



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Surfaces Interfaces Continentales Hydrologie

Présentée et soutenue par :

M. VIVIEN PONNOU-DELAFFON

le jeudi 2 juillet 2020

Titre :

Fonctionnement de la Zone Critique en milieu agricole: cas du Bassin versant d'Auradé. Variations hydrochimiques spatio-temporelles et bilans d'érosion

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 :

MME ANNE PROBST

M. JEAN-LUC PROBST

Rapporteurs :

M. PHILIPPE AMIOTTE SUCHET, UNIVERSITE DE BOURGOGNE

M. STEPHANE BINET, UNIVERSITE D'ORLEANS

Membre(s) du jury :

Mme SABINE SAUVAGE, CNRS TOULOUSE, Président

M. JEAN-LUC PROBST, CNRS TOULOUSE, Membre

Mme ANNE PROBST, CNRS TOULOUSE, Membre

M. WOLFGANG LUDWIG, UNIVERSITE DE PERPIGNAN, Membre

« Une mer calme n'a jamais fait un bon marin »

Proverbe

Remerciements

La thèse est un travail difficile mais il faut s'accrocher, ne jamais abandonner, ne jamais laisser tomber et ne jamais s'éparpiller ou délaissé sa thèse ...

J'aimerais, tout d'abord, remercier grandement mes directeurs de thèse Anne et Jean-Luc Probst sans qui je n'aurais jamais pu finir, ni même commencer cette thèse. Un grand merci encore, à vous deux, qui m'avez tant appris au cours de cette thèse et soutenu dans les moments les plus difficiles.

Je souhaiterais exprimer toute ma gratitude aux membres du jury. Merci à Philippe Amiotte-Suchet, Stéphane Binet et Wolfgang Ludwig d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Merci à Olivier Ribolzi, Mathieu Sébilo et Issam Moussa de m'avoir accompagné lors des comités de thèse. Merci à Sabine Sauvage d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie également les membres du laboratoire d'écologie fonctionnelle et environnement (anciennement EcoLab), à commencer par son directeur Franck Gilbert, toujours disponible pour m'apporter son aide, mais aussi, sa secrétaire, Annick Corrège, sans qui la vie de chacune des personnes du laboratoire serait plus difficile.

Il y a aussi des personnes, sans qui cette thèse aurait été bien vide, sur le plan matériel, des data mais aussi sur le plan émotionnel. Merci donc à Virginie Payré-Suc et à Franck Granouillac, les femmes et hommes de terrain que je considère comme des amis. Merci à Corinne Pautot et Thierry Camboulive d'avoir apporté leurs soutiens techniques et moraux à cette thèse. Merci aussi à Robin qui avait pour mission de préparer mes analyses de ^{15}N pendant son stage de L3. Merci à Marie-José Tavella, qui aura su animer les journées et les soirées de travail au laboratoire ou avec qui j'ai attendu le dépanneur le soir. Merci aussi à tous ceux qui ont contribué indirectement à cette thèse par le travail qu'ils ont fourni sur Auradé avant moi.

J'aimerais aussi remercier tous mes collègues de bureaux (et il y en a eu) qui ont su égayer mes journées. Donc merci, Franck Granouillac (encore lui, il est partout bien qu'à 20% au laboratoire par semaine), Marie, Amine B, Steve, Déonie, Oussama, Joggi, Sara, et Francesco (le petit chouchou).

Merci aussi à tous ceux qui ont pu me soutenir durant cette thèse : Thomas, Marilen, Ariane, Chuxian, Xi, Clément, Roxelane, Vanessa, Columba, Pankies, Théo, Théo, Huguette, Alpha, Amine Z, Juan, Simon, Jérémy, Pilar, Marine, Eva, Adrien, Betty, Clarisse, Quentin, Benjamin, Christophe, Camille, Stéphanie, Sylvain, Laure, Gaël, Julien, Yann, Dédé, Annie, Séverine, etc. Désolé pour les personnes que j'oublie et qui liront ces remerciements.

Je n'oublie pas non plus, les deux personnes, sans qui, je me serais senti bien seul la nuit à Auradé dans la cabane de Virginie (si on ne prend pas en compte les araignées), à savoir mes frères Algérien et Chinois, Amine et Xinda. Ces deux hommes qui ont accepté de braver le vent et la pluie pour récolter des échantillons de crues avec moi. Merci aussi à ceux qui m'ont accompagné sans pouvoir attraper de crue malgré la pluie, Anne-Sophie et Loïc.

Mes derniers remerciements vont à ma moitié, ma mie, Anne-Sophie, qui m'aura toujours soutenu et accompagné malgré les galères et les soucis et qui aura réussi à s'occuper de notre petit combattant, Gabriel (qui a déjà traversé plus que moi dans la vie), pour m'aider à finir ma thèse.

Sommaire

Liste des abréviations.....	13
Introduction Générale.....	15
Chapitre I Synthèse Bibliographique.....	19
1. Introduction.....	20
2. La Zone Critique.....	20
2.1. Définition.....	21
2.2. L'intérêt de l'étude de la zone critique.....	23
3. Les Cycles du Carbone, de l'Azote et l'importance du cycle de l'eau.....	24
3.1. Le cycle du carbone.....	25
3.1.1. La bimodalité temporelle du cycle du carbone.....	25
3.1.2. L'impact anthropique.....	29
3.2. Le cycle de l'azote.....	31
3.2.1. Le cycle naturel.....	32
3.2.2. L'impact de l'agriculture moderne dans le cycle de l'azote.....	33
3.2.3. Les interactions entre les cycles du carbone et de l'azote dans un contexte agricole.....	34
3.3. Le cycle de l'eau.....	36
3.3.1. Le fonctionnement du Cycle de l'eau.....	37
3.3.2. Un cycle porteur d'interactions.....	38
3.3.3. L'importance des crues.....	41

Chapitre II Matériels et Méthodes	44
1. Site d'étude : le bassin versant du Montoussé.....	45
1.1. Contexte du site.....	45
1.2. Hydro-Climatologie du bassin versant.....	46
1.3. Lithologie et sols.....	48
1.4. Occupation des sols et pratiques agricoles.....	49
2. Méthodes de prélèvements et d'analyses.....	51
2.1. Les différents sites de mesures, les dispositifs et les paramètres mesurés.....	51
2.2. Fréquences d'échantillonnage.....	55
2.3. Méthodes de prélèvements.....	55
2.4. Préparation et conditionnement des échantillons.....	56
2.5. Analyses physico-chimiques et isotopiques.....	57
2.5.1. Sur le terrain.....	57
2.5.2. Au laboratoire.....	57
3. Analyses et traitements de données.....	59
3.1. Méthodes de vérification et de correction des données.....	59
3.2. Méthodes de calibrations.....	61
3.3. Méthodes statistiques.....	64
3.3.1. Les tests paramétriques.....	65
3.3.2. Les tests non- paramétriques.....	66
3.3.3. L'analyse spectrale.....	68

Chapitre III Hydrologie et géochimie des eaux du bassin versant du Montoussé.....	70
1. Introduction.....	71
2. Caractérisation hydrologique et climatique du bassin versant du Montoussé.....	72
2.1. Caractérisation climatologique du bassin versant du Montoussé.....	72
2.2. Comparaison des données hydro-climatologiques du bassin versant du Montoussé avec des stations météorologiques de la région.....	75
2.2.1. Comparaison des précipitations.....	75
2.2.2. Caractérisation hydrologique du Montoussé dans un contexte régional.....	77
2.3. Influence des précipitations sur le débit du Montoussé.....	80
3. Tendances hydrologiques du bassin versant du Montoussé.....	87
4. Caractérisation et tendances géochimiques du bassin versant du Montoussé.....	90
4.1. Introduction.....	90
4.2. Principaux résultats et conclusion.....	91
4.3. Publication.....	93
5. Traçage géochimique par les isotopes stables.....	109
5.1. Composition isotopique des pluies ($\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$) et origine des précipitations...109	
5.2. Composition isotopique ($\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$) des eaux de surface du Montoussé et contribution de l'évapotranspiration.....	112
5.3. Composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous dans les eaux du Montoussé et contrainte isotopique sur la dissolution des carbonates.....	116
5.4. Evolution temporelle des compositions isotopiques de l'eau et du carbone des eaux de surface du bassin versant du Montoussé.....	121
5.4.1. Eaux de pluies.....	121
5.4.2. Eaux de ruisseau.....	123
6. Conclusion.....	135

Chapitre IV Caractérisation spatiale ponctuelle des eaux de surface	139
1. Introduction.....	140
2. Contexte hydrologique du site d'étude.....	140
3. Distribution spatiale des concentrations.....	144
4. Evolution spatiale des flux des différents éléments.....	150
5. Processus et facteurs explicatifs des variations spatiales de la composition chimique des eaux de surface	152
5.1. La dénitrification.....	152
5.2. L'influence des fertilisants azotés sur la dissolution des carbonates.....	155
6. Conclusion.....	159
Chapitre V. Rôle des crues dans les transferts de matière	161
1. Introduction.....	162
2. Les mécanismes de la crue.....	162
3. Le découpage hydrologique des crues.....	167
4. Les relations concentration/débit (C/Q).....	173
4.1. Les relations C/Q à long terme.....	173
4.2. Les relations C/Q à l'échelle d'une crue et le phénomène d'hystérésis.....	176
5. Implication en termes de sources de matière et de mécanismes de transfert.....	188
6. Conclusion.....	203

Chapitre VI Erosion physique et altération chimique	205
1. Introduction.....	206
2. Méthodes de calcul des flux.....	206
2.1. Les flux entrant	207
2.1.1. Les apports atmosphériques.....	207
2.1.2. Les intrants agricoles.....	207
2.2. Les flux sortant.....	208
2.2.1. Les exports agricoles.....	208
2.2.2 Les flux de matière drainés à l'exutoire.....	208
2.2.2.1. Les méthodes globales.....	208
2.2.2.1.a. Méthode basée sur les moyennes arithmétique (Méthode 1).....	209
2.2.2.1.b. Méthode basée sur la moyenne des concentrations pondérées par les débits (Méthode 2).....	209
2.2.2.2. Les méthodes de bilans partiels.....	209
2.2.2.2.a. Méthode basée sur les moyennes arithmétiques des concentrations (Méthode 3).....	210
2.2.2.2.b. Méthode basée sur les moyennes des concentrations pondérées par les débits (Méthode 4).....	210
2.2.3. Comparaison des résultats	211
3. Flux et bilans de matière.....	214
3.1. Entrées atmosphériques.....	214
3.1.1. Origine des précipitations.....	214
3.1.2. Flux d'éléments apportés par les précipitations.....	221
3.2. Flux d'éléments sortant dans le ruisseau du Montoussé.....	225
3.3. Bilans des flux entrées/sorties.....	233

4. Contribution des crues.....	238
5. Bilans de l'érosion mécanique et de l'altération chimique.....	241
5.1. Erosion mécanique.....	239
5.2. Altération chimique.....	243
5.2.1. Dissolution des carbonates.....	243
5.2.2. Taux de dénudation chimique.....	245
5.3. Consommation de CO ₂ par altération chimique et perte d'alcalinité.....	250
5.3.1. Consommation de CO ₂	250
5.3.2. Perte de CO ₂ due aux fertilisants.....	243
5.4. Comparaison érosion mécanique et altération chimique.....	255
6. Conclusion.....	257
Conclusion Générale.....	261
Perspectives	271
Bibliographie.....	274
Liste des Figures.....	304
Liste des Tableaux.....	314
Annexes.....	317
Résumé, Abstract.....	324

Liste des Abréviations

CC : Changement Climatique

CID : Carbone Inorganique Dissous

CZO : Critical Zone Observatory (Observatoire de la Zone Critique)

CZEN : Critical Zone Exploration Network

DOC : Dissolve Organic Carbone (Carbone Organique Dissous)

GES : Gaz à Effet de Serre

IGN : Institut national de l'information géographique et forestière

IPCC : International Panel for Climate Change (Groupement International d'Expert Changement climatique)

MES : Matières en suspension

MERA : L'observatoire national de Mesure et d'Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance

NRC : National Research Council (Centre national de la recherche des Etats-Unis)

OZCAR : Observatoire de la Zone Critique, Application, Recherche.

pH : potentiel hydrogène

RENECOFOR : Réseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers

ZC : Zone Critique

10ka : 10000 ans, avec ka pour 1000ans

Introduction Générale

De nos jours, la pression anthropique est devenue mondiale et aucun lieu sur Terre n'échappe à la présence de l'Homme, ne serait-ce que par la présence de plastique du sommet des plus hautes montagnes au plus profond des océans. L'un des domaines où cette pression est la plus forte est l'agriculture. Depuis son apparition, il y a 10000 ans, l'agriculture a permis de nourrir l'Homme mais elle a également profondément modifié la morphologie du paysage naturel. Depuis l'avènement de l'agriculture moderne, après la seconde guerre mondiale, les nouvelles pratiques agricoles ont contribué à appauvrir la qualité des sols par l'utilisation massive de fertilisants azotés, de produits phytosanitaires ou encore par l'utilisation de la monoculture intensive. L'étude de l'impact de ces pratiques agricoles a permis de mettre en évidence la diminution des quantités de carbone des sols (Lal et al., 2013 ; Nachimuthu and Hulugalle, 2016) et de la biodiversité des sols (Regina and Alakukku, 2010), ce qui a conduit à l'accélération de l'érosion des sols (Dotterl, 2013). L'utilisation massive de fertilisants azotés a conduit à des modifications dans des processus naturels, tel que la dissolution des carbonates, en perturbant les cycles naturels du carbone et de l'azote (Semhi et al., 2000 ; Perrin et al., 2008 ; Gandois et al., 2011).

En plus des perturbations anthropiques directes induites par ces pratiques agricoles, la révolution industrielle du XX^{ème} siècle a apporté une augmentation des concentrations en gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Ces apports de gaz à effet de serre n'ont fait que croître et ont entraîné un réchauffement global de l'atmosphère, entraînant ce que l'on appelle aujourd'hui le changement climatique (IPCC, 2013). Ce changement climatique est responsable de perturbations dans les cycles naturels, notamment dans le cycle de l'eau, par l'augmentation de la température de l'hydrosphère. Ces perturbations entraînent une augmentation des événements extrêmes tels que les sécheresses et les tempêtes (IPCC, 2018). Ce changement global peut provoquer de fortes perturbations régionales ou locales et intensifier les problèmes rencontrés dans le domaine agricole par l'accélération de la dégradation des sols.

Dans ce cadre de Zone Critique¹ (ZC) agricole qui a été montré comme étant une zone fragile et qui est soumis à de fortes perturbations, les grands enjeux de cette thèse seront d'étudier les interactions entre les trois grands cycles : cycle du carbone, de l'azote et de l'eau au sein

¹ Zone Critique : Zone de la planète Terre regroupant toute sa surface sur une fine couche allant de la lithosphère à la basse atmosphère (Gaillardet et al., 2018).

du domaine agricole, ainsi que l'évolution à long terme des pressions anthropiques et des changements climatiques sur ces cycles.

Pour répondre à ces enjeux, les problématiques du travail de cette thèse sont : Quel est le fonctionnement hydrobiogéochimique du bassin versant agricole du Montoussé ? Quelle est l'origine des éléments présents dans le ruisseau ? Comment les cycles du carbone, de l'azote et de l'eau interagissent ?

Cette étude a pour objectifs de :

- Caractériser les conditions hydroclimatiques et hydrochimiques du bassin versant du Montoussé

- Appréhender les variations hydrogéochimiques à différentes échelles de temps

- Déterminer les variations dans l'espace des propriétés hydrologiques et hydrochimiques du ruisseau du Montoussé et de ses affluents

- Estimer l'influence des événements hydrologiques extrêmes, les crues, sur le transfert des éléments chimiques

- Quantifier les flux hydrobiogéochimiques et réaliser les bilans d'érosion.

Le premier chapitre de cette thèse est dédié à la présentation du contexte général qui porte sur l'étude de la Zone Critique et celle des différents cycles globaux et de leurs interactions aux niveaux global et local. Ce chapitre permettra aussi de présenter les problématiques de l'impact anthropique sur ces différents cycles dans le contexte d'un bassin versant agricole.

Le deuxième chapitre de cette thèse est consacré aux caractéristiques générales du bassin versant étudié. Il présentera également les différents outils et techniques d'échantillonnages et d'analyses physiques, chimiques, isotopiques et statistiques utilisés au cours de cette étude.

Le troisième chapitre va permettre de définir l'hydroclimatologie du bassin versant du Montoussé et d'en analyser les évolutions temporelles. Ce chapitre va ensuite caractériser l'hydrochimie du ruisseau du Montoussé pour ultérieurement exposer les variations hydrochimiques temporelles à long et à court-terme et les processus associés à ces variations. La dernière partie de ce chapitre visera à améliorer la compréhension des processus de

contrôle de l'hydrochimie du ruisseau et à déterminer l'origine de certains éléments chimiques à l'aide des isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène de l'eau, du carbone du carbone inorganique dissous, de l'oxygène et de l'azote des nitrates et du soufre des sulfates.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude hydrochimique spatiale, réalisée le 9 avril 2018, sur le bassin versant du Montoussé et porte sur l'analyse des paramètres hydrologiques, hydrochimiques et isotopiques du cours d'eau du Montoussé et de ses affluents. L'objectif est de montrer les zones contributives du bassin versant et de mettre en évidence les différents processus de contrôle de la composition chimique et isotopique du Montoussé.

Le cinquième chapitre vise à caractériser les crues du Montoussé et à montrer l'intérêt de leur étude pour comprendre l'origine et le transport des éléments chimiques et des matières à l'exutoire du bassin versant.

Enfin, le but du sixième chapitre est de calculer, le plus précisément possible, les flux d'entrées et de sorties d'éléments et de matière sur le bassin versant du Montoussé, et d'étudier l'évolution de ces flux et des bilans entrées-sorties au cours du temps. Ce chapitre permettra de mettre en avant la contribution quantitative des crues au transport des flux dissous et particulaires à l'exutoire du bassin versant. La dernière partie permettra de déterminer l'état d'équilibre des sols du bassin versant agricole du Montoussé en établissant la balance entre les taux d'érosion mécanique des sols et d'altération chimique du substratum molassique.

Une conclusion générale reprendra les principaux résultats de cette thèse et proposera des perspectives pour développer de futurs travaux scientifiques.

Chapitre I Synthèse Bibliographique

1. Introduction

La vie est cantonnée sur une fine couche de notre planète Terre : sa surface. L'Homme vivant au sein de cette couche s'est attaché à l'étudier pour sa survie. Il a ainsi découvert qu'à l'intérieur de cette zone, de grands cycles étaient en interaction. L'être humain et la vie sur Terre sont dépendants de ces cycles. Notamment les cycles du Carbone et de l'Azote qui constituent les briques de base de la vie, mais aussi le cycle de l'eau sans lequel la vie est impossible. Cependant, par sa présence, l'Homme a perturbé ces cycles et leurs interactions à large comme à faible échelle temporelle et spatiale. Le Changement Climatique en fait partie, tout comme l'artificialisation des terres et l'acidification des océans. Etant un lieu de vie et subissant de fortes perturbations, cette couche a été définie comme la Zone Critique (ZC).

Pour réussir à introduire ces différentes notions ainsi que leurs importances dans la vie sur Terre, ce chapitre va s'atteler à : (i) définir le terme de Zone Critique ; (ii) montrer les différents cycles globaux et leurs interactions aux niveaux global et local ; (iii) montrer les impacts anthropiques dans le contexte d'un bassin versant agricole.

2. La Zone Critique

L'être humain a toujours observé la ZC. Les peintures rupestres des animaux que l'on retrouve dans les grottes comme celle de Lascaux en est une première représentation. Le développement de la civilisation s'est effectué par des avancées scientifiques, comme le développement de l'agriculture il y a 10 000 ans, et n'a pu se faire que par l'étude de la ZC. Cependant, bien qu'il ait été toujours étudié, le concept de Zone Critique n'est introduit qu'en 1988 par Gail Ashley. Il n'a été mis en place que récemment, en 2001, par la *National Science Foundation* (NSF) des Etats-Unis dans l'Etat de Virginie par la mise en place d'un réseau de lieux d'observation de la ZC nommé « Critical Zone Observatory » (CZO) et l'ouverture de 10 observatoires (NRC, 2001). Ces observatoires se sont ensuite multipliés pour atteindre en 2015 le nombre de 64 (Giardino and Houser, 2015) et le regroupement des différents

organismes nationaux dans le « Critical Zone Exploration Network » (CZEN) porte aujourd'hui ce nombre à 247 sites répartis sur le Globe (Figure 1). Ces sites sont cependant cantonnés à quelques régions du monde, dont certaines avec de fortes concentrations d'observatoires comme l'Amérique du Nord, l'Europe de l'Ouest et l'Asie du Sud-Est comme on peut le voir sur la carte (Figure 1). Cette carte montre également les sites du réseau Français OZCAR (Observatoire de la Zone Critique-Application et Recherche) qui est une Infrastructure de Recherche nationale. Ce réseau fait partie depuis sa création en 2015 du CZO et compte plus de 100 sites d'observations (Gaillardet et al., 2018).

2.1. Définition

Ashley (1988) est le premier à définir la Zone Critique comme étant la zone entre la canopée des arbres et le sol. Le National Research Council (NRC) a ensuite défini la Zone Critique comme « *the heterogeneous, near surface environment in which complex interactions involving rock, soil, water, air and living organisms regulate the natural habitat and determine availability of life sustaining resources* » (NRC, 2001). Cependant, la définition de Ashley (1988) reste la plus utilisée avec une extension allant jusqu'à la couche la plus profonde des aquifères. La Figure 2 représente bien cette définition de la ZC qui sera le siège des interactions entre l'air, le vivant, le sol, l'eau et la lithosphère. La ZC représente une partie importante de la planète Terre regroupant toute sa surface sur une fine couche allant de la lithosphère à la basse atmosphère (Gaillardet et al., 2018). De ce fait, la ZC regroupe différentes disciplines telles que la géologie, la géophysique, la géochimie, la minéralogie, l'hydrologie, la biogéochimie, la pédologie, la géomorphologie, la microbiologie, l'écologie, la climatologie, ... (Anderson et al., 2008 ; Brantley et al., 2016). A ces disciplines, il faudrait y rajouter toutes celles des sciences humaines et sociales puisque les êtres humains et les sociétés vivent également dans cette zone et l'influencent énormément par leurs activités.

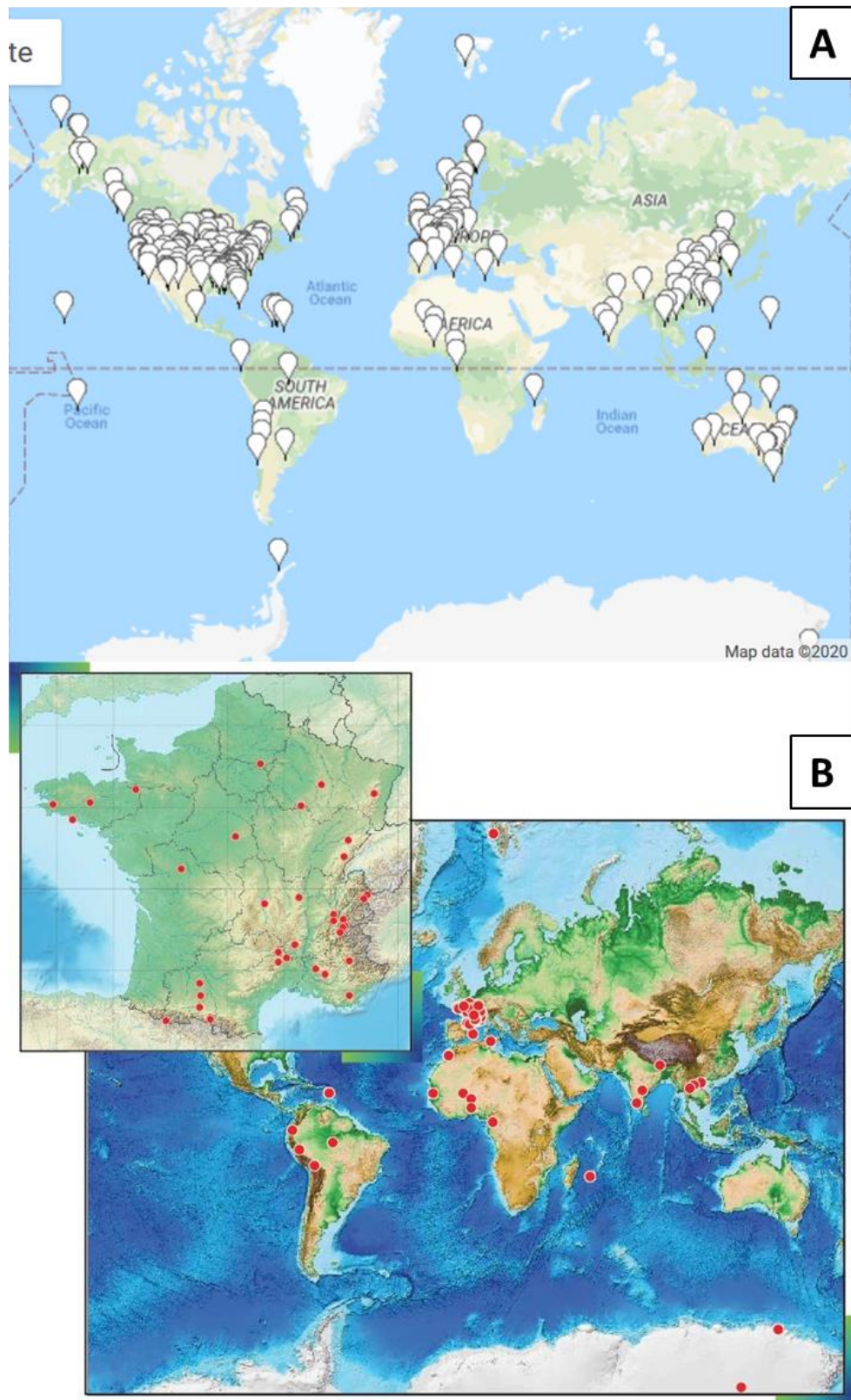


Figure 1 : Carte Mondiale représentant les différents sites de la « Critical Zone Observatories » sur fond de GoogleMap et d'après les données de CZEN Site Seeker (www.czen.org) (A). Carte Mondiale et zoom sur la France des sites des observatoires du réseau OZCAR (B), d'après Gaillardet et al. (2018).

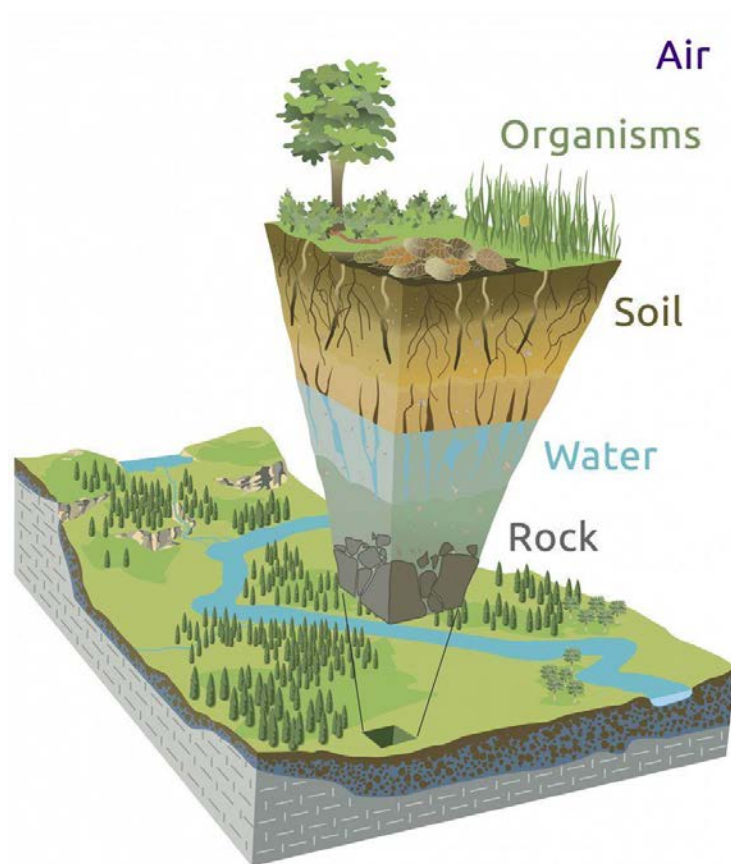


Figure 2 : Représentation de la Zone Critique. D'après Chorover et al., 2007 (Dessin de R. Indlimann).

2.2. L'intérêt de l'étude de la zone critique

L'enjeu principal de l'étude de la Zone Critique est d'améliorer la compréhension de la partie « habitable » de la Terre (Brantley et al., 2017). Pour améliorer nos connaissances sur cette interface de notre planète, une approche scientifique intégrée est nécessaire de par les différentes disciplines qui s'y rapportent. Pour résumer, l'objectif principal est de « mesurer, de comprendre et de simuler l'adaptation de la ZC d'une planète qui change dans un nouveau régime climatique » (Latour, 2018).

L'observation des phénomènes naturels permet également de définir l'impact anthropique sur la ZC. Cet impact peut se caractériser à des niveaux globaux comme la concentration de CO₂ dans l'atmosphère ou encore le Changement Climatique, et doit être mis en relation avec des phénomènes naturels pour définir au mieux l'influence de l'être humain (IPCC, 2013 ;

Perrin et al., 2008). D'un point de vue plus local, l'érosion des sols en contexte naturel vs. contexte anthropique, comme dans le cadre de l'activité agricole, a permis de montrer que, en fonction des pratiques agricoles, les taux d'érosion des sols peuvent augmenter plus ou moins fortement (Lal, 1994 ; Garcia-Ruiz, 2010 ; Sharma et al., 2011). De même, il est important de montrer que la capacité de résilience de cette ZC permet aussi parfois de tamponner l'impact anthropique. Les rejets industriels de SO₂ pendant les années 1970 ont provoqué une hausse des concentrations de H₂SO₄ dans les précipitations et par conséquent, une acidification des sols et des cours d'eau. Cependant, une large réduction de ces émissions a permis de diminuer ces concentrations en quelques décennies (Dambrine et al., 1995 ; Probst and Ambroise, 2019).

La Zone Critique est « l'habitat de la vie ». Elle constitue une source de nourriture pour les organismes en général (nutriments) et pour l'Homme en particulier (agriculture, pêche, etc.) et est une source d'eau potable. Elle rend aussi de nombreux services : elle régule la qualité et la quantité de ressources disponibles, nous protège et nous réchauffe (effet de serre et régulation des gaz à effet de serre) et enfin, elle est le siège de nombreuses activités de loisirs et de développement intellectuel. Elle participe également à l'amélioration de nos conditions de vie par la science bionique (exemple : invention du velcro). Enfin la ZC nous repose et nous apaise et permet de nous maintenir en bonne santé physique et mentale (Costanza et al., 1997 ; Haygarth and Ritz, 2009 ; Field et al., 2015 ; Bratman et al., 2019).

Au sein de la ZC, il existe de nombreux grands cycles biogéochimiques tels que ceux du carbone ou de l'azote qui vont interagir entre eux et contribuer au façonnement de cette fine pellicule de surface de la Terre.

3. Les cycles du carbone, de l'azote et l'importance du cycle de l'eau

Le carbone, l'azote et l'eau sont des éléments qui sont indispensables à la vie telle que nous la connaissons. Ils ont chacun leur propre cycle global qui peut se diviser en différents compartiments tels que l'atmosphère, la terre et les océans. Ces cycles ont varié au cours des temps géologiques et restent des composantes importantes de la Zone Critique.

3.1. Le cycle du carbone

Bien que le carbone ne soit pas l'élément le plus abondant sur Terre, il intervient dans les différents compartiments de la ZC, dans de nombreuses réactions du vivant et du non vivant. Il existe sous deux formes principales, une forme organique, généralement liée à d'autres éléments (hydrogène, etc.) produite par le réacteur biologique ; et une forme non-organique comme le CO_2 ou le CaCO_3 . Le plus grand réservoir de carbone est la lithosphère ($50 \cdot 10^6$ GtC) puis les océans ($38 \cdot 10^3$ GtC), la végétation ($2,3 \cdot 10^3$ GtC) et l'atmosphère (590 GtC) (Figure 3).

3.1.1. La bimodalité temporelle du cycle du carbone

Le cycle du carbone peut être divisé en deux composantes temporelles : un cycle court qui va durer moins de 100 ans et un cycle long qui peut durer plusieurs millions d'années.

Le cycle court est constitué de deux processus biologiques : la photosynthèse, c'est-à-dire la transformation de CO_2 (carbone inorganique) en carbone organique (matière organique) à l'aide de l'énergie produite par le soleil ; la minéralisation, qui est le processus inverse, et dont la respiration fait partie, transforme le carbone organique (matière organique) en carbone inorganique (CO_2). Sarmiento et Gruber (2002) ont montré que la respiration était de $59,6 \text{ GtC} \cdot \text{a}^{-1}$ pour les sols (Figure 3), valeur très proche de celle ($60,2 \text{ GtC} \cdot \text{a}^{-1}$) trouvée précédemment (Atjay et al., 1979 ; Roy et al., 2001). Cette valeur correspond à plus de 10% du stock de carbone pré-industriel de l'atmosphère, avec un temps de résidence du CO_2 de 5 ans (Schlesinger, 1997). Ce processus est également visible dans les échanges entre l'atmosphère et les océans avec une valeur de respiration légèrement plus importante de $70,6 \text{ GtC} \cdot \text{a}^{-1}$ (Figure 3).

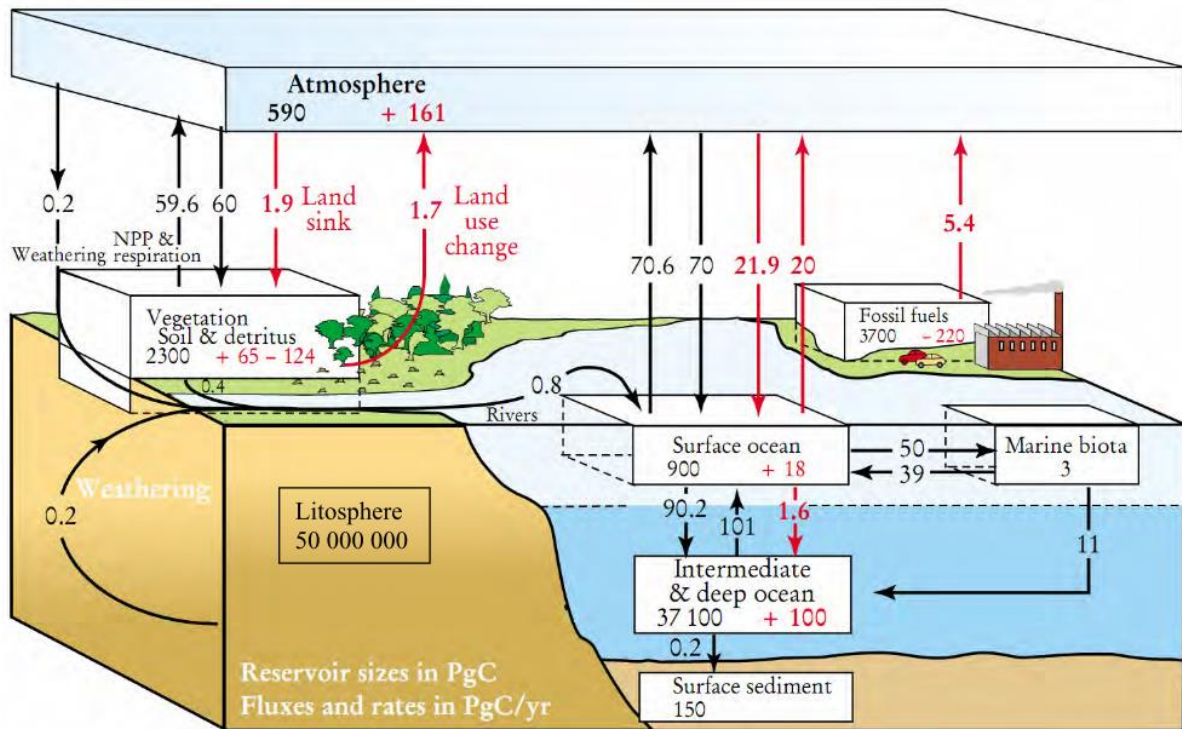


Figure 3 : Le cycle global du carbone. Les chiffres en noir représentent les valeurs en carbone des différents réservoirs avant la révolution industrielle. Les chiffres en rouge correspondent aux évolutions des réservoirs de carbone depuis cette période. Les flèches noires représentent les flux de carbones naturels et les flèches rouges les flux de carbone anthropique. Les réservoirs sont exprimés en PgC (= GtC) tandis que les flux sont exprimés en PgC.a⁻¹. D'après Sarmiento and Gruber (2002)

Le cycle long du carbone concerne des processus géologiques qui vont participer à la création de ressources, au démantèlement et au façonnement des reliefs par érosion et altération. Dans le cadre de ce cycle long du carbone, la matière organique d'origine marine va être enfouie dans les sédiments, puis va subir des processus de dégradation (diagénèse) et de pyrolyse pour produire des huiles (pétrole), des gaz (CH₄) et des résidus carbonés (graphite). La matière organique terrestre composée essentiellement de débris végétaux va être enfouie par subsidence et subir des processus similaires pour former du charbon. Une partie du carbone organique va être érodée puis transportée par les fleuves sous forme dissoute et particulaire pour finir dans les mers et océans. Ce flux a été estimé à 0,38 GtC.a⁻¹ (Ludwig et al., 1996a).

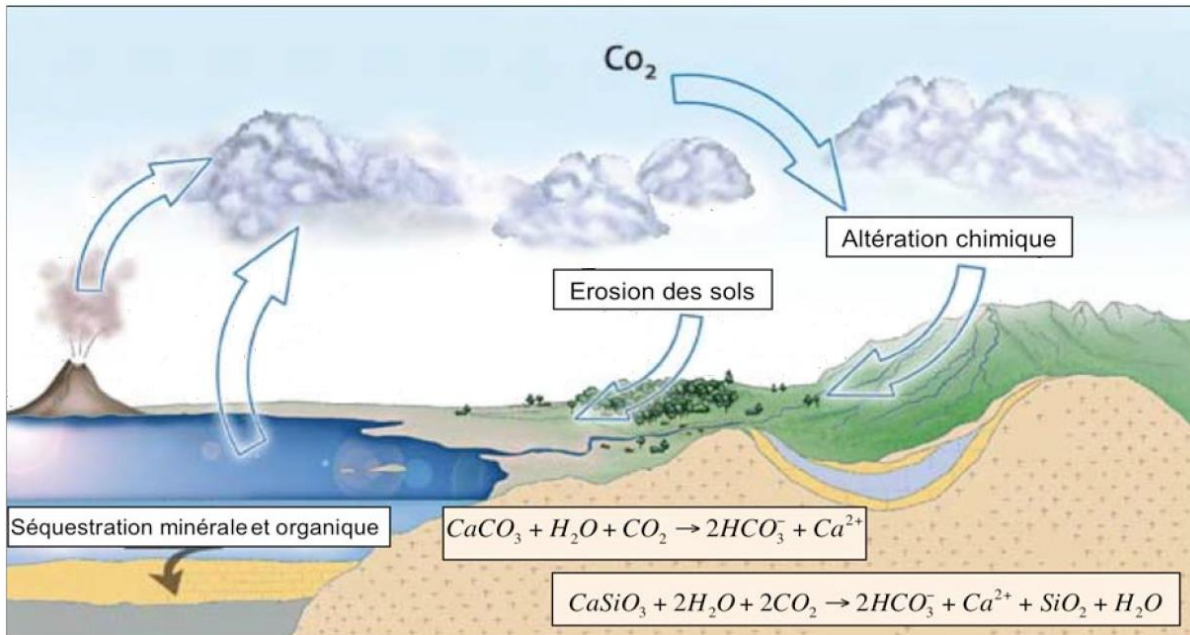
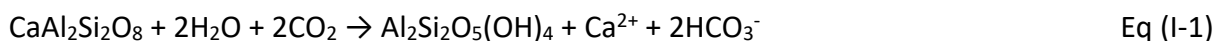


Figure 4 : Le cycle long du carbone et les processus de ce cycle. D'après Gaillardet (2006).

Le carbone inorganique va pouvoir être précipité sous forme de carbonates mais surtout, existant principalement sous forme de silicates et de carbonates, il va subir les processus d'altération (Figure 4). Ce processus consiste à hydrolyser un minéral silicaté ou à dissoudre un minéral carbonaté avec l'acide carbonique qui est issu du CO_2 atmosphérique. Ce processus d'altération chimique des roches et de consommation de CO_2 qui est étudié depuis le milieu du 19^{ème} siècle (Ebelmen, 1845), reste toujours au 21^{ème} siècle (Golfier, 2001) un processus très étudié. Les minéraux silicatés calciques et les minéraux carbonatés réagissent selon les équations suivantes :



Les ions hydrogénocarbonates qui sont ainsi obtenus sont ensuite transportés par les rivières et les fleuves pour finir dans les océans. Cette altération chimique des silicates et carbonates constitue donc un puit de CO_2 atmosphérique. Cependant, l'altération des silicates consomme deux fois plus de CO_2 que l'altération des carbonates, car les 2 moles de HCO_3^- (pour une même quantité de Ca^{2+} libéré) qui sont libérées dans l'équation I-1 sont toutes les deux issues du CO_2

atmosphérique alors que dans l'équation I-2, 1 seule mole de HCO_3^- est issue du CO_2 , l'autre venant de la dissolution des carbonates (CO_3).

