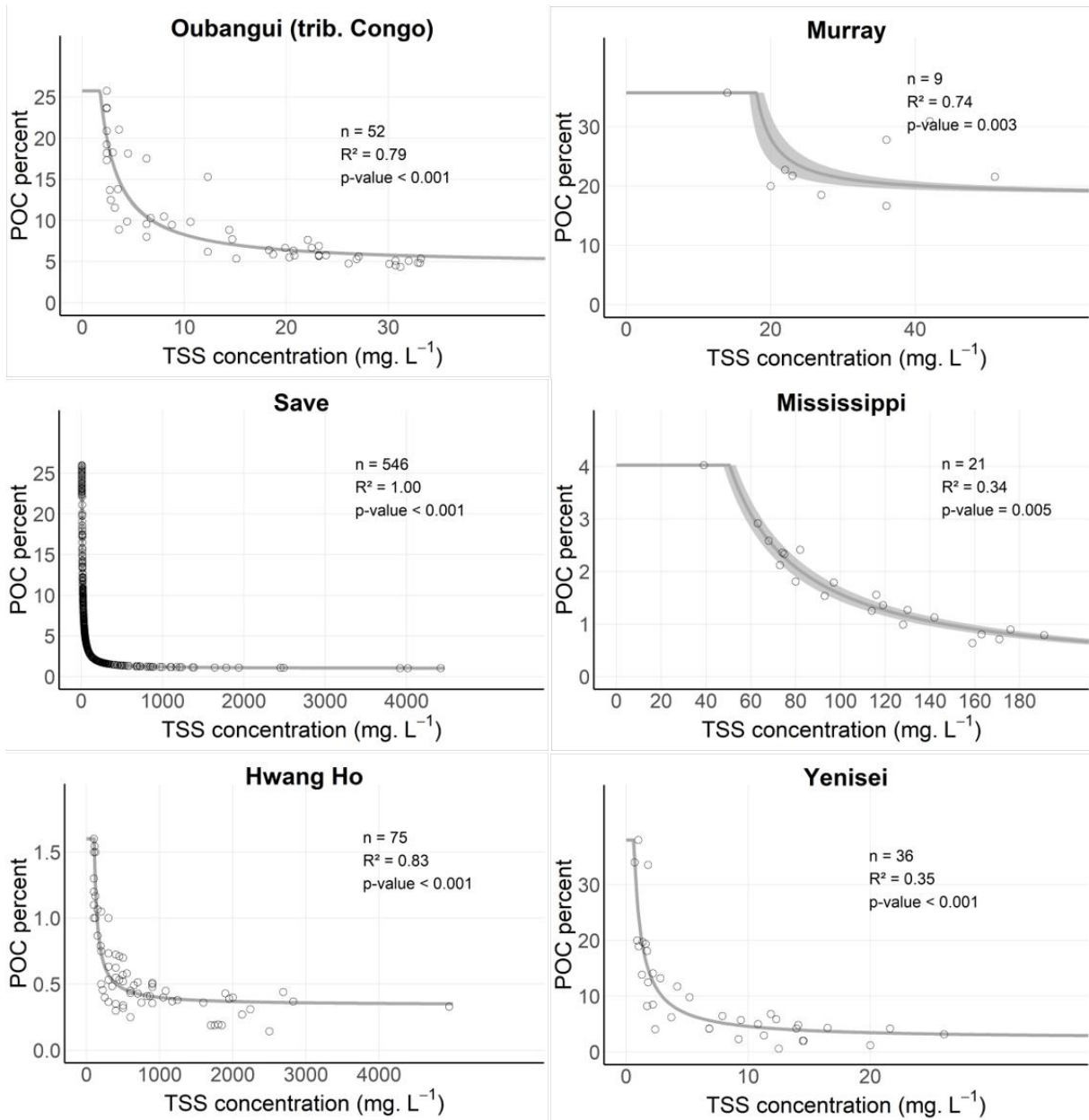
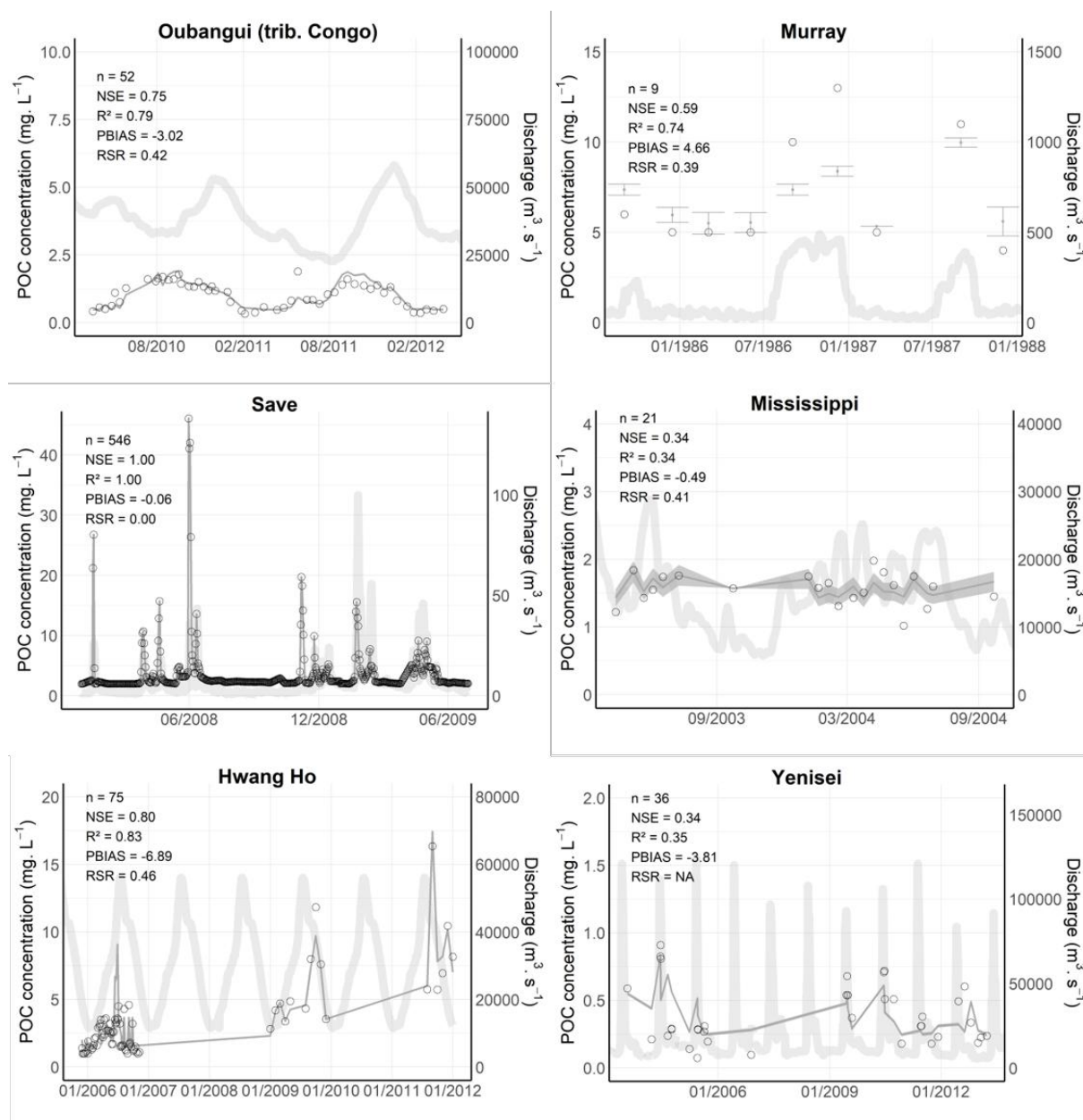


Figure 59 : Représentation du modèle du COP testée pour les bassins versants sélectionnés.





**Figure 60 :** Représentation temporelle de l'évolution du COP observé et simulé sur les bassins sélectionnés. Les points en blanc représentent les données observées alors que les points ou courbes en gris représentent les données simulées à l'aide du modèle. La courbe en arrière-plan représente le débit au point de prélèvement.

#### 4.2.3. Résultats de l'ACP sur le paramètre $d$

L'ACP sur le paramètre  $d$  a retourné une bonne corrélation avec les variables *ABG* et *Forest* (Figure 61) avec des coefficients de corrélation linéaire de Bravais-Pearson de 0,43 et -0,40. Plus le bassin versant considéré présente une biomasse au sol élevée mais un pourcentage de forêts faible, plus le paramètre  $d$  va être grand (Figure 62).

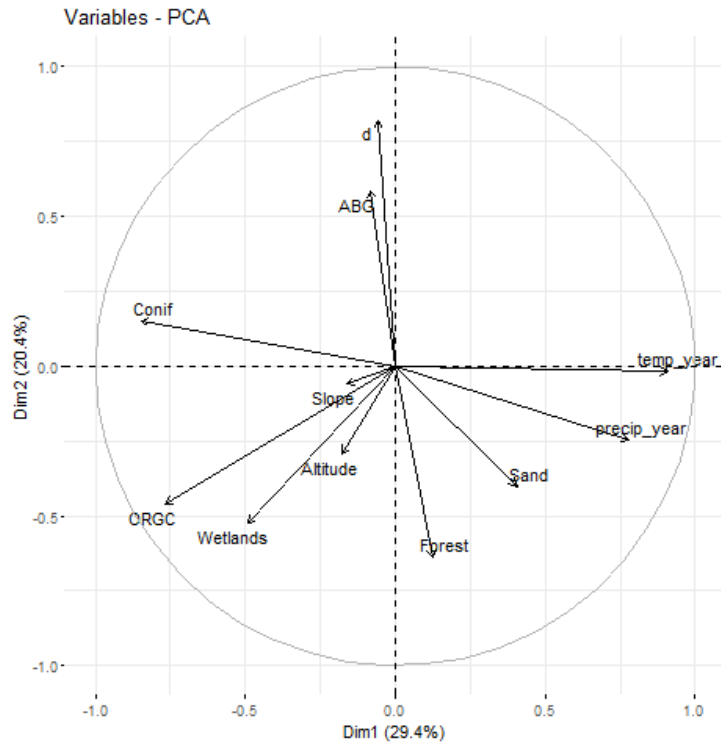


Figure 61: Résultats de l'ACP sur le jeu de données disponible pour le modèle du COP.

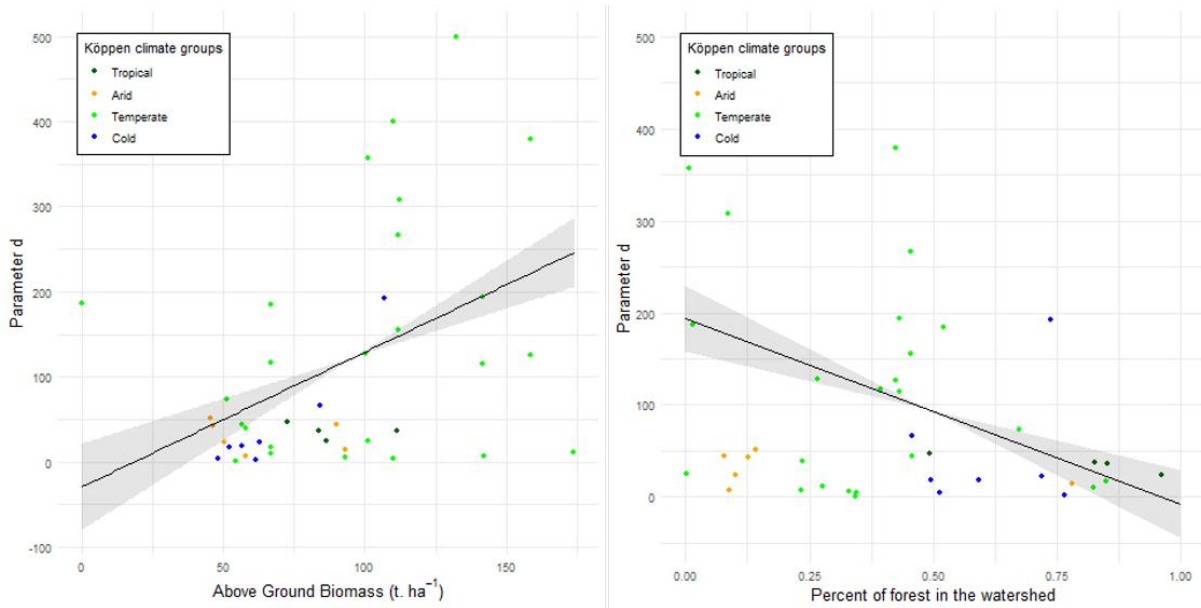
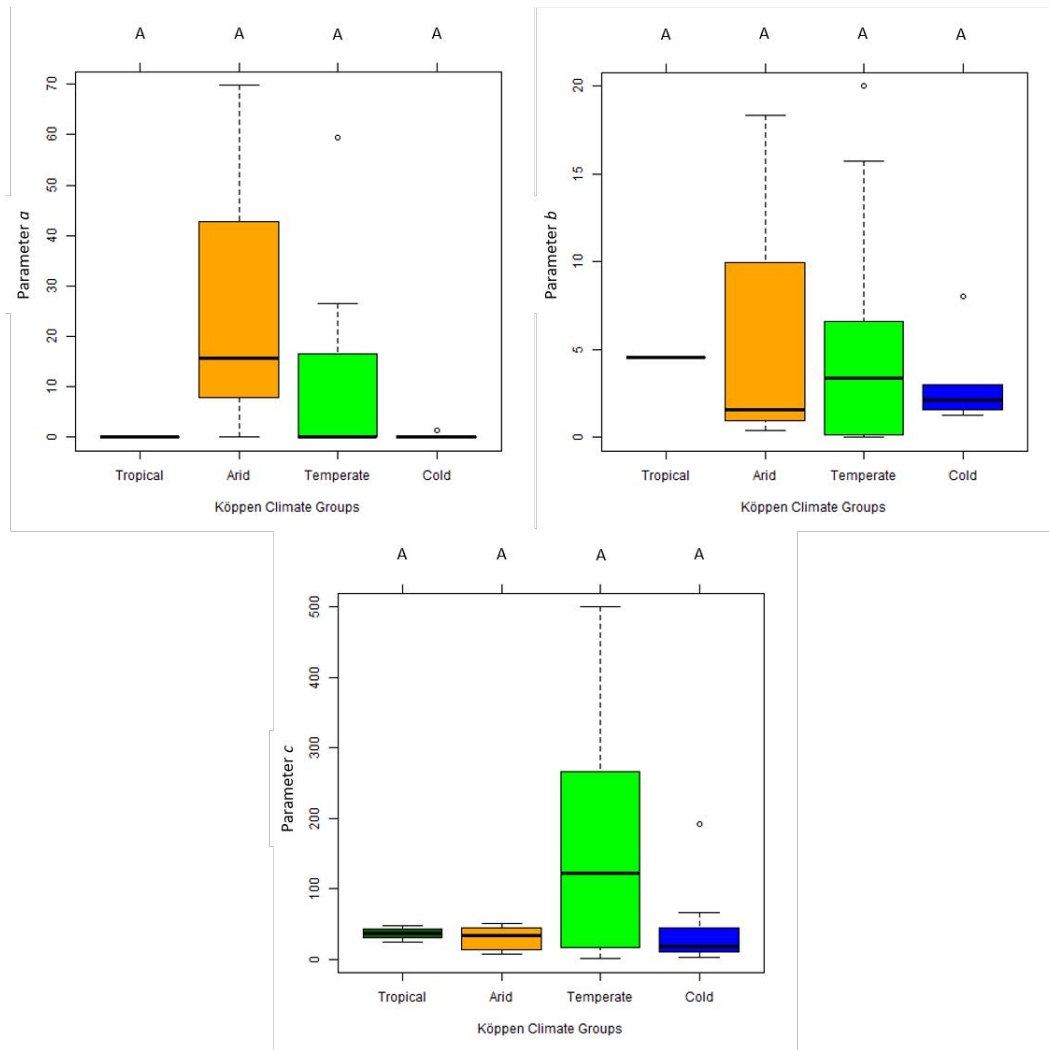


Figure 62 : Régressions linéaires entre le paramètre  $d$  et la biomasse au sol (à gauche) et le pourcentage de forêts dans le bassin versant (à droite).

Les paramètres  $a$  et  $b$  du modèle ont déjà été expliqués dans Boithias et al. (2014) mais leur dépendance avec le groupe de climat de Köppen-Geiger a été testée pour vérifier si des groupes de bassins versants ressortaient pour les trois paramètres  $a$ ,  $b$  et  $d$  (Figure 63) à l'aide du test de Tukey. Ce test a permis de voir si les moyennes des paramètres entre les groupes étaient significativement différentes.



**Figure 63 : Tests de Tukey sur les trois paramètres du modèle du COP en fonction des groupes de climats de Köppen-Geiger.**

Il en résulte que les bassins versants arides et tempérés semblent présenter des paramètres  $a$  et  $b$  plus élevés alors que le paramètre  $d$  semble plus élevé pour les bassins versants tempérés mais aucun groupe ne se détache statistiquement sur aucun des trois paramètres d'après le test de Tukey. Le paramètre  $a$  a renvoyé des valeurs moyennes de  $0,0001 \pm 0,0001$ ,  $28,4 \pm 36,6$ ,  $7,8 \pm 13,9$  et  $0,21 \pm 0,52$  mg.L<sup>-1</sup> de TSS respectivement pour les bassins tropicaux, arides, tempérés et froids.  $b$  a donné des moyennes de  $4,6 \pm 0,01$ ,  $6,8 \pm 10,1$ ,  $4,8 \pm 5,4$  and  $3,0 \pm 2,5$  % de COP dans les TSS respectivement pour les bassins tropicaux, arides, tempérés et froids. Les moyennes pour le paramètre  $d$  sont de  $36,5 \pm 9,4$  pour les

bassins tropicaux,  $30,6 \pm 17,9$  pour les fleuves arides,  $159,8 \pm 159,0$  pour les bassins tempérés et  $44,8 \pm 63,1$  pour les bassins froids.

#### 4.2.4. Validité du modèle

Le modèle présenté dans cette section a renvoyé de bons résultats en regardant la validité temporelle ainsi qu'à différentes échelles (Figure 59 ; Figure 60). Comme les données sur les sédiments ne sont généralement pas disponibles au pas de temps journalier, les simulations du COP ne se font que sur certains points d'intérêt du cycle hydrologique. Les approches de modélisation prenant en compte la simulation des exports de sédiments sont des outils pertinents pour pallier à ce problème.

Jusqu'à présent, le modèle sur le COP proposé par Boithias et al. (2014) ne dépendait que de deux paramètres à calibrer en fonction du bassin versant étudié et un paramètre fixé. Dans ce projet, il a été mis en évidence la nécessité de mettre trois paramètres variant selon le fleuve étudié car la constante du modèle proposée par Boithias et al (2014 ; 9,40) n'était pas la meilleure solution pour l'ajustement du paramètre  $d$ . Il a été montré que le modèle sur le COP fonctionne bien pour la plupart du cycle hydrologique des bassins versants sélectionnées avec un paramètre  $d$  aussi adaptable selon le cas d'étude. Pour les fleuves où le modèle n'a pas pu être validé, il peut s'agir d'un manque de données, d'une mauvaise représentation du cycle hydrologique avec les données disponibles ou à d'autres conditions qui ne sont pas prises en compte dans le modèle.

#### 4.2.5. Qualité du jeu de données

Cette étude a utilisé une quantité conséquente de données sur le COP dans les fleuves à l'échelle mondiale provenant de diverses bases de données et études. Toutes les données rassemblées ne sont pas échantillonnées avec les mêmes protocoles. Les erreurs liées à l'échantillonnage sont différentes pour chaque bassin hydrographique et parfois entre deux jeux de données pour un même bassin versant car les périodes d'échantillonnages pouvaient avoir des écarts supérieurs à 10 ans pour une base de données rassemblant des prélèvements au cours des 50 dernières années. Les protocoles d'échantillonnage ont

évolué au cours de cette période, ce qui a pu perturber l'optimisation des modèles de COP. Un autre manque conséquent dans cette partie est que le carbone organique fluvial n'a pas encore été étudié de manière importante par rapport à beaucoup d'autres éléments nutritifs. Les données sont très rares et clairsemées au cours du temps. Seuls quelques bassins disposent d'échantillons sur une longue période d'analyse.

#### 4.2.6. Lien avec les variables environnementales

Le paramètre  $d$  du modèle sur le COP est lié à la forme de la courbe. Lorsque la concentration de sédiments augmente dans le fleuve, le pourcentage de COP n'est plus principalement lié à la matière organique autochtone mais au carbone organique issu de l'érosion des premiers horizons de sols fortement concentrés en carbone organique. Ainsi, le lien avec la biomasse aérienne avec  $c$  (Figure 62) semble logique car  $ABG$  est liée à la concentration de carbone organique dans les premiers mètres résultant de l'activité microbienne. De même, la densité en forêts dans les bassins influe sur le paramètre en diminuant l'érosion des sols. La corrélation négative avec le paramètre  $d$  pourrait exprimer ce frein à l'érosion. Une variation à prendre en compte dans le paramètre  $d$  peut être le type de sol qui pourrait jouer un rôle dans la vitesse d'érosion ou dans la minéralisation du carbone organique ou sa mobilisation et donc accentuer la transition entre concentrations fortes et faibles en COP dans les sédiments. Les paramètres  $a$  et  $b$  ont déjà été détaillés dans Boithias et al. (2014) et représentent respectivement le contenu autochtone en carbone organique du fleuve pendant les périodes de faibles débits et le carbone organique dans les couches de sol les plus profondes du fait de l'érosion au cours des périodes de forts débits.

#### 4.2.7. Application du modèle

Il s'avère que le COP ne présente pas un rôle très important par rapport au COD ou au carbone organique du sol dans le processus de dénitrification sur certains bassins versants (Bernard-Jannin et al., 2017). Cependant, lors d'événements de crue avec débordement, la sédimentation dans les plaines alluviales est possible et une déposition de COP pourrait renouveler le stock présent et enrichir les sédiments sur place. Ainsi, la dénitrification

pourrait être favorisée par l'apport de COP et pourrait alors être mieux appréhendée dans les outils de modélisation en intégrant la variabilité temporelle et spatiale du COP. De plus amples recherches sur le rôle du COP dans la dénitrification sont nécessaires notamment dans les bassins versants débordants pour tirer de meilleures conclusions.

Ce modèle contient des limites à son application au pas de temps journalier car les données de sédiments ne sont pas disponibles à ce pas de temps sur n'importe quel bassin versant. Une alternative à ce problème est l'utilisation d'outils de modélisation capables de simuler les sédiments à des pas de temps journaliers dans les bassins versants tels que SWAT.

### 4.3. Conclusion

Ce chapitre démontre la possibilité de modéliser les flux de carbone organique dissous et particulaire au pas de temps journalier à l'échelle des bassins versants. De par la meilleure assimilation du COD par les bactéries dénitrifiantes, de plus amples recherches sur le rapport entre le COD et le carbone organique total ( $COT = COD + COP$ ) pourrait permettre d'appréhender le potentiel de dénitrification dans les zones humides alluviales et les cours d'eau. Sur certains bassins versants, le modèle simule des concentrations journalières proches de la concentration moyenne. Sur ces bassins, l'avancée majeure de ce travail et l'apport du débit journalier pour quantifier les flux exportés par rapport aux précédentes études.

# Chapitre 5 : Etude de l'hydrologie, des flux de sédiments et de carbone organique à l'aide de SWAT sur le bassin versant de l'Inisseï

---

Ce chapitre présente l'efficacité du modèle SWAT pour la partie hydrologie dans un premier temps et pour la partie sédiments et carbone organique dans un deuxième temps avec une modélisation sur le bassin versant arctique de l'Inisseï. Les modèles simulant les flux de carbone organique particulaire et dissous présentés précédemment ont été implémentés dans le modèle hydrologique SWAT et ont été testés sur le bassin versant de l'Inisseï. Ce fleuve a été choisi pour son cycle hydrologique et ses cycles biogéochimiques présentant des changements abrupts qui facilitent la représentation des flux d'eau, de sédiments et de carbone organique. Ce chapitre a fait l'objet de deux publications : la première, publiée dans *Water* en Juin 2017, présente l'étude des flux d'eau dans le bassin du fait que les approches de modélisation sur les bassins arctiques n'ont été que peu étudiées avant ce travail. La deuxième, publiée en Juillet 2019 dans *Water Research* reprend le travail précédent et l'adapte en implémentant les modèles de prédiction du carbone organique dans les cours d'eau. Enfin, ces approches ont été généralisées aux deux autres cas d'étude de l'Amazone et de la Garonne pour en tester la validité sur des bassins versants contrastés.





## 5.1. Contexte et objectifs

Les deux études présentées dans ce chapitre s'inscrivent dans l'étude de la problématique de la fonte des pergélisols dans les bassins versants arctiques face aux changements climatiques et de la menace de l'augmentation des concentrations en carbone organique et en polluants dans les cours d'eau dû à cette fonte.

Les pergélisols représentent le plus grand stock de carbone dans les sols à l'échelle de la planète. Ainsi, des modifications importantes dans le cycle hydrologique et dans les cycles biogéochimiques sont attendues dans les bassins versants arctiques dans les différents scénarios climatiques futurs.

La complexité du fonctionnement des pergélisols, abordée dans ce chapitre, est un réel défi pour les modélisateurs. En effet, la saisonnalité des processus de dégel et regel des pergélisols affectent grandement les changements annuels du fonctionnement hydrologiques des bassins versants contenant du pergélisol (Woo, 1986).

L'impact des flux de chaleur sur les flux d'eau représente la plus grande problématique dans le fonctionnement hydrologique des pergélisols qui est loin d'être résolue (Woo, 1986 ; Boike et al., 1998). D'un côté, les modèles basés sur les pergélisols qui simulent de bons résultats à large échelle ne fonctionnent pas à plus petite échelle (Jafarov et al., 2012) et inversement (Weismüller et al., 2011). D'autre part, les modèles hydrologiques simplifient largement les transferts de flux de chaleur dans le sol et les phases de transitions dans la zone hyporhéique (Schramm et al., 2007), ont des temps de calculs bien trop importants (Rigon et al., 2006), nécessitent beaucoup de calibration (Gusev et al., 2010), ou sont simplement incapables de faire du changement d'échelle et ainsi fonctionner à l'échelle du bassin versant (Semenova et al., 2013).

Récemment, des avancées prometteuses ont été démontrées pour des bassins versants en Chine à l'aide d'un modèle hydrologique adapté aux régions froides (CRHM ; Zhou et al., 2013). Des études récentes ont également démontré la faible performance de modèles

complexes dans la représentation de l'hydrologie des bassins versants affectés par des pergélisols et notamment la mauvaise détection des crues de printemps dues à la fonte de la neige et des sols et déterminantes dans le fonctionnement de ces bassins (Finney et al., 2012 ; Hülsmann et al., 2015).

Pour la deuxième partie de ce chapitre sur les flux de sédiments et de carbone organique, la plupart des modèles utilisés dans ces zones n'intègrent pas des modules simulant les flux de sédiments, ce qui est primordial dans notre étude. Pour ceux qui intègrent les simulations de sédiments, ils ont généralement besoin de nombreuses données d'entrées et ne présentent généralement pas de variabilités spatiale et temporelle (de Vente and Poesen, 2005). De plus, peu de modèles ont été appliqués dans les zones à pergélisols car les processus impliqués dans les transferts de sédiments et de carbone organique dans ces bassins versants n'ont été que peu documentés (Parmentier et al., 2017). Plusieurs modèles ont été utilisés par des relations simples (Chikita et al., 2007) ou des modèles empiriques basées sur la météorologie (Syvitski, 2002). Comme pour les flux d'eau, de récentes avancées ont été faites sur des bassins versants en Chine à l'aide du modèle SWAT (Zhou et al., 2017).

Pour ce qui est du carbone organique, la relation entre sédiments et COP a été démontré à différentes échelles (Martins and Probst, 1991 ; Ludwig et al., 1996 ; Boithias et al., 2014), et notamment à l'échelle des grands bassins versants arctiques (McClelland et al., 2016). Cependant, les données pour les sédiments et le COP sont rares sur les bassins versants arctiques et très peu de données sont disponibles lors de la crue de printemps, lorsque les flux de carbone organique sont les plus forts (Dittmar and Kattner, 2003). De la même manière, les modélisations du COD ont souvent été faites via des régressions simples avec l'estimation LOADEST basée sur des observations (Stubbins et al., 2015 ; Tank et al., 2016), ou par des modèles empiriques (Ludwig et al., 1996). Ainsi, le manque de connaissances est grand dans la modélisation des flux de sédiments et de carbone organique dans les bassins versants arctiques et ce au pas de temps journalier.

Par l'étude de l'Inisseï, fleuve arctique présentant le plus fort débit et les plus forts exports de carbone organique total vers l'Océan Arctique, nous avons pu comprendre via la modélisation le fonctionnement de ces bassins versants. Nous avons décidé de modéliser à l'aide du modèle SWAT les flux d'eau dans un premier temps puis nous nous sommes concentrés sur les flux de carbone organique dans un deuxième temps. Ainsi, les principaux objectifs de ces études ont été d'analyser, de comprendre et de quantifier les flux d'eau, de sédiments et de carbone organique à l'échelle du plus grand bassin versant arctique. De fait, nous avons également voulu comprendre le rôle des différents types de pergélisol et de sa fonte partielle annuelle dans les dynamiques des flux d'eau, de sédiments et de carbone organique

## 5.2. Principaux résultats et discussions

Le modèle hydrologique SWAT a été calibré et validé au pas de temps journalier sur la période 2003-2016 pour l'hydrologie, les sédiments et le carbone organique. Les paramètres du modèle SWAT ont été ajustés pour que la réponse hydrologique s'adapte au mieux aux conditions des bassins versants avec pergélisols.

SWAT a démontré sa capacité à estimer les flux d'eaux, de sédiments et de carbone organique au pas de temps journalier et à l'échelle d'un large bassin versant. Grâce à une prise en compte précise à travers les paramètres du modèle des conditions particulières de météorologie et de propriétés des sols, SWAT a renvoyé de bonnes représentations des pics de crue avec des flux annuels moyens de  $263 \text{ mm.an}^{-1}$ , répartis en  $152 \text{ mm.an}^{-1}$  de flux de surface (58%),  $103 \text{ mm.an}^{-1}$  de flux de subsurface (39%) et  $8 \text{ mm.an}^{-1}$  de flux de nappe (3%). Ces résultats sont présentés via une modélisation sur une partie réduite du bassin versant en aval de deux grands barrages sur les deux principaux cours d'eau et sont plus proches des observations que les précédentes modélisations proposées (Fabre et al., 2017).

Concernant les flux de sédiments et de carbone organique, ils ont été cette fois-ci établis en incluant la totalité du bassin versant arctique. Toujours au pas de temps journalier, les flux retournés par notre modélisation s'élèvent à  $2,97 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ,  $0,13 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  et  $1,14 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  respectivement pour les sédiments, le COP et le COD sur la période 2003-2016, ce qui est dans l'ordre de grandeur des précédentes estimations. Environ 60% des flux de sédiments, de COP et de COD sont exportés durant la crue de printemps. Diverses analyses spatiales ont démontré que les zones sans pergélisols du bassin ont retourné de plus grands flux de carbone organique que les zones avec pergélisols. Dans un contexte de changement climatique, ces résultats démontrent la potentielle boucle de rétroaction dû à l'effet de la fonte des pergélisols sur le cycle du carbone (Fabre et al., 2019).

Les modélisations et les modèles utilisées ont démontré leurs capacités à représenter les processus complexes qui se déroulent dans les bassins versants arctiques notamment lors des événements de crue. Une prise en compte dans le modèle de l'effet temporel de la fonte et du regel progressifs des pergélisols annuellement permettra une meilleure prise en compte de l'effet de ces sols sur les cycles de l'eau et du carbone.

En se concentrant sur les crues printanières, un décalage de quelques jours entre observations et simulations semble être présent dû à la gestion difficile de la fonte de la neige sur les grands bassins versants. Le gradient altitudinal sur l'Ienisseï étant très grand, la conceptualisation de la fonte de la neige pourrait être améliorée en complexifiant le modèle. Au vu des résultats obtenus, un modèle simplifié pour notre étude peut être conservé. Un travail plus précis sur les périodes de crue difficiles à modéliser pourrait renvoyer des résultats encore meilleurs. Les modèles utilisées pour modéliser les flux de COP et de COD devront être testés sur de plus nombreux bassins versants avec des conditions pédoclimatiques différentes pour démontrer leur universalité.

Ces résultats encourageants pourront permettre d'étudier les flux de polluants transportés par le carbone organique ainsi que d'estimer avec plus de précision les futurs flux d'eau, de sédiments et de carbone organique exportés par les bassins versants arctiques.

### 5.3. Conclusion

Les objectifs de ce chapitre ont été d'analyser les flux d'eau, de sédiments et de carbone organique et les chemins qu'ils empruntent dans les bassins versants arctiques ainsi que de produire un modèle performant capable de représenter le fonctionnement des pergélisols. Cette étude a permis de comprendre et de quantifier ces flux à l'exutoire du bassin versant arctique présentant le plus fort débit et le plus fort flux de COD tout en intégrant une variabilité spatiale dans chaque sous bassin. Ce sont les premières études à présenter une variabilité spatio-temporelle en intégrant différents types de pergélisols et à estimer les flux au pas de temps journalier. Les résultats présentés peuvent être interprétés comme plus précis que les précédentes études car ils intègrent les périodes de hautes eaux qui sont les plus exportatrices des différents éléments. Ce chapitre démontre également que l'utilisation du pas de temps journalier est primordial dans l'étude des bassins versants arctiques tant la crue printanière se déclenche en seulement quelques jours.

Cette section est le résumé des deux publications suivantes :

- Fabre, C., Sauvage, S., Tananaev, N., Srinivasan, R., Teisserenc, R., Sánchez-Pérez, J.M., 2017. *Using Modeling Tools to Better Understand Permafrost Hydrology*. *Water* 9 (6), 418. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.018>

- Fabre, C., Sauvage, S., Tananaev, N., Noël, G.E., Teisserenc, R., Probst, J.L., Sánchez-Pérez, J.M., 2019. Assessment of sediment and organic carbon exports into the Arctic ocean: The case of the Yenisei River basin. *Water Research* 158, 118–135. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.018>



Article

# Using Modeling Tools to Better Understand Permafrost Hydrology

Clément Fabre <sup>1,\*</sup>, Sabine Sauvage <sup>1</sup>, Nikita Tananaev <sup>2,3</sup>, Raghavan Srinivasan <sup>4</sup>, Roman Teisserenc <sup>1</sup> and José Miguel Sánchez Pérez <sup>1</sup>

<sup>1</sup> ECOLAB, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 31055 Toulouse, France; sabine.sauvage@univ-tlse3.fr (S.S.); roman.teisserenc@ensat.fr (R.T.); jose-miguel.sanchez-perez@univ-tlse3.fr (J.M.S.P.)

<sup>2</sup> P.I. Melnikov Permafrost Institute, SB RAS, Merzlotnaya Str. 36, 677010 Yakutsk, Sakha Republic, Russia; nikita.tananaev@gmail.com

<sup>3</sup> Ugra Research Institute of Information Technologies, Mira Str. 151, 628011 Khanty-Mansiysk, Russia

<sup>4</sup> Spatial Science Laboratory in the Department of Ecosystem Science and Management, Texas A&M University, College Station, TX 77845, USA; r-srinivasan@tamu.edu

\* Correspondence: clement.fabre21@gmail.com

Academic Editor: Karim Abbaspour

Received: 27 April 2017; Accepted: 26 May 2017; Published: 10 June 2017

**Abstract:** Modification of the hydrological cycle and, subsequently, of other global cycles is expected in Arctic watersheds owing to global change. Future climate scenarios imply widespread permafrost degradation caused by an increase in air temperature, and the expected effect on permafrost hydrology is immense. This study aims at analyzing, and quantifying the daily water transfer in the largest Arctic river system, the Yenisei River in central Siberia, Russia, partially underlain by permafrost. The semi-distributed SWAT (Soil and Water Assessment Tool) hydrological model has been calibrated and validated at a daily time step in historical discharge simulations for the 2003–2014 period. The model parameters have been adjusted to embrace the hydrological features of permafrost. SWAT is shown capable to estimate water fluxes at a daily time step, especially during unfrozen periods, once are considered specific climatic and soils conditions adapted to a permafrost watershed. The model simulates average annual contribution to runoff of 263 millimeters per year ( $\text{mm yr}^{-1}$ ) distributed as 152  $\text{mm yr}^{-1}$  (58%) of surface runoff, 103  $\text{mm yr}^{-1}$  (39%) of lateral flow and 8  $\text{mm yr}^{-1}$  (3%) of return flow from the aquifer. These results are integrated on a reduced basin area downstream from large dams and are closer to observations than previous modeling exercises.

**Keywords:** permafrost; modeling; hydrology; water; Yenisei River; SWAT

## 1. Introduction

Ongoing climate change became consensual through a plethora of studies [1]. This global warming is particularly important at high latitudes because of the Arctic amplification effect [2]. Significant alteration of the hydrological cycle and, subsequently, in other global cycles is expected in Arctic watersheds [3–6]. Arctic hydrology is poorly understood, and largely understudied, compared to lower and mid-latitudes [7,8]. Arctic catchments are genuinely remote areas, where data acquisition is complicated by natural conditions, logistics and societal issues. Field studies are scarce and these data, particularly for the Russian territory, are virtually unexposed to a wider international audience [9]. Most of the largest Arctic rivers are followed by an extremely limited number of gauging stations, which is steadily declining throughout last decades [10].

The complexity of Arctic hydrology is also a challenge for the modelers. Insolation seasonality affects the energy state of Arctic watersheds and an enormous difference in energy input between the

seasons. Hydrological processes follow this pattern, and are virtually stagnant in winter while highly dynamic in transition seasons, i.e., during spring freshet [11]. Water in the Arctic alternates between ice and liquid phases on a seasonal basis, both in surface and subsurface compartments. This regular phase transition implies sound modifications of runoff storage and pathways with the presence of permafrost, controlled by the active layer depth and its intra-annual fluctuations [12].

Permafrost hydrology emerged as a distinct branch of hydrological sciences in the U.S. in early 1980s, when sufficient data on the water balance and runoff regime of the High Arctic Rivers became available [13]. It has been widely acknowledged since then that the interaction of water fluxes and soil freeze-thaw processes has by far the most important hydrological effect in permafrost environment. The seasonally-thawed (active) layer accommodates the totality of hydrogeochemical activities in the continuous permafrost areas, the statement which became a ‘mantra’ since this keystone publication by M.-K. Woo saw the light. Water transport in the soil is only possible when the active layer is thawed, since frozen soil effectively acts as an aquitard [14]. Depending on soil properties and regional climate, the active layer can attain the thickness from first tens of centimeters to more than 2 m in the continuous permafrost zone [15,16]. Thicker active layer limits the occurrence of surface flow, but promotes deeper percolation of water, participation of deeper soil layers in water transfer in pores or unfrozen corridors [17].

The seasonality of freeze-thaw processes affects the changes in hydraulic properties of permafrost soils, and the watershed hydrology in general [13]. Early in winter the active layer is completely frozen, and flow is interrupted even in major Arctic catchments, e.g., the Yana (basin area  $A = 90,000 \text{ km}^2$ ) and the Anabar ( $A = 107,000 \text{ km}^2$ ) Rivers. During the spring, solar radiation penetrates the snow cover, starting the annual cycle of active layer development. By late autumn, the active layer reaches its deeper limit and water can travel freely in the upper meters of the soil profile. During winter, the active layer freezes again from the bottom and from the top and snow starts to accumulate.

Hence, while the soil is part-time frozen, precipitation mostly follows the surface and shallow subsurface pathways. Deep subsurface flow enters the hydrological stage seasonally, mostly in discontinuous permafrost. Freeze-thaw processes affect moisture storage in soils by limiting the infiltration and partitioning of water fluxes between surface and subsurface compartments [9]. The average flow partitioning between these compartments at the outlet of a permafrost watershed should be completely different from those found in other latitudes. Hydrogeological regime is insufficiently studied in permafrost areas [7,18], though several efforts have been made in recent years both to compile existing observations and to model permafrost–groundwater interactions [12,19–21].

Previous experiments in the Arctic domain permitted the establishment of an estimation of this precipitations and flows distribution. They found a ratio close to 50/50 between rainfall and snow for the Yenisei watershed [22]. Only one study tested the flows distribution for Arctic watersheds and they established a 60/40 ratio for surface and subsurface flows [17]. Snowpack contribution to the water balance has an important impact on the behavior of the river throughout the year. The release of a large part, up to 50% in some regions [9], of precipitation by snowmelt is responsible of a spring freshet in the Arctic rivers, occurring in May and June [23]. Arctic river ice breaks up between April and June. One-third to roughly half of the annual discharge delivered to the Arctic Ocean occurs from May to July [23].

The hydrological effects of the frozen ground are best detectable in the regions completely underlain by permafrost, i.e., in continuous permafrost zone with 90–100% areal coverage. In discontinuous permafrost, with 50–90% coverage, unfrozen areas represent significant pathways for both shallow and deep subsurface waters [12]. Farther south, in the sporadic (10–50%) and isolated (less than 10%) permafrost zones, hydrological significance of frozen ground is negligible, and is perceivable only locally. These four permafrost types constitute respectively 54%, 16%, 14% and 16% of permafrost soils in the Northern Circumpolar Region [24].

Coupled heat and water fluxes calculation represents the major concern in permafrost hydrology and this issue is far from being resolved [13,25]. Permafrost models perform predominantly at the



large scale and rarely downscale for hydrological processes [26], or, being downscaled and adjusted for hydraulic effects, are not designed to reproduce water fluxes at the catchment scale [27]. Hydrological models, in their turn, largely oversimplify soil heat transfer and phase transitions in the subsurface compartment [28], computationally heavy [29], require over-calibration [30], or are explicitly incapable to upscale point, or stand-scale, permafrost features to the whole catchment volume [31]. Promising results have been obtained recently using a modular Cold Regions Hydrological Model (CRHM) for two permafrost watersheds in western China [32]. Introduction of water-permafrost interactions to the surface runoff module of a global land surface model (JULES) showed unexpectedly poor performance of the snowmelt water routing module, making JULES incapable to reproduce spring flood peak on the Lena River [33]. Snowmelt representation in other hydrological models deems to be imprecise [28]. The effect of permafrost continuity, in a spatial context, is rarely taken into account explicitly. Hülsmann et al. [34] diagnosed major modeling issues in a relevant study.

This work aims to analyze, to understand and to quantify water fluxes dynamics for a big permafrost watershed, the Yenisei watershed scale (2,540,000 km<sup>2</sup> [23]) using the hydrological modeling approach coupled to discharge data at daily time scale at the outlet of the watershed. The objectives of the study are:

- to evaluate the role of permafrost soils in water transfer,
- to identify the hydrologically relevant features for each permafrost class, and the runoff routing through a large Arctic watershed of the Yenisei River,
- to characterize and quantify the different hydrological pathways,
- to perform hydrological modeling of the Yenisei River at daily time step, accounting for the hydrological functions of permafrost, in order to allow predictions under non-stationary conditions.

## 2. Results

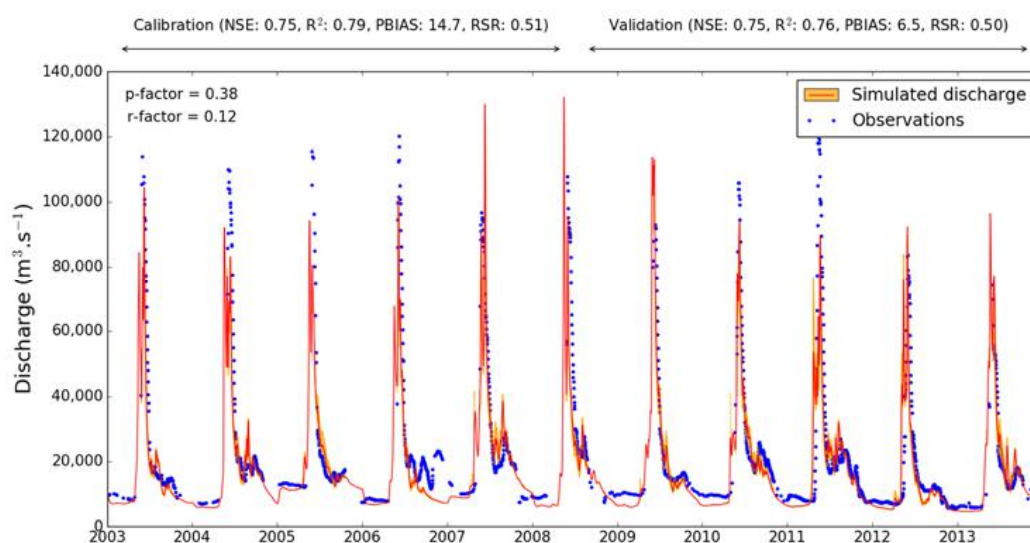
### 2.1. Hydrological Response

#### 2.1.1. Daily Modeled Discharge

Daily discharge is correctly predicted during the validation period (Figure 1). Some peaks are underestimated by the model (e.g., May 2005) while others are overestimated (e.g., May 2008) but the global behavior of the modeling is good with a good detection of the high flow periods. After the freshets, our modeling underestimates sometimes the recession (e.g., 2006) and the low flows (e.g., 2009 and 2010). The statistical performance is satisfactory with a Nash and Sutcliffe Efficiency (NSE) and a coefficient of determination ( $R^2$ ) above 0.75 in the calibration and in the validation period and with reasonable percent bias (PBIAS) and root mean square error-observations standard deviation ratio (RSR) (Figure 1). For a daily time step modeling, our results are considered as very good. Table 1 details the goodness of indices for low and high flow periods. The discharges above 30,000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> represent a small part of the observed discharges and are not as well predicted as the low flow discharges which is especially seeable with the  $R^2$ . The PBIAS confirms this statement by revealing an underestimation of high flows by the model.

**Table 1.** Goodness of indices discretized by flow periods. Here, the discharge is considered high when it exceeds  $30,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .

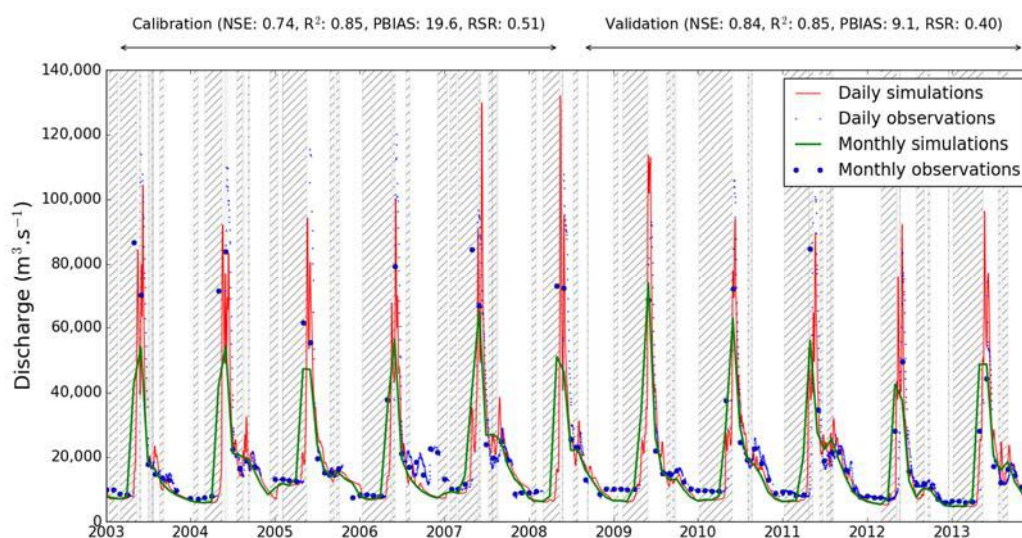
	Number of Values		Daily Time Step Modeling		Monthly Time Step Modeling	
			Calibration	Validation	Calibration	Validation
Low flow periods	1175	NSE	0.70	0.66	0.87	0.74
		R <sup>2</sup>	0.55	0.50	0.57	0.80
		PBIAS	2.0	−1.0	7.6	2.0
		RSR	0.43	0.67	0.36	0.51
High flow periods	189	NSE	0.75	0.78	0.71	0.86
		R <sup>2</sup>	0.37	0.44	0.08	0.56
		PBIAS	25.7	22.0	30.5	19.2
		RSR	0.52	0.45	0.54	0.37



**Figure 1.** Daily simulated hydrograph compared to daily observations at the Yenisei outlet with goodness of indices. In orange is represented the 95PPU zone resulting from the last SWAT-CUP run. We observe a good dynamic and a good representation of spring floods.

### 2.1.2. Comparison with the Modeling at a Monthly Time Step

Compared to the daily modeled discharge, the monthly time step modeling underestimates considerably the freshets with peaks not exceeding  $70,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Figure 2). But, low flow periods are as well represented with this time step than with daily time step and the same uncertainties remain concerning under and overestimations by the model. However, our modeling at a monthly time step predict correctly the average monthly discharge during the validation period. In details, the monthly predictions are often higher than the daily predictions during the increase in discharge (Figure 2). On the contrary, the recession and the low flow periods are higher in the daily time step modeling. The change in the time step has a low impact in the statistical performance which is in the same range than the one in Figure 1. The NSE and the R<sup>2</sup> increase by less than 0.1. The rising is due to the loss of information by changing the time step. The crushing of the predictions at a monthly time step are underlined by a lower R<sup>2</sup> during high flow periods (Table 1). Nevertheless, the statistical analysis during low flow periods is close to the one for daily time step modeling.



**Figure 2.** Simulation at a monthly time step at the Yenisei outlet compared to the daily simulation and observations shown in Figure 1 with goodness of indices for the monthly simulation. The peaks are not as well represented but the dynamic low flows are still respected. The hatched zones represents the periods where the monthly modeled discharge is higher than the daily modeled discharge.

## 2.2. Modeled Water Balance

By integrating the reservoirs and the total area of the watershed in the global water balance, the modeled mean annual discharge at the outlet is 237.8 millimeters per year ( $\text{mm yr}^{-1}$ ) with a standard deviation of  $38.7 \text{ mm yr}^{-1}$ . The yearly average predicted water balance is close to the observed one with a lack of  $3.8 \text{ mm yr}^{-1}$  of water (Table 2).

As inputs flows, the model returns a ratio of 56/44 for rainfall/snowfall distribution with amounts of respectively  $265.7$  and  $206.3 \text{ mm yr}^{-1}$  resulting in an average annual precipitation amount of  $472 \text{ mm yr}^{-1}$ . Evapotranspiration is returned as  $199 \text{ mm yr}^{-1}$ , or 42% of total precipitation, with a potential evapotranspiration of  $364 \text{ mm yr}^{-1}$ . Sublimation reaches  $10.5 \text{ mm yr}^{-1}$ , or 5.5% of the annual snowfall. Percolation is as low as  $11 \text{ mm yr}^{-1}$ .

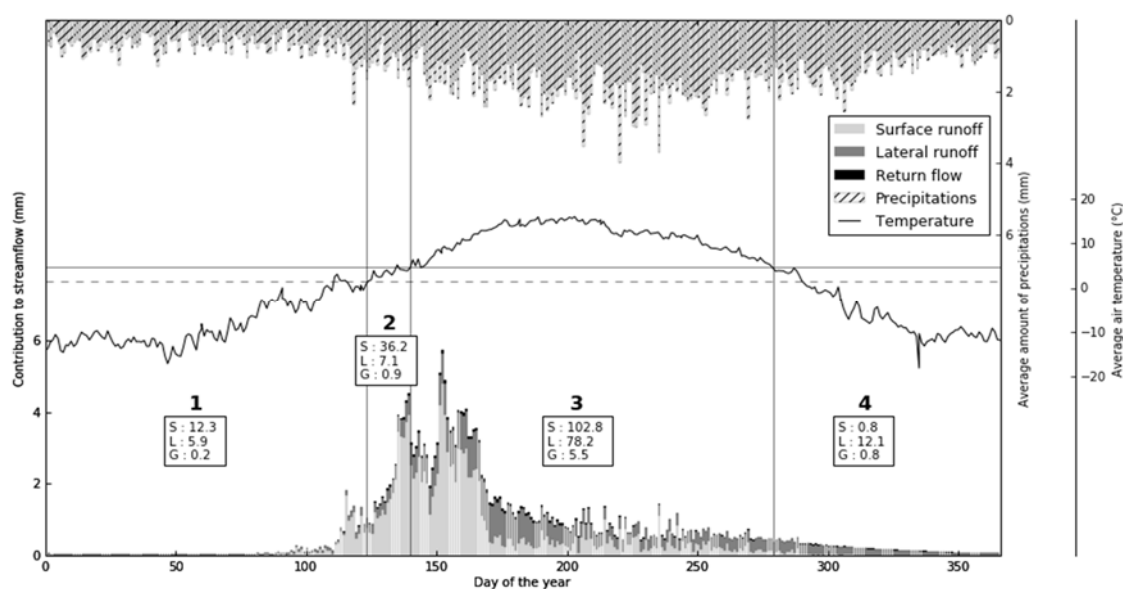
Concerning the flows entering the river, the reservoirs are excluded from the average water balance. Only are considered here fluxes flowing on the slopes of the watershed. The following results are only integrating the modeled basin surface, that is to say  $1,383,398 \text{ km}^2$  as mentioned before, or approximately 58% of the total watershed area at the Igarka gauging station ( $2,440,000 \text{ km}^2$ ). Simulated average annual water flow is  $263 \text{ mm yr}^{-1}$ . Surface runoff contributes to the streamflow for  $152 \text{ mm yr}^{-1}$ , lateral runoff represents  $103 \text{ mm yr}^{-1}$  of the streamflow and the return flow from the shallow aquifer participates for  $8 \text{ mm yr}^{-1}$  (which corresponds to 58%, 39% and 3% of the contribution to the streamflow). The surface runoff is dominant during the discharge peak after snowmelt (Figure 3). The surface runoff is still dominant after the increase in discharge at the beginning of the third period (see Materials and Methods) because permafrost has not yet thawed. The lateral runoff is mostly present during the third period after the recession but explains most of the discharge during the fourth period when permafrost is freezing again from the top and the bottom and when snow starts to accumulate (see Materials and Methods). The groundwater flow is low regardless the season but follow the same trend as the lateral runoff being present after permafrost unfreezing.

Regarding the respect of the water flows distribution in the basin, the hypotheses on the permafrost properties which have been done upper (see Materials and Methods) seem good. By comparing average daily precipitations and average air temperature in the whole basin and the average flows distribution, we underline the water stock which is not restituted to the outlet before snowmelt (Figure 3). Temperature is the main vector in the distribution of water by melting snow

and unfreezing permafrost. At the beginning of the snowmelt, the discharge at the outlet comes from surface runoff while during the recession, because the active layer is larger, lateral runoff explains a bigger part of the discharge.

**Table 2.** Interannual mean of water fluxes at the Yenisei outlet compared to previous studies. The discharges and specific discharges are calculated with the watershed area at the outlet: 2,440,000 km<sup>2</sup>.

Source	ArcticGRO Dataset	This Study	Finney et al. (2012)	Ducharne et al. (2003)	Alkama et al. (2006)	Nohara et al. (2006)	Arora (2001)	Yang et al. (2015)
Years	2003–2013	2003–2013	1989–1999	1980–1988			1980–1994	1901–2010
Data	Observed	Simulated	Simulated	Simulated	Simulated	Simulated	Simulated	Simulated
Model		SWAT	TOPMODEL	RiTHM	LMDZ	TRIP	AMIP2	SDGVM
Runoff (mm yr <sup>-1</sup> )	241.6 ± 31.3	237.8 ± 38.7	140	140.6	151.7 ± 44.3	179	189	273.8
Discharge (10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup> yr <sup>-1</sup> )	589.5 ± 76.4	580.2 ± 94.4	341.6	343.1	370.1 ± 108.1	436.8	461.2	668.1
Difference with observed data (%)		1.6	42.1	41.8	37.2	26.0	21.8	13.3

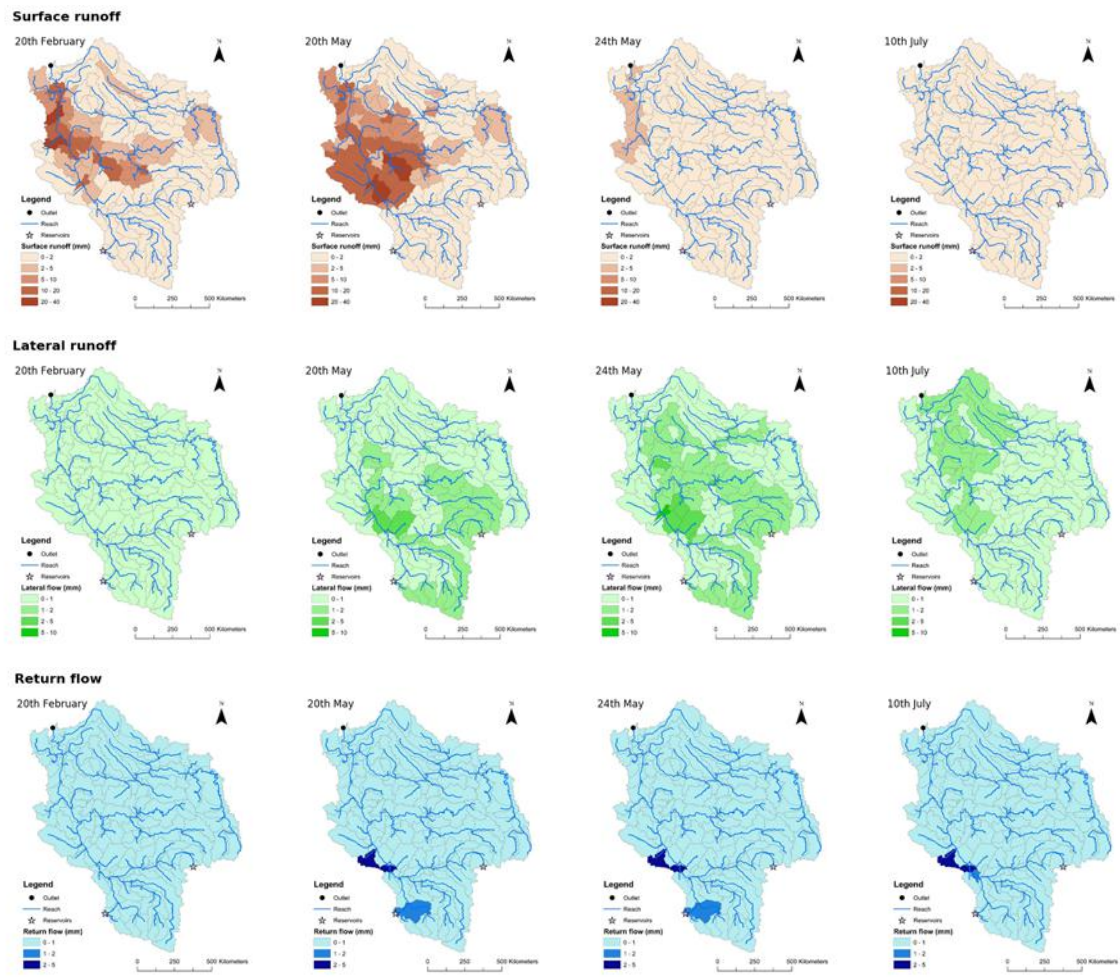


**Figure 3.** Interannual spatial average contribution to the streamflow per day for all the HRUs. We highlight 4 periods with 4 different hydrological behaviors corresponding to the conceptual model described in Materials and methods. In the boxes are noted the accumulated contribution on each period for surface runoff (S), lateral runoff (L) and groundwater (G). The average amount of precipitations per day and the average air temperature in the whole basin are also represented. The horizontal lines correspond to the modeled limits of snowfall (dashed line, 1.52 °C) and snowmelt (solid line, 4.75 °C) temperature (see Table 2). The vertical lines which separates the periods represents the date when temperature reaches the limits defined.