De plus, la séquestration par précipitation de CaCO_3 dans les océans (Figure 3 et 4) libère une mole de CO_2 (inverse de l'équation I-2). Ainsi la mole de CO_2 nécessaire pour dissoudre des carbonates sur les continents est compensée par la mole de CO_2 libérée pour précipiter des carbonates dans les océans. La boucle altération/précipitation des carbonates est donc fermée, ce qui entraîne sur le long terme (356 Ma d'après Garrels et Perry 1974) un bilan nul en terme de puits/source de CO_2 . Dans le cadre de période de temps plus courte (10 000 ans), l'altération des carbonates aura un impact immédiat sur la concentration de CO_2 dans l'atmosphère.

Ce processus d'altération des silicates et des carbonates dépend aussi de plusieurs facteurs : la nature de la roche mère avec un taux d'altération allant de la roche composée des minéraux les moins solubles (1 pour un granite), en passant par des carbonates (12), et en terminant par les roches composées des minéraux les plus solubles (80 pour les évaporites) (Meybeck, 1987) ; la température et le climat jouent un rôle important, notamment pour les carbonates, avec des concentrations moins élevées en HCO_3^- dans les rivières des climats chauds que dans celles des climats froids (Ludwig et al., 1998) ; la lame d'eau écoulée, ou drainage, favorise l'altération et les exports des ions HCO_3^- ce qui limite la saturation du milieu lors de l'altération des roches (Amiotte-Suchet et Probst, 1993) ; l'érosion mécanique joue aussi un rôle dans la mise au jour de la surface de roche et améliore l'altération chimique (Gaillardet et al., 1995). De plus, des valeurs d'érosion élevées entraînent une augmentation dans les taux d'altération des carbonates (Jacobson et al., 2003). Dans les milieux glaciaires et de très hautes montagnes, l'érosion par les flux d'eau des glaciers ainsi que l'éclatement dû à l'enchaînement gel-dégel sont plus importants que les taux d'altérations (Anderson et al., 1997 ; Ruddiman, 1997) ; l'âge de la roche mère et des sols reste un facteur important, car une augmentation de l'âge d'un sol provoque une augmentation de sa profondeur et par conséquent un éloignement de la roche des processus d'érosion et d'altération (Hodson et al., 1998) ; le dernier facteur est la végétation et le microbiote du sol. La végétation entraîne un mécanisme de « pompe à proton » par la rhizosphère qui va favoriser l'altération (Hinsinger et al., 2003). De plus, la production des acides organiques va accélérer l'altération (Drever, 1994) et le développement de la rhizosphère va éroder mécaniquement le substrat (Lucas, 2001).

De nombreuses études ont rapporté des calculs de taux d'altération grâce aux estimations des concentrations de HCO_3^- dans les rivières (Amiotte-Suchet et Probst, 1993 ; Liu et Zhao, 2000). Ces résultats ont permis la création de modèles (Amiotte-Suchet et al., 2003) pour estimer les quantités mondiales avec des flux annuels estimés à 0,14 et 0,29 Gt C- HCO_3^- /an pour les silicates et les carbonates (Gaillardet et al., 1999).

Les différents réservoirs de carbones vont subir des variations de stock par des processus naturels qui vont entraîner des flux connus (Figure 3). Cependant, un facteur va venir perturber ce cycle naturel du carbone : les activités anthropiques.

3.1.2. L'impact anthropique

Les activités humaines vont entraîner la création de nouveaux flux de carbone entre les différents réservoirs (Figure 3). Cela va entraîner une hausse de la quantité de carbone présente dans l'atmosphère et contenue dans les océans. D'autres réservoirs vont quant à eux, diminuer leurs stocks de carbone comme les sols et les ressources sous-terraines (pétrole, charbon, etc.) (Figure 3). Les activités anthropiques telles que la déforestation, l'urbanisation, le transport, la combustion de combustibles fossiles pour produire de l'énergie et l'utilisation des terres par l'agriculture ont provoqué des émissions de CO_2 et de CH_4 dans l'atmosphère et sont la cause principale de l'augmentation de carbone dans ce réservoir (Figure 3 et 5). Alors que la concentration en CO_2 dans l'atmosphère était de 280 ppm avant la révolution industrielle, puis de 315 ppm lors du démarrage des mesures à Mauna Loa (Hawaï) en 1958 (Keeling, 1986), elle a ensuite dépassé les 400 ppm en 2015 et a atteint 410 ppm en 2019 (Figure 5). Les concentrations en CH_4 ont doublé depuis la révolution industrielle. Le CO_2 et le CH_4 étant des gaz à effet de serre, la hausse de leurs concentrations a entraîné une augmentation des températures et est à l'origine du changement climatique (IPCC, 2014). La quantité de CO_2 émise par les activités humaines a été estimée à 45 Gt CO_2 -eq.an⁻¹² en 2010.

Les pratiques agricoles ont été reconnues comme étant des facteurs d'augmentation des flux de bicarbonates dans le bassin versant du Mississippi (Raymond et al., 2018). Le changement d'occupation des terres, à savoir la déforestation pour la transformation en pâture ou en

² CO_2 équivalence (CO_2 -eq) est une méthode de mesure des émissions de gaz à effet de serre qui prend en compte le pouvoir de réchauffement de chaque gaz relativement à celui du CO_2 . IPCC, 2014.

champs libère le carbone stocké dans la végétation et dans les sols (Dotterl, 2013). De plus, l'érosion mécanique qui est provoquée par les pratiques agricoles comme le labour augmente la perte de sols et donc de carbone des sols qui va être transporté par les rivières (Lal, 1994). De plus, le changement d'occupation des sols par la déforestation pour la création de cultures entraîne une érosion des sols plus importante (Sharma et al., 2011). A cela s'ajoute que les pratiques agricoles entraînent l'émission de CO₂ par l'élevage de bétail (FAO, 2014) à hauteur de 7,1 GtCO₂.a⁻¹ (FAO, 2013a) soit environ 14,5% des émissions de GES produites par l'homme.

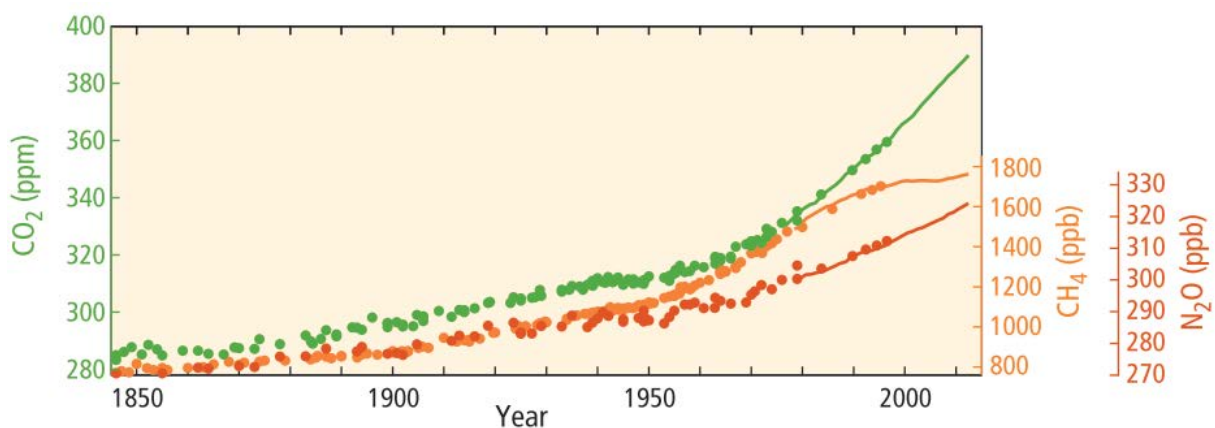


Figure 5 : Concentrations atmosphériques des gaz à effet de serre : CO₂ (en vert), CH₄ (en orange) et N₂O (en rouge) déterminées par des carottes de glaces (points) et par des relevés (lignes). D'après IPCC (2014).

Toutes les émissions humaines de CO₂ ne restent pas dans l'atmosphère. Environ 30% d'entre elles sont captées par les océans par la dissolution du CO₂ dans l'eau. Cette augmentation a provoqué une augmentation de l'alcalinité dans les lacs et rivières du Nord-Est de l'Europe et de l'Amérique du Nord (Stoddard et al., 1999). De plus, l'élévation des concentrations de CO₂ a provoqué une acidification de la surface des océans qui a perdu 0,1 pH depuis la révolution industrielle (Hoegh-Guldberg et al., 2014). L'évolution du pH et des concentrations en CO₂ dissous des océans provoque un changement dans les zones de saturation de la calcite et de l'aragonite, ce qui affecte de nombreux organismes marins comme les planctons ou les coraux (Dove et al., 2013). La compréhension du cycle du carbone et les perturbations anthropiques qui l'affectent ont permis de montrer l'importance de son existence et surtout le besoin de ne

pas le perturber d'avantage au risque d'affecter toute la biosphère terrestre et marine, y compris l'homme. Cependant, le cycle du carbone n'est pas le seul qu'il faille surveiller, car d'autres cycles sont importants et peuvent entrer en interaction avec ce dernier et entraîner de nouvelles perturbations.

3.2. Le cycle de l'azote

L'azote est l'un des éléments les plus abondants sur la Terre et des plus essentiels à la vie. On le retrouve dans les différents compartiments de la ZC notamment dans l'atmosphère où il est le composé majoritaire (Figure 6).

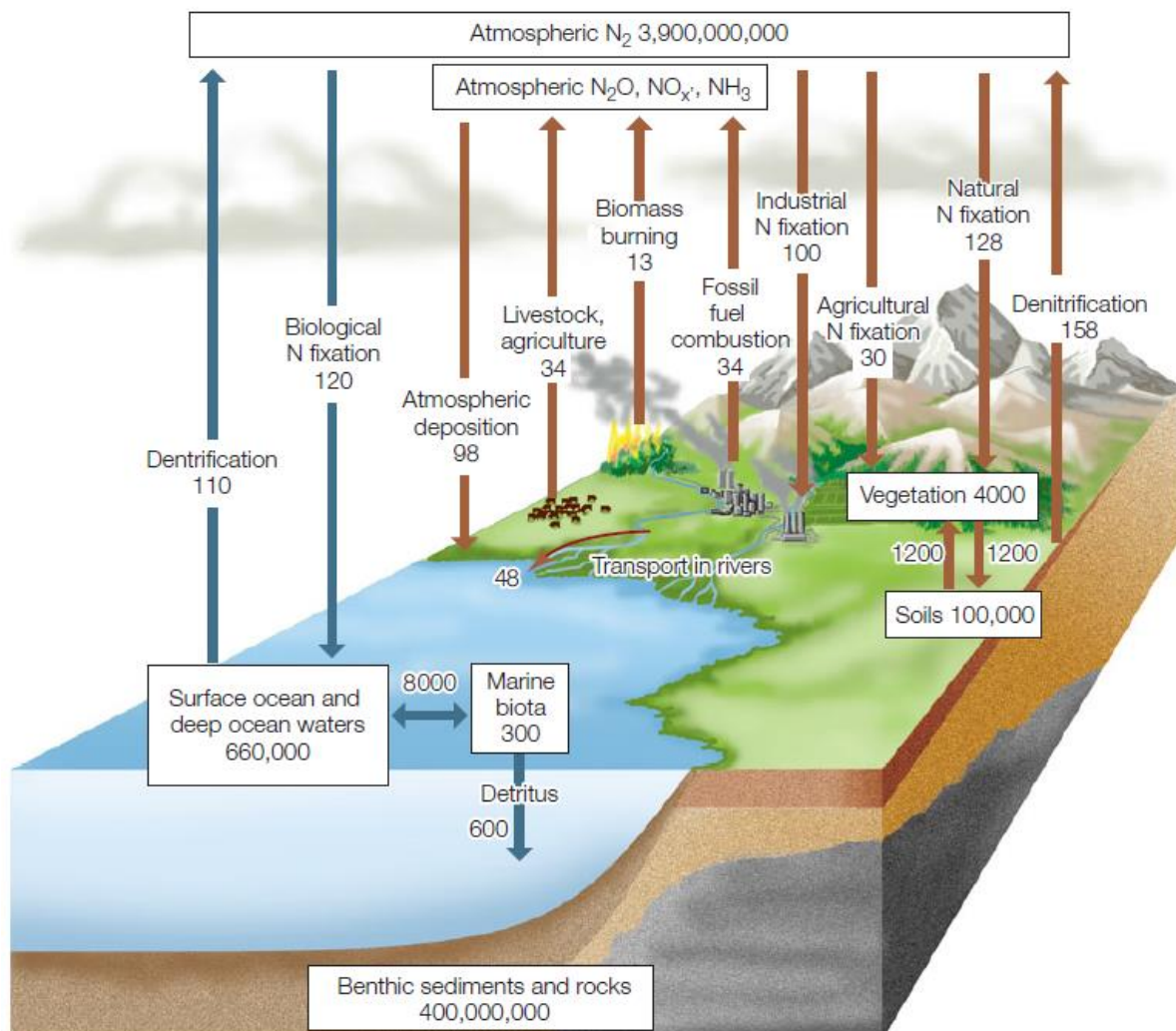


Figure 6 : Le Cycle global de l'azote. Les flèches bleues représentent les flux de carbone des océans et les marrons les flux des continents. La taille des réservoirs est exprimée en TgN (=10¹²g =MtC) tandis que les flux sont exprimés en PgC.a⁻¹. D'après Hillis et al (2012).

3.2.1. Le cycle naturel

L'atmosphère est composée à 78% d'azote, principalement sous forme de diazote (N_2). Il est très peu réactif dû à la liaison triple entre ses deux atomes d'azote, mais de l'azote peut être fixé à partir de ce N_2 grâce à des processus biologiques (bactéries, algues, légumineuses...) ou encore anthropiques (méthode de Haber-Bosh de transformation du N_2 en NH_3 ou NO ou NO_2 pour utilisation industrielle ou agricole) (Stumm et Morgan, 1996). De ce fait, la part disponible pour les organismes provient des formes plus accessibles comme les nitrates ou l'ammonium. Les interactions entre les compartiments se font essentiellement à partir des réactions chimiques de transformations de l'azote. Ce cycle part de la fixation de N_2 en azote organique (Norg) qui pourra subir une ammonification, une nitrification et une dénitrification pour redevenir du N_2 (Figure 7). Les deux principales transformations en milieu naturel sont la fixation de l'azote atmosphérique et la dénitrification des nitrates qui sont contenus dans les océans et les sols (Figure 6). Cependant, depuis la révolution industrielle, le flux de fixation de l'azote, qui représentait 89% (au début du XX^{ème} siècle) du flux total de transfert d'azote depuis l'atmosphère, a diminué à moins de 50% (à la fin du XX^{ème} siècle) alors que le flux total de transfert depuis l'atmosphère a doublé (Green et al., 2004). L'augmentation du flux total de transfert d'azote depuis l'atmosphère s'explique par l'arrivée des flux d'origine anthropique, avec la fixation industrielle et agricole par la technique de Haber-Bosh, mais aussi par l'augmentation des dépôts atmosphériques provenant des émissions de la combustion de ressources fossiles ou des pratiques agricoles (Figure 6).

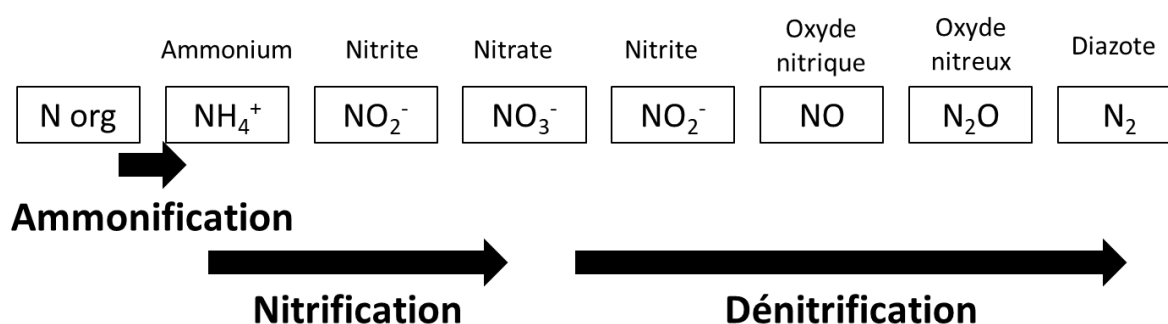


Figure 7 : Processus de transformation de l'azote et ses différentes déclinaisons. Norg correspond à l'azote organique.

3.2.2. L'impact de l'agriculture moderne dans le cycle de l'azote

Depuis la révolution industrielle, les flux anthropiques d'azote sont devenus majoritaires (Figure 6) et la quantité de fertilisants azotés qui est utilisée dans l'agriculture ne fait qu'augmenter (Figure 8). Cette augmentation provient principalement des pays émergents fortement peuplés tel que la Chine et va continuer à augmenter dans le futur dans ces mêmes pays, mais également, dans les pays d'Afrique qui ne sont, pour le moment, pas de gros consommateurs de fertilisants azotés (FAO, 2014 ; IPCC, 2014 ; Lu et Tian, 2017).

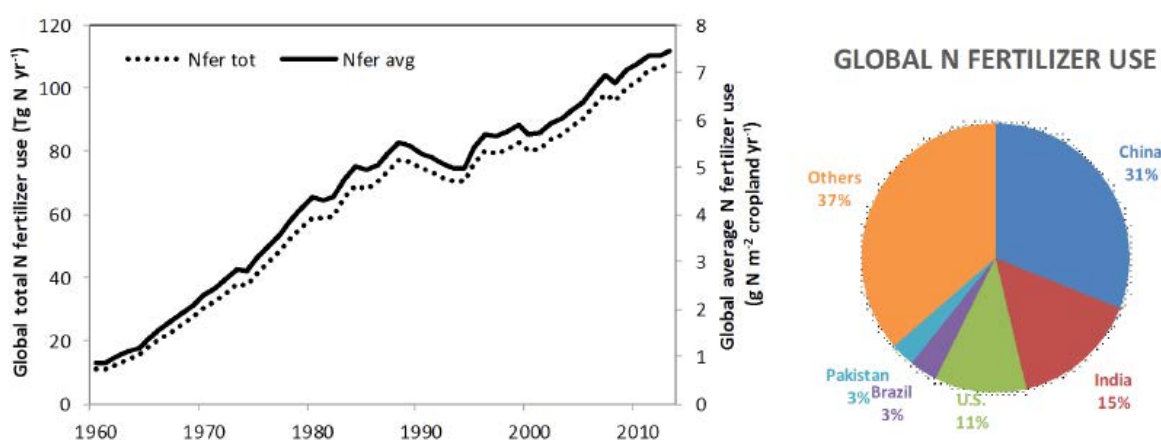


Figure 8 : Evolution temporelle des flux d'azote (N) utilisés par an en TgN (=10¹²g =MtC). Nfer tot correspond au flux total. Nfer avg correspond au flux par unité de surface cultivée. Le diagramme circulaire montre les proportions de fertilisant azotés utilisés dans les 5 plus grands pays consommateurs en 2013. D'après Lu et Tian, 2017.

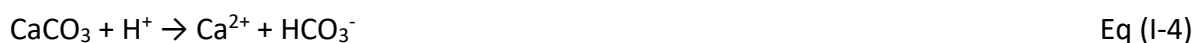
Les apports de fertilisants azotés et le développement de l'élevage ont entraîné une augmentation des émissions de N₂O (gaz à effet de serre) des sols vers l'atmosphère (Breitenbeck et al., 1980). Ces émissions de N₂O n'ont fait qu'augmenter depuis la révolution industrielle (Figure 5). De plus, une libération de NH₄⁺ et de NO₃⁻ des sols vers les eaux a entraîné de nombreux développements d'algues dans les cours d'eau, les lacs et les océans. Ces efflorescences algales (algal bloom) provoquent une eutrophisation de l'eau (une diminution de l'oxygène dissous dans l'eau) et une anoxie qui fait mourir de nombreuses espèces aquatiques. De nombreuses études font état de cette eutrophisation des lacs Nord-Américains et Européens (Conley et al., 2008) et le développement de cyanobactéries, qui

peuvent être toxiques (Diaz et Rosenberg, 2008), ainsi que la création de zones mortes (Dead Zone) côtières qui sont réparties près des estuaires des grands fleuves mondiaux (Altieri et Gedan, 2015). Ce phénomène ne dépend pas uniquement de l'azote, il dépend également des quantités de phosphore qui sont présentes et qui vont contrôler l'eutrophisation de lacs (Schindler et al., 2008). L'interaction entre les cycles de ces deux éléments a permis de mieux comprendre les processus d'eutrophisation des lacs et des zones mortes.

3.2.3. Les interactions entre les cycles du carbone et de l'azote dans un contexte agricole

L'impact anthropique des pratiques agricoles sur chacun des cycles de C et de N a été démontré précédemment. Cependant, ces cycles interagissent déjà au niveau naturel du fait de leur importance dans le cycle naturel de la vie. Les rapports carbone-azote (C/N) dans les milieux marins et terrestres influencent les organismes et la production biologique (Sternner et Elser, 2002), ce qui va avoir des conséquences sur la production et l'absorption de CO₂ atmosphérique (Gruber et Galloway, 2008). De plus, la maîtrise des interactions entre le carbone et l'azote dans les sols agricoles permet de réduire l'accumulation temporaire d'azote dans ces sols et donc de réduire les pertes dans l'environnement (Recous et al., 2017). Le contrôle de ces interactions dans le système sol-plante permet de mieux gérer la minéralisation et la stabilisation de la matière organique et donc les pertes en carbone des sols (Aita, 1996 ; Recous et al., 2017).

Depuis quelques années, des études ont commencé à s'intéresser à l'impact d'autres acides que l'acide carbonique sur la dissolution des carbonates (Faurie, 1977 ; Semhi et al, 2000). Perrin et al. (2008) a montré que l'apport de fertilisants azotés libérait des protons (H⁺) (Gandois et al., 2011) selon l'équation Eq (I-3). Ces protons vont permettre la dissolution des carbonates selon l'équation Eq (I-4) et ils vont remplacer dans cette équation ceux de l'acide carbonique H₂CO₃ (équation Eq (I-2)).



La Figure 9 permet de mieux comprendre le cycle de consommation de CO₂ par la dissolution des carbonates, puis la libération du CO₂ par la précipitations des carbonates. Cependant, l'apport de fertilisants azotés provoque une dissolution de carbonates sans consommation de CO₂ tandis que la précipitation des carbonates libère, quant à elle, toujours du CO₂. Cette perturbation dans le cycle du carbone entraine un déséquilibre qui a été estimé entre 1,6 et 3,8% du CO₂ mondial qui aurait pu être consommé à la place des protons relachés par les fertilisants azotés (Perrin et al., 2008). De plus, la dissolution des carbonates par les fertilisants azotés pourrait représenter 30% de la dissolution totale pour le bassin versant du Girou (Probst, 1986), mais aussi jusqu'à 13% des flux d'export dans les océans de Ca²⁺ + Mg²⁺ pour le bassin versant de la Garonne (Sehmi et al., 2000).

Ces flux de calcium, de magnésium, de bicarbonates ou encore de nitrates sont dépendants de la quantité d'eau drainée (Amiotte-Suchet et Probst, 1993) de même que l'eutrophisation des zones cotières puisque le transport de ces éléments s'effectue par les rivières. Il y a donc un cycle important qui n'a pas encore été évoqué et dont dépendent ces différentes interactions, c'est le cycle de l'eau.

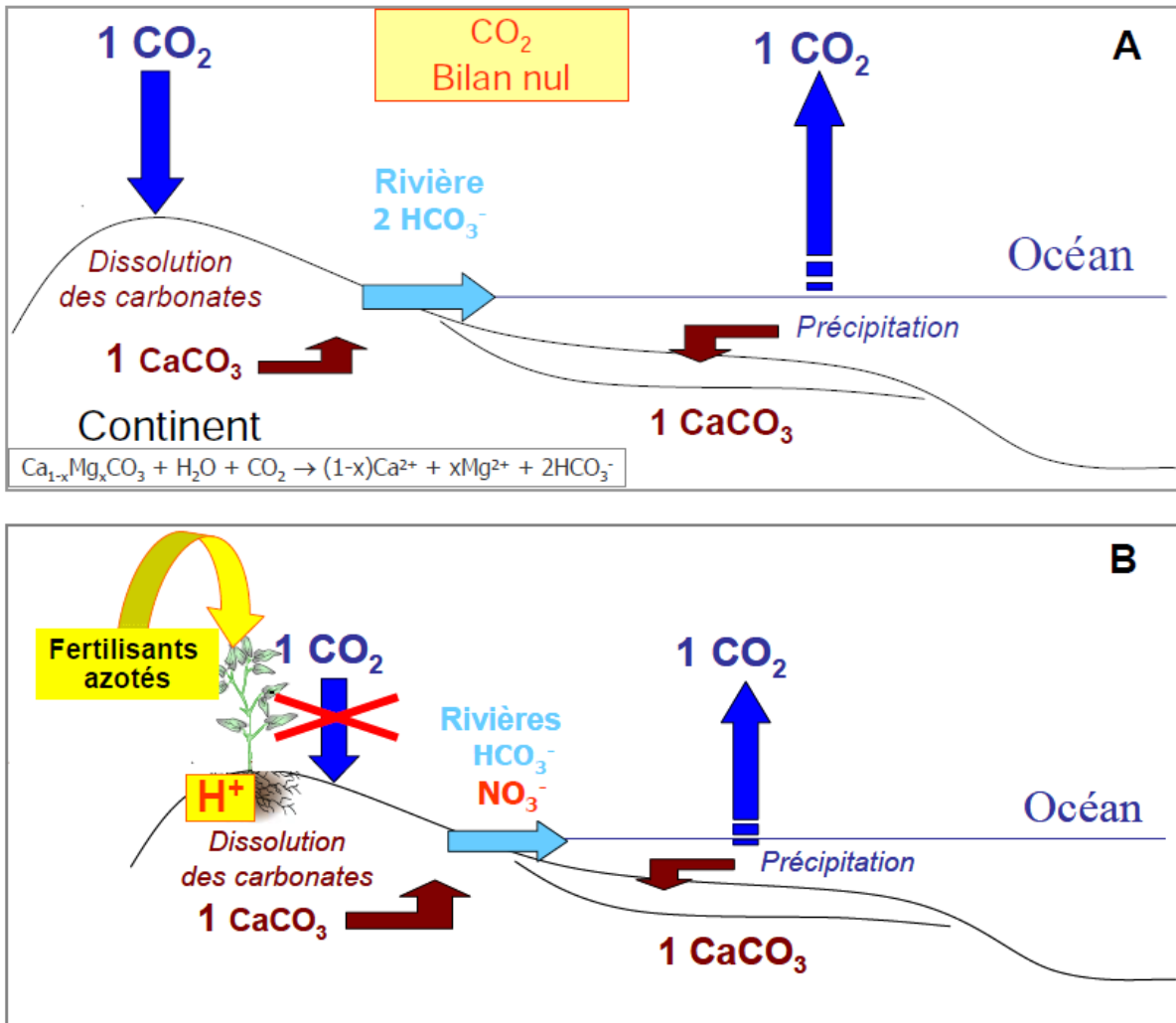


Figure 9 : Schéma de la dissolution naturelle des carbonates dans le cycle du carbone (A) vs. la dissolution anthropique due aux fertilisants azotés (B). D'après Probst et Brunet (2005), Perrin et al. (2006) et repris par Perrin (2008).

3.3. Le cycle de l'eau

La planète Terre est connue sous le nom de planète bleue car elle est composée de 70% d'eau en surface. Cependant, seulement 2,5% de ce volume correspond à de l'eau douce qui est stockée dans des nappes profondes difficilement accessibles ou dans des glaciers. Une quantité infime d'eau est donc disponible pour l'Homme, pour qui l'eau est une ressource vitale puisqu'il en est composé à 65%. De plus, les besoins en eau de l'humanité ne se réduisent pas uniquement à la consommation directe d'eau. L'agriculture (production de

nourriture) et l'industrie (fabrication d'objets) en consomment également. Bien connaître et bien maîtriser le cycle de l'eau sont donc indispensables à l'être humain et à ses activités.

3.3.1. Le fonctionnement du cycle de l'eau

La Figure 10 permet de montrer les différents réservoirs d'eau et les différents flux entre ces réservoirs. L'océan est le réservoir le plus important et subit des processus d'évaporation dont les flux sont supérieurs aux précipitations, ce qui va permettre de transférer cet excédent ($45500 \text{ km}^3 \cdot \text{a}^{-1}$) des océans vers les continents, en passant par l'atmosphère. Ce transport de vapeur d'eau et l'eau évapotranspirée au-dessus des continents, vont permettre d'obtenir des précipitations. Sur les continents c'est donc l'inverse, on a un excédent de précipitations qui génère un écoulement vers les océans via les rivières (Oki et Kanae, 2006). Les précipitations ne sont pas réparties équitablement et varient géographiquement (selon les régions climatiques) mais aussi temporellement (années humides/sèches et saisons). La vapeur d'eau atmosphérique constitue une ressource non exploitable directement. Bien que son stock d'eau soit faible (13000 km^3), elle permet de nombreux échanges de flux. La vapeur d'eau fait partie des gaz à effet de serre mais elle possède un temps de résidence dans l'atmosphère faible (10 jours). Elle n'est donc pas considérée comme un paramètre de forçage contrairement au CO_2 (Boé, 2007).

Cependant, le changement climatique (CC) risque d'impacter le cycle de l'eau au niveau des flux entre compartiments, mais aussi dans les réservoirs (fontes des glaciers). Les rapports successifs du GIEC (Groupement Inter-gouvernemental de l'Etude du Climat, IPCC en anglais), montrent que le CC va impacter les systèmes physiques (glacier, permafrost, lac, rivière, l'érosion des côtes ; les risques d'inondation, sécheresse, augmentation du niveau marin), les systèmes biologiques (écosystèmes terrestres et marins ; les risques d'incendies) ainsi que les systèmes humains (habitats, santé, économie et production de nourriture) (IPCC, 2014). Le cycle de l'eau est important pour toutes les raisons évoquées précédemment, mais l'eau constitue également le principal vecteur des échanges entre les différents compartiments de la Zone Critique et notamment au travers des rivières (Giardino et Houser, 2015). Avec le CC, les flux d'eau écoulés par les fleuves, des continents vers les océans, ont tendance à augmenter (Probst et Tardy, 1987 et 1989 ; Labat et al, 2004) et la fréquence des événements

de crue, qui sont responsables des transferts d'éléments dans les cours d'eau, a aussi tendance à augmenter (Kundzewicz et al., 2017).

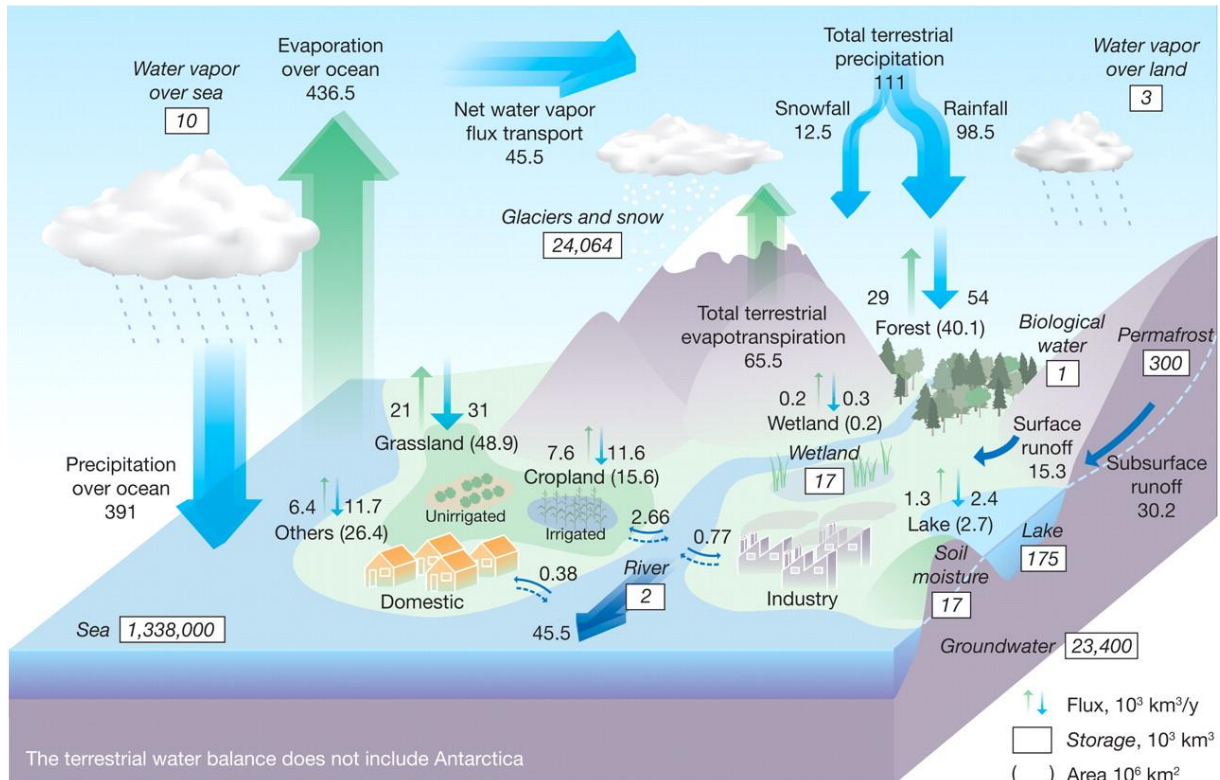


Figure 10 : Cycle global de l'eau. Les rectangles représentent les réservoirs (10^3 km^3), les flèches représentent les flux ($10^3 \text{ km}^3 \cdot \text{a}^{-1}$), les parenthèses représentent des surfaces (10^6 km^2). Le flux des nappes est inclus dans celui des rivières. D'après Oki et Kanae, 2006.

3.3.2. Un cycle porteur d'interactions

Les flux qui permettent le transfert le plus important d'eau sur les continents sont les précipitations ($111000 \text{ km}^3 \cdot \text{a}^{-1}$) et les écoulements de surface (ruisseaux, rivières et fleuves) ($45500 \text{ km}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ dont $30200 \text{ km}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ en sub-surface/souterrain et $15300 \text{ km}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ en surface) (Figure 10). Ces flux d'eau sont les principaux modes de transport des éléments et ils régissent notamment les cycles du carbone et de l'azote qui ont été détaillés précédemment.

Les précipitations se forment à partir de noyaux de condensation (Triplet et Roche, 1986) qui peuvent être naturels (poussières, pollens) mais aussi anthropiques (particules provenant des émissions humaines) (Sicard, 2006). Les gouttes d'eau des précipitations contiennent des

particules et des gaz qui vont retomber vers le sol en récupérant d'autres éléments et d'autres molécules. Ce phénomène s'appelle le lessivage et il est le plus efficace pour le « nettoyage » de l'atmosphère. Ces précipitations sont considérées comme des dépôts humides et sont, par exemple, à l'origine de pluies acides issues des émissions anthropiques (Galloway et al., 1995 ; Probst et Ambroise, 2019). Il existe aussi des précipitations sèches ou dépôts secs qui consistent au dépôt par gravité de particules agrégées dans l'atmosphère. Ces dépôts peuvent être constitués d'espèces chimiques ou d'éléments issus d'une mobilisation ou émission locale, comme la remobilisation des fertilisants épandus dans un bassin versant agricole (Pascaud, 2013). Mais ils peuvent aussi avoir parcourus de longues distances, tel est le cas des poussières sahariennes qui peuvent être déposées en France (Loye-Pilot et al., 1986), ou des cendres volcaniques d'une éruption qui peuvent faire le tour de la planète (Shroder et Papale, 2015). L'eau issue des précipitations contenant ces éléments va au sol être évaporée, évapotranspirée, s'accumuler dans des réservoirs, mais elle va aussi interagir avec les différents compartiments de la ZC (organismes vivants, sols, sous-sols, roches...) et finalement s'écouler vers les océans.

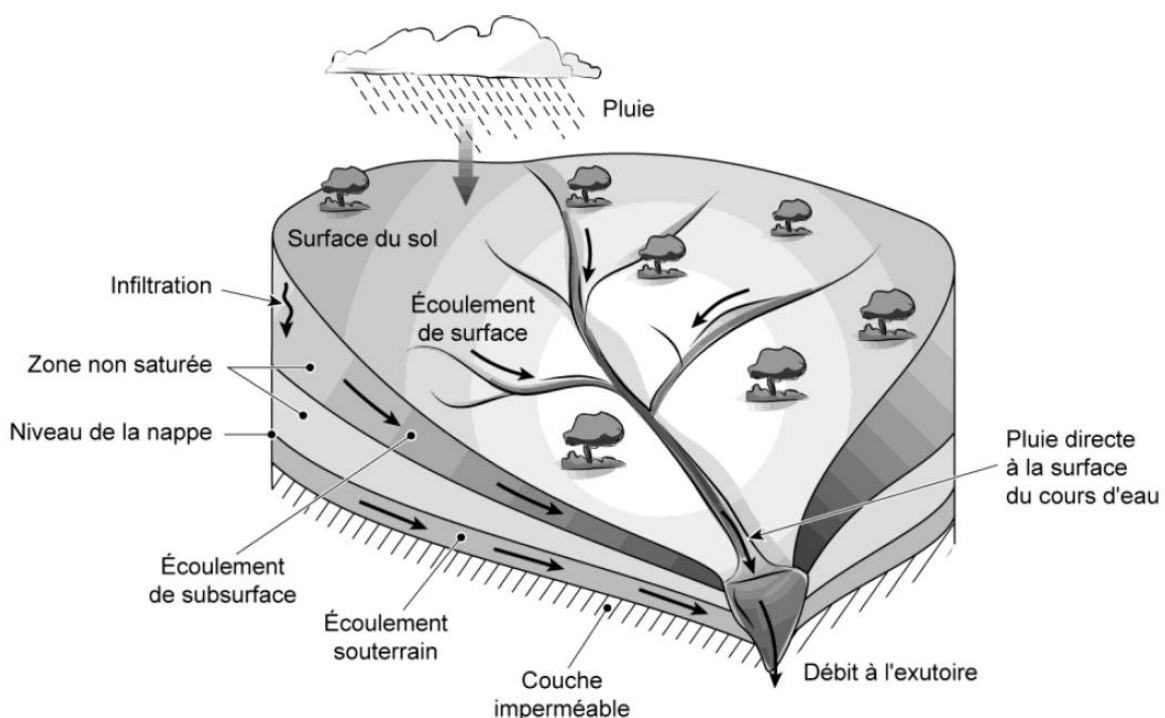


Figure 11 : Les écoulements d'un bassin versant. D'après Musy et Soutter, 1991.

Dans un bassin versant (zone géographique drainée par un cours d'eau, ses affluents et sous-affluents et délimitée par la ligne de partage des eaux), les écoulements de l'eau au sol vont dépendre de paramètres tels que : la végétation, la topographie, les propriétés physiques et chimiques du sol (Jozef, 1998). Une fois au sol, l'eau va pouvoir ruisseler, s'infiltrer et créer un écoulement de sub-surface, ou s'infiltrer plus profondément pour créer un écoulement souterrain (Figure 11). Lors de ce trajet, l'eau va interagir avec les différents compartiments qui sont traversés et va se charger en ions provenant notamment de la végétation, et plus largement, des organismes vivants, des sols, et de la roche mère. Ces écoulements vont permettre de transporter le carbone organique des sols issu de la production biologique (Ludwig et al., 1996a), mais aussi du carbone inorganique issu de la dissolution des carbonates et de l'hydrolyse des silicates (ainsi que les ions associés) (Meybeck, 1987) hors du bassin versant vers les océans. De plus, il a été montré que les taux de dénudation chimique des carbonates dépendaient directement de la lame d'eau écoulée (Liu et Zhao, 2000).

Le cycle de l'azote est, lui aussi, dépendant du cycle de l'eau et de ses écoulements. Les précipitations vont permettre de récupérer les molécules azotées qui sont présentes dans l'atmosphère, tandis que les écoulements vont permettre de contrôler les réactions de nitrification et de dénitrification qui sont dépendantes des quantités d'eau et d'oxygène présentes dans le sol (Weier et al., 1993).

Le cycle de l'eau permet la connexion entre les autres grands cycles, mais il permet aussi le transport de composés sous formes dissoutes et particulaires des continents vers les océans. Identiquement aux autres cycles, celui de l'eau est perturbé par les nombreuses activités anthropiques dont les modifications directes par les aménagements des cours d'eau (Giardino et Houser, 2015). Par exemple, la construction de barrages va entraîner des modifications dans les flux particuliers en créant un bassin de rétention des sédiments et des contaminants associés qui pourront être remobilisés lors des hautes eaux du cours d'eau (Benabdelkader et al., 2018). Le transport de nutriments va également affecter la production primaire des lacs et des fleuves *in situ* ainsi qu'à leurs embouchures, ce qui peut provoquer les phénomènes d'eutrophisation, d'efflorescence algale et de zones mortes.

Ce transport ne s'effectue pas de manière homogène au cours du temps. Le débit d'un cours d'eau, et donc le flux d'éléments exportés par celui-ci, varie temporellement suivant des cycles

saisonniers, annuels et interannuels. De plus, les transferts d'eau et d'éléments sont largement dominés par un évènement hydrologique majeur : la crue.

3.3.3. L'importance des crues

La crue est l'évènement pendant lequel le débit d'un cours d'eau est maximal. Une crue est généralement la conséquence d'importantes précipitations sur un bassin versant (Figure 12). Elle commence lorsque le débit augmente et se termine à la fin de la courbe de tarissement. La crue est dépendante de la géographie (pentes, surface), de la géologie, de la climatologie (notamment la durée et l'intensité de l'évènement pluvieux), du type d'utilisation des sols, de la végétation et de l'état de saturation en eau des différents réservoirs avant la crue (Anderson et Burt, 1978 ; Ambroise, 1999). En effet, la teneur en eau dans les réservoirs d'un bassin versant permet de contrôler l'intensité d'une crue (Hewlet, 1961 ; Linsley, 1967). Selon ces différents paramètres, une crue va avoir un impact plus ou moins important sur le transport de matière dissoutes ou particulaires.

Les crues de fortes intensités sont à l'origine d'une érosion importante des sols (Auzet, 1987 ; Dotterl, 2013). Lors de ces épisodes, le transport de matière dissoutes et particulaires atteint son maximum. Idir (1998) a pu montrer que sur le site du Strengbach, les crues représentaient 77% de la lame d'eau écoulee et entre 68 et 92% des flux dissous des éléments majeurs. Un bassin versant agricole peut exporter 57% de son flux de nitrates pendant les crues (Darwiche-Criado et al., 2015). Dans un grand bassin versant comme celui de la Garonne amont (9980 km²), une seule crue peut être à l'origine de 25% (69000 t en 9 jours soit 32 kg.km⁻².h⁻¹) des exportations annuelles en MES. (Probst et Bazerbachi, 1986). Dans un bassin versant agricole de petite taille (3,28 km²) comme celui d'Auradé, une crue peut être à l'origine de 86% (94,5 t) de l'exportation annuelle de MES dans un temps très court (16h) soit 1,8 t.km⁻².h⁻¹ (Roussiez et al., 2013).

Un cours d'eau, par sa composition chimique, permet de déterminer la géologie/lithologie d'un bassin versant et les pratiques anthropiques qui sont développées sur celui-ci (Stumm et Morgan, 1996). L'étude d'une crue, notamment de son transport de matière, permet aussi d'appréhender les réservoirs d'origine des éléments au sein d'un bassin versant (Probst, 1983). Certains éléments majeurs ont pour origine un compartiment spécifique du bassin

versant. Ainsi, le sodium et le chlore proviennent généralement des précipitations qui se sont formées à partir des eaux d'évaporation des océans (Meybeck, 1986). Le calcium et le magnésium sont généralement issus de l'altération des carbonates présents sur le bassin versant tandis que la silice provient de l'altération des silicates (Stumm et Morgan, 1996).

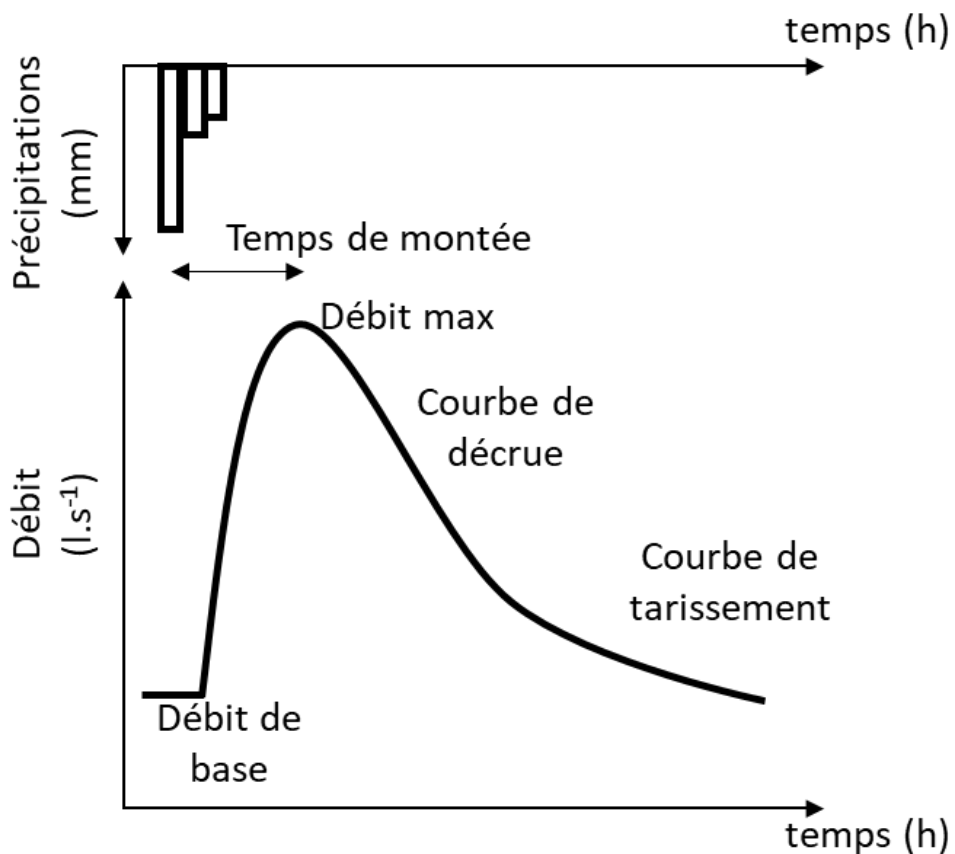


Figure 12 : Hydrogramme de crue et hyétogramme de précipitations

Le découpage d'un hydrogramme de crue en ses différentes composantes hydrologiques permet de mettre en évidence les contributions des différents compartiments dans les flux de matière qui sont exportés par un cours d'eau. Cette séparation des différentes composantes de l'écoulement fluvial s'effectue principalement selon deux méthodes : le découpage graphique, utilisant la loi de Maillet sur la courbe décrue (Maillet, 1905) ; le découpage chimique, utilisant comme traceur des éléments chimiques (Idir, 1998) ou isotopiques (Kendall et McDonnell, 1998). Ces découpages permettent généralement de mettre en évidence trois compartiments qui ont des écoulements bien spécifiques : l'écoulement de surface ;

l'écoulement hypodermique (qui provient des sols) et l'écoulement de nappe. Les contributions relatives de ces écoulements au débit total et aux flux du cours d'eau peuvent ainsi être calculées.

La relation entre la concentration chimique des éléments et le débit du cours d'eau pendant une crue (relation C-Q) va permettre de mettre en évidence différents processus hydrologiques au sein du bassin versant (Toler, 1965). Cette relation peut former graphiquement une boucle ou hystérésis. La forme et le sens de rotation de celle-ci, procure des informations sur les concentrations des écoulements provenant des réservoirs qui ont contribué au débit du cours d'eau lors de la crue (Evan et Davies, 1998). La comparaison des relations C-Q de plusieurs crues permet de classer ces dernières en différents groupes. Ces groupes montrent des relations avec les cycles saisonniers de la végétation et du climat ainsi qu'avec les conditions initiales du bassin versant (remplissage des réservoirs) (Johnson et East, 1982).

Chapitre II Matériels et Méthodes

1. Site d'étude : le bassin versant du Montoussé

1.1. Contexte du site

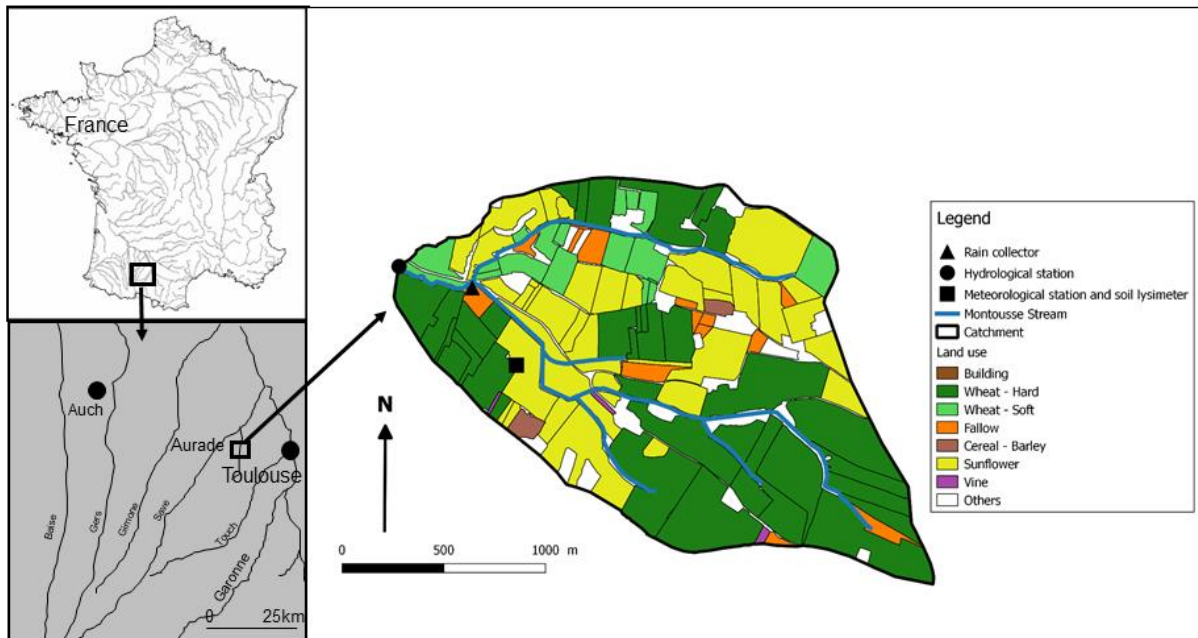


Figure 13 : Carte de localisation du Bassin Versant d'Auradé dans le Gers, France. Cette carte représente l'utilisation des terres agricoles de l'année 2008-2009

Le bassin versant du Montoussé à Auradé, se situe dans le Gers à 30km à l'Ouest de Toulouse (Fig. 13). Le Montoussé est un affluent de la Boulouze qui se jette dans la Save, affluent rive gauche de la Garonne. La surface du bassin versant du Montoussé est de 328ha, pour une altitude maximale de 268m et minimale de 172m (à l'exutoire) avec une pente moyenne de 9% (pour une pente maximale de 29%). Il est caractérisé par des vallées et collines qui sont orientées NO/SE. Ce site a fait l'objet d'études depuis 1985 par le groupe AZF (AZote Fertilisant) Toulouse de la société Grande Paroisse (aujourd'hui GPN-TOTAL) pour le suivi de la concentration en nitrates dans la rivière en lien avec le débit afin d'évaluer les pertes d'intrants azotés liées aux ajouts de fertilisants par les agriculteurs. Depuis 2004, la surveillance et l'expertise scientifique du site ont été prises en charge par le laboratoire EcoLab en collaboration avec GPN-TOTAL jusqu'en 2011. Sur la période 1985-2004, la Direction Régionale de l'Environnement (DIREN) a effectué les mesures en continu des hauteurs d'eau du Montoussé. Le bassin versant a aussi fait l'objet de suivis par la Fédération Régionale de Défense contre les Ennemis des Cultures (FREDEC devenue FREDON) ainsi que

du Groupe Régional d'Action pour la réduction de la pollution de l'eau par les produits Phytosanitaires (GRAMIP) dans les années 1990.

En 1992, les agriculteurs du site ont créé l'Association des Agriculteurs du bassin versant d'Auradé (AAA) pour mettre en place une agriculture raisonnée basée sur de meilleures pratiques culturales avec un suivi des pratiques agricoles et la création de bandes enherbées. Cette mise en place des premières bandes enherbées (d'une largeur de 8m et composée de fétuque) en France le long du Montoussé, a été récompensée par le 1^{er} prix de la fondation Pierre Sarazin. En 1995, l'AAA a aussi implanté 3000m de haies et 1500 peupliers le long des cours d'eau. Depuis 2013, l'association s'est étendue à plus de 14 communes et a pris pour nom « le Groupement des Agriculteurs de la Gascogne Toulousaine (GAGT) ». En 2017, elle a reçu le 2^{ème} prix de la fondation Pierre Sarrazin pour la mise en place de semis direct (qui limite le travail du sol) et de cultures inter-rang (ou relay-cropping, qui permet de mettre en place une 2nd culture pour garder un couvert végétal toute l'année).

Ce site a fait partie du SOERE (Système d'Observation et d'Expérimentation au long terme pour la Recherche en Environnement) RBV (Réseau des Bassin Versants) depuis 2010, et est intégré aujourd'hui dans l'infrastructure de Recherche nationale OZCAR (Observatoire de la Zone Critique : Applications et Recherche) depuis sa mise en place en 2017. Il est l'un des sites de la zone atelier PYGAR (Pyrénées-Garonne) qui fait partie de l'infrastructure de Recherche nationale RZA (Réseau des Zones Ateliers). A l'échelle européenne, OZCAR et RZA sont inscrits sur la feuille de route de l'ESFRI eLTER (European Strategy Forum on Research Infrastructures, European Long Term Ecological Research).

1.2. Hydro-Climatologie du bassin versant

Le climat de la région des coteaux de Gascogne est tempéré et est soumis majoritairement aux influences océaniques. Les vents dominants sont des vents d'Ouest, Nord-Ouest qui proviennent de l'Océan Atlantique (pour 45% pour le quart Ouest pour les années de 2016-2018) et le vent d'Autant (Vent d'Est, Sud-Est) qui provient de la mer méditerranée (28% pour

le quart Est pour les années de 2016-2018) (Figure 14). Le capteur d'orientation du vent de la station météorologique du bassin versant étant défectueux, ces données proviennent de la Station météorologique du CESBIO (Centre d'Etudes Spatiales de la Biosphère) située à 1km du bassin versant du Montoussé.

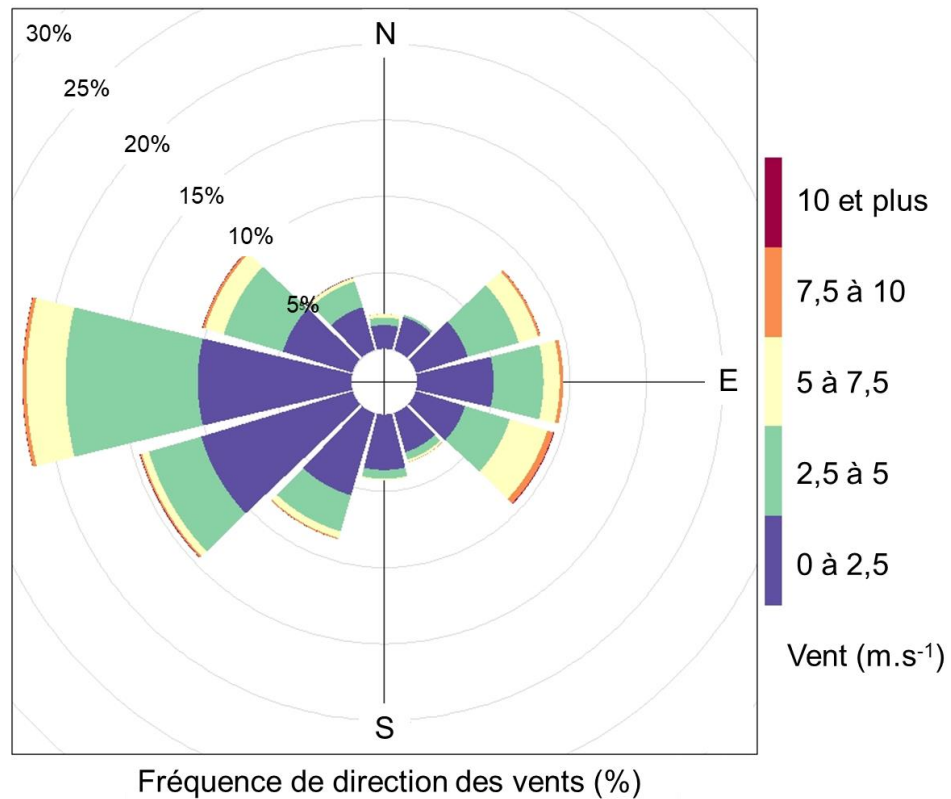


Figure 14 : Rose des vents de la station météorologique du CESBIO à Auradé pour les années 2016-2018.

Les précipitations moyennes des années hydrologiques (période allant du 1^{er} octobre au 30 septembre) sont de 621 ± 118 mm et une température annuelle calendaire moyenne de $14,0 \pm 0,6$ °C pour la période 1985-2018. Ces données de précipitations et de température pour la période 1985-2018 proviennent de la station météorologique de Blagnac, à 30km d'Auradé, administrée par Météo-France. Ces données remontent sur une plus grande période temporelle que celle de la station météorologique du bassin versant du Montoussé (2006-

2018) et sont donc mieux adaptées pour des interprétations climatiques régionales à long terme. Le régime hydrologique de la région est pluvial (Etchanchu 1988) ; il est donc principalement contrôlé par les précipitations avec une période de hautes eaux d'octobre à juin et un étiage de juillet à septembre.

Le débit du ruisseau du Montoussé est principalement dû à l'écoulement hypodermique car le bassin versant possède uniquement quelques aquifères phréatiques alluviaux ou colluviaux et des lentilles sableuses sur les versants. Le sol est un réservoir d'eau important en raison de la présence de smectites (argiles gonflantes). L'étiage du Montoussé dû aux faibles réserves d'eau du bassin versant peut amener à un assèchement du cours d'eau, tandis que la décharge des réserves en eaux entraîne la formation de crues éclair avec une vidange de type chasse d'eau où toute l'eau est évacuée lors du trop-plein.

1.3. Lithologie et sols

Le substrat géologique se compose de dépôts molassiques datant du Miocène, appelés molasse. Ils proviennent de la désagrégation des Pyrénées et se sont déposés dans la Gascogne à la fin du Tertiaire. Cette molasse est imperméable et est un mélange de sables, de limons, d'argiles gonflantes et de sédiments calcaires de faible épaisseur (3-4m) (Paegelow, 1991).

Les sols issus de la désagrégation de cette molasse sont argilo-calcaires et sont appelés localement Terreforts (Revel, 1982). Des boubènes acides sont localisées dans la partie Est du bassin versant et des alluvions et colluvions composent le lit du Montoussé. Les sols du bassin peuvent être regroupés selon différents types (Figure 15): des sols bruns calcaires (Cambisols calcariques (WRB-FAO, 2006), qui se trouvent en haut des versants ou sur les pentes ; des sols bruns calciques (Cambisols calciques, WRB-FAO, 2006) qui se développent sur les dépôts colluviaux de certains versants à pente faible ; des rendzines, qui se situent en haut des versants et dans les pentes fortes où la molasse est parfois apparente ; des sols bruns lessivés en bas de pente ; des sols bruns profonds hydromorphes dans le fond des talwegs et le long

du cours d'eau, issus de processus de colluvionnement (Perrin, 2008 , Probst et Party, 2005). Le quartz et la calcite sont les minéraux qui prédominent dans les sols, avec les argiles de type smectites et les interstratifiés smectite/vermiculite. Les caractéristiques minéralogiques sont très proches de celles des sols de terreforts toulousains décrit par Revel (1982).

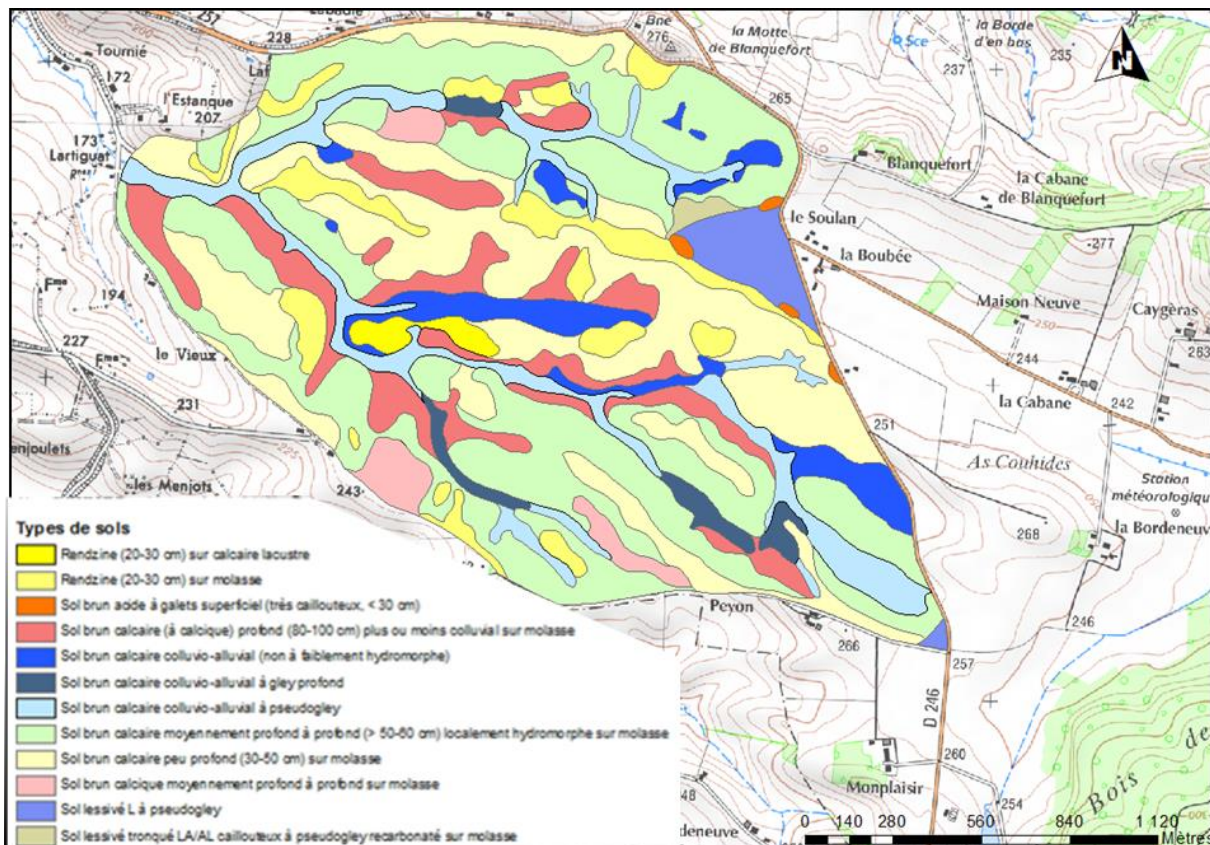


Figure 15 : Carte pédologique des sols du bassin versant du Montoussé (Party et Probst, 2005 ; Sol-Conseil/EcoLab).

1.4. Occupation des sols et pratiques agricoles

Le bassin versant du Montoussé est occupé à 92% par des surfaces agricoles. Parmi ces surfaces, on trouve en moyenne depuis 2002, 41% de tournesol, 34% de blé dur, 14% de blé tendre et pour les 11% restants, d'autres cultures mineures, des bandes enherbées, des jachères, des bâtiments agricoles et des haies (Figures 12 et 15). Depuis 2012, le blé tendre

remplace majoritairement le blé dur. L'occupation du sol ainsi que les itinéraires techniques des exploitants agricoles sont recensés pour le laboratoire EcoLab par le GAGT, grâce à une étroite collaboration et une convention de financement liant le GAGT et EcoLab.

Les fertilisants qui sont utilisés depuis 2002 sont principalement de l'ammonitrate (autour des 50%). L'urée (Urée 46 et Sulfurée 3818) qui s'est substituée aux apports de N-P-K sur la période 2011-2015 par rapport à 2004-2005 (Tableau I). Les pratiques majoritaires pour la période 2011-2015 sont le déchaumage, le hersage, le labour et le roulage (37,4%, 30,3%, 20,4% et 12,5%, respectivement).

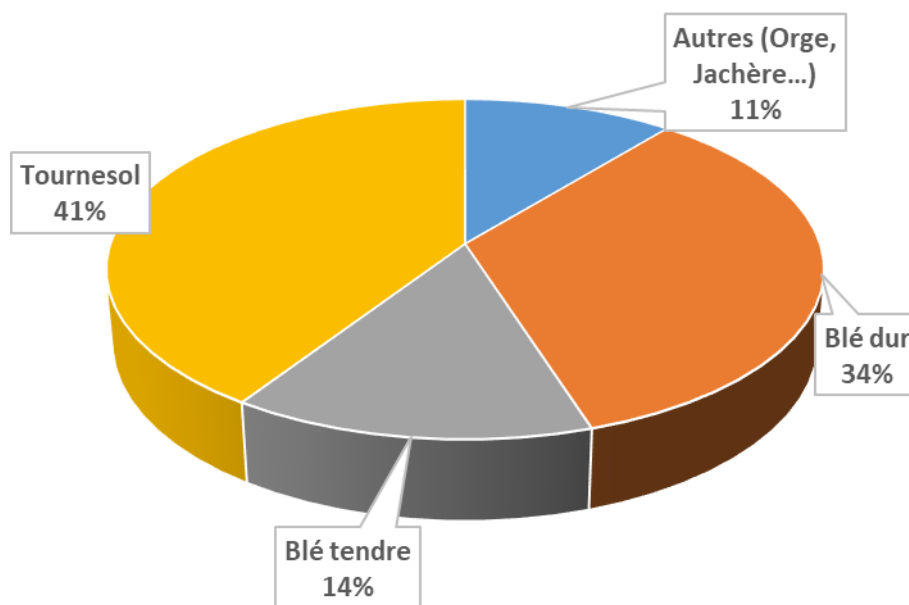


Figure 16 : Assolement moyen des sols du bassin du Montoussé sur la période 2002-2014

Tableau 1: Comparaison de l'année 2004-2005 à la moyenne des années 2011-2015 des proportions relatives des fertilisants utilisés dans le bassin d'Auradé (en % du total des fertilisants)

	2004-2005 % apport	2011-2015 % apport
Ammonitrate	59,8	58,6
Urée	3	31,7
N-P-K	35,2	6,7
Sulfonitrate	2	3,1

2. Méthodes de prélèvements et d'analyses

2.1. Les différents sites de mesures, les dispositifs et les paramètres mesurés

Une station météorologique a été mise en place sur le site (Figures 12 et 17A) en 2006 au centre du bassin versant par le laboratoire EcoLab. Cette station météorologique fournit des données de précipitations, de direction du vent, d'intensité du vent, de température de l'air, d'humidité atmosphérique et de radiation solaire. Ces données sont enregistrées et stockées dans une station CR200 Campbell (Campbell Scientific).

Une station météorologique se situe également à la station de mesure de flux de l'OSR (Observatoire Spatial Régional) et est gérée par le laboratoire du CESBIO à 200m en dehors du bassin versant du Montoussé. Les données des deux stations se complètent si besoin. Les données d'évapotranspiration ont pu être estimées grâce aux données de la station du CESBIO.

En plus des paramètres climatiques et de la quantité de précipitations mesurés par la station météorologique, un collecteur de pluie placé à 200m de l'exutoire dans une jachère comprenant un entonnoir en polypropylène (PP) et un bidon de 5l en PP (Figure 17E) a été mis en place pour les analyses chimiques des précipitations depuis février 2005. Il permet aussi de faire un contrôle des quantités précipitées en bas de versant et de les corrélérer avec celles de la station météorologique. Un 2^{ème} collecteur de précipitations pour des analyses isotopiques

des isotopes stables de l'eau (^2H et ^{18}O), de marque Palmex (correspond au standard international AIEA), a été installé en novembre 2016 (Figure 17D). Il permet d'éviter les processus d'évaporation à l'aide d'un clapet afin de diminuer les risques de fractionnement du signal isotopique (figure 17D). Ce collecteur présente un entonnoir plus petit que le 1^{er} collecteur de pluie et un bidon de 3l en PP. Ce site fait partie du SNO RENOIR (réseau national de surveillance isotopique des pluies) créé en 2018 et pourrait à terme être intégré dans l'IR OZCAR.

Depuis le 6 octobre 2005, des plaques lysimétriques ont été mises en place par le laboratoire EcoLab à différentes profondeurs dans le sol au niveau de la station météorologique du bassin (Figures 12, 17B et 17C). Les 4 plaques placées à des profondeurs de 10, 21, 45 et 79cm de la surface du sol permettent de recueillir l'eau de sol gravitaire qui est collectée individuellement dans 4 bidons de 50l en contrebas du talus (Figure 17B et 17C). Les eaux de précipitations récoltées dans le collecteur de la jachère et les eaux de percolation des sols récoltées par les plaques lysimétriques dans des bidons, sont analysées pour les éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , NO_2^- et PO_4^{2-}), le carbone organique dissous (COD), la silice (Si), les matières en suspension (MES), ainsi que les isotopes stables de l'eau (^2H et ^{18}O) et le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous (CID). Des mesures de conductivité et de pH sont aussi effectuées.

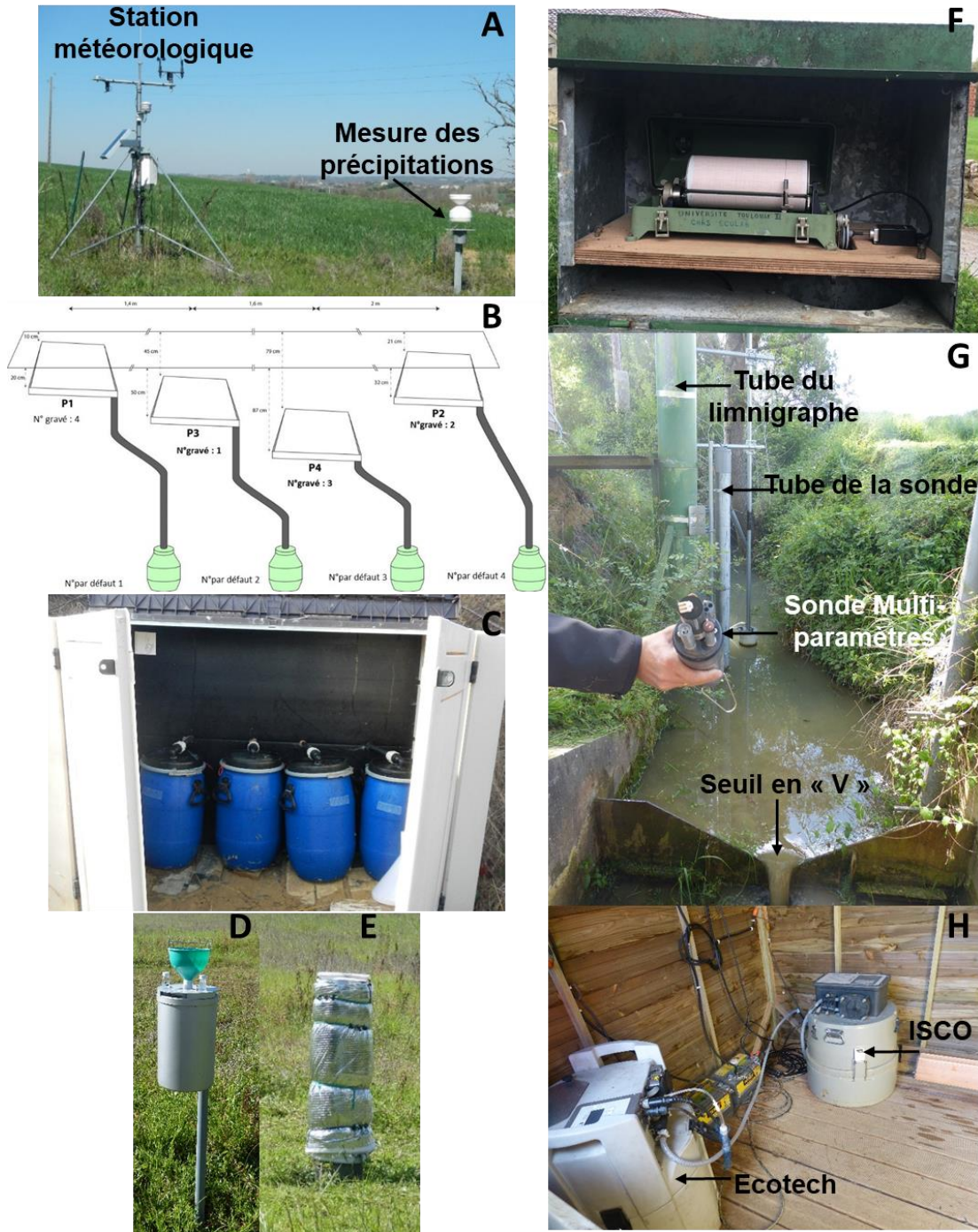


Figure 17 : Divers équipements du bassin versant d'Auradé : (A) Station météorologique ; (B) Schéma des plaques lysimétriques et des bidons de collecte ; (C) Bidons de collecte des solutions de sols drainant les plaques lysimétriques ; (D) Collecteur de précipitations pour analyses isotopiques (Palmex) ; (E) Collecteur de précipitations pour analyses chimiques ; (F) Limnigraphie mécanique ; (G) exutoire du bassin versant du Montoussé équipé d'un seuil limnimétrique en V, la sonde multi-paramètres YSI 6920, l'emplacement des tubes de la sonde multi-paramètres et du limnigraphie ; (H) préleveurs ISCO (déclenchement asservi au temps) et Ecotech (déclenchement asservi aux hauteurs d'eau).

L'exutoire du bassin est le lieu qui regroupe les principaux dispositifs de mesure (Figure 17G) : un seuil en « V » de 5m de long (Figure 17G) qui permet de mesurer les hauteurs d'eau et grâce à la courbe de tarage (relation hauteur/débit) calibrée, d'en déduire le débit du Montoussé en continu ; un limnigraphe mécanique à flotteur (OTT20 1/5) historiquement sous contrôle de la DIREN jusqu'en octobre 2004 ; une sonde multi-paramètres (YSI 6920) placée le long du cylindre métallique du limnigraphe reliée à une centrale d'acquisition de données (Ecotech) avec un déclenchement asservi aux hauteurs d'eau ; une cabane en bois avec, à l'intérieur, le préleveur automatique d'échantillons d'eau Ecotech (déclenchement asservi aux hauteurs d'eau de la sonde multi-paramètres, prélèvement pour chaque variation positive ou négative de 4cm par rapport au niveau du dernier prélèvement) et le préleveur automatique ISCO (déclenchement asservi au temps, prélèvement une fois par jour à 12h00) sont reliés chacun à une batterie de 9V et à un panneau solaire (Figure 17H).

Le limnigraphe mécanique va permettre de mesurer la hauteur d'eau à l'aide d'un flotteur. Celui-ci repose à la surface du cours d'eau dans une colonne métallique (Figure 17G). Ce flotteur est relié à un câble en acier qui entraîne une poulie puis une roue dentée et un stylet encreur qui permet de tracer l'évolution de la hauteur d'eau sur une feuille de papier millimétrée prévue à cet effet (Figure 17F). Cette feuille de papier est ensuite numérisée, puis le signal est digitalisé à l'aide de plot digitalizer. Ce système de mesure de la hauteur d'eau permet un suivi en continu du débit du Montoussé. Un dispositif d'enregistrement automatique par incrémentation a été placé en juillet 2018 au niveau de la poulie pour transformer le mouvement mécanique par un signal électrique qui est ensuite enregistré dans une station CR200 Campbell. Cela permet de faciliter le traitement des données qui sont fournies par le limnigraphe.

La sonde multi paramètres permet de mesurer la hauteur d'eau par la mesure de la pression de la colonne d'eau au-dessus du point de mesure de la sonde par différence avec la pression atmosphérique. Elle enregistre aussi la température de l'eau, la conductivité, le pH, les nitrates, l'oxygène dissous et la turbidité. Les données de la sonde sont stockées dans la mémoire interne de l'échantillonneur Ecotech. Ces données sont analysées et stockées à haute fréquence toutes les 10 minutes.

2.2. Fréquences d'échantillonnage

Les données stockées dans la CR200 de la station météorologique sont téléchargées le premier vendredi de chaque mois. Les solutions de sol sont prélevées en vue de l'analyse et le volume écoulé est mesuré lors de ces passages ainsi qu'après chaque évènement de crue majeur.

Les précipitations sont collectées de manière hebdomadaire le vendredi en vue de l'analyse, ainsi qu'après un évènement de crue majeur. Il en était de même pour le collecteur de pluie en vue de l'analyse isotopique, depuis sa mise en place jusqu'en juillet 2018. Depuis juillet 2018, ce collecteur est relevé le premier vendredi de chaque mois pour correspondre aux standards du réseau international AEIA et du réseau RENOIR auquel ce site est rattaché.

Lors de la tournée de terrain hebdomadaire du vendredi, un prélèvement manuel de l'eau de ruisseau est effectué au niveau du seuil à l'exutoire du bassin versant, pour des analyses des paramètres physico-chimiques identiques aux solutions de sol (Partie 2.1). A ce moment-là, en complément, les échantillons prélevés par les deux préleveurs automatiques (Partie 2.1) durant la semaine sont sélectionnés pour être analysés en fonction des variations de la hauteur d'eau au cours de la semaine.

2.3. Méthodes de prélèvements

Les données de la station météorologique ainsi que celles de la mémoire interne du préleveur automatique Ecotech, comprenant les dates de prélèvements et les valeurs de la sonde multi paramètres, sont téléchargées à l'aide d'un ordinateur portable via un câble adaptateur SDI12/USB.

Tous les prélèvements d'eau sont effectués avec des gants. Les prélèvements de précipitations sont effectués dans un flacon en PP de 2l (ou de 5l selon la quantité de pluie à récolter), ainsi que les prélèvements d'eau du Montoussé (effectués directement dans le cours d'eau). Les

solutions de sol sont collectées dans des flacons en PP de 1l. Après mesure du volume, le reste de l'eau contenue dans les bidons de 50l est vidée.

Les prélèvements pour l'analyse isotopique des isotopes stables de l'eau (^2H et ^{18}O) sont effectués avec des flacons en verre de 10ml, remplis complètement pour éviter la formation de bulles et les échanges avec l'atmosphère, directement dans le cours d'eau (pour le Montoussé) ou à partir du bidon de collecte pour les pluies. Les prélèvements pour les analyses isotopiques de ^{13}C du CID sont effectués à l'aide d'une seringue de 20ml pour filtration au filtre-seringue millipore en nitrocellulose de $0,22\mu\text{m}$ avant l'introduction dans le flacon en verre.

2.4. Préparation et conditionnement des échantillons

Avant les prélèvements, les flacons de prélèvement en PP de 1l (prélèvements manuels et échantillonneurs automatiques) ou 2l ont été lavés au détergent puis rincés à l'acide chlorhydrique 1N (HCl 1N) pendant 24h avant un dernier rinçage à l'eau ultra-pure et un séchage à l'étuve à 40°C . Les flacons en verre de 10ml pour l'analyse du DOC et l'analyse isotopique du ^{13}C sont pyrolysés sans le bouchon dans un four à 530°C pendant 2h, puis après refroidissement, ils sont conservés dans du papier d'aluminium pour minimiser les réactions photochimiques.

Une fois les prélèvements effectués dans les différents flaconnages, ceux-ci sont mis dans une glacière réfrigérée pour le transport du retour au laboratoire. Ils sont ensuite mis en chambre froide à 4°C en attendant la filtration (qui s'effectue dans la journée ainsi que le jour suivant lors de nombreux prélèvements).

2.5. Analyses physico-chimiques et isotopiques

2.5.1. Sur le terrain

Lors des prélèvements hebdomadaires, des mesures *in situ* de température de l'eau, de pH, de conductivité et d'oxygène dissous de l'eau du Montoussé à l'exutoire sont effectués grâce à une mallette WTW.

2.5.2. Au laboratoire

Avant la filtration, le filtre est séché à 40°, puis pesé. La conductivité et le pH des échantillons des précipitations et des solutions de sol sont mesurés sur l'eau brute restante.

La filtration s'effectue à l'aide d'un système en polycarbonate avec des filtres en nitrocellulose de 0,22 µm sous pression à l'aide d'une pompe à vide. L'échantillon est filtré, puis mis dans les différents flacons pour être conservés au réfrigérateur avant le passage en analyse. Le filtre sec (étuve à 40°C) servira à estimer la quantité de matières en suspension.