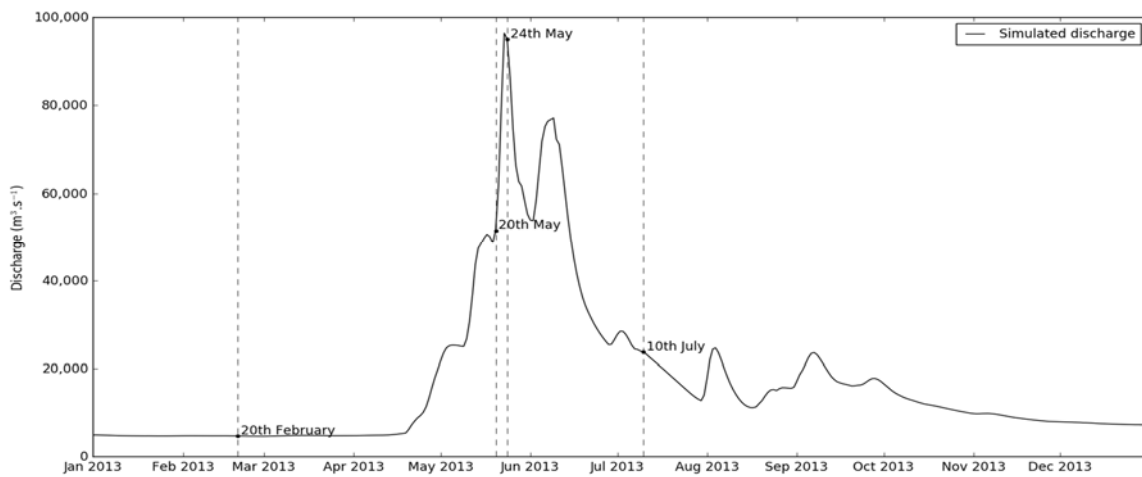
### 2.3. Spatial Water Transfer

A dynamic study of the spatial distribution of annual mean fluxes of surface, subsurface and groundwater runoffs has been performed in order to follow the water flows in the watershed. We have focused on the year 2013 because it yields the best results compared to the rest of the study period (NSE: 0.79; R<sup>2</sup>: 0.87). Figure 4 shows cartographies of water flows contribution to streamflow at points of interest highlighted in Figure 5. The increase in discharge is mainly explained by surface runoff in the North of the basin and by lateral runoff in the South of the basin. This date underlines the unfreezing of the active layer which occurs firstly in the South and allows the lateral runoff. At the peak of discharge, the active layer has unfrozen and surface and lateral runoff are possible in a large part of the basin. Then, the decrease in discharge is mostly sustained by subsurface runoff

and local precipitation events which completes the analysis done with the Figure 3. The groundwater contribution is only significant in the southern parts of the watershed where the permafrost is not present and seems to not impact significantly the watershed functioning.

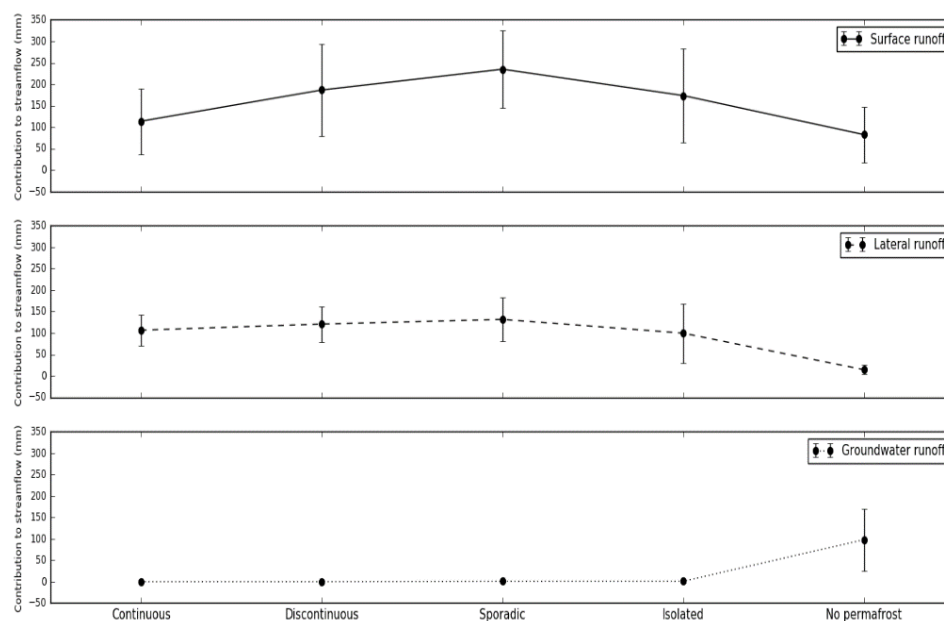


**Figure 4.** Spatial water flows dynamics at different key periods of the year 2013 in the Yenisei watershed (frozen period, unfreezing, peak of discharge and recession; see Figure 5). The strong disturbance in the surface and lateral runoffs during snowmelt and permafrost unfreezing is clear.



**Figure 5.** Representation of the modeled discharge at the Yenisei outlet.

The water contribution to streamflow are mostly dependent on the presence or not of permafrost (Figure 6). The surface runoff is doubled in sporadic zones which could be linked to a rapid increase in temperature and a rapid snowmelt in these regions. The lateral flow remain in the same range in each type of permafrost. But, in the permafrost free zones, the flow is lowered as water can be transferred in the aquifer and as expected, the groundwater flow is only significant in the zones where no permafrost is found. The absence of permafrost implies a recharge of the aquifer which provokes a return flow. Nevertheless, we observe a decrease from sporadic to isolated permafrost zones in both surface and lateral runoff. As isolated permafrost zones present higher temperature, this decrease could be linked to a highest evapotranspiration.



**Figure 6.** Average contribution to streamflow for each flow depending on the type of permafrost.

### 3. Discussion

#### 3.1. Conceptualization of Permafrost Hydrology in the Yenisei Watershed and Outputs

Our conceptualization seems good regarding the results obtained in this study. Indeed, the modeled water cycle is consistent with the observed values. The resulting average flows between the compartments match observations made in other works on the field [17]. Concerning precipitation, the modeled total amount and the rain/snow ratio is in the observed range. The modeled evapotranspiration and sublimation are in the range of numerous observations made from Arctic watersheds in Russia, Canada and Alaska [22,30,33–36].

The simulated surface/subsurface ratio, which is 58/39 in this study, is close to observations made in Canadian watersheds with a ratio of 60/40 [17]. The low contribution (3%) of deep groundwater to the annual modeled streamflow is as expected for this hydrological system [19]. The average percolation rate is low, as it is naturally restricted in permafrost landscapes by an impermeable boundary of the active layer bottom.

The automatic calibration has allowed a sensitivity analysis to bring to light the most sensitive parameters calibrated. This automatic adjustment calibrates all the parameters together by creating a batch of parameters for a run and it returns the best combination of parameters after all runs. The strong influence of the snow behavior is clear in this model regarding the sensitivity analysis results (Table 4; see Materials and Methods). Snowmelt and meltwater routing are the main primers of the Yenisei River hydrology. Automatic calibration have not included the parameters DEP\_IMP and

SLSOIL (depth to impermeable layer and slope length for lateral subsurface flow). They have been found to be extremely influential and they have implied strong changes in the hydrological regime, which pulled the results too far away from the reality.

Several parameters have been manually calibrated according to literature while others have been calibrated in order to return values in the hydrological cycle close to observations in literature. Ranges for snowfall and snowmelt parameters (SFTMP, SMTMP, SMFMX, SMFMN, SNO50COV and TIMP; see Materials and Methods) have been established by expertise and the final values have been kept for representing well the flows peaks and the distribution between snowfall and rainfall. The minimum snow water content that corresponds to 100% snow cover in millimeters (SNOCOV MX) has been approached with literature [37]. The DEP\_IMP parameter, representing the maximum depth of the active layer, has been established with the work of Zhang et al. (2005) [15] as mentioned before. The SLSOIL parameter has been fixed for representing correctly the distribution between surface and subsurface runoff according to Carey and Woo [17] which seems to be a good representation of the flows distribution in permafrost soils. Finally, the three last parameters (CANMX, LAT\_TTIME and ESCO) have been adjusted using the work of Hülsmann et al. [38].

The system definition could be discussed. By taking the reservoirs out of the conceptualization, we avoid strong controllers of the water and other elements transfer. Considering the two last reservoirs as water inlets is a good first approach in order to reproduce the behavior of water in these areas but can be improved. By integrating in the modeling the reservoirs managements, and by this way the whole upstream part of the watershed, the model would be enhanced making the refinement of our predictions possible. On the other hand, the discharge has been checked by a quick comparison between observations and predictions at the exit of the Boguchany reservoir on the Angara River and at the exits of the Nizhnyaya Tunguska and the Podkamennaya Tunguska tributaries with observed data available on the 2008–2013 period, which confirms our assumptions in different zones of the modeled watershed (see Materials and Methods). The introduction of an active layer in the modeling by using the parameter DEP\_IMP allows a good representation of permafrost characteristics and thus a water flows distribution representative of Arctic watersheds.

Simulated water fluxes are closer to observations than in other previous studies (Table 2). It could be explained by our good representation of high flow periods while previous studies did not succeed in representing the snowmelt contribution to streamflow [33]. By integrating snowmelt and permafrost unfreezing events in the modeling, we can argue that this study returns more precise predictions than past researches. Nevertheless, approximately  $3.8 \text{ mm yr}^{-1}$  are still missing in the annual average discharge but the difference in the water balance is the lowest compared to past researches and is less than 10% of the total runoff (Table 2). A focus on the high flows during the whole period and on low flows which are underestimated (Table 1) during some summers (e.g., 2006, 2007 and 2008) could be done to allow a first good improvement of our modeling. These missing  $3.8 \text{ mm yr}^{-1}$  could also come from the low number of the real meteorological stations used as inputs. With data from only 9 stations, we could have missed precipitation events after the spring freshet in sub-catchments, as observed in Figure 3. Other precipitation data are available in the Yenisei watershed but not easily accessible. By collecting all these data, new stations could be implemented in the model and an improvement in the capacity of the model to represent low flow periods could be reached.

Finally, we have selected a small number of discharge data during freshets because the confidence level accorded to the rating curve method is low in Arctic watersheds due to the quick increase in discharge. It implies difficulties to study the hydrology in the watershed. Our calibration and statistical analysis performances are reduced by this strict selection of data in the ArcticGRO dataset during these particular periods.

### 3.2. Future Modeling Improvements for the Arctic Rivers

This study includes new strengths in modeling permafrost hydrology. We have shown the importance of modeling at a daily time step in Arctic watersheds to collect more information on the

hydrological behavior of those basins. Modeling at a monthly time step limits the understanding of the freshet and of the water pathways. The transition from low flow to high flow periods occurs in few days and a daily time step modeling allows more precise predictions. Monthly time step modeling approaches the permafrost hydrology observed in the daily time step modeling especially for low flow periods, but the peaks are strongly reduced and do not match the observations due to the low observed data available during high-flows periods as shown in Table 1 which has definitely repercussions on the spatial discretization of water pathways. Precisely, daily time step modeling permits a spatial study of water pathways on days of interest which is important to characterize the origin of the water and the snowmelt intensity (Figure 4).

By integrating high flow periods, by conceptualizing and implementing the active layer in a model and by including each type of permafrost in the study, the obtained results are better than that from previous efforts. This study is the first study following spatially water flows from each compartment during the year. On the other hand, this research reveals some weaknesses. Unlike the work of Zhang et al. (2005) [15], the active layer is not implemented variable temporally and not at the same scale. Each sub-basin has received a value of the depth to the impervious layer depending on the type of permafrost according to the paper of Zhang et al. (2005) [15] and to expertise. A reconsideration of this parameters at a smaller scale could increase the goodness of the returned results or an integration of the active layer model by Zhang et al. (2005) [15] to refine the spatial representation of the active layer in our modeling could be a good improvement. In a same time, the snow cover extent could be checked as it is already studied by remote sensing [37].

However, improvements in the assumptions made in this modeling could be introduced. The representation of the active layer, which has the biggest influence on the distribution of flows, allows a good representation of the peaks and the recessions. But, the hypothesis used to represent the active layer with only spatial variations is weak because in reality, the active layer thickness varies also temporally as shown before. As a first perspective, the conceptualization could be improved by implementing the temporal fluctuation of the active layer and to better represent the dynamic of soils conditions. In order to achieve this goal, models available for big watersheds scale should integrate other equations and parameters adapted to permafrost soils. The most straight and evident way is the development of a separate SWAT module for soil physics and heat transfer. This implies also the development of a dedicated open database of permafrost soil properties, including heat transmissivity and the like. This module will make the model computationally more demanding, but this is the only way of providing relevant hydrological forecasts based on future climate scenarios.

### 3.3. Limit of the Model for Permafrost Soils

The SWAT model allows spatial and temporal predictions of hydrological fluxes in a large Arctic watershed. Some other models could have returned more precise results but with a need of larger number of measured variables which, unlike the variables used in SWAT, are quite difficult to collect. It could be interesting to use the Hydrograph model on the Yenisei because it has already been successfully used on another big arctic watershed, the Lena River [39], and then compare the model performance on catchments presenting permafrost soils. Explicit permafrost description through heat fluxes and variable active layer depth is not available, though essential for permafrost catchment modeling. The SWAT model does not currently include soil heat transfer module, as it is an overkill for more temperate regions.

## 4. Materials and Methods

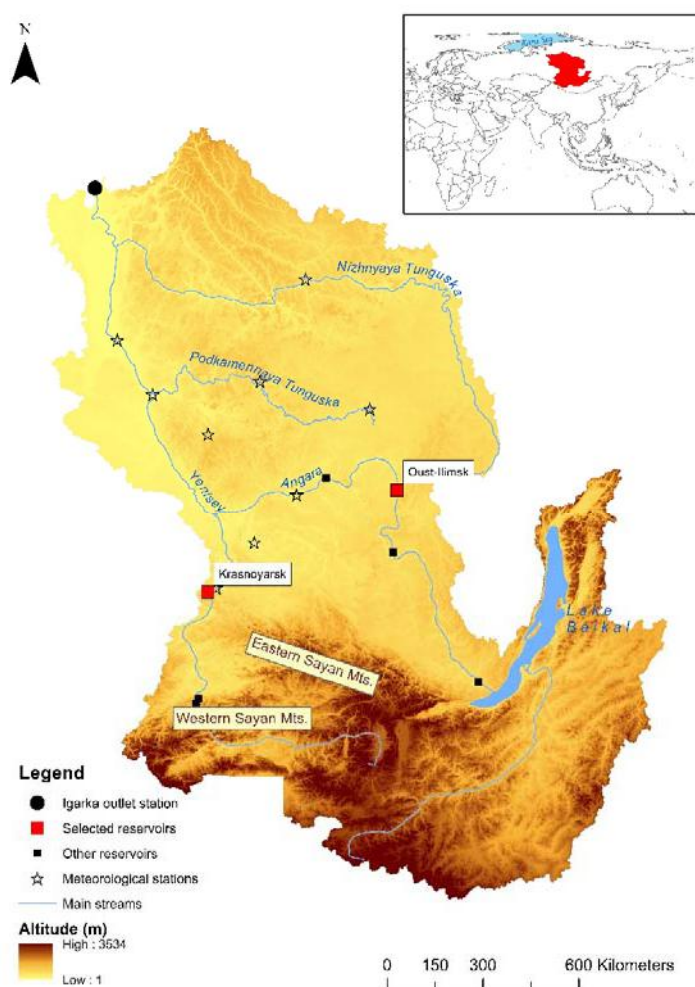
### 4.1. Study Area

The Yenisei River has the seventh largest watershed worldwide, and the largest in the Arctic domain, with a basin area of 2,540,000 km<sup>2</sup> [23]. The Yenisei is the fifth longest river in the world (4803 km [23]) with the sixth biggest discharge at the outlet (17,700–19,900 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> [23,40–42]). The main



stream comes from Western Sayan Mountains (Southern Siberia), crosses the Central Siberia in south to north direction, and drains into the Kara Sea (Figure 7). Its largest tributary, the Angara River, comes from Mongolia and is fed by the Lake Baikal, the biggest freshwater reserve on Earth [43]. Its average discharge is  $4500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  and it sustained water flow during the frozen period with an average discharge of  $3000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . The mean annual discharge at the Yenisei outlet approaches  $20,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  with peaks exceeding  $100,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  during the highest freshets; low flow discharge around  $6000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  during winter is mainly sustained by water releases by dams [42].

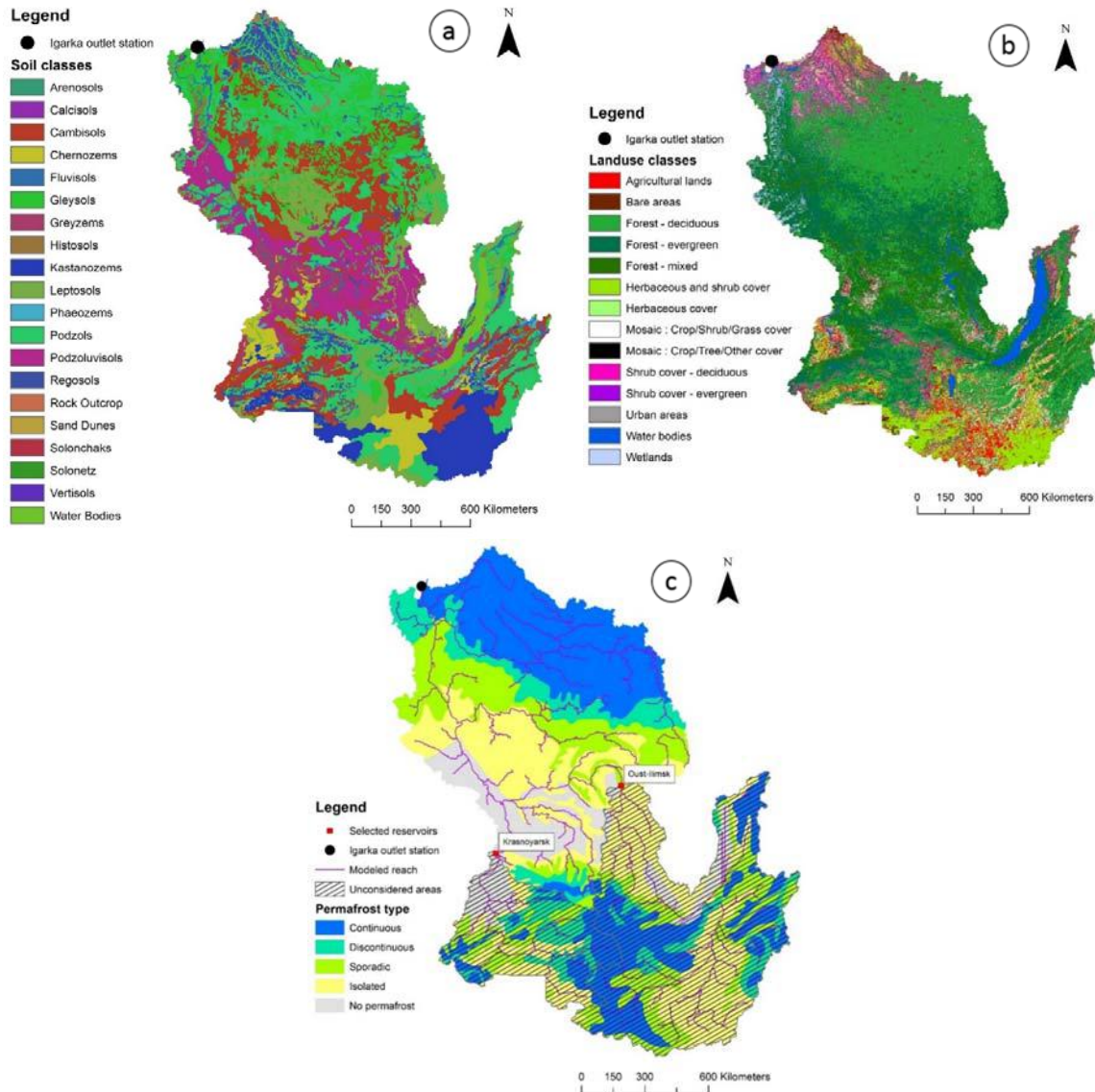
The Yenisei watershed embodies three geographically distinct regions: mountainous headwater area of the Southern Siberia at the southern limit of the watershed, a relatively plain area of boreal forest in its central and northern parts, and Central Siberian Plateau in the northern part of its northernmost large tributary basin, the Nizhnyaya Tunguska River (Figure 7). The mean elevation is 670 m and the average basin slope is 0.2% [23].



**Figure 7.** Topography and main streams of the Yenisei watershed from its sources to the Igarka gauging station using a digital elevation model from de Ferranti and Hormann.

The southern and central parts of the Yenisei watershed are dominated by Podzoluvisols, Cambisols and Podzols while Cryosols and Gleysols cover the largest area in the Northern parts (Figure 8a). The taiga (boreal coniferous forest) is dominant in this watershed, but the tundra is also present in the northernmost part of the watershed, and steppe is a typical landcover class on the southern basin margin (Figure 8b).

Permafrost soils overlay 90% of the Yenisei watershed and are distributed as followed: 34% of continuous permafrost, 11% of discontinuous permafrost and 45% of sporadic and isolated permafrost (Figure 8c [44]). It may influence hydrology, as mentioned before, and a lag time for snowmelt should be taken into account in the conceptual model.



**Figure 8.** Soils, land use and permafrost distribution along the Yenisei watershed. (a) Soils distribution from the Harmonized World Soil Database at a 1 km resolution. We see a large diversity of soils among the whole watershed; (b) Land use distribution from the Global Land Cover 2000 Database at a 1 km resolution. The forest classes correspond to the tundra distribution. The shrub cover classes correspond to the taiga; (c) Model adaptation of the Yenisei watershed and permafrost extent. The GIS map classifies permafrost types as the percentage of extent: continuous (90–100%), discontinuous (50–90%), sporadic (10–50%) and isolated (0–10%). Source: National Snow and Ice Data Center (NSIDC), based on Brown et al. (1998) [45].

The watershed outlet has been established near Igarka (67°27'55" N, 86°36'09" E), since the river flow downstream from this settlement is affected by the marine influence, causing perturbations in discharge and a salinity increase which disturbs water chemistry. Discharge data are available at the outlet (see Section 3.2 for description).

Several physiographical objections complicate our modeling exercise. Firstly, uneven permafrost distribution across the watershed forces to implement different modeling strategies for the sub-basins, or even their parts, void of permafrost and for those which are perennially frozen. Secondly, the SWAT model does not provide a separate module for soil physics and heat transfer calculations, so the active layer presence and development are to be accounted for, using only the means, currently available in the model interface. Finally, hydropower generation is an important activity in the Yenisei basin, related to metallurgy which is highly energy-consumptive. Thus, seven large dams have been constructed on the Yenisei and the Angara rivers in the 1960s and 1970s, actually maintaining a minimum daily flow ca.  $6000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  at the outlet throughout the low flows season.

#### 4.2. Observed Data

Observed discharge data are available at the basin outlet at a daily timestep, originating from daily water stage observations at the Igarka gauging station [46]. Water stage values are recalculated to daily flow values using a rating curve, which is not openly available. Daily flow values at this station were measured regularly from 1930s to late 1980s at a cross-section around 3 km downstream from the water stage gauge, using the standard velocity-area method [47]. Stream velocity was measured at several verticals from a boat using a propeller device at five depth points. To our knowledge, the most recent direct flow measurement at the Igarka gauge dates back to 2003.

Daily flow data used in this paper for calibration and verification purposes for the period between 1999 and 2014 comes from the Arctic Great Rivers Observatory (ArcticGRO) dataset (Table 3). Daily discharge data at the large dams exits and at the tributaries outlets are available from the Roshydromet online database (Table 3) for the 2008–2013 period. During the freshet, the discharge is not measured because of field difficulties but estimated. The confidence accorded to these data is low so we exclude them of the dataset for this study. Since the reservoirs management practices are not publicly available, we exclude from consideration the basin areas upstream from the Krasnoyarsk hydropower station (HPS) on the Yenisei River, and upstream from the Ust'-Ilimsk HPS on the Angara River which reduce the area of the basin to  $1,383,398 \text{ km}^2$  (Figure 8c). The Ust'-Ilimsk HPS is downstream the Lake Baikal and then integrates its water delivery. On the Angara, the most downstream reservoir is currently the Boguchany HPS, but it has been under construction until 2013 and is thus considered as having no significant impact on flow redistribution in the preceding years. These two mentioned HPSs have been considered as inlets in the model, delivering an average daily flow of  $3000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  each.

**Table 3.** SWAT data inputs and observations datasets.

Data Type	Observations	Resolution	Source
Digital Elevation (DEM)	-	500 m	Digital Elevation Data ( <a href="http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html">http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html</a> )
Soil dataset	-	1 km	Harmonized World Soil Database v 1.1 ( <a href="http://webarchive.iiasa.ac.at/Research/LUC/External-World-soil-database/HTML/index.html?sb=1">http://webarchive.iiasa.ac.at/Research/LUC/External-World-soil-database/HTML/index.html?sb=1</a> )
Land use dataset	-	1 km	Global Land Cover 2000 Database ( <a href="http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php">http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php</a> )
River network dataset	-	-	Natural Earth ( <a href="http://www.naturalearthdata.com">http://www.naturalearthdata.com</a> )
River discharge	2003–2013	-	Arctic Great Rivers Observatory ( <a href="http://arcticgreatrivers.org/">http://arcticgreatrivers.org/</a> )
Reservoirs deliveries	2008–2014	-	Roshydromet ( <a href="https://gmvo.skniivh.ru/">https://gmvo.skniivh.ru/</a> )
Meteorological dataset	1999–2014	-	Observed: Global center for meteorological data, VNIIGMI-MCD, Region of Moscou ( <a href="http://aisori.meteo.ru/ClimateR">http://aisori.meteo.ru/ClimateR</a> ) Simulated: Climate Forecast System Reanalysis (CFSR) Model ( <a href="http://globalweather.tamu.edu/">http://globalweather.tamu.edu/</a> )

#### 4.3. Model Choice

Different models have been used in past researches to simulate permafrost hydrology. The TOPMODEL used by Stieglitz et al. (1999) [48] on the Imnavait Creek watershed in Alaska (2 km<sup>2</sup>) and by Finney et al. (2012) [33] on the biggest Arctic watersheds is a surface runoff model which shows its limits for Arctic watersheds by omitting lateral and return flows from the modeled water cycle. The Topoflow model used by Schramm et al. (2007) [28] is a spatially distributed, process-based hydrological model, designed primarily for permafrost catchments. This model is able to correctly reproduce the hydrological processes in Arctic systems but seems not easy to use for large catchments because it requires strong calculations and does not take into account soil properties at different depths. Though, modeling at large scale has been performed. The Hydrograph model [39] has been used at small and very large scale (the Lena basin) in numerous studies. This model estimates the heat fluxes and permafrost hydrology with good accuracy at a stand-scale [30], but its applicability is limited by a virtually random spatial distribution of model parameters, expulsion of lateral flow from model equations, and oversimplistic channel routing description. The RiTHM model is an adaptation of the MODCOU model, which is a regional spatially-distributed model and can estimate surface runoff, infiltration and return flow from groundwater to the streamflow. Again, by not taking into account lateral flows in model equations, permafrost hydrology is not estimated with accuracy [49]. Nohara et al. (2006) [50] have performed a simulation on different catchments in the world using TRIP, a model that considers the water transport in the watershed as a displacement of water depending on the velocity of water. This model does not handle human implications in the water cycle (e.g., dams) and does not include evaporation and sublimation module, which are essential in Arctic systems. The LMDZ model has been applied to some of the northernmost basins in the world including the Yenisei River basin [51]. This model handles snowmelt but does not consider percolation processes, which is useless in order to represent the active layer dynamics. In a same way, the SDGVM tool has been used in a multi-model analysis on various watersheds on a large period of study (1901–2010 [52]). This model is adapted to plant growth but provides runoff outputs. Future improvements in this model will allow handling of permafrost soils and snow behavior but is still unable to correctly represent permafrost hydrology.

The Soil and Water Assessment Tool (SWAT) is a hydro-agro-climatological model developed by USDA Agricultural Research Service (USDA-ARS; Temple, TX, USA) and Texas A&M AgriLife Research (College Station, TX, USA) [53]. Its performance has already been tested at multiple catchments of different sizes and in various physiographical settings ([54–58] and references therein). It is a semi-distributed model which has been firstly designed to predict impacts of human activities on water management in ungauged catchments. Importantly, both the SWAT model and the ArcSWAT interface are open-source and free software, allowing reproducibility of the results once the input data are well-documented and openly available [59].

This study uses the SWAT model to simulate the hydrology of a permafrost watershed including HPS. SWAT uses small calculating units, called Hydrological Response Units (HRUs), homogeneous in terms of land use and soil properties [60]. The SWAT system coupled with a geographical information system (GIS) engine integrates various spatial environmental data, including soil, land cover, climate and topographical features. The SWAT model manages soil types and properties. It decomposes the water cycle and returns the water pathways and other information on the water cycle in the studied watershed. Theory and details of hydrological processes integrated in SWAT model are available online in the SWAT documentation [61]. The SWAT model has already been tested in permafrost watersheds [38,39].

#### 4.4. Modeling Data Inputs

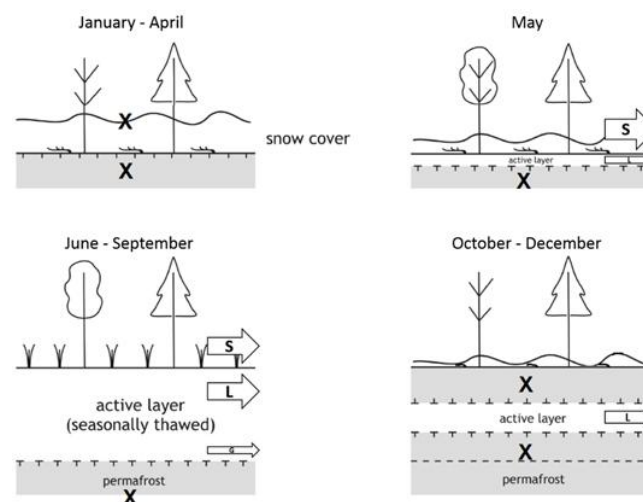
The ArcSWAT software has been used in the ArcGIS 10.2.2 interface [62] to compile the SWAT input files. All the input data used in the study are detailed in Table 2. The DEM resolution has been chosen coarse because of the watershed size. The soil map comprises 6000 categories but has been

simplified to 36 categories and soil properties have been adjusted by expertise. Global soils have been aggregated into categories representative with average properties. The soils have been aggregated on their common structural properties and average soils categories result. Observed meteorological data have been extracted from 9 stations located in the reduced watershed (Figure 7) for precipitations. The other variables (temperature, average wind speed, solar radiation and relative humidity) have been extracted from a global climatic model [63]. Observed variables have been compared to the predictions by the CFSR model and a good correlation has been observed for all of them, except precipitation. In order to have a larger number of inputs data, simulated data have been preferred for all the variables except for the precipitations where observations have been used as inputs. Daily discharge data at the outlet of two reservoirs have been used: one on the Yenisei at Krasnoyarsk and one on the Angara at Ust'-Illimsk (Figure 7 [64]).

The catchment has been firstly discretized automatically by ArcSWAT into 250 sub-basins. In order to take into account the effect of the big reservoirs in the upper part of the watershed, we have introduced 2 inlets in the modeling at the reservoirs localizations, which have been fed by the observed data at the reservoirs exits. This step has reduced the modeled basin to an area of 1,383,398 km<sup>2</sup>, resulting in 140 sub-basins. These sub-basins have been further divided into 1884 HRUs which are a combination of 14 land use classes, 13 soil classes and three slope classes (0–1, 1–2, and >2%).

#### 4.5. Conceptualization

The conceptual model used in this study is based on the snow and the soil behavior depending on the season (Figure 9). While few studies have been done on the subject, in permafrost affected areas the groundwater flow is considered low or null regardless the season. Indeed, as the soil is always frozen in the deepest layers, water is trapped as ice which inhibits a return flow from aquifers. As a first period, during winter, the stability of the snowpack and the soil freezing sustain low flows. Discharge in the main river is maintained almost exclusively by dams [42]. The second period corresponds to the spring freshet. An increase in temperature induces a rapid snowmelt which is the main contributor to the surface runoff during few days. A subsurface flow accompanies the surface flow which is a result of a first unfreezing of the superficial layers. In a third time, during the recession, the active layer reaches its maximal depth and surface and subsurface flows are at in the same range. The last period shows the active layer freezing from the bottom and the top and the snow starts to accumulate again. Only lateral flow is possible with a piston effect then cease with the permafrost freezing.



**Figure 9.** Conceptual model for Arctic watersheds hydrology. The cross corresponds to low interactions. The arrows represent the distribution of surface (S), lateral (L) and groundwater (G) flows depending on the snowmelt and the freeze-unfreeze processes of permafrost. The average ratio is 60/40 according to Carey and Woo (1999). Adapted from Tananaev (2015) [65] and Hülsmann et al. (2015) [38].

#### 4.5.1. Climate Approach

Concerning the climate approach, an attention to the behavior of snow that regulates most of the spring flood in these regions has been devoted. Indeed, the annual average ratio rainfall/snowfall is assumed to be 60/40 regarding the work of Su et al. (2005) [22]. Indeed, the snow pack must melt enough before flow could be detectable.

Parameters controlled by temperature have been calibrated with attention to separate rainfall and snowfall and to contain the snowpack on the lands before the massive snowmelt. Evapotranspiration and sublimation have also been followed with attention because of their significance in these ecosystems, ranging respectively between 36 and 50% of precipitation [22,30,33–36] and between 4 and 20% of snowfall [66,67].

#### 4.5.2. Distribution of the Flows Returning to the River

A main step of the conceptualization has been to consider a low or null groundwater contribution to streamflow which is linked to the soils conceptualization. So far, groundwater flows have not been studied well in Arctic watersheds [7] but are assumed to be extremely low due to soil permafrost conditions. The surface/subsurface flows ratio, which is assumed to be close to Canadian watersheds i.e., 60/40 [17], has been followed with attention in the manual calibration.

#### 4.5.3. Permafrost Approach

Permafrost behavior in the watershed is accounted for in the model following an approach from Hülsmann et al. (2015) [38]. An impermeable boundary has been set within the soil profile, which corresponds roughly to the active layer bottom ultimately limiting percolation in permafrost environments [19]. Impermeable boundary depth has been assigned as a function of permafrost extent class in each sub-basin, based on the active layer depth estimates from Zhang et al. (2005) [15]. By remote sensing, they have estimated with the annual thawing index an average depth of the active layer. The conceptualized maximal depth of the active layer has been set to 800 mm, 1500 mm, 1750 mm and 2000 mm respectively for continuous, discontinuous, sporadic and isolated permafrost. This approach neglects the temporal development of the active layer, its gradual thawing through summer, and subsurface runoff inhibition in winter.

#### 4.6. Model Calibration and Validation

The simulation has been performed from January 2003 to July 2014 (excluding a 4-year spin-up from 1999 to 2002). As a first step, the calibration has been done manually based on literature and expertise by comparison to observed data. The discharge has been calibrated at a daily time step from January 2003 to December 2008 and validated from January 2009 to July 2014. Discharge at reservoirs exits and tributaries outlets have been checked in order to supervise the good displacement of water in the basin.

In a second time, the calibration has been done automatically with 3 iterations of 500 simulations using the Sequential Uncertainty Fitting analysis routine (SUFI-2 [68,69]) of the SWAT Calibration and Uncertainty Procedures (SWAT-CUP) software [70] to select the best value for all parameters in ranges outlined by the manual calibration, and to perform sensitivity and uncertainty analysis. Each simulation has selected a list of parameters taken in the ranges defined before and the objective function has been calculated after running the model with this set of parameters on the study period. The algorithm is designed to capture the measured data in the 95% prediction uncertainty (95PPU) of the model in an iterative process with an objective function [57]. In our case, the objective function considered has been to increase the Nash and Sutcliffe efficiency (NSE; developed below). Then, Latin hypercube samplings have been performed to obtain the cumulative distribution of the output variables. The 95PPU has been calculated by integrating the cumulative distributions between 2.5% and 97.5%.

Table 4 gives calibrated and validated parameters values ranked by sensitivity.

**Table 4.** Calibrated values of SWAT parameters. The SLSOIL and the DEP\_IMP parameters have not been integrated in the SWAT CUP runs because of their high sensitivity. Because their modification disrupt completely the water flows distribution, we have decided to keep them fixed.

Parameter	Name	Input File	Literature Range	Calibrated Value	Sensitivity Rank
SMTMP	Snow melt base temperature (°C)	.bsn	−5–5	4.75	1
SMFMN	Melt factor for snow on December 21 (mm H <sub>2</sub> O/°C-day)	.bsn	0–10	0.25	2
TIMP	Snow pack temperature lag factor	.bsn	0–1	0.42	3
SMFMX	Melt factor for snow on June 21 (mm H <sub>2</sub> O/°C-day)	.bsn	0–10	8.26	4
SNO50COV	Fraction of SNOCOVMX that corresponds to 50% snow cover	.bsn	0–1	0.57	5
LAT_TTIME	Lateral flow travel time (days)	.hru	0–180	9.06	6
SFTMP	Snowfall temperature (°C)	.bsn	−5–5	1.52	7
SNOCOVMX	Minimum snow water content that corresponds to 100% snow cover (mm H <sub>2</sub> O)	.bsn	0–500	67.73	8
ESCO	Soil evaporation compensation factor	.bsn	0–1	0.86	9
CANMX	Maximum canopy storage (mm H <sub>2</sub> O)	.hru	0–100	1.90	10
SLSOIL	Slope length for lateral subsurface flow (m)	.hru	0–150	3	X
DEP_IMP	Depth to impervious layer in soil profile (mm)	.hru	0–6000	800–2000	X

#### 4.7. Model Evaluation

The performance of the model is evaluated using 4 indices recommended for hydrological modeling studies [65]: the NSE, the R<sup>2</sup>, the PBIAS and the RSR. The NSE is a normalized statistic, usually used in hydrological modeling, which determines the relative magnitude of the residual variance (“noise”) compared to the measured data variance (“information”) [71,72].

$$NSE = 1 - \frac{\sum(obs - sim)}{\sum(obs - \overline{obs})}$$

where *obs* and *sim* represents observed and simulated data while  $\overline{obs}$  is the observed data mean. NSE ranges from  $-\infty$  to 1. If NSE = 1, there is a perfect match between simulated and observed data. If NSE = 0, it indicates that model predictions are as accurate as the mean of the observed data. If NSE < 0, the mean of the observations is a better predictor than the model. The NSE is usually used because it is easy to interpret. Indeed, the more the NSE is close to 1, the more accurate the model is. Modeling at a daily step are generally considered satisfactory if NSE > 0.5 [71] and are considered really good when NSE exceed 0.75.

R<sup>2</sup> describes the degree of collinearity between simulated and measured data [71]. R<sup>2</sup> represents the proportion of the variance in measured data explained by the model and ranges from 0 to 1, with higher values indicating less error variance. As the NSE, values greater than 0.5 are typically considered good and excellent when R<sup>2</sup> is higher than 0.75.

$$R^2 = \frac{\sum(obs - \overline{obs})(sim - \overline{sim})}{\left(\sum(obs - \overline{obs})^2\right)^{0.5} \left(\sum(sim - \overline{sim})^2\right)^{0.5}}$$

The PBIAS measures the average tendency of the simulated data to be larger or smaller than their observed counterparts [71]. It expresses the percentage of deviation between simulations and observations and the optimal value is 0. PBIAS can be positive or negative which reveals respectively a model underestimation or overestimation bias [71].

$$PBIAS = \frac{\sum(obs - sim) \times 100}{\sum(obs)}$$

The RSR is calculated as the ratio of the RMSE and standard deviation of measured data [65]. The RSR ranges from the optimal value of 0 to  $+\infty$ .

$$\text{RSR} = \frac{\sqrt{\sum(\text{obs} - \text{sim})}}{\sqrt{\sum(\text{obs} - \overline{\text{obs}})}}$$

Two other indices, the  $p$ -factor and the R-factor, are used in automatic calibration [68]. The  $p$ -factor corresponds to the percentage of observed data included in the 95PPU. If we consider the model uncertainty, the more the  $p$ -factor is close to 1, the more the model is perfect. For simulations at a monthly time step, the  $p$ -factor is adequate if it is higher than 0.7 [57]. The R-factor is calculated by dividing the average width of the 95PPU band by the standard deviation of the considered variable. The R-factor should be lower than 1.5 to be considered adequate [57].

## 5. Conclusions

The objectives of this paper have been to better analyze water fluxes and pathways in Arctic rivers and produce a performing model adapted to permafrost soils. This study allows a quantification of these fluxes at the outlet of the biggest Arctic basin, the Yenisei, with a spatial variability by quantifying the fluxes in each sub-basin. This work offers a discretization of the flows distribution in a permafrost affected watershed. This is the first study trying to model water displacement in an Arctic watershed presenting different types of permafrost in these scales of time and space. Concerning modeling, this study is the first one trying to conceptualize the active layer and to implement it in the model. Another advantage of this study in front of prior researches on water discharge in Arctic rivers is the integration of high flow periods in the daily time step modeling while previous studies do not succeed to represent peaks due to snowmelt and approach the observed discharge at the outlet. The model has returned average annual water flows to the river of 152, 103 and 8 mm yr<sup>-1</sup> attributed respectively to surface runoff, lateral runoff and return flow from the shallow aquifer for a yearly water inflow of 263 mm yr<sup>-1</sup> for the modeled watershed. The permafrost plays a temporal role in the distribution of water. Surface runoff explains most of the peak of discharge while the recession is sustained by lateral runoff. By integrating the reservoirs and the whole area of the watershed, the simulated discharge at the outlet reaches 237.8 mm yr<sup>-1</sup>, a result closer to observations than previous modeling. Daily time step modeling seems the better way to predict water flows in Arctic watersheds regarding the speed of changing between high and low flow periods. This study is still a first step in hydrological modeling of Arctic systems and need other improvements to return more trustworthy results. However, it could be used as an interesting tool to do predictions on the Yenisei hydrological cycle disturbances due to climate change and their impacts on the Arctic Ocean functioning, as shown in Kuzin et al. (2010) [6] and to follow biogeochemical flows such as organic carbon exports from permafrost soils which is a main issue in Arctic areas and a consequent threat at a global scale.

**Acknowledgments:** This project benefited of funding from the TOMCAR-Permafrost Marie Curie International Reintegration Grant FP7-PEOPLE-2010-RG (project reference: 277059) within the Seventh European Community Framework Programme awarded to Roman Teisserenc (<http://www.tomcar.fr>). Travel and living expenses were also funded thanks to GDRI Car-Wet-Sib II and INP-Toulouse SMI program. We also thank the Arctic Great Rivers Observatory (NSF-1107774) and Roshydromet for their data.

**Author Contributions:** Clément Fabre, Sabine Sauvage, Nikita Tananaev, Roman Teisserenc and José Miguel Sánchez Pérez conceptualized the model for permafrost catchments. Raghavan Srinivasan set up the climatic inputs for the SWAT model and managed all the strongest issues encountered with SWAT. Clément Fabre, Sabine Sauvage and José Miguel Sánchez Pérez performed the modeling. Clément Fabre wrote the paper. Sabine Sauvage, José Miguel Sánchez Pérez, Nikita Tananaev and Roman Teisserenc supervised the paper writing.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.



## References

1. Stocker, T.F.; Qin, D.; Plattner, G.-K.; Tignor, M.; Allen, S.K.; Boschung, J.; Nauels, A.; Xia, Y.; Bex, V.; Midgley, P.M. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 1st ed.; Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013; ISBN 978-1-107-66182-0.
2. Serreze, M.; Barry, R. Processes and impacts of Arctic amplification: A research synthesis. *Glob. Planet. Chang.* **2011**, *77*, 85–96. [[CrossRef](#)]
3. Stocker, T.F.; Raible, C.C. Climate change: Water cycle shifts gear. *Nature* **2005**, *434*, 830–833. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Francis, J.; White, D.; Cassano, J.; Gutowski, W.; Hinzman, L.; Holland, M.; Steele, M.; Vörösmarty, C. An arctic hydrologic system in transition: Feedbacks and impacts on terrestrial, marine, and human life. *J. Geophys. Res.* **2005**, *114*. [[CrossRef](#)]
5. Frey, K.; McClelland, J. Impacts of permafrost degradation on arctic river biogeochemistry. *Hydrol. Process.* **2009**, *23*, 169–182. [[CrossRef](#)]
6. Kuzin, V.I.; Platov, G.A.; Golubeva, E.N. Influence that interannual variations in Siberian river discharge have on redistribution of freshwater fluxes in Arctic Ocean and North Atlantic. *Izv. Atmos. Ocean. Phys.* **2010**, *46*, 770–783. [[CrossRef](#)]
7. Woo, M.-K.; Kane, D.L.; Carey, S.K.; Yang, D. Progress in permafrost hydrology in the new millennium. *Permafr. Periglac. Process.* **2008**, *19*, 237–254. [[CrossRef](#)]
8. Briggs, M.A.; Campbell, S.; Nolan, J.; Walvoord, M.; Ntarlagiannis, D.; Day-Lewis, F.; Lane, J. Surface geophysical methods for characterizing frozen ground in transitional permafrost landscapes. *Permafr. Periglac. Process.* **2016**, *28*, 52–65. [[CrossRef](#)]
9. Tetzlaff, D.; Buttle, J.; Carey, S.K.; McGuire, K.; Laudon, H.; Soulsby, C. Tracer-based assessment of flow paths, storage and runoff generation in northern catchments: A review: Tracers in Northern catchments. *Hydrol. Process.* **2015**, *29*, 3475–3490. [[CrossRef](#)]
10. McClelland, J.W.; Tank, S.E.; Spencer, R.G.M.; Shiklomanov, A.I. Coordination and sustainability of river observing activities in the Arctic. *Arctic* **2015**, *68*, 59–68. [[CrossRef](#)]
11. Beltaos, S.; Prowse, T.D. River-ice hydrology in a shrinking cryosphere. *Hydrol. Process.* **2009**, *23*, 122–144. [[CrossRef](#)]
12. Streletskiy, D.A.; Tananaev, N.I.; Opel, T.; Shiklomanov, N.I.; Nyland, K.E.; Streletskaya, I.D.; Tokarev, I.; Shiklomanov, A.I. Permafrost hydrology in changing climatic conditions: Seasonal variability of stable isotope composition in rivers in discontinuous permafrost. *Environ. Res. Lett.* **2015**, *10*, 95003. [[CrossRef](#)]
13. Woo, M. Permafrost hydrology in North America. *Atmos. Ocean.* **1986**, *24*, 201–234. [[CrossRef](#)]
14. Burt, T.P.; Williams, P.J. Hydraulic conductivity in frozen soils. *Earth Surf. Process.* **1976**, *1*, 349–360. [[CrossRef](#)]
15. Zhang, T.; Frauenfeld, O.; Serreze, M.; Etringer, A. Spatial and temporal variability in active layer thickness over the Russian Arctic drainage basin. *J. Geophys. Res.* **2005**, *110*, D16101. [[CrossRef](#)]
16. Schuur, E.A.G.; Bockheim, J.; Canadell, J.G.; Euskirchen, E.; Field, C.B.; Goryachkin, S.V.; Hagemann, S.; Kuhry, P.; Laflour, P.M.; Lee, H.; et al. Vulnerability of Permafrost Carbon to Climate Change: Implications for the Global Carbon Cycle. *BioScience* **2008**, *58*, 701–714. [[CrossRef](#)]
17. Carey, S.K.; Woo, M.-K. Hydrology of two slopes in subarctic Yukon, Canada. *Hydrol. Process.* **1999**, *13*, 2549–2562. [[CrossRef](#)]
18. Bense, V.F.; Kooi, H.; Ferguson, G.; Read, T. Permafrost degradation as a control on hydrogeological regime shifts in a warming climate: Groundwater and degrading permafrost. *J. Geophys. Res.* **2012**, *117*, F03036. [[CrossRef](#)]
19. Woo, M. *Permafrost Hydrology*; Springer: Heidelberg, Germany, 2012; ISBN 9783642234620.
20. McKenzie, J.M.; Voss, C.I. Permafrost thaw in a nested groundwater-flow system. *Hydrogeol. J.* **2013**, *21*, 299–316. [[CrossRef](#)]
21. Walvoord, M.A.; Kurylyk, B.L. Hydrologic Impacts of Thawing Permafrost—A Review. *Vadose Zone J.* **2016**, *15*. [[CrossRef](#)]
22. Su, F.; Adam, J.C.; Trenberth, K.E.; Lettenmaier, D.P. Evaluation of surface water fluxes of the pan-Arctic land region with a land surface model and ERA-40 reanalysis. *J. Geophys. Res.* **2006**, *111*, D05110. [[CrossRef](#)]

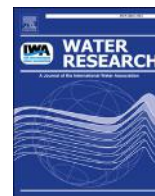
23. Amon, R.M.W.; Rinehart, A.J.; Duan, S.; Louchouart, P.; Prokushkin, A.; Guggenberger, G.; Bauch, D.; Stedmon, C.; Raymond, P.A.; Holmes, R.M.; et al. Dissolved organic matter sources in large Arctic rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *94*, 217–237. [[CrossRef](#)]
24. Tarnocai, C.; Canadell, J.G.; Schuur, E.A.G.; Kuhry, P.; Mazhitova, G.; Zimov, S. Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost region: Soil organic carbon pools. *Glob. Biogeochem. Cycles* **2009**, *23*, GB2023. [[CrossRef](#)]
25. Boike, J.; Roth, K.; Overduin, P.P. Thermal and hydrologic dynamics of the active layer at a continuous permafrost site (Taymyr Peninsula, Siberia). *Water Resour. Res.* **1998**, *34*, 355–363. [[CrossRef](#)]
26. Jafarov, E.E.; Marchenko, S.S.; Romanovsky, V.E. Numerical modeling of permafrost dynamics in Alaska using a high spatial resolution dataset. *Cryosphere* **2012**, *6*, 613–624. [[CrossRef](#)]
27. Weismüller, J.; Wollschläger, U.; Boike, J.; Pan, X.; Yu, Q.; Roth, K. Modeling the thermal dynamics of the active layer at two contrasting permafrost sites on Svalbard and on the Tibetan Plateau. *Cryosphere* **2011**, *5*, 741–757. [[CrossRef](#)]
28. Schramm, I.; Boike, J.; Bolton, W.R.; Hinzman, L.D. Application of TopoFlow, a spatially distributed hydrological model, to the Imnavait Creek watershed, Alaska. *J. Geophys. Res.* **2007**, *112*, G04S46. [[CrossRef](#)]
29. Rigon, R.; Bertoldi, G.; Over, T.M. GEOtop: A Distributed Hydrological Model with Coupled Water and Energy Budgets. *J. Hydrometeorol.* **2006**, *7*, 371–388. [[CrossRef](#)]
30. Gusev, E.M.; Nasonova, O.N.; Dzhogan, L.Y. Reproduction of Pechora runoff hydrographs with the help of a model of heat and water exchange between the land surface and the atmosphere (SWAP). *Water Resour.* **2010**, *37*, 182–193. [[CrossRef](#)]
31. Semenova, O.; Vinogradov, Y.; Vinogradova, T.; Lebedeva, L. Simulation of soil profile heat dynamics and their integration into hydrologic modelling in a permafrost zone. *Permafr. Periglac. Process.* **2013**, *25*, 257–269. [[CrossRef](#)]
32. Zhou, J.; Kinzelbach, W.; Cheng, G.; Zhang, W.; He, X.; Ye, B. Monitoring and modeling the influence of snow pack and organic soil on a permafrost active layer, Qinghai–Tibetan Plateau of China. *Cold Reg. Sci. Technol.* **2013**, *90–91*, 38–52. [[CrossRef](#)]
33. Finney, D.L.; Blyth, E.; Ellis, R. Improved modelling of Siberian river flow through the use of an alternative frozen soil hydrology scheme in a land surface model. *Cryosphere* **2012**, *6*, 859–870. [[CrossRef](#)]
34. Arora, V.K. Streamflow simulations for continental scale river basins in a global atmospheric general circulation model. *Adv. Water Resour.* **2001**, *24*, 775–791. [[CrossRef](#)]
35. Fukutomi, Y.; Igarashi, H.; Masuda, K.; Yasunari, T. Interannual variability of summer water balance components in three major river basins of Northern Eurasia. *J. Hydrometeorol.* **2003**, *4*, 283–296. [[CrossRef](#)]
36. Nakai, T.; Kim, Y.; Busey, R.C.; Suzuki, R.; Nagai, S.; Kobayashi, H.; Park, H.; Sugiura, K.; Ito, A. Characteristics of evapotranspiration from a permafrost black spruce forest in interior Alaska. *Polar Sci.* **2013**, *7*, 136–148. [[CrossRef](#)]
37. Yang, D.; Zhao, Y.; Armstrong, R.; Robinson, D.; Brodzik, M.-J. Streamflow response to seasonal snow cover mass changes over large Siberian watersheds. *J. Geophys. Res.* **2007**, *112*, F02S22. [[CrossRef](#)]
38. Hülsmann, L.; Geyer, T.; Schweitzer, C.; Priess, J.; Karthe, D. The effect of subarctic conditions on water resources: Initial results and limitations of the SWAT model applied to the Kharaa River Basin in Northern Mongolia. *Environ. Earth Sci.* **2015**, *73*, 581–592. [[CrossRef](#)]
39. Vinogradov, Y.B.; Semenova, O.M.; Vinogradova, T.A. An approach to the scaling problem in hydrological modelling: The deterministic modelling hydrological system. *Hydrol. Process.* **2011**, *25*, 1055–1073. [[CrossRef](#)]
40. Ludwig, W.; Probst, J.-L.; Kempe, S. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Glob. Biogeochem. Cycle* **1996**, *10*, 23–41. [[CrossRef](#)]
41. Raymond, P.A.; McClelland, J.W.; Holmes, R.M.; Zhulidov, A.V.; Mull, K.; Peterson, B.J.; Striegl, R.G.; Aiken, G.R.; Gurtovaya, T.Y. Flux and age of dissolved organic carbon exported to the Arctic Ocean: A carbon isotopic study of the five largest arctic rivers. *Glob. Biogeochem. Cycles* **2007**, *21*, GB4011. [[CrossRef](#)]
42. Holmes, R.M.; McClelland, J.W.; Peterson, B.J.; Tank, S.E.; Bulygina, E.; Eglinton, T.I.; Gordeev, V.V.; Gurtovaya, T.Y.; Raymond, P.A.; Repeta, D.J.; et al. Seasonal and Annual Fluxes of Nutrients and Organic Matter from Large Rivers to the Arctic Ocean and Surrounding Seas. *Estuar. Coasts* **2012**, *35*, 369–382. [[CrossRef](#)]
43. Lake Baikal. Available online: <http://whc.unesco.org/en/list/754> (accessed on 23 May 2017).