Les cations majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+) et la Silice (Si) sont analysés par ICP-OES (inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, Iris Intrepid II XLD, Thermo Electron) au laboratoire EcoLab. Le NH_4^+ et les anions majeurs (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , NO_2^- et PO_4^{2-}) sont analysés par HPLC (high performance liquid ion-chromatography, Dionex ICS 2000) au PAPC (Plate-forme d'Analyse Physico-Chimique) du laboratoire EcoLab. L'analyse du carbone organique dissous est effectuée par un analyseur TOC 5000 (Total Organique Carbon, Shimadzu) et l'alcalinité est déterminée par titration à l'HCl 0,02N (716 DMS Titrino, Metrom) au PAPC d'Ecolab.

Les isotopes stables ^2H , ^{18}O et ^{13}C sont analysés en flux constant (MultiFlow-Geo) et en spectroscopie de masse à ratio isotopique (CF-IRMS, IsoPrime100) à la plate-forme d'isotopie stable SHIVA du laboratoire EcoLab. Pour les échantillons en période de crues, qui proviennent des préleveurs ISCO et Ecotech, des flacons en verre sont préparés de manière identique à

celle faite sur le terrain, pour les analyses en isotopes stables de l'eau ^2H , ^{18}O (sur l'eau brute) et ^{13}C (sur l'eau filtrée). Les isotopes stables des nitrates (^{15}N) sont analysés après congélation, lyophilisation et extraction (à l'acétone) par EA-IRMS (IsoPrime100) à la plate-forme d'isotopie stable SHIVA du laboratoire EcoLab.

Des échantillons ont été collectés lors de crues pour effectuer des analyses sur les isotopes stables du Soufre. Cette analyse s'effectue sur un précipité de BaSO_4 créé par ajout de 6 mL BaCl_2 1N à l'échantillon d'eau acidifiée à pH 3 par ajout de HCl 36N. L'analyse de ce précipité a été effectuée sur une EA-IRMS (Elemental Analyzer Isotope Ratio Mass Spectrometer) au laboratoire Iso-Analytical à Crewe (Angleterre).

Les isotopes stables de l'azote (^{15}N , ^{18}O , ^{17}O et $\Delta^{17}\text{O}$) ont été analysés pour douze échantillons de crue du cours d'eau. Pour le dosage de ^{17}O , la méthode des bactéries dénitrifiantes (*Pseudomonas aureofaciens*) permettant d'obtenir du N_2O à partir des NO_3 d'un échantillon (Sigman et al., 2001 ; Hattori et al., 2016), a été utilisée. Ce gaz est ensuite injecté dans un spectromètre de masse à ratio isotopique à flux continu (CF-IRMS, MAT 253 Thermo Fisher Scientific). Cette analyse a été effectuée par l'Institut des Géosciences de l'Environnement (IGE) au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) à Grenoble. La détermination du $\Delta^{17}\text{O}$ s'effectue selon l'équation :

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0,52 * \delta^{18}\text{O} \quad \text{Eq (II-1)}$$

Avec $\Delta^{17}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ en ‰. Le calcul du $\Delta^{17}\text{O}$ permet de tracer l'origine atmosphérique des nitrates dans le cours d'eau (Liu et al., 2013).

3. Analyses et traitements de données

Les différentes méthodes de calculs des flux provenant des précipitations et exportés par le ruisseau sont expliquées dans le chapitre VI.2.

Dans le ruisseau, les concentrations moyennes annuelles, mensuelles et journalières en éléments majeurs ([Cm]) ont été obtenues en divisant les flux cumulés (F) (méthode détaillée dans le chapitre VI.2.) par les volumes d'eau écoulés (V) : $[Cm]=F/V$.

3.1. Méthodes de vérification et de correction des données

L'équilibre ionique des eaux qui ont été analysées est vérifié à l'aide de l'équation suivante :

$$BI (\%) = 200 * (\Sigma\text{Cations} - \Sigma\text{Anions}) / (\Sigma\text{Cations} + \Sigma\text{Anions}) \quad \text{Eq (II-2)}$$

La somme des cations et des anions doit être effectuée en équivalents. La balance ionique (BI) permet de contrôler des anomalies dans les concentrations des éléments majeurs. Le bilan est considéré acceptable s'il est inférieur à 10%

Ce bilan a été réalisé pour les échantillons du ruisseau dont l'analyse comprend au moins les éléments suivants : Ca, Mg, K, Na, NO₃, Cl, F, SO₄, HCO₃. Le bilan ionique se situe dans cet intervalle de valeurs de 10% pour 73,7% des échantillons (sur N=1214). Pour certains échantillons de crue, la valeur de d'alcalinité a dû être estimée car dosée sur des échantillons non filtrés, ce qui engendrait une surestimation par dissolution des particules carbonatées. Dans ces cas, l'alcalinité manquante a été estimée par la différence du bilan ionique ($\text{Alcalinité} = \Sigma\text{Cations} - \Sigma\text{Anions}_{\text{restants}}$, $R^2=0,92$ entre alcalinité mesurée et alcalinité théorique).

La balance ionique a été réalisée sur les échantillons de précipitations possédant les mêmes éléments que le cours d'eau, avec le NH₄ en plus en tant que cations dominant. Les 163 échantillons complets de la période 2005-2018 comportent 78% de bilan ionique validé. Pour

111 échantillons, les concentrations en NH_4 étaient manquantes. Dans ce cas, la concentration en NH_4 a été estimée à partir de la relation $\text{SO}_4+\text{NO}_3/\text{NH}_4$ (d'après le travail de Pascaud, 2013 ; Pascaud et al., 2016) :

$$y = 0,86x + 0,01 \quad (R^2=0,51 ; p < 0,01 ; n=170) \quad \text{Eq (II-3)}$$

Avec y la concentration en NH_4 , et x la somme des concentrations en SO_4 et NO_3 . Toutes les concentrations sont en meq.L^{-1} .

Une vérification des volumes de précipitations qui ont été récoltés par le collecteur de précipitations de la jachère a été réalisé à l'aide des précipitations mesurées par la station météorologique du bassin versant du Montoussé sur la période 2012-2018 (Figure 18). La relation entre les deux dispositifs de mesure est très significative :

$$y = 0,85x \quad (R^2=0,99 ; p < 0,01 ; n=150) \quad \text{Eq (II-4)}$$

Avec y le volume d'eau (L) mesuré par la station météorologique et x le volume d'eau (L) mesuré par le collecteur de pluie de la jachère. L'ordonnée à l'origine a été fixée à zéro.

D'après la figure 18, la relation entre les deux volumes précipités indique une légère sous-estimation globale du collecteur de la jachère. En dehors du fait que les collecteurs ne sont pas de même type, la différence d'altitude et de position au sein du bassin versant explique cette différence. La position plus centrale de la station météorologique et donc plus représentative du flux précipité à l'échelle du bassin versant, nous a conduit à effectuer une correction des volumes de précipitations du collecteur de la jachère pour estimer les flux d'éléments apportés dans les précipitations selon Eq. (II-4).

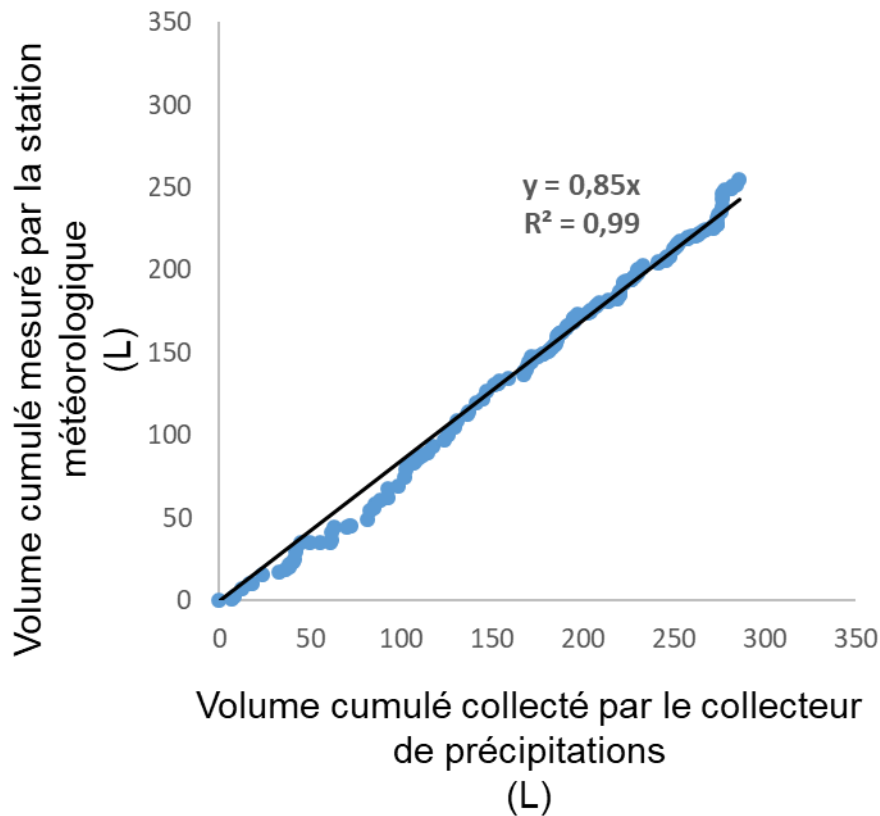


Figure 18 : Relation entre les volumes cumulés des précipitations (L) mesurés par la station météorologique du bassin versant du Montoussé vs. les volumes cumulés de précipitations (L) récoltés par le collecteur de précipitations de la jachère.

3.2. Méthodes de calibrations

La sonde multi-paramètres YSI 6920 subit une dérive des valeurs mesurées par ses capteurs. Une calibration des mesures de conductivité et de pH a été effectuée à partir des relevés qui ont été réalisés avec la sonde WTW. La hauteur mesurée par la sonde a été calibrée avec les relevés effectués à la main lors des sorties hebdomadaires. Les concentrations en nitrates mesurées par la sonde ont été calibrées à l'aide des résultats obtenus par l'analyse HPLC des échantillons ponctuels prélevés. La méthode de correction est identique pour toutes les variables qui sont mesurées par la sonde. Un rapport entre la valeur de la sonde et celle de référence est effectué. Ce rapport est ensuite utilisé pour calculer la valeur théorique pour chaque mesure de la sonde. La figure 19 représente, à titre d'exemple, les signaux de conductivité, le pH, les nitrates et la hauteur d'eau à l'exutoire du Montoussé pour l'année

civile 2009. Chaque valeur corrigée passe obligatoirement par les valeurs de références. Parmi ces quatre paramètres, le signal de la conductivité qui est obtenu par la sonde a rarement besoin de correction.

Les données de la sonde multi-paramètres sont considérées comme des données continues. La conductivité électrique de l'eau qui est mesurée en continu par la sonde dépend des concentrations en ions dans le cours d'eau. Les ions majoritaires dans le Montoussé sont issus des carbonates et sont HCO_3 , Ca et Mg. Une relation entre la conductivité et la somme Ca+Mg permet de générer des données de Ca+Mg en continu (Figure 20).

$$y = 3,49 \cdot 10^{-3}x + 1,04 \quad (R^2=0,40 ; p<0,01 ; n=643) \quad \text{Eq (II-5)}$$

Avec y les concentrations de Ca+Mg (mmol.L^{-1}) mesurées en laboratoire et x la conductivité électrique ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) mesurée dans le cours d'eau lors des sorties hebdomadaire.

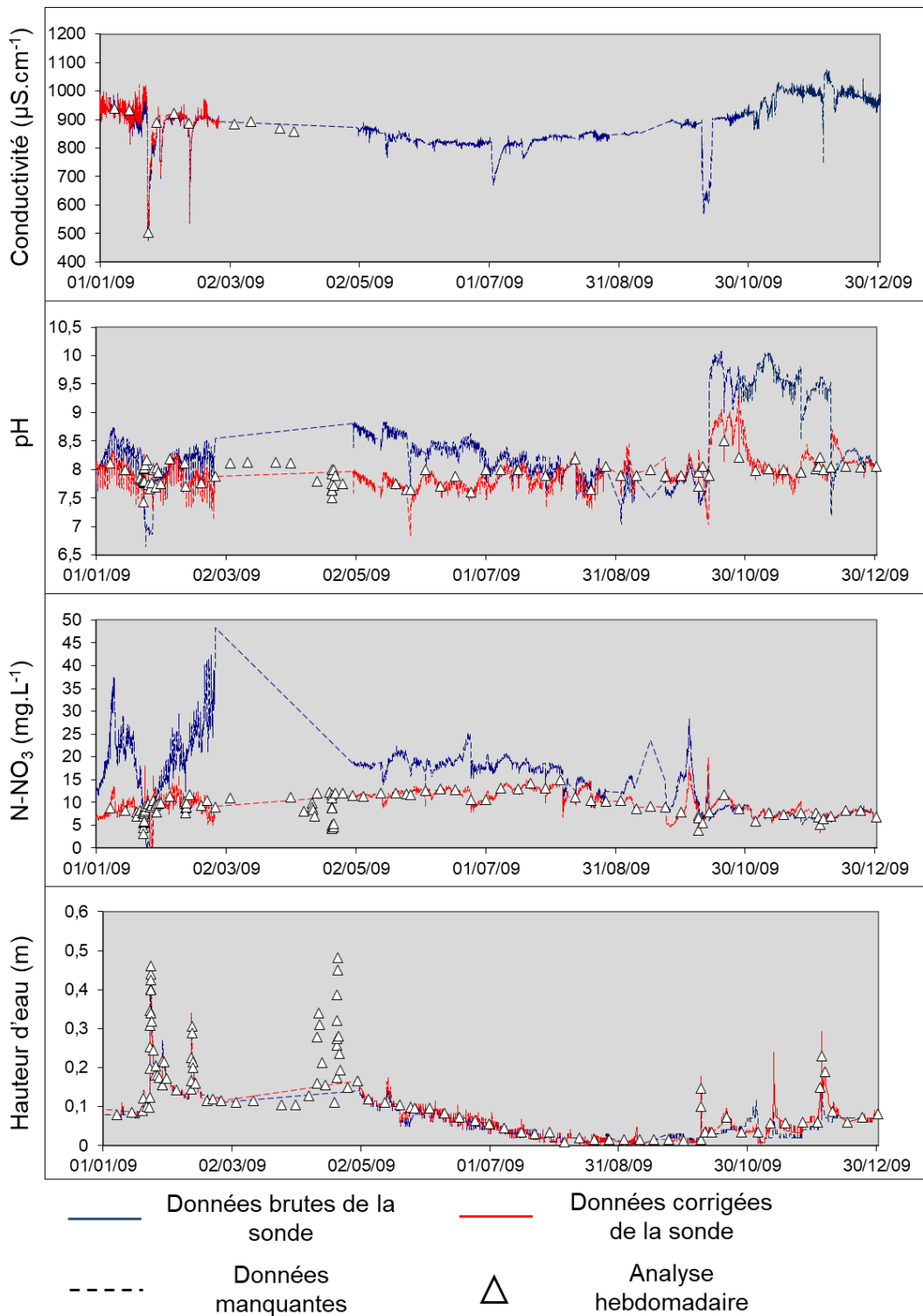


Figure 19 : Chronique de conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), de pH, de N-NO_3 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et de hauteur d'eau (m) mesurés par la sonde dans l'eau de ruisseau du Montoussé à l'exutoire du bassin versant d'Auradé. Les données brutes de la sonde non corrigées (lignes continues bleues), les données corrigées de la sonde (lignes rouges continues) et les mesures hebdomadaires (triangle blanc cerclé de noir) sont représentées. Les périodes sans données de la sonde sont représentées en lignes discontinues.

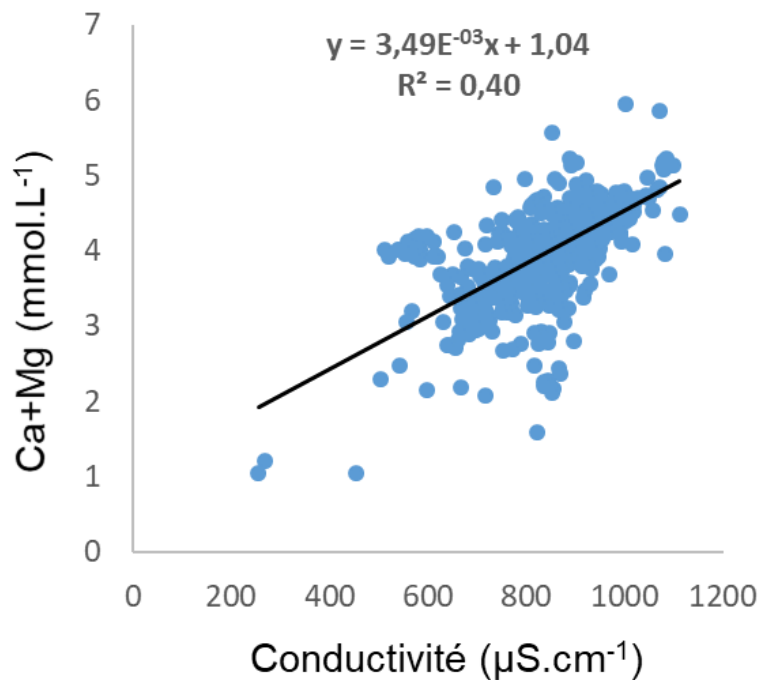


Figure 20 : Relation entre les teneurs en Ca+Mg mesurées en laboratoire et la conductivité électrique mesurée de manière hebdomadaire sur la période 2004-2018 (n=643).

3.3. Méthodes statistiques

Avant d'effectuer un test statistique, il faut se poser une question ou énoncer un postulat. Cela peut être une comparaison de moyenne entre deux variables (exemple : les moyennes de ces variables sont identiques), une évolution dans les valeurs d'une variable temporelle (les valeurs de cette variable sont constantes), etc. Une fois que le postulat est établi, le test statistique sera un outil qui permettra de choisir entre deux hypothèses nommées H_0 (hypothèse qui confirme le postulat de base) et H_1 (qui rejette le postulat de base) par le calcul d'un coefficient et d'une probabilité (p-value) qui est souvent estimée à 95% de confiance (nommée « α », avec $\alpha=0,95$).

Avant d'effectuer les différents tests statistiques, il est aussi important de savoir quel type de test il faudra appliquer. En effet, il existe deux grandes catégories de tests : les tests paramétriques et les tests non-paramétriques. Les tests paramétriques sont applicables aux variables quantitatives, comme le poids ou la taille, et qui suivent une loi normale de

distribution (c'est-à-dire qui suivent la loi de Laplace-Gauss avec une répartition autour de la moyenne et une variance homogène). *A contrario*, les tests non-paramétriques concernent les variables qualitatives (sexe, partie du corps, etc) ainsi que les variables quantitatives qui ne suivent pas la loi normale ou l'homogénéité des variances. La plupart des tests ont été réalisés à l'aide des logiciels Excel (Microsoft Office Professionnel Plus 2016) et R version 3.5.1 (Copyright 2018, The R Foundation for Statistical Computing).

Le premier test qui a été utilisé est le test de Shapiro-Wilk développé par Shapiro et Wilk (1965) pour tester la normalité des variables. Il a été effectué à l'aide du logiciel R, du package « stats » et du test « shapiro.test ». Ces tests ont montré que les variables qui sont utilisées dans le cadre de cette thèse ne sont pas normalement distribuées. La majorité des tests qui seront utilisés seront donc des tests non-paramétriques. Quelques tests paramétriques seront utilisés comme moyen de comparaison avec les tests non-paramétriques et pour en vérifier la robustesse.

3.3.1. Les tests paramétriques

La régression linéaire entre deux variables ($y=ax+b$) est souvent testée en première intention et sa significativité est évaluée par le coefficient de corrélation R de Pearson. La méthode qui est utilisée est celle des moindres carrés ($S=\sum_{i=1}^n (y_i-ax_i-b)^2$) qui consiste à minimiser les résidus des coordonnées de chaque valeur des deux variables pour former une droite de régression ($y=ax+b$). Ce test a été effectué à l'aide du logiciel R, du package « stats » et du test « lm ».

Les données utilisées dans cette thèse ne permettent pas de faire des tests paramétriques. Une transformation de ces données en log-ratio permet cependant d'effectuer certains tests paramétriques. Cette transformation a été effectuée à l'aide du logiciel R, package « rgr » et de l'opération « clr » (Centred Log-Ratio). Cette transformation a permis de centrer et réduire les données pour la réalisation d'une analyse en composante principale (ACP). Cette ACP a été effectuée à l'aide du logiciel R, du package « stats » et du test « princomp ».

3.3.2. Les tests non- paramétriques

Le test tau de Kendall sert à mesurer l'association ou la corrélation de rang entre deux variables. Les valeurs sont classées par paire d'observation (variables X et Y avec x_i et y_i uniques) et par rang. Ces paires sont concordantes lorsque $x_{i-1} < x_i$ et $y_{i-1} < y_i$, sinon elles sont discordantes. Le tau de Kendall est ensuite calculé par la soustraction du nombre total de paires concordantes par discordantes divisé par le nombre total de paires (Kendall, 1948). Un nombre positif et significatif couplé à une variable de temps permet de montrer une tendance positive de la variable sur la période considérée. Ce test a été effectué à l'aide du logiciel R, du package « stats » et du test « cor.test » par la méthode de « kendall ». La corrélation de Spearman a été réalisée de la même manière comme outil de comparaison avec le tau de Kendall. Ce test a été effectué avec le même logiciel, package et test que le tau de Kendall, mais par la méthode de « Spearman ».

Le test de tendance de Mann-Kendall repose sur le test de Mann (1945) ainsi que sur le tau et le score de Kendall et sur une corrélation par rang, mais il est plus orienté sur les séries temporelles pour montrer une tendance monotone. Ce test a été effectué à l'aide du logiciel R, du package « kendall » et du test « Mannkendall ».

Calcul du score de Mann-Kendall :

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{sgn}(X_j - X_k) \quad \text{Eq (II-6)}$$

Avec :

$$\text{sgn}(x) \begin{cases} 1 \text{ si } x > 0 \\ 0 \text{ si } x = 0 \\ -1 \text{ si } x < 0 \end{cases} \quad \text{Eq (II-7)}$$

Avec $X_j = X_{k+1}$ de la variable X et $x = X_j - X_k$.

Les tests précédents évaluent la significativité d'une tendance linéaire, toutefois si certaines tendances peuvent être continues, des ruptures ponctuelles abruptes peuvent se produire et diviser une variable en deux groupes de données avec des valeurs moyennes différentes (cf. exemple théorique sur la Figure 21). Un des moyens pour tester l'influence de ces ruptures, qui peuvent influencer significativement sur des tendances à long terme, est d'appliquer un test

de rupture (change-point). La partie qui suit va détailler deux tests de rupture simple. Le premier calcule une rupture à l'aide de la série de valeurs instantanées tandis que le second est calculé à partir des déviations à la moyenne. Le premier test cherche une rupture dans la continuité des données instantanées tandis que le second cherche une rupture d'homogénéité des données.

Le test de Pettitt (1979) permet de détecter une rupture dans la série d'une variable T et est défini par :

$$K_T = \max |U_{t,T}| \quad \text{Eq (II-8)}$$

Avec :

$$U_{t,T} = \sum_{i=1}^t \sum_{j=t+1}^{nT} \text{sgn}(X_i - X_j) \quad \text{Eq (II-9)}$$

Et :

$$\text{sgn}(x) \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x = 0 \\ -1 & \text{si } x < 0 \end{cases} \quad \text{Eq (II-10)}$$

Avec $X_j = X_{i+1}$ de la variable X et $x = X_i - X_j$. Le point de rupture est situé au temps t avec K_T valeur du point de rupture de la variable ou série de données. La figure 21 montre un point de rupture à $t=20$ et divise la série de données en 2, avec le 1^{er} groupe ayant une moyenne de 10 et le second de 12. Ce test a été effectué à l'aide du logiciel R, du package « trend » et du test « pettitt.test ».

Le second test de rupture est le Buishand Range Test (Buishand, 1982). Il permet de déduire un seul point de rupture dans une série temporelle de données en calculant la somme partielle ajustée des écarts à la moyenne correspondant à :

$$S_k = \sum_{i=1}^k (x_i - \hat{x}) \quad (1 \leq i \leq n) \quad \text{Eq (II-11)}$$

Et :

$$R = \frac{\max S_k - \min S_k}{s} \quad \text{Eq (II-12)}$$

Avec x_i valeur instantanée de la variable x et \hat{x} moyenne des valeurs x_i . Le ratio R/\sqrt{n} est comparé aux valeurs critiques de Buishand (1982). Le point $\max S_k$ ou $\min S_k$ (en fonction de la comparaison avec les valeurs critiques) correspond au point de rupture de la série au temps k . Ce test a été effectué à l'aide du logiciel R, du package « trend » et du test « br.test ».

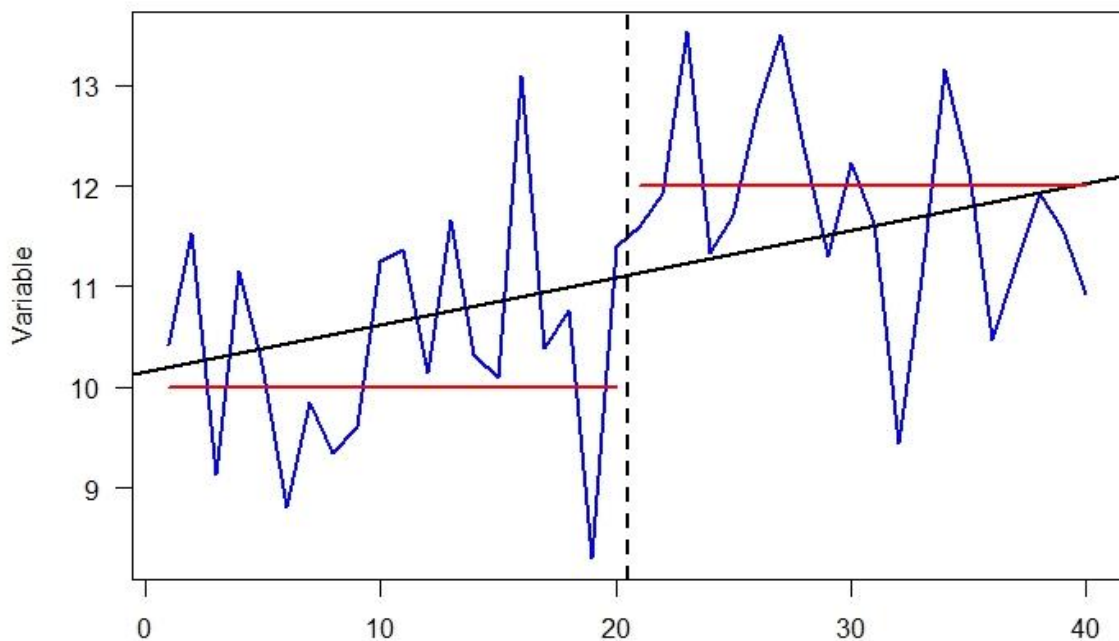


Figure 21 : Série temporelle théorique (ligne continue bleue) avec une rupture (ligne verticale discontinue) qui divise la série en deux groupes de moyennes différentes (lignes continues rouges) et qui induit une tendance linéaire (ligne continue noire).

3.3.3. L'analyse spectrale

L'analyse spectrale permet de déterminer si un signal, ou une série temporelle de données, a des composantes qui suivent des fonctions de type sinus et cosinus avec des fréquences spécifiques corrélées à la série de données. Pour connaître les fréquences qui sont associées à des cycles dans une série temporelle, le plus simple est de faire un périodogramme. Il quantifie, pour la série de données, les contributions de chaque fréquence de chaque cycle.

$$P_k = a_k^2 + b_k^2 \quad \text{Eq (II-13)}$$

Avec P_k la valeur du périodogramme pour la fréquence k ($k=1, \dots, n/2$) et a_k et b_k les paramètres cosinus et sinus. Ce calcul est plus généralement effectué à l'aide d'une transformation de Fourier.

Ce test a été effectué à l'aide du logiciel R, du package « stats » et du test « spec.prgam ».

Une fois la fréquence mise en évidence par ce test, il est possible de mettre en avant le signal caché dans la série temporelle de données en décomposant le signal. Une « Singular Spectrum Analysis » (SSA) est donc utilisée pour séparer un signal d'un bruit ainsi qu'une tendance d'un ou plusieurs cycles puisque chaque cycle a une fréquence différente (Golyandina et al., 2001). Pour cela, la série temporelle doit, avant tout, être décomposée en différents signaux grâce à la méthode décrite par Golyandina et al. (2001). Ensuite, il faut reconstruire le signal en fonction des « eigenvectors » (vecteurs propres) calculés pour obtenir les différents signaux souhaités, à savoir, la tendance, la saisonnalité (ou le cycle que l'on souhaite mettre en avant) et les résidus (ce qui ne correspond ni à la tendance, ni au cycle choisi mais peut correspondre à d'autres cycles).

Chapitre III Hydrologie et géochimie des eaux du bassin versant du Montoussé

1. Introduction

Le Chapitre I a permis de montrer l'importance de l'étude des grands cycles biogéochimiques ainsi que leurs interactions au sein de la zone critique. Le bassin versant correspond à l'unité de base dont l'étude permet la compréhension de ces grands cycles. Ces grands cycles ont été peu étudiés en contexte agricole dans leur globalité et généralement ils n'ont concerné qu'un ou deux éléments majeurs (Ferrant et al., 2013 ; Halliday et al., 2014 ; Fovet et al., 2015 ; Abbott et al., 2018). Toutefois, ce contexte agricole permet de mettre en évidence la perturbation des cycles du carbone, par l'émission ou la séquestration de CO₂ (Letcher et al., 2008 ; Powlson et al., 2014), et de l'azote, par l'émission de N₂O (Breitenbeck et al., 1980) par les pratiques agricoles (érosion des sols, apports de fertilisants azotés, dissolution des carbonates, etc.). Pour bien comprendre l'impact de ces perturbations au cours du temps, il est nécessaire de bien connaître le cycle hydrologique à l'échelle du bassin versant agricole. La caractérisation hydrologique va servir à poser les bases qui permettent de mettre en évidence le transport des éléments chimiques (Taghavi et al., 2010 ; Roussiez et al., 2013 ; Bowes et al., 2015 ; Benabdelkader et al., 2018). L'étude de l'évolution de l'hydrologie et de la géochimie sur le long terme (Moatar et al., 2009 ; Braud et al., 2014) et sur le court terme à l'échelle événementielle (Idir, 1998 ; Lloyd et al., 2016), permet la mise en relation des grands cycles avec l'évolution des perturbations naturelles (climat) et anthropiques (pratiques agricoles).

Ce chapitre vise, tout d'abord, à caractériser l'hydrologie du bassin versant du Montoussé dans une première partie, puis à mettre en évidence les variations temporelles du cycle hydrologique. Les variations des concentrations des éléments majeurs du cours d'eau du Montoussé seront ensuite mises en avant. Cette caractérisation hydrochimique vise à déterminer l'origine des éléments chimiques du bassin versant ainsi que les facteurs de contrôle de ces éléments chimiques. La dernière partie de ce chapitre consiste à enrichir la compréhension des processus de contrôle des éléments chimiques présents sur ce bassin versant ainsi que leurs origines à l'aide des isotopes stables de certains éléments chimiques (hydrogène, oxygène, carbone et azote).

2. Caractérisation hydrologique et climatique du bassin versant du Montoussé

La partie 3.3 du Chapitre I a montré l'importance du cycle de l'eau dans les interactions entre les grands cycles d'éléments chimiques (Carbone, Azote). Les flux d'eau servent notamment au transport des éléments chimiques. Au sein d'un bassin versant, la caractérisation du cycle hydrologique permet de déterminer les entrées/sorties du bassin versant.

2.1. Caractérisation climatologique du bassin versant du Montoussé

La figure 17 Chapitre II a permis de montrer la station météorologique mise en place en 2006 sur le bassin versant du Montoussé. Cette station météorologique qui enregistre les données de précipitations et de température, va permettre de caractériser la climatologie du site.

Les précipitations moyennes annuelles enregistrées par cette station météorologique sont de 598mm pour la période 2006-2018 (Tableau II). La majorité des précipitations a lieu d'octobre à juin avec un printemps parfois très sec. Les cumuls de précipitations sont pourtant maximaux au printemps (surtout au mois de mai, Tableau III) ainsi qu'en hiver, tandis que la période de faibles précipitations correspond à l'été (juillet, août et septembre). Pour ce qui est de l'intensité des précipitations, elles ne sont pas dépendantes d'une période en particulier. Les précipitations maximales peuvent avoir lieu aux différents mois de l'année (Figure 22) et pas toujours au mois de mai qui est pourtant le plus arrosé (90,2mm, Tableau III).

Un maximum de pluie journalière de 68mm a été enregistré par exemple au mois d'octobre 2006, alors que le mois d'octobre ne présente pas, en moyenne, l'un des cumuls de précipitations les plus importants (42,4mm, n°9 sur 12 mois, Tableau III) sur la période 2006-2018. Cependant, en moyenne, les fortes précipitations journalières (supérieures à 20mm, 1,3% du nombre de jours de la période considérée 2006-2018), arrivent pendant les mois de mai, juin et janvier (24%, 14% et 12% respectivement). Les années humides ne possèdent pas le plus grand nombre de fortes précipitations. Les années hydrologiques avec des précipitations journalières supérieures à 20mm sont 2006, 2017 et 2018 (13, 12 et 12% respectivement).

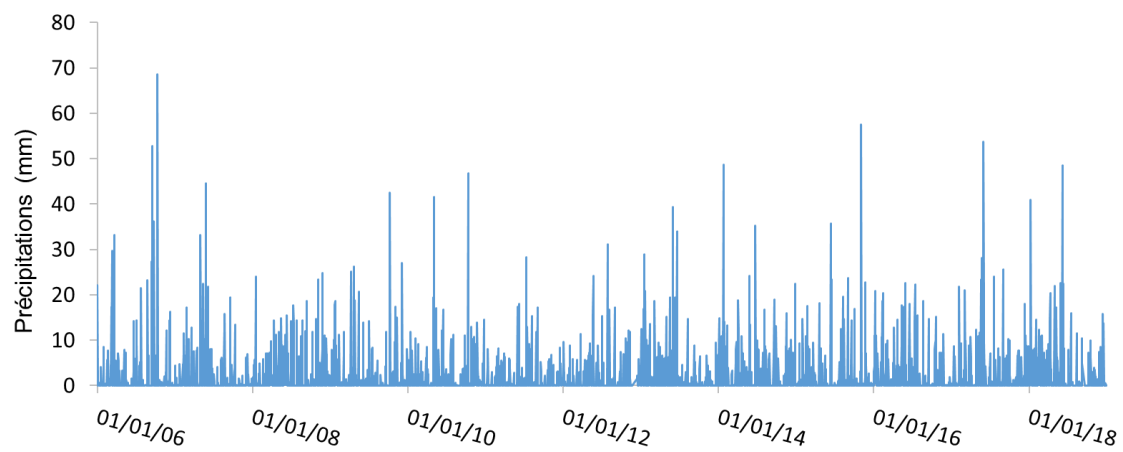


Figure 22 : Chronique des précipitations quotidiennes enregistrées par la station météorologique du bassin versant du Montoussé sur la période 2006-2018.

Tableau II : Lame d'eau moyenne annuelle (\bar{x}) écoulée du bassin versant du Montoussé à Auradé (1985-2018) ; moyenne annuelle des précipitations (P) et de la température de l'air (T) mesurées à Blagnac et à Auradé calculées sur l'ensemble de la période de mesure pour Blagnac et sur les périodes communes pour les deux stations. (-) indique une absence de données à Auradé. Les précipitations et la lame d'eau écoulée sont exprimées en mm et la température moyenne de l'air (T° moyenne) en °C. L'écart-type est noté « σ ».

Année hydrologiques	Lame d'eau écoulée (mm)	Précipitations Blagnac (mm)	Précipitations Auradé (mm)	$T^\circ \bar{x}$ Blagnac (°C)	$T^\circ \bar{x}$ Auradé (°C)
1985	-	615	-	13,7	-
1986	166	504	-	12,7	-
1987	122	507	-	13,2	-
1988	255	826	-	13,7	-
1989	103	526	-	13,8	-
1990	55	570	-	14,9	-
1991	151	591	-	13,3	-
1992	314	856	-	13,0	-
1993	295	915	-	13,3	-
1994	336	645	-	13,8	-
1995	242	628	-	14,1	-
1996	302	729	-	13,9	-
1997	167	546	-	14,3	-
1998	78	510	-	14,4	-
1999	90	612	-	13,8	-
2000	219	729	-	13,8	-
2001	209	645	-	14,2	-
2002	112	693	-	13,7	-
2003	146	479	-	15,3	-
2004	197	766	-	13,9	-
2005	81	474	-	13,6	-
2006	130	625	507	14,1	-
2007	106	589	568	14,4	-
2008	111	720	604	13,7	-
2009	193	586	615	13,9	-
2010	139	596	573	13,7	-
2011	44	423	336	14,2	-
2012	45	437	409	14,5	-
2013	314	739	659	13,8	14,2
2014	258	689	684	14,6	14,9
2015	123	511	658	14,9	16,1
2016	108	577	707	14,9	16,1
2017	90	562	650	14,7	16,1
2018	255	689	807	14,7	16,0
$\bar{x}(\sigma)$ 1985-2018	164 (88)	621 (118)	-	14,0 (0,6)	-
$\bar{x}(\sigma)$ 2006-2018 (P) et 2013-2018 (T)	147 (84)	596 (99)	598 (125)	14,0 (0,4)	16 (0,8)

Tableau III : Moyenne mensuelle interannuelle des cumuls de précipitations mensuelles mesurées à la station météorologique du bassin versant du Montoussé sur la période 2006-2018.

Mois	Précipitations (mm)
Janvier	70,5 ± 47,8
Février	51,5 ± 26,7
Mars	58,7 ± 26,8
Avril	54,1 ± 29,1
Mai	90,2 ± 50,3
Juin	59,6 ± 29,1
Juillet	46,3 ± 24,5
Aout	38,9 ± 19,5
Septembre	39,6 ± 31,7
Octobre	42,4 ± 25,8
Novembre	55,0 ± 34,7
Décembre	39,1 ± 22,3

2.2. Comparaison des données hydro-climatologiques du bassin versant du Montoussé avec des stations météorologiques de la région

2.2.1. Comparaison des précipitations

Une période de douze ans (2006-2018) est trop courte pour caractériser une situation climatique. Les stations météorologiques Météo-France les plus proches du bassin versant du Montoussé, Blagnac (30km) et Auch (40km), relèvent des données de précipitations et de températures depuis 1947 et 1985, respectivement. Elles permettent de caractériser la climatologie régionale. Le but de cette partie est de comparer les précipitations annuelles entre ces deux stations météorologiques et celle du Montoussé sur la période commune.

Sur la période commune 2006-2018, les précipitations annuelles enregistrées à la station météorologique d'Auradé sont corrélées significativement à celles de Blagnac ($y = 0,85x + 90$; $R^2=0,46$; $n = 13$; $p < 0,01$, Figure 23A et tableau II). De plus, la comparaison des moyennes interannuelles de cette période (tableau II) ne montre pas de différences significatives ($p=0,37$; $n=13$). La relation entre les précipitations mensuelles, qui ont été relevées par les deux stations météorologiques, présente aussi une corrélation positive encore plus significative ($y = 1,05x$; $R^2=0,63$; $n = 153$; $p < 0,01$; Figure 23B). La comparaison des moyennes mensuelles ne montre pas de différence significative ($p=0,21$; $n = 153$). La station de Blagnac permet donc,

par extrapolation, une assez bonne représentation des données climatiques annuelles et mensuelles du bassin versant du Montoussé.

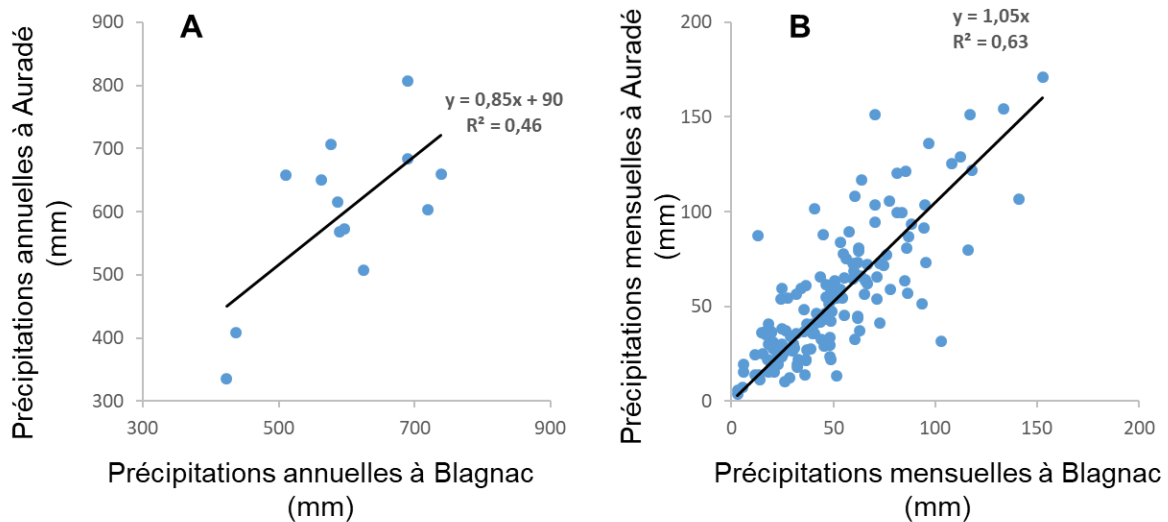


Figure 23 : Relation entre précipitations à Auradé et à Blagnac (mm) sur la période de 2006-2018 : (A) annuelles (mm) et (B) mensuelles.

Des relations similaires ont été effectuées entre les données de la station météorologique du Montoussé et celles d'Auch. Ces relations ne présentent pas de corrélations significatives entre les précipitations annuelles des stations météorologiques (Auch et Montoussé) (Figure 24A), bien qu'il n'y ait pas de différence significative entre les deux moyennes interannuelles ($p=0,45$; $n=13$). La relation entre les précipitations mensuelles, qui ont été relevées aux deux stations météorologiques, présente par contre, une corrélation significative ($y = 0,94 x$; $R^2=0,54$; $n = 153$; $p < 0,01$, Figure 24B), avec des moyennes mensuelles qui ne sont pas significativement différentes ($p=0,30$; $n= 153$).

Entre les deux stations météorologiques les plus proches, celle qui est située à Blagnac mesure les précipitations qui sont les plus significativement identiques à celles qui sont mesurées sur le bassin versant du Montoussé à Auradé. On peut donc considérer que les précipitations relevées par la station météorologique sur le bassin versant du Montoussé sont

représentatives de celles de la région climatologique qui sont mesurées par celles de Blagnac. Les données de la station météorologique de Blagnac vont ainsi pouvoir être utilisées sur une plus longue période (1985-2018) que celles mesurées au bassin versant du Montoussé (2006-2018) pour définir les tendances climatiques. En effet, l'année 1985 correspond aux premières mesures de débit et de nitrates enregistrées sur le ruisseau du Montoussé.

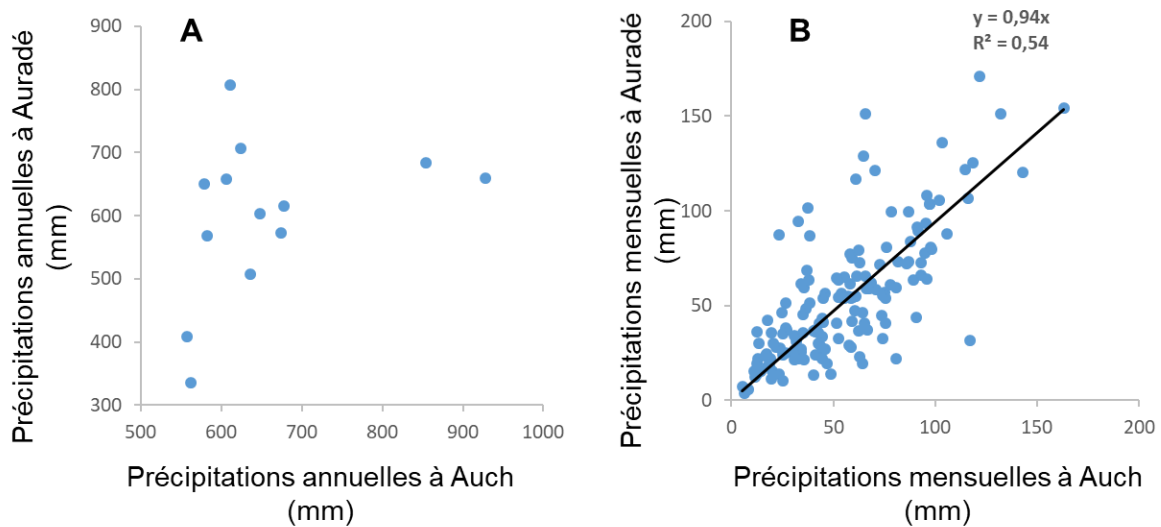


Figure 24 : Relation entre précipitations à Auch et à Blagnac (mm) sur la période de 2006-2018 : (A) annuelles (mm) et (B) mensuelles.

2.2.2. Caractérisation hydrologique du Montoussé dans un contexte régional

La caractérisation hydrologique au niveau régional va être effectuée par comparaison entre le cours d'eau du Montoussé et d'autres rivières et fleuves du Sud-Ouest de la France. En appliquant la méthode de Probst et Tardy (1985), un histogramme des débits annuels du Montoussé sur la période 1985-2018 a été réalisé (Figure 25). A partir de ces débits annuels, trois paramètres ont été utilisés pour comparer les rivières et fleuves du Sud-Ouest de la France : le coefficient d'aplatissement (A_G) qui dépend de la forme de l'histogramme (vers 0 pour élancé et vers 0,5 pour aplati) ; le coefficient de variation (CV) utilisé pour caractériser la dispersion hydrologique annuelle ; le rapport Q_{max}/Q_{min} qui dépend des modules extrêmes

définis par Pardé (1943). Les calculs de ces paramètres sont détaillés dans Probst et Tardy (1985).

Le bassin versant du Montoussé présente un histogramme aplati (Figure 25) avec un coefficient A_G de 0,58. La mise en relation de ce coefficient avec le CV permet de déterminer la source régionale des rivières (Figure 26A). Avec un A_G de 0,58 et un CV de 0,51, le cours d'eau du Montoussé se situe dans la zone des rivières de plaines dans la zone hydroclimatique centrale du bassin d'Aquitaine (ce qui correspond bien à sa situation géographique) comme le Gers et la Baïze (Figure 26A).

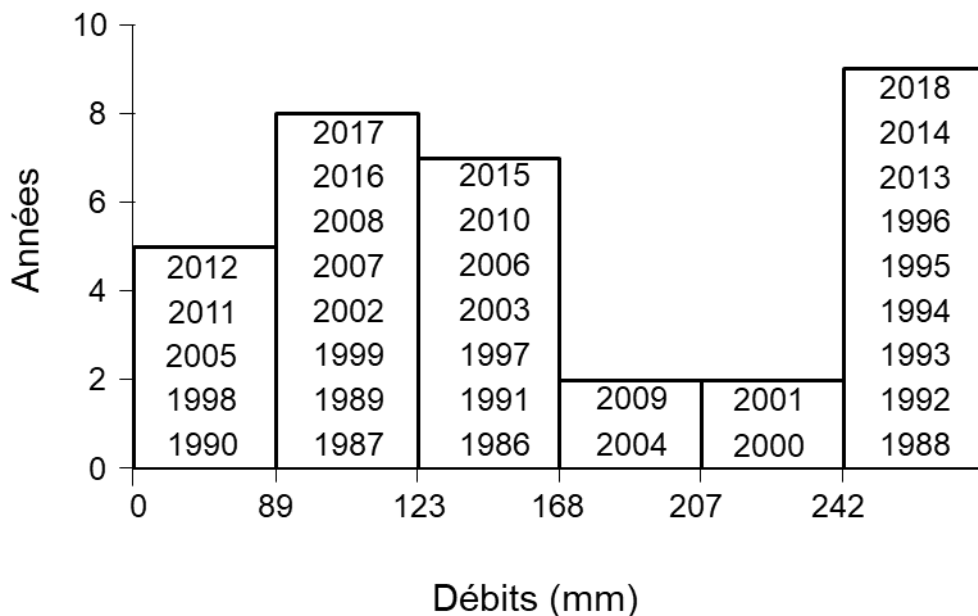


Figure 25 : Histogramme des débits classés pour le bassin versant du Montoussé.

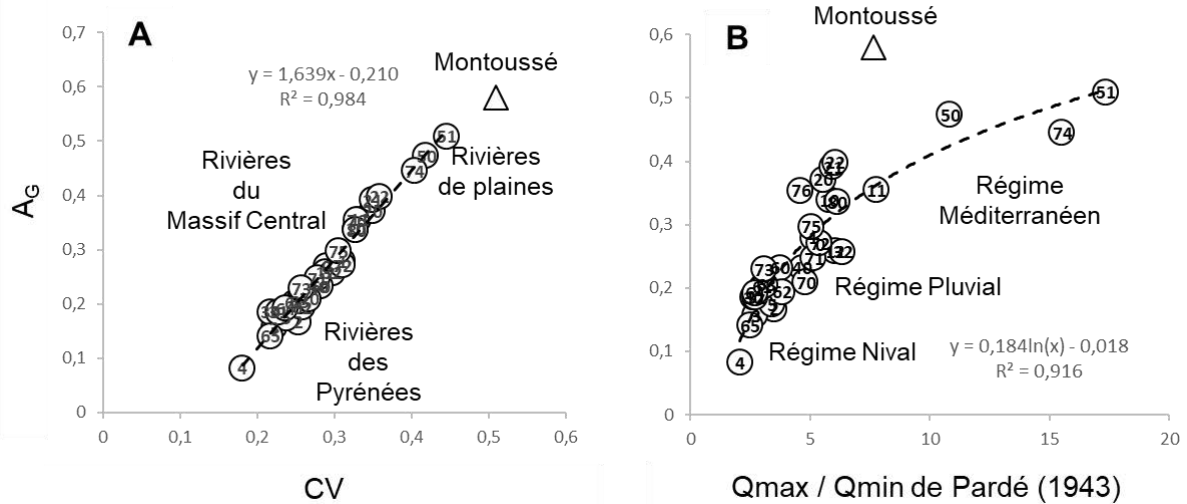


Figure 26 : Relation entre le coefficient d'aplatissement (AG) et le coefficient de variation (CV) (A) ; (B) le coefficient de variation (CV) et le rapport des modules extrêmes (Q_{max}/Q_{min} de Pardé, 1943 ; $y = 0,184\ln(x) - 0,018$ $R^2=0,916$; $p<0,01$; $n=33$) pour l'ensemble des 33 stations du Sud-Ouest de la France ($y = 1,639x - 0,210$; $R^2=0,984$; $p<0,01$; $n=33$), d'après Probst et Tardy (1985) modifié. Le Montoussé (cette étude) est positionné sur les graphes.

Le rapport Q_{max}/Q_{min} élevé (7,64) et la relation entre AG et Q_{max}/Q_{min} (établie par Pardé, 1943) indiquent un positionnement du Montoussé en régime de plaine méditerranéenne (Figure 26). Cependant, les moyennes mensuelles des lames d'eau écoulées du Montoussé pour la période 1985-2018, les plus élevées en hiver et les plus faibles à la fin de l'été début automne, (Figure 27) indiquent un régime pluvial. La comparaison de ces valeurs avec celles de la Save (à Larra, 1110km²), dont le Montoussé est un contributeur indirect (affluent de la Boulouze), indique un régime hydrologique similaire, avec un maximum de débit en hiver, un printemps humide, et un été et début d'automne secs. Il en est de même pour le Touch (à Bérat, 79km²) et la Gélise (à Mézin, 813km²), avec un printemps un peu moins humide (Figure 27). Tous les bassins nommés précédemment, dont le régime hydrologique est similaire à celui du Montoussé, sont des affluents rive gauche de la Garonne amont. Pourtant, la Garonne amont (à Verdun sur Garonne, 13730km²) présente ses débits les plus forts au printemps et non en hiver, mais toujours avec un été et début d'automne plus secs et avec des débits spécifiques deux fois plus grands que les autres bassins versant de la Figure 27. Cette différence s'explique notamment par la taille, la source et le régime hydrologique du bassin versant. Le bassin

versant de la Garonne amont est 4000 fois plus grand que celui du Montoussé et le débit de la Garonne amont provient en partie de la fonte des neiges qui sont présentes au printemps dans les Pyrénées (où la Garonne prend sa source, le trou du toro, dans les Pyrénées Espagnoles).

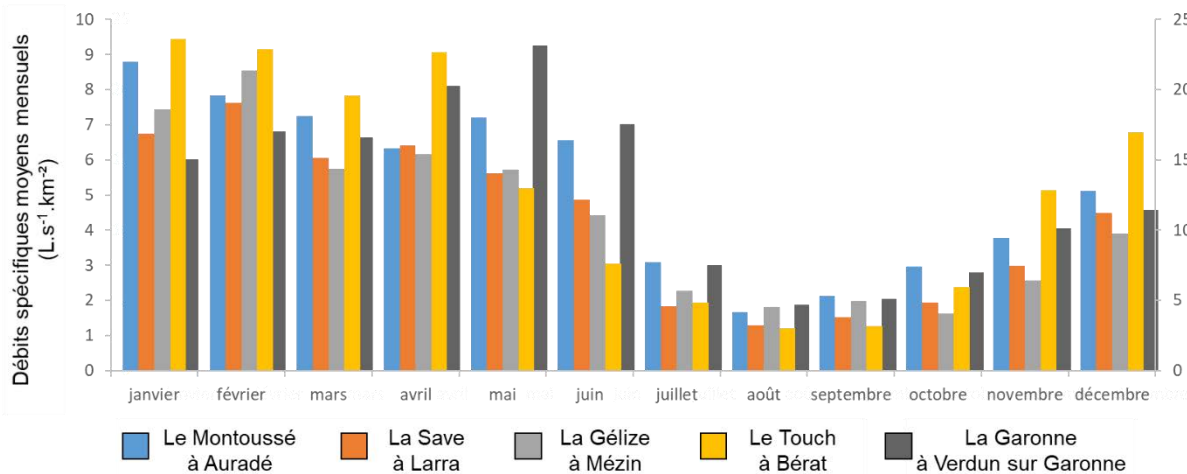


Figure 27 : Débits spécifiques moyens mensuels ($L.s^{-1}.km^{-2}$) du bassin versant du Montoussé à Auradé (1985-2018) en bleu, du bassin versant de La Save à Larra (1985-2018) en orange, du bassin versant de La Gélize à Mézin (1985-2006) en gris clair, du bassin versant du Touch à Bérat (1985-2018) en jaune et la Garonne à Verdun sur Garonne (1985-2018) en gris foncé.

2.3. Influence des précipitations sur le débit du Montoussé

Les débits moyens annuels du Montoussé ont été mis en regard des précipitations annuelles de la station météorologique de Blagnac pour la période 1985-2018 (Figure 28). On observe de fortes variations interannuelles de la lame d'eau écoulée du Montoussé allant de 44 à 336 $mm.an^{-1}$ pour une moyenne de $164 \pm 88 mm.an^{-1}$ (Figure 28 et Tableau II). Les années où le cumul des précipitations est important, correspondent aux lames écoulées les plus fortes. Ceci est vrai en particulier pour la période 2006-2018 (Figure 29 et Tableau II).

La relation entre la lame d'eau annuelle écoulée du Montoussé et les précipitations moyennes annuelles mesurées à la station météorologique d'Auradé pour la période 2006-2018 ($y=0,45x - 119,03$; $R^2=0,44$; $p<0,01$; $n=13$; Figure 29A) est moins significative que celle avec les précipitations de la station météorologique de Blagnac pour la même période ($y=0,66x -$

246,24 ; $R^2=0,62$; $p<0,01$; $n=13$; Figure 29C), ainsi que pour la période de 1985-2018 ($y=0,53x - 161,69$; $R^2=0,55$; $p<0,01$; $n=33$; Figure 29B). La différence que l'on peut observer entre les volumes précipités et les volumes écoulés provient de l'évapotranspiration de la végétation qui est présente sur le bassin versant. Celui-ci étant agricole, la végétation évolue au cours de l'année en fonction des pratiques agricoles. De plus, une répartition différente des précipitations associée à une intensité différente entre les deux stations météorologiques pourrait expliquer cette différence. La relation significative entre les précipitations moins le débit avec la température moyenne de l'air pour le bassin versant du Montoussé confirme cette hypothèse ($y=122x - 1299$; $R^2=0,32$; $p<0,05$; $n=13$; Figure 29D).

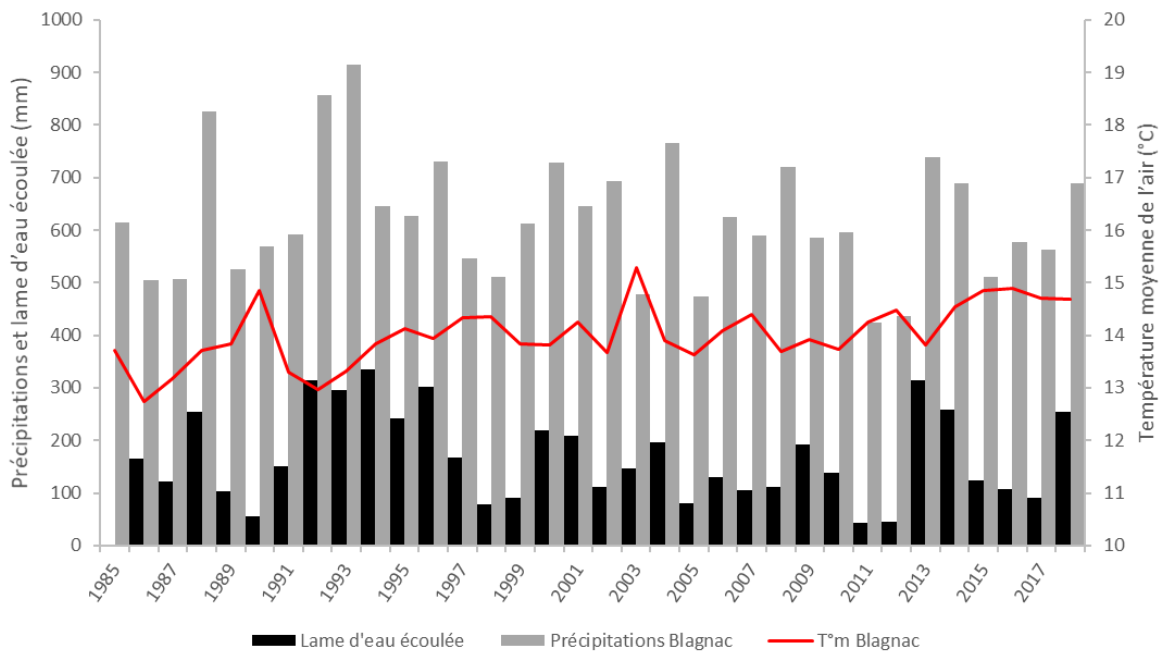


Figure 28 : Evolution de la lame d'eau moyenne annuelle écoulée à l'exutoire du Montoussé (histogramme noir), de la température moyenne annuelle de l'air (ligne rouge) et des précipitations moyennes annuelles (histogramme gris) à la station météorologique Météo-France de Blagnac, sur la période 1985-2018.

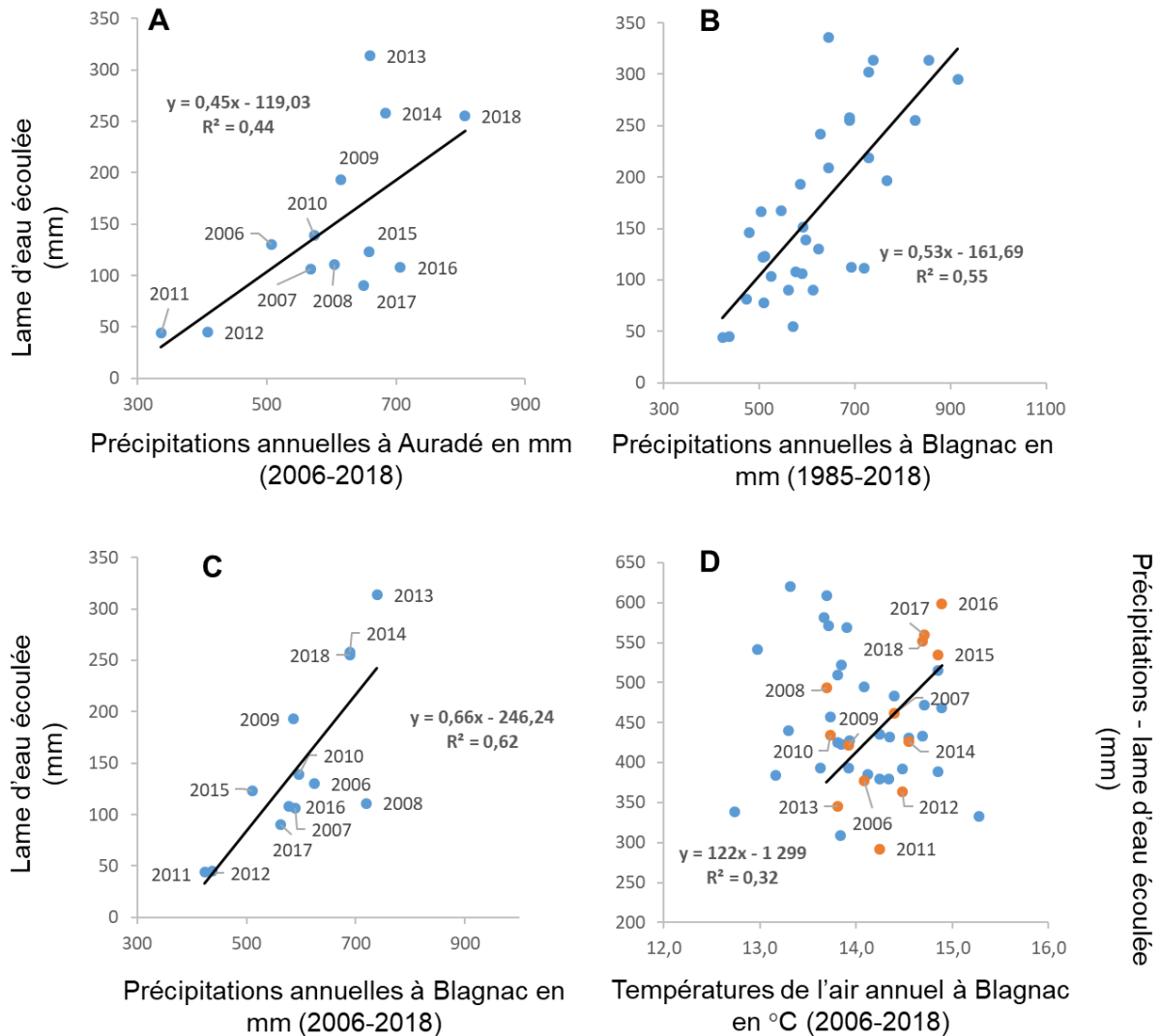


Figure 29 : Lame d'eau annuelle écoulée du Montoussé (mm) vs. Précipitations annuelles (mm) à Auradé (A) et à Blagnac (B) sur la période de 2006-2018 et (C) 1985-2018, respectivement. Précipitations annuelles (mm) à Auradé (points oranges, ligne continue noire ; $y=122x - 1299$; $R^2=0,32$; $p<0,05$; $n=13$) et à Blagnac (points bleus) moins la lame d'eau annuelle écoulée du Montoussé (mm) vs. température moyenne annuelle de l'air à Blagnac (°C) (D).

Les moyennes mensuelles permettent de mieux comprendre les évolutions annuelles et saisonnières des précipitations et des débits sur le bassin versant (Figure 30). La différence entre les saisons hiver + printemps (décembre à juin) et d'été + automne (juillet à novembre) est visible au niveau des précipitations, mais encore plus au niveau des débits du Montoussé (Figure 30A). Cette saisonnalité se confirme avec les moyennes mensuelles de la lame d'eau écoulée qui suit l'évolution des précipitations, élevée en hiver et au printemps et avec un mois de mai présentant des débits et des cumuls de précipitations les plus élevés pour Auradé ($y = 0,46x - 11,79$; $R^2=0,69$; $n = 12$; $p < 0,01$; Figure 30A et C) ainsi que pour Blagnac ($y = 0,51x - 12,15$; $R^2=0,59$; $n = 12$; $p < 0,01$; Figure 30A et D).

Les moyennes mensuelles des précipitations entre les stations météorologiques d'Auradé et de Blagnac montrent, comme sur la figure 23, une relation significative ($R^2=0,85$; $y = 0,77x + 8,10$; $n = 12$; $p < 0,01$) avec un R^2 élevé et des précipitations mesurées à Auradé qui sont supérieures à celles mesurées à Blagnac (Figure 30A et B).

Les mois d'été et d'automne correspondent aux mois avec les températures les plus élevées et à la végétation la plus développée. Ces deux facteurs augmentent l'évapotranspiration et expliquent les différences entre les quantités d'eau écoulées par rapport aux quantités d'eau précipitées sur le bassin versant du Montoussé.

Au niveau mensuel, pour la période 2006-2018, la figure 31 montre que le mois avec le cumul de pluie le plus important est le mois de mai 2007 avec 171 mm pour la station météorologique d'Auradé et 153 mm pour Blagnac. L'année 2007 n'est pas considérée comme une année humide car son cumul de précipitations est inférieur aux moyennes interannuelles des deux stations météorologiques (Tableau II). Le deuxième mois le plus humide est le mois de janvier 2013 (154 mm et 134 mm pour Auradé et Blagnac), année 2013 qui était très humide, avec 3 mois (janvier, mai et juin) avec des précipitations supérieures à 100mm à la station météorologique d'Auradé (154, 121 et 104mm, Figure 31).

L'année 2013 est celle dont la lame d'eau écoulée est la plus importante de la période 2006-2018 avec 314mm (Figure 28) tandis que le mois de janvier 2013 présente la 3^{ème} lame d'eau mensuelle écoulée avec 71mm (Figure 31). La lame d'eau mensuelle écoulée la plus élevée a été enregistrée au mois de juin 2018 (94mm), ce qui s'explique par le nombre important de

crues (4 exceptionnelles avec des débits instantanés supérieurs à $10000\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ et 2 moyennes entre 100 et $1000\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$).

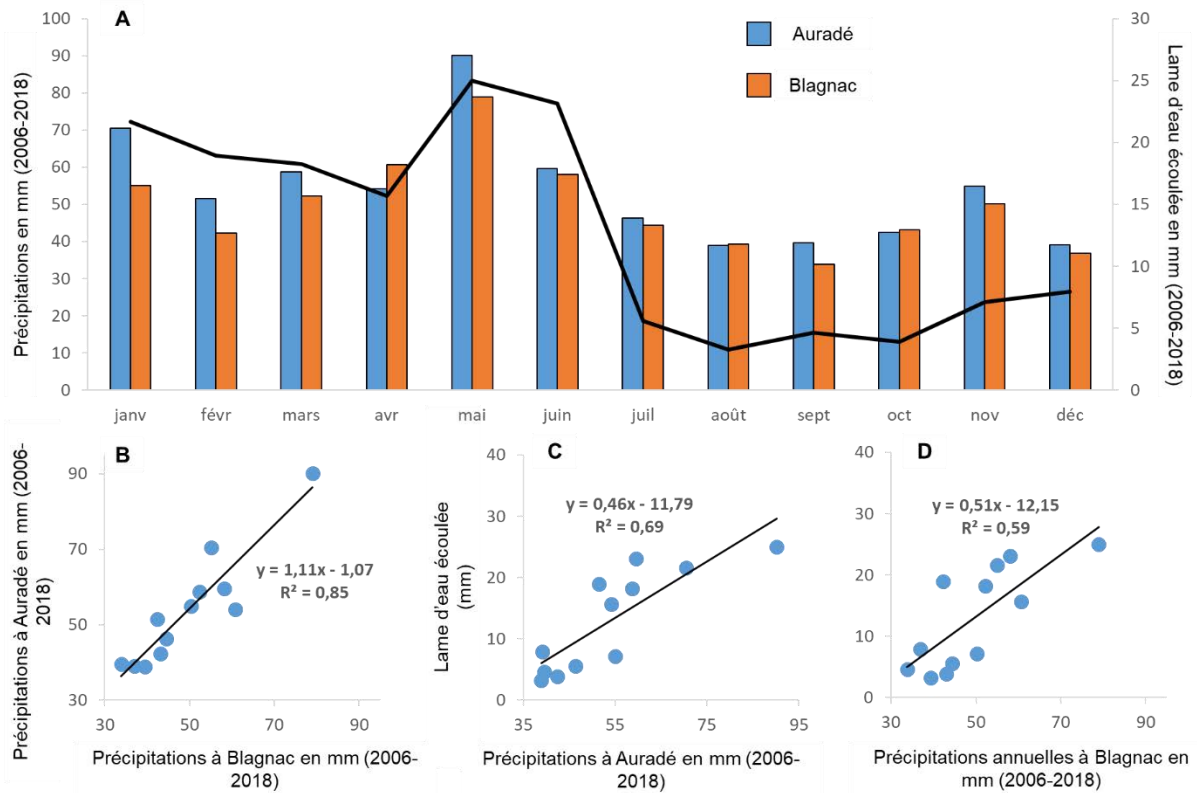


Figure 30 : Variations des moyennes mensuelles de la lame d'eau écoulée à l'exutoire du Montoussé (ligne noire), des précipitations moyennes mensuelles à la station météorologique d'Auradé (en bleu) et des précipitations moyennes mensuelles à la station météorologique de Blagnac (en orange) sur la période de 2006-2018 (A). Relation entre les précipitations moyennes mensuelles à la station météorologique de Blagnac (mm) et les précipitations moyennes mensuelles à la station météorologique d'Auradé sur la période de 2006-2018 (B). Relation entre la lame d'eau moyenne mensuelle écoulée du Montoussé (mm) et les précipitations moyennes mensuelles (mm) à la station météorologique d'Auradé (C) et les précipitations annuelles (mm) à la station météorologique de Blagnac (D) sur la période de 2006-2018.

L'année 2018, bien que n'ayant pas la lame d'eau écoulée et le cumul de précipitations le plus important (Figure 28), est l'année ayant eu le plus grand nombre de crues majeures dépassant les $1000\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ (au nombre de 8). Ces crues majeures ($>1000\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$) ont lieu en mai-juin (75% des crues avec 42% et 33%, respectivement), mais ne représentent que 10,6% du nombre de crues sur la période 2006-2018 (avec 19,6% du volume d'eau écoulée sur le total de toutes les crues). Des crues d'une telle intensité sur un temps très court (au minimum de 4h avec une montée de crue en 1h, comme la crue du 11/06/2018 avec un débit maximal de $10701\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$) les affilient à la classe des « crues éclairs ».

Une analyse plus poussée sur la relation entre précipitation et débit sera effectuée par l'étude des événements de crues au sein du Montoussé (dans le Chapitre V). A l'opposé, les mois où le bassin versant a reçu le moins de précipitations sont les mois de décembre 2015 et décembre 2016 (5,7 et 7,5mm), alors que ce ne sont pas les mois les plus secs en terme de débit. En effet, le Montoussé a été à sec les mois de septembre-octobre 2011 et le mois de septembre 2012. Les années 2011 et 2012 sont en effet les deux années les plus sèches en terme de précipitations (336 et 409mm) et de lame d'eau écoulée (44 et 45mm) sur la période 2004-2018.

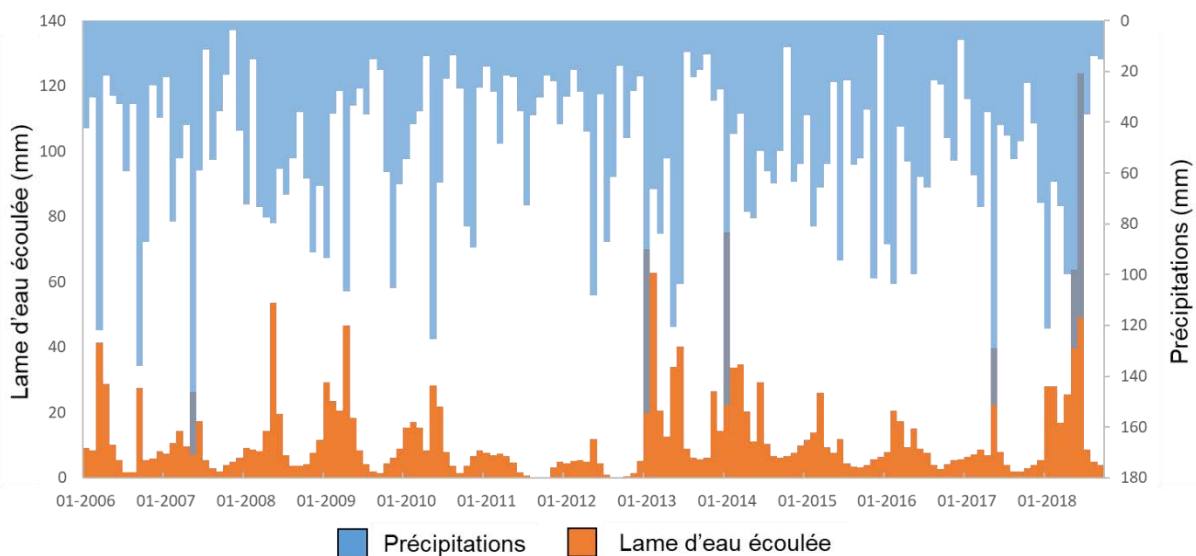


Figure 31 : Hyétogramme mensuel des précipitations mesurées à la station météorologique d'Auradé et hydrogramme mensuel de la lame d'eau écoulée (données continues du limnigraphe) sur la période 2006-2018.

Cette partie a permis de montrer la représentativité régionale des précipitations et des débits du bassin versant du Montoussé ainsi que de déterminer les différentes années sèche/humides sur la période 2006-2018. L'hydroclimatologie du bassin versant du Montoussé a été caractérisée aux échelles annuelles et saisonnières et replacée dans un contexte régional, permettant d'aborder dans ce qui suit l'analyse des tendances temporelles hydrologiques et géochimiques.

3. Tendances hydrologiques du bassin versant du Montoussé

L'évaluation des tendances hydrologiques va permettre de montrer l'évolution du cycle hydrologique au cours du temps. Cette étude sur les précipitations ainsi que sur le débit, sur la période 1985-2018, permet aussi de mettre en lien le cycle hydrologique sur le bassin versant du Montoussé avec des changements comme le changement climatique. La période 2004-2018 est aussi considérée pour faire le lien entre les tendances qui sont observées sur le bassin versant du Montoussé avec les cycles du carbone et de l'azote, avec les différentes espèces chimiques dont les analyses ont été démarrées en 2004. Le Tableau IV reporte les résultats des différents tests détaillés dans la partie §II.3.3. Les tests de tendances permettent de caractériser l'évolution à long terme des conditions hydrologiques du bassin versant. Les tests de ruptures permettent de montrer si une rupture est à l'origine d'une tendance et de relier une date de rupture à un changement à partir de cette date. Ces tests ont été effectués sur des moyennes de précipitations et de débits à différentes échelles de temps (cumul/moyenne annuel, mensuel et journalier), ainsi que sur les débits instantanés (données relevées en mêmes temps que les échantillons pour analyses chimiques).

Aucun des tests effectués sur les données annuelles n'est significatif. Le nombre d'années pour la période 1985-2018 n'est sans doute pas suffisant pour évaluer une tendance significative sur les deux paramètres que sont les précipitations et le débit.

Les différents résultats des tests pour les précipitations sur les tendances à long terme (1985-2018) au pas de temps infra-annuel, ne permettent pas de conclure sur un résultat probant. Le nombre de données pour le long terme étant important, les résultats non significatifs indiquent qu'il n'existe pas de tendance ou de rupture pour les précipitations sur cette période (1985-2018). Ce constat a déjà été mis en évidence à l'échelle de la France sur la période 1961-2009 (Brulebois et al., 2015).

Tableau IV : Tests de tendances et de ruptures effectués sur les précipitations et sur les débits du bassin versant du Montoussé. L'échelle continue correspond à un pas de temps de 15 minutes obtenu à l'aide du limnigraphe. Les précipitations RR1985-2018 sont celles mesurées à la station météorologique de Blagnac. Les précipitations RR2006-2018 sont celles mesurées à la station météorologique d'Auradé. Les dates indiquées correspondent aux dates où la rupture a eu lieu. (+) et (-) indiquent le sens positif ou négatif de la tendance et « n » la non significativité des tests à 95% de confiance (p-value=0,05) ; « — » correspond à une absence de données.

	Q 1985-2018	Q 2006-2018	RR1985-2018	RR 2006-2018
Tests de tendance				
Kendall rank correlation (annuel)	-n	-n	-n	-n
Kendall rank correlation (mensuel)	-n	+n	-n	+n
Kendall rank correlation (journalier)	-	-n	—	+
Kendall rank correlation (instantané)	+	+	—	—
Kendall rank correlation (continu)	—	-	—	—
Tests de rupture				
ManKendall (annuel)	-n	+n	-n	-n
MannKendall (mensuel)	-n	+n	-n	+n
ManKendall (journalier)	-	-	—	+
ManKendall (instantané)	+	+	—	—
ManKendall (continu)	—	-	—	—
Reg linéaire (annuel)	-n	+n	-n	-n
Reg linéaire (mensuel)	-	+n	-n	+n
Reg linéaire (journalier)	-	+	—	+n
Reg linéaire (instantané)	+	+	—	—
Reg linéaire (continu)	—	+	—	—
Tests de rupture				
Pettitt (annuel)	1997n	2014n	1990n	2010n
Pettitt (mensuel)	04/1997	12-2012	01-2013n	12-2013n
Pettitt (journalier)	17/06/2009	13/01/2013	—	18/10/2012
Pettitt (instantané)	15/11/1991	06/02/2013	—	—
Pettitt (continu)	—	13/01/2013	—	—
Buishand (en annuel)	2008n	2008n	2001n	2010n
Buishand (mensuel)	03/1997	12-2012	08-2008n	12/2012n
Buishand (journalier)	25/05/2004	15/01/2013	—	27/04/2012n
Buishand (instantané)	24/09/2006	08/05/2018	—	—
Buishand (continu)	—	—	—	—

Si au pas de temps journalier, les précipitations ne présentent pas de tendances significatives sur l'ensemble de la période 1985-2018 pour Blagnac, une tendance positive, révélée par deux tests, est toutefois, observée sur Auradé (période 2006—2018). Pour cette même période, la date du 10 octobre 2012 qui est indiquée par le test de rupture de Pettitt, coïncide avec la reprise des précipitations après une période sèche. Pour cette période, la tendance positive observée pour les précipitations journalières est très dépendante de la présence d'années sèches 2011 et 2012 au milieu de la période, suivies par des années 2013 et 2018 très humides ou avec présence d'évènements climatiques très marqués.

Pour ce qui est des tendances du débit, la période considérée influence les résultats (1985-2018 et 2006-2018 avec des tendances positives et négatives, respectivement). Les points de ruptures diffèrent aussi en fonction des périodes considérées, avec un seuil de significativité plus souvent atteint (Tableau IV). Pour la période 2006-2018, il est intéressant de noter que ces tests indiquent une rupture similaire à celle des précipitations (entre fin 2012 et début 2013). Ceci peut s'expliquer par l'enchaînement en 2011 et 2012 de deux années très sèches au cours desquelles le Montoussé était à sec, en opposition à l'année 2013, qui a été très humide (l'année la plus humide sur la période 2006-2018), et ce dès le mois de janvier 2013. Les tendances positives significatives d'évolution du débit sont observées sur la base des données instantanées lors des échantillonnages en vue des analyses chimiques. Ces tendances peuvent ainsi refléter l'augmentation du nombre de données instantanées récoltées lors des crues, mais surtout l'augmentation du nombre d'évènements de crues, notamment en fin de période d'observation (Ponnou-Delaffon et al., 2020). Les tests de tendances qui sont réalisés sur les données de débit en continu révèlent aussi des tendances significatives, mais elles sont soit négatives (MannKendall et Kendall rank correlation), soit positives (Reg linéaire), avec une rupture en janvier 2013 lors des premiers forts évènements de crues après la période de sécheresse (2011-2012). Contrairement à la période 2006-2018, pour la période de 1985-2018, une tendance à la diminution des débits non significative est observée aux échelles annuelle et mensuelle, mais qui est significative à l'échelle journalière (Tableau 3, Kendall rank correlation). Cette tendance négative est de plus retrouvée dans plusieurs bassins versants de la France pour la période 1969-2009 (Brulebois et al., 2015). Les tests de ruptures en revanche, donnent des résultats très différents selon le type de test mais surtout selon l'échelle temporelle de sélection des données (annuelle, mensuelle, journalière ou évènementielle).

4. Caractérisation et tendances géochimiques du bassin versant du Montoussé

4.1. Introduction

Les concentrations des éléments chimiques d'un cours d'eau permet de déterminer les origines de ces éléments au sein du bassin versant et de caractériser la géochimie de celui-ci. Ces concentrations constituent l'enregistrement des processus au sein du bassin versant. L'étude d'un bassin versant agricole permet de mettre en évidence l'impact des pratiques agricoles sur les différents cycles biogéochimiques. L'apport de fertilisants azotés perturbe le cycle de l'azote (apport direct d'azote dans les sols), ainsi que celui du carbone (dissolution des carbonates par les protons « relâchés » par la nitrification des fertilisants azotés). L'observation à long terme des cycles biogéochimiques au sein d'un bassin versant agricole va permettre de montrer l'évolution de l'impact naturel, mais surtout anthropique par les changements dans les pratiques agricoles. L'observation à court terme et à haute fréquence permet de mettre en évidence les processus au sein du cours d'eau à l'échelle journalière, et de mettre en relation les processus locaux à une échelle temporelle courte. Cette observation permet aussi de montrer les impacts de l'évolution des pratiques agricoles sur les concentrations des éléments chimiques du ruisseau sur le long terme.