44. McClelland, J.W. Increasing river discharge in the Eurasian Arctic: Consideration of dams, permafrost thaw, and fires as potential agents of change. *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*, D18102. [CrossRef]
45. Brown, J.; Ferrians, J.A.; Melnikov, E. *Circum-Arctic Map of Permafrost and Ground-Ice Conditions*, Version 2; National Snow and Ice Data Center (NSIDC): Boulder, CO, USA, 2002.
46. Roshydromet, Russian Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring. Available online: <https://gmvo.skniivh.ru> (accessed on 6 June 2017).
47. Herschy, R. The velocity-area method. *Flow Meas. Instrum.* **1993**, *4*, 7–10. [CrossRef]
48. Stieglitz, M.; Hobbie, J.; Giblin, A.; Kling, G. Hydrologic modeling of an arctic tundra watershed: Toward Pan-Arctic predictions. *J. Geophys. Res.* **1999**, *104*, 27507–27518. [CrossRef]
49. Ducharne, A.; Golaz, C.; Leblois, E.; Laval, K.; Polcher, J.; Ledoux, E.; de Marsily, G. Development of a high resolution runoff routing model, calibration and application to assess runoff from the LMD GCM. *J. Hydrol.* **2003**, *280*, 207–228. [CrossRef]
50. Nohara, D.; Kitoh, A.; Hosaka, M.; Oki, T. Impact of Climate Change on River Discharge Projected by Multimodel Ensemble. *J. Hydrometeorol.* **2006**, *7*, 1076–1089. [CrossRef]
51. Alkama, R.; Kageyama, M.; Ramstein, G. Freshwater discharges in a simulation of the Last Glacial Maximum climate using improved river routing. *Geophys. Res. Lett.* **2006**, *33*, L21709. [CrossRef]
52. Yang, H.; Piao, S.; Zeng, Z.; Ciais, P.; Yin, Y.; Friedlingstein, P.; Sitch, S.; Ahlström, A.; Guimberteau, M.; Huntingford, C.; et al. Multicriteria evaluation of discharge simulation in Dynamic Global Vegetation Models: Evaluation on simulation of discharge. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2015**, *120*, 7488–7505. [CrossRef]
53. Arnold, J.G.; Srinivasan, R.; Muttiah, R.S.; Williams, J.R. Large area hydrologic modeling and assessment part 1: Model development. *J. Am. Water Resour. Assoc.* **1998**, *34*, 73–89. [CrossRef]
54. Schuol, J.; Abbaspour, K.C.; Yang, H.; Srinivasan, R.; Zehnder, A.J.B. Modeling blue and green water availability in Africa: Modeling blue and green water availability in Africa. *Water Resour. Res.* **2008**, *44*, W07406. [CrossRef]
55. Douglas-Mankin, K.R.; Srinivasan, R.; Arnold, J.G. Soil and Water Assessment Tool (SWAT) Model: Current Developments and Applications. *Trans. Am. Soc. Agric. Biol. Eng.* **2010**, *53*, 1423–1431. [CrossRef]
56. Faramarzi, M.; Abbaspour, K.C.; Ashraf Vaghefi, S.; Farzaneh, M.R.; Zehnder, A.J.B.; Srinivasan, R.; Yang, H. Modeling impacts of climate change on freshwater availability in Africa. *J. Hydrol.* **2013**, *480*, 85–101. [CrossRef]
57. Abbaspour, K.C.; Rouholahnejad, E.; Vaghefi, S.; Srinivasan, R.; Yang, H.; Kløve, B. A continental-scale hydrology and water quality model for Europe: Calibration and uncertainty of a high-resolution large-scale SWAT model. *J. Hydrol.* **2015**, *524*, 733–752. [CrossRef]
58. Krysanova, V.; White, M. Advances in water resources assessment with SWAT—An overview. *Hydrol. Sci. J.* **2015**, *60*, 771–783. [CrossRef]
59. Hutton, C.; Wagener, T.; Freer, J.; Han, D.; Duffy, C.; Arheimer, B. Most computational hydrology is not reproducible, so is it really science? *Water Resour. Res.* **2016**, *52*, 7548–7555. [CrossRef]
60. Flügel, W.-A. Delineating hydrological response units by geographical information system analyses for regional hydrological modelling using PRMS/MMS in the drainage basin of the River Bröl, Germany. *Hydrol. Process.* **1995**, *9*, 423–436. [CrossRef]
61. Soil and Water Assessment Tool. Available online: <http://swatmodel.tamu.edu/> (accessed on 6 June 2017).
62. ESRI. Available online: <http://www.esri.com/> (accessed on 6 June 2017).
63. Climate Forecast System Reanalysis. Available online: <http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html> (accessed on 6 June 2017).
64. Information System of Russian Water Surveys. Available online: <https://gmvo.skniivh.ru/> (accessed on 6 June 2017).
65. Tananaev, N. *Permafrost Hydrology under Changing Climate*; P.I. Melnikov Permafrost Institute: Yakutsk, Sakha Republic, Russia, 2015.
66. Suzuki, K. Estimation of Snowmelt Infiltration into Frozen Ground and Snowmelt Runoff in the Mogot Experimental Watershed in East Siberia. *Int. J. Geosci.* **2013**, *4*, 1346–1354. [CrossRef]
67. Suzuki, K.; Liston, G.E.; Matsuo, K. Estimation of Continental-Basin-Scale Sublimation in the Lena River Basin, Siberia. *Adv. Meteorol.* **2015**, *2015*, 286206. [CrossRef]
68. Abbaspour, K.C.; Johnson, C.A.; van Genuchten, M.T. Estimating Uncertain Flow and Transport Parameters Using a Sequential Uncertainty Fitting Procedure. *Vadose Zone J.* **2004**, *3*, 1340. [CrossRef]

69. Abbaspour, K.C.; Yang, J.; Maximov, I.; Siber, R.; Bogner, K.; Mieleitner, J.; Zobrist, J.; Srinivasan, R. Modelling hydrology and water quality in the pre-alpine/alpine Thur watershed using SWAT. *J. Hydrol.* **2007**, *333*, 413–430. [[CrossRef](#)]
70. Abbaspour, K.C. *Swat-Cup2: SWAT Calibration and Uncertainty Programs Manual Version 2*, Department of Systems Analysis, Integrated Assessment and Modelling (SIAM), Eawag; Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology: Duebendorf, Switzerland, 2011.
71. Moriasi, D.N.; Arnold, J.G.; Liew, M.W.V.; Bingner, R.L.; Harmel, R.D.; Veith, T.L. Model Evaluation Guidelines for Systematic Quantification of Accuracy in Watershed Simulations. *Trans. Am. Soc. Agric. Biol. Eng.* **2007**, *50*, 885–900. [[CrossRef](#)]
72. Nash, J.E.; Sutcliffe, J.V. River flow forecasting through conceptual models part I—A discussion of principles. *J. Hydrol.* **1970**, *10*, 282–290. [[CrossRef](#)]



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# Assessment of sediment and organic carbon exports into the Arctic ocean: The case of the Yenisei River basin

C. Fabre <sup>a,\*</sup>, S. Sauvage <sup>a</sup>, N. Tananaev <sup>b,c</sup>, G. Espitalier Noël <sup>a</sup>, R. Teisserenc <sup>a</sup>, J.L. Probst <sup>a</sup>, J.M. Sánchez Pérez <sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> EcoLab, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

<sup>b</sup> P.I. Melnikov Permafrost Institute, SB RAS, 677010, Merzlotnaya Str. 36, Yakutsk, Russia

<sup>c</sup> Ugra Research Institute of Information Technologies, 628011, Khanty-Mansiysk Mira Str. 151, Russia

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 3 October 2018

Received in revised form

30 March 2019

Accepted 9 April 2019

Available online 12 April 2019

### Keywords:

Organic carbon

Sediment

Modeling

SWAT

Permafrost

Yenisei river

## ABSTRACT

The export of organic carbon by the rivers to the oceans either as particulate organic carbon (POC) or dissolved organic carbon (DOC) is very sensitive to climate change especially in permafrost affected catchments where soils are very rich in organic carbon. With global warming, organic carbon export in both forms is expected to increase in Arctic regions. It should affect contemporary biogeochemical cycles in rivers and oceans and therefore modify the whole food web. This study tries to understand complex processes involved in sediment, POC and DOC riverine transport in the Yenisei River basin and to quantify their respective fluxes at the river outlet. The SWAT (Soil and Water Assessment Tool) hydrological model is used in this study to simulate water and suspended sediment transfers in the largest Arctic river. POC and DOC export have been quantified with empirical models, adapted from literature for the study case. First, the hydrological model has been calibrated and validated at a daily time step for the 2003–2008 and the 2009–2016 periods respectively, and its output has been compared with field data for water and sediment fluxes. Based on conceptualization of transfer processes, calibration on climate and soil properties has been performed in order to correctly represent hydrology and sediment transfer in permafrost basins. Second, calibration of empirical models for DOC/POC transport have been performed by comparing their output with field data, available from 2003 to 2016. Our study reveals that SWAT is capable of correctly representing hydrology, sediment transfer, POC and DOC fluxes and their spatial distribution at a daily timescale, and outlines the links between these fluxes and permafrost features. Our simulation effort results in specific sediment, POC and DOC fluxes of  $2.97 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ,  $0.13 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  and  $1.14 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  for the period 2003–2016 which are in the range of previous estimates. About 60% of the total fluxes of sediment, DOC and POC to the Arctic Ocean are exported during the two months of the freshet. Spatial analysis show that permafrost-free areas have returned higher daily organic carbon export than permafrost affected zones, highlighting the thawing permafrost effect on carbon cycle in climate change feedback.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The Arctic is already affected by climate change which is advancing faster than in mid-latitudes (Serreze and Barry, 2011; Ciais et al., 2013) and this tendency is expected to continue in the future. Arctic surface temperatures have never been higher than

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [clement.fabre@ensat.fr](mailto:clement.fabre@ensat.fr) (C. Fabre), [jose.sanchez@univ-tlse3.fr](mailto:jose.sanchez@univ-tlse3.fr) (J.M.S. Pérez).

during the 3 past centuries (Moritz et al., 2002; Johannessen et al., 2004; Chapin et al., 2005; Kaufman et al., 2009; Cohen et al., 2012). After a relative stability in the temperature anomalies from 1900 to 1980, an increase of ca. 2 °C of annual surface air temperature in the Arctic region from 1980 to 2010 has been observed (Overland et al., 2017). Mean annual ground temperatures have been rising for several decades (Romanovsky et al., 2010), resulting in the deepening of the active layer (e.g. Anisimov et al., 1997) and intensification of geomorphological processes (Knight and Harrison, 2012). Air temperature rise may drive increased sediment input to the Arctic Ocean through higher rates of fluvial thermal erosion,

increased sediment supplies from thaw slumps and other mass-movement processes (Syvitski, 2002; Goudie, 2006; Costard et al., 2007).

Suspended sediment fluxes to the Arctic Ocean are estimated from 0.23 Gt at the lower end (Ludwig and Probst, 1998; Gordeev, 2006) to 0.35 Gt (Overeem and Syvitski, 2008) and 0.33–0.89 Gt at the upper end, of which no more than 63% can be considered as observed (Hasholt et al., 2006). The largest Arctic rivers have relatively low sediment load, but its overall increase of 32% is expected for each 2 °C of basin warming, runoff and sediment transport effects combined (Syvitski, 2002). The latter may involve into fluvial turnover and geochemical cycling a significant quantity of eroded material, including carbon stored in permafrost soils (Koven et al., 2011).

Permafrost stores an enormous pool of approx. 1030 Gt of ancient soil organic carbon in the first 3 m (Kuhry et al., 2013; Hugelius et al., 2014), preferentially consumed by bacteria to produce climate-relevant gases when released to streams (Mann et al., 2015). Permafrost degradation has the potential to significantly influence terrestrial carbon exports to global rivers (Olefeld and Roulet, 2014), therefore potential release of ancient carbon from frozen soils constitutes a major concern.

Riverine organic carbon is commonly subdivided into three categories based on its origin (Hope et al., 1994): an allochthonous pool derived from terrestrial organic matter (soil leaching and physical erosion); an autochthonous pool derived from in-situ biological production (phytoplankton); and an anthropogenic pool derived from agricultural, domestic and industrial activities (diffuse pollution and waste effluents). Organic carbon (OC) in stream waters is present in both dissolved (DOC) and particulate (POC) forms. POC and DOC originate from either catchment surface, bank and channel erosion. From 10 to 50% of POC and from 3 to 35% of DOC is labile which means it is subjected to various processes in the fluvial, estuarine and coastal marine environment like assimilation, mineralization or sedimentation (Ittekkot and Laane, 1991; Søndergaard and Middelboe, 1995; Cole et al., 2007; Holmes et al., 2008). On the one hand, POC concentrations vary with total suspended solids (TSS). The POC percent in the TSS is decreasing when the concentration of TSS is rising in the river as it has already been shown at a global scale in Ludwig et al. (1996). When the TSS concentration is low in the river, the riverine POC is linked to the autochthonous pool detailed before. The rise of TSS is generally due to erosion which implies a substitution of the main source of POC from the autochthonous to the allochthonous part. On the other hand, DOC concentrations increase with discharge (Ludwig et al., 1996) due to its transport by surface and subsurface water flows.

Global organic carbon flux to the ocean is estimated to be 300 TgC yr<sup>-1</sup>, with a contribution of 140 TgC yr<sup>-1</sup> and 160 TgC yr<sup>-1</sup> for POC and DOC respectively (Seitzinger et al., 2010). Previous estimates range between 370 and 380 TgC yr<sup>-1</sup> (Meybeck, 1988; Ludwig et al., 1996). In the Arctic ocean basin, DOC fluxes exceed those of POC, with 18–28 TgC yr<sup>-1</sup> against 4–7 TgC yr<sup>-1</sup> (Ludwig et al., 1996; Dittmar and Kattner, 2003; McClelland et al., 2016). The difference in the POC/DOC ratio is related to soil properties, with the presence of permafrost, restricting surface erosion. Better understanding of organic carbon origin and pathways in permafrost affected catchments will allow more accurate evaluations of potential impact of deeper active layers on sediment and organic carbon exports (Prokushkin et al., 2011).

Organic carbon concentrations in Arctic rivers follow the discharge with maximum values in spring during the high flows period (Dittmar and Kattner, 2003). Indeed, melting water percolates to join the river and is strongly enriched in organic compounds. Annual average DOC concentrations in Arctic rivers range between 2.8 and 12 mgC L<sup>-1</sup> (Lobbés et al., 2000; Köhler et al.,

2010; Amon et al., 2012). They are 1.3–28 times higher than POC concentrations (Lobbés et al., 2000) except for the Mackenzie River where POC and DOC concentrations are comparable. The Yenisei River presents the biggest flux of DOC to the Arctic Ocean. This flux represents 4.64–4.69 TgC yr<sup>-1</sup> (Raymond et al., 2007; Holmes et al., 2012) while the POC export reaches only 0.17 TgC yr<sup>-1</sup> (Lobbés et al., 2000). The POC fraction is found to be consistently older than DOC in major Arctic rivers (Guo et al., 2007; Gustafsson et al., 2011).

Carbon transfer in periglacial fluvial systems is complex because of freeze-thaw processes. Only the seasonally-thawed part of permafrost soil, or active layer, i.e. from first tens to several meters, is exposed to biogeochemical activity (Zhang et al., 2005; Schuur et al., 2008). The DOC transfer in soils is mainly possible through the thawed layer, while POC may originate from older stocks of glacial or floodplain sediment. In permafrost regions, 20%–60% of the organic carbon is stored in peatlands while 1%–20% is stored in mineral soils and its stock totals 472 ± 27 PgC (Hugelius et al., 2014) in the first meter of soil.

Numerous models have been used in past researches to simulate permafrost hydrology (Fabre et al., 2017). The TOPMODEL, a surface runoff model, has shown its limits for small to the largest Arctic watersheds by omitting lateral and groundwater flow (Stieglitz et al., 2003; Finney et al., 2012). The Topoflow model is especially developed for Arctic catchments and has shown correct modeling for Arctic systems but it seems hard to use for the largest Arctic catchments as it requires a lot of data for calibration and does not take into account soil properties at different depths (Schramm et al., 2007). The Hydrograph model has been used at small and very large scale in numerous studies (Vinogradov et al., 2011). This model estimates the heat fluxes and permafrost hydrology with good accuracy at a stand-scale (Gusev et al., 2010), but its applicability is limited by a randomization of the spatial distribution of model parameters which complicate large scale studies. The RiTHM model which is an adaptation of the MODCOU model, has returned a modeled permafrost hydrology estimated with low accuracy (Ducharme et al., 2003). Nohara et al. (2006) have performed a simulation on different catchments in the world including some Arctic watersheds with the TRIP tool, a model which uses the velocity of water for major calculations. This model does not integrate human impacts on the water cycle (e.g., dams) and does not include essential parameters for Arctic systems studies such as evaporation and sublimation module. The LMDZ model has been applied to some of the northernmost basins in the world including the Yenisei River (Alkama et al., 2006). This model handles snowmelt but does not consider percolation processes, which inhibit the conceptualization of permafrost soils. In a same way, the SDGVM tool has been used in a multi-model analysis on various watersheds (Yang et al., 2015). This model has been developed for plant growth optimization but is able to calculate runoff. It has returned same difficulties to model permafrost hydrology. In this way, most of these models have returned bad detections of the freshets after ice melting and does not include TSS export simulations which are essential for our study. For those which include TSS export, they generally need a lot of inputs uneasy to measure or to calculate and they often do not integrate a spatial and a temporal variability in the outputs which is imperative for this study and more widely in large scale studies (de Vente and Poesen, 2005).

Concerning modeling efforts on sediment and organic carbon transfers, only few models have been performed in Arctic watersheds since the processes involved are relatively poorly documented (Parmentier et al., 2017). Several models have been previously used in suspended sediment transfer modeling in Arctic regions, either simple rating curve models (Chikita et al., 2007) or climate-based empirical equations (Syvitski, 2002). A recent

simulation effort has been employed a coupled SWAT/USLE model to show a significant sediment load increase across the Northeast China region (Zhou et al., 2017). The relation between suspended load and POC has been modeled on a global scale by Ludwig et al. (1996) for large rivers at global scale, by McClelland et al. (2016) for big Arctic rivers, by Martins and Probst (1991) for major African rivers and by Boithias et al. (2014) for specific agricultural watersheds. The data on sediment loads and its POC fraction in the Arctic streams are scarce, and almost no data are available for the ice-free period, when the organic carbon fluxes are the greatest (Dittmar and Kattner, 2003). Similarly, the DOC modeling efforts are mostly based on previous observations and imply regression analysis, e.g. LOADEST estimator (Stubbins et al., 2015; Tank et al., 2016), or physiography-driven models (Ludwig et al., 1996) in place of complex integrated models. Hence, there is an enormous knowledge gap in the modeling of sediment and POC/DOC fluxes in high-latitude catchments using physically-based dynamic models at daily timestep. The Soil and Water Assessment Tool (SWAT) has allowed us to cross all the obstacles revealed by the previous modeling efforts. Its capability to simulate water and sediment fluxes at a daily time step (Douglas-Mankin et al., 2010; Krysanova and White, 2015) is an important advantage to detect the freshets in Arctic systems (Fabre et al., 2017) and it has already shown its potential to study daily organic carbon exports (Oeurng et al., 2011).

This work aims to understand, quantify and model the contemporary fluxes of suspended sediment and organic carbon, in both dissolved and particulate forms, at the scale of the largest Siberian watershed using a hydrological model. The major objectives set for this study include: (a) analyzing spatial variability of sediment and carbon pathways across different water regime phases, i.e. ice-free vs ice-covered channel periods, (b) quantifying daily suspended sediment, POC and DOC fluxes at the Yenisei River outlet; and, finally, (c) assessing SWAT capabilities to capture permafrost variability across subcatchments.

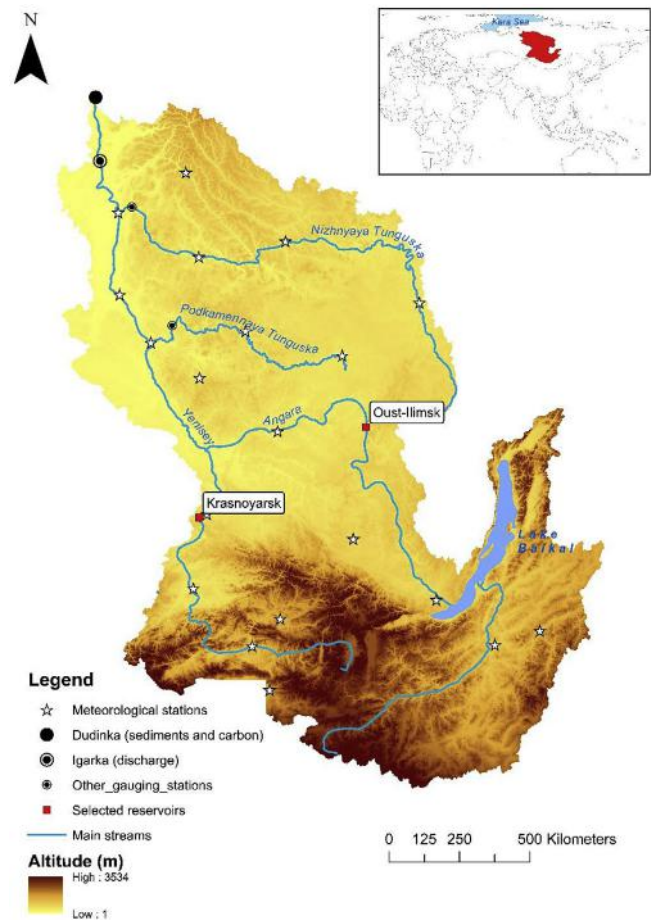
## 2. Materials and methods

### 2.1. Study area

The Yenisei River basin is the seventh largest watershed on Earth and the largest in the basins drained by the Arctic Ocean with a catchment area of 2,540,000 km<sup>2</sup> (Amon et al., 2012). It is the fifth longest river in the world (4803 km; Amon et al., 2012) with the sixth biggest discharge at the outlet (Ludwig et al., 1996; Raymond et al., 2007; Holmes et al., 2012; Amon et al., 2012). The main stream comes from Western Sayan Mountains (Southern Siberia) and passes through all Central Siberia going to the North and flows into the Kara Sea (Fig. 1; Amon et al., 2012). Its largest tributary, the Angara River, comes from Mongolia and is fed by the Lake Baikal, the biggest fresh water reserve on Earth (Lake Baikal, UNESCO). It plays the role of an enormous reservoir sustaining water flows during the frozen period with an average discharge of 3000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> by the Irkutsk hydropower station downstream. The average discharge at the outlet approaches 20,000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> with peaks higher than 100,000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> and with low flows around 6000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> mainly sustained by releases of dams (Fig. 1; Holmes et al., 2012).

The Yenisei River watershed is typically divided in three geographically distinct regions: mountainous headwater area at the southern limit of the watershed, a relatively plain area of boreal forest in its central and northern parts, and the Central Siberian Plateau in its northernmost large tributary basin, the Nizhnaya Tunguska River (Fig. 1). The mean elevation is 670 m and the average slope is 0.2% (Amon et al., 2012).

Regarding the soil distribution, the southern and central parts of the Yenisei watershed are dominated by Podzoluvisols, Cambisols

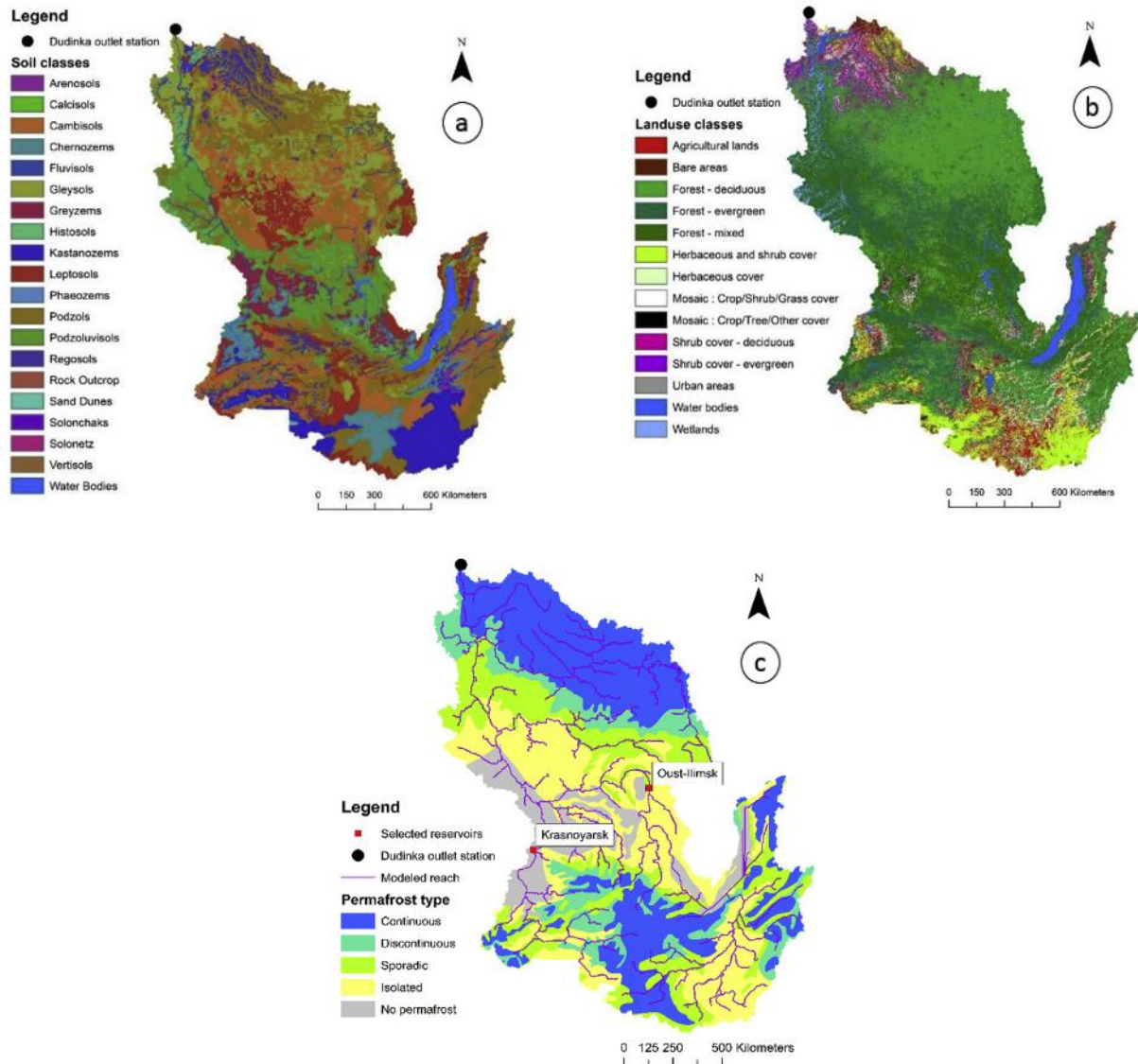


**Fig. 1.** Topography, main streams of the Yenisei River watershed from its sources to the Dudinka sampling station using a digital elevation model from de Ferranti and Hormann (2012). Meteorological stations from VNIIGMI-MCD (see Table 1), and sampling site for sediment and organic carbon from Arctic-GRO (<https://arcticgreativers.org/>).

and Podzols while Cryosols and Gleysols cover the largest area in the northern parts (Fig. 2a; Amon et al., 2012). Concerning land use, the boreal forest mostly represented by coniferous called taiga is dominant along the watershed (Fig. 2b). A lag time for snowmelt due to the forest dominance should be taken into account in the conceptual model as in these hydrosystems, the melting processes are slowed by the snowpack density. Around 90% of the Yenisei River watershed is covered by permafrost (Fig. 2c; Zhang et al., 1999) distributed as follows: 34% of continuous permafrost, 11% of discontinuous permafrost and 45% of sporadic and isolated permafrost (Fig. 2c; McClelland et al., 2004).

The watershed outlet in the modeling has been established near Dudinka (69°26'17" N 86°04'47" E; Fig. 1). It is the place where the TSS, POC and DOC concentrations have been sampled by the PARTNERS project and the Arctic Great Rivers Observatory (Arctic-GRO; <https://arcticgreativers.org/>). This city has been chosen since the very beginning of the PARTNERS project because it was easier to communicate and make arrangements with Dudinka hydrologists, independent from Krasnoyarsk authorities, than with Igarka hydrologists. Daily discharges as well as samples of sediment and organic carbon from the TOMCAR-Permafrost project have been measured upstream at Igarka (67°27'55" N, 86°36'09" E; Fig. 1).

Several physiographical and hydraulic characteristics of this watershed have made our modeling more difficult. Firstly, uneven permafrost distribution across the watershed forces to implement



**Fig. 2.** Soils, land use and permafrost distribution along the Yenisei River watershed. (a) Soils distribution based on the Harmonized World Soil Database at a 1 km resolution (FAO et al., 2009). (b) Land use distribution from the Global Land Cover 2000 Database at a 1 km resolution (European Commission, 2003). The forest classes correspond to the tundra distribution. The shrub cover classes correspond to the taiga; (c) Model adaptation of the Yenisei River watershed and permafrost extent. The GIS map extracted from the National Snow and Ice Data Center (NSIDC) classifies permafrost types as the percentage of extent: continuous (90–100%), discontinuous (50–90%), sporadic (10–50%) and isolated (0–10%) (classification based on Brown et al., 2002). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

different modeling strategies for the sub-basins depending on permafrost types. Secondly, hydropower generation is an important activity in the Yenisei River, related to metallurgy which is highly energy-consuming. Seven large dams have been constructed on the Yenisei and the Angara rivers in the 1960s and 1970s.

## 2.2. Model choice

SWAT is a hydro-agro-climatological model developed by USDA Agricultural Research Service (USDA-ARS; Temple, TX, USA) and Texas A&M AgriLife Research (College Station, TX, USA; Arnold et al., 1998). SWAT is firstly designed to predict impacts of human activities management on water, sediment and agricultural chemical yields in ungauged catchments and can provide continuous simulations for dissolved and particulate elements (Arnold et al., 1998). Its performance has already been tested at multiple catchment scales in various climatic and soil conditions on hydrology but

also on water chemistry especially TSS and nitrogen exports (Schuol et al., 2008; Douglas-Mankin et al., 2010; Kuzin et al., 2010; Faramarzi et al., 2013; Krysanova and White, 2015 and references therein). Importantly, both the SWAT model and the ArcSWAT interface are open-source and free, allowing reproducibility of the results once the input data are well-documented (Olivera et al., 2006). The SWAT model has already been tested in Arctic systems (Krysanova and White, 2015; Hülsmann et al., 2015) and revealed its capability to accurately represent permafrost hydrology (Fabre et al., 2017). Theory and details of hydrological processes integrated in SWAT model are available online in the SWAT documentation (<http://swatmodel.tamu.edu/>).

This study uses the SWAT model to simulate hydrology, sediment and organic carbon export of a permafrost watershed including hydropower stations. SWAT uses small calculating units, called Hydrological Response Units (HRUs), homogeneous in terms of land use and soil properties (Flügel, 1995). The SWAT system



coupled with a geographical information system (GIS) engine integrates various spatial environmental data, including soil, land cover, climate and topographical features. The SWAT model allows the management soils types and properties. It decomposes the water cycle and returns the water pathways and other information on the water cycle in the studied watershed.

### 2.3. SWAT data inputs

An overview of the inputs data is given in Table 1. The ArcSWAT software has been used in the ArcGIS 10.2.2 interface (<http://www.esri.com/>) to compile the SWAT input files. Coarse DEM resolution has been judged sufficient because of the large watershed size. The global soil map containing initially 6000 categories has been simplified into 36 categories by averaging their initial soil properties. The soils have been aggregated on their common structural properties. 20 soils categories have been covering the watershed. The meteorological inputs for SWAT (precipitation, temperature, average wind speed, solar radiation and relative humidity), essential for evapotranspiration calculation, have been extracted from 20 stations, unevenly distributed in the watershed (see Fig. 1 for station locations), and compared to a reanalyzed dataset (Climate Forecast System Reanalysis, <http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html>). The two datasets have been found in good agreement with each other, except for precipitations, hence this study used reanalyzed data for all meteorological parameters apart from precipitations where observation records have been kept.

### 2.4. Observed data

Daily discharge data at the Igarka gauging station from Arctic-GRO (Shiklomanov et al., 2017) and at the exits of two reservoirs have been used (Roshydromet): one on the Yenisei River at Krasnoyarsk and one on the Angara River at Ust'-Illimsk (Fig. 1). Concerning sediment and organic carbon, samples have been collected at Dudinka in the scope of PARTNERS and Arctic-GRO I/II projects from 2003 to 2013 (Holmes et al., 2017) and have been completed by other samples at Igarka from 2014 to 2016 with the collaboration of the TOMCAR-Permafrost project (Herrault et al., 2016; Le Dantec, 2018). All of the databases and publications of the Arctic-GRO projects as well as the details on the sampling protocols are freely available online (Table 1; <https://arcticgreatrivers.org/>). The TOMCAR-Permafrost project has followed the same protocols as the Arctic-GRO projects. A low number of data is available during the break up as the sampling is dangerous and difficult in these regions. Most of the sampling have been done during the ice free and the freezing periods from June to December but the TOMCAR-Permafrost project has filled the gap on the exports of sediment and organic carbon during the freshet of the Yenisei River.

### 2.5. Conceptualization

The conceptual model used in this study is based on snow and freeze/thaw soil behavior depending on the season as shown in Fabre et al. (2017). During winter, the stability of the snowpack and the soil freezing sustain low fluxes of organic carbon. An increase in temperature induces a rapid snowmelt leading to a strong surface runoff and a freshet during few days. A subsurface flow comes with the surface flow due to a first unfreezing of the superficial soil layers. Sediment and organic carbon fluxes follow the freshet dynamic. In a third time, during the recession, the thawed layer reaches its maximal depth called active layer resulting in a balance between surface and subsurface flows. The last period shows the thawed layer freezing from both the top and the bottom while the snow starts to accumulate. Only lateral flow is possible by a piston effect which could engender DOC fluxes but TSS and POC fluxes should be reduced accordingly.

The catchment has been discretized into 257 sub-basins. These sub-basins have been further divided into 3158 HRUs from a combination of 14 land uses, 20 soils and three slopes classes (0–1, 1–2, and >2%).

The discharge peak occurring in May is mostly due to the snowpack melt. Snowfall must be aggregated and should stay in the subbasin until the snowmelt period so the snowpack can be modeled big enough to sustain the spring freshet. It is assumed that the annual average ratio rainfall/snowfall is 60/40 (Su et al., 2006). The low number of available meteorological stations for precipitations data should be taken into account to respect this ratio. Indeed, the highest station is at 1100 m above sea level whereas the highest point in the Yenisei watershed is near 3500 m (Fig. 1). An elevation gradient should be integrated in the modeling to compensate the lack of data. Evapotranspiration based on Hargreaves and Samani (1985) equation and sublimation have also been calibrated based on past studies (Su et al., 2006; Gusev et al., 2010; Fukutomi et al., 2003) because of their influence in the water balance of Arctic catchments, ranging respectively between 36 and 50% of precipitations and between 4 and 20% of snowfall (Suzuki et al., 2015).

A very low groundwater contribution to streamflow should be considered in watersheds presenting permafrost soils. Groundwater flows are assumed to be low due to frozen soil conditions but have not been well studied in Arctic watersheds yet (Woo, 2012). The surface/subsurface flows ratio is depending on the variation of the thawed depth.

Permafrost behavior in the watershed has been conceptualized following an approach from Hülsmann et al. (2015). An impermeable boundary has been considered in the soil profile which should represent the active layer limiting by this way percolation in permafrost environments (Woo, 2012). More details about the

**Table 1**  
SWAT data inputs and observations datasets.

Data Type	Observations	Source
Digital Elevation (DEM)	500 m	Digital Elevation Data ( <a href="http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html">http://www.viewfinderpanoramas.org/dem3.html</a> )
Soil	1 km	Harmonized World Soil Database v 1.1 ( <a href="http://web.archive.iiasa.ac.at/Research/LUC/External-World-soil-database/HTML/index.html?sb=1">http://web.archive.iiasa.ac.at/Research/LUC/External-World-soil-database/HTML/index.html?sb=1</a> )
Land use	1 km	Global Land Cover 2000 database ( <a href="http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php">http://forobs.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php</a> )
River network dataset	500 km	Natural Earth ( <a href="http://www.naturalearthdata.com">http://www.naturalearthdata.com</a> )
River discharge, TSS, POC and 2003–2016 DOC samples	2 stations	Arctic Great Rivers Observatory ( <a href="http://arcticgreatrivers.org/">http://arcticgreatrivers.org/</a> ) TOMCAR-Permafrost ( <a href="https://www.tomcar.fr/">https://www.tomcar.fr/</a> )
Reservoirs deliveries	2008–2016	2 Roshydromet ( <a href="https://gmvo.skniivh.ru/">https://gmvo.skniivh.ru/</a> ) stations
Meteorological data	1999–2016	<u>Observed</u> : Global center for meteorological data, VNIIGMI-MCD, Region of Moscou ( <a href="http://aisori.meteo.ru/ClimateR">http://aisori.meteo.ru/ClimateR</a> ) <u>Simulated</u> : Climate Forecast System Reanalysis (CFSR) Model ( <a href="http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html">http://rda.ucar.edu/pub/cfsr.html</a> & <a href="http://globalweather.tamu.edu/">http://globalweather.tamu.edu/</a> )

conceptualization of the Yenisei River basin water balance can be found in Fabre et al. (2017).

## 2.6. Equations used to model organic carbon release

To better understand the POC exports, the method used by the SWAT model to model sediment yield is detailed hereafter. The riverine sediment produced by physical soil erosion for each HRU is calculated in SWAT using the Modified Universal Soil Loss Equation (MUSLE) (Williams, 1975). The MUSLE equation is calculating a sediment yield as followed:

$$TSS = 11.8 \cdot \left( Q_{surf} \cdot q_{peak} \cdot area_{hru} \right)^{0.56} \cdot K_{USLE} \cdot C_{USLE} \cdot P_{USLE} \cdot LS_{USLE} \cdot CFRG$$

where TSS represents the sediment yield per day in tons. ha<sup>-1</sup>, Q<sub>surf</sub> is the surface runoff volume (mm. ha<sup>-1</sup>), q<sub>peak</sub> is the peak runoff rate (m<sup>3</sup>. s<sup>-1</sup>), area<sub>hru</sub> is the HRU area in ha, K<sub>USLE</sub> is the USLE soil erodibility factor, C<sub>USLE</sub> is the USLE cover and management factor, P<sub>USLE</sub> is the USLE support practice factor, LS<sub>USLE</sub> is the USLE topographic factor and CFRG is the coarse fragment factor. The equation is based on the runoff in a HRU and on specific factors dependent on the soil and land use properties. Details of the USLE equation factors can be found in Neitsch et al. (2005). The TSS concentration is obtained from the river sediment yield. The fluvial transport of sediment in the channel is controlled by two simultaneous processes: deposition/sedimentation and re-suspension/erosion. The MUSLE equation has already shown its capability to predict sediment yield in various watersheds (Douglas-Mankin et al., 2010; Krysanova and White, 2015). The advantages of using this equation integrated in SWAT are that it allows spatial and temporal variability in the resulting sediment yields by using few inputs data and without any measures on the field (Merritt et al., 2003; de Vente and Poesen, 2005). Here, we assume that the MUSLE equation is working in permafrost affected areas as it has never been tested in this type of watershed. However, the K<sub>USLE</sub> parameter should allow the user to integrate the freezing effect in the erodibility.

To model the POC, the following relation with TSS is used as proposed by Boithias et al. (2014):

$$\%POC = \frac{9.40}{[TSS] - a} + b$$

where %POC is the part of POC in the TSS, [TSS] is in mg L<sup>-1</sup>, a and b two parameters which have to be defined depending on the watershed (see details in Fig. 3). In the end, a specific POC flux (F<sub>POC</sub>) is calculated. Thus, sediment exports have to be predicted correctly to model POC with accuracy. The reliability of this equation in another type of watershed has been statistically checked as shown in Fig. 3.

Concerning DOC modeling, we have adapted the Michaelis–Menten equation in this study (Johnson and Goody, 2011) to predict the DOC concentration ([DOC]) in milligrams per liter (mg L<sup>-1</sup>) by correlating it with discharge (Q) as followed and as shown in Fig. 4:

$$[DOC] = \frac{\alpha * Q}{\beta + Q}$$

with Q in millimeters per day (mm d<sup>-1</sup>). This equation underlines the need to well model discharge in order to obtain good results for

DOC concentrations. α In mg L<sup>-1</sup> represent the potential of the maximum DOC concentration we could find at the outlet of the watershed and β in mm d<sup>-1</sup> the specific discharge at which the DOC concentration is half of α. They have been estimated based on observed data from the Arctic-GRO sampling projects. The equation is calculating a daily average concentration and has for now been tested only at the basin outlet. We have made the hypothesis that the relation is valuable at the subbasin scale to see the spatialization of DOC concentrations in the watershed. The whole area the subbasin is draining is included in the calculation in order to obtain a hydrological unit similar to a watershed.

## 2.7. From concepts to modeling

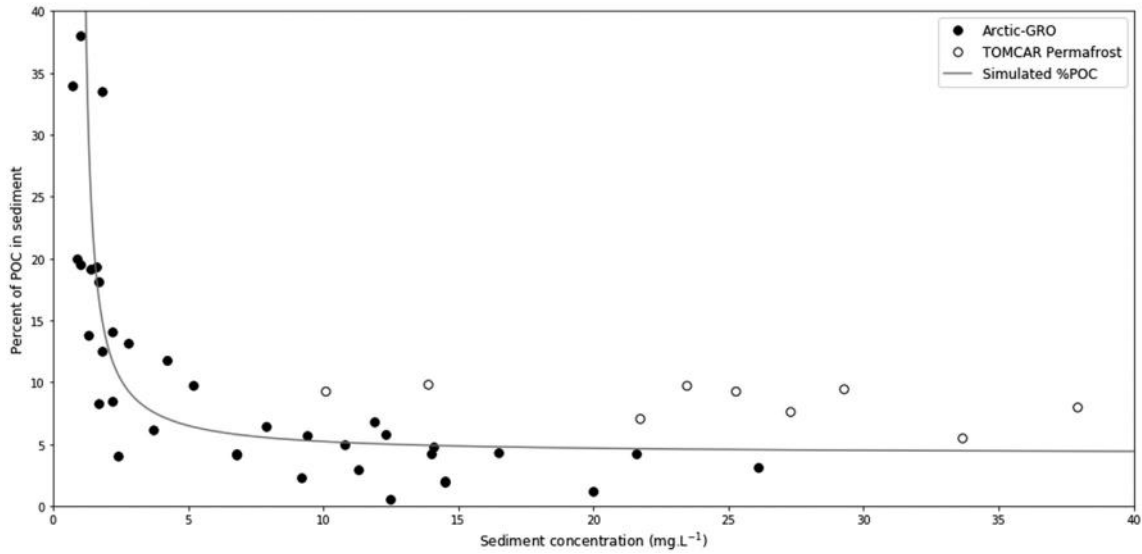
The impervious boundary depth has been assigned as a function of permafrost type in each sub-basin, based on active layer depth estimates (Zhang et al., 2005). By using remote sensing, the different average active layers' depths have been estimated with the annual thawing index. The conceptualized maximal depth of the active layer has been set to 800 mm, 1500 mm, 1750 mm and 2000 mm respectively for continuous, discontinuous, sporadic and isolated permafrost. The maximal depth to impervious layer parameter (DEPIMP) has been used to represent this concept. The approach used neglects the temporal variations of the thawed depth.

Parameters controlling the snow behavior (SMTMP, SFTMP, SMFMN, SMFMX, TIMP, SNO50COV, SNOCOVMX; see details of parameters role in Table 2) and depending on temperature have been calibrated, with literature for SNOCOVMX (Yang et al., 2007) and by expertise and auto-calibration for the others, to separate rainfall and snowfall and to contain the snowpack on the lands before the massive snowmelt. As there is no meteorological station in high altitude, the precipitation lapse rate (PLAPS) parameter has been used to adapt precipitation to mountainous zones.

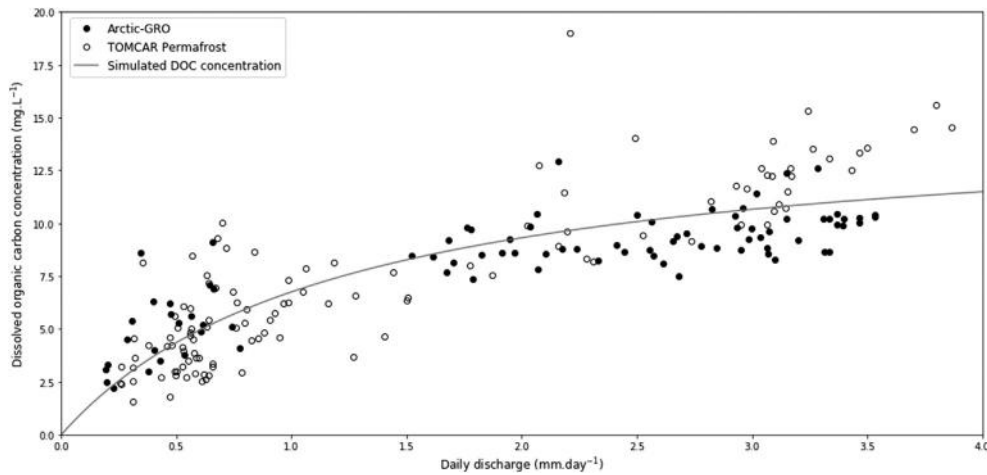
Evapotranspiration has been calibrated using measures from past studies with parameters that influence soil evaporation (ESCO) and water extracted from soils by the vegetation (CANMX). The parameters SLSOIL, LAT\_TTIME and SURLAG have been used in order to model the water volume flowing via surface and subsurface flows and the time lag they need to join the HRU outlet. For sediment exports, the parameter PRF\_BSN has been used to reduce the impact of discharge peaks on erosion and hence on sediment exports while the USLE\_K parameter (K<sub>USLE</sub> in the equation above) has been calibrated gradually depending on the permafrost type to slow down erosion in the most frozen zones.

## 2.8. Model calibration and validation

The calibration and validation of the hydrology and the different components of the water balance have already been discussed in Fabre et al. (2017). The simulation has been performed from January 2003 to December 2016 (excluding a 4-yr warm-up from January 1999 to December 2002). In this study, the calibration has been done manually based on Fabre et al. (2017) and expertise by comparison to observed data. Sediment and organic carbon exports have been calibrated at a daily time step compared to sparse data from January 2003 to December 2008 and validated from January



**Fig. 3.** Percent of particulate organic carbon present in the total suspended solids: observed and simulated values. The equation of Boithias et al. (2014) is applied to observed and simulated data on the Yenisei River catchment from datasets of the Arctic Great Rivers Observatory and the TOMCAR Permafrost project. The parameter  $a$  is the vertical asymptote corresponding to the organic matter the richest in organic carbon (OC; phytoplankton and residuals) and the parameter  $b$  corresponds to the horizontal asymptote representing the suspended matters with low OC concentration (near soils OC content). The root mean square error (RMSE) has been calculated to validate the fitting (RMSE = 0.0025).



**Fig. 4.** Dissolved organic carbon concentration correlated with daily discharge: observed and simulated values. The correlation is based on the sampling performed on the Yenisei River by the Arctic Great Rivers Observatory and the TOMCAR Permafrost project during the period of study. The parameter  $\alpha$  representing the horizontal asymptote correspond to the maximum dissolved organic carbon concentration organic matter which could be reached at the outlet of the basin and the parameter  $\beta$  corresponds to the discharge at which the dissolved organic carbon concentration is half of the value of  $\alpha$ . The root mean square error (RMSE) has been calculated to validate the fitting (RMSE = 8.31).

2009 to December 2016. Table 2 gives calibrated and validated parameters values.

### 2.9. Model evaluation

The performance of the models has been evaluated using the Nash-Sutcliffe efficiency (NSE) index, the coefficient of determination ( $R^2$ ), the percent of bias (P-BIAS) and the root mean square error (RMSE).

The NSE is a normalized statistic, usually used in hydrological modeling, which determines the relative magnitude of the residual variance (“noise”) compared to the measured data variance (“information”) (Nash and Sutcliffe, 1970; Moriasi et al., 2007).

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (obs_i - sim_i)^2}{\sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{obs})^2}$$

where  $obs$  and  $sim$  represents observed and simulated data while  $\overline{obs}$  is the observed data mean.

NSE ranges from  $-\infty$  to 1. If NSE = 1, there is a perfect match between simulated and observed data. If NSE = 0, it indicates that model predictions are as accurate as the mean of the observed data. If NSE < 0, the mean of the observations is a better predictor than the model. The NSE is usually used because it is easy to interpret. Indeed, the more the NSE is close to 1, the more accurate the model is. Modeling at a daily step are generally considered satisfactory if NSE > 0.5 (Moriasi et al., 2007).

**Table 2**  
Calibrated values of SWAT parameters.

Parameter	Name	Input File	Literature range	Calibrated value
<b>Hydrology:</b>				
CANMX	Maximum canopy storage (mm H <sub>2</sub> O)	.hru	0–100	1.90
CN2	Curve number	.mgt	35–98	Relative change: x0.85
DEP_IMP	Depth to impervious layer in soil profile (mm)	.hru	0–6000	800–2000
ESCO	Soil evaporation compensation factor	.bsn	0–1	0.86
LAT_TTIME	Lateral flow travel time (days)	.hru	0–180	9.06
PLAPS	Precipitation lapse rate	.sub	0–500	0.015–0.08
SFTMP	Snowfall temperature (°C)	.bsn	–5–5	1.52
SLSOIL	Slope length for lateral subsurface flow (m)	.hru	0–150	0.50
SMFMN	Melt factor for snow on December 21 (mm H <sub>2</sub> O/°C-day)	.bsn	0–10	0.25
SMFMX	Melt factor for snow on June 21 (mm H <sub>2</sub> O/°C-day)	.bsn	0–10	5.88
SMTMP	Snow melt base temperature (°C)	.bsn	–5–5	4.95
SNO50COV	Fraction of SNOCOVMX that corresponds to 50% snow cover	.bsn	0–1	0.57
SNOCOVMX	Minimum snow water content that corresponds to 100% snow cover (mm H <sub>2</sub> O)	.bsn	0–500	67.73
SURLAG	Surface runoff lag coefficient	.bsn	0.05–24	24
TIMP	Snow pack temperature lag factor	.bsn	0–1	0.42
<b>Sediment:</b>				
PRF_BSN	Peak rate adjustment factor for sediment routing	.bsn	0–1	0.25
USLE_K	USLE equation soil erodibility factor	.sol	0–0.49	Relative change: from x0.05 to x1

$R^2$  describes the degree of collinearity between simulated and measured data (Moriassi et al., 2007).  $R^2$  represents the proportion of the variance in measured data explained by the model and ranges from 0 to 1, with higher values indicating less error variance. Values greater than 0.5 are typically considered acceptable.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{obs}) (sim_i - \overline{sim})}{\left( \sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{obs})^2 \right)^{0.5} \left( \sum_{i=1}^n (sim_i - \overline{sim})^2 \right)^{0.5}}$$

The PBIAS measures the average tendency of the simulated data to be larger or smaller than their observed counterparts (Moriassi et al., 2007). It expresses the percentage of deviation between simulations and observations and the optimal value is 0. PBIAS can be positive or negative which reveals respectively a model underestimation or overestimation bias (Moriassi et al., 2007).

$$PBIAS = \frac{\sum_{i=1}^n (obs_i - sim_i) \times 100}{\sum_{i=1}^n (obs_i)}$$

The RSR is the ratio between the RMSE and standard deviation of measured data (Moriassi et al., 2007). The RSR ranges from the optimal value of 0 to  $+\infty$ .

$$RSR = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (obs_i - sim_i)^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{obs})^2}}$$

### 3. Results

#### 3.1. Hydrology and water balance

The water balance has been calibrated based on results found in Fabre et al. (2017). The total simulated water yield has been checked at the Igarka gauging station upstream of the outlet (Fig. 5). As in this previous work, the model shows a good representation of the freshets during the period of study and it reaches an annual mean specific discharge of 188 mm yr<sup>-1</sup> for a standard deviation of 21 mm yr<sup>-1</sup> on the whole period of study. This result is close to the observations with an underestimation of only 45 mm yr<sup>-1</sup>. It reveals that around 47% of the yearly water is exported during the

freshet in May and June. Concerning meteorological simulations, the model returns 477 mm yr<sup>-1</sup> of total annual precipitations with 299 mm yr<sup>-1</sup> and 178 mm yr<sup>-1</sup> respectively for rainfall and snowfall corresponding to a ratio of 63/37. Snowmelt amounts to 142 mm yr<sup>-1</sup> which equals to 80% of total snowfall and sublimation is returned as 37 mm yr<sup>-1</sup> or 21% of total snowfall. Evapotranspiration is high in these regions with the dominative presence of forest and is returned as 276 mm yr<sup>-1</sup> with a potential evapotranspiration of 550 mm yr<sup>-1</sup>.

The average subbasin flow components distribution is as follows: 36, 164 and 11 mm yr<sup>-1</sup> respectively for surface, subsurface/lateral and groundwater flows corresponding to 17%, 78% and 5% of total river discharge. The ratio between surface and subsurface flows is different from what have been observed in another permafrost affected watershed in Canada (60/40; Carey and Woo, 1999) but this difference could be due to the distribution of permafrost soils in the Yenisei basin with more than half of the watershed with sporadic, isolated or no permafrost (Fig. 2c; McClelland et al., 2004). For more details on hydrology modeling and calibration/validation details see Fabre et al. (2017).

#### 3.2. Simulations of daily TSS, POC and DOC fluxes

The model has predicted correctly the specific flow of sediment at the outlet during the calibration and validation periods (Fig. 6). The dynamic is following the freshets. The statistical performance is satisfactory for the calibration and validation periods compared to previous studies with NSE of 0.74 and 0.26 and  $R^2$  of 0.98 and 0.55. For a daily time step modeling, our results can be considered as accurate regarding difficulties to calibrate TSS fluxes and to catch the freshets without offsets.

For POC, the measures and the simulations are following the equation from Boithias et al. (2014) with the coefficients  $a$  and  $b$  statistically determined and fixed respectively to 0.95 and 3.9 for the Yenisei River (Fig. 3). Daily POC specific fluxes have been correctly predicted (Fig. 7). The same problems are found with the low number of data during high flow periods. The statistical performance has returned low NSE of 0.27 and 0.16 and satisfactory  $R^2$  of 0.91 and 0.54 for the calibration and the validation periods which could be judged as accurate regarding the number of observed data.

Regarding DOC simulated concentrations, the best fitting for the  $\alpha$  and  $\beta$  parameters have been found as 15.0 and 1.29 as shown in Fig. 4. The model used is estimating with accuracy the DOC

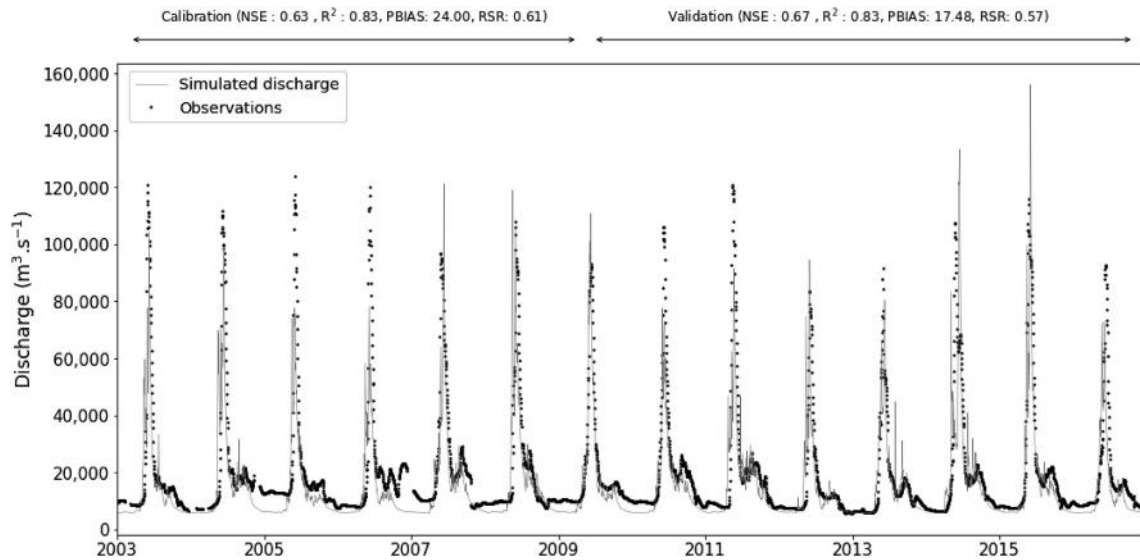


Fig. 5. Simulated discharge of the Yenisei River compared to observations at the Igarka gauging station.

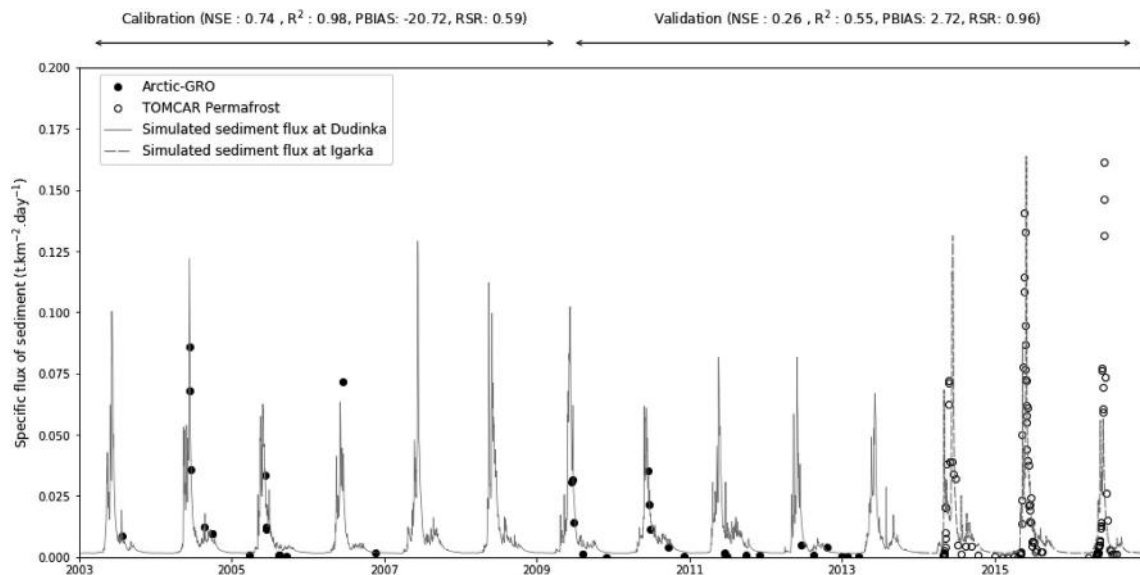


Fig. 6. Simulated specific flux of sediment compared to observations at Dudinka from 2003 to 2013 and at Igarka from 2014 to 2016. Calibration period: 2003 to 2008. Validation period: 2009 to 2016.

concentration in the stream at the outlet as shown in Fig. 8a. The NSE reveals some troubles with the validation period but is satisfactory during the calibration period while the  $R^2$  is very satisfactory during both of the periods. In the same way, the predicted DOC fluxes exported at the outlet show a good tendency but return a low NSE in the validation period (Fig. 8b).

Our results have shown that the predictions are really good during low flows for any export studied on the calibration and the validation period but have revealed underestimations during high flows period for the three variables (Fig. 9). Nevertheless, the returned p-values for each period are good and reveal strong evidence of correlations between observations and predictions.

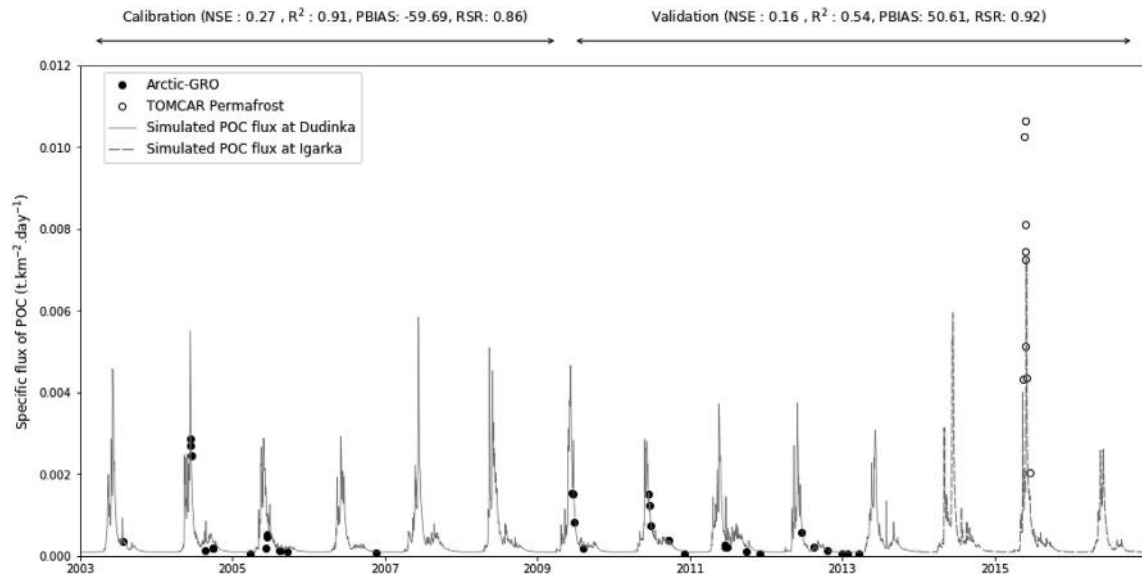
### 3.3. Temporal and spatial distribution of TSS, POC and DOC fluxes

As expected, permafrost thaw triggers the POC and DOC transfers (Fig. 10a). POC and DOC exports rise drastically with the spring

freshet due to snowmelt and follows the surface runoff dynamic. This study reveals that POC and DOC are mostly exported during the freshet as 57% and 65% of the yearly fluxes are transported in May and June 2013 (Fig. 10a) while these exports reach respectively 60% and 68% of the yearly fluxes over the whole simulation.

In order to outline processes involved in organic carbon transfer, we have focused on the year 2013 as this year returned the best statistical responses to study the spatial distribution of POC and DOC fluxes in each subbasin (Fig. 10b). First, a link with the main stream near the outlet is relevant for the POC flux. Another variable is influencing both POC and DOC transfer which is the permafrost type. The unfrozen zones present higher fluxes than the most frozen soils. During the increase in the exports, a disturbance in the subbasins close to the outlet due to the discharge rising is clear. Some other subbasins have returned significant fluxes due to precipitation events.