Les objectifs de cette partie sont : (i) d'étudier les variations des concentrations des éléments chimiques dans l'eau du ruisseau, ainsi que les variations du débit du cours d'eau du Montoussé, à différentes échelles de temps : long terme (décades), moyen terme (annuel, saisonnier) et court terme (heures) à l'aide de mesures à hautes fréquences ; (ii) d'estimer l'origine des éléments chimiques qui sont présents dans le ruisseau ; (iii) de mettre en évidence les facteurs de contrôle et les processus clefs qui permettent d'expliquer les fluctuations hydrochimiques observées aux différentes échelles temporelles (interannuelles, annuelles, saisonnières, mensuelles, journalières et événementielles) ; (iv) d'évaluer comment les paramètres hydrochimiques qui sont mesurés à différentes échelles de temps et de fréquences, peuvent être utilisés comme indicateurs : des processus internes au bassin versant, de changements dans les pratiques agricoles et du changement climatique.

4.2. Principaux résultats et conclusion

La composition chimique du cours d'eau du Montoussé est dominée par les ions bicarbonatés calciques (calcium, magnésium, HCO_3), issus de la dissolution du substratum molassique carbonaté du bassin versant drainé. Le sodium (Na) et dans une moindre mesure le potassium (K) proviennent majoritairement de l'altération des silicates, plagioclases et micas). Les nitrates et sulfates proviennent des fertilisants. Les éléments Na, Cl et K sont aussi issus des précipitations atmosphériques. Le DOC provient de l'activité biologique de dégradation des résidus de matière organique des sols, notamment de la partie supérieure des sols.

L'étude des tendances à long terme (1985-2018) a permis de montrer la diminution significative des concentrations des nitrates dans le cours d'eau. Cette diminution est principalement expliquée par l'amélioration des pratiques agricoles, notamment l'utilisation raisonnée des intrants de fertilisants azotés et la mise en place de bandes enherbées à partir de 1992, ce qui a pu être montré par l'utilisation de tests de rupture. L'étude des tendances à moins long terme (2004-2018) sur les éléments majeurs au pas de temps instantané, a permis de montrer la diminution significative des concentrations en Ca, Mg, Na, HCO_3 , NO_3 , Cl et SO_4 dans le ruisseau, avec une diminution de nitrates plus forte sur la période de 15 ans que sur celle de 34 ans. Les diminutions des éléments majeurs s'expliquent eux aussi par une amélioration des pratiques agricoles (diminution des apports de fertilisants, meilleure fertilisation, mise en place du « relay cropping », diminution du labour, etc.). Cette amélioration provoque une diminution des concentrations en NO_3 , Cl, SO_4 , mais aussi en Ca, Mg, Na, HCO_3 , due à une diminution de la part de dissolution des carbonates par les fertilisants azotés. Ces éléments sont dilués pendant les événements de crues. Les tendances à la diminution de leurs concentrations sont exacerbées par la tendance positive qui est observée sur les débits instantanés (dilution), ainsi que l'augmentation des événements de crues. Pour la période 2004-2018, les ruptures dans les séries de données des concentrations de certains éléments (Mg, Na, Cl et SO_4) sont conjoncturelles à celles observées pour les débits (2012-2013).

En revanche, le carbone organique dissous et K augmentent sur la période 2004-2018. L'augmentation du DOC est liée à l'augmentation de l'activité biologique. Cette activité augmente lorsque les températures augmentent. Le changement climatique provoque une augmentation des températures de l'air que l'on observe sur la période 1985-2018 à la proche

station météorologique de Blagnac. L'amélioration des pratiques agricoles permet d'améliorer la diversité biologique des sols et permet ainsi d'augmenter l'activité biologique. La tendance positive qui est observée sur les débits instantanés permet aussi d'expliquer les augmentations des concentrations de DOC et de K, en lien avec l'érosion des horizons de surface des sols. En effet, ces éléments sont majoritairement exportés lors des crues. La tendance qui est observée sur les débits instantanés et les événements de crues permet d'expliquer une partie de l'augmentation des concentrations de DOC et de K. Les ions K^+ proviennent majoritairement des fertilisants (NPK), des précipitations mais aussi des résidus des plantes cultivées qui ont été enfouis par les pratiques agricoles. Une augmentation de ces pratiques permet d'expliquer l'augmentation des concentrations de K dans le ruisseau.

L'étude des concentrations des éléments majeurs au pas de temps annuel, saisonnier et événementielle, a permis de confirmer la relation de dilution entre le débit du cours d'eau et les concentrations de Ca, Mg, Na, HCO_3 , NO_3 , Cl et SO_4 , en opposition à la concentration du DOC et de K. Une concentration élevée des éléments majeurs et notamment des ions sulfates, de chlorures et de potassium, a pu être mise en évidence lors de la première crue de reprise des écoulements après des périodes de sécheresse. Ce phénomène est connu et est appelé « the washout effect » ou effet chasse d'eau.

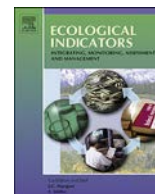
L'utilisation de la haute fréquence, à l'aide de la sonde multi-paramètres, a permis d'obtenir des concentrations de Ca+Mg en continu à l'aide des valeurs de conductivité de la sonde. La haute fréquence a aussi permis l'observation d'un cycle nyctéméral sur les concentrations en Ca+Mg, NO_3 et sur la température du cours d'eau. Ce cycle met en évidence les processus de précipitation et de dissolution des carbonates au sein du cours d'eau, de nitrification et de dénitrification des nitrates, de l'évapotranspiration et des processus biologiques comme l'absorption des éléments chimiques par la végétation.

L'étude du bassin versant du Montoussé, à différentes échelles de temps, a permis de mieux comprendre les interactions entre les grands cycles biogéochimiques à l'échelle locale. Cela a aussi permis de mettre en évidence les impacts naturels (événements climatiques) et anthropiques (pratiques agricoles et changement climatique) sur ces grands cycles.

4.3. Publication

Ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue *Ecological Indicators* :

Ponnou-Delaffon, V., Probst, A., Payre-suc, V., Granouillac, F., Ferrant, S., Perrin, A., Probst, J.L., 2020. Long and short-term trends of stream hydrochemistry and high frequency surveys as indicators of the influence of climate change, agricultural practices and internal processes (Aurade agricultural catchment, SW France). *Ecological Indicators*, 110, 105894. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105894>



Original Articles

Long and short-term trends of stream hydrochemistry and high frequency surveys as indicators of the influence of climate change, agricultural practices and internal processes (Aurade agricultural catchment, SW France)

Vivien Ponnou-Delaffon^a, Anne Probst^{a,*}, Virginie Payre-Suc^a, Franck Granouillac^a, Sylvain Ferrant^{a,b}, Anne-Sophie Perrin^{a,c}, Jean-Luc Probst^a

^a EcoLab, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

^b Present address: Centre d'Etudes Spatiales de la Biosphère, Université de Toulouse, CNRS, CNES, IRD, INRA, Toulouse, France

^c Present address: Terres Inovia, Campus de La Gaillarde, Montpellier, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Nitrates
Major elements trends
High frequency
Nycthemeral cycle
Hydrological conditions
Critical Zone
Hydrochemical indicators

ABSTRACT

The hydrochemical time series of stream water from a cultivated catchment were investigated at different time scales and survey frequencies. A 35-year time series of nitrate concentration and discharge, a 15-year time series of major elements and dissolved organic carbon (DOC) concentrations were analysed from a yearly to a daily/hourly basis during discharge recession after storm event periods, to determine the origin of elements, the time trends and the main controlling factors of the trends. A significant decrease over time of nitrate, base cations and other major anions was observed. These trends were controlled by agricultural practice changes (decrease of N-fertiliser input, grass-band set up) and discharge increase, especially in the last years of the period. On the other hand, K and DOC increased over the 15-year period. This increase might result from both 1) organic matter eroded from the soil surface by runoff during flood events and 2) an increase in mineralisation with increasing temperature. Seasonal variations and nycthemeral cycles indicated either calcite precipitation and nitrification processes and/or evapotranspiration, water and/or vegetation uptake during the day with increasing temperature. This paper highlights that the hydrochemical parameters measured at various time scales and frequencies can be used as powerful indicators of catchment internal processes, and of changes in agricultural management and climate change. Particularly, the multivariate high-resolution survey has shown its ability to evidence very tenuous processes not detectable by discrete sampling. The recent observed changes in hydrology argue for the need to continue the hydrochemical survey over decades.

1. Introduction

During the twentieth century, the critical zone (CZ) (NRC, 2001; Brantley et al., 2006) has been under increasing pressure due to anthropogenic activities. To better understand the CZ function (fluxes and processes) and to maintain its sustainability, long term hydrochemical observatories have been established in forested ecosystems of the Northern Hemisphere from the sixties to the eighties to investigate the biogeochemical cycles (Hubbard Brook catchment; Bormann et al., 1968) and the impact of acid atmospheric deposition on soil and streamwater acidification (Dambrine et al., 2000; Driscoll et al., 2001; Hruska et al., 2002; Likens et al., 1996; Meeseburg et al., 2016; Pierret et al., 2018, 2019). In the meantime, few observatories were set up in an agricultural context (Ferrant et al., 2013; Halliday et al., 2014; Fovet

et al., 2015; Abbott et al., 2018). However, the impact of agricultural practices could be evidenced by: (i) CO₂ emissions/sequestration (Letcher, 2008; Powelson et al., 2014); (ii) modification of the carbon cycle by inputs of N-fertilisers (Perrin et al., 2008) and of the “priming effect” (Jenkinson et al., 1985) with the emission of nitrous oxide (N₂O) (Breitenbeck et al., 1980), and (iii) soil acidification and carbonate dissolution increase (Faurie, 1977; Raymond and Cole, 2003; Perrin et al., 2008; Gandois et al., 2011). Moreover, agricultural practices such as reduced tillage and crop rotation with surface residue cover have increased soil organic carbon and nitrogen content (Havlin et al., 1990), which may lead to an increase in soil organic matter and DOC in streamwater (Royer and David, 2005). In such anthropic CZ, it is thus important to develop methods to trace sources and pathways of chemicals (Nadiri et al., 2018), to identify processes (Nadiri et al., 2013)

* Corresponding author.

E-mail address: anne.probst@ensat.fr (A. Probst).

<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105894>

Received 24 May 2019; Received in revised form 28 October 2019; Accepted 30 October 2019

1470-160X/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

and indicators of changes in water quality (Bowes et al., 2015).

The hydrochemical surveys also point out the role of hydrological events in the transport of chemicals (Taghavi et al., 2010, 2011; Roussiez et al., 2013; Bowes et al., 2015; Darwiche-Criado et al., 2015; Fovet et al., 2015; El Azzi et al., 2016; Lloyd et al., 2016; Benabdelkader et al., 2018), as well as soil loss (Xiubin and Juren, 2000; Wang et al., 2016). In addition, agricultural practices play an important role in the intensity of surface and sub-surface runoff during flood events (Powelson et al. 2014; El Azzi et al., 2016; Rogger et al., 2017). Indeed, climate change (IPCC, 2008, 2013) may increase the risk of more frequent extreme hydrological events (Ribes et al., 2019). Long-term observations are thus needed to record the pattern of occurrence of major hydrological events which, in reactive systems, occur over very short time periods, and thus require appropriate tools for high resolution records. Nowadays, probes with various sensors and laboratories in the field (such as river labs) (Ferrant et al., 2013; Halliday et al., 2014; Flourey et al., 2017; Freyberg et al., 2017) have completed the hydrological equipment of gauging stations. High-frequency studies have evidenced daily cycles on river discharge and their link with vegetation influence (Meyboom, 1965; Callede, 1977; Dawson, 1993), and on dissolved oxygen, pH or temperature (Fritz et al., 1984; Moatar et al., 1999; Moatar et al., 2009). Hydrochemical diel cycles were also shown in karst systems due to biological processes and calcite dissolution/precipitation in streams (Montety et al., 2011; Jiang et al., 2013). Such high-frequency investigations have shown their ability to detect the evolution of the nitrate daily cycle in the stream from one season to another (Aubert and Breuer, 2016). According to Nimick et al. (2011), long-term studies which ignore daily cycles, include a bias in their interpretation. Identification and understanding of processes and hydrological pathways in agricultural catchments benefited from multi-time-scale studies (Tang et al., 2008; Braud et al., 2014).

The scientific community, particularly in France, joined efforts in various observatories of different CZ compartments in different environmental conditions into a common research infrastructure called OZCAR (Observatoire de la Zone Critique: Application et Recherche) (Gaillardet et al., 2018). The Montousse catchment (called “Aurade catchment”) is one of the CZ observatories of OZCAR with 35 years of records monitoring nitrate concentrations and river discharge and 15 years of high-frequency river chemistry records for major elements. The catchment has been studied since 1985 to survey the impact of agricultural practices on soil erosion and water quality with special emphasis on the influence of N-fertilisers on carbonate dissolution (Perrin et al., 2008; Brunet et al., 2011), pesticide transfers (Taghavi et al., 2010, 2011), trace metals (Roussiez et al., 2013) and nitrogen behaviour (Ferrant et al., 2013; Paul et al., 2015), particularly during flood events.

In this context, the aim of this study is to: (i) investigate the variations of stream discharge and major element concentrations in the river water using long and short time-scale surveys with discrete and high-frequency data; (ii) to assess the origin of the elements; (iii) to highlight the key controlling factors and the key processes explaining the observed hydrochemical fluctuations (interannual, annual, seasonal, flood event, nycthemeral) and the long-term trends over the period of survey; and, (iv) to demonstrate how the hydrochemical parameters measured at various time scales and frequencies can be used as indicators of internal catchment processes and changes in agricultural management and climate change.

2. Materials and methods

2.1. Study area

The Montousse catchment at Aurade (328 ha) is located in southwestern France, 30 km west of Toulouse. The Montousse joins the Boulouze River downstream of Aurade village, which then meets the Save River, one of the left bank tributaries of the Garonne River. The

altitude of the catchment ranges between 172 and 276 m a.s.l., and the average slope is 9% (maximum slope 29%). The geological substratum is a Miocene molassic deposit (called molasse) resulting from the erosion of the Pyrenees Mountains and the subsequent sediment deposition in the Gascogne fan at the end of the Tertiary Period. This impermeable molassic substratum consists of a mixture of sands, clays, limestones and calcareous sediments (Perrin et al., 2008). The soils are mainly calcareous (locally called Terrefort), and are mainly composed of silts and clays of smectite type, which have a high potential for water retention (Perrin et al., 2008; Gandois et al., 2011). Soils are mainly developed from “molasse” and in a few locations from lacustrine limestones, and are organised as toposequences. The series of calcaric cambisols or rendzic leptosols (IUSS Working Group WRB, 2015) occupies the top of the hills, whereas along the long slope with moderate steepness, deeper clayey calcaric cambisols or hypereutric cambisols have developed. Evidence of clay illuviation are sometimes observed. Finally, deep clayey calcaric cambisols with color mottling or gleyic properties from colluvial and fluvial deposits, occupy the alluvial plains along the main channel. Tillage and water erosion have shaped very shallow soils at the top of the hills (20–50 cm) and deeper colluvial soils, which can reach more than 2.5 m downslope (Perrin et al., 2008).

In terms of land use, 90% of the Montousse catchment is devoted to agriculture with an annual rotation of wheat (58%) and sunflower (38%) and marginally barley, garlic, grass and fallow. Forested (3%) and farmhouse (3%) areas represent the remaining surface (Perrin et al., 2008). In Fig. 1, as an example, the land use is shown for the hydrological year 2008–2009, which is considered as a mean year over the period (see results § 3.3.1). Applied fertilisers (around 110 kgN ha⁻¹ a⁻¹) are mainly ammonium nitrate, sulphonitrate and potassium sulphate. Sulphonitrate is composed of (NH₄)₂SO₄ (sulphate ammonium) and NH₄NO₃ (ammonium nitrate). Potassium chloride and urea are also locally applied in the catchment. Fertiliser application generally occurs between mid-January and April for wheat (Paul et al., 2015), whereas it is very scarce on sunflower.

Nitrate measurements in stream waters were started in 1985 by AZF Company in Toulouse (today GPN-TOTAL) to survey nitrate concentrations and losses in relation to N-fertiliser input. This site has undergone experimental research and long-term environmental observations since 2004 by EcoLab (initially in collaboration with GPN-TOTAL). In 1992, 43 farmers created an association (AAA, Association des Agriculteurs du Bassin Versant d’Aurade) to promote water quality in relation to best agricultural practices and landscape management in the Aurade catchment. One of their main initiatives was to set up, in 1992, vegetated buffer strip bands (grass bands) along the stream, which was awarded, in 1995, the French Prize “Pierre Sarazin” (Foundation and French Academy of Agriculture). Nowadays, the association has grown up to a regional association (GAGT, Groupement des Agriculteurs de la Gascogne Toulousaine), which has gathered numerous farms and several sub-catchments. In 2017, they received another “Pierre Sarazin” prize for setting up an efficient experimental relay cropping relative to the site conditions.

The Montousse catchment at Aurade is an experimental agricultural catchment (Fig. 1) belonging to the French Research Infrastructure of Critical Zone Observatories (OZCAR, Observatoires de la Zone Critique Applications et Recherche). This experimental catchment (<http://www.ecolab.omp.eu/bvea/>) is also a regional platform for research and innovation in Midi-Pyrénées (<http://www.midipyrenees.fr/Guide-pratiquedes-plates-formes-de-recherche-et-d-innovation>), and it is part of the international Critical Zone Exploration Network (CZEN) (<http://www.czen.org/>; Banwart et al., 2012).

2.2. Hydro-climatology

The climate is of oceanic type (Köppen Climate Classification). The nearby Atlantic Ocean plays an important role in regulating the temperature and precipitation regimes. The mean annual regional air

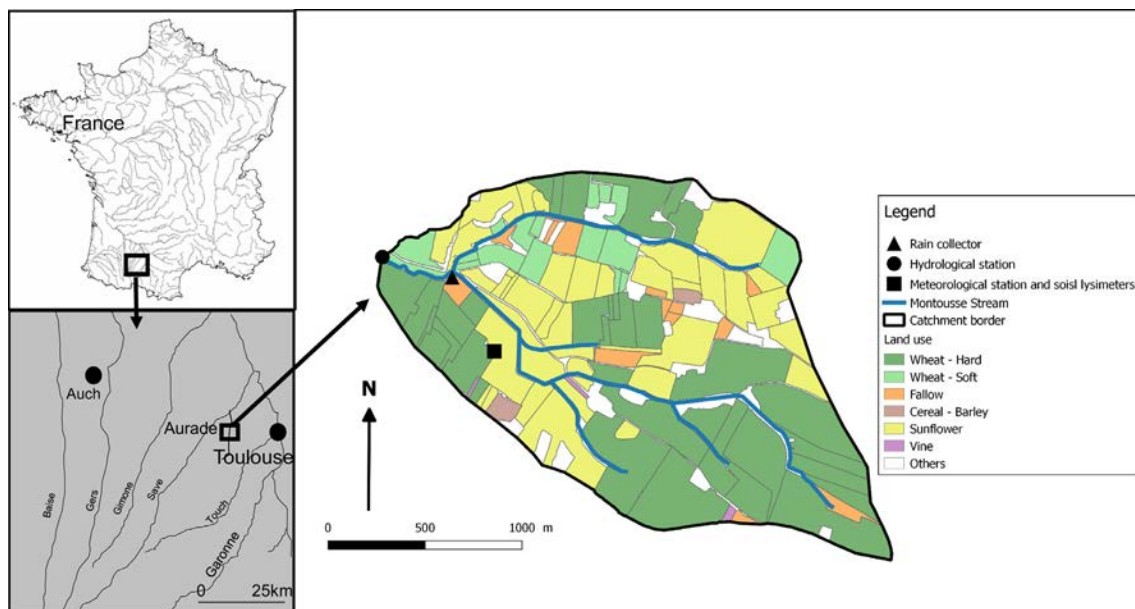


Fig. 1. Location of the Aurade catchment with the different sampling stations and the land use of the mean hydrological year (2008–2009) as an example.

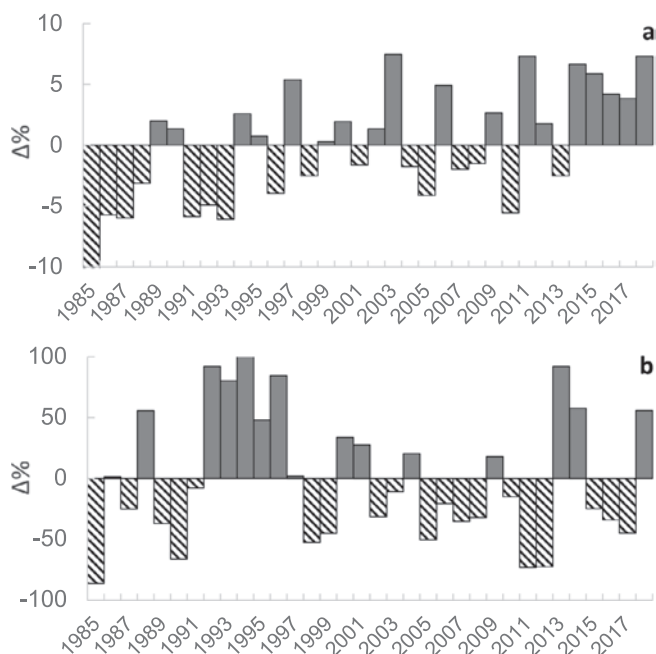


Fig. 2. Fluctuations of the mean annual deviation from the interannual average (Δ in %): (a) air temperature at the Blagnac station (Meteo-France *Meteo*, 0000, <https://publitheque.meteo.fr>, mean = 13.9 °C over 32 years) and (b) discharge of the Montousse stream at Aurade station (EcoLab, mean = 164 mm.yr⁻¹ over 32 years).

temperature is 13.9 °C. Since 1985, a significant increasing trend (0.050 °C yr⁻¹ with $R^2 = 0.47$, p -value = 5.27×10^{-6} ; $n = 34$) can be observed, even if interannual variations occur. Moreover, since 1994 the occurrence of positive anomalous annual temperatures was observed, and in a continuous way since 2014 (Fig. 2a). Average annual rainfall calculated for the last 32 years is 621 mm, with a maximum value in spring.

Despite the temperature increase over the period (Fig. 2a), no significant trend was observed on annual stream discharge variations for the same period (Fig. 2b). Whereas, these variations point out a humid period between 1992 and 1996; since 1997, the occurrence of dry years

tends to increase. The annual discharge over 34 years (1985–2018) ranges from 44 to 336 mm (1985 and 1994, respectively), with a mean of 164 mm. The highest discharge period occurs in February and the major flood events generally occur in May, while the low water flow period is from July to October. Because the molassic substratum is impermeable and the slopes are steep, the stream discharge is mostly supplied by surface and sub-surface runoff during flash flood events (Roussiez et al., 2013). Mean evapotranspiration is high (500–600 mm), which refers to this catchment’s semi-arid hydroclimatic characteristics (Perrin et al., 2008). Evapotranspiration mainly occurs during high temperature period in summer (86%, Ferrant et al., 2013). Groundwater reservoirs are very limited and during the summer dry period, the stream discharge is very low and sometimes the stream dries up (Brunet et al., 2011).

2.3. Sampling strategy – sample treatment – field measurement

At the outlet of the stream calibrated by a V-Notch Weir (Fig. 1), the water level is measured continuously using a limnigraph (OTT20 1/5). Discharge is estimated from the rating curve. From October 1985 to October 2004, samples were collected automatically (ISCO 3600) three times a day, and the samples were mixed at the end of the week before being analysed. Thus sampling was not related to discharge. Since November 2004 once a week, instantaneous water samples were taken and some parameters were measured in the field (i.e. specific conductivity at 25 °C, temperature (°C), pH and dissolved oxygen (%) using a WTW probe). Moreover, since May 2006, N-NO₃ concentration, as well as pH, pressure (water level), conductivity, water temperature, turbidity and dissolved O₂ were registered at a high frequency (every 10 min) in the mid-depth of the water column using a YSI 6920 EDS multiparameter probe equipped with different sensors. Additionally, water samples were collected with an Ecotech automatic sampler AWS2002 (Bohn, Germany) logged to the probe (Ferrant et al., 2013), and sampling was related to water level variations. One sample is collected every 4 cm of delta water level variation. This is guaranteed to get a representative hydrological-dependent sampling during the flood event to complement weekly sampling. Moreover, to prevent any device problem, another automatic sampler (ISCO 3600) was programmed for sampling every day at noon. Nevertheless, the Buishand test (Buishand, 1982 see § 2.5) applied to the time-series (1985–2018) did not detect any change-point due to the change in sampling protocol in 2004 (SM

Table 1

Average discharge weighted annual concentration, standard deviation (sd), median, minimum (min) and maximum (max) values of the discharge (Q) and main physico-chemical parameters in the Montousse stream from 1 October 2004 to 30 September 2018.

	Q	pH	Cond	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	DOC
Unit	mm.yr ⁻¹		µS.cm ⁻¹	meq.L ⁻¹						mmol.L ⁻¹	mg.L ⁻¹		
Average (sd)	164 (89)	7.94 (0.12)	859 (64)	5.68 (0.67)	2.13 (0.31)	0.92 (0.12)	0.04 (0.01)	6.20 (0.66)	0.58 (0.12)	1.43 (0.31)	0.81 (0.20)	4.74 (1.52)	3.66 (0.77)
Median	149	7.97	857	5.51	2.11	0.91	0.04	6.12	0.60	1.39	0.79	4.15	3.51
Min	47	7.58	749	4.47	1.56	0.77	0.03	4.91	0.36	0.89	0.53	3.88	2.53
Max	293	8.06	891	7.06	2.70	1.14	0.06	7.09	0.76	2.06	1.36	8.90	5.08

Table 1).

Samples were collected in polypropylene plastic bottles of 2 L and 1 L for weekly and automatic samplings, respectively. Once in the laboratory, samples were filtered at 0.22 µm with acetate cellulose Millipore filters. After filtrating 200 mL of water to rinse the filter, 300 mL was filtered. A subsample was kept for inorganic anion analysis and another subsample was kept for cations after acidification with 5 µL HNO₃ 6 N. Then, the last subsample was kept for DOC analysis after acidification with 20 µL HCl 6 N. This procedure was already positively tested and ensured that the acetate filter does not release any organic contamination. The samples were then stored in darkness at 4 °C to stand before analysis.

2.4. Chemical analysis and probe calibration

The major cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and K⁺) and silica (SiO₂) were measured by an inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) system (Iris Intrepid II XLD, Thermo Electron). The major anions (NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻), and in this context NH₄⁺ as a minor cation, and the minor anions (F⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻) were analysed by high performance liquid chromatography (HPLC, Dionex Chromatograph ICS 2000). The detection limits for major ions range between 0.2 µmol L⁻¹ and 65 µmol L⁻¹. Nitrite and ammonium concentrations were generally under the detection limits, except during some flood events for the latter one. Alkalinity was determined by acid titration with HCl (716 DMS Titrino, Metrom). DOC was analysed on a Shimadzu TOC 5000 analyser using the 680 °C combustion catalytic oxidation method and CO₂ detection using an infrared gas analyser (NDIR).

N-NO₃, discharge and conductivity probe drift was calibrated using weekly HPLC values, water level observation and conductivity measured manually *in situ*, respectively. Under the assumption that drift was linear between two measurements, a drift coefficient was calculated for each 10-minute time step (Ferrant et al., 2013).

2.5. Data treatment

During the period 2004–2018, a relationship between Ca + Mg (meq L⁻¹) and conductivity (µS cm⁻¹) ($y = 3.49 \cdot 10^{-3}x + 1.04$) ($R^2 = 0.40$, $p = 2.2 \cdot 10^{-16}$, $n = 643$) was set up using instantaneous data. This relationship was then used to simulate Ca + Mg high-frequency concentrations based on high-frequency data of conductivity recorded by the probe.

The flux F_{i-i+1} corresponding to each sampling interval (i to $i + 1$) was calculated using the mean arithmetic concentration and the water volume as follows:

$$F_{i-i+1} = \frac{C_i + C_{i+1}}{2} * \int_i^{i+1} V \quad (1)$$

with C_i and C_{i+1} : concentrations at time i and $i + 1$, respectively; V : volume of flow between i and $i + 1$.

The annual flux F_a was calculated by summing the flux of all (n) sampling periods (i to $i + 1$) during one year, as follows:

$$F_a = \sum_{i,n} F_{i-i+1} \quad (2)$$

Finally, the average discharge weighted annual concentration was calculated using F_a/V_a (with V_a : equal to the total annual volume of flow).

Statistical data treatments were done using R Studio software (version 3.5.1). The detection of a change-point in the long-term dataset was performed using the Pettitt test developed by Pettitt (1979) and a Buishand test developed by Buishand (1982). Trend tests such as the Mann-Kendall test, Kendall rank correlation and linear regression were used to determine the long-term trend of each element. These results are shown in supplementary material (SM Table 1 and Table 2). Plotting for the ternary diagram was facilitated using the method developed by Hamilton (2018). Spectral analysis was performed using R Studio and the methodology described in Golyandina et al. (2001). Spearman correlation analysis was used to determine the relationships between different elements since the normality test of data distribution failed. Principal component analysis (PCA) was performed on raw data transformed with log-ratio data using the rgr package.

3. Results

3.1. Stream water hydrochemical characteristics

As already stated by Perrin et al. (2008) for the period 2004–2006, the pH of Montousse stream water is neutral to basic (between 7.2 and 9.0). Calcium and bicarbonate are the dominant ions (5.68 meq L⁻¹ and 6.20 meq L⁻¹ average concentration, respectively, Table 1). Sodium and potassium concentrations are much lower (0.92 and 0.04 meq L⁻¹, respectively). Chloride was the second most concentrated anion (1.43 meq L⁻¹) followed by sulphate and nitrate (0.81 and 0.58 meq L⁻¹, respectively). The cation-anion charge balance is lower than 5% for 69% of the total samples, and lower than 10% for 100% of the samples.

On Fig. 3 (Piper diagram; Piper, 1944), the relative abundance between ions indicated the dominance of calcium (47–86% of the total sum of cations), followed by magnesium (8–38%) and Na + K (6–17%). The cluster of points is well aligned between the calcium and the magnesium end-members, with a low variation of the Na + K proportion. HCO₃⁻ had the highest proportion among anions (34–85%) followed by NO₃⁻ + Cl⁻ (10–55%) and SO₄²⁻ (3–26%). Opposite to the cations, the cluster of points was more dispersed and evolved in two directions from the alkalinity pole to the sulphate end-member on one way, and to the nitrate + chloride end-member, on the other way.

The relationships performed on the minimum common dataset, indicate that most elements were strongly significantly related, particularly Ca, Mg, HCO₃, Cl and SO₄ (Table 2). Nitrate was significantly negatively related to other parameters, but with lower coefficients. All elements were also negatively related to discharge, except DOC and K, which are positively related together and negatively related to all the other chemicals. There is no correlation between nitrates and discharge. Silica was weakly related to other parameters, and only positively related to Mg and HCO₃. As a synthesis, in the PCA (SM Fig. 1, SM Table 2

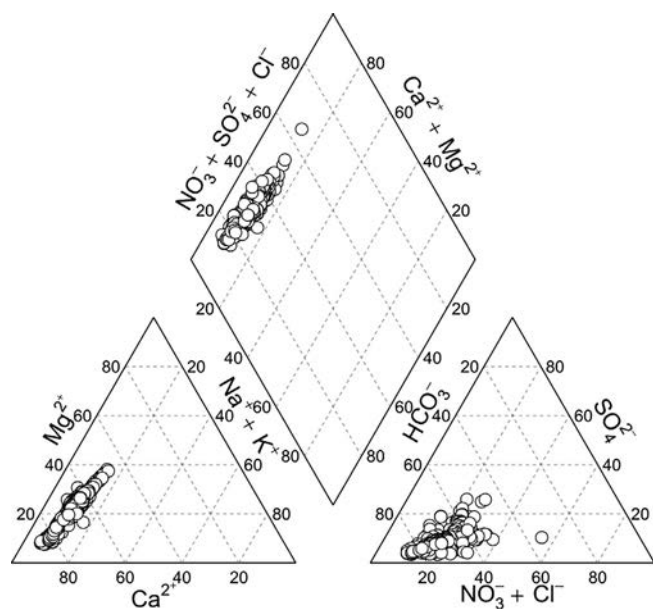


Fig. 3. Piper ternary diagrams for major ion concentrations in Montousse stream waters from 2004 to 2018 (n = 893).

and SM Table 3), the first three axes represent 88.7% of the variance. The first set of parameters (Ca, Mg, HCO₃, Na, Cl, SO₄) were strongly related to axis 1 (64.8% of the variance) in an opposite way to discharge. Potassium and DOC were also associated with axis 1, but also with axis 2 (13.1% of the variance), which is mainly driving NO₃ (82%) and secondary SO₄ (11.6%). Silica was strongly related to axis 3 (85.7%), together with K of a lower intensity.

3.2. Long- and middle-term trends in streamwater chemistry

In this section, various time scale periods were considered to address the behaviour of the elements at the outlet of the Aurade catchment in relation to controlling factors such as environmental changes. At the long-term scale (35 years), only nitrate and discharge time series were investigated, whereas all major elements, DOC and discharge were considered at the middle time scale (15 years).

3.2.1. Long-term trends (35-year period)

Nitrate concentrations and discharge measured over a 35-year period (1985–2018) provided evidence for long-term trends (Fig. 4).

A succession of dry and humid periods was observed. Four dry periods (1990–1991, 1997–1999, 2001–2003 and 2011–2012) with a low mean discharge (4.6 L s⁻¹) were interrupted by minor storm events (like in spring 2012), whereas the rest of the period exhibited frequent moderate to high flood events. During the six last years of the survey

(2013–2018), considered as a humid period (mean discharge 20 L s⁻¹), the most numerous and strongest flood events over the period were recorded (nine flood events over 5000 L s⁻¹, including six in 2018, and among them, two exceptional events (Q > 13000 L s⁻¹).

Because of the increasing number of storm events of high intensity in the last six years, the discharge trend significantly increased over the whole 35-year period (y = 2.0*10⁻⁵x - 183 with R² = 0.04, n = 11288, SM Table 4).

On the other hand, the nitrate decreased significantly over the period (y = -1.7*10⁻⁸x + 1, with R² = 0.06, n = 11268, SM Table 4). The highest concentrations were observed during the first 10 years of the survey (1985–1995) and were generated by moderate storm flows; such high concentrations were only observed for moderate hydrological events in January 2004 and, to a lesser extent, in May 2016. By 1992, the range of nitrate concentrations was lower, even during the last humid period (2013–2018) which exhibited the highest flood events ever registered.

3.2.2. Middle-term trends (15-year period)

The evolution of the major element concentrations, DOC content and stream discharge for the period October 2004–September 2018 is presented in Fig. 5.

The discharge pattern indicated a low mean baseline data (10.8 L s⁻¹) interrupted by very rapid and significant storm flow events. A positive increasing trend (slope a = 1.1*10⁻⁴) was observed for discharge, which was more important than during the 35-year period (a = 2.0*10⁻⁵, SM Table 1).

The major element concentrations also varied along a base line with some positive (e.g., K, DOC) or negative (e.g., HCO₃, Ca) fluctuations, and scarcely more or less significant outliers (e.g., SO₄). These fluctuations were in correspondence with discharge variations. In particular, the most significant outlier concentrations (both positive and negative values) occurred during spring storm events (e.g., NO₃ and Cl, respectively), and during winter storm events for negative values only (e.g., NO₃ and Cl). The exception is for K and DOC concentrations, for which only positive outliers were observed regardless of the storm event periods.

A significant decreasing trend over the period (p < 0.05) was observed in a decreasing order for concentrations of alkalinity, calcium, magnesium, chloride, sodium, sulphate and nitrate (Fig. 4 and SM Table 1). However, the decreasing trend for the three former parameters was one order of magnitude higher compared with the other ions (SM Table 1). For nitrate, the slope of the trend (a = -3.0*10⁻⁸, p = 1.3*10⁻⁸, SM Table 2) for the considered period was higher than during the whole 35 year-period. Consequently, the mean nitrate concentration over the last 15-year period was 0.58 meq L⁻¹ compared with 0.77 ± 0.20 meq L⁻¹ for the 35-year period (1985–2018) (Table 1). Note that the concentrations for all elements exhibited the highest/lowest (or close to) concentration values after the summer dry periods with the occurrence of the first autumn significant flows

Table 2

Kendall correlation matrix of the major elements, SiO₂ and DOC concentrations, and discharge (Q) of the Montousse stream. Bold values: p < 0.01, italic values: p > 0.1 (n = 471).

	Ca	K	Mg	Na	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃	SiO ₂	DOC	Q
Ca	-										
K	-0.23	-									
Mg	0.58	-0.25	-								
Na	0.57	-0.23	0.80	-							
Cl	0.60	-0.20	0.65	0.70	-						
SO ₄	0.60	-0.13	0.50	0.51	0.63	-					
NO ₃	<i>-0.05</i>	<i>-0.34</i>	<i>-0.11</i>	<i>-0.14</i>	<i>-0.03</i>	<i>-0.05</i>	-				
HCO ₃	0.66	-0.25	0.65	0.62	0.55	0.45	-0.10	-			
SiO ₂	<i>0.03</i>	<i>0.06</i>	<i>0.11</i>	<i>0.04</i>	<i>0.03</i>	<i>-0.05</i>	<i>0.01</i>	0.09	-		
DOC	-0.23	0.50	-0.33	-0.27	-0.23	-0.14	-0.22	-0.28	<i>-0.02</i>	-	
Q	-0.37	0.24	-0.60	-0.48	-0.42	-0.32	<i>0.00</i>	-0.50	-0.27	0.36	-

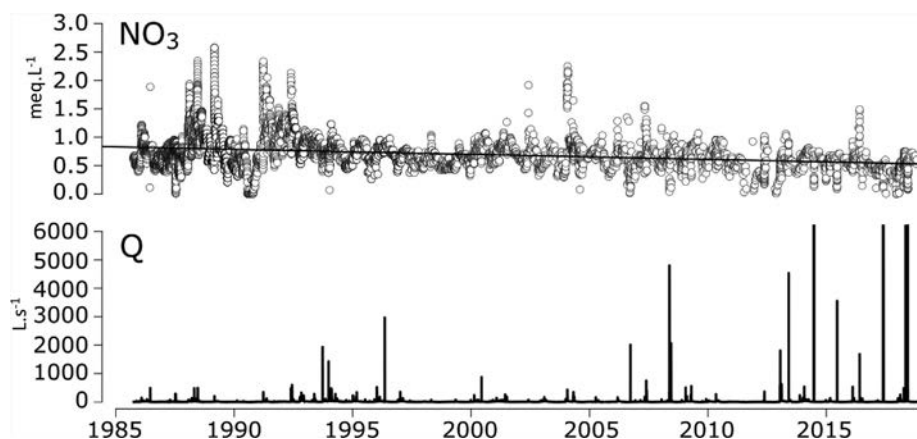


Fig. 4. Variations of instantaneous nitrate concentrations (meq L^{-1}) and instantaneous stream discharge ($Q; \text{L s}^{-1}$) from 1985 to 2018 at the outlet of the Montousse catchment.

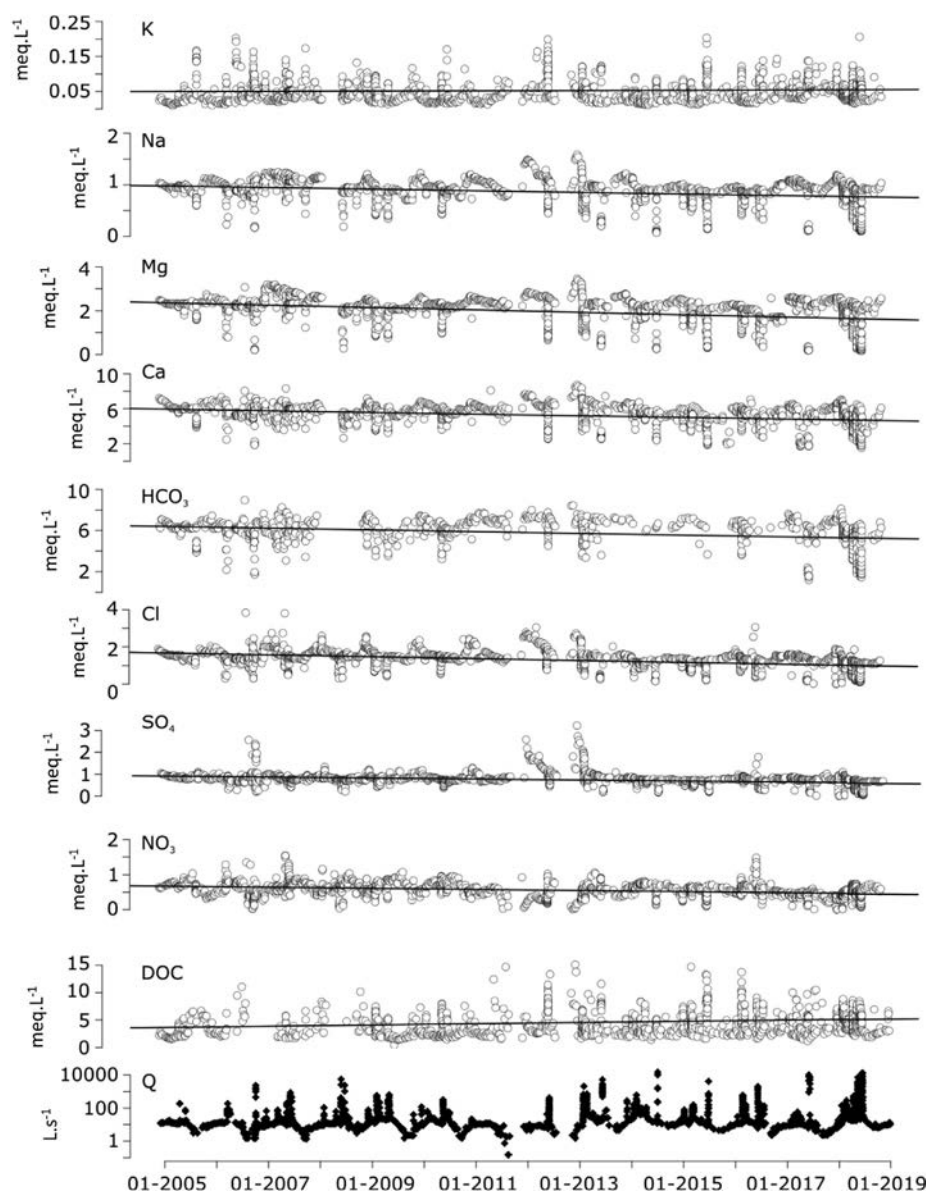


Fig. 5. Middle-term variations of instantaneous major ion concentrations (K, Na, Mg, Ca, HCO_3 , Cl, SO_4 , NO_3), DOC and instantaneous corresponding discharge (Q in \log_{10}) for Montousse stream water over the period 2005–2019. Straight lines were linear regression trends over the period (for details of linear regression and Mann-Kendall refer to [SM Table 1](#) and [SM Table 4](#)).

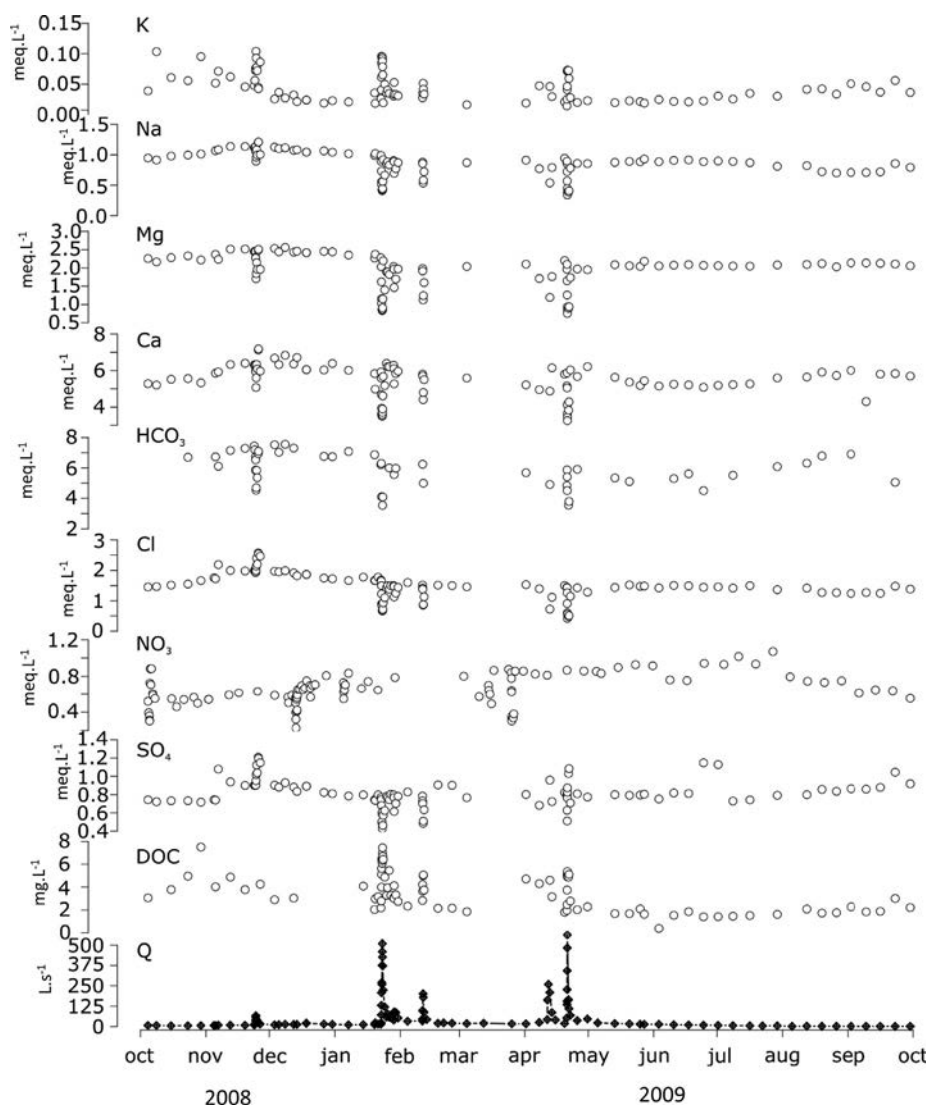


Fig. 6. Variations of instantaneous concentrations of major ions (K, Na, Mg, Ca, HCO₃, Cl, SO₄, NO₃), DOC and discharge (Q) for stream water at the outlet of the Aurade catchment for the hydrological year 2008–2009. Due to technical problems, no data were registered during March 2009 for all elements, except discharge, and from mid-December 2008 to mid-January 2009 for DOC. Note also that for the November 2008 event, DOC was not registered extensively.

(particularly in 2006, 2011 and 2012), and in winter or spring (particularly in 2014, 2015 and 2018) with the major flood events, respectively. On the other hand, DOC and potassium concentrations significantly increased over the period ($y = 2.1 \cdot 10^{-7}x - 0.3$, $p = 4.03 \cdot 10^{-10}$; $y = 7.4 \cdot 10^{-10}x + 3.6 \cdot 10^{-2}$, $p = 0.06$, respectively, SM Table 4), but K is the only element for which the trend is not significant ($p > 0.05$). Note that the data interruption observed in 2006 and 2008 had to be related to the absence of measurements for cations, alkalinity and DOC, whereas in 2011 and 2012, it was due to dry conditions.

3.3. Short-term trends

3.3.1. Annual and seasonal variations

As an example, the hydrological year 2008–2009 (October 2008–September 2009, Fig. 6) was investigated to evaluate the annual and seasonal patterns of stream water concentrations in more detail. This year was chosen because the annual and seasonal patterns and mean discharge ($Q = 18 \text{ L s}^{-1}$) were representative of the mean 35-year period ($Q = 17.2 \pm 8.7 \text{ L s}^{-1}$).

On an annual basis, seasonal variations can be observed for discharge as well as for concentrations. Typical for this catchment, the

high flows occurred during the winter and spring period (November to May), whereas the low-flow period extends from early summer (June) to early autumn (October) (Fig. 6). Five flood events were registered over the year, among which the two most significant ones were rather minor flood events (between 100 and 1000 L s^{-1}), as regard to the 35-year period; however, they were representative of 45% of the total flood events registered over this whole period. These events occurred in January and April and represented 26% of the total annual discharge of the 2008–2009 hydrological year.

The baseline concentrations and the positive or negative outliers of the major element concentrations due to discharge variations, were in agreement with what was already mentioned for long-term trends. Seasonal variations were observed for Na, Mg, Ca, Cl, HCO₃ (note that the data were scarcer) and DOC with lower and higher concentrations in summer and winter, respectively, with reference to the base line. Potassium and SO₄ concentration trends were stable with a slight increase in autumn (by November). Nitrates showed a different behaviour with a concentration increase from late winter to early summer (February to August) and then, a decrease to the end of September.

On a shorter time scale during 2008–2009 year, the concentrations of Na, Mg, Ca, Cl, SO₄, NO₃ and HCO₃ decreased with increasing discharge during each flood event, whereas concentrations increased for K

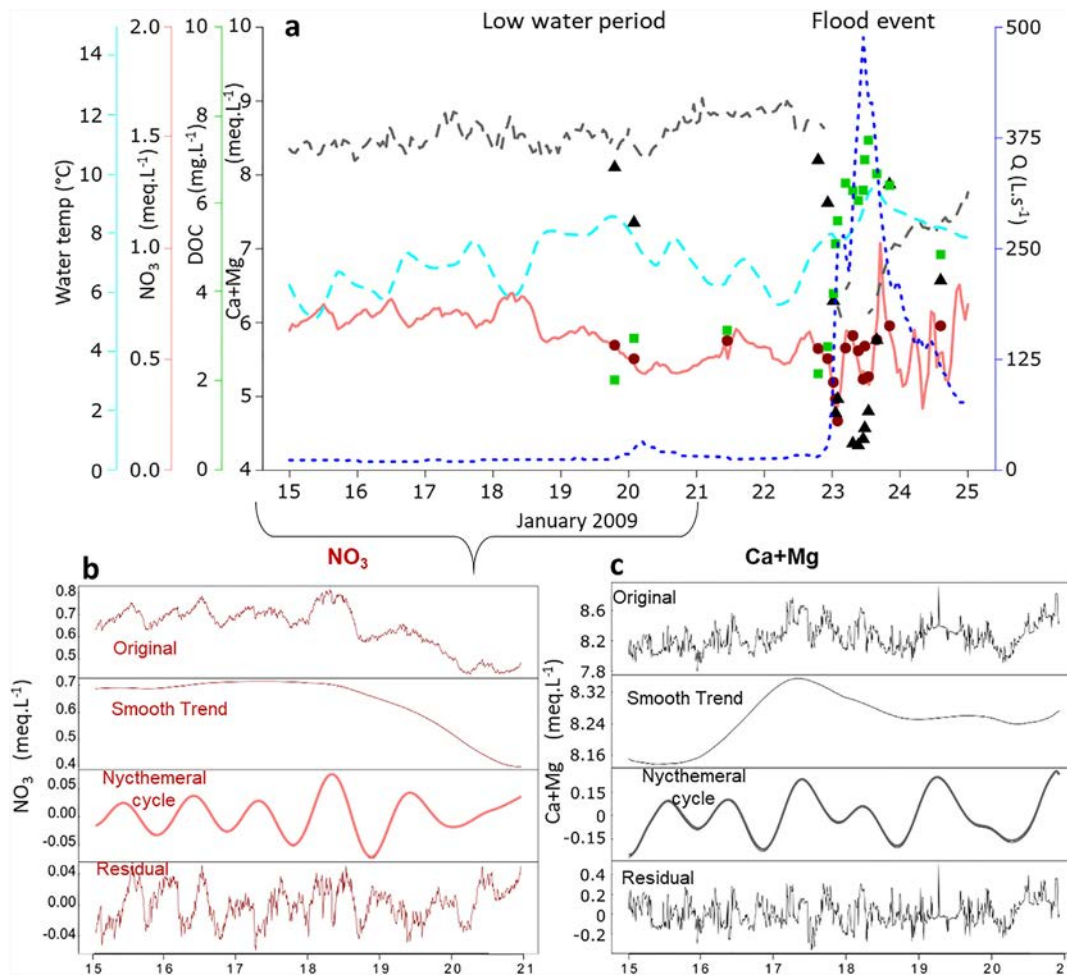


Fig. 7. Very short-term fluctuations - (a) Continuous measurements using probe recording (lines) and instantaneous samples (points) of NO₃ (red line and circle points), Ca + Mg (grey dashed line and black triangles), DOC (only punctual sampling in green squares) and of discharge (blue dotted line) from 15 January 00:35 am to 25 January 03:28 am 2009. The three lines are hourly-smoothed signals from continuous probe recording. (b) and (c) Decompositions of the original probe signals ((b) for nitrates and (c) for calcium plus magnesium calculated from conductivity probe signal) into three components (smooth trend, nycthemeral, residual).

and DOC. There was an exception during the first small flood event in November 2008 which occurred after the dry summer period, in which Cl and SO₄ concentrations increased, and NO₃ concentration decreased and then increased.

3.3.2. Weekly and daily variations

To focus on detailed trends, a 10-day period was selected during the same hydrological year 2008–2009, and January 2009 included a low water flow period and a flood event (Fig. 6). Concentration variations were observed on both instantaneous sampling data (respective points: Ca + Mg, NO₃ and DOC) and hourly smoothed data using continuous probe recording (lines: Ca + Mg, NO₃ and discharge) (Fig. 7a). During the low flow period, extending from 15 January to 22 January 2019 (if we include the very small flood event on the 20th), Ca + Mg, NO₃, DOC and discharge varied between 7.8 and 8.9 meq L⁻¹, 0.4 and 0.8 meq L⁻¹, 2.0 and 3.2 meq L⁻¹ and between 10 and 32 L s⁻¹, respectively. After this period, a major flood event from 23 to 25 January 2019 provoked steep changes in Ca + Mg, NO₃, DOC concentrations and discharge, which varied between 4.2 and 8.9 meq L⁻¹, 0.2 and 1.3 meq L⁻¹, 2.2 and 7.5 meq L⁻¹ and between 12 and 508 L s⁻¹, respectively (Fig. 7a).

3.3.2.1. Low flow period. During the non-influenced meteoric period (15–19 January 2019), a rather stable base line of nitrate and Ca + Mg concentrations as well as discharge, was observed (Fig. 7a). This

situation was observed after a 5-week period without any significant rainfall (< 10 mm per day; the last hydrological event occurred on 18 December 2018). Only some variations were observed around the baseline of concentrations, which can be clearly associated with daily time step for nitrates, whereas it is less obvious for Ca + Mg. After January 19th, a small increase in discharge contributed to a decrease in concentrations, more obviously observed in the NO₃ pattern. Despite this perturbation, the daily time-step fluctuations for water temperature and nitrate concentrations can still be observed. A signal analysis was performed to detect the concentration patterns at daily/hourly time scales (Fig. 7b and 7c).

The continuous NO₃ and Ca + Mg concentrations signal was decomposed (Fig. 7b, 7c, respectively) into three components: 1) a smooth trend representing the main trend and often the major part of the signal amplitude relative to the original signal (81.8% and 19.4%, respectively), which exhibited a different pattern for the two chemicals (decreasing at the end of the period for NO₃ and increasing in the middle part of the period for Ca + Mg); 2) a nycthemeral cycle of a 24 h-period representing 39.1% and 31.1% of the relative signal amplitude for NO₃ and Ca + Mg, respectively and 3) the rest corresponding to the residual fraction not explained by the first two components (28.7 and 77.1% of the relative signal amplitude for NO₃ and Ca + Mg, respectively).

The general daily variations (or nycthemeral variations) are synchronous for Ca + Mg and nitrates (with maximum between 8:00 and 9:00 a.m. and minimum between 8:00 and 9:00 p.m.) and asynchronous

for temperature (Fig. 7a).

3.3.2.2. Flood event. The discharge increase during the main storm event 23–25 January 2019 led to the high variations of concentrations detected on both instantaneous samples and continuous probe measurements. Disturbances of daily cycles were also registered by probe measurements. The rising discharge (508 L.s^{-1}) provoked a general synchronous diminution of Ca + Mg and NO_3 concentrations, while DOC content increased. During the recession period, the discharge and DOC decreased, while Ca + Mg and NO_3 increased. Note that the dilution observed for nitrate (52%) was more important than for Ca + Mg (35%). The maximum dilution for nitrate occurred during the first rising step of discharge, whereas it was during the maximum discharge for Ca + Mg. Otherwise, each discharge pulsation during the flood event provoked a synchronous opposite variation for Ca + Mg and NO_3 . The recovery base flow value was not reached at the step of discharge recession for Ca + Mg. The nitrate pattern was more erratic and exhibited a peak concentration (85% increase compared with the value before the storm) four hours after the peak of discharge during the recession flow period (on 23 January 2019).

4. Discussion

4.1. Origin of elements in the stream waters

The composition of major elements in river water was strongly related to soil and bedrock composition of the drainage basin (Gaillardet et al., 1999; Garrels and Mackenzie, 1971; Meybeck, 1986, 1987; Probst, 1992; Tardy, 1971). The dominance of calcium and magnesium among cations and of bicarbonate among anions (Table 1; Fig. 3) in the Montousse stream water, resulted from the weathering of the calcareous molassic substratum and soils (Perrin et al., 2008), as indicated by their strong positive relationships (Table 2, SM Fig. 1 and Table 2 and SM Table 3). The likely source for these ions, Ca, Mg, HCO_3 , was consistent with similar variations observed at every time scale (Figs. 4 and 5) and with their relative importance, particularly during low water (Fig. 3). Sodium was less concentrated in the stream and like silica it mainly originated from the weathering of plagioclases, which are more scarcely found in the molasse and in silicate stones frequently found in the soils. This was consistent with the presence of quartz and phyllosilicate minerals in the soils and in the streambed sediments (Bur, 2008). To a lesser extent, Na was also brought by atmospheric deposition (very significant Na-Cl correlation, Table 2), as well as potassium, which contributed up to 52% of the total riverine concentrations (as estimated by Perrin et al., 2008); nevertheless, these inputs have been mainly related to local fertiliser applications (from January to April), which enriched the precipitation fallouts. More widely, fertiliser input to soils (K_2O (N-P-K)) was the main source of K to the stream. To a lesser extent, the weathering of bedrock feldspars was also a contributor of K to stream water (Perrin et al., 2008). A delayed secondary source was from the cultivated plant residues, which were regularly buried in the tillage soil horizon following crop yield. Indeed, this potassium mainly originated from fertilisers, and accumulated in plant tissues (Gregory et al., 1979); this turn back to soil contributed to soil surface enrichment. The common link between silica and to a lower extent K, to Axis 3 of PCA (SM Table 3) indicated this probable source of both elements, wheat straw being particularly enriched in silica. Indeed, the fact that K was related to the three PCA axes (SM Fig. 1 and Table 3) reveals the multiple sources of K. A strong increase in K concentration in stream water was observed during the storm events following fertiliser applications (February and May as, e.g., Figs. 5 and 6), and also in autumn after the tillage period in September-October (Fig. 5). Acid anions (NO_3 , Cl and SO_4) mainly originated from fertiliser input to soils (Perrin et al., 2008) and the rest from oceanic precipitation input from long- and short-range atmospheric pollution deposits (Probst et al., 1995; Pascaud et al., 2016). Their common link to the

PCA axis 2 (SM Table 3) represented the soil component contribution. Soil leaching of nitrates remaining after the denitrification process contributed to the observed nitrate concentration in streamwater (Sebilo et al., 2013; Paul et al., 2015). The similar pattern between DOC and K ($R^2 = 0.38$; $p < 0.001$; Table 2 and SM Table 3, SM Fig. 1) is consistent and attests to their partly common origin from organic matter stored mainly in the upper soil horizons, enriched by the crop residue supply degraded by micro-organisms (Loÿe-Pilot, 1985; Soulsby, 1992; Idir et al., 1999). PCA axis 2 was thus an indicator of both surface horizon contribution (K, DOC) and deeper soil horizons (nitrates).

4.2. Natural and anthropogenic controlling factors at various time scales

4.2.1. Hydrological conditions

The water discharge variations of the Montousse stream were under the influence of the climate of southwest France, which consisted of a humid period from late autumn to early spring and a dry period in late spring and summer (Figs. 1 and 4). This confirmed that the hydrology of a given catchment was controlled by the regional climatic regime (Gupta et al., 1986; Kendall and McDonnell, 1998; Van Loon and Laaha, 2015).

Discharge variations were the main driver of the range of element concentrations, as was confirmed by the correlation matrix and the PCA axis 1 (Table 2 and SM Fig. 1 and SM Table 3). High or low concentration outliers were observed at various time scales: 30 years (Fig. 4), 15 years (Fig. 5), as well as for seasonal and daily observations (Figs. 6 and 7).

The interannual, seasonal and daily (more obvious for flood event) variations in stream water ion concentrations can be related to discharge variations (Figs. 4–7). The converging of decreasing concentration trends observed for Ca, Mg and Na (of similar origin from mineral weathering) could be related to the increasing discharge over the 15-year period, which was particularly due to the higher number of significant flood events during the last years of the survey (Fig. 5), but was not observable at the annual scale (Fig. 2). This was evidenced by the Pettit and Buishand tests (SM Table 1) and on the trend coefficients (SM Table 4). The consequence for Ca concentration (but also for Mg and Na) is a dilution process (Figs. 6 and 7 and SM Fig. 1a) by less concentrated waters from surface-flow components of different water origins (rainwater and surface runoff, soil solutions with subsurface flow) with less relative contributions of concentrated groundwater flows (Probst, 1985; Wels et al., 1991; Ladouche et al., 2001).

The significant nitrate concentration decrease over the 35-year period (Fig. 4) might be partially linked to changes in hydrological conditions, particularly because of the strongest dilution in the last decade with the increase of the frequency and intensity of flood events. If the decreasing nitrate trend was already detected during the two first decades (see § 4.2.2), the slope of the initial general decreasing trend was increased when considering the whole period ($y = -1.7 \cdot 10^{-8}x + 1.0$; SM Table 4). Nevertheless, the water discharge pattern was not obviously the main driver of the nitrate trend over the whole period since it did not change significantly if the last period is removed ($y = -1.0 \cdot 10^{-8}x + 0.9$; $R^2 = 0.01$; $n = 10352$; period 1985–2011).

Indeed, after 2004, the sampling strategy took into account more precisely the variation of concentrations during storm events. The difference between sampling strategies before and after 2004 (see § 2.3) could thus be reasonably evoked as influencing the observed trends. However, the decreasing trends of nitrate were similar regardless of the period (Fig. 5). The more efficient capture of individual storm events, which were the major means of nitrate exportation over the last 15-year period, did not lead to an occurrence of increasing concentrations during these hot-spot moments. The decreasing trend was even stronger by 2004 (Figs. 4 and 5). Consequently, the regular decreasing trend of nitrate concentration was not significantly due to the influence of

sampling strategy (as also evidenced by the Pettitt and Buishand tests, see SM Table 1).

During the entire survey period, the low nitrate concentrations observed during each dry period (1990, 1997–2000, 2001–2004 and 2011–2012) could result from limitation of soil leaching and consequently, of transfer to the stream (Scholefield et al., 1993; Oeurng et al., 2010; Darwiche-Criado et al., 2015). The periodic discharge variations influenced accordingly the concentration patterns, but could not explain the general trends observed over decades. Moreover, if hydrological events might lead to some nitrate concentration/dilution, similar storm intensities did not lead to similar nitrate pattern responses (Fig. 4), as was already observed in the literature (Oeurng et al., 2010; Bowes et al., 2015). The soil condition in terms of moisture, temperature and precipitation intensity, were among other key factors explaining these discrepancies (Scholefield et al., 1993; Weier et al., 1993; Willems et al., 1997).

The hydrological and seasonal conditions were the drivers of the two different clusters of points observed in Fig. 3 (higher proportion of SO_4 or of $\text{NO}_3 + \text{Cl}$ vs HCO_3 , Fig. 3). By focussing on the annual survey scale (Fig. 5, e.g., November event), it was easy to detect that the highest concentrations for all major elements (more obvious for potassium, sulphate and chloride) were recorded with the first flood event following a dry summer period, as already observed by Foster and Walling (1978) and Reynolds et al. (1992). Indeed, during the dry summer time period, the transfer of those elements to the stream was limited (Fig. 5). Following these conditions, the first storm event loaded and carried elements accumulated in soils by concentration (elements from mineral weathering or dissolution such as Ca, Mg, Na and/or from fertiliser input, K, Cl, SO_4 , NO_3) and adsorption/desorption processes, particularly obvious for sulphate as described in many catchments (Piñol et al., 1992; Probst et al., 1990; Probst and Ambroise, 2019). This high concentration was described as “the washout effect” (Piñol et al., 1992) or a “flush” effect (Reynolds and Edwards, 1995).

If the increasing trend in potassium and DOC concentrations over the 15-year period could not be related to a significant trend of discharge (Fig. 5), the high number of intense flood events at the end of the period (2013 and 2018; more details in Ponnou-Delaffon's PhD, in progress) could have led to increasing concentration release (see Fig. 7 for DOC). Indeed, instantaneous DOC and K concentrations are related to instantaneous discharge (Table 2). The rapid and intense storm events were characterised by an intense runoff, which favoured the erosion and leaching of surface soil layers enriched in DOC (Idir et al., 1999; Dalzell et al., 2005) and K (as discussed in §4.1) and was the cause of the observed high outliers of DOC and K concentrations observed in Figs. 5 and 6 (Römken et al., 2001).

Over the 35-year period, the continuous occurrence of anomalous positive annual temperatures observed since 2014 (Fig. 2a) was not accompanied by a significant increase in discharge at the yearly scale (Fig. 2b), but by a higher occurrence of flood events with discharge intensities never reached before (Fig. 4). This was observed elsewhere in the world (Ribes et al., 2019) and was an indicator of significant climatic change.

The daily oscillations recorded for conductivity, nitrates and pH using continuous probe measurements during the non-influenced meteoric discharge conditions, were associated with nycthemeral cycles (Fig. 7a). Indeed, daily variations were also observed in discharge during the non-influenced meteoric period in the Montousse stream (not shown). This phenomenon was already observed by other authors (White, 1932; Callede, 1977; Burt, 1979) for discharge, groundwater level, specific conductance, water temperature, pH, nitrates, phosphates, stable isotopes, DOC, dissolved inorganic carbon, calcium and dissolved oxygen (Schurr and Ruchti, 1977; Moatar et al., 1999; Scholefield et al., 2005; Pellerin et al., 2009; Nimick et al., 2011; Kurz et al., 2013; Schwab et al., 2016). It has been interpreted as resulting from plant evapotranspiration (White, 1932) as one of the main controlling factors of the daily hydrological cycle. If for the Montousse,

evapotranspiration can be one of the controlling factors due to intense evapotranspiration in summer (Perrin et al., 2008), the occurrence of this pattern during the winter period (as observed for ex. in January 2009, Fig. 7), inferred that other processes might reasonably be evoked (see § 4.2.2).

4.2.2. Geochemical, physical and biological processes

In addition to hydrological parameters, physical, biological and chemical parameters may influence the trends and patterns of element concentrations as well.

At a 35-year scale, the significant increase in air temperature (Fig. 2a) had a strong impact on various environmental factors of the CZ, which was not possible to measure or simply detect. However, the observed significant decreasing trend of Ca, Mg and Na (Fig. 5) might be explained by at least two geochemical mechanisms, detectable at various time scales:

- (i) the rise of water temperature (as a consequence of increased air temperature, Fig. 2a) amplified the precipitation of the calcite and dolomite fraction of the molasse (Perrin et al., 2008; Bur et al., 2009; Gandois et al., 2011). The dissolution of carbonate was limited by the inverse temperature dependence of the absolute solubility of calcite (Drever, 1997; Langmuir, 1997). Indeed, calcite precipitation was observable in the stream bed of the Montousse. In addition, a decrease in temperature during a stable hydrological period matched the increase in Ca + Mg concentrations, detected at the hourly scale using continuous probe measurements (e.g., period of 16–18 January 2009; Fig. 7c), and evidenced by spectral analyses and signal decomposition. The precipitation of calcite might thus occur at this daily time step: the nycthemeral cycle of 24 h with lower concentrations (due to increase of temperature by solar heating during the day) and higher concentrations (during the night) of Ca + Mg was detectable (Fig. 7c). This phenomenon was also observed during the night in a karstic catchment (Montety et al., 2011; Jiang et al., 2013; Kurz et al., 2013). A higher concentration of Ca and Mg during the cold winter period was also observed at the yearly scale as well (Figs. 5 and 6), as already observed by Probst and Bazerbachi (1986) in the upper Garonne River.
- (ii) the impact of N-fertiliser input, which increases the production of H^+ in soils (Gandois et al., 2011), stimulated the carbonate dissolution (Perrin et al., 2008). The improvement of agricultural practices by reducing N fertiliser input as was done in this catchment from the 1980s, might have contributed to reduced carbonate dissolution and/or lower depletion of the exchangeable base saturation in soils due to less proton exchange. Consequently, a decrease of Ca, Mg and Na leaching from soil to stream water might occur. This was consistent with the decreasing trend observed for nitrate concentrations (Figs. 4 and 5).

In addition to the precipitation of calcite with temperature increase, the nycthemeral cycle of Ca + Mg (Fig. 7a) was also influenced by biological assimilation and by chemical transformation. Indeed, the synchronous 24-hour cycle between Ca + Mg and nitrates, with lower concentrations during the day than during the night, indicated that plant, biofilm and phytoplankton primary production in the stream channel consumed nitrates and dissolved CO_2 for photosynthesis and then, enhanced the calcite precipitation in the riverbed during the day. Nevertheless, not only calcite precipitation should be involved, but also biological assimilation by plant due to water pumping (Dawson, 1993) and nitrification/denitrification processes (Duan et al., 2014) (Fig. 7b and c, respectively). The role of phreatophytic vegetation was evidenced to impact river water level fluctuations (Meyboom, 1965). We mentioned in §4.1 that the Montousse discharge fluctuated during night and day, possibly in relation to the evapotranspiration process. The nutritive elements were thus mostly absorbed by the riverine vegetation

during the day (Callede, 1977). Such nycthemeral variations could also be observed for other parameters like water temperature, phosphorus (Bowes et al., 2015) or other major elements with very short time-scale recordings (Fritz et al., 1984; Flourey et al., 2017; Meyer et al., 2019).

Another consequence of the increase in air temperature is the increase in soil microbial activity and organic matter mineralisation (Lloyd and Taylor 1994; Kirschbaum, 1995), particularly at the soil surface mostly enriched in organic matter (Cole et al., 2002; Clark et al., 2010). The increasing DOC concentration over the 15-year period in stream water (Fig. 5) might thus be a consequence of a higher carbon availability at the soil surface, leached with subsurface runoff during fast flood events (Freeman et al., 2001; Worrall and Burt, 2004). The intense organic matter mineralisation process in soils explained the post-summer flush of sulphate and other elements and was also consistent for the DOC pattern. The increasing temperature during the warming period (February to July) also stimulated the microbial activity and the denitrification processes, which might contribute, following soil leaching, to the decrease of nitrate concentrations (Perrin et al., 2008; Paul et al., 2015).

4.2.3. Agricultural practices

By 1992, the farmers had improved their agricultural practices to perform a more sustainable agriculture in the Montousse catchment. It consisted, at that time, of the very innovative initiative to set up grass bands along the stream (which aimed to reduce soil nitrate transfer to stream water), as well as a more adapted dose and spreading periods of N-fertilisers. It is undoubtable that the decrease of mean nitrate concentrations over the period and the large reduction of nitrate peaks during storm events by 1992, might be a consequence of these agri-environmental management methods (Fig. 4). Moreover, the Pettitt and Buishand statistical tests showed a significant change-point in nitrate concentrations the year after the set up of strip bands (in 1994 and 1993, respectively, SM Table 1). During the last 15 years, the most significant decrease (SM Table 4) of nitrate concentration in stream water might attest that (i) soils have been progressively leached from N excess, (ii) mineral fertiliser input to soils continue to decrease (this is consistent with chloride and sulphate decrease) and (iii) changes in soil agricultural practices (like reduced tillage or no tillage) might have contributed to biodiversity improvement favouring denitrification processes (Regina and Alakukku, 2010) and reducing soil erosion (Phillips et al. 1980; Seta et al., 1992). The similar diminution trends over the 15-year period of the elements originating mainly from fertiliser applications, were consistent (Fig. 5).

Indeed, the increase in potassium and DOC over the period might be an indicator of change in agricultural practices over time. As stated before, the more frequently performed burial of crop residuals in soil surface might have contributed to increased DOC and K content at the soil surface horizon. However, the absence of soil cover during winter and spring (in some parcels, e.g., where sunflower was planted) increased the risk of soil erosion and of the transfer of these two elements in stream water by surface runoff, particularly because of the very steep slopes in this critical zone. The lower increasing trend of concentration for K compared to DOC (SM Table 4) is probably related to the decrease in fertiliser input due to improvement of agricultural practices.

The high concentrations of nitrate, chloride and sulphate, observed in the following storm events (e.g., flood 30 April 2007 and 28 May 2016 for NO₃; Fig. 5) (Paul et al., 2015), as well as at the seasonal scale (by the end of most of January, Figs. 5 and 6), indicated that the period of fertiliser spreading also had a direct influence on stream water composition on a short time scale. This was already reported in Auradé catchment as well as in other agricultural catchments (Ferrant et al., 2013; Bowes et al., 2015).

Finally, changes in agricultural practices, namely reduced N-fertiliser input and more adapted periods of spreading, may be one of the reasons for Ca + Mg decreasing trends in stream water by lowering mineral exchange/weathering processes, proton production and CO₂

release by plant root nutrient uptake (as explained in § 4.2.2; Perrin et al., 2008; Gandois et al., 2011).

4.3. Interests of various time and frequency scales of hydrochemical surveys as environmental indicators

The survey of the CZ of the earth is nowadays well accepted as a major challenge for the future (Banwart et al., 2012; Brantley et al., 2015). However, the various time scales and frequencies of observations as indicators is important to point out. The Aurade catchment is one of the few CZ with 35-years of hydrochemical surveys in France. This long-term survey has evidenced the changes in water chemistry due to agricultural practices and/or climate change (particularly the consequence of temperature increase and of the occurrence of erratic hydrological events, Figs. 2 and 4). The sampling strategy allowed us to catch the role of hydrological events on the chemicals over the different periods of time from 35-years based on discrete sampling to high-frequency (minute) probe measurements. These extreme time scales and frequencies of observation indicated changes in concentration variation patterns and were powerful in identifying the origin of the elements and the mechanisms of regulations. The 15-year period of survey revealed some significant trends. Yearly variations (humid/dry years), seasonal variations, and the role of some agricultural practices, temperature increase (also shown by Whitehead et al., 2009) and, surface soil erosion by increased storm events (like for K or DOC increase) were detectable. But statistics were less robust than for the 35-year period (for nitrates) and the period was too short for detecting a climate change influence (Figs. 4 and 5) (Boé, 2007), whereas it could be evoked with the 35-year period of survey. The 15-year and yearly surveys evidenced seasonal influence on concentration variation patterns, as well as the breakdown of hydrological events on water chemistry. However, the nycthemeral fluctuations were only clearly demonstrated by the precise continuous probe measurements (Fig. 7), which avoid intensive discrete samplings and analytical performance (as already stated by Ferrant et al., 2013 for nitrates). Detailed mechanisms related to hydrology, biology and geochemistry, as well as the origin of a set of elements, were identified. These different scales of survey were very informative to set up modelling approaches and predictions since long-term trends can be used for validation and calibration. The origin of elements and identified processes (geochemical, hydrochemical, biological) at the shorter time scale could also improve modelling designs.

In such a catchment, having highly responsive discharge to rainfall, the high frequency survey also allowed us to reveal concentration/discharge relationships (Lloyd et al., 2016) and to improve (without extended samplings) the calculation accuracy of element fluxes exported during flood events, which consisted in hot-spot moments of element exports (e.g., 94.1% for the total suspended particulate matter (SPM) export by flood events in 2009, Roussiez et al., 2013) (Lloyd et al., 2016; Meyer et al., 2019).

5. Conclusion

The target of this study was to use the power of the various time scales and frequency of observations of hydrochemical parameters in a cultivated catchment as indicators of the key factors influencing the concentration variations and the chemical transfer in the stream.

On a long-term survey (35 years), no change in mean annual discharge was detectable, but instantaneous discharge increased mainly due to more frequent and intense flood events in the last five years, in relation to an obvious temperature increase at the regional scale. During this period, the nitrate concentration decreased, but more intensively during the last 15-year survey, like Ca, Mg, Na, HCO₃, Cl and SO₄ concentrations. On the other hand, significant increasing trends of K and DOC concentrations were observed. The main explaining factors of these trends were: improved agricultural practices (reduced inputs of N fertilisers, more adapted spreading period, set up of strip bands, relay

cropping, no tillage, etc.), changes in hydrology (increasing runoff and surface soil erosion during storm events) and, increase in temperature (major organic matter mineralisation). Decadal (dry and humid period), yearly (dry and humid year) and seasonal (high concentration by flushing dry deposition after summer) variations were also evidenced with these time-scale surveys.

Finally, the yearly and high-frequency surveys during flood events and recession periods, allowed us to identify: (i) the origin of elements (from carbonate dissolution, N fertiliser input, crop residue and organic matter mineralisation), (ii) the concentration changes with discharge variations and (iii) nycthemeral cycles during non-influenced meteoric period from daily variations of concentrations, due to chemical (calcite precipitation, nitrification and denitrification), physical (evapotranspiration) and/or biological processes (uptake by phreatophytic vegetation).

The changes observed within the last five years of the investigated period might be an initial step indicator of a new era of hydrochemical patterns in the CZ. In the context of climate change, the rise of temperature with the increase of dry periods and the higher frequency of heavy rainfall and major flood events detectable in long-term time series (35 years), will probably exhibit the trends of element exports by rivers, as well as soil erosion processes in similar agricultural catchments. Longer observations series are thus recommended. Moreover, high-frequency monitoring could help detect major biogeochemical changes difficult to capture in such highly-responsive catchments submitted to strong environmental changes.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors warmly thank the AZF Company in Toulouse (today GPN-TOTAL) which survey nitrate concentrations and losses in relation with N-fertiliser inputs till 2004 and then in collaboration with EcoLab and for providing financial support till 2011. The Association des "Agriculteurs du Bassin Versant d'Auradé (AAA)", nowadays extended to the regional association "Groupement des Agriculteurs de la Gascogne Toulousaine (GAGT)" was of a great field support for these investigations.

This work was initially supported by the INSU-CNRS (program ECCO-PNBC), the FEDER (Fonds Européen de Développement Régional, EU) and CPER (Contrat de Plan État-Région, Région Midi-Pyrénées, France) funds within the framework of the IMAQUE ("Impact of Agricultural practices on water QUality, soil, sediments and aquatic Ecosystem") project (ECOBAG network) and the French "Zone Atelier Adour-Garonne" (ZAAG) of the CNRS. The recent surveys were also partly funded by the the French National Research Agency within the framework of the ANR ESCAPADE project (ANR-12- AGRO-003).

Auradé is one of the catchments of the OZCAR infrastructure and receives financial support from INSU-CNRS at this level. The INEE-CNRS contributed to support the observatory survey, Auradé is part of the RZA infrastructure.

Special thanks go to G. Durbe, V. Roussiez, F. Brunet, M. Tétégan, L. Gandois, T. Camboulive, C. Pautot from EcoLab for their help at a given period in the field, for part of analytical work or database construction. The EcoLab analytical platforms, PAPC (F. Julien, D. Lambrigt, W. Amblas and C. Pautot) and PLANET (A. Alric, D. Baqué), and the chemical lab services from LMTG/GET (M. Carayon, C. Causserand and P. Besson) contribute to the analytical work.

V. Ponnou-Delaffon's PhD benefited from a CNRS financial support.

The authors warmly thank the anonymous reviewers for their constructive comments.

Author contributions

V. Ponnou-Delaffon and A. Probst have constructed the database, checked and validated the data, discussed the results and wrote the paper. V. Ponnou-Delaffon has drawn the figures and performed the calculations. Jean-Luc Probst contributed to the discussions and have corrected the paper. V. Ponnou-Delaffon, V. Payre-Suc, F. Granouillac, A. Probst, J.L. Probst set up the field devices, performed part of the field sampling and survey (sampling process, probe calibrations). V. Payre-Suc contributed to chemical analysis. S. Ferrant and A.S. Perrin contributed to the data acquisition and calibration of the probe during their PhD and read and approved the paper.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data (SM Table 1; SM Figure 1; SM Table 2; SM Table 3; SM Table 4) to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105894>.