The flux of particles is partially dependent on the permafrost



**Fig. 7.** Simulated specific flux of particulate organic carbon (POC) compared to observations at Dudinka from 2003 to 2013 and at Igarka from 2014 to 2016. Calibration period: 2003 to 2008. Validation period: 2009 to 2016.

type (Fig. 11). For POC, it is mainly driven by the subbasins presenting sporadic permafrost, isolated permafrost or without permafrost and it reveals a really low contribution of discontinuous permafrost to the total fluxes. Regarding DOC, the contributions are more distributed along the basin with still a dominant contribution from no permafrost zones.

#### 4. Discussion

##### 4.1. Conceptualization of the water, sediment and organic carbon river transport in the Yenisei River watershed

This paper mentions new strengths in modeling permafrost, sediment and organic carbon behavior in river. This is the first study modeling fluvial sediment and riverine organic carbon behavior in an Arctic watershed presenting all the types of permafrost at a daily time step. By providing equations to predict organic carbon exports and used it coupled to a daily time step hydrological modeling, this paper reveals the possibilities of precise modeling of organic carbon in a permafrost-dominated Arctic catchment.

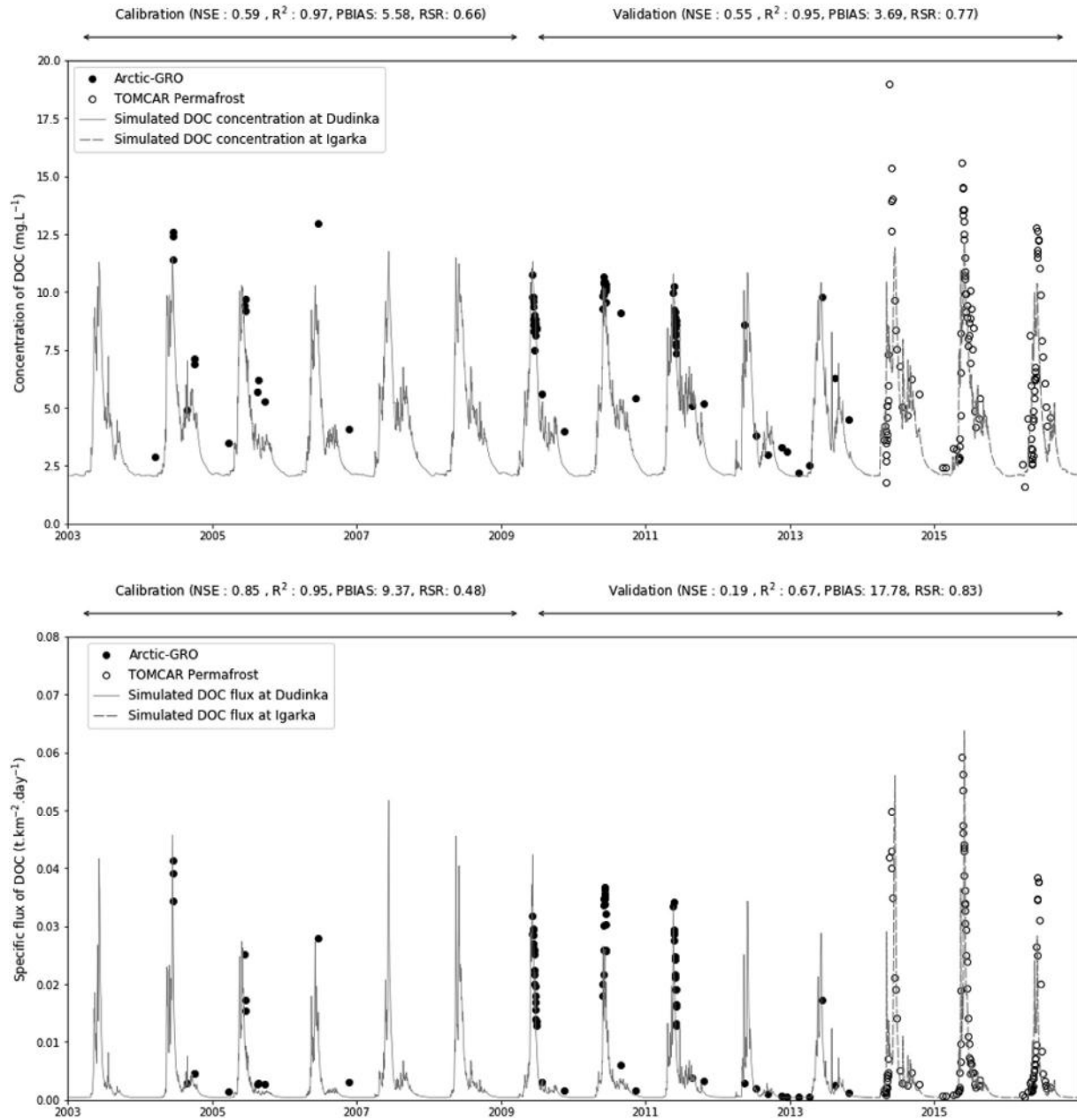
Concerning hydrology, this paper brings new opportunities as the whole basin of the Yenisei River is modeled unlike in Fabre et al. (2017) where the modeling has been dependent on 2 reservoirs. This modeling could represent the flow distribution upstream of the reservoirs and also show the impact of the elevation gradient on the water balance in the higher zones of the basin that have been excluded from the previous work. The discharge has been checked at the exits of the reservoirs and at the outlet of the different main tributaries with observed data available for the period 2008–2016 (Fig. 1 for stations location). These five gauging stations are not representative of a permafrost type as they integrate more than one. This constraint has disturbed the calibration of soil properties for each permafrost type. But the two tributary stations are mostly integrating continuous permafrost on one hand and sporadic and isolated permafrost on the other hand which has allowed us to approach soil properties based on these stations. The other soils properties have been deduced accordingly. Concerning precipitations data, the lack of data is a problem in this study. With 20 stations for the fifth biggest watershed in the world, some peaks

modeled in summer and not present in reality could be linked to an accumulation of rainfall in the various subbasins linked to a station predicting a strong rainfall event. SWAT transfers the climate data to a subbasin from the closest meteorological station input. At this scale, with 20 stations and 257 subbasins, an accumulation of meteorological events is possible especially in the middle of the basin where we find a low number of stations (Fig. 1).

To simulate river sediment yields at a daily step is really rough (Oeurng et al., 2011). Using the SWAT model is an adapted choice to the results expected as this model allows spatial and temporal predictions of river discharge and sediment fluxes in a very large Arctic watershed. Some other models could return more precise results but they need a larger number of measured variables which, unlike the variables used in SWAT, are quite difficult to collect. Moreover, SWAT is one of the model validated for river sediment transport studies (Moriassi et al., 2012) and has already been used to study organic carbon transport (Oeurng et al., 2011).

This study includes 20 soil types. The good results obtained at the outlets of the reservoirs, of the tributaries and of the whole Yenisei watershed lead to the conclusion that this resolution is sufficient at this scale to represent the processes in the basin. But, as the exports of TSS, POC and DOC are mainly driven by soil characteristics, the spatial distribution of TSS, POC and DOC fluxes would be more precise by integrating another soil dataset with better distribution and resolution of soil types. Still, the quantification of organic carbon content in permafrost soils remain uncertain as shown in Kuhry et al. (2013), Hugelius et al. (2014) or Schuur et al. (2015). Considerations on the databases available should be done to better model organic carbon yields because organic carbon content is much more linked to the permafrost type than to the soil type. Taking into account a freezing degree in the soil characteristics and adding this parameter to the soil data could be a first good improve to fill this data gap and better predict the transfers in that kind of watersheds without too important calibrations.

In the same way, the parametrization of soil properties has allowed a discretization of permafrost types. The soils parameters have been calibrated to limit the erosion and sediment supply in the most frozen zones. This paper is the first study trying to explain the permafrost impact on physical erosion of soils and the

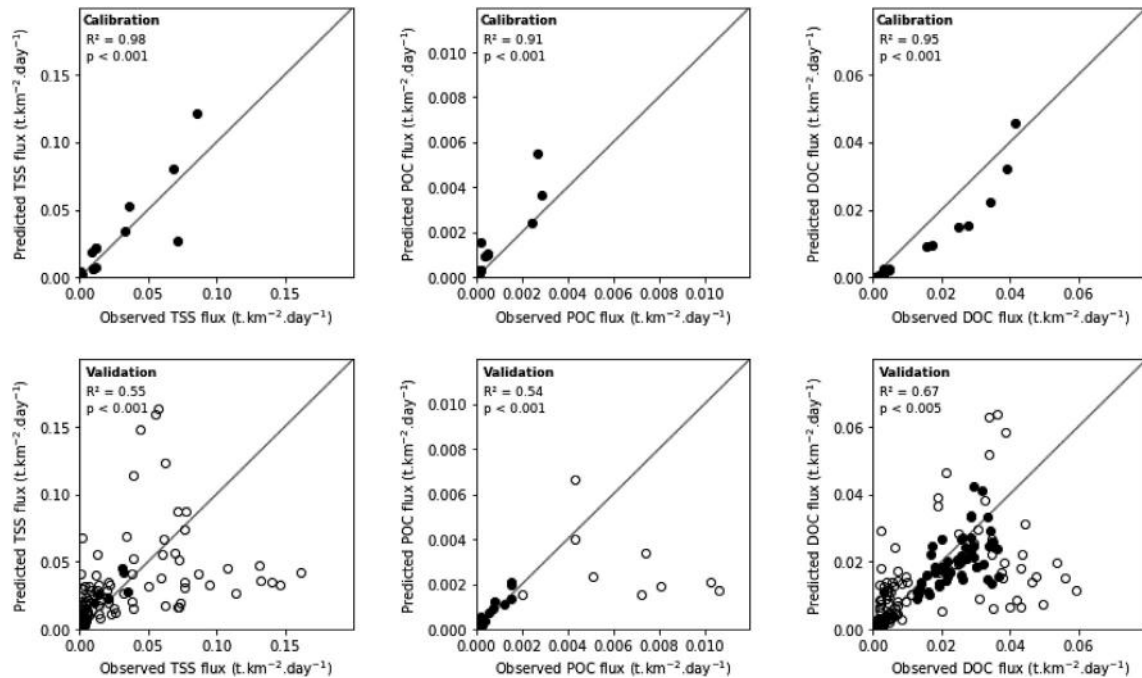


**Fig. 8.** a) Simulated concentration of dissolved organic carbon (DOC) and b) Simulated flux of DOC compared to observations at Dudinka from 2003 to 2013 and at Igarka from 2014 to 2016. Calibration period: 2003 to 2008. Validation period: 2009 to 2016.

subsequent river sediment transports. By doing other investigations in various watersheds impacted by permafrost with the same size such as the Ob, the Lena or the Mackenzie which are the other main contributors of organic carbon to the Arctic Ocean (Dittmar and Kattner, 2003), we could check and refine the calibration suggested here.

Our conceptualization of the processes in permafrost affected watersheds seems quite accurate regarding the results obtained. The returned statistical performances have showed the difficulties for the modeling to fit the observations in the validation period. This problem is due to offsets of few days between the observed and the predicted freshets. This is revealed by Fig. 9 where the model has returned equally higher or lower fluxes than observed ones. More researches are still needed in snowmelt processes to better model the discharge peaks in this type of watersheds. These

offsets could be due to the lack of meteorological stations with observed precipitations mentioned previously. A better spatialization of these data coupled with a spatial study on the order of the subbasins contributions to the snowmelt should provide interesting information to improve the hydrological modeling by better representing the peaks of discharge and removing the offsets. Then, the modeling should be able to reproduce the observed exports of sediment, POC and DOC. However, a focus on modeled specific fluxes of sediment on the year 2016 has revealed some troubles to represent the observed peak. This year is presenting a low amount of precipitations and a lower discharge peak than the two previous years. Still, the maximal observed sediment concentrations are in the range of the ones observed in 2014 and 2015. With this in mind, we could assume that an unknown process is explaining these concentrations or that there have been problems in the sampling



**Fig. 9.** Comparison between predicted and observed values for sediment, POC and DOC for the calibration and the validation period. It reveals that fluxes of sediment, POC and DOC are better modeled in low-flow periods than in high flow periods where the offset between predictions and observations is larger. The dots represent the observed data of the Arctic Great Rivers Observatory while the circles represent the observations of the TOMCAR Permafrost project.

for this specific year. Moreover, the influence of the reservoirs is strong. Field experiments must be performed in different parts of the watershed in order to check the contribution of each stream and each permafrost type on the organic carbon transfer. By sampling water chemistry at the reservoirs outlets and doing isotopic studies on river waters at the basin outlet, this work could be validated.

During the freezing period, as the soil is inaccessible for water and as the snow accumulates, the river sediment and organic carbon exports are really low and mainly dependent to the dams' releases. As in past researches (Table 3), the spring freshet is the main factor controlling sediment and organic carbon exports. This study provides new information of spatial hotspots of organic carbon exports. These spatial outputs are driven by precipitation intensity, snow thawing, and permafrost type. Permafrost free areas deliver higher fluxes of organic carbon which has already been demonstrated by comparing different Arctic watersheds (Frey and McClelland, 2009).

The spatial study leaves to interesting and solid conclusions on the behavior of river organic carbon in Arctic watersheds. Riverine organic carbon transfer processes are variable in time and space. Organic carbon exports are mostly linked to surface runoff (Fig. 10a) as most of the river organic carbon is exported during the annual freshet due to snow and ice melt. The organic carbon fluxes are also spatially dependent on the permafrost type distribution within the catchment (Fig. 11). The continuous and discontinuous permafrost area present low export of POC and DOC while the more unfrozen zones fed the stream flow in organic carbon. As our simulated results at the outlet are close to observations, we could assume that the time and space distribution shown by our modeling is close to the reality and that surface runoff is the main pathway contribution to POC and DOC river transports.

Concerning the data quality, the TSS, POC and DOC datasets for the Yenisei River present a lack as only few data are available on our period of study and only few years have been sampled at a high

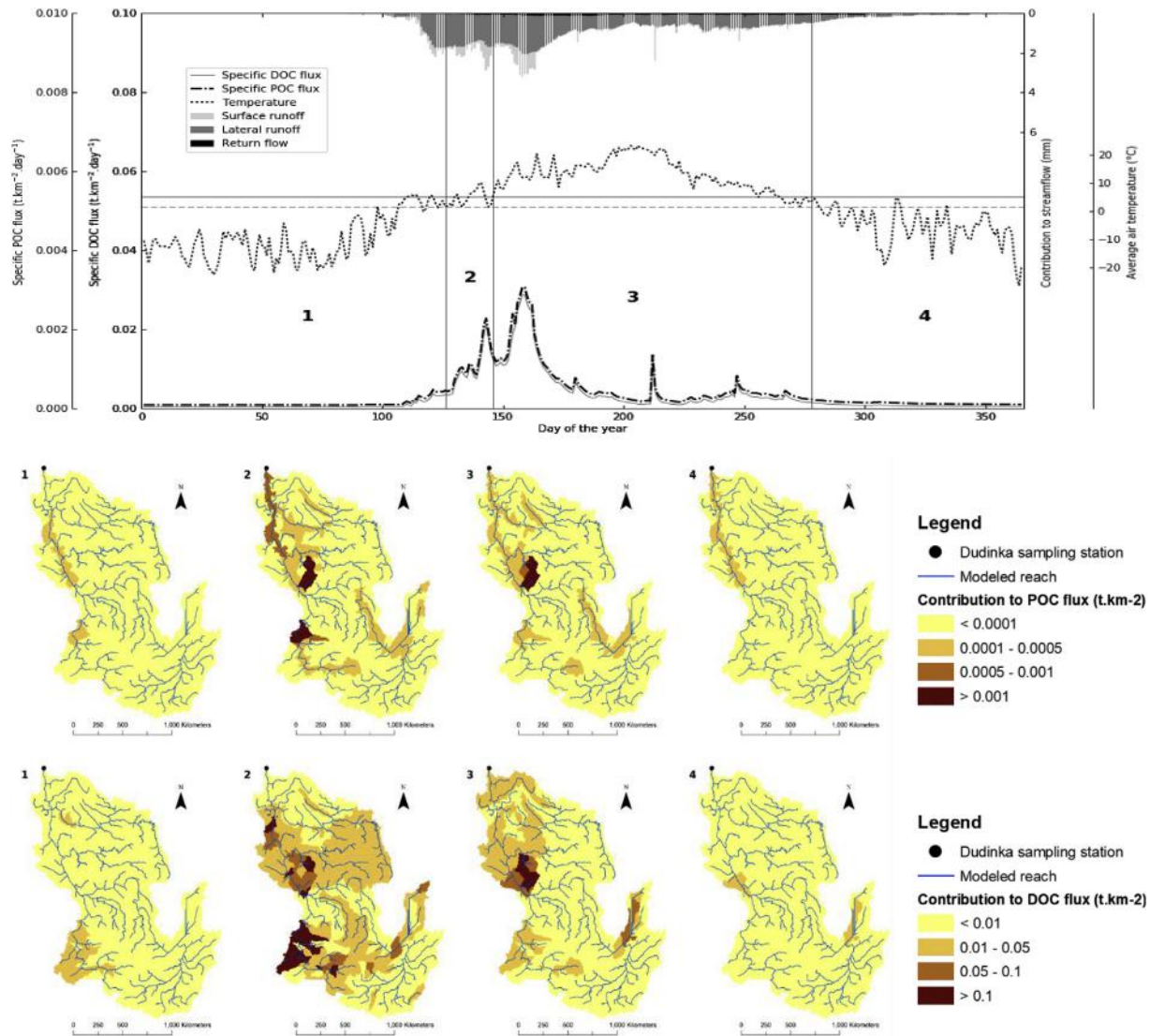
frequency. Regarding the difficulties to sample during the freshet period, the access to a high frequency dataset of sediment and organic carbon on specific years at the outlet of the Yenisei River is an important opportunity to better understand the fluxes exported during this ephemeral event.

The SWAT model is using the MUSLE relation to estimate sediment yield in each HRU. This equation has already returned good results in various watersheds (Douglas-Mankin et al., 2010; Krysanova and White, 2015) but has never been tested in Arctic watersheds. Sadeghi et al (2014) have proven that this equation should be used with caution. Other experiments should be done in other permafrost affected watersheds to confirm the validity of the MUSLE equation in these areas.

The equation we used in this study to model POC, adapted from Boithias et al. (2014) has produced relatively accurate results (Fig. 7). In previous works, the POC export has been explained by empirical relations based on statistical fitting with suspended solids (Ludwig et al., 1996) or discharge (McClelland et al., 2016). Ludwig et al. (1996) equation has been designed for a global scale analysis and has not been able to represent precisely the POC exports at a daily time step for each catchment. The relation published by McClelland et al. (2016) for Arctic watersheds allow to calculate POC fluxes at a daily time step but has been unable to estimate the percentage of POC in suspended solids. The equation we used here is based on physical basis with asymptotes linked to parameters corresponding to the in stream organic matter with high organic carbon content in TSS (phytoplankton and residuals) and to TSS with the lowest organic carbon content corresponding to organic carbon concentration in the deepest soil layers. It allows the user to adapt the parameters depending on the study case.

The spatialized resulting exports in each subbasin for the POC fluxes calculated with the equation adapted from Boithias et al. (2014) reveals limits in the validity of the equation (Figs. 7 and 9). The equation is firstly designed to express a result at the outlet of the watershed as the asymptotes evoked before are defined on the



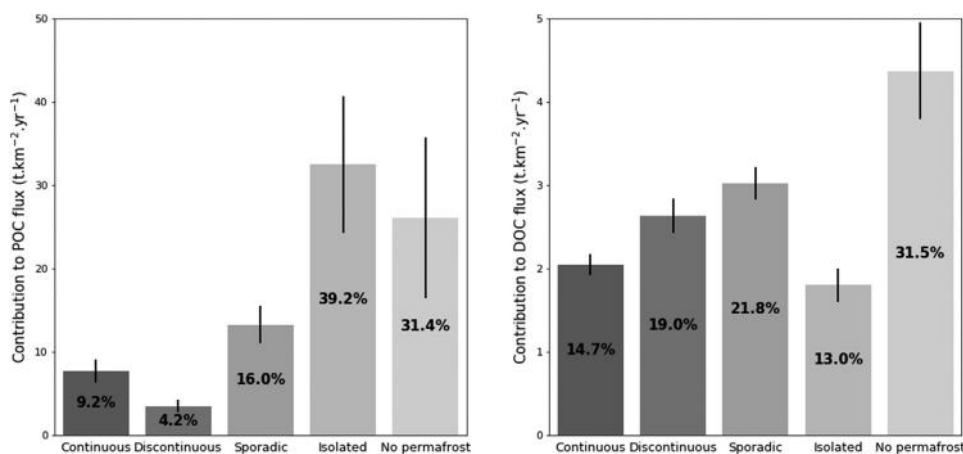


**Fig. 10.** a) daily POC and DOC fluxes at the outlet on year 2013. We highlight 4 periods with 4 different organic transfer trends corresponding to the conceptual model described in Fabre et al. (2017). The spatial average contributions of each hydrological component per day and the average air temperature in the whole basin are also represented. The horizontal lines correspond to the modeled limits of snowfall (dashed line, 1.52 °C) and snowmelt (solid line, 4.95 °C) temperature (see Table 2). The vertical lines which separate the periods represent the date when temperature reaches the limits defined. b) Spatial average subbasin contributions to POC and DOC fluxes. The maps represent the average yields of each subbasin during the 4 periods detailed in Fig. 10a.

basis of observed data at the outlet of the basin. Thus, the export distribution shown in this paper is based only on the amount of sediment exports in the subbasins as the asymptotes are fixed equal in all the subbasins. But the equation could be influenced by chemical parameters such as the organic carbon content in soils which is really variable in Arctic watersheds. Improvements could be performed with more spatialized observed data of POC to see if the asymptotes of the equation are dependent on environmental or climatic variables and have to be adapted in the different parts of the watershed. The equation used firstly in a French catchment is after all transposable in watersheds with other hydro-pedo-climatic conditions. Only the parameters  $a$  and  $b$  have to be adapted to the watershed. The other parameter (i.e. the constant 9.40) representing the shape of the curve seems to be stable independently to the watershed. More studies are needed in watersheds with different climatic or anthropogenic influences such

as tropical and equatorial catchments or really urbanized watersheds to validate this hypothesis.

Concerning DOC modeling, the adapted model from Michaelis-Menten equation based only on discharge could be limited. The equation underestimates low and high DOC fluxes but overestimates middle fluxes (Figs. 8 and 9). For now, the parameters  $\alpha$  and  $\beta$  are determined statistically based on the dataset available. A focus on these parameters is needed to better understand their link with environmental variables such as organic carbon content in soils and slopes (Ludwig et al., 1996) or the percentage of peatlands and wetlands areas within the catchment (Hope et al., 1994; Gergel et al., 1999; Ågren et al., 2008). Again, this equation needs to be tested in different subbasins to assess the existence of different  $\alpha$  and  $\beta$  values at a catchment scale and in other catchments with different hydro-pedo-climatic conditions to evaluate its replicability at global scale.



**Fig. 11.** Average contribution of subbasins to POC and DOC riverine fluxes depending on the type of permafrost. The TSS fluxes distribution is not represented as sediment flows are proportional to the POC fluxes (see the POC equation above).

**Table 3**

Interannual mean of water fluxes at the Yenisei River outlet compared to previous studies.

Source	Years	Method	Specific fluxes ( $\text{t km}^{-2} \text{yr}^{-1}$ )			Fluxes ( $\text{Tg yr}^{-1}$ )		
			Sediment	POC	DOC	Sediment	POC	DOC
This study	2003–2013	Modeling	$2.97 \pm 0.53$	$0.13 \pm 0.02$	$1.14 \pm 0.22$	$7.54 \pm 1.35$	$0.33 \pm 0.05$	$2.90 \pm 0.56$
Ludwig et al. (1996)	1989–1999	Modeling	5	0.07	1.33	12.7	0.18	3.38
Lobbes et al. (2000)		Estimation		0.07	1.99		0.18	5.05
Syvitski (2002)		Modeling	12.7–78.3			30.9–191.2		
Dittmar and Kattner (2003)		Estimation		0.07	1.68–2.01		0.18	4.27–5.11
Gebhart et al. (2004)	1970–1986	Estimation	2.06	0.23		5.23	0.58	
Holmes et al. (2002)	1970–1995	Estimation	1.9			4.7		
Hasholt et al. (2006)	1941–2000	Estimation	2.3			5.6		
Amon et al. (2012)		Estimation			2.08			5.28
McClelland et al. (2016)	2003–2011	Modeling		$0.14 \pm 0.001$			$0.25 \pm 0.003$	

#### 4.2. Predicted exports of sediment and organic carbon

Concerning TSS, we found a specific flux at the outlet in the range of previous studies with an average of  $2.97 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ . Regarding the specific POC and DOC fluxes, the annual fluxes are in the range of other studies on the Yenisei River with respectively  $0.13 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  and  $1.14 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ .

This study outputs 1.2 to 2 times lower fluxes of DOC, 1.6 times higher to 26 times lower exports of sediment compared to previous studies (see Table 3) while it returns POC fluxes in the same range. For sediment exports, previous exports which are closer to  $12\text{--}14 \text{ Tg yr}^{-1}$  are estimated based on data from pre-dam period. The dams' influences have reduced drastically the export and post-dam researches have estimated the sediment export between 4 and  $6 \text{ Tg yr}^{-1}$  while our estimate of  $7.5 \text{ Tg yr}^{-1}$  is above average. These past studies have estimated the fluxes based on sporadic data often on a period inferior to the 10 years of this study. By integrating the high water discharges at a daily time step in this modeling, the fluxes given in this paper should be closer to real fluxes than past studies as previous works could have underestimated or overestimated the influence of the freshets on the exports. It has already been demonstrated that daily time step modeling is essential in the study of Arctic systems water flows (Fabre et al., 2017). As sediment and organic carbon are strongly correlated with water flows, a daily time step study is also primordial in this case. Besides, our modeling returns peaks of TSS, POC and DOC in the range of observations but Fig. 9 reveals that an offset in high flow periods remains and a focus on the detection of the peaks could be done to improve the modeling.

A better consideration on sampling protocols is encouraged in Arctic systems as most of the hydrological and biogeochemical processes are happening on a short time period. During low flow periods, sampling each month could be possible especially between November and March where precipitations fall as snow and accumulate which strongly limits the number of water pathways in the basin. A focus should be provided on high flow periods as proposed by the TOMCAR-Permafrost Initiative. This study has revealed that POC and DOC are mostly exported during the freshet with respectively 59% and 65% of the yearly exports on the months of May and June of the 2003–2016 period. Studying the organic carbon behavior during the freshet is a main concern for this type of watersheds. As the ice break up is hard and dangerous to prospect, new improvements are necessary to facilitate sampling in Arctic watersheds and assess the impact of the break up on the organic carbon exports. A daily to weekly sampling protocol would be necessary in the period of transition especially at the end of May and the beginning of June as the flux peaks do not persist more than 3 days (Fig. 10a).

We have explained that around 60% of the organic carbon exports happen during the high flow periods. As in this paper, most of the previous studies based their modeling or estimations on sporadic data without data during the peak of discharge which leave uncertainty on the behavior of organic carbon in the critical period of the freshet. They could have underestimated the peaks of TSS and DOC fluxes but could have overestimated the time of transition between low flows and high flows periods which have resulted in higher annual exports.

Compared to other large watersheds, Arctic watersheds have a

special behavior which influences the way to study them. Wang et al. (2012) have compared two Asian rivers, the Yangtze River with a close draining area to the Yenisei River (1,940,000 km<sup>2</sup>) and the Yellow River which is smaller (752,443 km<sup>2</sup>). Even if the Yenisei basin presents similar draining area characteristics as the Yangtze River, its hydrological and biogeochemical functioning is closer to smaller watersheds because of the flood events dynamic: the snowmelt impact on the freshet gives high peaks on short time periods like on the Yellow River. The Yangtze River has longer high flow periods which allow a less frequent sampling protocol to represent well the whole hydrological cycle. The Yellow River and the Yenisei River, with shorter high flows period, need a high frequency sampling during the transition to take into account the strong influence of the freshet on the annual fluxes. This catchment behavior could be also related to really small catchments functioning with flash floods (Oeurng et al., 2011) where high flows could supply more than 60% of yearly sediment exports.

#### 4.3. Future modeling opportunities

A first step to improve the modeling of sediment and organic carbon exports in permafrost catchments is to adjust the parameters of the MUSLE equation based on the permafrost type or to add a time-dependent parameter in the equation to express the freezing percent of the soil.

As the Yenisei River is polluted by tritium (Bondareva, 2015) which is found in sediment, zoobenthos, fishes or plants and by mercury in frozen soils, river sediment fluxes simulated by SWAT could be helpful to trace of these pollutants exports. Predict the origin and the transport of the sediment allows some considerations on the management of these pollutants in the river. Indeed, they constitute a strong issue for humans living near the Arctic Ocean by potentially causing ecotoxicological disturbances in aquatic ecosystems while the sea is the main food resource for these populations.

Another perspective of this paper is to better understand and quantify the final state of all the organic matter exported to the ocean. The models for POC and DOC are not taking into account the consumption by organisms in the river or in alluvial plains which could be important and could impact the final flux to the ocean. By knowing the quantity interfering in the carbon and the nitrogen cycle, predictions on climate change could be performed. A first possible approach could be to use the biogeochemical oxygen demand (BOD) to calculate the potential organic matter decomposition by microorganisms.

By incorporating global warming scenario, this modeling could be used to explore reactions of permafrost affected watersheds to climate change. Permafrost extent should be affected by climate change and thus the final exports of sediment and organic carbon could increase (Ciais et al., 2013). As shown in Fig. 11, the main contributive areas to the POC and DOC exports are the unfrozen zones. Even if TSS and organic carbon transport are also dependent on other variables such as land use and soil types, higher exports of organic carbon could be possible as a reduction of the permafrost areas and a complete redistribution of different permafrost types is expected with global warming (McGuire et al., 2018). TSS and POC exports, transported by surface runoff should not be significantly affected by a deeper active layer but only by an increasing erodibility factor due to the unfreezing. DOC fluxes should be much more affected by permafrost thawing as the contribution to total flux is mostly driven by the unfrozen zones (Fig. 11). This rise in organic carbon fluxes to the ocean could accelerate the permafrost carbon feedback (Schuur et al., 2015). This hypothesis is putting forward the amplification of surface warming due to carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions from thawing permafrost (Schuur et al., 2015). As

labile POC and DOC are consumed by organisms resulting in the production of CO<sub>2</sub>, the increase in the organic carbon fluxes could fit with this concept.

With global warming, an increase of 15.6% of water discharge in the Yenisei River is expected by 2100 with a stronger effect on the peaks of discharge (Peterson et al., 2002; Nohara et al., 2006). This modification could again strongly disturb global carbon cycles. By assuming that climate change will have the same impacts on sediment, POC and DOC exports, these fluxes will reach 3.13, 0.12 and 1.19 t km<sup>2</sup> yr<sup>-1</sup>. These increases are only calculated based on the discharge effect but other changes mentioned above should be taken into consideration such as the permafrost degradability and its probable feedback on global climate change (Prokushkin et al., 2011; MacDougall et al., 2012; Schuur et al., 2015; Abbott et al., 2016) which could accelerate the permafrost unfreezing and could liberate more organic carbon in freshwater (Frey and McClelland, 2009). Testing the introduction of a feedback loop effect of permafrost degradation on global warming in modeling tools could lead to better estimates of future sediment and organic carbon exports to the Arctic Ocean.

## 5. Conclusion

This study has allowed us to understand, model and quantify sediment, POC and DOC fluxes at the outlet of the biggest DOC provider of the Arctic Ocean, the Yenisei River, and to outline carbon transfer processes with a spatialization of the study. This is the first study trying to model TSS and POC fluxes in an Arctic watershed with a spatial and temporal variability and the first study trying to model spatially DOC fluxes in a watershed. The fluxes estimated in this study could be considered with a better interest than those proposed in prior researches on sediment and organic carbon in Arctic rivers as our study integrates the contribution of high-flow periods in the modeling while previous studies have generally extrapolated these periods using samples collected during low-flow periods. Finally, the main conclusions of this paper are essential in a context of climate change. It underlines the contribution of each permafrost type to the total export of organic carbon by the Yenisei River. By integrating all the periods of the hydrological cycle, this paper could lead to a better quantification of future sediment and organic carbon exports in a thawing permafrost scenario.

## Acknowledgements

This project benefited of results provided by the TOMCAR-Permafrost Marie Curie International Reintegration Grant FP7-PEOPLE-2010-RG (project reference: 277059) awarded to Roman Teisserenc (www.tomcar.fr) within the 7th European Community Framework Programme. Nikita Tananaev also benefited of support from Toulouse INP as visiting Professor and travel and living expenses were also funded thanks to GDRI Car-Wet-Sib II and INP-Toulouse SMI program.

## References

- Abbott, B.W., Jones, J.B., Schuur, E.A.G., Chapin III, F.S., Bowden, W.B., Bret-Harte, M.S., Epstein, H.E., Flannigan, M.D., Harms, T.K., Hollingsworth, T.N., Mack, M.C., McGuire, A.D., Natali, S.M., Rocha, A.V., Tank, S.E., Turetsky, M.R., Vonk, J.E., Wickland, K.P., Aiken, G.R., Alexander, H.D., Amon, R.M.W., Benscoter, B.W., Bergeron, Y., Bishop, K., Blarquez, O., Bond-Lamberty, Ben, Breen, A.L., Buffam, I., Cai, Y., Carcaillet, C., Carey, S.K., Chen, J.M., Chen, H.Y.H., Christensen, T.R., Cooper, L.W., Cornelissen, J.H.C., de Groot, W.J., DeLuca, T.H., Dorrepaal, E., Fetcher, N., Finlay, J.C., Forbes, B.C., French, N.H.F., Gauthier, S., Girardin, M.P., Goetz, S.J., Goldammer, J.G., Gough, L., Grogan, P., Guo, L., Higuera, P.E., Hinzman, L., Hu, F.S., Hugelius, G., Jafarov, E.E., Jandt, R., Johnstone, J.F., Karlsson, Jan, Kasischke, E.S., Kattner, G., Kelly, R., Keuper, F.,

- Kling, G.W., Kortelainen, P., Kouki, J., Kuhry, P., Laudon, H., Laurion, I., Macdonald, R.W., Mann, P.J., Martikainen, P.J., McClelland, J.W., Molau, U., Oberbauer, S.F., Olefeldt, D., Paré, D., Parisien, M.-A., Payette, S., Peng, C., Pokrovsky, O.S., Rastetter, E.B., Raymond, P.A., Raynolds, M.K., Rein, G., Reynolds, J.F., Robards, M., Rogers, B.M., Schädel, C., Schaefer, K., Schmidt, I.K., Shvidenko, A., Sky, J., Spencer, R.G.M., Starr, G., Striegl, R.G., Teisserenc, R., Tranvik, L.J., Virtanen, T., Welker, J.M., Zimov, S., 2016. Biomass offsets little or none of permafrost carbon release from soils, streams, and wildfire: an expert assessment. *Environ. Res. Lett.* 11, 034014. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/3/034014>.
- Ågren, A., Buffam, I., Berggren, M., Bishop, K., Jansson, M., Laudon, H., 2008. Dissolved organic carbon characteristics in boreal streams in a forest-wetland gradient during the transition between winter and summer. *J. Geophys. Res.* 113. <https://doi.org/10.1029/2007JG000674>.
- Alkama, R., Gageyama, M., Ramstein, G., 2006. Freshwater discharges in a simulation of the Last Glacial Maximum climate using improved river routing. *Geophys. Res. Lett.* 33. <https://doi.org/10.1029/2006GL027746>.
- Amon, R.M.W., Rinehart, A.J., Duan, S., Louchouart, P., Prokushkin, A., Guggenberger, G., Bauch, D., Stedmon, C., Raymond, P.A., Holmes, R.M., McClelland, J.W., Peterson, B.J., Walker, S.A., Zhulidov, A.V., 2012. Dissolved organic matter sources in large Arctic rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 94, 217–237. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.015>.
- Anisimov, O.A., Shiklomanov, N.I., Nelson, F.E., 1997. Global warming and active-layer thickness: results from transient general circulation models. *Glob. Planet. Chang.* 15, 61–77. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(97\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(97)00009-X).
- Arnold, J.G., Srinivasan, R., Muttiah, R.S., Williams, J.R., 1998. Large area hydrologic modeling and assessment part 1: model development. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 34, 73–89. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1998.tb05961.x>.
- Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., Probst, J.-L., Sánchez Pérez, J.M., 2014. New insight into pesticide partition coefficient K<sub>d</sub> for modelling pesticide fluvial transport: application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere* 99, 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.050>.
- Bondareva, L.G., 2015. Tritium content of some components of the middle Yenisei ecosystem. *Radiochemistry* 57, 557–563. <https://doi.org/10.1134/S1066362215050197>.
- Brown, J., Ferrians, J.A., Melnikov, E., 2002. Circum-Arctic Map of Permafrost and Ground-Ice Conditions, Version 2.
- Carey, S.K., Woo, M.-K., 1999. Hydrology of two slopes in subarctic Yukon, Canada. *Hydrol. Process.* 13, 2549–2562. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(199911\)13:16<2549::AID-HYP938>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199911)13:16<2549::AID-HYP938>3.0.CO;2-H).
- Chapin, F.S., Sturm, M., Serreze, M.C., McFadden, J.P., Key, J.R., Lloyd, A.H., McGuire, A.D., Rupp, T.S., Lynch, A.H., Schimel, J.P., Beringer, J., Chapman, W.L., Epstein, H.E., Euskirchen, E.S., Hinzman, L.D., Jia, G., Ping, C.-L., Tape, K.D., Thompson, C.D.C., Walker, D.A., Welker, J.M., 2005. Role of land-surface changes in arctic summer warming. *Science* 310, 657–660. <https://doi.org/10.1126/science.1117368>.
- Chikita, K.A., Wada, T., Kudo, I., Kido, D., Narita, Y.-I., Kim, Y., 2007. Modelling discharge, water chemistry and sediment load from a subarctic river basin: the Tanana River, Alaska. *Hydrol. Sci. J.* 314, 45–56.
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., Defries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Le Quééré, C., Myneni, R.B., Piao, S., Thomson, P., 2013. Carbon and other biogeochemical cycles. In: Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M. (Eds.), *Climate Change 2013: the Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Cohen, J.L., Furtado, J.C., Barlow, M.A., Alexeev, V.A., Cherry, J.E., 2012. Arctic warming, increasing snow cover and widespread boreal winter cooling. *Environ. Res. Lett.* 7, 014007. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/7/1/014007>.
- Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F., McDowell, W.H., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., Duarte, C.M., Kortelainen, P., Downing, J.A., Middelburg, J.J., Melack, J., 2007. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 10, 172–185. <https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>.
- Costard, F., Gautier, E., Brunstein, D., Hammadi, J., Fedorov, A., Yang, D., Dupeyrat, L., 2007. Impact of the global warming on the fluvial thermal erosion over the Lena River in Central Siberia. *Geophys. Res. Lett.* 34. <https://doi.org/10.1029/2007GL030212>.
- de Ferranti, J., Hormann, C., 2012. Digital Elevation Model. Zone 15-E.
- de Vente, J., Poesen, J., 2005. Predicting soil erosion and sediment yield at the basin scale: scale issues and semi-quantitative models. *Earth Sci. Rev.* 71, 95–125. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.02.002>.
- Dittmar, T., Kattner, G., 2003. The biogeochemistry of the river and shelf ecosystem of the Arctic Ocean: a review. *Mar. Chem.* 83, 103–120. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00105-1).
- Douglas-Mankin, K.R., Srinivasan, R., Arnold, J.G., 2010. Soil and water assessment tool (SWAT) model: current developments and applications. *Transactions of the ASABE* 53, 1423–1431. <https://doi.org/10.13031/2013.34915>.
- Ducharne, A., Golaz, C., Leblois, E., Laval, K., Polcher, J., Ledoux, E., de Marsily, G., 2003. Development of a high resolution runoff routing model, calibration and application to assess runoff from the LMD GCM. *J. Hydrol.* 280, 207–228. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(03\)00230-0](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(03)00230-0).
- European Commission, 2003. Global Land Cover 2000 Database.
- Fabre, C., Sauvage, S., Tananaev, N., Srinivasan, R., Teisserenc, R., Sánchez Pérez, J., 2017. Using modeling tools to better understand permafrost hydrology. *Water* 9, 418. <https://doi.org/10.3390/w9060418>.
- FAO, IIASA, ISRIC, ISS-CAS, JRC, 2009. *Harmonized World Soil Database, version 1.1*. Faramarzi, M., Abbaspour, K.C., Ashraf Vaghefi, S., Farzaneh, M.R., Zehnder, A.J.B., Srinivasan, R., Yang, H., 2013. Modeling impacts of climate change on freshwater availability in Africa. *J. Hydrol.* 480, 85–101. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.12.016>.
- Finney, D.L., Blyth, E., Ellis, R., 2012. Improved modelling of Siberian river flow through the use of an alternative frozen soil hydrology scheme in a land surface model. *Cryosphere* 6, 859–870. <https://doi.org/10.5194/tc-6-859-2012>.
- Flügel, W.-A., 1995. Delineating hydrological response units by geographical information system analyses for regional hydrological modelling using PRMS/MMS in the drainage basin of the River Bröl, Germany. *Hydrol. Process.* 9, 423–436. <https://doi.org/10.1002/hyp.3360090313>.
- Frey, K.E., McClelland, J.W., 2009. Impacts of permafrost degradation on arctic river biogeochemistry. *Hydrol. Process.* 23, 169–182. <https://doi.org/10.1002/hyp.7196>.
- Fukutomi, Y., Igarashi, H., Masuda, K., Yasunari, T., 2003. Interannual variability of summer water balance components in three major river basins of northern Eurasia. *J. Hydrometeorol.* 4, 283–296. [https://doi.org/10.1175/1525-7541\(2003\)4<283:IVOSWB>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1525-7541(2003)4<283:IVOSWB>2.0.CO;2).
- Gebhardt, A.C., Gaye-Haake, B., Unger, D., Lahajnar, N., Ittekkot, V., 2004. Recent particulate organic carbon and total suspended matter fluxes from the Ob and Yenisei Rivers into the Kara Sea (Siberia). *Mar. Geol.* 207, 225–245. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.03.010>.
- Gergel, S.E., Turner, M.G., Kratz, T.K., 1999. Dissolved organic carbon as an indicator of the scale of watershed influence on lakes and rivers. *Ecol. Appl.* 9, 1377–1390. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1999\)09\[1377:DOCAA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1999)09[1377:DOCAA]2.0.CO;2).
- Gordeev, V.V., 2006. Fluvial sediment flux to the Arctic ocean. *Geomorphology* 80, 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2005.09.008>.
- Goudie, A.S., 2006. Global warming and fluvial geomorphology. *Geomorphology* 79, 384–394. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.06.023>.
- Guo, L., Ping, C.-L., Macdonald, R.W., 2007. Mobilization pathways of organic carbon from permafrost to arctic rivers in a changing climate: organic carbon from permafrost to Arctic rivers. *Geophys. Res. Lett.* 34 n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007GL030689>.
- Gusev, E.M., Nasonova, O.N., Dzhogan, L.Y., 2010. Reproduction of Pechora runoff hydrographs with the help of a model of heat and water exchange between the land surface and the atmosphere (SWAP). *Water Resour.* 37, 182–193. <https://doi.org/10.1134/S0097807810020065>.
- Gustafsson, Ö., van Dongen, B.E., Vonk, J.E., Dudarev, O.V., Semiletov, I.P., 2011. Widespread release of old carbon across the Siberian Arctic echoed by its large rivers. *Biogeosciences* 8, 1737–1743. <https://doi.org/10.5194/bg-8-1737-2011>.
- Hargreaves, G.H., Samani, Z.A., 1985. Reference crop evapotranspiration from temperature. *Appl. Eng. Agric.* 1, 96–99. <https://doi.org/10.13031/2013.26773>.
- Hasholt, B., Bobrovitskaya, N., Bogen, J., McNamara, J., Mernild, S.H., Milbrun, D., Walling, D.E., 2006. Sediment transport to the Arctic Ocean and adjoining cold oceans. *Nordic Hydrology* 37, 413. <https://doi.org/10.2166/nh.2006.023>.
- Herrault, P.-A., Gandois, L., Gascoïn, S., Tananaev, N., Le Dantec, T., Teisserenc, R., 2016. Using high spatio-temporal optical remote sensing to monitor dissolved organic carbon in the Arctic river Yenisei. *Rem. Sens.* 8, 803. <https://doi.org/10.3390/rs8100803>.
- Holmes, R.M., McClelland, J.W., Peterson, B.J., Shiklomanov, I.A., Shiklomanov, A.I., Zhulidov, A.V., Gordeev, V.V., Bobrovitskaya, N.N., 2002. A circumpolar perspective on fluvial sediment flux to the Arctic ocean: fluvial sediment flux to the Arctic Ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 16, 45-1–45-14. <https://doi.org/10.1029/2001GB001849>.
- Holmes, R.M., McClelland, J.W., Raymond, P.A., Frazer, B.B., Peterson, B.J., Stieglitz, M., 2008. Lability of DOC transported by Alaskan rivers to the Arctic ocean. *Geophys. Res. Lett.* 35. <https://doi.org/10.1029/2007GL032837>.
- Holmes, R.M., McClelland, J.W., Peterson, B.J., Tank, S.E., Buluygina, E., Eglinton, T.I., Gordeev, V.V., Gurtovaya, T.Y., Raymond, P.A., Repeta, D.J., Staples, R., Striegl, R.G., Zhulidov, A.V., Zimov, S.A., 2012. Seasonal and annual fluxes of nutrients and organic matter from large rivers to the Arctic ocean and surrounding seas. *Estuar. Coasts* 35, 369–382. <https://doi.org/10.1007/s12237-011-9386-6>.
- Holmes, R.M., McClelland, J.W., Tank, S.E., Spencer, R.G.M., Shiklomanov, A.I., 2017. *Arctic Great Rivers Observatory. Water Quality Dataset*.
- Hope, D., Billett, M.F., Cresser, M.S., 1994. A review of the export of carbon in river water: fluxes and processes. *Environ. Pollut.* 84, 301–324. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90142-2](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90142-2).
- Hugelius, G., Strauss, J., Zubrzycki, S., Harden, J.W., Schuur, E.A.G., Ping, C.-L., Schirmer, L., Grosse, G., Michaelson, G.J., Koven, C.D., O'Donnell, J.A., Elberling, B., Mishra, U., Camill, P., Yu, Z., Palmtag, J., Kuhry, P., 2014. Estimated stocks of circumpolar permafrost carbon with quantified uncertainty ranges and identified data gaps. *Biogeosciences* 11, 6573–6593. <https://doi.org/10.5194/bg-11-6573-2014>.
- Hülsmann, L., Geyer, T., Schweitzer, C., Priess, J., Karthe, D., 2015. The effect of subarctic conditions on water resources: initial results and limitations of the SWAT model applied to the Kharaa River Basin in Northern Mongolia. *Environmental Earth Sciences* 73, 581–592. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3173-1>.
- Ittekkot, V., Laane, R.W.P.M., 1991. Fate of riverine particulate organic matter. In:

- Biogeochemistry of Major World Rivers. SCOPE, p. 356.
- Johannessen, O.M., Bengtsson, L., Miles, M.W., Kuzmina, S.I., Semenov, V.A., Alekseev, G.V., Nagurniy, A.P., Zakharov, V.F., Bobylev, L.P., Pettersson, L.H., Hasselmann, K., Cattle, H.P., 2004. Arctic climate change: observed and modelled temperature and sea-ice variability. *Tellus Dyn. Meteorol. Oceanogr.* 56, 328–341. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v56i4.14418>.
- Johnson, K.A., Goody, R.S., 2011. The original Michaelis constant: translation of the 1913 michaelis–menten paper. *Biochemistry* 50, 8264–8269. <https://doi.org/10.1021/bi201284u>.
- Kaufman, D.S., Schneider, D.P., McKay, N.P., Ammann, C.M., Bradley, R.S., Briffa, K.R., Miller, G.H., Otto-Bliesner, B.L., Overpeck, J.T., Vinther, B.M., Arctic Lakes 2k Project Members, Abbott, M., Axford, Y., Bird, B., Birks, H.J.B., Bjune, A.E., Briner, J., Cook, T., Chipman, M., Francus, P., Gajewski, K., Geirsdottir, A., Hu, F.S., Kutcho, B., Lamoureux, S., Loso, M., MacDonald, G., Peros, M., Porinchu, D., Schiff, C., Seppa, H., Thomas, E., 2009. Recent warming reverses long-term arctic cooling. *Science* 325, 1236–1239. <https://doi.org/10.1126/science.1173983>.
- Knight, J., Harrison, S., 2012. Evaluating the impacts of global warming on geomorphological systems. *Ambio* 41, 206–210. <https://doi.org/10.1007/s13280-011-0178-9>.
- Köhler, H., Meon, B., Gordeev, V.V., Spitz, A., Amon, R.M.W., 2010. Dissolved organic carbon investigations from the Kara Sea. supplement to: Köhler, Hayo; Meon, B.; Gordeev, Viacheslav V.; Spitz, Alejandro; Amon, Rainer MW (2003): Dissolved organic matter (DOM) in the estuaries of Ob and Yenisei and the adjacent Kara Sea, Russia. In: Stein, R.; Fahl, K.; Fütterer, D K.; Galimov, E M & Stepanets, O V (eds.), Siberian River Run-off in the Kara Sea: Characterisation, Quantification, Variability, and Environmental Significance, 488 pp. Proceedings in Marine Sciences, Elsevier, Amsterdam, 6, 281–308. <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.736640>.
- Koven, C.D., Ringeval, B., Friedlingstein, P., Ciais, P., Cadule, P., Khvorostyanov, D., Krinner, G., Tarnocai, C., 2011. Permafrost carbon-climate feedbacks accelerate global warming. *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 108, 14769–14774. <https://doi.org/10.1073/pnas.1103910108>.
- Krysanova, V., White, M., 2015. Advances in water resources assessment with SWAT—an overview. *Hydrol. Sci. J.* 1–13. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1029482>.
- Kuhry, P., Grosse, G., Harden, J.W., Hugelius, G., Koven, C.D., Ping, C.-L., Schirrmeister, L., Tarnocai, C., 2013. Characterisation of the permafrost carbon pool: permafrost carbon. *Permafr. Periglac. Process.* 24, 146–155. <https://doi.org/10.1002/ppp.1782>.
- Kuzin, V.I., Platov, G.A., Golubeva, E.N., 2010. Influence that interannual variations in Siberian river discharge have on redistribution of freshwater fluxes in Arctic Ocean and North Atlantic. *Izv. Atmos. Ocean. Phys.* 46, 770–783. <https://doi.org/10.1134/S0001433810060083>.
- Le Dantec, T., 2018. Dissolved Organic Matter Characterization in a Large Arctic River: Origins and Dynamic (Thesis). INPT, Toulouse.
- Lobbjes, J.M., Fitznar, H.P., Kattner, G., 2000. Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2973–2983. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00409-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00409-9).
- Ludwig, W., Probst, J.-L., Kempe, S., 1996. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Glob. Biogeochem. Cycles* 10, 23–41. <https://doi.org/10.1029/95GB02925>.
- Ludwig, W., Probst, J.-L., 1998. River sediment discharge to the oceans; present-day controls and global budgets. *Am. J. Sci.* 298, 265–295. <https://doi.org/10.2475/ajs.298.4.265>.
- MacDougall, A.H., Avis, C.A., Weaver, A.J., 2012. Significant contribution to climate warming from the permafrost carbon feedback. *Nat. Geosci.* 5, 719–721. <https://doi.org/10.1038/ngeo1573>.
- Mann, P.J., Eglinton, T.J., McIntyre, C.P., Zimov, N., Davydova, A., Vonk, J.E., Holmes, R.M., Spencer, R.G.M., 2015. Utilization of ancient permafrost carbon in headwaters of Arctic fluvial networks. *Nat. Commun.* 6. <https://doi.org/10.1038/ncomms8856>.
- Martins, O., Probst, J.-L., 1991. Biogeochemistry of major african rivers: carbon and mineral transport - chapter 6. In: *Biogeochemistry of Major World Rivers*. (SCOPE ; 42). John Wiley & Sons, pp. 127–155.
- McClelland, J.W., Holmes, R.M., Peterson, B.J., Stieglitz, M., 2004. Increasing river discharge in the Eurasian Arctic: consideration of dams, permafrost thaw, and fires as potential agents of change. *J. Geophys. Res.* 109. <https://doi.org/10.1029/2004JD004583>.
- McClelland, J.W., Holmes, R.M., Peterson, B.J., Raymond, P.A., Striegl, R.G., Zhulidov, A.V., Zimov, S.A., Zimov, N., Tank, S.E., Spencer, R.G.M., Staples, R., Gurtovaya, T.Y., Griffin, C.G., 2016. Particulate organic carbon and nitrogen export from major Arctic rivers: POC and PN Export from Major Arctic Rivers. *Glob. Biogeochem. Cycles* 30, 629–643. <https://doi.org/10.1002/2015GB005351>.
- McGuire, A.D., Lawrence, D.M., Koven, C., Clein, J.S., Burke, E., Chen, G., Jafarov, E., MacDougall, A.H., Marchenko, S., Nicolsky, D., Peng, S., Rinke, A., Ciais, P., Gouttevin, I., Hayes, D.J., Ji, D., Krinner, G., Moore, J.C., Romanovsky, V., Schädel, C., Schaefer, K., Schuur, E.A.G., Zhuang, Q., 2018. Dependence of the evolution of carbon dynamics in the northern permafrost region on the trajectory of climate change. *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 115, 3882–3887. <https://doi.org/10.1073/pnas.1719903115>.
- Merritt, W.S., Letcher, R.A., Jakeman, A.J., 2003. A review of erosion and sediment transport models. *Environ. Model. Softw* 18, 761–799. [https://doi.org/10.1016/S1364-8152\(03\)00078-1](https://doi.org/10.1016/S1364-8152(03)00078-1).
- Meybeck, M., 1988. How to establish and use world budgets of riverine materials. In: Lerman, A., Meybeck, M. (Eds.), *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 247–272.
- Moriasi, D.N., Arnold, J.G., Liew, M.W.V., Bingner, R.L., Harmel, R.D., Veith, T.L., 2007. Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. *Transactions of the ASABE* 50, 885–900. <https://doi.org/10.13031/2013.23153>.
- Moriasi, D.N., Wilson, B.N., Douglas-Mankin, K.R., Arnold, J.G., Gowda, P.H., 2012. Hydrologic and water quality models: use, calibration, and validation. *Transactions of the ASABE* 55, 1241–1247. <https://doi.org/10.13031/2013.42265>.
- Moritz, R.E., Bitz, C.M., Steig, E.J., 2002. Dynamics of recent climate change in the arctic. *Science* 297, 1497–1502. <https://doi.org/10.1126/science.1076522>.
- Nash, J.E., Sutcliffe, J.V., 1970. River flow forecasting through conceptual models part I — a discussion of principles. *J. Hydrol.* 10, 282–290. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6).
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Williams, J.R., 2005. *Soil and Water Assessment Tool Theoretical Documentation*.
- Nohara, D., Kitoh, A., Hosaka, M., Oki, T., 2006. Impact of climate change on river discharge projected by multimodel ensemble. *J. Hydrometeorol.* 7, 1076–1089. <https://doi.org/10.1175/JHM5311>.
- Oeurng, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., 2011. Assessment of hydrology, sediment and particulate organic carbon yield in a large agricultural catchment using the SWAT model. *J. Hydrol.* 401, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.02.017>.
- Olefeldt, D., Roulet, N.T., 2014. Permafrost conditions in peatlands regulate magnitude, timing, and chemical composition of catchment dissolved organic carbon export. *Glob. Chang. Biol.* 20, 3122–3136. <https://doi.org/10.1111/gcb.12607>.
- Olivera, F., Valenzuela, M., Srinivasan, R., Choi, J., Cho, H., Koka, S., Agrawal, A., 2006. ArcGIS-SWAT: a geodata model and GIS interface for SWAT. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 42, 295–309. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2006.tb03839.x>.
- Overeem, I., Svyatski, J.P.M., 2008. Changing Sediment Supply in Arctic Rivers. <https://doi.org/10.13140/2.1.1857.1528>.
- Overland, J., Hanna, E., Hanssen-Bauer, I., Kim, S.-J., Walsh, J.E., Wang, M., Bhatt, U.S., Thoman, R.L., 2017. *Surface Air Temperature (Arctic Essays)*, Arctic Report Card: Update for 2017 (Arctic Program).
- Parmentier, F.-J.W., Christensen, T.R., Rysgaard, S., Bendtsen, J., Glud, R.N., Else, B., van Huissteden, J., Sachs, T., Vonk, J.E., Sejr, M.K., 2017. A synthesis of the arctic terrestrial and marine carbon cycles under pressure from a dwindling cryosphere. *Ambio* 46, 53–69. <https://doi.org/10.1007/s13280-016-0872-8>.
- Peterson, B.J., Holmes, R.M., McClelland, J.W., Vörösmarty, C.J., Lammers, R.B., Shiklomanov, A.I., Shiklomanov, I.A., Rahmstorf, S., 2002. Increasing river discharge to the Arctic ocean. *Science* 298, 2171–2173. <https://doi.org/10.1126/science.1077445>.
- Prokushkin, A.S., Pokrovsky, O.S., Shirokova, L.S., Korets, M.A., Viers, J., Prokushkin, S.G., Amon, R.M.W., Guggenberger, G., McDowell, W.H., 2011. Sources and the flux pattern of dissolved carbon in rivers of the Yenisey basin draining the Central Siberian Plateau. *Environ. Res. Lett.* 6, 045212. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/6/4/045212>.
- Raymond, P.A., McClelland, J.W., Holmes, R.M., Zhulidov, A.V., Mull, K., Peterson, B.J., Striegl, R.G., Aiken, G.R., Gurtovaya, T.Y., 2007. Flux and age of dissolved organic carbon exported to the Arctic Ocean: a carbon isotopic study of the five largest arctic rivers: arctic river DOC. *Glob. Biogeochem. Cycles* 21 n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007GB002934>.
- Romanovsky, V.E., Smith, S.L., Christiansen, H.H., 2010. Permafrost thermal state in the polar Northern Hemisphere during the international polar year 2007–2009: a synthesis. *Permafr. Periglac. Process.* 21, 106–116. <https://doi.org/10.1002/ppp.689>.
- Sadeghi, S.H.R., Gholami, L., Khaledi Darvishan, A., Saeidi, P., 2014. A review of the application of the MUSLE model worldwide. *Hydrol. Sci. J.* 59, 365–375. <https://doi.org/10.1080/02626667.2013.866239>.
- Schramm, I., Boike, J., Bolton, W.R., Hinzman, L.D., 2007. Application of TopoFlow, a spatially distributed hydrological model, to the Innvait Creek watershed, Alaska: model application of an Arctic watershed. *J. Geophys. Res.* Biogeosciences 112 n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006JG000326>.
- Schuol, J., Abbaspour, K.C., Srinivasan, R., Yang, H., 2008. Estimation of freshwater availability in the West African sub-continent using the SWAT hydrologic model. *J. Hydrol.* 352, 30–49. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.12.025>.
- Schuur, E.A.G., Bockheim, J., Canadell, J.G., Euskirchen, E., Field, C.B., Goryachkin, S.V., Hagemann, S., Kuhry, P., Lafleur, P.M., Lee, H., Mazhitova, G., Nelson, F.E., Rinke, A., Romanovsky, V.E., Shiklomanov, N., Tarnocai, C., Venevsky, S., Vogel, J.G., Zimov, S.A., 2008. Vulnerability of permafrost carbon to climate change: implications for the global carbon cycle. *Bioscience* 58, 701. <https://doi.org/10.1641/B580807>.
- Schuur, E.A.G., McGuire, A.D., Schädel, C., Grosse, G., Harden, J.W., Hayes, D.J., Hugelius, G., Koven, C.D., Kuhry, P., Lawrence, D.M., Natali, S.M., Olefeldt, D., Romanovsky, V.E., Schaefer, K., Turetsky, M.R., Treat, C.C., Vonk, J.E., 2015. Climate change and the permafrost carbon feedback. *Nature* 520, 171–179. <https://doi.org/10.1038/nature14338>.
- Seitzinger, S.P., Mayorga, E., Bouwman, A.F., Kroeze, C., Beusen, A.H.W., Billen, G., Van Drecht, G., Dumont, E., Fekete, B.M., Garnier, J., Harrison, J.A., 2010. Global river nutrient export: a scenario analysis of past and future trends: global river export scenarios. *Glob. Biogeochem. Cycles* 24 n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2009GB003587>.
- Serreze, M.C., Barry, R.G., 2011. Processes and impacts of Arctic amplification: a research synthesis. *Glob. Planet. Chang.* 77, 85–96.

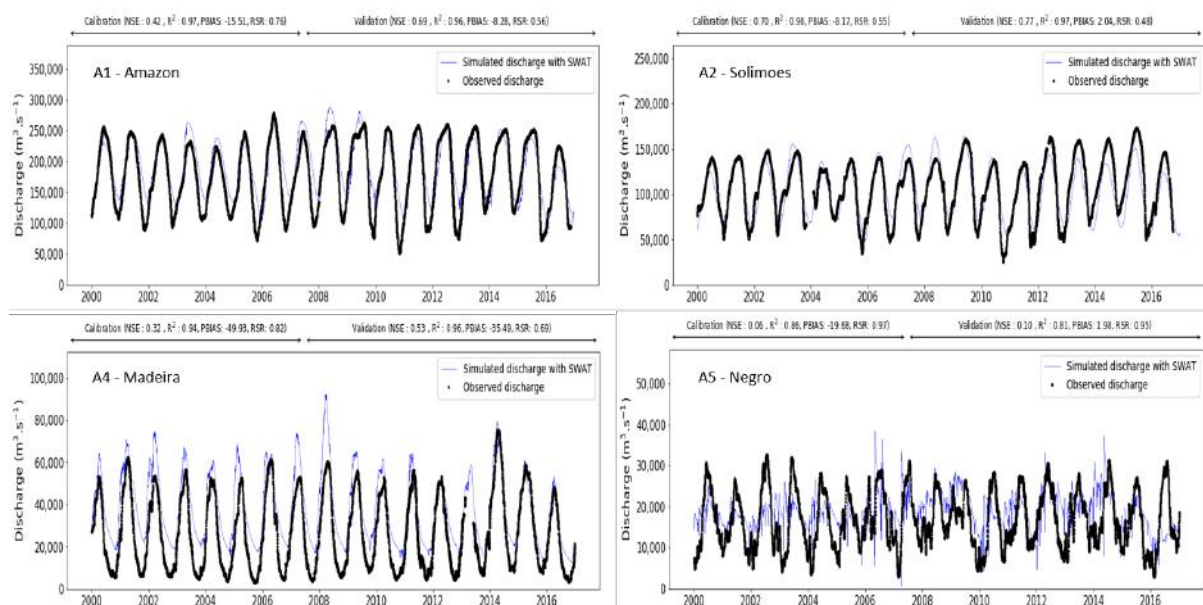
- gioplacha.2011.03.004.
- Shiklomanov, A.I., Holmes, R.M., McClelland, J.W., Tank, S.E., Spencer, R.G.M., 2017. Arctic Great Rivers Observatory. Discharge Dataset.
- Søndergaard, M., Middelboe, M., 1995. A cross-system analysis of labile dissolved organic carbon. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 118, 283–294. <https://doi.org/10.3354/meps118283>.
- Stieglitz, M., Déry, S.J., Romanovsky, V.E., Osterkamp, T.E., 2003. The role of snow cover in the warming of arctic permafrost: the warning of Arctic permafrost. *Geophys. Res. Lett.* 30. <https://doi.org/10.1029/2003GL017337>.
- Stubbins, A., Spencer, R.G.M., Mann, P.J., Holmes, R.M., McClelland, J.W., Niggemann, J., Dittmar, T., 2015. Utilizing colored dissolved organic matter to derive dissolved black carbon export by arctic rivers. *Front. Earth Sci.* 3. <https://doi.org/10.3389/feart.2015.00063>.
- Su, F., Adam, J.C., Trenberth, K.E., Lettenmaier, D.P., 2006. Evaluation of surface water fluxes of the pan-Arctic land region with a land surface model and ERA-40 reanalysis. *J. Geophys. Res.* 111. <https://doi.org/10.1029/2005JD006387>.
- Suzuki, K., Liston, G.E., Matsuo, K., 2015. Estimation of continental-basin-scale sublimation in the Lena River basin, Siberia. *Advances in Meteorology* 1–14, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/286206>.
- Syvitski, J.P.M., 2002. Sediment discharge variability in Arctic rivers: implications for a warmer future. *Polar Res.* 21, 323–330. <https://doi.org/10.1111/j.1751-8369.2002.tb00087.x>.
- Tank, S.E., Striegl, R.G., McClelland, J.W., Kokelj, S.V., 2016. Multi-decadal increases in dissolved organic carbon and alkalinity flux from the Mackenzie drainage basin to the Arctic Ocean. *Environ. Res. Lett.* 11, 054015. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/5/054015>.
- Vinogradov, Y.B., Semenova, O.M., Vinogradova, T.A., 2011. An approach to the scaling problem in hydrological modelling: the deterministic modelling hydrological system. *Hydrol. Process.* 25, 1055–1073. <https://doi.org/10.1002/hyp.7901>.
- Wang, X., Ma, H., Li, R., Song, Z., Wu, J., 2012. Seasonal fluxes and source variation of organic carbon transported by two major Chinese Rivers: the Yellow River and Changjiang (Yangtze) River. *Glob. Biogeochem. Cycles* 26. <https://doi.org/10.1029/2011GB004130>.
- Williams, J.R., 1975. Sediment-yield prediction with Universal Equation using runoff energy factor. In: *Present and Prospective Technology for Predicting Sediment Yield and Sources*, pp. 244–252.
- Woo, M., 2012. *Permafrost Hydrology*. Springer, Heidelberg.
- Yang, D., Zhao, Y., Armstrong, R., Robinson, D., Brodzik, M.-J., 2007. Streamflow response to seasonal snow cover mass changes over large Siberian watersheds. *J. Geophys. Res.* 112. <https://doi.org/10.1029/2006JF000518>.
- Yang, H., Piao, S., Zeng, Z., Ciais, P., Yin, Y., Friedlingstein, P., Sitch, S., Ahlström, A., Guimberteau, M., Huntingford, C., Levis, S., Levy, P.E., Huang, M., Li, Y., Li, X., Lomas, M.R., Peylin, P., Poulter, B., Viovy, N., Zaehle, S., Zeng, N., Zhao, F., Wang, L., 2015. Multicriteria evaluation of discharge simulation in dynamic global vegetation models: evaluation on simulation of discharge. *J. Geophys. Res.: Atmosphere* 120, 7488–7505. <https://doi.org/10.1002/2015JD023129>.
- Zhang, T., Barry, R.G., Knowles, K., Heginbottom, J.A., Brown, J., 1999. Statistics and characteristics of permafrost and ground-ice distribution in the Northern Hemisphere 1. *Polar Geogr.* 23, 132–154. <https://doi.org/10.1080/10889379909377670>.
- Zhang, T., Frauenfeld, O., Serreze, M., Etringer, A., 2005. Spatial and temporal variability in active layer thickness over the Russian Arctic drainage basin. *J. Geophys. Res.* 110. <https://doi.org/10.1029/2004JD005642>.
- Zhou, Y., Xu, Y., Xiao, W., Wang, J., Huang, Y., Yang, H., 2017. Climate change impacts on flow and suspended sediment yield in headwaters of high-latitude regions—a case study in China's far Northeast. *Water* 9, 966. <https://doi.org/10.3390/w9120966>.

## 5.4. Application de l'approche à d'autres bassins versants

Le modèle SWAT a été appliqué au pas de temps journalier sur les périodes suivantes : 2000-2016 pour l'Amazone, 2003-2016 pour l'Ienisseï, et 2000-2010 pour la Garonne. Les résultats sur les débits et le carbone organique de l'Ienisseï sont dans la section précédente.

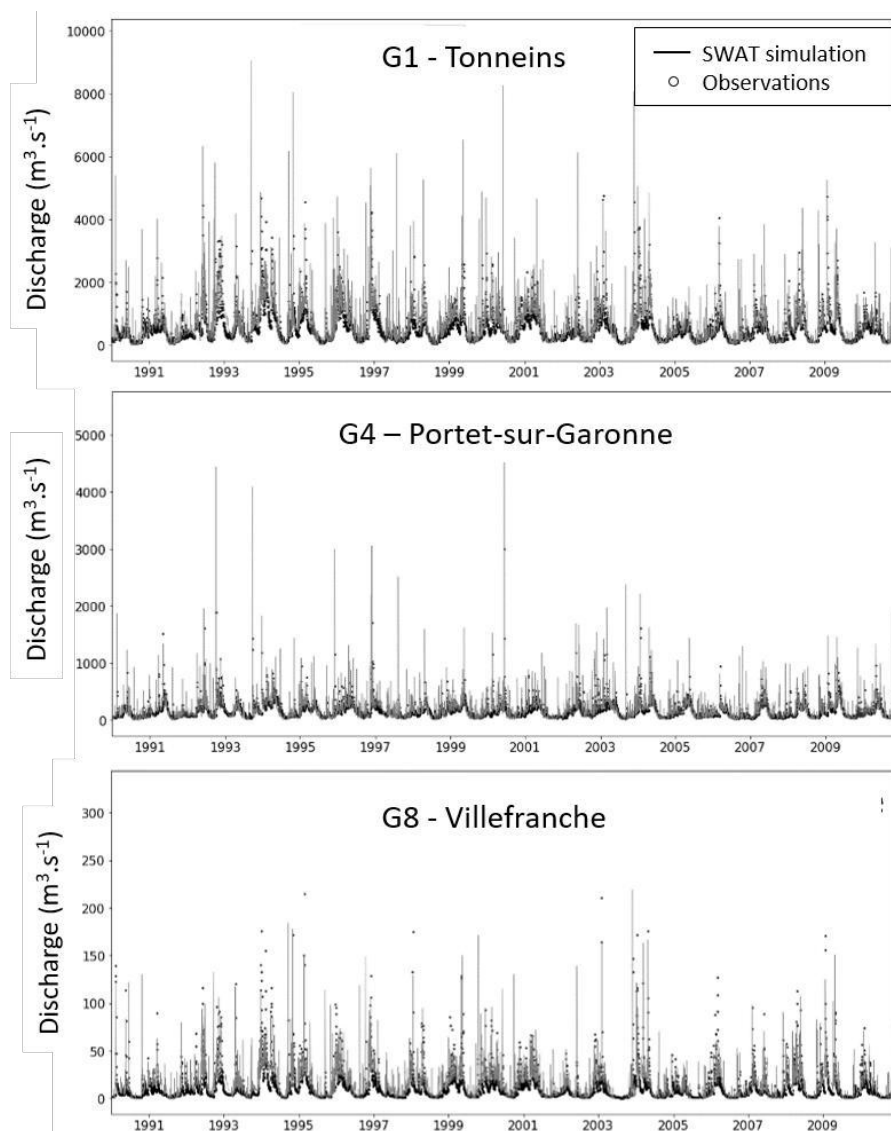
### 5.4.1. Calibration des débits sur l'Amazone et la Garonne

L'hydrologie ainsi que la dynamique du carbone organique ont été modélisés en utilisant SWAT sur différents sous-bassins versants de l'Amazone et ont renvoyé de bons résultats avec des indices de confiance acceptables (Figure 64). Les différentes stations de prélèvement ont été présentées précédemment dans le chapitre 2. Le modèle SWAT a renvoyé de très bons débits simulés sur les stations A1 et A2. Sur les autres stations, les résultats peuvent être considérés comme satisfaisants face aux indices retournés tout en démontrant une bonne dynamique hydrologique suivant les observations.



**Figure 64 : Dynamique des débits journaliers observés et simulés sur différents sous-bassins de l'Amazone. La station A1 correspond à l'exutoire de l'Amazone ; A2 est une station située en amont sur le cours d'eau principal ; A4 est située sur un affluent de la rive droite et A5 sur un affluent de la rive gauche.**

Dans la même logique, la calibration sur la Garonne a renvoyé de bonnes représentations des flux d'eau dans différentes stations (Figure 65) et les détails sur les indices de calibration et validation peuvent être retrouvés dans Cakir et al. (2019 ; *under review*).



**Figure 65 : Représentation des flux d'eau observés et simulés pour la Garonne à différentes stations de prélèvement. (Adaptée de Cakir et al., *under review*).**

#### 5.4.2. Tests du modèle simulant le COD sur l'Amazonie et la Garonne

Seul le modèle simulant le COD a été testé dans cette section car il a été évoqué précédemment que seul le COD sera utilisé pour calculer les taux de dénitrification. Les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  retournées par le modèle pour les stations étudiées sont rassemblées dans la Table 11.



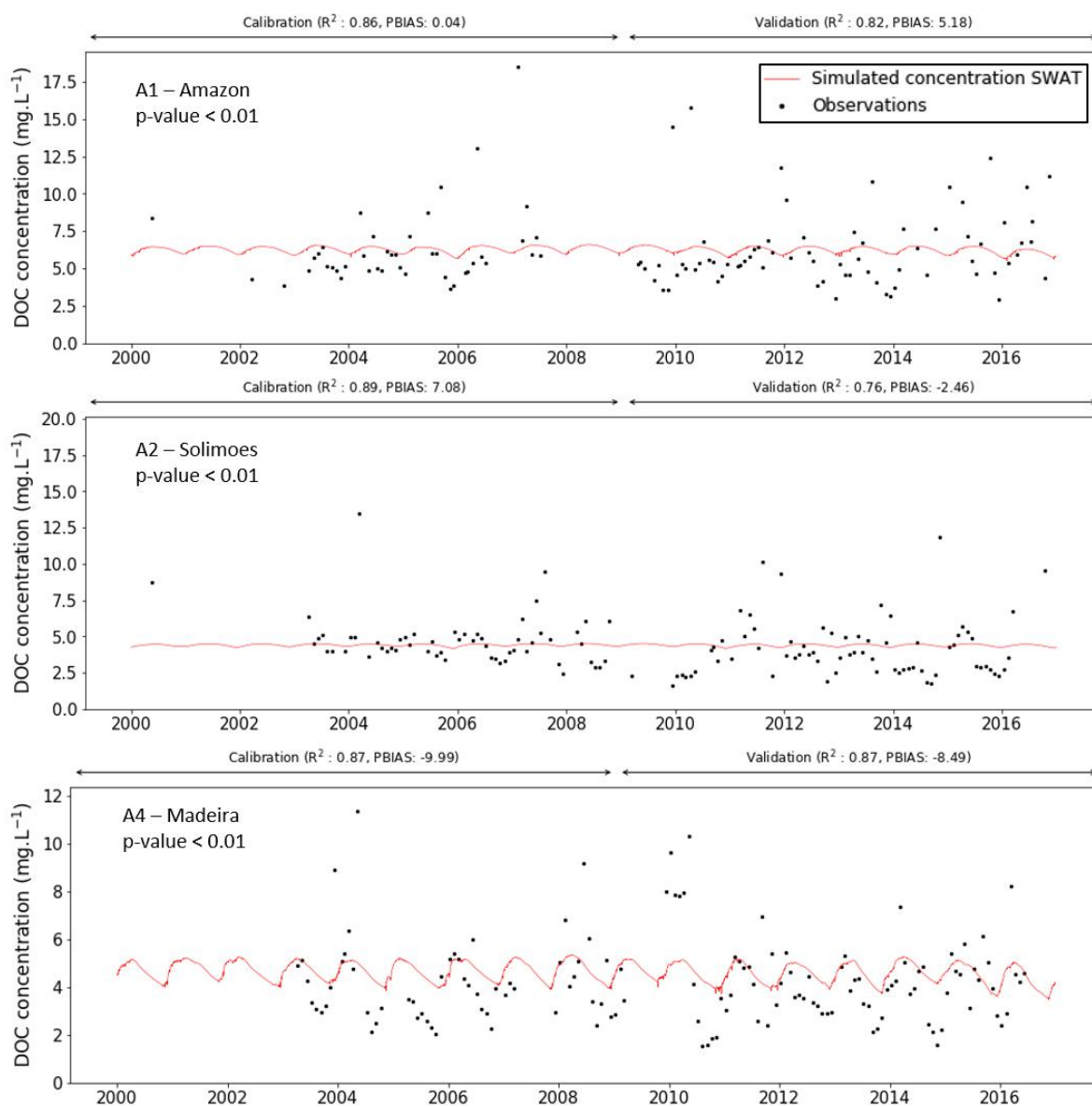
**Table 11 : Valeurs de alpha et beta sur les différentes stations étudiées pour l'Amazonie et la Garonne. Les numéros de stations sont présentés dans le chapitre 2.**

Station	A1	A2	A4	A5	G1	G3	G5	G11
$\alpha$ (mg.L-1)	8,08	5,72	6,24	12,43	3,07	2,51	2,10	3,38
$\beta$ (mm.jour-1)	0,74	0,001	0,69	0,001	0,001	0,02	0,001	0,03
RMSE	3,93	4,39	1,69	4,18	1,16	1,04	3,19	1,08

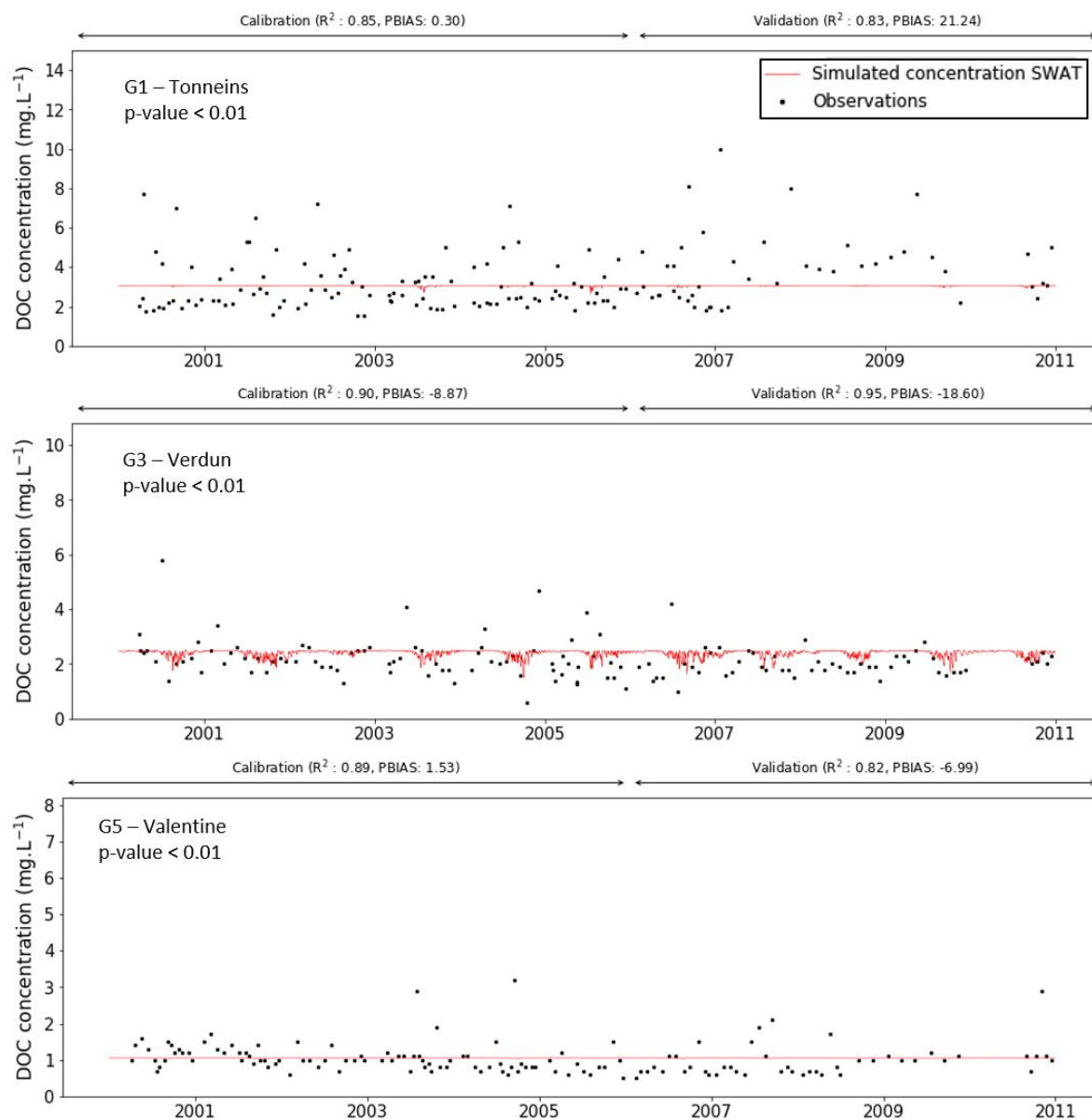
Ainsi les dynamiques du COD sur les deux bassins versants sont présentées en Figure 66 et Figure 67. Les résultats ont démontré la capacité du modèle présenté dans Fabre et al. (2019) à représenter les concentrations moyennes en COD à l'échelle de l'Amazonie et de la Garonne. Les résultats sur l'Amazonie démontrent que le modèle représente la concentration moyenne en COD mais ne semble pas prendre en compte la variabilité temporelle de cette concentration. Le modèle représente la plupart des observations mais n'explique pas des variations de COD indépendantes du débit. Sur la Garonne, le modèle représente la plupart des observations. Cependant, pour certaines stations comme la station G5, les concentrations en COD simulées sont trop stables comparées aux observations.

## 5.5. Conclusion

Cette seconde partie démontre la possibilité d'utiliser le modèle simulant le COD présenté sur l'Innissee dans Fabre et al (2019) à d'autres bassins contrastés. De fait, cette section a permis de comprendre et de quantifier les flux de COD à plusieurs endroits dont l'exutoire des bassins versants de l'Amazonie, système tropical et de la Garonne, système tempéré. Cependant, le modèle SWAT tend à représenter des concentrations moyennes de COD sur certaines stations. Ceci est dû au fait que l'équation simulant le COD présentée ici ne représente que les variations de concentrations liées au débit. Une reconsidération de l'équation simulant le COD en intégrant d'autres influences comme l'anthropisation du bassin versant pourrait améliorer les résultats.



**Figure 66:** Dynamique des concentrations journalières observées et simulées sur différents sous-bassins de l'Amazonie. La station A1 correspond à l'exutoire de l'Amazonie ; A2 est une station située en amont sur le cours d'eau principal ; A4 est située sur un affluent de la rive droite et A5 sur un affluent de la rive gauche.



**Figure 67: Concentrations journalières en COD à différentes stations de prélèvement sur la Garonne : G1 correspond à l'exutoire de la Garonne, G3 et G5 sont deux stations en amont du cours d'eau principal représentant respectivement des zones de plaines et dans des zones de montagnes; G11 est une station sur un affluent sur la rive gauche de la Garonne.**



## Chapitre 6 : Suivi de la dénitrification dans les zones humides alluviales sur des bassins versants contrastés

---

Ce dernier chapitre présente les résultats obtenus dans l'étude du rôle des zones humides alluviales dans les interactions entre cycle du carbone organique et cycle de l'azote. En utilisant deux types d'approche, la modélisation et la télédétection, nous avons pu mettre en évidence les différences d'efficacité des zones humides alluviales sur des bassins contrastés. Les trois bassins versants, l'Amazone, l'Ienisseï et la Garonne ont été choisis pour représenter trois différentes conditions pédoclimatiques ainsi que des concentrations en nitrates et en carbone organique différentes. L'Amazone représente les cours d'eau avec des teneurs relativement élevées à la fois en nitrates et en carbone organique. L'Ienisseï, fleuve soumis aux pergélisols présente des teneurs élevées en carbone organique mais peu de nitrates et la Garonne, fleuve anthropisé, présente de forts taux de nitrates mais peu de carbone organique.



## 6.1. Contexte et objectifs

L'agriculture intensive apporte de grandes quantités de nitrates aux cours d'eau par le lessivage des fertilisants azotés. La concentration en nitrates est largement inférieure dans le cours d'eau par rapport à celle dans les aquifères alluviaux (Sánchez-Pérez et al., 2003). La différence est notamment dû à la dilution entre les terres et le cours d'eau grâce à la capacité de rétention des zones humides alluviales (Craig et al., 2010). Cette rétention a lieu grâce à la mobilisation des nitrates par les plantes et à la dénitrification (Pinay et al., 1998 ; Craig et al., 2010 ; Ranalli and Macalady, 2010). De fait, les zones humides alluviales jouent un rôle important dans l'élimination des nitrates par ce processus de dénitrification. Ce dernier permet la réduction de nitrate en protoxyde d'azote ou en diazote et est le seul processus permettant la sortie des nitrates du bassin versant (Pinay et al., 1998 ; Pfeiffer et al., 2006 ; Baillieux et al., 2014). Pour son bon fonctionnement, la dénitrification nécessite des conditions anaérobies car les bactéries dénitrifiantes sont généralement aérobies et n'utilisent l'oxygène du nitrate par la dénitrification seulement sous des teneurs en dioxygène faibles dans le milieu environnant (Zaman et al., 2012).

De fait, la dénitrification dans les zones humides alluviales est optimisée sous différentes conditions et est limitée par trois facteurs : la disponibilité en nitrate, la disponibilité en carbone organique dans les zones humides alluviales (Rivett et al., 2008) et les conditions anaérobies (Zaman et al., 2012). Concernant le carbone organique, il peut avoir deux origines : pris directement dans les sols in-situ des zones humides alluviales ou amené par le cours d'eau (Gift et al., 2010 ; Peter et al., 2012). Le carbone organique dans les cours d'eau apparaît sous deux formes : le carbone organique particulaire (COP) et le carbone organique dissous (COD ; Hope et al., 1994). Ces deux formes ont deux origines différentes comme il a été évoqué dans les chapitres précédents. Le COP provient en grande partie de l'érosion des sols alors que le COD résulte du lessivage des sols (Meybeck, 1993 ; Raymond and Bauer, 2001). Cependant, il a été démontré que le carbone organique le plus utilisé dans la dénitrification est le COD (Peyrard et al., 2011 ; Zarnetske et al., 2011 ; Sun et al.,

2018). En ce sens, la dénitrification est un important processus d'élimination des nitrates dans les zones où ces trois facteurs sont optimisés.

Le processus de dénitrification est très difficile à observer et son extrapolation à l'échelle du bassin versant est tout autant difficile (Groffman et al., 2006). La modélisation est un outil important permettant d'appréhender le processus plus aisément et à large échelle (Groffman, 2012). Les outils de modélisation permettant l'étude des échanges entre les cours d'eau et les zones humides alluviales sont généralement utilisés dans l'étude des interactions biogéochimiques et hydrologiques (Yamazaki et al., 2011 ; Jung et al., 2012). Pour la dénitrification dans les zones humides alluviales, les outils de modélisation ont déjà montré leur capacité à simuler ce processus (Hattermann et al., 2006 ; Sun et al., 2018) mais peuvent également se concentrer sur les sources comme les puits de nitrates (Boano et al., 2010 ; Peyrard et al., 2011 ; Zarnetske et al., 2012) ou les hot spots et les hot moments (Groffman et al., 2009 ; Bernard-Jannin et al., 2017).

Cependant, ces efforts sont récents et ont besoin de plus de recherche pour estimer les effets du processus à l'échelle du bassin versant et à l'échelle temporelle du processus. A cette échelle, deux méthodes sont utilisées pour estimer la dénitrification : un couplage externe entre un modèle hydrologique et un modèle biogéochimique (Peyrard et al., 2011) ou l'implémentation de modules biogéochimiques dans un modèle hydrologique (Sun et al., 2018). Les travaux de Sun et al. (2018) constituent la première étude présentant la capacité des outils de modélisation à simuler les variations de la dénitrification au pas de temps journalier à l'échelle d'un tronçon de cours d'eau. La dénitrification est généralement modélisée comme un taux de rétention de nitrate (Boyer et al., 2006 ; Ruelland et al., 2007 ; Peyrard et al., 2011 ; Sun et al., 2018). Intégrer le rôle du carbone organique dans la dénitrification des zones humides alluviales est seulement un effort récent (Sun et al., 2018) mais les variations du contenu en carbone organique n'ont pas encore été intégrées dans les modèles.



Récemment les différentes approches proposées pour estimer l'impact de la dénitrification sur les contenus en nitrates ont été faites pour le lit du cours d'eau (Peyrard et al., 2011) et à l'échelle du bassin versant (Cakir et al ; *en révision*), à l'échelle des principales zones humides alluviales de la Garonne (Sun et al., 2018) et à l'échelle des différentes larges zones humides alluviales de l'Amazonie (Guilhen et al ; *en révision*). Ces méthodes utilisent généralement des moyennes interannuelles pour estimer le contenu en carbone organique dans les sols et le cours d'eau.

De nouvelles méthodes tentent d'estimer la dénitrification dans les zones humides alluviales à l'aide de la télédétection. D'anciens travaux ont pu démontrer la possibilité d'utilisation des données de télédétection pour estimer la dénitrification dans les zones humides alluviales à l'échelle d'un barrage sous l'influence de variables telles que le contenu en eau dans les sols et la température des sols (Wang et al., 2011). Ces récents travaux utilisant des outils de modélisation (Sun et al., 2018) et de télédétection (Guilhen et al ; *en révision*) pour prédire la variation des taux de dénitrification dans les zones humides alluviales démontrent le potentiel d'une telle approche pour la prédiction des flux de nitrates et de carbone organique à large échelle. Ainsi, cette étude est la première tentant de simuler la dénitrification à l'échelle de bassins versants contrastés. Les objectifs de cette étude sont i) de proposer une méthode nouvelle et simple pour estimer les taux de dénitrification en se basant sur les approches de Sun et al. (2018) et Guilhen et al. (*en révision*) en intégrant la variabilité du carbone organique dissous dans les zones humides alluviales et les cours d'eau, ii) d'appliquer cette méthode à l'échelle de bassins versants contrastés et iii) de mieux comprendre les dynamiques de la dénitrification dans les bassins sélectionnés.

## 6.2. Principaux résultats et discussions

La méthode développée dans ce chapitre a permis d'estimer la dénitrification dans les zones humides alluviales au pas de temps journalier dans trois bassins versants contrastés :

l'Amazone pour les zones tropicales, la Garonne pour les zones tempérées et l'Ienisseï en Sibérie pour les zones froides. Les taux de dénitrification dans les zones humides alluviales en prenant en compte la variabilité des flux de carbone organique, ont été estimés à  $73,0 \pm 6,2 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$   $4,5 \pm 1,4 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  sur l'Amazone, à  $4,5 \pm 1,4 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$  sur la Garonne et  $0,7 \pm 0,2 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$  sur l'Ienisseï, ce qui représente respectivement 11,2, 0,06 et 0,06 fois la quantité d'intrants azotés apportés au bassin (Lu and Tian, 2017). L'Amazone présente le plus haut débit de la planète menant à une saturation élevée des aquifères mais aussi des concentrations en carbone organique stables favorisant ainsi le processus. La Garonne avec de faibles teneurs en carbone organique démontre une dénitrification limitée. Dans le même sens, les concentrations faibles en nitrates sur l'Ienisseï freinent la dénitrification dans le bassin versant.

Il s'agit de la première étude tentant de simuler, comprendre et comparer les taux de dénitrification dans des bassins versants contrastés par approche de modélisation dynamique. Le modèle développé dans ce chapitre met en relation le taux de dénitrification avec le COD de la rivière, le COP du sol, les  $\text{NO}_3^-$  de l'aquifère, le rapport entre le débit journalier et le débit à plein bord et la température journalière. L'intégration d'un terme prenant en compte l'influence de la température sur la dénitrification a permis de comparer les taux de dénitrification dans des bassins versants sachant que la température optimale pour le processus est autour de  $27^\circ\text{C}$  (Saad and Conrad, 1993 ; Canion et al., 2014 ; Brin et al., 2017), ce qui doit être pris en compte notamment pour les bassins froids comme l'Ienisseï car les solutés sont présents mais l'activité microbienne est freinée par le climat froid.

Une autre amélioration dans l'estimation de la dénitrification est l'intégration du modèle de Fabre et al. (2019) permettant la représentation des variations journalières de concentrations en COD dans les cours d'eau. Le lien entre le cours d'eau et la nappe permet les échanges de COD. Ce carbone organique ainsi que le COP du sol in-situ interviennent dans la dénitrification. Comme le rôle du COD du cours d'eau est prédominant dans la dénitrification,

modéliser avec précision les concentrations en COD dans le cours d'eau est une avancée importante pour affiner les estimations des taux de dénitrification à l'échelle du bassin versant.

L'autre partie du modèle concernée par le carbone organique intègre l'intervention du carbone organique du sol dans le processus. Cette partie a été fixée dans le modèle selon les teneurs en carbone organique dans les sols sur les trois bassins versants. Ce carbone n'est pas alimenté par le COP du cours d'eau. Ainsi, le rôle du COP du sol dans le renouvellement du carbone organique du bassin versant pourrait favoriser la dénitrification dans les zones humides alluviales mais n'a été que peu étudié jusqu'à présent.

Les outils de délimitation des zones humides alluviales par calcul à partir du MNT expliqué dans le chapitre 2 ont démontré leurs capacités à représenter l'étendue des plaines alluviales. Cet outil émergent pourra être comparé dans de futures recherches avec des données de télédétection.

La dénitrification est optimisée dans des conditions anaérobies. Dans les zones alluviales, ces conditions équivalent à une saturation de l'aquifère. Pour approcher cette condition, nous avons utilisé le ratio entre le débit et le débit à plein bord dans le modèle en assumant que la hauteur de nappe est proche de la hauteur du cours d'eau. Quand le cours d'eau présente un débit à plein bord, l'aquifère est considéré comme totalement saturé et la dénitrification est optimale. Concernant ce ratio entre le débit et le débit à plein bord dans le modèle, même si les paramètres de correction ont permis d'approcher au mieux ce ratio dans des zones connues sur les trois bassins, d'autres parties des bassins peuvent quand même présenter des sous estimations ou des surestimations du débit à plein bord, ce qui pourrait avoir un impact sur le calcul de la dénitrification dans ces zones.

Finalement, les constantes régissant la minéralisation du COD et du COP ont été définies grâce à de rares mesures in-situ, ce qui pourrait faire qu'elles ne sont pas représentatives

des conditions dans le bassin versant. De fait,  $k_{POC}$  et  $k_{DOC}$  sont variables selon de multiples facteurs et notamment les caractéristiques des sols et la température.

### 6.3. Conclusions

Ce chapitre démontre la possibilité d'appliquer un nouveau modèle simplifié reliant le taux de dénitrification au COD de la rivière, au COP du sol, aux  $NO_3^-$  de l'aquifère, à un ratio entre le débit journalier et le débit à plein bord et à la température. Ce modèle a permis de représenter la dénitrification à l'échelle de bassins versants contrastés. Nous avons pu montrer que les systèmes tropicaux présentent des taux de dénitrification bien plus élevés que d'autres types de bassins versants où des facteurs limitants sont présents du fait de la disponibilité en COD et COP. Cette étude met en lumière le rôle des zones humides alluviales et de leur sol dans le service de régulation de la qualité de l'eau et leur importance à l'échelle des bassins versants sujets à des changements importants. Une amélioration pour les calculs des taux de dénitrification pourrait être de mesurer ces coefficients dans différentes parties des bassins versants.

Cette section est le résumé du papier « *Daily denitrification in alluvial wetlands of contrasted watersheds* » par C. Fabre, J. Guilhen, R. Cakir, S. Sauvage, M. Gerino, J. M. Sánchez-Pérez à perfectionner pour une soumission au journal *Science of the Total Environment*.

## Daily denitrification in alluvial wetlands of contrasted watersheds

C. Fabre<sup>1,\*</sup>, J. Guilhen<sup>1</sup>, R. Cakir<sup>1</sup>, S. Sauvage<sup>1</sup>, M. Gerino<sup>1</sup>, J. M. Sánchez-Pérez<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> EcoLab, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

Corresponding authors: Clément Fabre ([clement.fabre@ensat.fr](mailto:clement.fabre@ensat.fr))

José Miguel Sánchez-Pérez ([jose.sanchez@univ-tlse3.fr](mailto:jose.sanchez@univ-tlse3.fr))

### **Abstract**

Alluvial wetlands play an important role in the elimination of nitrate via denitrification at the watershed scale. Taking into account this alluvial denitrification effect is necessary to better understand nitrate transport and pathways at the watershed scale. Several approaches have tried to simulate this effect in study sites at small scale. In this study, we have used a model to estimate denitrification rates at daily time scale. This model has been adapted with new considerations on the influence of the organic carbon from the river and the soils as well as the river discharge and the temperature on the denitrification variations. To better understand the variability of denitrification at global scale, we have applied the model at the scale of three contrasted watersheds: The Amazon River as a typical tropical river, the Yenisei River as an example of cold rivers and the Garonne River for temperate zones. The Amazon River shows the highest discharge in the world leading to the saturation of the aquifers but also really stable organic carbon concentrations which favor the denitrification. The Garonne River, with low organic carbon delivery, provides the demonstration of a limited denitrification process. In the same way, the limited concentrations of nitrate in the Yenisei River should lower the denitrification in this basin. We have found denitrification rates of  $119.4 \pm 47.5$

kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> for the Amazon River, 7.6 ± 5.4 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> for the Garonne River and 0.1 ± 0.5 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> for the Yenisei River on the 2000-2015 period. Denitrification removes 11.2, 0.06 and 0.06 times the average of N inputs in the watershed respectively for the Amazon River, the Garonne River and the Yenisei River. This study is underlying the strong influence of organic carbon on denitrification. It highlights the effect of alluvial wetlands on water quality regulation and their importance in the stability of hydrosystems facing climate and land use changes.

### ***Introduction***

Intensive agriculture brings large amounts of nitrate to rivers by the leaching of fertilizers. The concentration of nitrate in the river is largely inferior to the one in alluvial aquifers (Sánchez-Pérez et al., 2003). This difference is due to the dilution between lands and rivers and to the retention capacity of alluvial wetlands (Craig et al., 2010). This retention effect is done by plant uptake and denitrification (Pinay et al., 1998; Craig et al., 2010; Ranalli and Macalady, 2010). Denitrification allows the reduction of nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) into nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) or dinitrogen (N<sub>2</sub>) and is the only one process that allows the loss of nitrate in the watershed (Pinay et al., 1998; Pfeiffer et al., 2006; Baillieux et al., 2014). Denitrification needs anaerobic conditions as denitrifying bacteria are generally aerobic and will complete the denitrification by using the oxygen from nitrate (Zaman et al., 2012). Thus, denitrification is optimized under specific conditions and is limited by three factors: the availability of nitrate, the availability of organic carbon in alluvial wetlands (Rivett et al., 2008) and the anaerobic conditions (Zaman et al., 2012). Concerning the organic carbon, it is taken from alluvial sediments or is brought by the river (Gift et al., 2010; Peter et al., 2012). Organic carbon in rivers is discretized in two classes with the particulate organic carbon (POC) and the dissolved organic carbon (DOC; Hope et al., 1994). These two forms have two different origins. While POC comes mostly from soil erosion, DOC is a result of soil leaching (Meybeck, 1993; Raymond and Bauer,

2001). It has been shown that the most used organic carbon form in the denitrification is the DOC (Peyrard et al., 2011; Zarnetske et al., 2011; Sun et al., 2018).

In this way, denitrification is an important elimination process in zones where all of these three factors are optimized and so called hot spots of N transformation. Alluvial wetlands by their connectivity to the river shows high fluctuations of their aquifer levels. Then, frequent changes between aerobic and anaerobic conditions are happening. This connectivity allows also exchanges of organic carbon and the position of these alluvial wetlands in the watersheds brings nitrate by leaching from uplands especially in basins under anthropogenic pressures. Thus, high rates of denitrification can be observed in alluvial wetlands compared to other zones (McClain et al., 2003; Billen et al., 2013).

The process of denitrification is really hard to estimate from in field observations and its extrapolation at the watershed scale is difficult (Groffman et al., 2006). In this context, modeling is an important tool to apprehend this generalization at large scales (Groffman, 2012). Modeling tools focusing on the exchanges between rivers and alluvial wetlands are usually used for hydrology interactions (Yamazaki et al., 2011; Jung et al., 2012). Regarding alluvial wetlands denitrification, modeling has already shown its capability to simulate the process (Hattermann et al., 2006; Sun et al., 2018) but could also be useful to identify nitrate sources and sinks (Boano et al., 2010; Peyrard et al., 2011; Zarnetske et al., 2012) as well as hot spots and hot moments (Groffman et al., 2009; Bernard-Jannin et al., 2017). However, these efforts are recent and need more researches to estimate the effect of the process at watershed scale. At this scale, two options are used to estimate denitrification: a coupling between one hydrological model and one biogeochemical model (Peyrard et al., 2011) or the implementation of new biogeochemical modules in a hydrological model (Sun et al., 2018). Sun et al. (2018) is the first study showing the capacity of modeling to simulate variations of the denitrification process at the scale of a stream. Denitrification is usually modeled as a nitrate retention rate (Boyer et al., 2006; Ruelland et al., 2007; Peyrard et al., 2011; Sun et al., 2018). Integrating the organic carbon role in alluvial wetlands denitrification is only a

recent effort (Sun et al., 2018) but the time variations of the organic carbon content have never been integrated in models yet.

New methods have tried to estimate alluvial wetlands denitrification with remote sensing (Guilhen et al., *under review*). Past researches have shown that remote sensing data could be used to estimate denitrification in riparian zones at the scale of a reservoir with relations integrating in a simplified way variations of local conditions like soil water content or soil temperature (Wang et al., 2011).

These recent researches using modeling tools and remote sensing to predict denitrification variations in alluvial wetlands highlight the potential of this approach in the predictions of nitrate and organic carbon fluxes at large scale. In this way, this study is the first study trying to simulate denitrification at the scale of contrasted watersheds. The objectives of the study are i) to propose a new and simple method to estimate denitrification rates based on the approaches of Sun et al. (2018) and of Guilhen et al. (*under review*) by integrating the variability of the dissolved organic carbon content in alluvial wetlands and rivers, ii) to apply this new method at the scale of three contrasted watersheds and iii) to better understand the dynamics of the denitrification in these watersheds.

## ***Materials and Methods***

### ***Cases of study***

In order to highlight the differences in alluvial wetlands denitrification processes at the watershed scale around the world, we have selected three contrasted watersheds regarding nitrate and organic carbon content in rivers, reagents of the denitrification (Figure 68). These three watersheds are the Amazon River, representative of tropical zones, with low nitrate and low organic carbon content in the stream, the Yenisei River, in Siberia, representative of cold watersheds, with low nitrate and high organic carbon content in the river and the Garonne River in France, representing temperate watersheds, with high nitrate and low organic



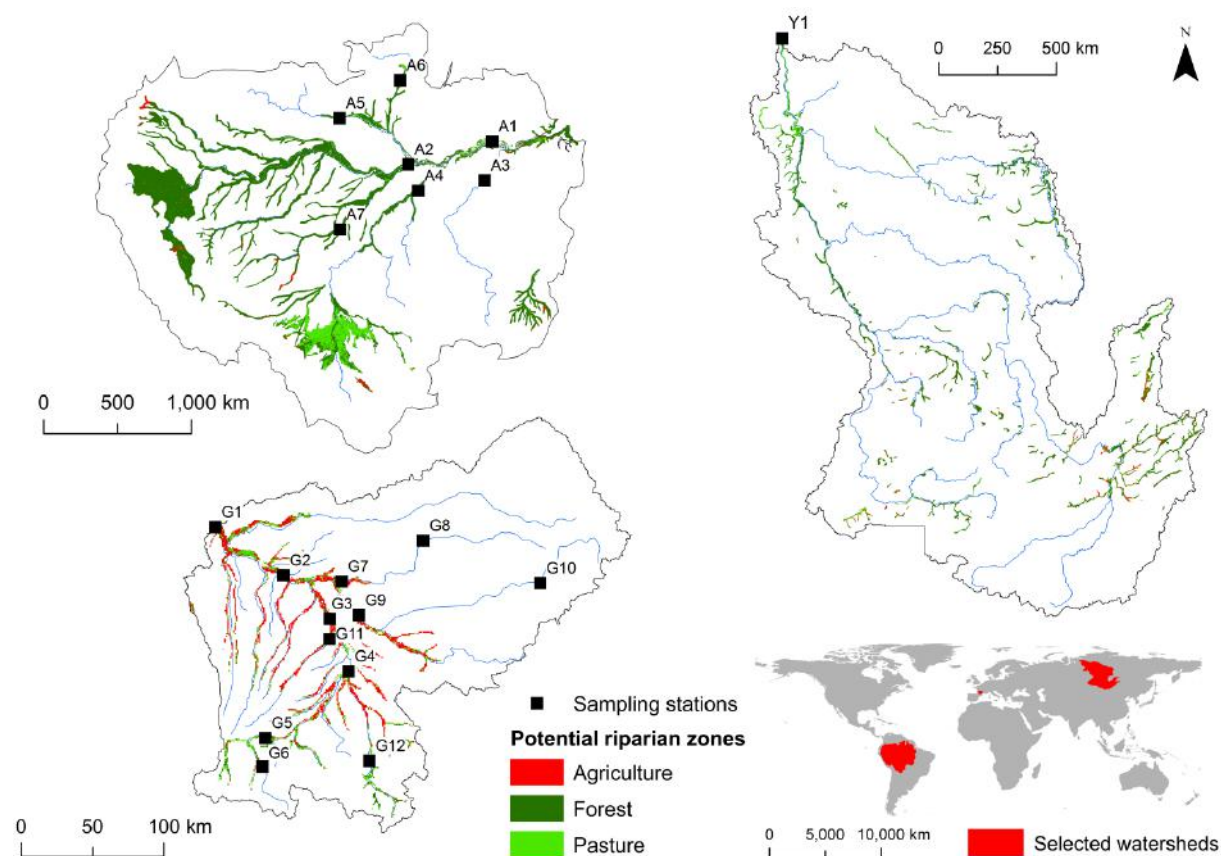
carbon content. Nitrate of the Amazon and the Yenisei are mostly from natural sources while the anthropogenic pressures in the Garonne River are present as the watershed is dominated by agriculture. The Amazon River has the largest draining area in the world with 6,500,000 km<sup>2</sup> and presents three large riparian zones: one on the Branco stream in the North of the watershed, one on the Madeira stream in the South of the basin and one on the main stream near the outlet. The Amazon River present a dissolved inorganic nitrogen (DIN) export of 1.6 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> (Mayorga et al., 2010) and an average content of organic carbon in soils of 9 kgC.m<sup>-3</sup>. The Yenisei River is one of the main rivers flowing into the Arctic Ocean with a basin of 2,500,000 km<sup>2</sup>. The main riparian zones of the Yenisei River are in the downstream part of the main channel in the North near the outlet. The DIN export is around 0.3 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> (Mayorga et al., 2010) while the average content of organic carbon in soils is 34 kgC.m<sup>-3</sup>. Finally, the Garonne River is one of the largest French basins with a draining area of 55,000 km<sup>2</sup>. Riparian zones are mainly located along the main stream. The DIN export of this river under high anthropogenic pressures is around 5.6 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> (Mayorga et al., 2010) with average organic carbon content in soils of 9 kgC.m<sup>-3</sup>.

### ***Delineation of the riparian areas***

The riparian zones of the Amazon River and the Yenisei River have been delineated based on the tools available in the new GIS-interface developed for the SWAT+ model. This method allows the user to delineate floodplains based on a slope coefficient (Rathjens et al., 2015). For the Garonne River, this method has not been able to return a good delineation of alluvial wetlands. Thus, we have decided to delineate the riparian zones based on the alluvial soils contained in the basin such as what have been proposed by Sun et al. (2018). The delineation of the riparian zones in the three cases of study is shown in Figure 68.

Riparian areas in the Amazon River and in the Yenisei River are mainly covered by forests and pasture with 72% and 12% for the Amazon River and 52% and 17% for the Yenisei River (Figure 68). Nevertheless, some parts of their riparian zones are covered by agriculture

especially in the upstream parts of the watersheds. On the contrary, the riparian areas of the Garonne River are mainly covered by agriculture with over 72% of the total alluvial wetlands area. This dominance is seeable along the main stream but the upstream parts present an important coverage of the riparian areas by forests and pastures.



**Figure 68:** Location of the three cases of study: a) Amazon River, b) Garonne River and c) Yenisei River and their respective sampling stations used to calibrate hydrology and nutrients fluxes. Delineation of the potential riparian zones based on the method of Rathjens et al (2015) and on the DEM of de Ferranti and Hormann (2012). Land covers have been extracted from the Global Land Cover Database 2000.

### **Model development for denitrification**

The first model applied by Peyrard et al. (2011) has estimated the denitrification rate in the river bed based on the availability of particulate organic carbon (POC), dissolved organic carbon (DOC) and  $\text{NO}_3^-$  as well as the aerobic conditions with the oxygen ( $\text{O}_2$ ) availability and the nitrification rate with ammonia ( $\text{NH}_4^+$ ) transformation. Sun et al. (2018) has simplified

the model by removing the term depending on  $\text{NH}_4^+$  and used the surface water-groundwater exchanges to estimate the anaerobic conditions that are necessary for the denitrification to occur. Guilhen et al. (*under review*) have considered the water content in soils with remote sensing data to delineate the period when the soil presents anaerobic conditions favoring denitrification. In this way, the denitrification rate is estimated by using Surface Water Fraction (SWAF) data allowing a high spatial resolution (~ 25 km) and a high temporal variability (3 days). By comparing the brightness temperature of forest and water, a percent of water cover in a pixel is deduced and is used to estimate the anaerobic conditions in the model of Peyrard et al. (2011). Nevertheless, the SWAF data estimate the surface water content in a cell with a coarse resolution of 25 km x 25 km. Plus, the SWAF method has only been used on the Amazon River so far (Parrens et al., 2017; 2018; 2019). In order to further estimate denitrification in contrasted watersheds on various zones at global scale, it is needed to find an easier method with other products allowing to study the elimination of nitrate in alluvial wetlands in various watersheds.

Sun et al (2018) have also shown the capability of the model of Peyrard et al (2011) to represent the denitrification rates in the main riparian zones of the Garonne River. But, we have found difficulties to generalize the model of Sun et al (2018) at the watershed scale and is possibly difficult to adapt to other watersheds as it has been calibrated for the Garonne riparian zones case (Sun et al., 2018).

In this way, we have applied a new version of the model allowing an estimation of the denitrification rate based on easy-to-obtain variables as followed:

$$R_{NO_3,i} = -0.8 \left( \rho \cdot \frac{1 - \varphi}{\varphi} \cdot k_{POC} [POC_i] \cdot \frac{10^6}{M_c} + k_{DOC} [DOC_i] \right) \cdot \frac{[NO_{3,i}]}{K_{NO_3} + [NO_{3,i}]} \cdot \frac{Q_i}{Q_{bnk}} \cdot e^{\frac{-(T_i - T_{opt})^2}{100}}$$

where  $R_{NO_3,i}$  represent the denitrification rate in  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  on day  $i$ ,  $\rho$  is the dry sediment density in  $\text{kg.dm}^{-3}$ ,  $\varphi$  corresponds to the sediment porosity,  $k_{POC}$  and  $k_{DOC}$  are the mineralization rate constants of POC and DOC ( $\text{day}^{-1}$ ),  $[POC_i]$  and  $[DOC_i]$  represent the content of POC in alluvial soils and the concentration of DOC in the river on day  $i$  ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ),

$M_c$  is the carbon molar mass ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $[NO_{3,i}]$  is the nitrate concentration in the aquifer on day  $i$  ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ),  $K_{NO_3}$  represents the half-saturation constant for nitrate limitation ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ),  $Q_i$  and  $Q_{bnk}$  are the discharge on day  $i$  and the discharge at bank full depth,  $T_i$  and  $T_{opt}$  are the temperature in the subbasin on day  $i$  and the optimal temperature for the denitrification which have been fixed to  $27^\circ\text{C}$ . 0.8 in the model represent the stoichiometric ratio between the consumption of nitrate and organic carbon in the denitrification.

In this study, our approach is based on a model for the DOC concentrations in rivers and on the outputs of the SWAT model. The daily DOC concentrations have been correlated to the daily discharge with the relation shown in Fabre et al. (2019) on the study case of the Yenisei River. The DOC concentrations have been estimated at a daily time step by using observed data in different parts of the watershed. For the concentrations of POC in soils, the hypothesis that this value is not highly affected in time has been made and the values of average organic carbon content in soils have been fixed for each watershed based on Batjes (2009).

The two mineralization rate constants have been calculated by Sun et al. (2018) and Guilhen et al (*under review*) based on in-situ observations. These two parameters integrate the effect of the temperature on the microbial activity in the degradation of the organic matter. To export this calibration to other watersheds, we have considered new  $k_{POC}$  and  $k_{DOC}$  independent of the temperature by dividing the temperature term of the model with the average temperature in the Garonne watershed. It has allowed us to make the hypothesis that they could be used for the two other watersheds as the daily variations of the temperature will control the denitrification.

The nitrate concentrations in aquifers have been extracted from the SWAT model at the subbasin scale and at daily time step. The nitrogen cycle have been calibrated with observed nitrate concentrations in the river available in the different sampling stations shown in Figure 68. Based on the fitting between observed and simulated concentrations during low flows

periods, we have assumed that simulated nitrate concentrations in aquifers are representative of real conditions.

Concerning the anaerobic conditions, as it has been demonstrated in Sun (2015), the denitrification rate is linked to the aquifer level in riparian zones. The latter is linked to the water level in the channel (Helton et al., 2014; Sun et al., 2018). Then, we have considered a ratio limited to 1 between the daily discharge in the stream and the discharge at bank full depth which could express the gap between the current discharge and the discharge needed to produce a flooding. This ratio could be linked to the filling of the aquifers and should favor denitrification when it is close to 1. It is known that SWAT represent adequately discharge at different time steps and at small or large scales (Ferrant et al., 2011; Lu et al., 2019) but due to the different resolutions of the elevation models used, SWAT encounters difficulties to estimate discharge at bank full depth with accuracy. Based on expertise on the discharge needed to produce a flood in some parts of the three watersheds, we have adjusted the value of the discharge at bank full depth to allow better variations of the  $Q_i/Q_{\text{bnk}}$  ratio in time and space. To enhance the differences of the denitrification functioning between contrasted watersheds, this parameter has been linked to the temperature because denitrifying bacteria are more efficient at an optimal temperature around 25-30°C (Saad and Conrad, 1993; Canion et al., 2014; Brin et al., 2017).

## **Results**

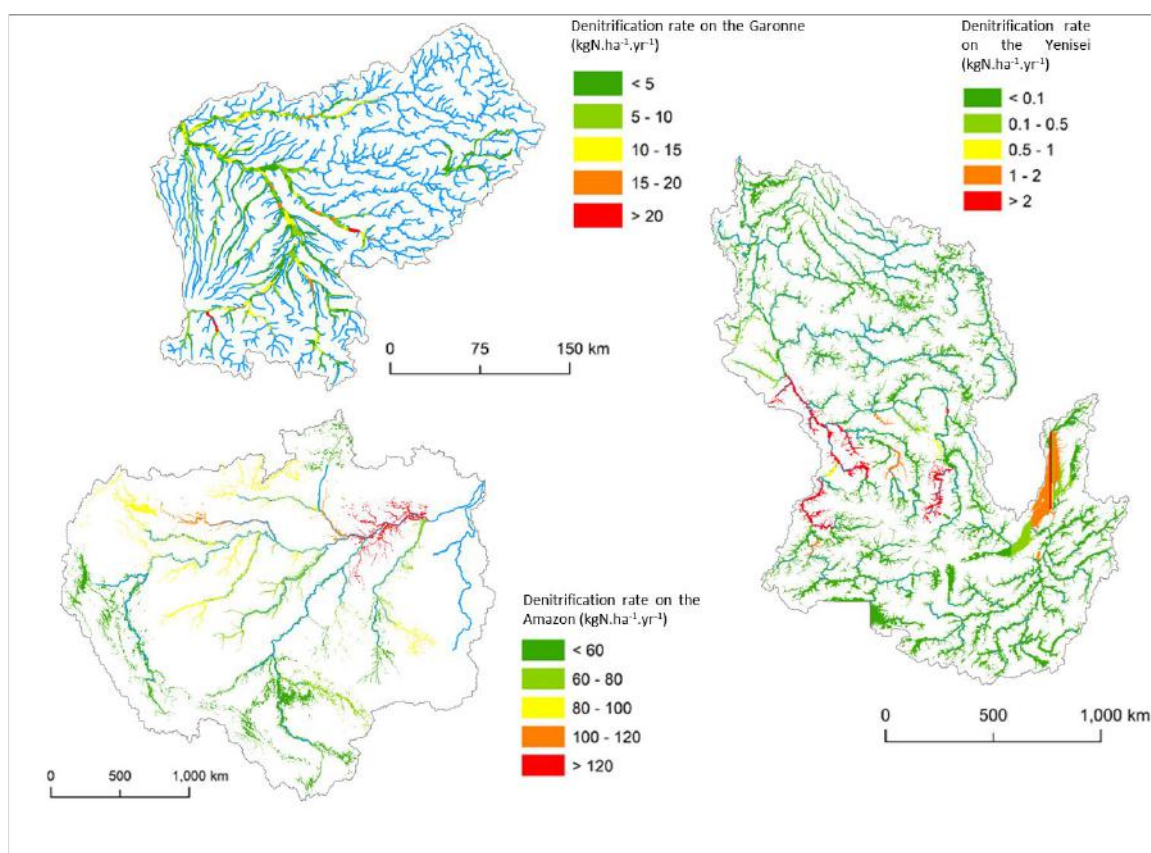
### ***Average denitrification rates in contrasted watersheds***

Based on the model presented before and on the parameters detailed in Table 12 and on the previous works on DOC exports, we have been able to calculate denitrification rates in the three different watersheds. The average annual rates of denitrification have been found at  $73.0 \pm 6.2 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  for the Amazon River,  $4.5 \pm 1.4 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  for the Garonne River and  $0.7 \pm 0.2 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  for the Yenisei River.

**Table 12 : Calibrated values for the different parameters used in the denitrification rates calculations.**

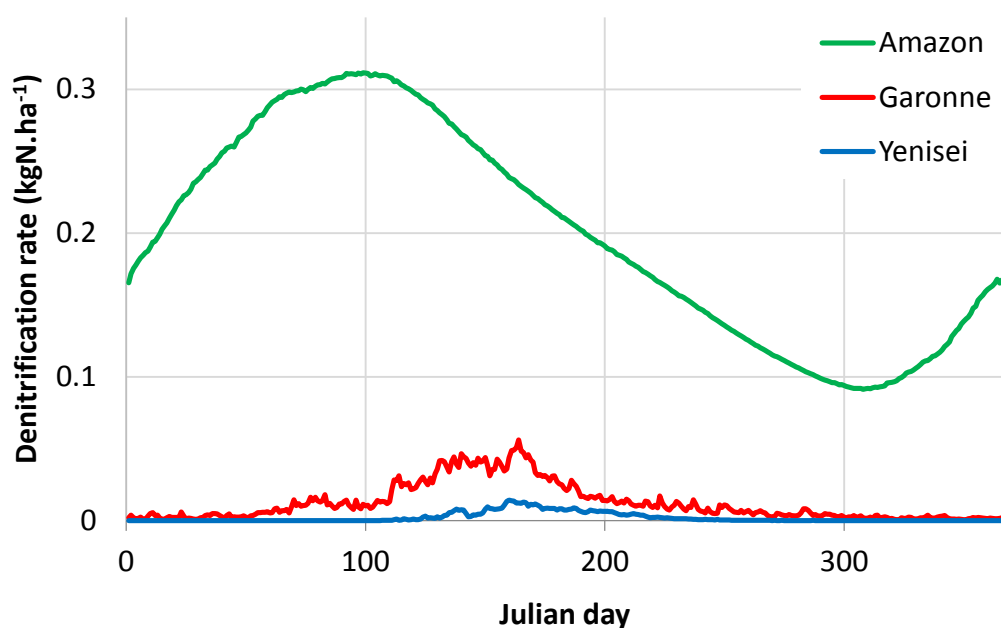
Basin	Amazon	Garonne	Yenisei
$\rho$ (kg.dm <sup>-3</sup> )	0.25	0.15	0.1
$\varphi$	1.03	1.3	1.03
$k_{DOC}$ (day <sup>-1</sup> )	0.0075	0.0145	0.0075
$k_{POC}$ (day <sup>-1</sup> )	0.0011		
[POC] (μmol.L <sup>-1</sup> )	1	1.5	33
$K_{NO_3}$ (μmol.L <sup>-1</sup> )	30		
$T_{opt}$ (°C)	27		

The annual average denitrification fluxes found in this study are shown in Figure 69. It highlights the hot spots of denitrification on each of the three watersheds. We can see that the hot spots on the Amazon River are located on the Northern part of the watershed while the denitrification on the Garonne River is usually higher on the main stream in the main active riparian zones between the stations G3 and G4 but also in the upstream parts near G5. For the Yenisei River, the hotspots are located in the unfrozen parts of the basin and in the Lake Baikal.



**Figure 69: Representation of the yearly average denitrification rates in alluvial wetlands of the three selected watersheds on the 2000-2010 period.**

### **Temporal variability of the denitrification**



**Figure 70 :** Average daily variations of the denitrification rates in the three selected watersheds on the period 2000-2010.

The daily denitrification rates are presented in Figure 69 for all of the three watersheds. For the Amazon River, the denitrification rate is following the discharge dynamic with a peak of denitrification around 0.31 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> in April. The lowest average denitrification rate on this watershed is around 0.09 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> and is occurring in October.

Concerning the Garonne River, the denitrification rates reaches 0.06 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> in May and is really low during the cold season. In the same way, the Yenisei River presents higher rates of denitrification during the unfreezing period around May which corresponds to the peak of discharge but these rates are still really low compared to the other basins.

### **Discussion**

#### **Methodologies used**

The results provided in this paper have demonstrated the capacity of a simple model to represent denitrification rates in watersheds at daily time step. This is the first study trying to simulate, understand and compare denitrification rates in 3 contrasted watersheds in a dynamic model at daily time scale. The model used in this chapter has been modified

compared to previous studies. The integration of a term dependent on the temperature has allowed to compare the denitrification rates between watersheds as the optimal temperature of the denitrification is around 27°C which should be taken into account especially for the Yenisei River where the solutes are present but the microbial activity is lowered by the cold climate.

Another improve to the model has been the integration of the model of Fabre et al. (2019) to represent the daily variations of DOC concentrations in the river. As its role is predominant in the denitrification process, modeling with accuracy its concentration in the river is an important improve to refine denitrification estimates at the watershed scale.

The other part of the model concerned by the organic carbon integrates the role of the POC from the soil. This POC has been set in the model depending on the average organic carbon content in the soils of the different three watersheds. This carbon is not integrating the POC coming from the river especially during flooding events. Indeed, the role of the riverine POC in the renewal of the soil organic carbon could favor denitrification in riparian wetlands and has not been studied yet.

The delineation system from Rathjens et al (2015) has shown its capability to represent floodplains. This emergent tool could be further compared to remote sensing data from SWAF on the Amazon and on other systems to see if easy-to-obtain data such as the DEM are sufficient to estimate the limits of the floodplains in watersheds. It has highlighted the influence of riparian zones in upstream parts which could have an influence on the denitrification budget.

Concerning the ratio between daily discharge and discharge at bank full depth, even if correction parameters have been applied in some known parts of the three watersheds, some other parts could still present an underestimation or an overestimation of the discharge at bank full depth which have an impact on the variations of the denitrification in surrounding areas.



Lastly, the mineralization rate constants for DOC and POC have been based on scarce measures on the field which could be not representative of what could be observed at the watershed scale. Indeed,  $k_{POC}$  and  $k_{DOC}$  are variable based on multiple factors such as soils characteristics or temperature. An improve in the calculations of denitrification rates could be to measure these coefficients in different areas and refine their values and their spatial variability. The temperature effect on denitrification taken into account in this study is using an optimal temperature of 27°C but other studies are mentioning an optimal temperature around 45°C (Benoit et al., 2014; Billen et al., 2018). More researches are needed to better understand and take into account this effect in the proposed method.

### ***Calibration of the inputs for denitrification***

It has been shown in this paper that the input of N that are necessary for denitrification in riparian zones have been calibrated successfully in different zones of the selected watersheds. Nevertheless, these calibrations could be improved as the nitrate concentrations in the Amazon River are well simulated in some stations but simulations are not fitting the observations on others.

In the same way, the DOC concentrations have been estimated based on the discharge. In some of the sampling stations, the variations of discharge or of DOC concentrations are too low which lead to stable simulated DOC concentrations. The model has depicted some limits in different parts of the three watersheds even if the returned results are always in the range of observations. Indeed, it appears that in some watersheds, the fluctuations of the DOC concentrations are not explained by the discharge variations.

On the contrary, the variations of observed DOC concentrations are so intense that the data quality could be discussed. Measuring nitrate and DOC concentrations in streams is really hard and it becomes harder when the watershed studied presents the highest discharge and the biggest channel width on Earth. Then, an improve in the quality of data could be required to refine the parameters of the DOC model and to improve the modeling efforts for the nitrate

concentrations or to confirm that the DOC model of Fabre et al. (2019) is not adapted in some cases.

### ***Validity of the resulting denitrification rates***

In order to validate our model, we have compared our outputs with the results found in other studies on the same watersheds. In this way, it has been found in Sánchez-Pérez et al. (2003) and Sun et al. (2018) that an important ecological corridor including efficient alluvial wetlands on the Garonne River provides a denitrification rate of 21-25 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup>. On the same part of the watershed, we have found a nitrate removal of 31.1 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup>. Our rates are in the same order of magnitude of the previous works of Sánchez-Pérez et al. (2003) and Sun et al. (2018) which could validate the method used in this paper.

Concerning the Amazon River, we have compared our results with the estimation of Guilhen et al. (*under review*). They have focused on the three main riparian zones of the Amazon: one on the main stream near the sampling station, one on the Branco and Negro Rivers and one on the upstream parts of the Madeira River. They have found respectively denitrification rates of 142.5 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> on the main stream, 38.8 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> on the Negro-Branco floodplain and 60.4 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> on the Madeira riparian zones. In our study, we have found denitrification rates of 165.7 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> at Obidos on the main stream floodplain, 144.3 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> on the Negro-Branco system and 67.6 kgN.ha<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup> on the Madeira upstream part. Only the Negro-Branco floodplain shows really different results in the two studies. This offset could be due to different factors. In Guilhen et al. (*under review*), the DOC concentrations have been calculated at a monthly time step with high variations while our daily DOC concentrations is too stable but is still closer to the real concentrations. Also, the methods of calculation are different. Their denitrification rates are based on the presence of water in the soil surface with a binary approach. If water is available, denitrification occurs as the soil is saturated. In our study, the integration of the ratio between discharge and discharge at bank full depth could help improve the denitrification dynamic. Nevertheless, this improve is not evident in tropical systems such as the Amazon River because the

denitrification is explained by flooding events but our approach could be necessary for basins that present really low frequency of flooding events such as the Garonne River.

The temporal study has highlighted preferential periods of denitrification. For the three watersheds, the periods of high water flows show a higher denitrification rate as implied by the model. This approach is correct according to the microbial activity during these periods especially on the Yenisei River where the peak of discharge is linked to an unfreezing of the permafrost during a couple of months.

At a static interannual scale, Tian et al. (2018) have estimated the emissions of  $N_2O$  from lands to the atmosphere at global scale. They have found  $N_2O$  emissions of around 0.14, 0.13 and 0.005  $gN-N_2O.m^{-2}.yr^{-1}$  for the Amazon River, the Garonne River and the Yenisei River respectively. In this study, by pondering the fluxes from alluvial wetlands to the atmosphere by the total area of the basin and by considering the  $\frac{N_2O}{N_2}$  ratio at 0.1 for the Amazon River and the Yenisei River as natural systems and at 0.3 for the Garonne River as a basin under anthropogenic pressure, we have found respectively average  $N_2O$  exports of  $0.23 \pm 0.08$ ,  $0.15 \pm 0.11$  and  $0.0007 \pm 0.002$   $gN-N_2O.m^{-2}.yr^{-1}$ . These values are quite in the same range of the results of Tian et al. (2018). If we focus only on the alluvial wetlands, they could emit from 0.43 to 1.99  $gN-N_2O.m^{-2}.yr^{-1}$  for the Amazon River, from 0 to 4.21  $gN-N_2O.m^{-2}.yr^{-1}$  for the Garonne River and from 0 to 0.05  $gN-N_2O.m^{-2}.yr^{-1}$  for the Yenisei River.

### ***Efficiency of the different alluvial wetlands***

By including contrasted watersheds, this paper is able to bring to light a comparison of the efficiency of different types of alluvial wetlands. In this way, denitrification rates are usually higher where both nitrate and DOC are not limiting factors for the biogeochemical reaction such as the Amazon River and especially the Negro River which present high concentrations of DOC in all of the periods of its hydrological cycle. On the contrary, the Garonne River presents high exports of nitrate due to the anthropogenic pressures all around the watershed but the DOC concentrations are always low except for some upstream parts of the watershed

which lead to higher denitrification efficiency. Finally, the Yenisei River present really high concentrations of DOC during the unfreezing period but the nitrate concentrations are too low to favor denitrification. In the latter case, the temperature is also a limiting factor to the reaction. In this way, the suggested conceptualization in this study is integrating all of these differences in the denitrification rates (Figure 71). The inputs of N fertilizers on the same period based on the dataset of Lu and Tian (2017) are reaching  $10.6 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  for the Amazon River,  $121.9 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  on the Garonne River and  $1.7 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  on the Yenisei River. Then, we have found that denitrification in alluvial wetlands are 6.9, 0.04 and 0.41 times higher than the average N inputs in the watershed respectively for the Amazon River, the Garonne River and the Yenisei River. The alluvial wetlands on the Amazon are really efficient due to the tropical forest but the rate is also explained by the fact that the nitrogen used in the denitrification is mostly coming from natural sources. Alluvial wetlands of the Garonne River provide low rates of denitrification compared to the inputs as the organic carbon is low in the soils and in the river. Finally, the Yenisei River presents a low rate of denitrification compared to the inputs due to the temperature and the low concentrations of nitrate in soils and rivers.

In the same way, by comparing the average exports of nitrate and organic carbon at the outlets of the three watersheds and the denitrification rates, we have been able to calculate the contribution of the alluvial wetlands to the regulating service of surface waters by denitrification. It has been found that the organic carbon used for the denitrification accounts for 3.7% of the total DOC flux exiting the Amazon River by being exported at the outlet or by being consumed in the denitrification while it reaches 28.7% in the Garonne River but is only evaluated at 1% for the Yenisei River. Concerning nitrate, the nitrate transformed in the denitrification represent 81% of the total nitrate flux exiting the Amazon River by being exported to the Atlantic Ocean or by being consumed in the denitrification and 17% in the Garonne River. For the Yenisei River, only 6% of the total nitrate flux exiting the river is used for denitrification. Concerning the Amazon and the Yenisei River, as the DOC concentrations

are generally higher than nitrate, only a few of the total DOC yield is needed in the denitrification. The Garonne River, which is under high anthropogenic pressures, is characterized by soils poor in organic matter and high exports of nitrate. The resulting concentrations in the river are quite in the same range and a large part of the DOC export is needed to consume the  $\text{NO}_3^-$ . Then, a possible relation could exist between the daily exports of nitrate and DOC at the outlets of the watersheds and the denitrification rates of alluvial wetlands in the watershed.

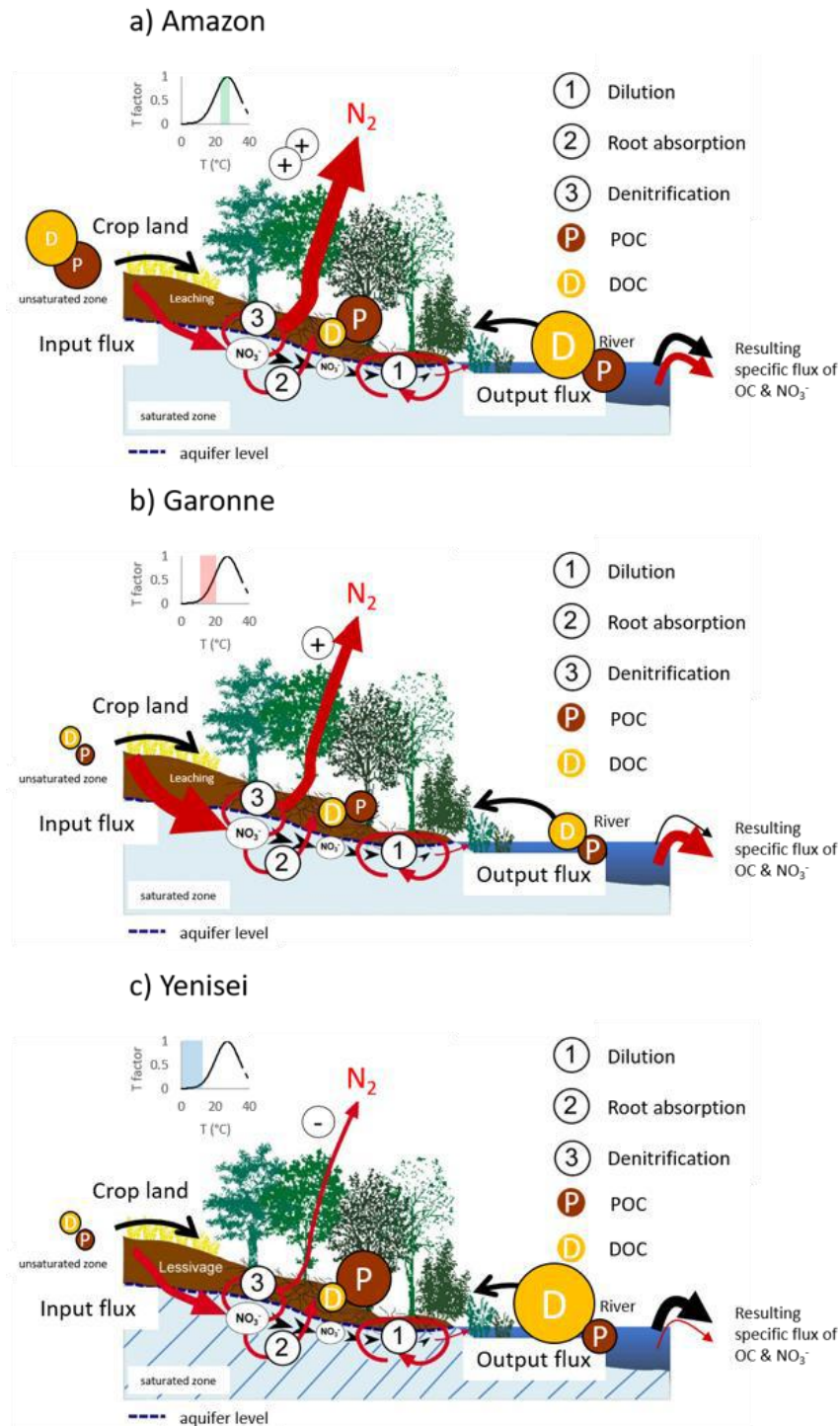
### ***Perspectives of use***

These results could be further used in a context of climate change or in a context of land uses change. As it has been shown previously, the denitrification process is really dependent on the microbial activity and so on the temperature. Disturbing these factors could have a non-negligible impact on the returned denitrification rates at the watershed scale. The change in temperatures could imply more evaporation and could affect the aquifer levels in the riparian areas. These modifications could also have an impact on the denitrification functioning at the watershed scale and then could increase nitrate exports to downstream hydrosystems and lead to higher eutrophication. In the same way, the changes of agricultural practices or the modification of the riparian zones should have an impact on denitrification. As an example, the Yenisei River has presented the lowest denitrification rate due to the absence of nitrate. The changes of the human activities in this basin subjected to climate change could increase nitrate and dissolved organic carbon exports and so denitrification rates during the unfreezing period.

### ***Conclusion***

This paper has demonstrated the possibility of a simple model to represent the denitrification rates in contrasted watersheds. We have shown that tropical watersheds with their average temperature around the optimal temperature for denitrification show the highest rates for the process. On the other hand, we have shown the limiting factors on both cold and anthropized

watersheds. This study has also highlighted the role of alluvial wetlands on water quality and their importance in the stability of the watersheds subjected to future climate and land use changes.



**Figure 71: Conceptualization of the denitrification model for the selected watersheds. In each case of study, the different variables favoring the process are different. Adapted from Sánchez-Pérez et al. (2003).**

## **References**

- Arnold, J.G., Srinivasan, R., Muttiah, R.S., Williams, J.R., 1998. Large area hydrologic modeling and assessment part 1: model development. *Journal of the American Water Resources Association* 34, 73–89. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1998.tb05961.x>
- Baillieux, A., Campisi, D., Jammet, N., Bucher, S., Hunkeler, D., 2014. Regional water quality patterns in an alluvial aquifer: Direct and indirect influences of rivers. *Journal of Contaminant Hydrology* 169, 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.09.002>
- Batjes, N.H., 2009. Harmonized soil profile data for applications at global and continental scales: updates to the WISE database. *Soil Use and Management* 25, 124–127. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00202.x>
- Bernard-Jannin, L., Sun, X., Teissier, S., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., 2017. Spatio-temporal analysis of factors controlling nitrate dynamics and potential denitrification hot spots and hot moments in groundwater of an alluvial floodplain. *Ecological Engineering* 103, 372–384. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.12.031>
- Billen, G., Garnier, J., Lassaletta, L., 2013. The nitrogen cascade from agricultural soils to the sea: modelling nitrogen transfers at regional watershed and global scales. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 368, 20130123–20130123. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0123>
- Boano, F., Demaria, A., Revelli, R., Ridolfi, L., 2010. Biogeochemical zonation due to intrameander hyporheic flow: Intrameander biogeochemical zonation. *Water Resources Research* 46. <https://doi.org/10.1029/2008WR007583>
- Boyer, E.W., Alexander, R.B., Parton, W.J., Li, C., Butterbach-Bahl, K., Donner, S.D., Skaggs, R.W., Grosso, S.J.D., 2006. Modeling denitrification in terrestrial and aquatic ecosystems at regional scales. *Ecological Applications* 16, 2123–2142. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(2006\)016\[2123:MDITAA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(2006)016[2123:MDITAA]2.0.CO;2)

- Brin, L.D., Giblin, A.E., Rich, J.J., 2017. Similar temperature responses suggest future climate warming will not alter partitioning between denitrification and anammox in temperate marine sediments. *Global Change Biology* 23, 331–340. <https://doi.org/10.1111/gcb.13370>
- Cakir, R., Sauvage, S., Gerino, M., Sanchez-Pérez, J.M., 2019. Assessment of nitrate regulation services in an integrated nitrogen management system of a large river. under review. *The Science of The Total Environment*.
- Canion, A., Overholt, W.A., Kostka, J.E., Huettel, M., Lavik, G., Kuypers, M.M.M., 2014. Temperature response of denitrification and anaerobic ammonium oxidation rates and microbial community structure in Arctic fjord sediments: Temperature and N cycling in Arctic sediments. *Environmental Microbiology* 16, 3331–3344. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12593>
- Cox, B., 2003. A review of currently available in-stream water-quality models and their applicability for simulating dissolved oxygen in lowland rivers. *The Science of The Total Environment* 314–316, 335–377. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00063-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00063-9)
- Craig, L., Bahr, J.M., Roden, E.E., 2010. Localized zones of denitrification in a floodplain aquifer in southern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal* 18, 1867–1879. <https://doi.org/10.1007/s10040-010-0665-2>
- de Ferranti, J., Hormann, C., 2012. Digital Elevation Model.
- Douglas-Mankin, K.R., Srinivasan, R., Arnold, J.G., 2010. Soil and Water Assessment Tool (SWAT) Model: Current Developments and Applications. *Transactions of the ASABE* 53, 1423–1431. <https://doi.org/10.13031/2013.34915>
- European Commission, 2003. Global Land Cover 2000 database.
- Fabre, C., Sauvage, S., Tananaev, N., Noël, G.E., Teisserenc, R., Probst, J.L., Sánchez-Pérez, J.M., 2019. Assessment of sediment and organic carbon exports into the Arctic



- ocean: The case of the Yenisei River basin. *Water Research* 158, 118–135.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.018>
- Faramarzi, M., Abbaspour, K.C., Ashraf Vaghefi, S., Farzaneh, M.R., Zehnder, A.J.B., Srinivasan, R., Yang, H., 2013. Modeling impacts of climate change on freshwater availability in Africa. *Journal of Hydrology* 480, 85–101.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.12.016>
- Ferrant, S., Oehler, F., Durand, P., Ruiz, L., Salmon-Monviola, J., Justes, E., Dugast, P., Probst, A., Probst, J.-L., Sanchez-Perez, J.-M., 2011. Understanding nitrogen transfer dynamics in a small agricultural catchment: Comparison of a distributed (TNT2) and a semi distributed (SWAT) modeling approaches. *Journal of Hydrology* 406, 1–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.05.026>
- Flügel, W.-A., 1995. Delineating hydrological response units by geographical information system analyses for regional hydrological modelling using PRMS/MMS in the drainage basin of the River Bröl, Germany. *Hydrological Processes* 9, 423–436.  
<https://doi.org/10.1002/hyp.3360090313>
- Gift, D.M., Groffman, P.M., Kaushal, S.S., Mayer, P.M., 2010. Denitrification Potential, Root Biomass, and Organic Matter in Degraded and Restored Urban Riparian Zones. *Restoration Ecology* 18, 113–120. <https://doi.org/10.1111/j.1526-100X.2008.00438.x>
- Groffman, P.M., 2012. Terrestrial denitrification: challenges and opportunities. *Ecological Processes* 1. <https://doi.org/10.1186/2192-1709-1-11>
- Groffman, P.M., Altabet, M.A., Böhlke, J.K., Butterbach-Bahl, K., David, M.B., Firestone, M.K., Giblin, A.E., Kana, T.M., Nielsen, L.P., Voytek, M.A., 2006. Methods for measuring denitrification: diverse approaches to a difficult problem. *Ecological Applications* 16, 2091–2122. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(2006\)016\[2091:MFMDDA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(2006)016[2091:MFMDDA]2.0.CO;2)

- Groffman, P.M., Butterbach-Bahl, K., Fulweiler, R.W., Gold, A.J., Morse, J.L., Stander, E.K., Tague, C., Tonitto, C., Vidon, P., 2009. Challenges to incorporating spatially and temporally explicit phenomena (hotspots and hot moments) in denitrification models. *Biogeochemistry* 93, 49–77. <https://doi.org/10.1007/s10533-008-9277-5>
- Guilhen, J., Al-Bitar, A., Sauvage, S., Parrens, M., Martinez, J.M., Abril, G., Moreira-Turcq, P., Sánchez-Pérez, J.M., *under review*. Assessing the role of Amazonian alluvial wetlands in greenhouse gases emission patterns from denitrification processes using L-band remote sensing earth observations and modelling. *Wat. Res.*
- Hattermann, F.F., Krysanova, V., Habeck, A., Bronstert, A., 2006. Integrating wetlands and riparian zones in river basin modelling. *Ecological Modelling* 199, 379–392. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2005.06.012>
- Helton, A.M., Poole, G.C., Payn, R.A., Izurieta, C., Stanford, J.A., 2014. Relative influences of the river channel, floodplain surface, and alluvial aquifer on simulated hydrologic residence time in a montane river floodplain. *Geomorphology* 205, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2012.01.004>
- Holmes, R.M., McClelland, J.W., Tank, S.E., Spencer, R.G.M., Shiklomanov, A.I., 2017. Arctic Great Rivers Observatory. Water Quality Dataset.
- Hope, D., Billett, M.F., Cresser, M.S., 1994. A review of the export of carbon in river water: Fluxes and processes. *Environmental Pollution* 84, 301–324. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90142-2](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90142-2)
- Jung, G., Wagner, S., Kunstmann, H., 2012. Joint climate–hydrology modeling: an impact study for the data-sparse environment of the Volta Basin in West Africa. *Hydrology Research* 43, 231–248. <https://doi.org/10.2166/nh.2012.044>

- Krysanova, V., White, M., 2015. Advances in water resources assessment with SWAT—an overview. *Hydrological Sciences Journal* 1–13. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1029482>
- Lu, C., Tian, H., 2017. Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. *Earth System Science Data* 9, 181–192. <https://doi.org/10.5194/essd-9-181-2017>
- Lu, J.Z., Zhang, L., Cui, X.L., Zhang, P., Chen, X.L., Sauvage, S., Sanchez-Perez, J.M., 2019. Assessing the climate forecast system reanalysis weather data driven hydrological model for the Yangtze river basin in China. *Applied Ecology and Environmental Research* 17, 3615–3632. [https://doi.org/10.15666/aeer/1702\\_36153632](https://doi.org/10.15666/aeer/1702_36153632)
- Mayorga, E., Seitzinger, S.P., Harrison, J.A., Dumont, E., Beusen, A.H.W., Bouwman, A.F., Fekete, B.M., Kroeze, C., Van Drecht, G., 2010. Global Nutrient Export from WaterSheds 2 (NEWS 2): Model development and implementation. *Environmental Modelling & Software* 25, 837–853. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2010.01.007>
- McClain, M.E., Boyer, E.W., Dent, C.L., Gergel, S.E., Grimm, N.B., Groffman, P.M., Hart, S.C., Harvey, J.W., Johnston, C.A., Mayorga, E., McDowell, W.H., Pinay, G., 2003. Biogeochemical Hot Spots and Hot Moments at the Interface of Terrestrial and Aquatic Ecosystems. *Ecosystems* 6, 301–312. <https://doi.org/10.1007/s10021-003-0161-9>
- Meybeck, M., 1993. C, N, P and S in Rivers: From Sources to Global Inputs, in: Wollast, R., Mackenzie, F.T., Chou, L. (Eds.), *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 163–193.
- Moriasi, D.N., Arnold, J.G., Liew, M.W.V., Bingner, R.L., Harmel, R.D., Veith, T.L., 2007. Model Evaluation Guidelines for Systematic Quantification of Accuracy in Watershed Simulations. *Transactions of the ASABE* 50, 885–900. <https://doi.org/10.13031/2013.23153>

- Moriasi, D.N., Wilson, B.N., Douglas-Mankin, K.R., Arnold, J.G., Gowda, P.H., 2012. Hydrologic and Water Quality Models: Use, Calibration, and Validation. Transactions of the ASABE 55, 1241–1247. <https://doi.org/10.13031/2013.42265>
- Nash, J.E., Sutcliffe, J.V., 1970. River flow forecasting through conceptual models part I — A discussion of principles. Journal of Hydrology 10, 282–290. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6)
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Williams, J.R., 2011. Soil and water assessment tool theoretical documentation version 2009. Texas Water Resources Institute.
- Observation Service SO HYBAM, n.d. Observation Service for the geodynamical, hydrological and biogeochemical control of erosion/alteration and material transport in the Amazon, Orinoco and Congo basins.
- Parrens, M., Al Bitar, A., Frappart, F., Papa, F., Calmant, S., Crétaux, J.-F., Wigneron, J.-P., Kerr, Y., 2017. Mapping Dynamic Water Fraction under the Tropical Rain Forests of the Amazonian Basin from SMOS Brightness Temperatures. Water 9, 350. <https://doi.org/10.3390/w9050350>
- Parrens, M., Bitar, A.A., Frappart, F., Paiva, R., Wongchuig, S., Papa, F., Yamasaki, D., Kerr, Y., 2019. High resolution mapping of inundation area in the Amazon basin from a combination of L-band passive microwave, optical and radar datasets. International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation 81, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.jag.2019.04.011>
- Parrens, M., Kerr, Y., Al Bitar, A., 2018. SWAF-HR: A High Spatial and Temporal Resolution Water Surface Extent Product Over the Amazon Basin, in: IGARSS 2018 - 2018 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium. Presented at the IGARSS 2018 - 2018 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium, IEEE, Valencia, pp. 8389–8392. <https://doi.org/10.1109/IGARSS.2018.8519079>

- Peter, S., Koetzsch, S., Traber, J., Bernasconi, S.M., Wehrli, B., Durisch-Kaiser, E., 2012. Intensified organic carbon dynamics in the ground water of a restored riparian zone: Organic carbon in riparian aquifers. *Freshwater Biology* 57, 1603–1616. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2012.02821.x>
- Peyrard, D., Delmotte, S., Sauvage, S., Namour, P., Gerino, M., Vervier, P., Sanchez-Perez, J.M., 2011. Longitudinal transformation of nitrogen and carbon in the hyporheic zone of an N-rich stream: A combined modelling and field study. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 599–611. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.05.003>
- Pfeiffer, S.M., Bahr, J.M., Beilfuss, R.D., 2006. Identification of groundwater flowpaths and denitrification zones in a dynamic floodplain aquifer. *Journal of Hydrology* 325, 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.10.019>
- Pinay, G., Ruffinoni, C., Wondzell, S., Gazelle, F., 1998. Change in Groundwater Nitrate Concentration in a Large River Floodplain: Denitrification, Uptake, or Mixing? *Journal of the North American Benthological Society* 17, 179–189. <https://doi.org/10.2307/1467961>
- Ranalli, A.J., Macalady, D.L., 2010. The importance of the riparian zone and in-stream processes in nitrate attenuation in undisturbed and agricultural watersheds – A review of the scientific literature. *Journal of Hydrology* 389, 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.05.045>
- Rathjens, H., Oppelt, N., Bosch, D.D., Arnold, J.G., Volk, M., 2015. Development of a grid-based version of the SWAT landscape model: Development of a grid-based version of the SWAT landscape model. *Hydrological Processes* 29, 900–914. <https://doi.org/10.1002/hyp.10197>
- Raymond, P.A., Bauer, J.E., 2001. Use of  $^{14}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling: a review and synthesis. *Organic Geochemistry* 32, 469–485. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00190-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00190-X)

- Rivett, M.O., Buss, S.R., Morgan, P., Smith, J.W.N., Bemment, C.D., 2008. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research* 42, 4215–4232. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.020>
- Ruelland, D., Billen, G., Brunstein, D., Garnier, J., 2007. SENEQUE: A multi-scaling GIS interface to the Riverstrahler model of the biogeochemical functioning of river systems. *Science of The Total Environment* 375, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.014>
- Saad, O.A.L.O., Conrad, R., 1993. Temperature dependence of nitrification, denitrification, and turnover of nitric oxide in different soils. *Biology and Fertility of Soils* 15, 21–27. <https://doi.org/10.1007/BF00336283>
- Sánchez-Pérez, J.M., Vervier, P., Garabétian, F., Sauvage, S., Loubet, M., Rols, J.L., Bariac, T., Weng, P., 2003. Nitrogen dynamics in the shallow groundwater of a riparian wetland zone of the Garonne, SW France: nitrate inputs, bacterial densities, organic matter supply and denitrification measurements. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions* 7, 97–107.
- Schuol, J., Abbaspour, K.C., Yang, H., Srinivasan, R., Zehnder, A.J.B., 2008. Modeling blue and green water availability in Africa: Modeling blue and green water availability in Africa. *Water Resources Research* 44, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007WR006609>
- Shiklomanov, A.I., Holmes, R.M., McClelland, J.W., Tank, S.E., Spencer, R.G.M., 2018. Arctic Great Rivers Observatory. Discharge Dataset, Version 2018.
- Sun, X., Bernard-Jannin, L., Grusson, Y., Sauvage, S., Arnold, J., Srinivasan, R., Sánchez-Pérez, J., 2018. Using SWAT-LUD Model to Estimate the Influence of Water Exchange and Shallow Aquifer Denitrification on Water and Nitrate Flux. *Water* 10, 528. <https://doi.org/10.3390/w10040528>

- Tian, H., Yang, J., Xu, R., Lu, C., Canadell, J.G., Davidson, E.A., Jackson, R.B., Arneeth, A., Chang, J., Ciais, P., Gerber, S., Ito, A., Joos, F., Lienert, S., Messina, P., Olin, S., Pan, S., Peng, C., Saikawa, E., Thompson, R.L., Vuichard, N., Winiwarter, W., Zaehle, S., Zhang, B., 2019. Global soil nitrous oxide emissions since the preindustrial era estimated by an ensemble of terrestrial biosphere models: Magnitude, attribution, and uncertainty. *Global Change Biology* 25, 640–659. <https://doi.org/10.1111/gcb.14514>
- Wang, X., Kannan, N., Santhi, C., Potter, S.R., Williams, J.R., Arnold, J.G., 2011. Integrating APEX Output for Cultivated Cropland with SWAT Simulation for Regional Modeling. *Transactions of the ASABE* 54, 1281–1298. <https://doi.org/10.13031/2013.39031>
- Yamazaki, D., Kanae, S., Kim, H., Oki, T., 2011. A physically based description of floodplain inundation dynamics in a global river routing model: Floodplain inundation dynamics. *Water Resources Research* 47. <https://doi.org/10.1029/2010WR009726>
- Zaman, M., Nguyen, M.L., Simek, M., Nawaz, S., Khan, M.J., Babar, M.N., Zaman, S., 2012. Emissions of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) and di-nitrogen (N<sub>2</sub>) from the agricultural landscapes, sources, sinks, and factors affecting N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> ratios, in: *Greenhouse Gases-Emission, Measurement and Management*. IntechOpen.
- Zarnetske, J.P., Haggerty, R., Wondzell, S.M., Baker, M.A., 2011. Labile dissolved organic carbon supply limits hyporheic denitrification. *Journal of Geophysical Research* 116. <https://doi.org/10.1029/2011JG001730>
- Zarnetske, J.P., Haggerty, R., Wondzell, S.M., Bokil, V.A., González-Pinzón, R., 2012. Coupled transport and reaction kinetics control the nitrate source-sink function of hyporheic zones: Hyporheic N source-sink controls. *Water Resources Research* 48. <https://doi.org/10.1029/2012WR011894>





## Discussion générale

---



### 7.1. Conceptualisation du processus de dénitrification

Cette thèse s'est vue innovante dans son approche des systèmes complexes. Par l'appui d'outils de modélisation et de télédétection, ces travaux ont été capables de proposer ou d'améliorer les approches de la dénitrification dans les zones humides alluviales en intégrant notamment le rôle de la température et du carbone organique sur le processus (Figure 72). L'utilisation de ces méthodes pour représenter la dénitrification se veut innovante au vu du peu de travaux qui se sont intéressés à la problématique de la dénitrification à large échelle mais présente cependant certaines limites. De fait, les modèles à large échelle tels que SWAT et donc SWAT-LUD sous-estiment grandement le rôle des différents types de zones humides alluviales qui interviennent dans le cycle de l'azote dans un bassin versant. Il a déjà été démontré que les méandres présentent des taux de dénitrification élevés mais fortement spatialisés (Bernard-Jannin et al., 2017) avec des flux de nitrates entrants dans le méandre largement détruits mais des flux sortants plus élevés dus par exemple aux apports par les zones agricoles situées dans le lit majeur. De plus, la spatialisation des connexions des nappes avec le cours d'eau à l'échelle du bassin versant influence la dynamique de la dénitrification (Sauvage et al., 2018). Ainsi, des conceptualisations du rôle que peut jouer l'hydromorphologie des cours d'eau sur leur capacité de dénitrification ont déjà été proposées (Sauvage et al., 2018 ; Cakir et al., *under review*) et devraient s'intégrer dans les futurs modèles d'étude des bassins versants.

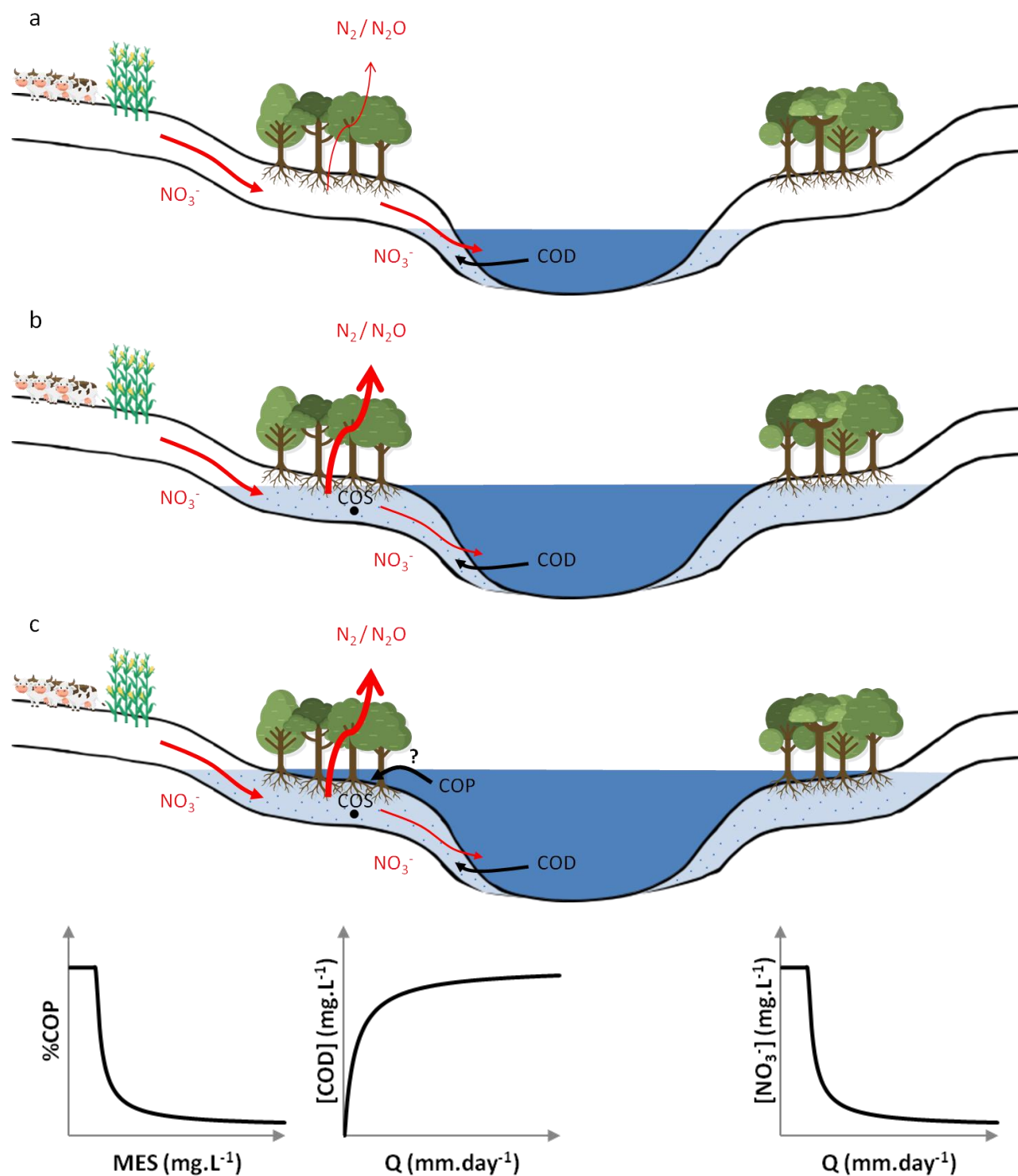
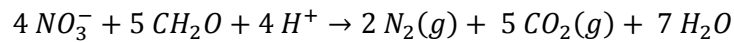


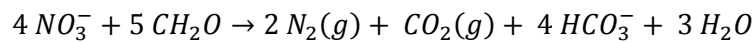
Figure 72 : Représentation des processus intégrés dans ce travail sous différentes conditions. a) faible dénitrification à basses eaux, b) forte dénitrification au débit à plein bord, c) inondation des plaines alluviales pouvant apporter du COP pour renouveler le stock de matière organique dans les sols. La dynamique du carbone organique et des nitrates en fonction du débit ou de la concentration en sédiments est rappelée.

Concernant la relation chimique de la dénitrification, pour rappel, la dénitrification peut s'écrire sous deux formes :



nitrate	matière organique	hydron	diazote	dioxyde de carbone	eau
---------	-------------------	--------	---------	--------------------	-----

ou



nitrate	matière organique	diazote	dioxyde de carbone	bicarbonate	eau
---------	-------------------	---------	--------------------	-------------	-----

La première équation se produit en réalité principalement dans les stations d'épuration. De fait, cette équation n'a lieu que dans des conditions acides et n'est généralement pas observée dans les milieux naturels et semi-naturels. Dans ces conditions, comme rappelé dans Abril and Frankignoulle (2001), la dénitrification suit la seconde relation chimique énoncée et produit du bicarbonate.

Ainsi, le maintien voire l'augmentation de la dénitrification par les zones humides alluviales constitue un frein à l'acidification des océans en produisant une base comme le bicarbonate en proportion équivalente aux réactifs consommés.

Dans la même idée, la réaction naturelle produit cinq fois moins de  $\text{CO}_2$  que la réaction en station d'épuration. Conserver les zones humides alluviales et le service d'épuration associé constitue un avantage certain pour limiter l'impact de la régulation de la qualité de l'eau sur le changement climatique. De fait, en supprimant ces zones humides alluviales, la régulation de la qualité de l'eau ne pourra se maintenir que par voie industrielle, ce qui entrainera une production de  $\text{CO}_2$  bien plus importante.

Cependant, la dénitrification, si elle est incomplète, peut amener à la production de  $\text{N}_2\text{O}$ , autre gaz à effet de serre plus puissant que le  $\text{CO}_2$ . En effet, il a été démontré que les trop

fortes pressions anthropiques inhibent la nitrous oxyde reductase, enzyme responsable de la dernière étape de la dénitrification permettant le passage de  $N_2O$  à  $N_2$  (Saggar et al., 2013). Pour les 2 moles d'azote produites par le processus de dénitrification, la répartition entre  $N_2$  et  $N_2O$  diffère selon les conditions environnementales. Une conceptualisation de cette répartition est présentée en Table 13. Dans les systèmes naturels et semi-naturels, la proportion  $\frac{N_2O}{N_2}$  est très faible alors que les diverses pressions anthropiques telles que l'augmentation des concentrations en nitrates et autres polluants dans les cours d'eau tendraient à faire augmenter ce rapport. Le  $N_2O$  étant un gaz à effet de serre 300 fois plus puissant que le  $CO_2$ , le maintien de ce rapport le plus faible possible est un enjeu primordial dans un contexte de changement climatique. De ce fait, le principal facteur permettant de limiter la contribution des zones humides alluviales au changement climatique est la diminution des pressions anthropiques environnantes. Une réflexion des pratiques agricoles permettrait de conserver ce service de régulation de la qualité de l'eau apporté par les zones humides alluviales sans perturber les émissions de gaz à effet de serre.

**Table 13 : Conceptualisation de la répartition du nombre de moles créées pour les produits de la dénitrification dans les zones humides alluviales**

	Zones naturelles	Zones anthropisées	Zone idéale
$N_2$	1,9	1	2
$N_2O$	0,1	1	0
$\frac{N_2O}{N_2}$	0,05	1	0
$CO_2$	1	1	1

## 7.2. Intérêts de l'étude de la variabilité en carbone organique sur les différents bassins

Les diverses études du carbone organique proposées dans ce travail présentent un atout majeur pour l'étude de la dynamique des cycles biogéochimiques à l'échelle des bassins versants. Le rôle du carbone organique dans la dénitrification est important mais son rôle en tant que source de nutriments pour les écosystèmes aquatiques (Wheeler et al., 1997)

pourrait être pris en compte dans des modèles océaniques notamment avec l'apport du pas de temps journalier apporté par ces travaux. De plus, le carbone organique sert également de transport à de nombreux polluants tels que les micropolluants organiques, les métaux lourds et les résidus médicamenteux qui se lient au COP par adsorption (Barkay et al., 1997 ; Kolka et al., 1999). L'étude du COP sera un avantage certain pour étudier la dynamique de ces polluants.

Ces travaux ont proposé des modèles simples pour prédire les flux de carbone organique exportés vers les océans. Cette approche simplifiée a permis d'exposer une nouvelle estimation des dynamiques du carbone organique à l'échelle mondiale. Cette approche n'est cependant pas aussi compétente qu'un modèle complexe prenant en compte les différents processus intervenant dans le cycle du carbone. De fait, les limites du modèle ont été développées dans le chapitre associé avec notamment une difficulté à prédire les variations de concentrations dans les bassins où les débits varient peu. De plus, les modèles proposés ont été principalement testés aux exutoires des bassins. Il s'avère alors nécessaire de tester leur validité de manière spatiale à l'intérieur des bassins versants. En effet, la variabilité spatiale dans ce travail ne dépend que de la variation des débits alors que nous avons pu démontrer sur quelques sous-bassins que les modèles présentaient une variabilité au sein d'un bassin versant. Cette variabilité a pu être prise en compte sur les bassins versants de l'Amazonie et de la Garonne dans les zones où des mesures étaient disponibles mais pas sur l'énisseï car ce grand bassin versant, se trouvant en Sibérie, est difficile d'accès et ne présente donc des prélèvements qu'à l'exutoire.

### 7.3. Rôle de la variabilité en carbone organique sur les flux de nitrates

Ces travaux ont également apporté une nouvelle prise en compte de la variabilité temporelle du carbone organique dans les cours d'eau et son effet sur la régulation des flux de nitrates à l'échelle de bassins versants contrastés. La dénitrification nécessite du carbone organique

et du nitrate pour son fonctionnement. Ainsi, une étude poussée de la variation des flux de nitrate ainsi que des flux de carbone organique est nécessaire pour comprendre la variabilité de la dénitrification à l'échelle d'un bassin versant. De plus, les variations de débits étant très rapides dans certains bassins passant de périodes de basses eaux en période de hautes eaux, les études au pas de temps journalier proposées dans ces travaux représente un avantage certain dans la compréhension du processus.

Il a été démontré que le carbone organique dissous jouait un rôle plus important que le carbone organique particulaire dans la dénitrification (Zarnetske et al., 2011). Ainsi, dans un but de généralisation de l'étude de la dénitrification à l'échelle globale, la mise en évidence du rapport carbone organique dissous sur carbone organique total pourrait nous renseigner sur l'efficacité de la dénitrification dans les bassins versants. En ce sens, ce rapport est très faible pour la Garonne (environ 10%) avec une forte majorité de carbone organique particulaire. Celui de l'Ienisseï, au contraire, est très élevé (supérieur à 90%) alors que celui de l'Amazone est intermédiaire. Ainsi, au vu des tendances de ce rapport sur nos sites d'étude et face aux flux de dénitrification estimés dans ce travail, nous pourrions proposer un taux d'efficacité de la dénitrification. De fait, l'Amazone présente un taux de dénitrification bien plus élevé que les deux autres bassins qui est du à la présence de nitrate comme de carbone organique en quantité importante dans le cours d'eau et les aquifères. Sur la Garonne, même si le taux de dénitrification est élevé par rapport à celui sur l'Ienisseï, l'efficacité de la dénitrification dans ce bassin pourrait être remise en cause car le carbone organique dissous devient limitant dans la réaction face aux grandes quantités de nitrates apportées au cours d'eau par les zones agricoles et urbaines. A l'inverse, la réaction est limitée par les faibles concentrations en nitrates sur l'Ienisseï alors que le carbone organique dissous y est présent en excès. Ainsi, l'efficacité de la dénitrification est la meilleure sur des bassins comme l'Amazone où le rapport carbone organique dissous sur carbone organique total est intermédiaire.



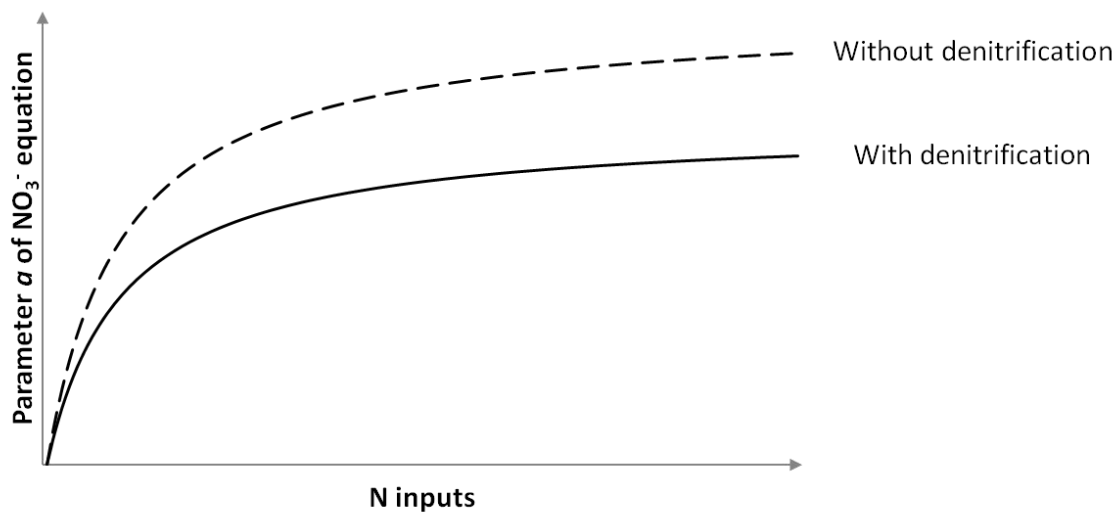
Il serait également intéressant de se poser la question de la signification d'efficacité pour un processus comme la dénitrification. Dans les bassins anthropisés, les nitrates représentent la plus grosse menace pour les écosystèmes et sont donc les réactifs à réguler. Mais sur les d'autres bassins tels que l'Ienisseï, les nitrates sont limitants ou par rapport au carbone organique. Ce dernier sert de nutriment mais présente également des menaces à forte dose pour la stabilité des écosystèmes aquatiques. Ainsi, il serait possible que les systèmes ou la dénitrification régule à la fois les nitrates et le carbone organique apporterait plus de stabilité à la balance mondiale que les autres bassins versants qui le dérèglerait dans un sens ou dans l'autre.

Afin de généraliser les méthodes proposées dans cette thèse, nous avons proposé un modèle simple permettant d'appréhender au mieux les concentrations de nitrate à l'exutoire des bassins versants au pas de temps journalier en intégrant ainsi tous les processus ayant lieu dans le bassin. Ce modèle représente une approche simplifiée pour simuler les nitrates à un pas de temps nécessaire pour étudier un phénomène comme la dénitrification. Cette approche se révèle ne pas être aussi compétente que les modèles mécanistiques prenant en compte les différents processus du cycle de l'azote, notamment pour arriver à simuler les pics de concentrations. Mais elle permet d'observer une bonne dynamique temporelle et de faire ressortir les « hot spots » comme les « hot moments » à l'échelle d'un bassin versant.

#### 7.4. Conceptualisation de l'étude des zones humides alluviales

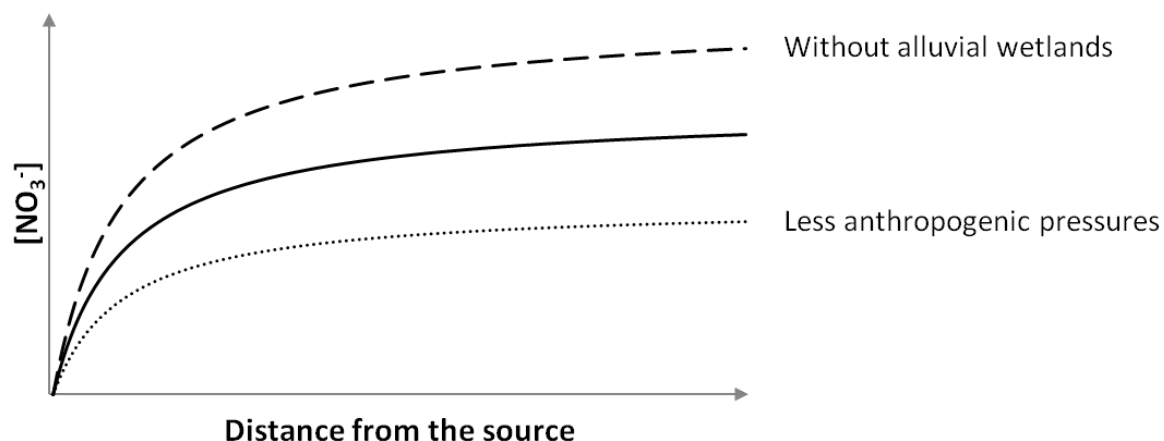
Pour améliorer les résultats sur la dénitrification dans les zones humides alluviales ou pour en simplifier leurs calculs, la conceptualisation du fonctionnement de ces zones humides peut être améliorée. En effet Sauvage et al. (2018) ont démontré les fortes différences de fonctionnement des cycles biogéochimiques qui existent au sein d'un bassin versant. De fait, les tests sur la validité spatiale des modèles proposés dans cette thèse pourraient amener à ne les utiliser que sur certains types de zones où ils simulent des résultats très cohérents alors que les autres zones auront besoin d'un modèle complexe pour être suivies. Le modèle

pour le carbone organique dissous a pu être validée pour certains sous-bassins mais le modèle pour les nitrates à montrer de meilleurs résultats sur des sous-bassins et bassins ne présentant que peu de pressions anthropiques même si l'impact de l'anthropisation est déjà intégré dans un des deux paramètres du modèle simplifié. De plus, ce modèle simule les nitrates à l'exutoire d'un bassin versant et intègre donc l'ensemble des processus ayant lieu dans ce bassin. Le paramètre  $\alpha$  définissant la courbure de la courbe intègre l'influence des fertilisants mais également le rôle de la dénitrification dans les zones humides alluviales. Conceptualiser le poids de cette dénitrification dans le modèle permettrait d'isoler ce processus et de l'étudier de manière simplifiée (Figure 73).



**Figure 73 :** Conceptualisation de l'influence de la dénitrification sur le paramètre  $\alpha$  du modèle simulant les nitrates.

De la même manière, en comprenant la dynamique des nitrates, du carbone organique et de la dénitrification au pas de temps journalier à l'aide de modèles simplifiés, il est alors possible d'imaginer des méthodes pour isoler le rôle des zones humides alluviales ou de l'anthropisation dans le bassin versant par rapport à la distance à la source (Figure 74). En enlevant le service de régulation de la qualité de l'eau par les zones humides alluviales, une augmentation certaine de la concentration en nitrate dans le cours d'eau est à envisager.

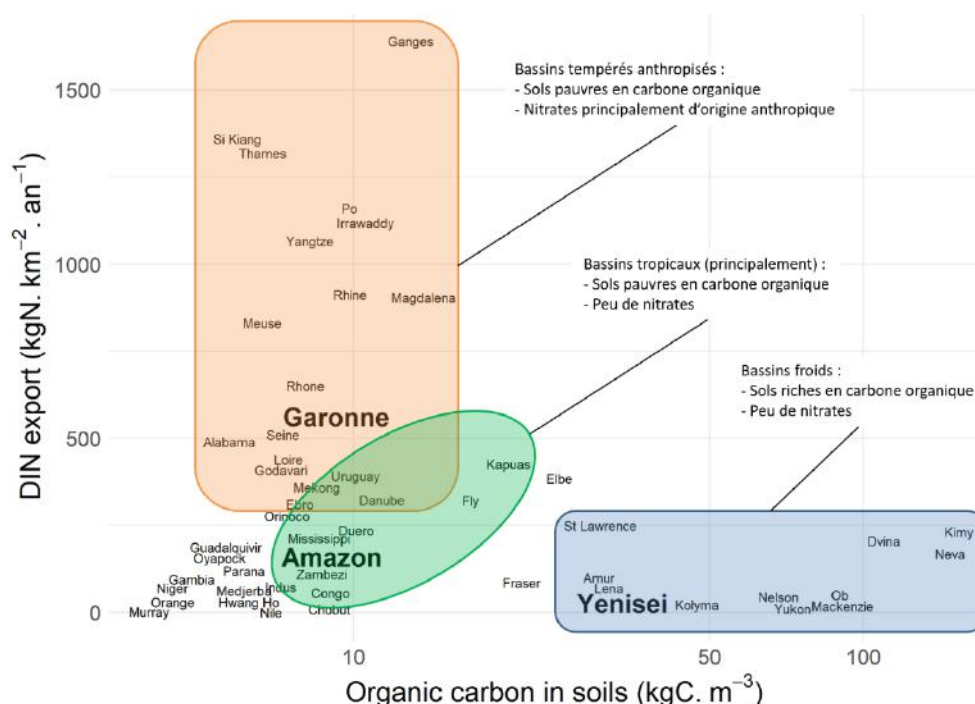


**Figure 74 : Conceptualisation du rôle des zones humides alluviales ainsi que du poids des pressions anthropiques dans la concentration en nitrates.**

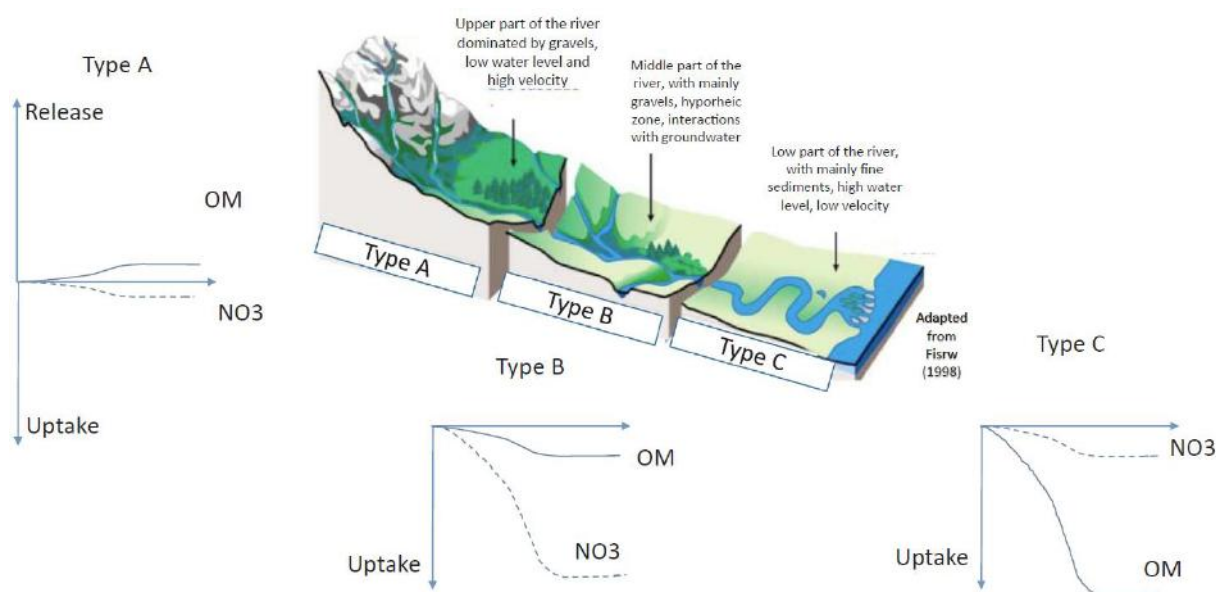
### 7.5. Vers une caractérisation du rôle du carbone organique dans le service de régulation de la qualité de l'eau

Ce travail a pu mettre en évidence le rôle spatio-temporel du carbone organique sur la dynamique de la dénitrification entre les différents bassins versants étudiés. Ces bassins versants ont été sélectionnés selon le ratio entre l'azote inorganique exporté et le carbone organique dans les sols comme rappelé dans la Figure 75. De fait, pour des bassins où le carbone organique n'était pas limitant comme l'Amazone où l'énisseï, les taux de dénitrification sont élevés par rapport à l'apport de nitrates aux cours d'eau. A l'inverse, sur la Garonne, le carbone organique est limitant et la transformation des nitrates n'est pas possible à un taux proche de celui de l'Amazone dû à ce manque. En émettant l'hypothèse d'une augmentation du carbone organique dans les cours d'eau de la Garonne pour se rapprocher des teneurs observées sur l'Amazone, la dénitrification s'élève alors à  $8,2 \text{ kgN} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$  sur le bassin versant français. A l'inverse, en diminuant considérablement les concentrations en COD sur l'Amazone, la dénitrification ne s'élève plus qu'à  $104,7 \text{ kgN} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ . Le taux de dénitrification reste quand même supérieur sur l'Amazone car le facteur faisant la différence entre les taux de dénitrification des deux bassins devient alors la température qui est proche d'être optimale toute l'année sur le bassin Amazonien.

Plus précisément, ce travail apporte de nouvelles approches sur le rôle du carbone organique dans le service de régulation de la qualité de l'eau. A ce jour, ce service est peu connu et n'est quantifié que selon un système de boîte noire dans les cours d'eau avec entrées et sorties de carbone organique. L'importance du carbone organique dans le bon fonctionnement de l'élimination des nitrates à l'échelle d'un bassin versant pourra être considérée selon la zone étudiée. De fait les zones en amont des cours d'eau présente généralement des taux de carbone organique élevés mais l'élimination des nitrates n'est pas efficace sachant que les nitrates n'y sont pas présents alors que dans les zones en aval, les concentrations en carbone organique sont faibles mais leur importance dans l'élimination des nitrates semble être primordiale face aux pressions anthropiques (Figure 76).



**Figure 75 : Rappel de la répartition de plusieurs bassins versants dont les bassins versants étudiés dans le gradient Azote Inorganique Dissous (comprenant les nitrates)/Carbone organique des sols. Données d’Azote Inorganique Dissous tirées de Mayorga et al., 2010 et de données observées et données de carbone organique dans les sols tirés des bases de données de la FAO.**

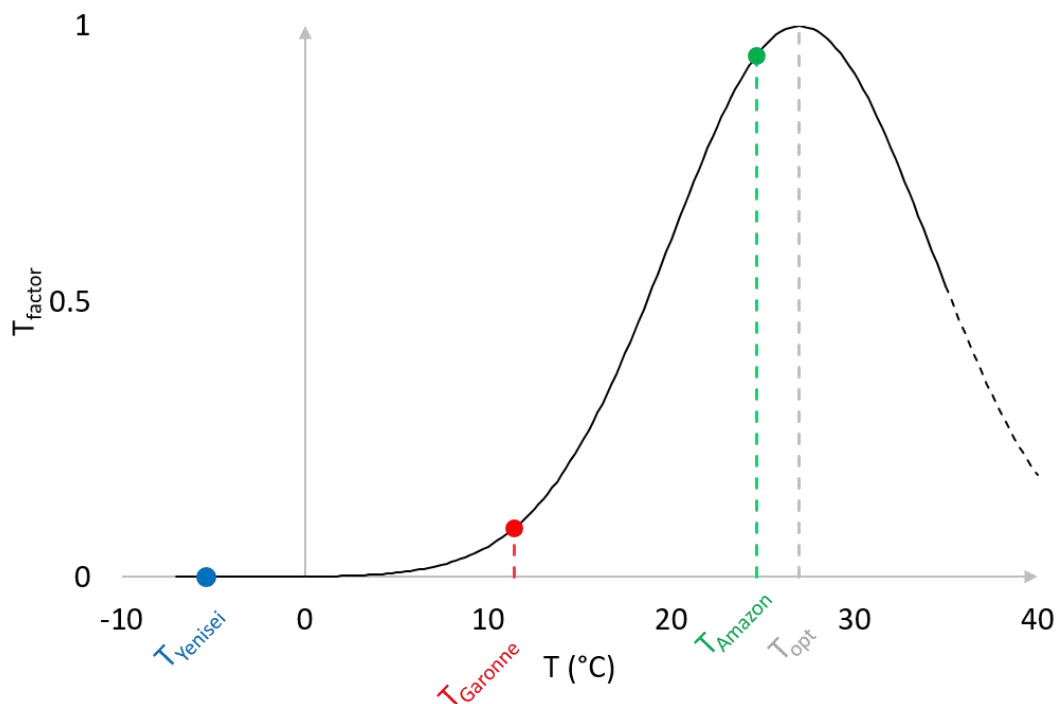


**Figure 76 : Représentation théorique des interactions entre la fonction de régulation des nitrates dans les cours d'eau par la présence de matière organique et la diversité des paysages et de la biogéomorphologie des cours d'eau. Tirée de Sauvage et al. (2018).**

## 7.6. Rôle de la température dans le service de régulation de la qualité de l'eau

Dans un contexte de changement climatique, l'intégration de l'effet de la température dans le modèle définissant le taux de dénitrification proposée dans ce travail permet de mettre en exergue la vulnérabilité du processus face à des modifications importantes des conditions environnementales (Figure 77). L'augmentation de la température pourrait avoir un impact positif sur des zones froides comme l'lenisseï en rendant la dénitrification plus efficace mais également en libérant davantage de carbone organique avec la fonte des pergélisols. Par contre, sur des systèmes comme l'Amazone qui est déjà à la température optimale, l'augmentation de la température pourrait alors avoir un impact négatif sur la régulation de la qualité des cours d'eau par les zones humides alluviales. Par un test simple, en supposant que seule la température sera modifiée dans le futur, les taux de dénitrification sur l'Amazone sous le scénario de changement climatique A2 avec le modèle CRNM (Salas-Mélia et al., 2005) s'élèvent à  $124,9 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  autour de 2050 avec des températures moyennes autour de  $27^\circ\text{C}$  température optimale pour la dénitrification et à  $121,5 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$

<sup>1</sup> autour de 2090 avec des températures moyennes autour de 29°C. Les taux de dénitrification pourraient alors baisser avec une moyenne de températures s'éloignant de la température optimale.



**Figure 77 : Représentation du facteur de température intégré au modèle simulant la dénitrification avec les températures moyennes sur les trois bassins versants sélectionnés.**

## 7.7. Vers une quantification du rôle des zones humides alluviales à l'échelle mondiale

Le protocole utilisé dans le chapitre 5 sur les trois bassins versants sélectionnés pourrait dans un premier temps être exporté à l'échelle de la planète à l'aide d'entrées simples : la délimitation des zones humides alluviales à l'échelle de la planète, la température moyenne à l'échelle de la planète, le contenu en carbone organique dans les sols. Cependant, la simulation temporelle des nitrates dans les nappes n'étant pas encore disponible à l'échelle mondiale et les données de débits plein bord n'étant pas disponibles spatialement, les facteurs liés à ces données dans le modèle modélisant le taux de dénitrification pourraient

être considérés égaux à 1 dans une première approche pour estimer un taux de dénitrification maximal à l'échelle mondiale. Néanmoins, l'intégration de ces parties manquantes dans un autre travail permettra d'affiner nos connaissances sur le processus de dénitrification dans les zones humides alluviales à l'échelle de la planète. De même, les paramètres  $k_{COP}$  et  $k_{COD}$  utilisés dans le calcul du taux de dénitrification peuvent et devraient être estimés in-situ afin de calibrer au mieux le modèle et ainsi obtenir des taux de dénitrification affinés.





## Conclusions et perspectives

---



## **Conclusions**

Ce travail s'inscrit dans une dynamique d'étude et de compréhension des processus complexes ayant lieu dans les bassins versants tels que la transformation des nitrates en diazote par dénitrification mais également dans une volonté d'évaluer les exports hydrologiques et biogéochimiques vers les océans. Dans un contexte de changement climatique, cette compréhension est essentielle pour prévoir et prédire les impacts potentiels sur le fonctionnement des bassins versants à échelle locale comme à large échelle.

Cette thèse a démontré les possibilités de prédire par des moyens simples les dynamiques au pas de temps journalier des flux de carbone organique dissous et particulaire et de nitrate dans les cours d'eau ainsi que la contribution des zones humides alluviales à l'élimination des nitrates par la dénitrification. A l'aide de paramètres liés à des variables environnementales simples à obtenir, les modèles simulant les flux de carbone organique, de nitrate et de dénitrification au pas de temps journalier ont montré des résultats encourageants sur divers bassins versants contrastés. Par ailleurs, ce travail est le premier à montrer la possibilité de prédire les flux hydrologiques, de carbone organique, d'azote et de dénitrification sur un large bassin versant arctique, un système complexe présentant des pergélisols.

## **Perspectives**

Cette thèse définit de nouvelles opportunités de travail autour de la dénitrification et de l'étude des bassins versants en général. Des focus sur les trois bassins versants sélectionnés sont à considérer. De fait, cette étude a été faite à des résolutions assez grandes pour faciliter les calculs. En se concentrant sur un bassin en particulier, une meilleure résolution permettra de tester différents scénarii de changement d'occupation du sol comme des changements climatiques dans le bassin afin d'orienter les décideurs dans leur choix pour la stabilité du cycle de l'eau à large échelle.

Ce travail a également fait l'objet de la production de deux modèles simplifiés expliquant respectivement les dynamiques des nitrates et du carbone organique dissous à l'exutoire des bassins versants. En combinant ces deux modèles, il serait alors possible de proposer une approche de quantification du rôle des différents processus d'interaction entre les deux cycles biogéochimiques tels que la dénitrification.

L'étude d'autres bassins caractéristiques permettra d'enrichir nos connaissances sur la dénitrification à travers le monde. Par exemple, une étude sur le Congo, bassin versant du même calibre que l'Amazone mais présentant des caractéristiques pédologiques particulières et un ratio entre carbone organique dissous et carbone organique particulaire différent nous apportera un nouveau comportement pour les bassins versants tropicaux.

A l'inverse, une étude à l'échelle mondiale est à envisager. De fait, toutes les zones humides sont considérées comme influentes dans l'élimination des nitrates par la dénitrification. Généraliser ces méthodes à l'échelle de la planète pour tous les types de zones humides. Ces zones humides sont également sujettes à des changements qui pourraient menacer la stabilité des écosystèmes aquatiques. Ces changements principalement d'origine anthropique pourraient modifier les cycles biogéochimiques à l'échelle des bassins versants et de la planète. La stabilité des zones humides inhibe l'eutrophisation des cours d'eau par transformation des nitrates comme évoqué dans ce travail. Multiplier les menaces sur ces zones diminuerait ce frein à l'eutrophisation. A titre d'exemple, la construction de nombreux barrages sur le Mékong semble avoir de lourdes conséquences sur la pérennité du Tonlé Sap, un hydrosystème composé de lacs et zones humides. La menace des algues vertes toxiques sur les plages bretonnes constitue également une résultante directe d'une trop forte anthropisation par rapport à la quantité de nitrates que peuvent gérer les zones humides dans cette zone. Dans les systèmes arctiques, d'autres menaces planent au-dessus des zones humides. Il est attendu que les pergélisols présentent des taux de fonte plus importants dans les prochaines années et qu'une partie de ces zones disparaissent et

libèrent d'importantes quantités de carbone organique et de polluants, ce qui pourrait indubitablement affecter la stabilité des écosystèmes aquatiques dans ces zones.

La disparition des zones humides pourrait également affecter nos sociétés. Les changements climatiques devraient mener à de plus nombreux événements extrêmes tels qu'ouragans et inondations. Les zones humides telles que les mangroves ou les zones humides alluviales représentent actuellement des remparts importants face à ces problèmes et faire disparaître ces zones au profit de constructions en zones inondables aura des répercussions importantes au point de vue humain et économique.

Finalement, cette thèse a démontré l'influence de la dynamique du carbone organique dissous sur la dénitrification au pas de temps journalier. La dynamique du carbone organique particulaire a été étudiée à large échelle mais n'a pas été utilisée dans le calcul de la dénitrification. Sa contribution au renouvellement de la matière organique dans les sols des zones humides alluviales est peu connue et nécessiterait de plus amples recherches afin d'évaluer le rôle du carbone organique particulaire sur la dénitrification.



## Références bibliographiques

---





- Abbaspour, K.C., Rouholahnejad, E., Vaghefi, S., Srinivasan, R., Yang, H., Kløve, B., 2015. A continental-scale hydrology and water quality model for Europe: Calibration and uncertainty of a high-resolution large-scale SWAT model. *Journal of Hydrology* 524, 733–752. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.03.027>
- Abbaspour, K.C., Yang, J., Maximov, I., Siber, R., Bogner, K., Mieleitner, J., Zobrist, J., Srinivasan, R., 2007. Modelling hydrology and water quality in the pre-alpine/alpine Thur watershed using SWAT. *Journal of Hydrology* 333, 413–430. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.09.014>
- Abril, G., Frankignoulle, M., 2001. Nitrogen–alkalinity interactions in the highly polluted scheldt basin (belgium). *Water Research* 35, 844–850. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00310-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00310-9)
- Ågren, A., Buffam, I., Berggren, M., Bishop, K., Jansson, M., Laudon, H., 2008. Dissolved organic carbon characteristics in boreal streams in a forest-wetland gradient during the transition between winter and summer. *Journal of Geophysical Research* 113. <https://doi.org/10.1029/2007JG000674>
- Agreste, 2017. *Statistiques Agricoles Annuelles 2017*.
- Aitkenhead, J.A., Hope, D., Billett, M.F., 1999. The relationship between dissolved organic carbon in stream water and soil organic carbon pools at different spatial scales. *Hydrological Processes* 13, 1289–1302. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(19990615\)13:8<1289::AID-HYP766>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19990615)13:8<1289::AID-HYP766>3.0.CO;2-M)
- Aitkenhead, J.A., McDowell, W.H., 2000. Soil C:N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 127–138. <https://doi.org/10.1029/1999GB900083>
- Alexander, R.B., Johnes, P.J., Boyer, E.W., Smith, R.A., 2002. A comparison of models for estimating the riverine export of nitrogen from large watersheds. *Biogeochemistry* 57, 295–339.
- Alexander, R.B., Smith, R.A., Schwarz, G.E., 2000. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. *Nature* 403, 758–761. <https://doi.org/10.1038/35001562>
- Alexander, R.B., Smith, R.A., Schwarz, G.E., Preston, S.D., Brakebill, J.W., Srinivasan, R., Pacheco, P.A., 2013. Atmospheric Nitrogen Flux from the Watersheds of Major Estuaries of the United States: An Application of the SPARROW Watershed Model, in: Valigura, R.A., Alexander, R.B., Castro, M.S., Meyers, T.P., Paerl, H.W., Stacey, P.E.,

- Turner, R.E. (Eds.), Coastal and Estuarine Studies. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 119–170.
- Almasri, M.N., Kaluarachchi, J.J., 2007. Modeling nitrate contamination of groundwater in agricultural watersheds. *Journal of Hydrology* 343, 211–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.06.016>
- Amiotte Suchet, P., Probst, J.L., 1996. Origines du carbone inorganique dissous dans les eaux de la Garonne. Variations saisonnières et interannuelles. / Sources of dissolved inorganic carbon in the Garonne river water. Seasonal and inter annual variations. *Sciences Géologiques. Bulletin* 49, 101–126. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1996.1938>
- Anderson, S.P., Blum, J., Brantley, S.L., Chadwick, O., Chorover, J., Derry, L.A., Drever, J.I., Hering, J.G., Kirchner, J.W., Kump, L.R., Richter, D., White, A.E., 2004. Proposed initiative would study Earth's weathering engine. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 85, 265. <https://doi.org/10.1029/2004EO280001>
- Anderson, S.P., von Blanckenburg, F., White, A.F., 2007. Physical and Chemical Controls on the Critical Zone. *Elements* 3, 315–319. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.5.315>
- Araujo, M., Noriega, C., Lefevre, N., 2014. Nutrients and carbon fluxes in the estuaries of major rivers flowing into the tropical Atlantic. *Frontiers in Marine Science* 1. <https://doi.org/10.3389/fmars.2014.00010>
- Arauzo, M., Valladolid, M., Martínez-Bastida, J.J., 2011. Spatio-temporal dynamics of nitrogen in river-alluvial aquifer systems affected by diffuse pollution from agricultural sources: Implications for the implementation of the Nitrates Directive. *Journal of Hydrology* 411, 155–168. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.10.004>
- Arheimer, B., Brandt, M., 1998. Modelling nitrogen transport and retention in the catchments of southern Sweden. *Ambio* 27, 471–480.
- Armstrong, R.A., Lee, C., Hedges, J.I., Honjo, S., Wakeham, S.G., 2001. A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 49, 219–236. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00101-1)
- Arnold, J., Muttiah, R., Srinivasan, R., Allen, P., 2000. Regional estimation of base flow and groundwater recharge in the Upper Mississippi river basin. *Journal of Hydrology* 227, 21–40. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(99\)00139-0](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(99)00139-0)

- Arnold, J.G., Allen, P.M., 1999. Automated methods for estimating baseflow and ground water recharge from streamflow records. *Journal of the American Water Resources Association* 35, 411–424. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1999.tb03599.x>
- Arnold, J.G., Allen, P.M., Volk, M., Williams, J.R., Bosch, D.D., 2010. Assessment of Different Representations of Spatial Variability on SWAT Model Performance. *Transactions of the ASABE* 53, 1433–1443. <https://doi.org/10.13031/2013.34913>
- Arnold, J.G., Fohrer, N., 2005. SWAT2000: current capabilities and research opportunities in applied watershed modelling. *Hydrological Processes* 19, 563–572. <https://doi.org/10.1002/hyp.5611>
- Arnold, J.G., Moriasi, D.N., Gassman, P.W., Abbaspour, K.C., White, M.J., Srinivasan, R., Santhi, C., Harmel, R.D., Griensven, A. van, Liew, M.W.V., Kannan, N., Jha, M.K., 2012. SWAT: Model Use, Calibration, and Validation. *Transactions of the ASABE* 55, 1491–1508. <https://doi.org/10.13031/2013.42256>
- Arnold, J.G., Srinivasan, R., Muttiah, R.S., Allen, P.M., 1999. Continental scale simulation of the hydrologic balance. *Journal of the American Water Resources Association* 35, 1037–1051. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1999.tb04192.x>
- Arnold, J.G., Srinivasan, R., Muttiah, R.S., Williams, J.R., 1998. Large area hydrologic modeling and assessment part I: Model development. *Journal of the American Water Resources Association* 34, 73–89. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1998.tb05961.x>
- Arnold, J.G., Williams, J.R., 1987. Validation of SWRRB—Simulator for Water Resources in Rural Basins. *Journal of Water Resources Planning and Management* 113, 243–256. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9496\(1987\)113:2\(243\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9496(1987)113:2(243))
- Arnold, J.G., Williams, J.R., Maidment, D.R., 1995. Continuous-Time Water and Sediment-Routing Model for Large Basins. *Journal of Hydraulic Engineering* 121, 171–183. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9429\(1995\)121:2\(171\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9429(1995)121:2(171))
- Atteia, O., 2005. Chimie et pollutions des eaux souterraines.
- Bailey, R.T., Morway, E.D., Niswonger, R.G., Gates, T.K., 2013. Modeling Variably Saturated Multispecies Reactive Groundwater Solute Transport with MODFLOW-UZF and RT3D. *Groundwater* 51, 752–761. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2012.01009.x>
- Baillieux, A., Campisi, D., Jammet, N., Bucher, S., Hunkeler, D., 2014. Regional water quality patterns in an alluvial aquifer: Direct and indirect influences of rivers. *Journal of Contaminant Hydrology* 169, 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.09.002>

- Balakrishna, K., Kumar, I.A., Srinikethan, G., Mugeraya, G., 2006. Natural and Anthropogenic Factors Controlling the Dissolved Organic Carbon Concentrations and Fluxes in a Large Tropical River, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 122, 355–364. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9188-7>
- Bao, H., Wu, Y., Zhang, J., 2015. Spatial and temporal variation of dissolved organic matter in the Changjiang: Fluvial transport and flux estimation: Changjiang DOM. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 120, 1870–1886. <https://doi.org/10.1002/2015JG002948>
- Baque, D., 2006. Perturbations anthropiques du réseau hydrographique du Bassin de la Garonne, cas des métaux et des nitrates (PhD Thesis).
- Barkay, T., Gillman, M., Turner, R.R., 1997. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 4267.
- Bates, A.J., Sadler, J.P., Fowles, A.P., 2006. Condition-dependent dispersal of a patchily distributed riparian ground beetle in response to disturbance. *Oecologia* 150, 50–60. <https://doi.org/10.1007/s00442-006-0508-y>
- Batjes, N.H., 2009. Harmonized soil profile data for applications at global and continental scales: updates to the WISE database. *Soil Use and Management* 25, 124–127. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00202.x>
- Beauchamp, E.G., Trevors, J.T., Paul, J.W., 1989. Carbon Sources for Bacterial Denitrification, in: Lal, R., Stewart, B.A. (Eds.), *Soil Restoration*. Springer New York, New York, NY, pp. 113–142.
- Behrendt, H., 2002. The model system MONERIS.
- Behrendt, H., Kornmilch, M., Opitz, D., Schmoll, O., Scholz, G., 2002. Estimation of the nutrient inputs into river systems - experiences from German rivers. *Regional Environmental Change* 3, 107–117. <https://doi.org/10.1007/s10113-002-0042-3>
- Bencala, K.E., 2000. Hyporheic zone hydrological processes. *Hydrological Processes* 14, 2797–2798. [https://doi.org/10.1002/1099-1085\(20001030\)14:15<2797::AID-HYP402>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1099-1085(20001030)14:15<2797::AID-HYP402>3.0.CO;2-6)
- Benoit, M., Garnier, J., Billen, G., 2015. Temperature dependence of nitrous oxide production of a luvisolic soil in batch experiments. *Process Biochemistry* 50, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.10.013>

- Benz, M., Brune, A., Schink, B., 1998. Anaerobic and aerobic oxidation of ferrous iron at neutral pH by chemoheterotrophic nitrate-reducing bacteria. *Archives of Microbiology* 169, 159–165. <https://doi.org/10.1007/s002030050555>
- Bergkamp, G., Orlando, B., 1999. Wetlands and Climate Change, in: Exploring Collaboration between the Convention on Wetlands and the United Nations Framework Convention on Climate Change. Background Paper from the World Conservation Union (IUCN).
- Bernard-Jannin, L., 2016. Modélisation du processus de dénitrification dans les eaux souterraines des plaines alluviales.
- Bernard-Jannin, L., Sun, X., Teissier, S., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., 2017. Spatio-temporal analysis of factors controlling nitrate dynamics and potential denitrification hot spots and hot moments in groundwater of an alluvial floodplain. *Ecological Engineering* 103, 372–384. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.12.031>
- Berner, E.K., Berner, R.A., 1987. Global water cycle: geochemistry and environment. Prentice-Hall.
- Betrie, G.D., Mohamed, Y.A., van Griensven, A., Srinivasan, R., 2011. Sediment management modelling in the Blue Nile Basin using SWAT model. *Hydrology and Earth System Sciences* 15, 807–818. <https://doi.org/10.5194/hess-15-807-2011>
- Bianchi, T.S., Wysocki, L.A., Stewart, M., Filley, T.R., McKee, B.A., 2007. Temporal variability in terrestrially-derived sources of particulate organic carbon in the lower Mississippi River and its upper tributaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4425–4437. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.011>
- Billen, G., Garnier, J., Hanset, P., 1994. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: the RIVERSTRAHLER Model applied to the Seine river system, in: Descy, J.-P., Reynolds, C.S., Padisák, J. (Eds.), *Phytoplankton in Turbid Environments: Rivers and Shallow Lakes*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 119–137.
- Billen, G., Silvestre, M., Grizzetti, B., Leip, A., Garnier, J., Voss, M., Howarth, R., Bouraoui, F., Lepistö, A., Kortelainen, P., Johnes, P., Curtis, C., Humborg, C., Smedberg, E., Kaste, Ø., Ganeshram, R., Beusen, A., Lancelot, C., 2011. Nitrogen flows from European regional watersheds to coastal marine waters, in: Sutton, M.A., Howard, C.M., Erisman, J.W., Billen, G., Bleeker, A., Grennfelt, P., van Grinsven, H., Grizzetti, B. (Eds.), *The European Nitrogen Assessment*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 271–297.

- Billen, G., Garnier, J., Lassaletta, L., 2013. The nitrogen cascade from agricultural soils to the sea: modelling nitrogen transfers at regional watershed and global scales. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 368, 20130123–20130123. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0123>
- Billen, G., Ramarson, A., Thieu, V., Théry, S., Silvestre, M., Pasquier, C., Hénault, C., Garnier, J., 2018. Nitrate retention at the river–watershed interface: a new conceptual modeling approach. *Biogeochemistry* 139, 31–51. <https://doi.org/10.1007/s10533-018-0455-9>
- Bingner, R.L., 1996. Runoff Simulated From Goodwin Creek Watershed Using SWAT. *Transactions of the ASAE* 39, 85–90. <https://doi.org/10.13031/2013.27483>
- Bird, M.I., Robinson, R.A.J., Win Oo, N., Maung Aye, M., Lu, X.X., Higgitt, D.L., Swe, A., Tun, T., Lhaing Win, S., Sandar Aye, K., Mi Mi Win, K., Hoey, T.B., 2008. A preliminary estimate of organic carbon transport by the Ayeyarwady (Irrawaddy) and Thanlwin (Salween) Rivers of Myanmar. *Quaternary International* 186, 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2007.08.003>
- Boano, F., Demaria, A., Revelli, R., Ridolfi, L., 2010. Biogeochemical zonation due to intrameander hyporheic flow: Intrameander biogeochemical zonation. *Water Resources Research* 46. <https://doi.org/10.1029/2008WR007583>
- Boano, F., Revelli, R., Ridolfi, L., 2008. Reduction of the hyporheic zone volume due to the stream-aquifer interaction. *Geophysical Research Letters* 35. <https://doi.org/10.1029/2008GL033554>
- Boike, J., Roth, K., Overduin, P.P., 1998. Thermal and hydrologic dynamics of the active layer at a continuous permafrost site (Taymyr Peninsula, Siberia). *Water Resources Research* 34, 355–363. <https://doi.org/10.1029/97WR03498>
- Boithias, L., Sauvage, S., Lenica, A., Roux, H., Abbaspour, K., Larnier, K., Dartus, D., Sánchez-Pérez, J., 2017. Simulating Flash Floods at Hourly Time-Step Using the SWAT Model. *Water* 9, 929. <https://doi.org/10.3390/w9120929>
- Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., Probst, J.-L., Sánchez Pérez, J.M., 2014a. New insight into pesticide partition coefficient  $K_d$  for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere* 99, 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.050>

- Boithias, L., Sauvage, S., Srinivasan, R., Leccia, O., Sánchez-Pérez, J.-M., 2014b. Application date as a controlling factor of pesticide transfers to surface water during runoff events. *CATENA* 119, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.03.013>
- Boithias, L., Srinivasan, R., Sauvage, S., Macary, F., Sánchez-Pérez, J.M., 2014c. Daily Nitrate Losses: Implication on Long-Term River Quality in an Intensive Agricultural Catchment of Southwestern France. *Journal of Environment Quality* 43, 46. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0367>
- Boorman, D., 2003. Climate, Hydrochemistry and Economics of Surface-water Systems (CHESS): adding a European dimension to the catchment modelling experience developed under LOIS. *The Science of The Total Environment* 314–316, 411–437. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00066-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00066-4)
- Boulton, A.J., Findlay, S., Marmonier, P., Stanley, E.H., Valett, H.M., 1998. The functional significance of the hyporheic zone in streams and rivers. *Annual Review of Ecology and Systematics* 29, 59–81. <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.29.1.59>
- Bouraoui, F., Grizzetti, B., Aloe, A., 2009. Nutrient discharge from rivers to seas for year 2000. *EUR* 24002, 79.
- Bowes, M.J., Armstrong, L.K., Wickham, H.D., Harman, S.A., Gozzard, E., Roberts, C., Scarlett, P.M., 2017. Weekly water quality data from the River Thames and its major tributaries (2009-2013) [CEH Thames Initiative].
- Boyer, E.W., Alexander, R.B., Parton, W.J., Li, C., Butterbach-Bahl, K., Donner, S.D., Skaggs, R.W., Grosso, S.J.D., 2006. Modeling denitrification in terrestrial and aquatic ecosystems at regional scales. *Ecological Applications* 16, 2123–2142. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(2006\)016\[2123:MDITAA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(2006)016[2123:MDITAA]2.0.CO;2)
- Brantley, S.L., Goldhaber, M.B., Ragnarsdottir, K.V., 2007. Crossing Disciplines and Scales to Understand the Critical Zone. *Elements* 3, 307–314. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.5.307>
- Brantley, S.L., White, T.S., White, A.F., Sparks, D., Richter, D., Pregitzer, K., Derry, L., Chorover, J., Chadwick, O., April, R., 2006. Frontiers in exploration of the critical zone: Report of a workshop sponsored by the National Science Foundation (NSF), 24–26 October 2005. Newark, USA.
- Braunschweig, F., Leitao, P.C., Fernandes, L., Pina, P., Neves, R.J.J., 2004. The object-oriented design of the integrated water modelling system MOHID, in: *Developments in Water Science*. Elsevier, pp. 1079–1090.

- Brin, L.D., Giblin, A.E., Rich, J.J., 2017. Similar temperature responses suggest future climate warming will not alter partitioning between denitrification and anammox in temperate marine sediments. *Global Change Biology* 23, 331–340. <https://doi.org/10.1111/g>
- Brisson N., Mary B., Ripoche D., Jeuffroy M.H., Ruget F., Gate P., Devienne-Barret F., Antonioletti R., Durr C., Nicoullaud B., Richard G., Beaudoin N., Recous S., Tayot X., Plenet D., Cellier P., Machet J.M., Meynard J.M., Delecolle R., 1998, STICS: a generic model for the simulation of crops and their water and nitrogen balance. I. Theory and parametrization applied to wheat and corn. *Agronomie* 18, 311-346 cb.13370
- Brown, J., Ferrians, J.A., Heginbottom, J.A., Melnikov, E., 2002. Circum-Arctic Map of Permafrost and Ground-Ice Conditions, Version 2. NSIDC: National Snow and Ice Data Center.
- Brown, L.C., Barnwell, T.O., 1987. The enhanced stream water quality models QUAL2E and QUAL2E-UNCAS: Documentation and user manual. US Environmental Protection Agency. Office of Research and Development ....
- Brunet, F., Gaiero, D., Probst, J.L., Depetris, P.J., Gauthier Lafaye, F., Stille, P., 2005.  $\delta^{13}C$  tracing of dissolved inorganic carbon sources in Patagonian rivers (Argentina). *Hydrological Processes* 19, 3321–3344. <https://doi.org/10.1002/hyp.5973>
- Brunke, M., Gonser, T., 1997. The ecological significance of exchange processes between rivers and groundwater. *Freshwater Biology* 37, 1–33. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.1997.00143.x>
- Burt, T.P., Matchett, L.S., Goulding, K.W.T., Webster, C.P., Haycock, N.E., 1999. Denitrification in riparian buffer zones: the role of floodplain hydrology. *Hydrological Processes* 13, 1451–1463. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(199907\)13:10<1451::AID-HYP822>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199907)13:10<1451::AID-HYP822>3.0.CO;2-W)
- Bury, N.R., Galvez, F., Wood, C.M., 1999. Effects of chloride, calcium, and dissolved organic carbon on silver toxicity: Comparison between rainbow trout and fathead minnows. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 56–62. <https://doi.org/10.1002/etc.5620180108>
- Cakir, R., Sauvage, S., Gerino, M., Sanchez-Pérez, J.M., n.d. Assessment of nitrate regulation services in an integrated nitrogen management system of a large river. under review. *Sci. Of The Tot. Env.*



- Camargo, J.A., Alonso, Á., 2006. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. *Environment International* 32, 831–849. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.002>
- Canion, A., Overholt, W.A., Kostka, J.E., Huettel, M., Lavik, G., Kuypers, M.M.M., 2014. Temperature response of denitrification and anaerobic ammonium oxidation rates and microbial community structure in Arctic fjord sediments: Temperature and N cycling in Arctic sediments. *Environmental Microbiology* 16, 3331–3344. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12593>
- Cardenas, M.B., Wilson, J.L., 2007. Effects of current-bed form induced fluid flow on the thermal regime of sediments: Effects of induces fluid flow on sediments. *Water Resources Research* 43. <https://doi.org/10.1029/2006WR005343>
- CEO Water Mandate, 2016. Interactive Database of the World's River Basins [WWW Document]. URL <http://riverbasins.wateractionhub.org/> (accessed 7.1.19).
- Cerro, I., Sanchez-Perez, J.M., Ruiz-Romera, E., Antigüedad, I., 2014. Variability of particulate (SS, POC) and dissolved (DOC, NO<sub>3</sub>) matter during storm events in the Alegria agricultural watershed: The importance of storm events in agricultural watersheds. *Hydrological Processes* 28, 2855–2867. <https://doi.org/10.1002/hyp.9850>
- Chien, H., Yeh, P.J.-F., Knouft, J.H., 2013. Modeling the potential impacts of climate change on streamflow in agricultural watersheds of the Midwestern United States. *Journal of Hydrology* 491, 73–88. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.03.026>
- Chikita, K.A., Wada, T., Kudo, I., Kido, D., Narita, Y., Kim, Y., 2007. Modelling discharge, water chemistry and sediment load from a subarctic river basin: The Tanana River, Alaska. *IAHS PUBLICATION* 314, 45.
- Chorover, J., Kretzschmar, R., Garcia-Pichel, F., Sparks, D.L., 2007. Soil Biogeochemical Processes within the Critical Zone. *Elements* 3, 321–326. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.5.321>
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., Defries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Le Quéré, C., Myneni, R.B., Piao, S., Thomson, P., 2014. Carbon and Other Biogeochemical Cycles, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Stocker, T.F., Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

- Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F., McDowell, W.H., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., Duarte, C.M., Kortelainen, P., Downing, J.A., Middelburg, J.J., Melack, J., 2007. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10, 172–185. <https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>
- Cox, B., 2003. A review of currently available in-stream water-quality models and their applicability for simulating dissolved oxygen in lowland rivers. *The Science of The Total Environment* 314–316, 335–377. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00063-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00063-9)
- Craig, L., Bahr, J.M., Roden, E.E., 2010. Localized zones of denitrification in a floodplain aquifer in southern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal* 18, 1867–1879. <https://doi.org/10.1007/s10040-010-0665-2>
- CRITEX: Innovative equipment for the critical zone. <https://www.critex.fr/what-is-critex/>
- Dai, M., Yin, Z., Meng, F., Liu, Q., Cai, W.-J., 2012. Spatial distribution of riverine DOC inputs to the ocean: an updated global synthesis. *Current Opinion in Environmental Sustainability* 4, 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2012.03.003>
- de Ferranti, J., Hormann, C., 2012. Digital Elevation Model. [http://viewfinderpanoramas.org/Coverage%20map%20viewfinderpanoramas\\_org15.htm](http://viewfinderpanoramas.org/Coverage%20map%20viewfinderpanoramas_org15.htm)
- de Groot, R., Brander, L., van der Ploeg, S., Costanza, R., Bernard, F., Braat, L., Christie, M., Crossman, N., Ghermandi, A., Hein, L., Hussain, S., Kumar, P., McVittie, A., Portela, R., Rodriguez, L.C., ten Brink, P., van Beukering, P., 2012. Global estimates of the value of ecosystems and their services in monetary units. *Ecosystem Services* 1, 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.ecoser.2012.07.005>
- de Vente, J., Poesen, J., 2005. Predicting soil erosion and sediment yield at the basin scale: Scale issues and semi-quantitative models. *Earth-Science Reviews* 71, 95–125. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.02.002>
- de Wit, M.J.M., 2001. Nutrient fluxes at the river basin scale. I: The PolFlow model. *Hydrological Processes* 15, 743–759. <https://doi.org/10.1002/hyp.175>
- Degens, E., Kempe, S., Richey, J.E., 1991. Biogeochemistry of major world rivers. *SCOPE* 42, in: Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE). p. 356.
- D'Elia, C.F., DeBoer, J.A., 1978. Nutritional studies of two red algae. II. Kinetics of ammonium and nitrate uptake. *Journal of Phycology* 14, 266–272. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.1978.tb00297.x>

- Devito, K.J., Fitzgerald, D., Hill, A.R., Aravena, R., 2000. Nitrate Dynamics in Relation to Lithology and Hydrologic Flow Path in a River Riparian Zone. *Journal of Environment Quality* 29, 1075. <https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900040007x>
- Di Luzio, M., Srinivasan, R., Arnold, J.G., 1998. Watershed oriented non-point pollution assessment tool, in: *Proceedings of the 7th International Conference on Computers in Agriculture*. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan. pp. 233–241.
- Dile, Y., Srinivasan, R., George, C., 2015. QGIS Interface for SWAT (QSWAT), version 1.0. Texas AM University.
- Dile, Y.T., Daggupati, P., George, C., Srinivasan, R., Arnold, J., 2016. Introducing a new open source GIS user interface for the SWAT model. *Environmental Modelling & Software* 85, 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.08.004>
- Dile, Y., Srinivasan, R., George, C., 2019. QGIS Interface for SWAT+ (QSWAT+), version 1.2.2. Texas AM University.
- Directive cadre sur l'eau (2000/60/CE).
- Dittmar, T., Kattner, G., 2003a. The biogeochemistry of the river and shelf ecosystem of the Arctic Ocean: a review. *Marine Chemistry* 83, 103–120. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00105-1)
- Dittmar, T., Kattner, G., 2003b. The biogeochemistry of the river and shelf ecosystem of the Arctic Ocean: a review. *Marine Chemistry* 83, 103–120. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00105-1)
- Douglas-Mankin, K.R., Srinivasan, R., Arnold, J.G., 2010. Soil and Water Assessment Tool (SWAT) Model: Current Developments and Applications. *Transactions of the ASABE* 53, 1423–1431. <https://doi.org/10.13031/2013.34915>
- Drake, T.W., Raymond, P.A., Spencer, R.G.M., 2018. Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty: Terrestrial carbon inputs to inland waters. *Limnology and Oceanography Letters* 3, 132–142. <https://doi.org/10.1002/lol2.10055>
- Droppo, I.G., 2001. Rethinking what constitutes suspended sediment. *Hydrological Processes* 15, 1551–1564. <https://doi.org/10.1002/hyp.228>
- Drugge, L., Jonsson, K., Wörman, A., Björn, Ö., 2003. Effect of hydropower regulation on the transport of metals and nutrients in Lule River.

- Durand, Y., Brun, E., Merindol, L., Guyomarc'h, G., Lesaffre, B., Martin, E., 1993. A meteorological estimation of relevant parameters for snow models. *Annals of Glaciology* 18, 65–71. <https://doi.org/10.1017/S0260305500011277>
- Dutta, D., Alam, J., Umeda, K., Hayashi, M., Hironaka, S., 2007. A two-dimensional hydrodynamic model for flood inundation simulation: a case study in the lower Mekong river basin. *Hydrological Processes* 21, 1223–1237. <https://doi.org/10.1002/hyp.6682>
- Ensign, S.H., Piehler, M.F., Doyle, M.W., 2008. Riparian zone denitrification affects nitrogen flux through a tidal freshwater river. *Biogeochemistry* 91, 133–150. <https://doi.org/10.1007/s10533-008-9265-9>
- European Commission, 2003. Global Land Cover 2000 database.
- Evans, I.S., Goudie, A.S., 2004. Geomorphometry, in: *Encyclopedia of Geomorphology*. pp. 435–439.
- Eyde, H.S., 1909. The manufacture of nitrates from the atmosphere by the electric arc—Birkeland-Eyde process. *Journal of the Royal Society of Arts* 57, 568–576.
- Fabre, C., Sauvage, S., Tananaev, N., Noël, G.E., Teisserenc, R., Probst, J.L., Pérez, J.M.S., 2019. Assessment of sediment and organic carbon exports into the Arctic ocean: The case of the Yenisei River basin. *Water Research* 158, 118–135. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.018>
- Fabre, C., Sauvage, S., Tananaev, N., Srinivasan, R., Teisserenc, R., Sánchez Pérez, J., 2017. Using Modeling Tools to Better Understand Permafrost Hydrology. *Water* 9, 418. <https://doi.org/10.3390/w9060418>
- Fan, A.M., Steinberg, V.E., 1996. Health Implications of Nitrate and Nitrite in Drinking Water: An Update on Methemoglobinemia Occurrence and Reproductive and Developmental Toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 23, 35–43. <https://doi.org/10.1006/rtph.1996.0006>
- FAO, IIASA, ISRIC, ISS-CAS, JRC, 2009. Harmonized World Soil Database (version 1.1).
- Faramarzi, M., Abbaspour, K.C., Ashraf Vaghefi, S., Farzaneh, M.R., Zehnder, A.J.B., Srinivasan, R., Yang, H., 2013. Modeling impacts of climate change on freshwater availability in Africa. *Journal of Hydrology* 480, 85–101. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.12.016>
- Ferrant, S., Oehler, F., Durand, P., Ruiz, L., Salmon-Monviola, J., Justes, E., Dugast, P., Probst, A., Probst, J.-L., Sanchez-Perez, J.-M., 2011. Understanding nitrogen transfer

- dynamics in a small agricultural catchment: Comparison of a distributed (TNT2) and a semi distributed (SWAT) modeling approaches. *Journal of Hydrology* 406, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.05.026>
- Fick, S.E., Hijmans, R.J., 2017. WorldClim 2: new 1-km spatial resolution climate surfaces for global land areas: New climate surfaces for global land areas. *International Journal of Climatology* 37, 4302–4315. <https://doi.org/10.1002/joc.5086>
- Ficklin, D.L., Luo, Y., Luedeling, E., Zhang, M., 2009. Climate change sensitivity assessment of a highly agricultural watershed using SWAT. *Journal of Hydrology* 374, 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.05.016>
- Finney, D.L., Blyth, E., Ellis, R., 2012. Improved modelling of Siberian river flow through the use of an alternative frozen soil hydrology scheme in a land surface model. *The Cryosphere* 6, 859–870. <https://doi.org/10.5194/tc-6-859-2012>
- Flügel, W.-A., 1995. Delineating hydrological response units by geographical information system analyses for regional hydrological modelling using PRMS/MMS in the drainage basin of the River Bröl, Germany. *Hydrological Processes* 9, 423–436. <https://doi.org/10.1002/hyp.3360090313>
- Futter, M.N., Butterfield, D., Cosby, B.J., Dillon, P.J., Wade, A.J., Whitehead, P.G., 2007. Modeling the mechanisms that control in-stream dissolved organic carbon dynamics in upland and forested catchments: MODELING SURFACE WATER DOC. *Water Resources Research* 43. <https://doi.org/10.1029/2006WR004960>
- Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Asner, G.P., Cleveland, C.C., Green, P.A., Holland, E.A., Karl, D.M., Michaels, A.F., Porter, J.H., Townsend, A.R., Vorosmarty, C.J., 2004. Nitrogen Cycles: Past, Present, and Future. *Biogeochemistry* 70, 153–226. <https://doi.org/10.1007/s10533-004-0370-0>
- Galloway, J.N., Schlesinger, W.H., Levy, H., Michaels, A., Schnoor, J.L., 1995. Nitrogen fixation: Anthropogenic enhancement-environmental response. *Global Biogeochemical Cycles* 9, 235–252. <https://doi.org/10.1029/95GB00158>
- Gao, L., Fan, D., Li, D., Cai, J., 2010. Fluorescence characteristics of chromophoric dissolved organic matter in shallow water along the Zhejiang coasts, southeast China. *Marine Environmental Research* 69, 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2009.10.004>
- Geeraert, N., Omengo, F.O., Borges, A.V., Govers, G., Bouillon, S., 2017. Shifts in the carbon dynamics in a tropical lowland river system (Tana River, Kenya) during flooded

- and non-flooded conditions. *Biogeochemistry* 132, 141–163. <https://doi.org/10.1007/s10533-017-0292-2>
- Gergel, S.E., Turner, M.G., Kratz, T.K., 1999. Dissolved organic carbon as an indicator of the scale of watershed influence on lakes and river. *Ecological Applications* 9, 1377–1390. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1999\)009\[1377:DOCAAI\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1999)009[1377:DOCAAI]2.0.CO;2)
- Gift, D.M., Groffman, P.M., Kaushal, S.S., Mayer, P.M., 2010. Denitrification Potential, Root Biomass, and Organic Matter in Degraded and Restored Urban Riparian Zones. *Restoration Ecology* 18, 113–120. <https://doi.org/10.1111/j.1526-100X.2008.00438.x>
- Gilliam, J.W., 1994. Riparian Wetlands and Water Quality. *Journal of Environment Quality* 23, 896. <https://doi.org/10.2134/jeq1994.00472425002300050007x>
- Gómez-Gutiérrez, A.I., Jover, E., Bodineau, L., Albaigés, J., Bayona, J.M., 2006. Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River inputs. *Chemosphere* 65, 224–236. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.058>
- Goodchild, M.F., Steyaert, L.T., Parks, B.O., Johnston, C., Maidment, D., Crane, M., Glendinning, S., 1996. *GIS and Environmental Modeling: Progress and Research Issues*. Wiley.
- Green, W., Ampt, G.A., 1911. Studies on Soil Physics. *The Journal of Agricultural Science* 4, 1–24. <https://doi.org/10.1017/S0021859600001441>
- Gregory, S.V., Swanson, F.J., McKee, W.A., Cummins, K.W., 1991. An Ecosystem Perspective of Riparian Zones. *BioScience* 41, 540–551. <https://doi.org/10.2307/1311607>
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., De Marsily, G., 2005. Modelling nitrogen pressure in river basins: A comparison between a statistical approach and the physically-based SWAT model. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 30, 508–517. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2005.07.005>
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., Granlund, K., Rekolainen, S., Bidoglio, G., 2003. Modelling diffuse emission and retention of nutrients in the Vantaanjoki watershed (Finland) using the SWAT model. *Ecological Modelling* 169, 25–38. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(03\)00198-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(03)00198-4)
- Groffman, P.M., 2012. Terrestrial denitrification: challenges and opportunities. *Ecological Processes* 1. <https://doi.org/10.1186/2192-1709-1-11>

- Groffman, P.M., Altabet, M.A., Böhlke, J.K., Butterbach-Bahl, K., David, M.B., Firestone, M.K., Giblin, A.E., Kana, T.M., Nielsen, L.P., Voytek, M.A., 2006. Methods for measuring denitrification: diverse approaches to a difficult problem. *Ecological Applications* 16, 2091–2122. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(2006\)016\[2091:MFMDDA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(2006)016[2091:MFMDDA]2.0.CO;2)
- Groffman, P.M., Butterbach-Bahl, K., Fulweiler, R.W., Gold, A.J., Morse, J.L., Stander, E.K., Tague, C., Tonitto, C., Vidon, P., 2009. Challenges to incorporating spatially and temporally explicit phenomena (hotspots and hot moments) in denitrification models. *Biogeochemistry* 93, 49–77. <https://doi.org/10.1007/s10533-008-9277-5>
- Groffman, P.M., Gold, A.J., Simmons, R.C., 1992. Nitrate Dynamics in Riparian Forests: Microbial Studies. *Journal of Environment Quality* 21, 666. <https://doi.org/10.2134/jeq1992.00472425002100040022x>
- Groot, R.S. de, 1992. Functions of nature: evaluation of nature in environmental planning, management and decision making. Wolters-Noordhoff, Groningen.
- Gruber, N., Galloway, J.N., 2008. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature* 451, 293–296. <https://doi.org/10.1038/nature06592>
- Guilhen, J., Al-Bitar, A., Sauvage, S., Parrens, M., Martinez, J.M., Abril, G., Moreira-Turcq, P., Sánchez Pérez, J.M., n.d. Assessing the role of Amazonian alluvial wetlands in greenhouse gases emission patterns from denitrification processes using L-band remote sensing earth observations and modelling. under review. *Wat. Res.*
- Guillette, L.J., 2005. Is Nitrate an Ecologically Relevant Endocrine Disruptor in Vertebrates? *Integrative and Comparative Biology* 45, 19–27. <https://doi.org/10.1093/icb/45.1.19>
- Gusev, E.M., Nasonova, O.N., Dzhogan, L.Y., 2010. Reproduction of Pechora runoff hydrographs with the help of a model of heat and water exchange between the land surface and the atmosphere (SWAP). *Water Resources* 37, 182–193. <https://doi.org/10.1134/S0097807810020065>
- Hanratty, M.P., Stefan, H.G., 1998. Simulating Climate Change Effects in a Minnesota Agricultural Watershed. *Journal of Environment Quality* 27, 1524. <https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700060032x>
- Harbaugh, A.W., McDonald, M.G., 1996. Programmer's documentation for MODFLOW-96, an update to the U.S. Geological Survey modular finite-difference ground-water flow model (Open-File Report).

- Hartmann, J., Lauerwald, R., Moosdorf, N., 2014. A Brief Overview of the GLObal RIver Chemistry Database, GLORICH. *Procedia Earth and Planetary Science* 10, 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.005>
- Hattermann, F.F., Krysanova, V., Habeck, A., Bronstert, A., 2006. Integrating wetlands and riparian zones in river basin modelling. *Ecological Modelling* 199, 379–392. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2005.06.012>
- Haycock, N.E., Burt, T.P., 1993. Role of floodplain sediments in reducing the nitrate concentration of subsurface run-off: A case study in the Cotswolds, UK. *Hydrological Processes* 7, 287–295. <https://doi.org/10.1002/hyp.3360070306>
- Heinen, M., 2006. Simplified denitrification models: Overview and properties. *Geoderma* 133, 444–463. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.06.010>
- Helton, A.M., Poole, G.C., Meyer, J.L., Wollheim, W.M., Peterson, B.J., Mulholland, P.J., Bernhardt, E.S., Stanford, J.A., Arango, C., Ashkenas, L.R., Cooper, L.W., Dodds, W.K., Gregory, S.V., Hall, R.O., Hamilton, S.K., Johnson, S.L., McDowell, W.H., Potter, J.D., Tank, J.L., Thomas, S.M., Valett, H.M., Webster, J.R., Zeglin, L., 2011. Thinking outside the channel: modeling nitrogen cycling in networked river ecosystems. *Frontiers in Ecology and the Environment* 9, 229–238. <https://doi.org/10.1890/080211>
- Helton, A.M., Poole, G.C., Payn, R.A., Izurieta, C., Stanford, J.A., 2014. Relative influences of the river channel, floodplain surface, and alluvial aquifer on simulated hydrologic residence time in a montane river floodplain. *Geomorphology* 205, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2012.01.004>
- Hill, A.R., 1996. Nitrate Removal in Stream Riparian Zones. *Journal of Environment Quality* 25, 743. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500040014x>
- Hill, A.R., Cardaci, M., 2004. Denitrification and Organic Carbon Availability in Riparian Wetland Soils and Subsurface Sediments. *Soil Science Society of America Journal* 68, 320–325. <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.3200>
- Hill, A.R., Devito, K.J., Campagnolo, S., Sanmugadas, K., 2000. Subsurface denitrification in a forest riparianzone: Interactions between hydrology and supplies of nitrate and organic carbon. *Biogeochemistry* 51, 193–223. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1006476514038>
- Hill, A.R., Vidon, P.G.F., Langat, J., 2004. Denitrification Potential in Relation to Lithology in Five Headwater Riparian Zones. *Journal of Environment Quality* 33, 911. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.0911>



- Hilton, R.G., Galy, A., Hovius, N., Horng, M.-J., Chen, H., 2010. The isotopic composition of particulate organic carbon in mountain rivers of Taiwan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3164–3181. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.004>
- Holmes, R.M., McClelland, J.W., Tank, S.E., Spencer, R.G.M., Shiklomanov, A.I., 2017. Arctic Great Rivers Observatory. Water Quality Dataset.
- Holvoet, K., van Griensven, A., Seuntjens, P., Vanrolleghem, P.A., 2005. Sensitivity analysis for hydrology and pesticide supply towards the river in SWAT. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 30, 518–526. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2005.07.006>
- Hooghoudt, S.B., 1940. Bijdragen tot de kennis van eenige natuurkundige grootheden van den grond: Algemeene beschouwing van het probleem van de detailontwatering en de infiltratie door middel van parallel loopende drains, greppels, slooten en kanalen. Algemeene Landsdrukkerij.
- Hope, D., Billett, M.F., Cresser, M.S., 1994a. A review of the export of carbon in river water: Fluxes and processes. *Environmental Pollution* 84, 301–324. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90142-2](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90142-2)
- Hope, D., Billett, M.F., Cresser, M.S., 1994b. A review of the export of carbon in river water: Fluxes and processes. *Environmental Pollution* 84, 301–324. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90142-2](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90142-2)
- Höring, H., Chapman, D., 2004. Nitrates and Nitrites in Drinking Water, in: World Health Organization Drinking Water Series. London.
- Howarth, R.W., Billen, G., Swaney, D., Townsend, A., Jaworski, N., Lajtha, K., Downing, J.A., Elmgren, R., Caraco, N., Jordan, T., Berendse, F., Freney, J., Kudeyarov, V., Murdoch, P., Zhao-Liang, Z., 1996. Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences, in: Howarth, R.W. (Ed.), *Nitrogen Cycling in the North Atlantic Ocean and Its Watersheds*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 75–139.
- Huang, T.-H., Fu, Y.-H., Pan, P.-Y., Chen, C.-T.A., 2012. Fluvial carbon fluxes in tropical rivers. *Current Opinion in Environmental Sustainability* 4, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2012.02.004>
- Huffman, G.J., Bolvin, D.T., Nelkin, E.J., Wolff, D.B., Adler, R.F., Gu, G., Hong, Y., Bowman, K.P., Stocker, E.F., 2007. The TRMM Multisatellite Precipitation Analysis (TMPA): Quasi-Global, Multiyear, Combined-Sensor Precipitation Estimates at Fine Scales. *Journal of Hydrometeorology* 8, 38–55. <https://doi.org/10.1175/JHM560.1>

- Hülsmann, L., Geyer, T., Schweitzer, C., Priess, J., Karthe, D., 2015. The effect of subarctic conditions on water resources: initial results and limitations of the SWAT model applied to the Kharaa River Basin in Northern Mongolia. *Environmental Earth Sciences* 73, 581–592. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3173-1>
- International Centre for Water Resources and Global Change, 2018. GEMStat database of the Global Environment Monitoring System for Freshwater (GEMS/Water) Programme.
- IPBES, 2019. Global Assessment Report on Biodiversity and Ecosystem Services: Chapter 1. Assessing a planet in transformation: Rationale and approach of the IPBES Global Assessment on Biodiversity and Ecosystem Services. IPBES secretariat, Bonn, Germany.
- Iribar, A., Sánchez-Pérez, J.M., Lyautey, E., Garabétian, F., 2008. Differentiated free-living and sediment-attached bacterial community structure inside and outside denitrification hotspots in the river–groundwater interface. *Hydrobiologia* 598, 109–121. <https://doi.org/10.1007/s10750-007-9143-9>
- Ittekkot, V., Arain, R., 1986. Nature of particulate organic matter in the River Indus, Pakistan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1643–1653. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90127-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90127-4)
- Ittekkot, V., Laane, R.W.P.M., 1991. Fate of riverine particulate organic matter.
- Jacinthe, P.-A., Groffman, P.M., Gold, A.J., Mosier, A., 1998. Patchiness in Microbial Nitrogen Transformations in Groundwater in a Riparian Forest. *Journal of Environment Quality* 27, 156. <https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700010022x>
- Jaeger, J.W., Carlson, I.H., Porter, W.P., 1999. Endocrine, immune, and behavioral effects of aldicarb (carbamate), atrazine (triazine) and nitrate (fertilizer) mixtures at groundwater concentrations. *Toxicology and Industrial Health* 15, 133–151. <https://doi.org/10.1177/074823379901500111>
- Jafarov, E.E., Marchenko, S.S., Romanovsky, V.E., 2012. Numerical modeling of permafrost dynamics in Alaska using a high spatial resolution dataset. *The Cryosphere* 6, 613–624. <https://doi.org/10.5194/tc-6-613-2012>
- Jha, M., Arnold, J.G., Gassman, P.W., Giorgi, F., Gu, R.R., 2006. Climate change sensitivity assessment on upper river basin streamflows using SWAT. *Journal of the American Water Resources Association* 42, 997–1015. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2006.tb04510.x>

- Joossens, J.V., Hill, M.J., Elliott, P., Stamler, R., Stamler, J., Lesaffre, E., Dyer, A., Nichols, R., Kesteloot, H., 1996. Dietary Salt, Nitrate and Stomach Cancer Mortality in 24 Countries. *International Journal of Epidemiology* 25, 494–504. <https://doi.org/10.1093/ije/25.3.494>
- Jung, G., Wagner, S., Kunstmann, H., 2012. Joint climate–hydrology modeling: an impact study for the data-sparse environment of the Volta Basin in West Africa. *Hydrology Research* 43, 231–248. <https://doi.org/10.2166/nh.2012.044>
- Junk, W.J., Bayley, P.B., Sparks, R.E., 1989. The flood pulse concept in river-floodplain systems. *Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci.* 106, 110–127.
- Keddy, P.A., 2010. *Wetland ecology: principles and conservation*, 2nd ed. ed. Cambridge University Press, New York.
- Kemanian, A.R., Julich, S., Manoranjan, V.S., Arnold, J.R., 2011. Integrating soil carbon cycling with that of nitrogen and phosphorus in the watershed model SWAT: Theory and model testing. *Ecological Modelling* 222, 1913–1921. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2011.03.017>
- Kinzelbach, W., Schäfer, W., Herzer, J., 1991. Numerical modeling of natural and enhanced denitrification processes in aquifers. *Water Resources Research* 27, 1123–1135. <https://doi.org/10.1029/91WR00474>
- Knisel, W.G., 1980. CREAMS: A field-scale model for chemicals, runoff, and erosion from agricultural management systems. *Conservation Research Report* 26.
- Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J., Anderson, H., 2000. Blue babies and nitrate-contaminated well water. *Environmental Health Perspectives* 108, 675–678. <https://doi.org/10.1289/ehp.00108675>
- Knowles, R., 1982. Denitrification. *Microbiol Rev* 46, 43–70.
- Kolka, R.K., Grigal, D.F., Verry, E.S., Nater, E.A., 1999. Mercury and Organic Carbon Relationships in Streams Draining Forested Upland/Peatland Watersheds. *Journal of Environment Quality* 28, 766. <https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800030006x>
- Korom, S.F., 1992. Natural denitrification in the saturated zone: A review. *Water Resources Research* 28, 1657–1668. <https://doi.org/10.1029/92WR00252>
- Krause, S., Hannah, D.M., Fleckenstein, J.H., Heppell, C.M., Kaeser, D., Pickup, R., Pinay, G., Robertson, A.L., Wood, P.J., 2011. Inter-disciplinary perspectives on processes in the hyporheic zone. *Ecohydrology* 4, 481–499. <https://doi.org/10.1002/eco.176>

- Krysanova, V., Müller-Wohlfeil, D.-I., Becker, A., 1998. Development and test of a spatially distributed hydrological/water quality model for mesoscale watersheds. *Ecological Modelling* 106, 261–289. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(97\)00204-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(97)00204-4)
- Krysanova, V., White, M., 2015. Advances in water resources assessment with SWAT—an overview. *Hydrological Sciences Journal* 1–13. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1029482>
- Lam, Q.D., Schmalz, B., Fohrer, N., 2010. Modelling point and diffuse source pollution of nitrate in a rural lowland catchment using the SWAT model. *Agricultural Water Management* 97, 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2009.10.004>
- Larkin, R.G., Sharp, Jr., J.M., 1992. On the relationship between river-basin geomorphology, aquifer hydraulics, and ground-water flow direction in alluvial aquifers. *Geological Society of America Bulletin* 104, 1608–1620. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1992\)104<1608:OTRBRB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1992)104<1608:OTRBRB>2.3.CO;2)
- Lautz, L.K., Siegel, D.I., 2006. Modeling surface and ground water mixing in the hyporheic zone using MODFLOW and MT3D. *Advances in Water Resources* 29, 1618–1633. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.12.003>
- Le Dantec, T., 2018. Dissolved organic matter characterization in a large arctic river: origins and dynamic. Toulouse INP, Toulouse.
- Lee, E.J., Kim, M., Kim, Y., Lee, K.-K., 2009. Numerical and field investigation of enhanced in situ denitrification in a shallow-zone well-to-well recirculation system. *Ecological Modelling* 220, 2441–2449. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2009.06.014>
- Lehner, B., Döll, P., 2004. Development and validation of a global database of lakes, reservoirs and wetlands. *Journal of Hydrology* 296, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.03.028>
- Leonard, R.A., Knisel, W.G., Still, D.A., 1987. GLEAMS: Groundwater loading effects of agricultural management systems.
- Lepistö, A., Granlund, K., Kortelainen, P., Räike, A., 2006. Nitrogen in river basins: Sources, retention in the surface waters and peatlands, and fluxes to estuaries in Finland. *Science of The Total Environment* 365, 238–259. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.02.053>
- Lepistö, A., Kenttämies, K., Rekolainen, S., 2001. Modeling Combined Effects of Forestry, Agriculture and Deposition on Nitrogen Export in a Northern River Basin in Finland.

- AMBIO: A Journal of the Human Environment 30, 338–348.  
<https://doi.org/10.1579/0044-7447-30.6.338>
- Lesack, L.F.W., Hecky, R.E., Melack, J.M., 1984. Transport of carbon, nitrogen, phosphorus, and major solutes in the Gambia River, West Africa1: Gambia River chemical transport. *Limnology and Oceanography* 29, 816–830. <https://doi.org/10.4319/lo.1984.29.4.0816>
- Lewandowski, J., Nützmann, G., 2010. Nutrient retention and release in a floodplain's aquifer and in the hyporheic zone of a lowland river. *Ecological Engineering* 36, 1156–1166. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.01.005>
- Li, M., Peng, C., Wang, M., Xue, W., Zhang, K., Wang, K., Shi, G., Zhu, Q., 2017. The carbon flux of global rivers: A re-evaluation of amount and spatial patterns. *Ecological Indicators* 80, 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.04.049>
- Lowrance, R., Todd, R., Fail, J., Hendrickson, O., Leonard, R., Asmussen, L., 1984. Riparian Forests as Nutrient Filters in Agricultural Watersheds. *BioScience* 34, 374–377. <https://doi.org/10.2307/1309729>
- Lu, C., Tian, H., 2017. Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. *Earth System Science Data* 9, 181–192. <https://doi.org/10.5194/essd-9-181-2017>
- Lu, J.Z., Zhang, L., Cui, X.L., Zhang, P., Chen, X.L., Sauvage, S., Sanchez-Perez, J.M., 2019. Assessing the climate forecast system reanalysis weather data driven hydrological model for the Yangtze river basin in China. *Applied Ecology and Environmental Research* 17, 3615–3632. [https://doi.org/10.15666/aeer/1702\\_36153632](https://doi.org/10.15666/aeer/1702_36153632)
- Ludwig, W., Probst, J.L., Kempe, S., 1996. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion.
- Luo, Y., Arnold, J., Allen, P., Chen, X., 2012. Baseflow simulation using SWAT model in an inland river basin in Tianshan Mountains, Northwest China. *Hydrology and Earth System Sciences* 16, 1259–1267. <https://doi.org/10.5194/hess-16-1259-2012>
- Majumdar, D., 2003. The Blue Baby Syndrome: Nitrate poisoning in humans. *Resonance* 8, 20–30. <https://doi.org/10.1007/BF02840703>
- Malcolm, I.A., Soulsby, C., Youngson, A.F., Hannah, D.M., 2005. Catchment-scale controls on groundwater-surface water interactions in the hyporheic zone: implications for salmon embryo survival. *River Research and Applications* 21, 977–989. <https://doi.org/10.1002/rra.861>

- Malcolm, R.L., Durum, W.H., 1976. Organic carbon and nitrogen concentrations and annual organic carbon load of six selected rivers of the United States.
- Mantoura, R.F.C., Woodward, E.M.S., 1983. Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn Estuary: chemical and geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1293–1309. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90069-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90069-8)
- Mapfumo, E., Chanasyk, D.S., Willms, W.D., 2004. Simulating daily soil water under foothills fescue grazing with the soil and water assessment tool model (Alberta, Canada). *Hydrological Processes* 18, 2787–2800. <https://doi.org/10.1002/hyp.1493>
- Marmonier, P., Archambaud, G., Belaidi, N., Bougon, N., Breil, P., Chauvet, E., Claret, C., Cornut, J., Datry, T., Dole-Olivier, M.-J., Dumont, B., Flipo, N., Foulquier, A., Gérino, M., Guilpart, A., Julien, F., Maazouzi, C., Martin, D., Mermillod-Blondin, F., Montuelle, B., Namour, P., Navel, S., Ombredane, D., Pelte, T., Piscart, C., Pusch, M., Stroffek, S., Robertson, A., Sanchez-Pérez, J.-M., Sauvage, S., Taleb, A., Wantzen, M., Vervier, P., 2012. The role of organisms in hyporheic processes: gaps in current knowledge, needs for future research and applications. *Annales de Limnologie - International Journal of Limnology* 48, 253–266. <https://doi.org/10.1051/limn/2012009>
- Martins, O., Probst, J.L., 1991. Biogeochemistry of Major African Rivers: Carbon and Mineral Transport, in: *SCOPE 42 : Biogeochemistry of Major World Rivers*.
- Mayorga, E., Seitzinger, S.P., Harrison, J.A., Dumont, E., Beusen, A.H.W., Bouwman, A.F., Fekete, B.M., Kroeze, C., Van Drecht, G., 2010. Global Nutrient Export from WaterSheds 2 (NEWS 2): Model development and implementation. *Environmental Modelling & Software* 25, 837–853. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2010.01.007>
- McClain, M.E., Boyer, E.W., Dent, C.L., Gergel, S.E., Grimm, N.B., Groffman, P.M., Hart, S.C., Harvey, J.W., Johnston, C.A., Mayorga, E., McDowell, W.H., Pinay, G., 2003. Biogeochemical Hot Spots and Hot Moments at the Interface of Terrestrial and Aquatic Ecosystems. *Ecosystems* 6, 301–312. <https://doi.org/10.1007/s10021-003-0161-9>
- McClelland, J.W., 2004. Increasing river discharge in the Eurasian Arctic: Consideration of dams, permafrost thaw, and fires as potential agents of change. *Journal of Geophysical Research* 109. <https://doi.org/10.1029/2004JD004583>
- McClelland, J.W., Holmes, R.M., Peterson, B.J., Raymond, P.A., Striegl, R.G., Zhulidov, A.V., Zimov, S.A., Zimov, N., Tank, S.E., Spencer, R.G.M., Staples, R., Gurtovaya, T.Y., Griffin, C.G., 2016. Particulate organic carbon and nitrogen export from major Arctic

- rivers: POC and PN Export From Major Arctic Rivers. *Global Biogeochemical Cycles* 30, 629–643. <https://doi.org/10.1002/2015GB005351>
- McGeer, J.C., Szebedinszky, C., McDonald, D.G., Wood, C.M., 2002. The role of dissolved organic carbon in moderating the bioavailability and toxicity of Cu to rainbow trout during chronic waterborne exposure. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 133, 147–160. [https://doi.org/10.1016/S1532-0456\(02\)00084-4](https://doi.org/10.1016/S1532-0456(02)00084-4)
- Meaurio, M., Zabaleta, A., Boithias, L., Epelde, A.M., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., Srinivasan, R., Antiguada, I., 2017. Assessing the hydrological response from an ensemble of CMIP5 climate projections in the transition zone of the Atlantic region (Bay of Biscay). *Journal of Hydrology* 548, 46–62. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.02.029>
- Meybeck, M., 1993. C, N, P and S in Rivers: From Sources to Global Inputs, in: Wollast, R., Mackenzie, F.T., Chou, L. (Eds.), *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 163–193.
- Meybeck, M., 1988. How to Establish and Use World Budgets of Riverine Materials, in: Lerman, A., Meybeck, M. (Eds.), *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 247–272.
- Meybeck, M., 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science* 282, 401–450. <https://doi.org/10.2475/ajs.282.4.401>
- Meybeck, M., Cauwet, G., Dessery, S., Somville, M., Gouleau, D., Billen, G., 1988. Nutrients (organic C, P, N, Si) in the eutrophic River Loire (France) and its estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 27, 595–624. [https://doi.org/10.1016/0272-7714\(88\)90071-6](https://doi.org/10.1016/0272-7714(88)90071-6)
- Meybeck, M., Vörösmarty, C., 1999. Global transfer of carbon by rivers. *Global Change Newsletter* 37, 18–19.
- Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie, 2012. *Stratégie nationale pour la biodiversité 2011-2020*.
- Mitsch, W.J., Gosselink, J.G., 2000. The value of wetlands: importance of scale and landscape setting. *Ecological Economics* 35, 25–33. [https://doi.org/10.1016/S0921-8009\(00\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0921-8009(00)00165-8)
- Monteith, J.L., 1965. Evaporation and environment. *Symposia of the Society for Experimental Biology* 19, 205–234.

- Moreira-Turcq, P., Seyler, P., Guyot, J.L., Etcheber, H., 2003. Exportation of organic carbon from the Amazon River and its main tributaries. *Hydrological Processes* 17, 1329–1344. <https://doi.org/10.1002/hyp.1287>
- Moreira-Turcq, P.F., Martin, J.M., 1998. Characterisation of fine particles by flow cytometry in estuarine and coastal Arctic waters. *Journal of Sea Research* 39, 217–226. [https://doi.org/10.1016/S1385-1101\(97\)00053-1](https://doi.org/10.1016/S1385-1101(97)00053-1)
- Moriasi, D.N., Arnold, J.G., Liew, M.W.V., Bingner, R.L., Harmel, R.D., Veith, T.L., 2007. Model Evaluation Guidelines for Systematic Quantification of Accuracy in Watershed Simulations. *Transactions of the ASABE* 50, 885–900. <https://doi.org/10.13031/2013.23153>
- Moriasi, D.N., Wilson, B.N., Douglas-Mankin, K.R., Arnold, J.G., Gowda, P.H., 2012. Hydrologic and Water Quality Models: Use, Calibration, and Validation. *Transactions of the ASABE* 55, 1241–1247. <https://doi.org/10.13031/2013.42265>
- Morrice, J.A., Valett, H.M., Dahm, C.N., Campana, M.E., 1997. Alluvial characteristics, groundwater–surface water exchange and hydrological retention in headwater streams. *Hydrological Processes* 11, 253–267. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(19970315\)11:3<253::AID-HYP439>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19970315)11:3<253::AID-HYP439>3.0.CO;2-J)
- Murrell, M.C., Hollibaugh, J.T., 2000. Distribution and Composition of Dissolved and Particulate Organic Carbon in Northern San Francisco Bay During Low Flow Conditions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51, 75–90. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0639>
- Musy, A., 2005. L'infiltration et les écoulements.
- Nadella, S.R., Fitzpatrick, J.L., Franklin, N., Bucking, C., Smith, S., Wood, C.M., 2009. Toxicity of dissolved Cu, Zn, Ni and Cd to developing embryos of the blue mussel (*Mytilus trossolus*) and the protective effect of dissolved organic carbon. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 149, 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2008.09.001>
- Naiman and, R.J., Décamps, H., 1997. The ecology of interfaces: Riparian Zones. *Annual Review of Ecology and Systematics* 28, 621–658. <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.28.1.621>
- Narasimhan, B., Srinivasan, R., 2005. Development and evaluation of Soil Moisture Deficit Index (SMDI) and Evapotranspiration Deficit Index (ETDI) for agricultural drought monitoring. *Agricultural and Forest Meteorology* 133, 69–88. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2005.07.012>



- Narasimhan, B., Srinivasan, R., Arnold, J.G., Luzio, M.D., 2005. Estimation of long-term soil moisture using a distributed parameter hydrologic model and verification using remotely sensed data. *Transactions of the ASAE* 48, 1101–1113. <https://doi.org/10.13031/2013.18520>
- Nash, J.E., Sutcliffe, J.V., 1970. River flow forecasting through conceptual models part I — A discussion of principles. *Journal of Hydrology* 10, 282–290. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6)
- National Research Council, 2001. Basic research opportunities in earth science. national academies Press.
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Srinivasan, R., Williams, J.R., 2002. Soil and water assessment tool user's manual version 2000. GSWRL report 202.
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Williams, J.R., 2011. Soil and water assessment tool theoretical documentation version 2009. Texas Water Resources Institute.
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Williams, J.R., King, K.W., 2005. Soil and water assessment tool theoretical documentation version 2005. Grassland. Soil and Water Research Laboratory, Agricultural Research Service, Blackland Research Center, Texas Agricultural Experiment Station, Texas.
- Ni, H.-G., Lu, F.-H., Luo, X.-L., Tian, H.-Y., Zeng, E.Y., 2008. Riverine inputs of total organic carbon and suspended particulate matter from the Pearl River Delta to the coastal ocean off South China. *Marine Pollution Bulletin* 56, 1150–1157. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.02.030>
- Nkounkou, R.R., 1989. Hydrogeodynamique actuelle du congo et de l'amazone : cycle global de l'eau et bilan de l'érosion au cours des temps phanerozoïques (derniers 600 millions d'années) (PhD Thesis).
- Observation Service SO HYBAM, n.d. Observation Service for the geodynamical, hydrological and biogeochemical control of erosion/alteration and material transport in the Amazon, Orinoco and Congo basins.
- Oeurng, C., Cochrane, T.A., Arias, M.E., Shrestha, B., Piman, T., 2016. Assessment of changes in riverine nitrate in the Sesan, Srepok and Sekong tributaries of the Lower Mekong River Basin. *Journal of Hydrology: Regional Studies* 8, 95–111. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2016.07.004>
- Oeurng, C., Sauvage, S., Coynel, A., Maneux, E., Etcheber, H., Sánchez-Pérez, J.-M., 2011a. Fluvial transport of suspended sediment and organic carbon during flood events

- in a large agricultural catchment in southwest France. *Hydrological Processes* 25, 2365–2378. <https://doi.org/10.1002/hyp.7999>
- Oeurng, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., 2011b. Assessment of hydrology, sediment and particulate organic carbon yield in a large agricultural catchment using the SWAT model. *Journal of Hydrology* 401, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.02.017>
- Oeurng, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., 2010. Temporal variability of nitrate transport through hydrological response during flood events within a large agricultural catchment in south-west France. *Science of The Total Environment* 409, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.006>
- Oki, T., Kanae, S., 2006. Global Hydrological Cycles and World Water Resources. *Science* 313, 1068–1072. <https://doi.org/10.1126/science.1128845>
- Olivera, F., Valenzuela, M., Srinivasan, R., Choi, J., Cho, H., Koka, S., Agrawal, A., 2006. ARCGIS-SWAT: a geodata model and GIS interface for SWAT. *Journal of the American Water Resources Association* 42, 295–309. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2006.tb03839.x>
- Olivier, A., 2015. *Chimie et pollutions des eaux souterraines*. Lavoisier.
- Oosterbaan, R.J., 2005. SAHYSMOD (version 1.7 a), Description of principles, user manual and case studies. International Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen, Netherlands 140.
- Orghidan, T., 1959. Ein neuer Lebensraum des unterirdischen Wassers: der hyporheische Biotop. *Arch. Hydrobiol* 55, 392–414.
- Osborne, L.L., Kovacic, D.A., 1993. Riparian vegetated buffer strips in water-quality restoration and stream management. *Freshwater Biology* 29, 243–258. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.1993.tb00761.x>
- Packman, A.I., Salehin, M., 2003. Relative roles of stream flow and sedimentary conditions in controlling hyporheic exchange. *Hydrobiologia* 494, 291–297. <https://doi.org/10.1023/A:1025403424063>
- Paolini, J., 1995. Particulate organic carbon and nitrogen in the Orinoco river (Venezuela). *Biogeochemistry* 29. <https://doi.org/10.1007/BF00002594>
- Park, S.S., Lee, Y.S., 2002. A water quality modeling study of the Nakdong River, Korea. *Ecological Modelling* 152, 65–75. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(01\)00489-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(01)00489-6)

- Parmentier, F.-J.W., Christensen, T.R., Rysgaard, S., Bendtsen, J., Glud, R.N., Else, B., van Huissteden, J., Sachs, T., Vonk, J.E., Sejr, M.K., 2017. A synthesis of the arctic terrestrial and marine carbon cycles under pressure from a dwindling cryosphere. *Ambio* 46, 53–69. <https://doi.org/10.1007/s13280-016-0872-8>
- Parrens, M., Al Bitar, A., Frappart, F., Papa, F., Calmant, S., Crétaux, J.-F., Wigneron, J.-P., Kerr, Y., 2017. Mapping Dynamic Water Fraction under the Tropical Rain Forests of the Amazonian Basin from SMOS Brightness Temperatures. *Water* 9, 350. <https://doi.org/10.3390/w9050350>
- Parrens, M., Bitar, A.A., Frappart, F., Paiva, R., Wongchuig, S., Papa, F., Yamasaki, D., Kerr, Y., 2019. High resolution mapping of inundation area in the Amazon basin from a combination of L-band passive microwave, optical and radar datasets. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation* 81, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.jag.2019.04.011>
- Parrens, M., Kerr, Y., Al Bitar, A., 2018. SWAF-HR: A High Spatial and Temporal Resolution Water Surface Extent Product Over the Amazon Basin, in: *IGARSS 2018 - 2018 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium*. Presented at the *IGARSS 2018 - 2018 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium*, IEEE, Valencia, pp. 8389–8392. <https://doi.org/10.1109/IGARSS.2018.8519079>
- Pechlivanidis, I.G., Jackson, B.M., McIntyre, N.R., Wheeler, H.S., 2011. Catchment scale hydrological modelling: a review of model types, calibration approaches and uncertainty analysis methods in the context of recent developments in technology and applications. *Global Nest Journal* 13, 193–214.
- Pempkowiak, J., Kupryszewski, G., 1980. The input of organic matter to the Baltic from the Vistula River. *Oceanology*.
- Peter, S., Koetzsch, S., Traber, J., Bernasconi, S.M., Wehrli, B., Durisch-Kaiser, E., 2012. Intensified organic carbon dynamics in the ground water of a restored riparian zone: Organic carbon in riparian aquifers. *Freshwater Biology* 57, 1603–1616. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2012.02821.x>
- Peterjohn, W.T., Correll, D.L., 1984. Nutrient Dynamics in an Agricultural Watershed: Observations on the Role of A Riparian Forest. *Ecology* 65, 1466–1475. <https://doi.org/10.2307/1939127>

- Pettine, M., Patrolecco, L., Camusso, M., Crescenzo, S., 1998. Transport of Carbon and Nitrogen to the Northern Adriatic Sea by the Po River. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 46, 127–142. <https://doi.org/10.1006/ecss.1997.0303>
- Peyrard, D., Delmotte, S., Sauvage, S., Namour, P., Gerino, M., Vervier, P., Sanchez-Perez, J.M., 2011. Longitudinal transformation of nitrogen and carbon in the hyporheic zone of an N-rich stream: A combined modelling and field study. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 599–611. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.05.003>
- Peyrard, D., Sauvage, S., Vervier, P., Sanchez-Perez, J.M., Quintard, M., 2008. A coupled vertically integrated model to describe lateral exchanges between surface and subsurface in large alluvial floodplains with a fully penetrating river. *Hydrological Processes* 22, 4257–4273. <https://doi.org/10.1002/hyp.7035>
- Pfeiffer, S.M., Bahr, J.M., Beilfuss, R.D., 2006. Identification of groundwater flowpaths and denitrification zones in a dynamic floodplain aquifer. *Journal of Hydrology* 325, 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.10.019>
- Pflugmacher, S., Spangenberg, M., Steinberg, C.E.W., 1999. Dissolved organic matter (DOM) and effects on the aquatic macrophyte *Ceratophyllum demersum* in relation to photosynthesis, pigment pattern and activity of detoxication enzymes. *Angewandte Botanik* 73, 184–190.
- Pinay, G., Decamps, H., 1988. The role of riparian woods in regulating nitrogen fluxes between the alluvial aquifer and surface water: A conceptual model. *Regulated Rivers: Research & Management* 2, 507–516. <https://doi.org/10.1002/rrr.3450020404>
- Pinay, G., Gascuel, C., Ménesguen, A., Souchon, Y., Le Moal, M., Levain, A.-K., Etrillard, C., Moatar-Bertrand, F., Pannard, A., Souchu, P., 2018. L'eutrophisation : manifestations, causes, conséquences et prédictibilité.
- Pinay, G., Gumiero, B., Tabacchi, E., Gimenez, O., Tabacchi-Planty, A.M., Hefting, M.M., Burt, T.P., Black, V.A., Nilsson, C., Iordache, V., Bureau, F., Vought, L., Petts, G.E., DéCamps, H., 2007. Patterns of denitrification rates in European alluvial soils under various hydrological regimes. *Freshwater Biology* 52, 252–266. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2006.01680.x>
- Pinay, G., Ruffinoni, C., Wondzell, S., Gazelle, F., 1998. Change in Groundwater Nitrate Concentration in a Large River Floodplain: Denitrification, Uptake, or Mixing? *Journal of the North American Benthological Society* 17, 179–189. <https://doi.org/10.2307/1467961>

- Pokrovsky, O.S., Viers, J., Shirokova, L.S., Shevchenko, V.P., Filipov, A.S., Dupré, B., 2010. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary. *Chemical Geology* 273, 136–149. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.02.018>
- Porter, C.H., Jones, J.W., Adiku, S., Gijsman, A.J., Gargiulo, O., Naab, J.B., 2010. Modeling organic carbon and carbon-mediated soil processes in DSSAT v4.5. *Operational Research* 10, 247–278. <https://doi.org/10.1007/s12351-009-0059-1>
- Priestley, C.H.B., Taylor, R.J., 1972. On the Assessment of Surface Heat Flux and Evaporation Using Large-Scale Parameters. *Monthly Weather Review* 100, 81–92. [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1972\)100<0081:OTAOSH>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1972)100<0081:OTAOSH>2.3.CO;2)
- Probst, J.L., Ludwig, W., Amiotte Suchet, P., 1997. Global modeling of CO<sub>2</sub> uptake by continental erosion and of carbon river transport to the oceans. / Modélisation à l'échelle globale des flux de CO<sub>2</sub> consommé par l'érosion continentale et des transports fluviaux de carbone vers les océans. *Sciences Géologiques. Bulletin* 50, 131–156. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1997.1950>
- Ran, L., Lu, X.X., Sun, H., Han, J., Li, R., Zhang, J., 2013. Spatial and seasonal variability of organic carbon transport in the Yellow River, China. *Journal of Hydrology* 498, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.018>
- Ranalli, A.J., Macalady, D.L., 2010. The importance of the riparian zone and in-stream processes in nitrate attenuation in undisturbed and agricultural watersheds – A review of the scientific literature. *Journal of Hydrology* 389, 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.05.045>
- Rassam, D.W., Pagendam, D.E., Hunter, H.M., 2008. Conceptualisation and application of models for groundwater–surface water interactions and nitrate attenuation potential in riparian zones. *Environmental Modelling & Software* 23, 859–875. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2007.11.003>
- Rathjens, H., Oppelt, N., Bosch, D.D., Arnold, J.G., Volk, M., 2015. Development of a grid-based version of the SWAT landscape model: Developement of a grid-based version of the SWAT landscape model. *Hydrological Processes* 29, 900–914. <https://doi.org/10.1002/hyp.10197>
- Raymond, P.A., Bauer, J.E., 2001. Use of <sup>14</sup>C and <sup>13</sup>C natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling: a review and

- synthesis. *Organic Geochemistry* 32, 469–485. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00190-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00190-X)
- Raymond, P.A., McClelland, J.W., Holmes, R.M., Zhulidov, A.V., Mull, K., Peterson, B.J., Striegl, R.G., Aiken, G.R., Gurtovaya, T.Y., 2007. Flux and age of dissolved organic carbon exported to the Arctic Ocean: A carbon isotopic study of the five largest arctic rivers: ARCTIC RIVER DOC. *Global Biogeochemical Cycles* 21, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007GB002934>
- Raymond, P.A., Saiers, J.E., 2010. Event controlled DOC export from forested watersheds. *Biogeochemistry* 100, 197–209. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9416-7>
- Reader, H.E., Stedmon, C.A., Kritzberg, E.S., 2014. Seasonal contribution of terrestrial organic matter and biological oxygen demand to the Baltic Sea from three contrasting river catchments. *Biogeosciences* 11, 3409–3419. <https://doi.org/10.5194/bg-11-3409-2014>
- Rigon, R., Bertoldi, G., Over, T.M., 2006. GEOTop: A Distributed Hydrological Model with Coupled Water and Energy Budgets. *Journal of Hydrometeorology* 7, 371–388. <https://doi.org/10.1175/JHM497.1>
- Ritchie, J.T., 1972. Model for predicting evaporation from a row crop with incomplete cover. *Water Resources Research* 8, 1204–1213. <https://doi.org/10.1029/WR008i005p01204>
- Rivett, M.O., Buss, S.R., Morgan, P., Smith, J.W.N., Bemment, C.D., 2008. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research* 42, 4215–4232. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.020>
- Rockström, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, Å., Chapin, F.S., Lambin, E.F., Lenton, T.M., Scheffer, M., Folke, C., Schellnhuber, H.J., Nykvist, B., de Wit, C.A., Hughes, T., van der Leeuw, S., Rodhe, H., Sörlin, S., Snyder, P.K., Costanza, R., Svedin, U., Falkenmark, M., Karlberg, L., Corell, R.W., Fabry, V.J., Hansen, J., Walker, B., Liverman, D., Richardson, K., Crutzen, P., Foley, J.A., 2009. A safe operating space for humanity. *Nature* 461, 472–475. <https://doi.org/10.1038/461472a>
- Rosenberg, N.J., Epstein, D.J., Wang, D., Vail, L., Srinivasan, R., Arnold, J.G., 1999. Possible Impacts of Global Warming on the Hydrology of the Ogallala Aquifer Region. *Climate Change* 42, 677–692.
- Rosenthal, W.D., Srinivasan, R., Arnold, J.G., 1995. Alternative River Management Using a Linked GIS-Hydrology Model. *Transactions of the ASAE* 38, 783–790. <https://doi.org/10.13031/2013.27892>

- Rubel, F., Kottek, M., 2010. Observed and projected climate shifts 1901-2100 depicted by world maps of the Köppen-Geiger climate classification. *Meteorologische Zeitschrift* 19, 135–141. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2010/0430>
- Ruelland, D., Billen, G., Brunstein, D., Garnier, J., 2007. SENEQUE: A multi-scaling GIS interface to the Riverstrahler model of the biogeochemical functioning of river systems. *Science of The Total Environment* 375, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.014>
- Rycroft, D.W., Smedema, L.K., 1983. Land drainage: planning and design of agricultural drainage systems. Batsford Academic & Educational.
- Saad, O.A.L.O., Conrad, R., 1993. Temperature dependence of nitrification, denitrification, and turnover of nitric oxide in different soils. *Biology and Fertility of Soils* 15, 21–27. <https://doi.org/10.1007/BF00336283>
- Saggar, S., Jha, N., Deslippe, J., Bolan, N.S., Luo, J., Giltrap, D.L., Kim, D.-G., Zaman, M., Tillman, R.W., 2013. Denitrification and N<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> production in temperate grasslands: Processes, measurements, modelling and mitigating negative impacts. *Science of The Total Environment* 465, 173–195. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.050>
- Salas-Méla, D., Chauvin, F., Déqué, M., Douville, H., Gueremy, J.F., Marquet, P., Planton, S., Royer, J.F., Tyteca, S., 2005. Description and validation of the CNRM-CM3 global coupled model.
- Sánchez-Pérez, J.M., Vervier, P., Garabétian, F., Sauvage, S., Loubet, M., Rols, J.L., Bariac, T., Weng, P., 2003. Nitrogen dynamics in the shallow groundwater of a riparian wetland zone of the Garonne, SW France: nitrate inputs, bacterial densities, organic matter supply and denitrification measurements. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions* 7, 97–107.
- Sangrey, D., Harrop-Williams Kingsley, O., Klaiber Jeffrey, A., 1984. Predicting Ground-Water Response to Precipitation. *Journal of Geotechnical Engineering* 110, 957–975. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1984\)110:7\(957\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1984)110:7(957))
- Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., Vervier, P., Naiman, R.-J., Alexandre, H., Bernard-Jannin, L., Boulétreau, S., Delmotte, S., Julien, F., Peyrard, D., Sun, X., Gerino, M., 2018. Modelling the role of riverbed compartments in the regulation of water quality as an ecological service. *Ecological Engineering* 118, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.02.018>

- Schade, J.D., Fisher, S.G., Grimm, N.B., Seddon, J.A., 2001. The influence of a riparian shrub on nitrogen cycling in a Sonoran desert stream. *Ecology* 82, 3363–3376. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(2001\)082\[3363:TIOARS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(2001)082[3363:TIOARS]2.0.CO;2)
- Schlesinger, W.H., 1991. *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*.
- Schlosser, C.A., Houser, P.R., 2007. Assessing a Satellite-Era Perspective of the Global Water Cycle. *Journal of Climate* 20, 1316–1338. <https://doi.org/10.1175/JCLI4057.1>
- Schramm, I., Boike, J., Bolton, W.R., Hinzman, L.D., 2007. Application of TopoFlow, a spatially distributed hydrological model, to the Imnavait Creek watershed, Alaska: Model application of an arctic watershed. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 112, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006JG000326>
- Schuol, J., Abbaspour, K.C., Yang, H., Srinivasan, R., Zehnder, A.J.B., 2008. Modeling blue and green water availability in Africa: Modeling blue and green water availability in africa. *Water Resources Research* 44. <https://doi.org/10.1029/2007WR006609>
- Schuur, E.A.G., Bockheim, J., Canadell, J.G., Euskirchen, E., Field, C.B., Goryachkin, S.V., Hagemann, S., Kuhry, P., Lafleur, P.M., Lee, H., Mazhitova, G., Nelson, F.E., Rinke, A., Romanovsky, V.E., Shiklomanov, N., Tarnocai, C., Venevsky, S., Vogel, J.G., Zimov, S.A., 2008. Vulnerability of Permafrost Carbon to Climate Change: Implications for the Global Carbon Cycle. *BioScience* 58, 701–714. <https://doi.org/10.1641/B580807>
- Schuur, E.A.G., McGuire, A.D., Schädel, C., Grosse, G., Harden, J.W., Hayes, D.J., Hugelius, G., Koven, C.D., Kuhry, P., Lawrence, D.M., Natali, S.M., Olefeldt, D., Romanovsky, V.E., Schaefer, K., Turetsky, M.R., Treat, C.C., Vonk, J.E., 2015. Climate change and the permafrost carbon feedback. *Nature* 520, 171–179. <https://doi.org/10.1038/nature14338>
- Sebilio, M., Mayer, B., Nicolardot, B., Pinay, G., Mariotti, A., 2013. Long-term fate of nitrate fertilizer in agricultural soils. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 18185–18189. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305372110>
- Seitzinger, S.P., Mayorga, E., Bouwman, A.F., Kroeze, C., Beusen, A.H.W., Billen, G., Van Drecht, G., Dumont, E., Fekete, B.M., Garnier, J., Harrison, J.A., 2010. Global river nutrient export: A scenario analysis of past and future trends: Global river export scenarios. *Global Biogeochemical Cycles* 24, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2009GB003587>
- Seitzinger, S.P., Styles, R.V., Boyer, E.W., Alexander, R.B., Billen, G., Howarth, R.W., Mayer, B., Van Breemen, N., 2002. Nitrogen retention in rivers: model development and



- application to watersheds in the northeastern U.S.A., in: Boyer, E.W., Howarth, R.W. (Eds.), *The Nitrogen Cycle at Regional to Global Scales*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 199–237.
- Semenova, O., Lebedeva, L., Vinogradov, Y., 2013. Simulation of subsurface heat and water dynamics, and runoff generation in mountainous permafrost conditions, in the Upper Kolyma River basin, Russia. *Hydrogeology Journal* 21, 107–119. <https://doi.org/10.1007/s10040-012-0936-1>
- Sempéré, R., Charrière, B., Van Wambeke, F., Cauwet, G., 2000. Carbon inputs of the Rhône River to the Mediterranean Sea: Biogeochemical implications. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 669–681. <https://doi.org/10.1029/1999GB900069>
- Sheibley, R.W., Jackman, A.P., Duff, J.H., Triska, F.J., 2003. Numerical modeling of coupled nitrification–denitrification in sediment perfusion cores from the hyporheic zone of the Shingobee River, MN. *Advances in Water Resources* 26, 977–987. [https://doi.org/10.1016/S0309-1708\(03\)00088-5](https://doi.org/10.1016/S0309-1708(03)00088-5)
- Shiklomanov, A.I., Holmes, R.M., McClelland, J.W., Tank, S.E., Spencer, R.G.M., 2018. Arctic Great Rivers Observatory. Discharge Dataset, Version 2018.
- Sloan, P.G., Moore, I.D., 1984. Modeling subsurface stormflow on steeply sloping forested watersheds. *Water Resources Research* 20, 1815–1822. <https://doi.org/10.1029/WR020i012p01815>
- Sloan, P.G., Moore, I.D., Coltharp, G.B., Eigel, J.D., 1983. Modeling Surface and Subsurface Stormflow on Steeply-Sloping Forested Watersheds. Kentucky Water Resources Research Institute, University of Kentucky. <https://doi.org/10.13023/kwrri.rr.142>
- Soman, S., Beyeler, S., Kraft, S.E., Thomas, D., Winstanley, D., 2007. Ecosystem Services from Riparian Areas: A Brief Summary of the Literature.
- Sophocleous, M., 2002. Interactions between groundwater and surface water: the state of the science. *Hydrogeology Journal* 10, 52–67. <https://doi.org/10.1007/s10040-001-0170-8>
- Sorando, R., Comín, F.A., Jiménez, J.J., Sánchez-Pérez, J.M., Sauvage, S., 2019. Water resources and nitrate discharges in relation to agricultural land uses in an intensively irrigated watershed. *Science of The Total Environment* 659, 1293–1306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.023>
- Spencer, R.G.M., Butler, K.D., Aiken, G.R., 2012. Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA: Dissolved

- organic matter in U.S. rivers. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 117, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011JG001928>
- Spencer, R.G.M., Hernes, P.J., Dinga, B., Wabakanghanzi, J.N., Drake, T.W., Six, J., 2016. Origins, seasonality, and fluxes of organic matter in the Congo River: Organic Matter in the Congo River. *Global Biogeochemical Cycles* 30, 1105–1121. <https://doi.org/10.1002/2016GB005427>
- Spitzky, A., Ittekkot, V., 1991. Dissolved and particulate organic matter in rivers., in: *Ocean Margin Processes in Global Change*. pp. 5–17.
- Spray, S.L., McGlothin, K.L., 2004. *Wetlands: Exploring environmental challenges; A multidisciplinary approach*.
- Steiger, J., Gurnell, A.M., 2003. Spatial hydrogeomorphological influences on sediment and nutrient deposition in riparian zones: observations from the Garonne River, France. *Geomorphology* 49, 1–23. [https://doi.org/10.1016/S0169-555X\(02\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S0169-555X(02)00144-7)
- Stubbins, A., Dittmar, T., 2015. Illuminating the deep: Molecular signatures of photochemical alteration of dissolved organic matter from North Atlantic Deep Water. *Marine Chemistry* 177, 318–324. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.06.020>
- Stubbins, A., Spencer, R.G.M., Mann, P.J., Holmes, R.M., McClelland, J.W., Niggemann, J., Dittmar, T., 2015. Utilizing colored dissolved organic matter to derive dissolved black carbon export by arctic rivers. *Frontiers in Earth Science* 3. <https://doi.org/10.3389/feart.2015.00063>
- Sun, X., 2015. *Modélisation des échanges nappe-rivière et du processus de dénitrification dans les plaines alluviales à l'échelle du bassin versant (PhD Thesis)*.
- Sun, X., Bernard-Jannin, L., Garneau, C., Volk, M., Arnold, J.G., Srinivasan, R., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.M., 2016. Improved simulation of river water and groundwater exchange in an alluvial plain using the SWAT model: Simulated River-Groundwater Exchanges Using SWAT Model. *Hydrological Processes* 30, 187–202. <https://doi.org/10.1002/hyp.10575>
- Sun, X., Bernard-Jannin, L., Grusson, Y., Sauvage, S., Arnold, J., Srinivasan, R., Sánchez Pérez, J., 2018. Using SWAT-LUD Model to Estimate the Influence of Water Exchange and Shallow Aquifer Denitrification on Water and Nitrate Flux. *Water* 10, 528. <https://doi.org/10.3390/w10040528>
- Swanson, F.J., Clayton, J.L., Megahan, W.F., Bush, G., 1989. Erosional processes and long-term site productivity.

- Syndicat du bassin versant de l'Isac. Qu'est-ce qu'un bassin versant ? <http://www.syndicat-isac.fr/le-bassin-versant-de-lisac/quest-ce-quun-bassin-versant/>
- Syvitski, J.P.M., 2002. Sediment discharge variability in Arctic rivers: implications for a warmer future. *Polar Research* 21, 323–330. <https://doi.org/10.3402/polar.v21i2.6494>
- Take, E.S., Jha, M., Anderson, C.J., 2005. Hydrological cycle in the upper Mississippi River basin: 20th century simulations by multiple GCMs: US regional hydrological cycle in GCMs. *Geophysical Research Letters* 32, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2005GL023630>
- Tank, S.E., Striegl, R.G., McClelland, J.W., Kokelj, S.V., 2016. Multi-decadal increases in dissolved organic carbon and alkalinity flux from the Mackenzie drainage basin to the Arctic Ocean. *Environmental Research Letters* 11, 54015. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/5/054015>
- Tao, S., 1998. Spatial and temporal variation in DOC in the Yichun River, China. Funding was provided by National Excellent Young Scientist Foundation of China [49525102].1. *Water Research* 32, 2205–2210. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00443-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00443-0)
- Thorp, J.H., DeLong, M.D., 1994. The Riverine Productivity Model: An Heuristic View of Carbon Sources and Organic Processing in Large River Ecosystems. *Oikos* 70, 305. <https://doi.org/10.2307/3545642>
- Thurman, E.M., 1985. Amount of Organic Carbon in Natural Waters, in: *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 7–65.
- Tibebe, D., Bewket, W., 2011. Surface runoff and soil erosion estimation using the SWAT model in the Keleta Watershed, Ethiopia. *Land Degradation & Development* 22, 551–564. <https://doi.org/10.1002/ldr.1034>
- Tockner, K., Malard, F., Ward, J.V., 2000. An extension of the flood pulse concept. *Hydrological Processes* 14, 2861–2883. [https://doi.org/10.1002/1099-1085\(200011/12\)14:16/17<2861::AID-HYP124>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1099-1085(200011/12)14:16/17<2861::AID-HYP124>3.0.CO;2-F)
- Tockner, K., Stanford, J.A., 2002. Riverine flood plains: present state and future trends. *Environmental Conservation* 29, 308–330. <https://doi.org/10.1017/S037689290200022X>
- Townsend, P.A., Walsh, S.J., 1998. Modeling floodplain inundation using an integrated GIS with radar and optical remote sensing. *Geomorphology* 21, 295–312. [https://doi.org/10.1016/S0169-555X\(97\)00069-X](https://doi.org/10.1016/S0169-555X(97)00069-X)

- Tranvik, L.J., Downing, J.A., Cotner, J.B., Loiselle, S.A., Striegl, R.G., Ballatore, T.J., Dillon, P., Finlay, K., Fortino, K., Knoll, L.B., Kortelainen, P.L., Kutser, T., Larsen, S., Laurion, I., Leech, D.M., McCallister, S.L., McKnight, D.M., Melack, J.M., Overholt, E., Porter, J.A., Prairie, Y., Renwick, W.H., Roland, F., Sherman, B.S., Schindler, D.W., Sobek, S., Tremblay, A., Vanni, M.J., Verschoor, A.M., von Wachenfeldt, E., Weyhenmeyer, G.A., 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography* 54, 2298–2314. [https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6\\_part\\_2.2298](https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298)
- Tranvik, L.J., Jansson, M., 2002. Terrestrial export of organic carbon. *Nature* 415, 861–862. <https://doi.org/10.1038/415861b>
- Triska, F.J., Duff, J.H., Avanzino, R.J., 1993. The role of water exchange between a stream channel and its hyporheic zone in nitrogen cycling at the terrestrial—aquatic interface, in: Hillbricht-Ilkowska, A., Pieczyńska, E. (Eds.), *Nutrient Dynamics and Retention in Land/Water Ecotones of Lowland, Temperate Lakes and Rivers*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 167–184.
- Valett, H.M., Morrice, J.A., Dahm, C.N., Campana, M.E., 1996. Parent lithology, surface-groundwater exchange, and nitrate retention in headwater streams. *Limnology and Oceanography* 41, 333–345. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.2.0333>
- Vazquez-Amabile, G.G., Engel, B.A., 2005. Use of SWAT to compute groundwater table depth and streamflow in the Muscatatuck river watershed. *Transactions of the ASAE* 48, 991–1003. <https://doi.org/10.13031/2013.18511>
- Venetis, C., 1969. A study on the recession of unconfined aquifers. *International Association of Scientific Hydrology. Bulletin* 14, 119–125. <https://doi.org/10.1080/02626666909493759>
- Verberk, W.C.E.P., Bilton, D.T., Calosi, P., Spicer, J.I., 2011. Oxygen supply in aquatic ectotherms: Partial pressure and solubility together explain biodiversity and size patterns. *Ecology* 92, 1565–1572. <https://doi.org/10.1890/10-2369.1>
- Vervier, P., Bonvallet-Garay, S., Sauvage, S., Valett, H.M., Sanchez-Perez, J.-M., 2009. Influence of the hyporheic zone on the phosphorus dynamics of a large gravel-bed river, Garonne River, France. *Hydrological Processes* 23, 1801–1812. <https://doi.org/10.1002/hyp.7319>
- Vervier, P., Gibert, J., Marmonier, P., Dole-Olivier, M.-J., 1992. A Perspective on the Permeability of the Surface Freshwater-Groundwater Ecotone. *Journal of the North American Benthological Society* 11, 93–102. <https://doi.org/10.2307/1467886>

- Vidon, P.G., Hill, A.R., 2006. A landscape-based approach to estimate riparian hydrological and nitrate removal functions. *Journal of the American Water Resources Association* 42, 1099–1112. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2006.tb04516.x>
- Vitale, C.M., Di Guardo, A., 2019. Predicting dissolved organic carbon partition and distribution coefficients of neutral and ionizable organic chemicals. *Science of The Total Environment* 658, 1056–1063. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.282>
- Vitousek, P.M., Aber, J.D., Howarth, R.W., Likens, G.E., Matson, P.A., Schindler, D.W., Schlesinger, W.H., Tilman, D.G., 1997. Human alteration of the Global Nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications* 7, 737–750. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1997\)007\[0737:HAOTGN\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1997)007[0737:HAOTGN]2.0.CO;2)
- Volk, M., Arnold, J.G., Bosch, D.D., Allen, P.M., Green, C.H., 2007. Watershed configuration and simulation of landscape processes with the SWAT model, in: MODSIM 2007 International Congress on Modelling and Simulation. Modelling and Simulation Society of Australia and New Zealand, Canberra, Australia. pp. 74–80.
- Vuksanovic, V., De Smedt, F., Van Meerbeeck, S., 1996. Transport of polychlorinated biphenyls (PCB) in the Scheldt Estuary simulated with the water quality model WASP. *Journal of Hydrology* 174, 1–18. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(95\)02759-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(95)02759-9)
- W. H. O., 2011. Nitrate and Nitrite in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- Wang, X., Kannan, N., Santhi, C., Potter, S.R., Williams, J.R., Arnold, J.G., 2011. Integrating APEX Output for Cultivated Cropland with SWAT Simulation for Regional Modeling. *Transactions of the ASABE* 54, 1281–1298. <https://doi.org/10.13031/2013.39031>
- Wang, X., Ma, H., Li, R., Song, Z., Wu, J., 2012. Seasonal fluxes and source variation of organic carbon transported by two major Chinese Rivers: The Yellow River and Changjiang (Yangtze) River: flux and source of organic carbon. *Global Biogeochemical Cycles* 26, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011GB004130>
- Weismüller, J., Wollschläger, U., Boike, J., Pan, X., Yu, Q., Roth, K., 2011. Modeling the thermal dynamics of the active layer at two contrasting permafrost sites on Svalbard and on the Tibetan Plateau. *The Cryosphere* 5, 741–757. <https://doi.org/10.5194/tc-5-741-2011>
- Weng, P., Sánchez-Pérez, J.M., Sauvage, S., Vervier, P., Giraud, F., 2003. Assessment of the quantitative and qualitative buffer function of an alluvial wetland: hydrological modelling of a large floodplain (Garonne River, France): hydrological modelling of a

- large floodplain. *Hydrological Processes* 17, 2375–2392. <https://doi.org/10.1002/hyp.1248>
- Wetzel, R.G., Ward, A.K., Stock, M., 1997. Effects of natural dissolved organic matter on mucilaginous matrices of biofilm communities. *Archiv für Hydrobiologie* 139, 289–299.
- Wheeler, P.A., Watkins, J.M., Hansing, R.L., 1997. Nutrients, organic carbon and organic nitrogen in the upper water column of the Arctic Ocean: implications for the sources of dissolved organic carbon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 44, 1571–1592. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(97\)00051-9](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(97)00051-9)
- Whitehead, P., Wilson, E., Butterfield, D., 1998. A semi-distributed integrated nitrogen model for multiple source assessment in watersheds (INCA): Part I — model structure and process equations. *Science of The Total Environment* 210–211, 547–558. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00037-0)
- Whitmire, S.L., Hamilton, S.K., 2005. Rapid Removal of Nitrate and Sulfate in Freshwater Wetland Sediments. *Journal of Environment Quality* 34, 2062. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.0483>
- Williams, J.R., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Gassman, P.W., Green, C.H., 2008. History of model development at Temple, Texas. *Hydrol. Sci.* 53, 948–960.
- Williams, J.R., Berndt, H.D., 1976. Sediment yield prediction based on watershed hydrology. American Society of Agricultural Engineering.
- Williams, T.I., 1982. A short history of twentieth-century technology c. 1900-c. 1950. Oxford University Press.
- Winter, T.C., 1999. Relation of streams, lakes, and wetlands to groundwater flow systems. *Hydrogeology Journal* 7, 28–45. <https://doi.org/10.1007/s100400050178>
- Wischmeier, W.H., 1965. Predicting rainfall erosion losses from cropland east of the Rocky Mountain. *Agriculture handbook* 282, 47.
- Wischmeier, W.H., Smith, D.D., 1978. Predicting rainfall erosion losses—a guide to conservation planning. *Predicting rainfall erosion losses—a guide to conservation planning*.
- Wit, M.J.M. de, 2001. Nutrient fluxes at the river basin scale. I: The PolFlow model. *Hydrological Processes* 15, 743–759. <https://doi.org/10.1002/hyp.175>

- Woessner, W.W., 2000. Stream and Fluvial Plain Ground Water Interactions: Rescaling Hydrogeologic Thought. *Ground Water* 38, 423–429. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2000.tb00228.x>
- Wollast, R., 1993. Interactions of Carbon and Nitrogen Cycles in the Coastal Zone, in: Wollast, R., Mackenzie, F.T., Chou, L. (Eds.), *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 195–210.
- Woo, M., 1986. Permafrost hydrology in North America 1. *Atmosphere-Ocean* 24, 201–234. <https://doi.org/10.1080/07055900.1986.9649248>
- Yamazaki, D., Kanae, S., Kim, H., Oki, T., 2011. A physically based description of floodplain inundation dynamics in a global river routing model: Floodplain inundation dynamics. *Water Resources Research* 47. <https://doi.org/10.1029/2010WR009726>
- Yasarer, L.M.W., Bingner, R.L., Garbrecht, J.D., Locke, M.A., Lizotte, Jr., R.E., Momm, H.G., Busted, P.R., 2017. Climate Change Impacts on Runoff, Sediment, and Nutrient Loads in an Agricultural Watershed in the Lower Mississippi River Basin. *Applied Engineering in Agriculture* 33, 379–392. <https://doi.org/10.13031/aea.12047>
- Yasarer, L.M.W., Bingner, R.L., Momm, H.G., 2018. Characterizing ponds in a watershed simulation and evaluating their influence on streamflow in a Mississippi watershed. *Hydrological Sciences Journal* 63, 302–311. <https://doi.org/10.1080/02626667.2018.1425954>
- Zaehle, S., Friend, A.D., Friedlingstein, P., Dentener, F., Peylin, P., Schulz, M., 2010. Carbon and nitrogen cycle dynamics in the O-CN land surface model: 2. Role of the nitrogen cycle in the historical terrestrial carbon balance: nitrogen effects on global c cycling. *Global Biogeochemical Cycles* 24, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2009GB003522>
- Zaman, M., Nguyen, M.L., Simek, M., Nawaz, S., Khan, M.J., Babar, M.N., Zaman, S., 2012. Emissions of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) and di-nitrogen (N<sub>2</sub>) from the agricultural landscapes, sources, sinks, and factors affecting N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> ratios, in: *Greenhouse Gases-Emission, Measurement and Management*. IntechOpen.
- Zarnetske, J.P., Haggerty, R., Wondzell, S.M., Baker, M.A., 2011. Labile dissolved organic carbon supply limits hyporheic denitrification. *Journal of Geophysical Research* 116. <https://doi.org/10.1029/2011JG001730>
- Zarnetske, J.P., Haggerty, R., Wondzell, S.M., Bokil, V.A., González-Pinzón, R., 2012. Coupled transport and reaction kinetics control the nitrate source-sink function of

- hyporheic zones: Hyporheic N source-sink controls. *Water Resources Research* 48. <https://doi.org/10.1029/2012WR011894>
- Zhang, X., 2018. Simulating eroded soil organic carbon with the SWAT-C model. *Environmental Modelling & Software* 102, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2018.01.005>
- Zhang, X., Srinivasan, R., Liew, M.V., 2008. Multi-Site Calibration of the SWAT Model for Hydrologic Modeling. *Transactions of the ASABE* 51, 2039–2049. <https://doi.org/10.13031/2013.25407>
- Zhang, Y., Xia, J., Shao, Q., Zhai, X., 2013. Water quantity and quality simulation by improved SWAT in highly regulated Huai River Basin of China. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment* 27, 11–27. <https://doi.org/10.1007/s00477-011-0546-9>
- Zhou, J., Pomeroy, J.W., Zhang, W., Cheng, G., Wang, G., Chen, C., 2014. Simulating cold regions hydrological processes using a modular model in the west of China. *Journal of Hydrology* 509, 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.11.013>
- Zhou, Y., Xu, Y., Xiao, W., Wang, J., Huang, Y., Yang, H., 2017. Climate Change Impacts on Flow and Suspended Sediment Yield in Headwaters of High-Latitude Regions—A Case Study in China's Far Northeast. *Water* 9, 966. <https://doi.org/10.3390/w9120966>
- Zuijggeest, A., Wehrli, B., 2017. Carbon and nutrient fluxes from floodplains and reservoirs in the Zambezi basin. *Chemical Geology* 467, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.025>

Les références des papiers publiés ou soumis sont directement incluses dans ces derniers.





## **Résumé :**

La pollution des eaux de surface par les nitrates sous la pression de l'intensification des activités agricoles et des rejets urbains et industriels reste encore aujourd'hui une problématique mondiale. La dénitrification est le seul processus d'élimination des nitrates qui se produit majoritairement dans les zones humides et favorise une diminution de la concentration en nitrates depuis les zones agricoles vers les rivières et les fleuves. Le processus de dénitrification nécessite du carbone organique qui peut venir à la fois des sols et de la matière organique produite in-situ dans ces zones humides alluviales ainsi que de la rivière. Les zones humides alluviales sont des zones humides très actives du point de vue de la dénitrification. La dénitrification dans ces zones humides alluviales fluctue dans le temps en fonction du cycle hydrologique et de la disponibilité en carbone organique et en nitrate. Alors que le processus de dénitrification dans les zones humides alluviales est bien connu et détaillé, l'impact de ce processus d'élimination sur les flux exportés aux océans à l'échelle des bassins versants est difficile à appréhender car hautement variable dans le temps et l'espace. De meilleures compréhensions et estimations du rôle de la dénitrification dans les zones humides alluviales au pas de temps journalier sont nécessaires afin de faire ressortir son effet prépondérant dans la régulation des nitrates à l'échelle d'un bassin versant. Ainsi, les objectifs de ce travail sont 1) de mieux comprendre et d'estimer les flux de carbone organique au pas de temps journalier, un des moteurs essentiels de la dénitrification, 2) d'estimer le rôle de la dénitrification dans les zones humides alluviales sur des bassins versants contrastés d'un point de vue de la disponibilité de carbone organique et de nitrate, 3) d'ouvrir vers une généralisation de cette méthode pour quantifier les flux de nitrate aux océans à l'échelle globale et le rôle des zones humides alluviales sur ces derniers. A l'aide de données éparses à travers le monde provenant de différentes bases de données, nous avons pu mettre en évidence des équations simples permettant de simuler les flux de carbone organique transportés par les fleuves. Puis, avec un modèle intégrant les échanges nappes-rivière, adapté du modèle SWAT ainsi que des données de télédétection, nous nous sommes concentrés sur les interactions entre cycles de l'azote et du carbone dans les zones humides alluviales via la dénitrification sur trois bassins versants contrastés : l'Amazone pour les zones tropicales, la Garonne pour les zones tempérées et l'énisseï en Sibérie pour les zones froides. Ce travail démontre l'hétérogénéité de la dénitrification à l'échelle de bassins versants contrastés. Nous avons pu démontrer que la dénitrification par les zones humides alluviales s'élève à hauteur de 73,0 kgN/ha/an pour l'Amazone, 4,5 kgN/ha/an pour la Garonne et 0,7 kgN/ha/an pour l'énisseï. Ainsi, nous pouvons démontrer que les bassins versants pour des conditions pédo-climatiques et d'anthropisation différentes renvoient des dénitrifications très différentes dues à la température ou à la disponibilité des réactifs. Enfin, dans le but de généraliser cette méthode à l'échelle globale, nous avons établi une approche de prédiction des flux de nitrates transportés par les fleuves à l'aide d'une équation simple et de paramètres environnementaux faciles à obtenir afin d'exporter nos résultats sur l'ensemble des fleuves de la planète.

## **Abstract:**

Nitrate pollution in surface waters under anthropogenic pressures such as the intensification of the agriculture and the urban and industrial discharges is still a main concern at global scale. Denitrification is the only one process able to remove nitrate from the system. This process is mainly happening in wetlands and induces a reduction of the nitrate concentration to the rivers and coming from agricultural lands. For its functioning, the denitrification process needs organic carbon which partly comes from in-situ organic carbon in soils or in field produced organic matter but also from the river. Alluvial wetlands are really efficient concerning denitrification. The latter fluctuates in time according to the hydrological cycle and to the availability of organic carbon and nitrate. While the process in alluvial wetlands is known and detailed for a long time, the impact of organic carbon availability on nitrate fluxes exported to the oceans at the watershed scale is difficult to estimate as it is highly variable in time and space. Better understanding and estimations of the alluvial wetlands denitrification role at daily time step are required to highlight its main effect on the regulation of nitrate fluxes at the watershed scale. In this way, the objectives of this work are 1) to better understand and estimate the fluxes of organic carbon flowing in rivers at a daily time step, as it is a main reagent in the denitrification process, 2) to estimate the denitrification role in alluvial wetlands on different contrasted watersheds regarding the availability of organic carbon and nitrate, 3) to look towards a generalization of the proposed methods in order to quantify the nitrate fluxes going to the oceans at global scale and the role of the alluvial wetlands on them. Using scarce data from various databases, we have pointed out simple equations allowing the simulations of organic carbon exported by rivers to the oceans. Then, with a model integrating exchanges between the river and the aquifer, adapted from SWAT and with remote sensing data, we have focused on the interactions of nitrogen and organic carbon cycles in alluvial wetlands by denitrification on three contrasted watersheds: the Amazon River for tropical areas, the Garonne River for temperate basins and the Yenisei River for cold zones. This work demonstrates the heterogeneity of denitrification in these three watersheds. We have estimated that the denitrification in alluvial wetlands raises  $73.0 \pm 6.2 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  for the Amazon River,  $4.5 \pm 1.4 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  for the Garonne River and  $0.7 \pm 0.2 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  for the Yenisei River. Hence, we have shown that watersheds with different pedo-climatic conditions or anthropogenic pressures return different denitrification rates due to temperature or to reagents availability. Finally, to generalize this method at global scale, we have proposed an approach to predict nitrate fluxes transported by rivers with a simple equation and easy-to-obtain environmental parameters.