References

- Abbott, B.W., Moatar, F., Gauthier, O., Fovet, O., Antoine, V., Ragueneau, O., 2018. Trends and seasonality of river nutrients in agricultural catchments: 18 years of weekly citizen science in France. *Sci. Total Environ.* 624, 845–858. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.176>.
- Aubert, A.H., Breuer, L., 2016. New seasonal shift in in-stream diurnal nitrate cycles identified by mining high-frequency data. *PLoS ONE* 11 (4), e0153138. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0153138>.
- Banwart, S., Menon, M., Bernasconi, S.M., Bloem, J., Blum, W.E.H., Maia, D., Davidsdotir, B., Duffy, C., Lair, G.J., Kram, P., Lamacova, A., Lundin, L., Nikolaidis, N.P., Novak, M., Panagos, P., Ragnarsdottir, K.V., Reynolds, B., Robinson, D., Rousseva, S., De Ruiter, P., Van Gaans, P., Weng, L., White, T., Zhang, B., 2012. Soil processes and functions across an international network of Critical Zone Observatories: introduction to experimental methods and initial results. *C. R. Geoscience* 344, 758–772. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.007>.
- Benabdellkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2018. Environment Anthropogenic contribution and in fl uencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): a multi-indices approach High water Low water. *Sci. Total Environ.* 626, 899–914. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.107>.
- Boé, J., 2007. Changement global et cycle hydrologique : Une étude de régionalisation sur la France. Thesis.
- Bormann, F.H., Likens, G.E., Fisher, D.W., Pierce, R.S., 1968. Nutrient loss accelerated by clear-cutting of a forest ecosystem. *Science* 159, 882–884. <https://doi.org/10.1126/science.159.3817.882>.
- Bowes, M.J., Jarvie, H.P., Halliday, S.J., Skeffington, R.A., Wade, A.J., Loewenthal, M., Gozzard, E., Newman, J.R., Palmer-Felgate, E.J., 2015. Characterising phosphorus and nitrate inputs to a rural river using high-frequency concentration-flow relationships. *Sci. Total Environ.* 511, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.086>.
- Brantley, S.L., White, T.S., White, A.F., Sparks, D., Richter, D., Pregitzer, K., Derry, L., Chorover, J., Chadwick, O., April, R., Anderson, S., Amundson, R., 2006. Frontiers in Exploration of the Critical Zone, An NSF-sponsored Workshop. National Science Foundation, 30p.
- Brantley, S.L., Dibiase, R., Russo, T., Shi, Y., Lin, H., Davis, K.J., Kaye, M., Hill, L., Kaye, J., Neal, A.L., Eissenstat, D., Hoagland, B., Dere, A.L., 2015. Designing a suite of measurements to understand the critical zone. *Earth Surf. Dynam. Discuss.* 3, 1005–1059. <https://doi.org/10.5194/esurf-d-3-1005-2015>.
- Braud, I., Ayrat, P., Bouvier, C., Branger, F., Delrieu, G., Le Coz, J., Nord, G., Vandervaere, J.-P., Anquetin, S., Adamovic, M., Andrieu, J., Batiot, C., Boudevillain, B., Brunnet, P., Carreau, J., Confoland, A., Didon-Lescot, J.-F., Domergue, J.-M., Douvinet, J., Dramais, G., Freyrier, R., Gerard, S., Huza, J., Leblois, E., Le Bourgeois, O., Le Boursicaud, R., Marchand, P., Martin, P., Nottale, L., Patris, N., Renard, B., Seidel, J.-L., Taupin, J.-D., Vannier, O., Vincendon, B., Vandervaere, J., 2014. Multi-scale hydrometeorological observation and modelling for flash flood understanding. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 18, 3733–3761. <https://doi.org/10.5194/hess-18-3733-2014>.
- Breitenbeck, G.A., Blackmer, A.M., Bremner, J.M., 1980. Effects of different nitrogen fertilizers on emission of nitrous oxide from soil. *Geophys. Res. Lett.* 7, 85–88. <https://doi.org/10.1029/GL0071001p00085>.
- Brunet, F., Potot, C., Probst, A., Probst, J.L., 2011. Stable carbon isotope evidence for nitrogenous fertilizer impact on carbonate weathering in a small agricultural watershed. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25, 2682–2690. <https://doi.org/10.1002/rcm.5050>.
- Buishand, T.A., 1982. Some methods for testing the homogeneity of rainfall records. *J. Hydrol.* 58, 11–27.
- Bur, T., 2008. Impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles de Midi-Pyrénées : Implications en termes de limites et de charges critiques. Thesis.
- Bur, T., Probst, J.L., N'guessan, M., Probst, A., 2009. Distribution and origin of Pb in

- stream sediments from small catchments draining an agricultural region (SW, France): evidence of atmospheric contamination. *Appl. Geochem.* 24 (7), 1324–1338.
- Burt, T.P., 1979. Diurnal variations in stream discharge and throughflow during a period of low flow. *J. Hydrol.* 41 (3–4), 291–301. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(79\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-1694(79)90067-2).
- Callede, J., 1977. Oscillations journalières du débit des rivières en l'absence de précipitations.
- Clark, J.M., Bottrell, S.H., Evans, C.D., Monteith, D.T., Bartlett, R., Rose, R., Newton, R.J., Chapman, P.J., 2010. The importance of the relationship between scale and process in understanding long-term DOC dynamics. *Sci. Total Environ.* 408 (13), 2768–2775. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.046>.
- Cole, L., Bardgett, R.D., Ineson, P., Adamson, J.K., 2002. Relationships between enchytraeid worms (Oligochaeta), climate change, and the release of dissolved organic carbon from blanket peat in northern England. *Soil Biol. Biochem.* 34 (5), 599–607.
- Dalzell, B.J., Filley, T.R., Harbor, J.M., 2005. Flood pulse influences on terrestrial organic matter export from an agricultural watershed. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 110 (G02011). <https://doi.org/10.1029/2005JG000043>.
- Dambrine, E., Probst, A., Viville, D., Biron, P., Belgrand, M.C., Paces, T., Novak, M., Buzek, F., Cerny, J., Groscheova, H., 2000. Spatial Variability and Long-Term Trends in Mass Balance of N and S in Central European Forested Catchments. In: Schulze, E.-D. (Ed.), Carbon and Nitrogen cycling in European Forested Ecosystems. Ecological studies, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 142, 19, 405–418.
- Darwiche-Criado, N., Comín, F.A., Sorando, R., Sánchez-pérez, J.M., 2015. Seasonal variability of NO₃- mobilization during flood events in a Mediterranean catchment: the influence of intensive agricultural irrigation. *Agric. Ecosyst. Environ.* 200 (3), 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.11.002>.
- Dawson, T.E., 1993. Hydraulic lift and water use by plants: implications for water balance, performance and plant-plant interactions. *Oecologia* 95, 565–574.
- Drever, J.I., 1997. The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments, 3rd ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., pp. 436p.
- Driscoll, C.T., Lawrence, G.B., Bulger, A.J., Butler, T.J., Cronan, C.S., Eagar, C., Lambert, K.F., Likens, G.E., Stoddard, J.L., Weathers, K.C., 2001. Acidic deposition in the Northeastern United States: sources and inputs, ecosystem effects, and management strategies. *Bioscience* 51 (3), 180–198.
- Duan, S., Powell, R.T., Bianchi, T.S., 2014. High frequency measurement of nitrate concentration in the Lower Mississippi River, USA. *J. Hydrol.* 519, 376–386. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.07.030>.
- El Azzi, D., Probst, J.L., Teisserenc, R., Merlina, G., Baque, D., Julien, F., Guisresse, M., 2016. Trace element and pesticide dynamics during a flood event in the save agriculture watershed: soil-river transfer pathways and controlling factors. *Water Air Soil Pollution* 227 (12), 227–442. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3144-0>.
- Faurie, G., 1977. Etude in vitro du rôle de la nitrification sur la lixiviation du calcium dans les sols calcaires. *Science du Sol* 4, 204–218.
- Ferrant, S., Laplanche, C., Durbe, G., Probst, A., Dugast, P., Durand, P., Sanchez-Perez, J.M., Probst, J.L., 2013. Continuous measurement of nitrate concentration in a highly event-responsive agricultural catchment in south-west of France: is the gain of information useful? *Hydrol. Process.* 27 (12), 1751–1763. <https://doi.org/10.1002/hyp.9324>.
- Floury, P., Gaillardet, J., Gayer, E., Bouchez, J., Tallec, G., 2017. The Potamochemical symphony: new progresses in the high frequency acquisition of stream chemical data. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 21, 6153–6165. <https://doi.org/10.5194/hess-2017-6153-2017>.
- Foster, I.D.L., Walling, D.E., 1978. The effects of the 1976 drought and autumn rainfall on stream solute levels. *Earth Surface Processes* 3, 393–406.
- Fovet, O., Ruiz, L., Fauchoux, M., Molénat, J., Sekhar, M., Vertès, F., Aquilina, L., 2015. Using long time series of agricultural-derived nitrates for estimating catchment transit times. *J. Hydrol.* 522, 603–617. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.01.030>.
- Freeman, C., Evans, C.D., Monteith, D.T., Reynolds, B., Fenner, N., 2001. Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412, 785–786.
- Freyberg, J. Von, Studer, B., Kirchner, J.W., 2017. A lab in the field: high-frequency analysis of water quality and stable isotopes in stream water and precipitation. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 21, 1721–1739. <https://doi.org/10.5194/hess-21-1721-2017>.
- Fritz, B., Massabau, J.C., Ambroise, B., 1984. Physico-chemical characteristics of surface waters and hydrological behaviour of a small granitic basin (Vosges massif, France): annual and daily variations. *Characteristics of surface waters. Ass. Inter. Hydrol. Sc.* 150, 249–261.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* 159 (1–4), 3–30. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00031-5).
- Gaillardet, J., Braud, I., Hankard, F., Anquetin, S., Bour, O., Dorfliger, N., et al., 2018. OZCAR: The French network of critical zone observatories. *Vadose Zone J.* 17, 180067. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0067>.
- Gandois, L., Perrin, A., Probst, A., 2011. Impact of nitrogenous fertiliser-induced proton release on cultivated soils with contrasting carbonate contents: a column experiment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (5), 1185–1198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.025>.
- Garrels, R.M., Mackenzie, F.T., 1971. *Evolution of Sedimentary Rocks*. Norton, New York, pp. 38p.
- Golyandina, N., Nekrutin, V., Zhigljavsky, A., 2001. Analysis of Time Series Structure: SSA and Related Techniques. Chapman & Hall/CRC, pp. 305p.
- Gregory, P.J., Crawford, D.V., McGowan, M., 1979. Nutrient relations of winter wheat 1. Accumulation and distribution of Na, K, Ca, Mg, P, S and N. *J. agric. Sci. Camb.* 93, 485–494.
- Gupta, V.K., Rodriguez-Iturbe, I., Wood, E.F., 1986. Scale problems in hydrology. Dordrecht: D. Reidel, 159–184. DOI: 10.1007/978-94-009-4678-1.
- Halliday, S.J., Skeffington, R.A., Bowes, M.J., Gozzard, E., Newman, J.R., Loewenthal, M., Palmer-Felgate, E.J., Jarvie, H.P., Wade, A.J., 2014. The water quality of the River Enborne, UK: observations from high-frequency monitoring in a rural, lowland river system. *Water* 6 (1), 150–180. <https://doi.org/10.3390/w6010150>.
- Hamilton (2018). ggtern: An Extension to 'ggplot2', for the Creation of Ternary Diagrams. R package version 2.2.2. <https://CRAN.R-project.org/package=ggtern>.
- Havlin, J.L., Kissel, D.E., Maddux, L.D., Claassen, M.M., Long, J.H., 1990. Crop rotation and tillage effects on soil organic carbon and nitrogen. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54 (2), 448–452.
- Hruska, J., Moldan, F., Krám, P., 2002. Recovery from acidification in central Europe —observed and predicted.
- Idir, S., Probst, A., Viville, D., Probst, J.L., 1999. Contribution des surfaces saturées et des versants aux flux d'eau et d'éléments exporté en période de crue : traçage à l'aide du carbone organique dissous et de la silice. Cas du petit bassin versant du Strengbach (Vosges, France). *Earth Planet. Sci.* 328, 89–96.
- IPCC, 2008. Bates, B.C., Z.W. Kundzewicz, S. Wu and J.P. Palutikof, Eds., 2008. Climate Change and Water. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Secretariat, Geneva, 210 pp.
- IPCC, 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [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, 1535 pp, doi:10.1017/CBO9781107415324.
- IUSS Working Group WRB, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.
- Jenkinson, D.S., Fox, R.H., Rayner, J.H., 1985. Interactions between fertilizer nitrogen and soil nitrogen - the so-called "priming" effect. *Eur. J. Soil Sci.* 36 (3), 425–444. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1985.tb00348.x>.
- Jiang, Y., Hu, Y., Schirmer, M., 2013. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and δ¹³C of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool. *J. Hydrol.* 478, 157–168. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.12.001>.
- Kendall, C., McDonnell, J.J., 1998. Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, pp. 839. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-10239-8>.
- Kirschbaum, M.U.F., 1995. The temperature dependence of soil organic matter decomposition, and the effect of global warming on soil organic C storage. *Soil Biol. Biochem.* 27, 753–760.
- Kurz, M.J., de Montety, V., Martin, J.B., Cohen, M.J., Foster, C.R., 2013. Control on diel metal cycles in a biologically productive carbonate-dominated river. *Chem. Geol.* 358, 61–74.
- Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baque, D., Loubet, M., Probst, J.L., Bariac, T., 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *J. Hydrol.* 242, 255–274.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Letcher, T.M., 2008. *Climate Change, Observed Impacts on Planet Earth*. 2nd Ed.
- Likens, G.E., Driscoll, C.T., Buso, D.C., 1996. Long-term effects of acid rain: response and recovery of a forest ecosystem. *Science* 272 (5259), 244–246. <https://doi.org/10.1126/science.272.5259.244>.
- Lloyd, J., Taylor, J.A., 1994. On the temperature dependence of soil respiration. *Funct. Ecol.* 8, 315–323.
- Lloyd, C.E.M., Freer, J.E., Johnes, P.J., Collins, A.L., 2016. Using hysteresis analysis of high-resolution water quality monitoring data, including uncertainty, to infer controls on nutrient and sediment transfer in catchments. *Sci. Total Environ.* 543, 388–404. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.028>.
- Loÿe-Pilot, M.D., 1985. Les variations des teneurs en carbone organique (dissous et particulaire) d'un petit torrent méditerranéen montagnard (Corse). *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 22, 2087–2093.
- Meesenburg, H., Ahrends, B., Fleck, S., Wagner, M., Fortmann, H., Scheler, B., Klinck, U., Dammann, I., Eichhorn, J., Mindrup, M., Meiwes, K.J., 2016. Long-term changes of ecosystem services at solling, Germany: recovery from acidification, but increasing nitrogen saturation? *Ecol. Indicator* 65, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.12.013>.
- Meteo-France. <https://publitheque.meteo.fr>.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sci. Géol. Bull.* 39 (1), 3–77. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1986.1719>.
- Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Am. J. Sci.* 287, 401–428. <https://doi.org/10.2475/ajs.287.5.40>.
- Meyboom, P., 1965. Three observations on streamflow depletion by phreatophytes. *J. Hydrol.* 2 (3), 248–261. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(65\)90040-5](https://doi.org/10.1016/0022-1694(65)90040-5).
- Meyer, A.M., Klein, C., Fünfrocken, E., Kautenburger, R., Beck, H.P., 2019. Real-time monitoring of water quality to identify pollution pathways in small and middle scale rivers. *Sci. Total Environ.* 651, 2323–2333. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.069>.
- Moatar, F., Obled, Ch., Poiriel, A., 1999. Analyse de séries temporelles de mesures de l'oxygène dissous et du pH sur la Loire au niveau du site nucléaire de Dampierre (Loiret). 1. Compréhension des variations temporelles des teneurs en oxygène dissous et du pH en relation avec des données hydrométéorologiques. *Hydroécol. Appl. Tome* 11 (1/2), 127–151.
- Moatar, F., Meybeck, M., Poiriel, A., 2009. Daily variability and its implication on long term river water quality surveys: the Middle Loire example. *La Houille Blanche* 4, 91–99.
- Montety, V., De Martin, J.B., Cohen, M.J., Foster, C., Kurz, M.J., 2011. Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river. *Chem. Geol.* 283 (1–2), 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.12.025>.

- Nadiri, A.A., Moghaddam, A.A., Tsai, F.T.-C., Fijani, E., 2013. Hydrogeochemical analysis for Tasuj plain aquifer. *Iran. J. Earth. Syst. Sci.* 122 (4), 1091–1105.
- Nadiri, A.A., Sadeghfam, S., Gharekhani, M., Khatibi, R., Akbari, E., 2018. Introducing the risk aggregation problem to aquifers exposed to impacts of anthropogenic and geogenic origins on a modular basis using 'risk cells'. *J. Environ. Manage.* 217, 654–667.
- National Research Council (NRC), 2001. *Basic Research Opportunities in Earth Science*. National Academy Press, Washington DC, USA.
- Nimick, D.A., Gammons, C.H., Parker, S.R., 2011. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: a review. *Chem. Geol.* 283, 3–17.
- Oouring, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.S., 2010. Temporal variability of nitrate transport through hydrological response during flood events within a large agricultural catchment in south-west France. *Sci. Total Environ.* 409, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.006>.
- Pascaud, A., Sauvage, S., Coddeville, P., Nicolas, M., Croisé, L., Mezdoor, A., Probst, A., 2016. Contrasted spatial and long term trends in precipitation chemistry and deposition fluxes in rural stations in France. *Atmos. Environ.* 146, 28–43.
- Paul, A., Moussa, I., Payre, V., Probst, A., Probst, J.L., 2015. Flood survey of nitrate behaviour using nitrogen isotope tracing in the critical zone of a French agricultural catchment. *Comptes Rendus - Geoscience* 347 (7–8), 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.06.002>.
- Pellerin, B.A., Downing, B.D., Kendall, C., Dahlgren, R.A., Kraus, T.E.C., Saraceno, J., Spencer, R.G.M., Bergamaschi, B.A., 2009. Assessing the sources and magnitude of diurnal nitrate variability in the San Joaquin River (California) with an *in situ* optical nitrate sensor and diurnal nitrate isotopes. *Freshw. Biol.* 54, 376–387.
- Perrin, A., Probst, A., Probst, J.L., 2008. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3105–3123. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.011>.
- Pettitt, A.N., 1979. A non-parametric approach to the change-point problem. *Appl. Stat.* 28, 126–135.
- Phillips, R.E., Thomas, G.W., Blevins, R.L., Frye, W.W., Phillips, S.H., 1980. No-tillage agriculture. *Science* 208 (4448), 1108–1113.
- Pierret M.C., Cotel S., Ackerer P., Beaulieu E., Benarioumlil S., Boucher M., Boutin R., Chabaux F., Delay F., Fournier C., Friedmann P., Fritz B., Gangloff S., Girard J.J., Legtchenko A., Viville D., Weill S. and Probst A., 2018. The Strengbach Catchment: A multidisciplinary environmental sentry for 30 years. *Vadose Zone Journal*, special issue on 'Hydrological Observatories', Soil science society of America - Geological society of America, 17, (1), 1–17. doi: 10.2136/vzj2018.04.0090.
- Pierret, M.C., Viville, D., Dambrine, E., Cotel, S., Probst, A., 2019. Twenty-five years record of chemicals in open field precipitation and throughfalls from a medium altitude forest catchment Strengbach-NE France): an obvious response to atmospheric pollution trend. *Atmos. Environ.* 202, 296–314.
- Piñol, J., Avila, A., Roda, F., 1992. The seasonal variation of streamwater chemistry in three forested Mediterranean catchments. *J. Hydrol.* 140, 119–141.
- Piper, A., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Hydrology* 914–928.
- Powelson, D.S., Stirling, C.M., Jat, M.L., Gerard, B.G., Palm, C.A., Sanchez, P.A., Cassman, K.G., 2014. Limited potential of no till agriculture for climate change mitigation. *Nat. Clim. Change* 4, 678–683. <https://doi.org/10.1038/nclimate2292>.
- Probst, J.-L., 1985. Nitrogen and phosphorus exportation in the Garonne basin (France). *Hydrology* 76, 281–305.
- Probst, J.-L., Bazerbachi, C., 1986. Solute and particulate transports by the upstream part of the Garonne river. *Sci. Geol. Bull.* 39 (1), 79–98.
- Probst, A., Dambrine, E., Viville, D., Fritz, B., 1990. Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges Massif, France). *J. Hydrol.* 116, 101–124.
- Probst, J.-L., 1992. Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale, Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années. *Sci. Géol. Bull. Strasbourg* 94.
- Probst, A., Fritz, B., Viville, D., 1995. Mid-term trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the strengbach catchment (Vosges mountains, France). *Water Air Soil Pollut.* 79, 39–59.
- Probst, A., Ambroise, B., 2019. Disturbance and resilience of a granitic critical zone submitted to acid atmospheric influence (the Ringelbach catchment, Vosges Mountains, France): lessons from a hydrogeochemical survey in the nineties. *J. Hydrol.* 569, 77–92. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.11.018>.
- Raymond, P.A., Cole, J.J., 2003. Increase in the export of alkalinity from North America's largest river. *Science* 301, 88–91.
- Reynolds, B., Emmett, B.A., Woods, C., 1992. Variations in streamwater nitrate concentrations and nitrogen budgets over 10 years in a headwater catchment in mid-Wales. *J. Hydrol.* 136, 155–175.
- Reynolds, B., Edwards, A., 1995. Factors influencing dissolved nitrogen concentrations and loadings in upland streams of the UK. *Agric. Water Manag.* 27 (3–4), 181–202. [https://doi.org/10.1016/0378-3774\(95\)01146-A](https://doi.org/10.1016/0378-3774(95)01146-A).
- Regina, K., Alakukku, L., 2010. Greenhouse gas fluxes in varying soils types under conventional and no-tillage practices. *Soil Tillage Res.* 109, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.still.2010.05.009>.
- Ribes, A., Thao, S., Vautard, R., Dubuisson, B., Somot, S., Colin, J., Planton, S., Soubeyroux, J.M., 2019. Observed increase in extreme daily rainfall in the French Mediterranean. *Clim. Dyn.* 52, 1095–1114. <https://doi.org/10.1007/s00382-018-4179-2>.
- Rogger, M., Agnoletti, M., Alaoui, A., Bathurst, J.C., Bodner, G., Borga, M., Chaplot, V., Gallart, F., Glatzel, G., Hall, J., Holden, J., Holko, L., Horn, R., Kiss, A., Kohnova, S., Leitinger, G., Lennartz, B., Parajka, J., Perdigao, R., Peth, S., Plavcova, L., Quinton, J.N., Robinson, M., Salinas, J.L., Santoro, A., Szolgay, J., Tron, S., Van der Akker, J.J.H., Viglione, A., Blöschl, G., 2017. Land use change impacts on floods at the catchment scale: Challenges and opportunities for future research. *Water Resour. Res.* 53, 5209–5219. <https://doi.org/10.1002/2017WR020723>.
- Römkens, M.J.M., Helming, K., Prasad, S.N., 2001. Soil erosion under different rainfall intensities, surface roughness, and soil water regimes. *Catena* 46, 103–123.
- Roussiez, V., Probst, A., Probst, J.L., 2013. Significance of floods in metal dynamics and export in a small agricultural catchment. *J. Hydrol.* 499, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.013>.
- Royer, T.V., David, M.B., 2005. Export of dissolved organic carbon from agricultural streams in Illinois, USA. *Aquatic Sci.* 67, 465–471. <https://doi.org/10.1007/s00027-005-0781-6>.
- Scholefield, D., Tyson, K.C., Garwood, E.A., Armstrong, A.C., Hawkins, J., Stone, A.C., 1993. Nitrate leaching from grazed grassland lysimeters: effects of fertilizer input, field drainage, age of sward and patterns of weather. *J. Soil Sci.* 44 (4), 601–613. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1993.tb02325>.
- Scholefield, D., Le Goff, T., Braven, J., Ebdon, L., Long, T., Butler, M., 2005. Concerted diurnal patterns in riverine nutrient concentrations and physical conditions. *Sci. Total Environ.* 344, 201–210.
- Schurr, J.M., Rucht, J., 1977. Delayed Correlations with Ideal Sunlight Dynamics of O₂ and CO₂ exchange, photosynthesis, and respiration in rivers from time-delayed correlations with ideal sunlight. *Limnol. Oceanogr.* 22 (2), 208–225. <https://doi.org/10.4319/lo.1977.22.2.0208>.
- Schwab, M., Klaus, J., Pfister, L., Weiler, M., 2016. Diel discharge cycles explained through viscosity fluctuations in riparian inflow. *Water Resour. Res.* 52, 8744–8755. <https://doi.org/10.1002/2016WR018626>.
- Sebilo, M., Billen, G., Grably, M., Mariotti, A., 2013. Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole seine river system. *Biogeochemistry* 63 (1), 35–51.
- Seta, A.K., Blevins, R.L., Frye, W.W., Barfield, B.J., 1992. Reducing soil erosion and agricultural chemical losses with conservation tillage. *J. Environ. Qual.* 22 (4), 661–665.
- Soulsby, C., 1992. Hydrological controls on acid runoff generation in an afforested headwater catchment at Llyn Brienne, Mid-Wales. *J. Hydrol.* 138 (3–4), 431–448. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(92\)90129-J](https://doi.org/10.1016/0022-1694(92)90129-J).
- Taghavi, L., Probst, J.L., Merlina, G., Marchand, A.L., Durbe, G., Probst, A., 2010. Flood event impact on pesticide transfer in a small agricultural catchment (Montoussé at Aurade, south west France). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90 (3–6), 390–405.
- Taghavi, L., Merlina, G., Probst, J.L., 2011. The role of storm flows in concentration of pesticides associated with particulate and dissolved fractions as a threat to aquatic ecosystems. *Knowledge Manage. Aquatic Ecosyst.* 400, 06. <https://doi.org/10.1051/kmae/2011002>.
- Tang, J.-L., Zhang, B., Gao, C., Zepp, H., 2008. Hydrological pathway and source area of nutrient losses identified by a multi-scale monitoring in an agricultural catchment. *Catena* 72 (3), 374–385. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2007.07.004>.
- Tardy, Y., 1971. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. *Chem. Geol.* 7 (4), 253–271. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(71\)90011-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(71)90011-8).
- Van Loon, A.F., Laaha, G., 2015. Hydrological drought severity explained by climate and catchment characteristics. *J. Hydrol.* 526, 3–14.
- Wang, X., Zhao, X., Zhang, Z., Yi, L., Zuo, L., Wen, Q., Liu, F., Xu, J., Hu, S., Liu, B., 2016. Catena Assessment of soil erosion change and its relationships with land use/cover change in China from the end of the 1980s to 2010. *Catena* 137, 256–268. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.10.004>.
- Weier, K.L., Doran, J.W., Power, J.F., Walters, D.T., 1993. Denitrification and the dinitrogen/nitrous oxide ratio as affected by soil water, available carbon, and nitrate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 66–72. <https://doi.org/10.2136/sssaj1993.03615995005700010013x>.
- Wels, C., Cornett, R.J., Lazerte, B.D., 1991. Hydrograph separation: a comparison of geochemical isotopic tracers. *J. Hydro.* 122 (1–4), 253–274.
- White, W.N., 1932. A method of estimating ground-water supplies based on discharge by plants and evaporation from soil. Results of investigating in Escalante Valley, Utah. *Water Supply Paper* 659 - A, 133. <https://doi.org/10.2307/302397>.
- Whitehead, P.G., Wilby, R.L., Battarbee, R.W., Kernan, M., Wade, A.J., 2009. A review of the potential impacts of climate change on surface water quality. *Hydrol. Sci. J.* 54, 101–123. <https://doi.org/10.1623/hysj.54.1.101>.
- Willems, H.P.L., Rotelli, M.D., Berry, D.F., Smith, E.P., Reneau Jr, R.B., Mostaghimi, S., 1997. Nitrate removal in riparian wetland soils effects of flow rate, temperature, nitrate concentration and soil depth. *Wat. Res.* 31 (4), 841–849.
- Worral, F., Burt, T., 2004. Time series analysis of long-term river dissolved organic carbon records. *Hydrol. Proc.* 18 (5), 893–911.
- Xiubin, He, Juren, J., 2000. The 1998 flood and soil erosion in Yangtze river. *Water Policy* 1, 653–658.

5. Traçage géochimique par les isotopes stables

5.1. Composition isotopique des pluies ($\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$) et origine des précipitations

Les isotopes stables de l'eau, qui sont présents dans les précipitations, permettent de déterminer la droite locale météorique des eaux (Local Meteoric Water Line, LMWL) d'Auradé ($y = 7,2x + 8,2$; $R^2 = 0,96$; $n=50$; $p < 0,05$) (Figure 32). Le coefficient directeur de la LMWL est identique à celui qui est donné par l'AIEA (Agence Internationale de l'Énergie Atomique) pour les précipitations de Toulouse ($y = 7,2x + 5,7$ Lambs et al., 2009) et proche de ceux relatifs à d'autres relevés aux Pays-Bas ($y = 7,36 + 6,11$) et en Autriche ($y = 7,21 - 0,34$) (Gat et al., 2001). La pente de la LMWL à Auradé est inférieure à celle de la droite globale météorique des eaux (Global Meteoric Water Line, GMWL, $y = 8x + 10$, Craig, 1961). Ceci indique que l'évaporation sur ce site est légèrement supérieure à la moyenne globale (Kendall and McDonnell, 1998). Toutefois, les pentes des LMWL comprises entre 7 et 8,5 sont considérées comme représentatives de sites ayant une évaporation normale, alors que des valeurs entre 6 et 7 reflètent une évaporation importante (Kendall and Coplen, 2001).

Comme le montre la figure 32, la majorité des précipitations d'été et d'automne (juin-août et septembre-novembre, respectivement) ont des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^2\text{H}$ significativement moins négatives que celles d'hiver (décembre-février) et de printemps (mars-mai). Ces dernières présentent une plus grande dispersion des valeurs et leurs moyennes ne sont pas significativement différentes (Figure 32, Tableau V). Ce résultat est cohérent avec Kendall and McDonnell (1998) qui rapportent que dans les zones tempérées, les précipitations d'hiver présentent des valeurs d'isotopes de l'eau plus négatives que celles d'été. Ces différences saisonnières s'expliquent par le fractionnement isotopique dû à la température lors de la formation des précipitations (Kendall and McDonnell, 1998).

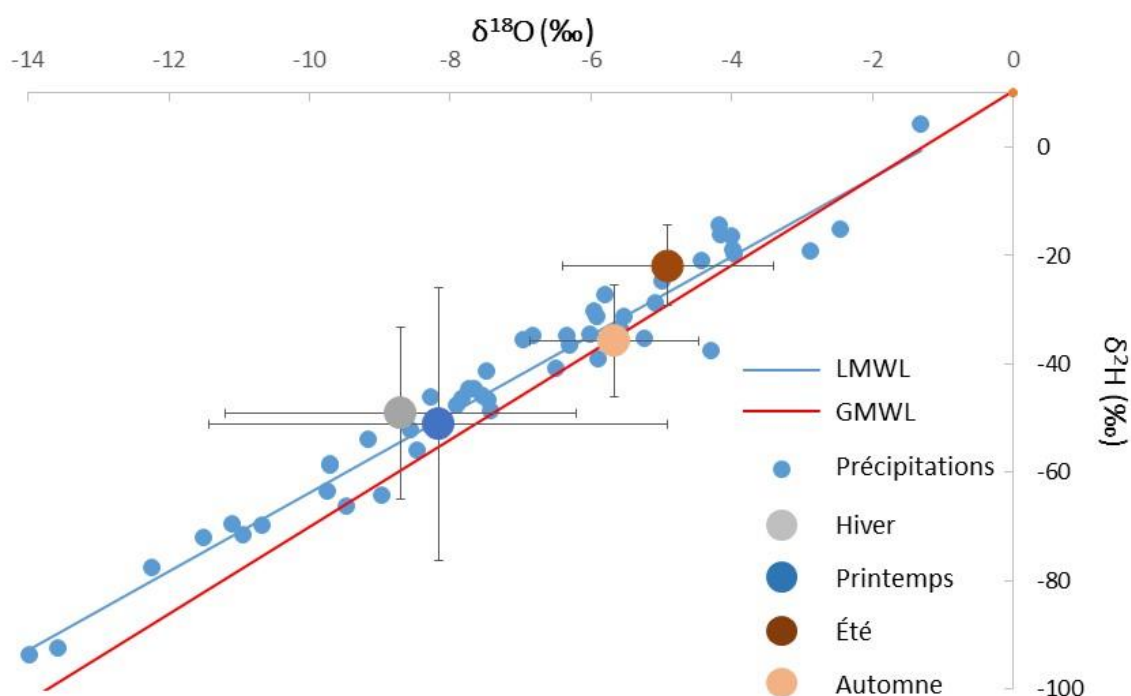


Figure 32 : Relation entre $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations ($n=49$) du bassin versant du Montoussé à Auradé. Les petits points bleus représentent les relevés effectués au cours de la période 2016-2018. Les valeurs moyennes saisonnières sont représentées (gros ronds en couleur) avec leurs écart-types. La droite locale LMWL obtenue pour ces précipitations est représentée par la ligne bleue ($y= 7,2x + 8,2$; $R^2= 0,96$; $n=50$; $p<0,05$). La droite globale GMWL ($y= 8x + 10$, Craig, 1961) est également représentée par la ligne rouge.

Tableau V : Moyennes saisonnières (écart-type) des isotopes stables de l'eau des précipitations du bassin versant du Montoussé. Pour le calcul de D-excess se référer à l'Eq (III-1). n : nombre de données utilisées. « * » signifie que la moyenne est significativement différente des trois autres à 95% de confiance.

Saisons	Printemps	Été	Automne	Hiver
$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-8,2 (3,3)*	-4,9 (1,5)*	-5,7 (1,2)*	-8,7 (2,5)*
$\delta^2\text{H}$ (‰)	-51,1 (25,2)*	-21,8 (7,5)*	-35,8 (10,4)*	-49,1 (15,9)*
D-excess (‰)	14,2 (3,8)	12,5 (6,1)	11,2 (5,8)	15,8 (4,0)
n	16	8	9	16

Le D-excess correspond à l'excès de deutérium par rapport à l'équation de la GMWL ($y = 8x + 10$, Craig, 1961) et est défini par l'équation suivante :

$$\text{D-excess} = \delta^2\text{H} - 8 * \delta^{18}\text{O} \quad \text{Eq (III-1)}$$

La valeur moyenne de D-excess des précipitations à Auradé est de 13,9 ‰. Cette valeur moyenne indique une certaine influence de la Méditerranée sur l'origine des précipitations et correspond à celle (13,7 ‰) obtenue par Celle-Jeanton et al. (2001) sur les stations allant du détroit de Gibraltar à Gênes.

Les différences saisonnières qui sont observées sur les valeurs des isotopes stables de l'eau et le D-excess peuvent également refléter des origines de précipitations différentes. Le D-excess présente aussi des valeurs plus faibles au printemps et en hiver qu'en été et en automne. Cependant, ces valeurs ne sont pas significativement différentes (Tableau V). Les valeurs moins élevées de D-excess en automne pourraient aussi être expliquées par une origine océanique puisque 78 % des précipitations d'automne viennent de l'Ouest.

Comme le montre la figure 33, les valeurs les plus faibles de D-excess (en bleu et vert) sont associées majoritairement aux précipitations venant de l'Ouest, portées par les vents originaires de l'océan atlantique, alors que les valeurs les plus élevées sont associées à celles portées par le vent d'autan venant du Sud-Est. Ces différences de valeurs sont souvent à mettre en relation avec la rencontre des masses d'air froid provenant de l'Atlantique avec une valeur D-excess de 10 ‰ et celles plus chaudes issues de l'Ouest de la Méditerranée avec une valeur de D-excess de 22 ‰ (Gat and Carni, 1970; Celle-Jeanton et al., 2001).

Par ailleurs, l'intensité et la quantité des précipitations peuvent aussi expliquer les différences de valeurs isotopiques qui sont observées (Ayalon et al., 1998 ; Kendall and McDonnell, 1998). Toutefois aucune relation entre les quantités de précipitations et les valeurs isotopiques n'a pu être mise en évidence sur le site d'Auradé. Aucune relation n'a pu être établie avec l'intensité des précipitations, cela est dû à un manque de mesure horaire des isotopes stables des précipitations.

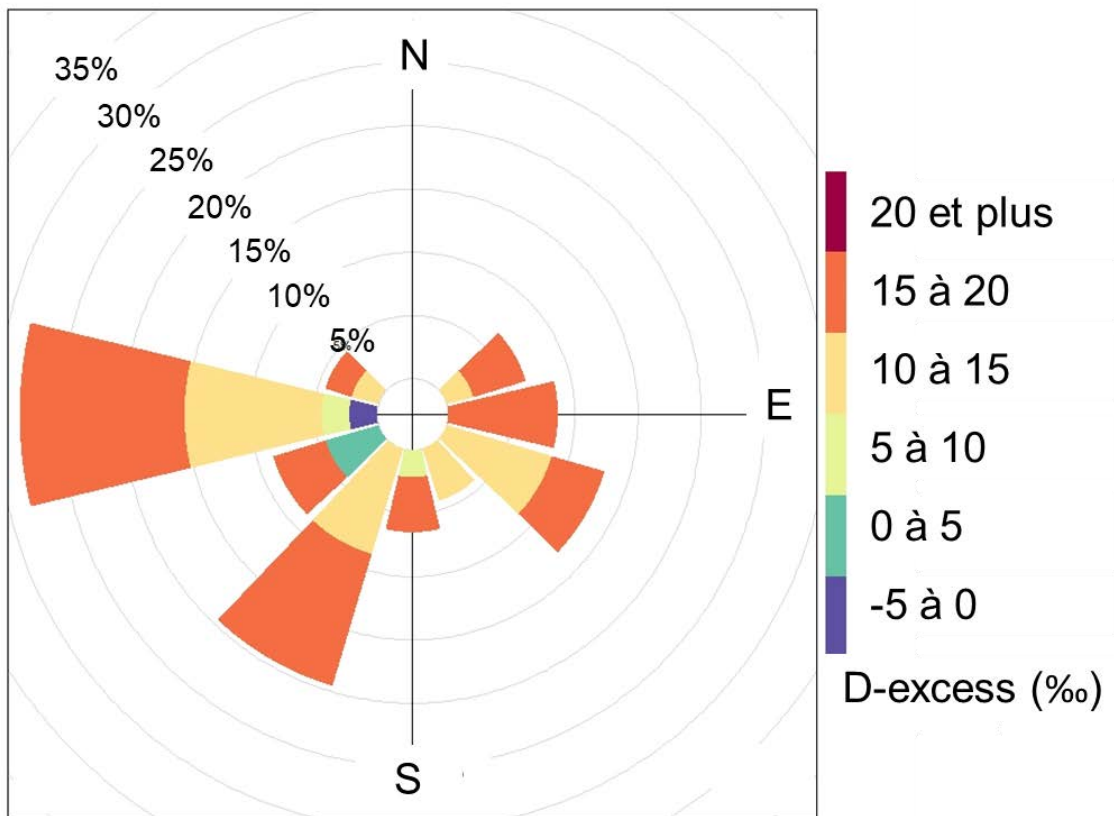


Figure 33 : Rose des vents du D-excess des isotopes stables de l'eau des précipitations du bassin versant du Montoussé. La couleur représente la valeur de D-excess en ‰ et la taille des « chaussettes » le pourcentage des valeurs provenant de cette direction.

5.2. Composition isotopique ($\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$) des eaux de surface du Montoussé et contribution de l'évapotranspiration.

Les isotopes stables (^{18}O et ^2H) de l'eau prélevés dans le ruisseau à l'exutoire du Montoussé sont mis en relation sur la figure 34. Le nuage de points est proche des droites LMWL et GMWL établies respectivement pour les précipitations locales et mondiales, mais la droite de régression de l'ensemble des points qui sont observés pour les eaux du ruisseau présente une pente plus faible ($y = 6,07x - 0,09$; $R^2 = 0,66$; $n = 367$; $p < 0,05$). La valeur de la pente inférieure à 7 traduit un processus d'évaporation important (Kendall and McDonnell, 1998 ; Lambs et al., 2005). Le nuage de points des prélèvements, hors événements de crues (baseline), a une étendue moins grande et une pente plus faible ($y = 3,02x - 17,32$; $R^2 = 0,22$; $n = 135$; $p < 0,05$) que tous les points réunis (Figure 35). Cette faible valeur de pente indique une forte évapotranspiration et que l'eau contenue dans les sols du bassin versant est soumise à une

éapotranspiration importante. Ce phénomène est visible sur les variations nycthémérales du débit du ruisseau qui sont exacerbées lors des périodes de fortes température et lorsque la végétation du bassin versant est développée (Ponnou-Delaffon et al., 2020). Ces variations sont considérées comme des captages biologiques par les phréatophytes (Meyboom, 1965 ; Callède, 1977). La caractérisation hydroclimatique du bassin versant du Montoussé (partie III.2.) a permis de confirmer une évapotranspiration importante (73,6 % des précipitations moyennes annuelles, partie III.2. Tableau II) et le caractère semi-aride de ce site d'étude (partie II.1.2.). La valeur de la pente de la baseline se rapproche des valeurs des eaux de rivières de zones arides qui sont soumises à une forte évapotranspiration comme le Queensland en Australie ($y = 4,3x - 5,5$, Martinez et al., 2015).

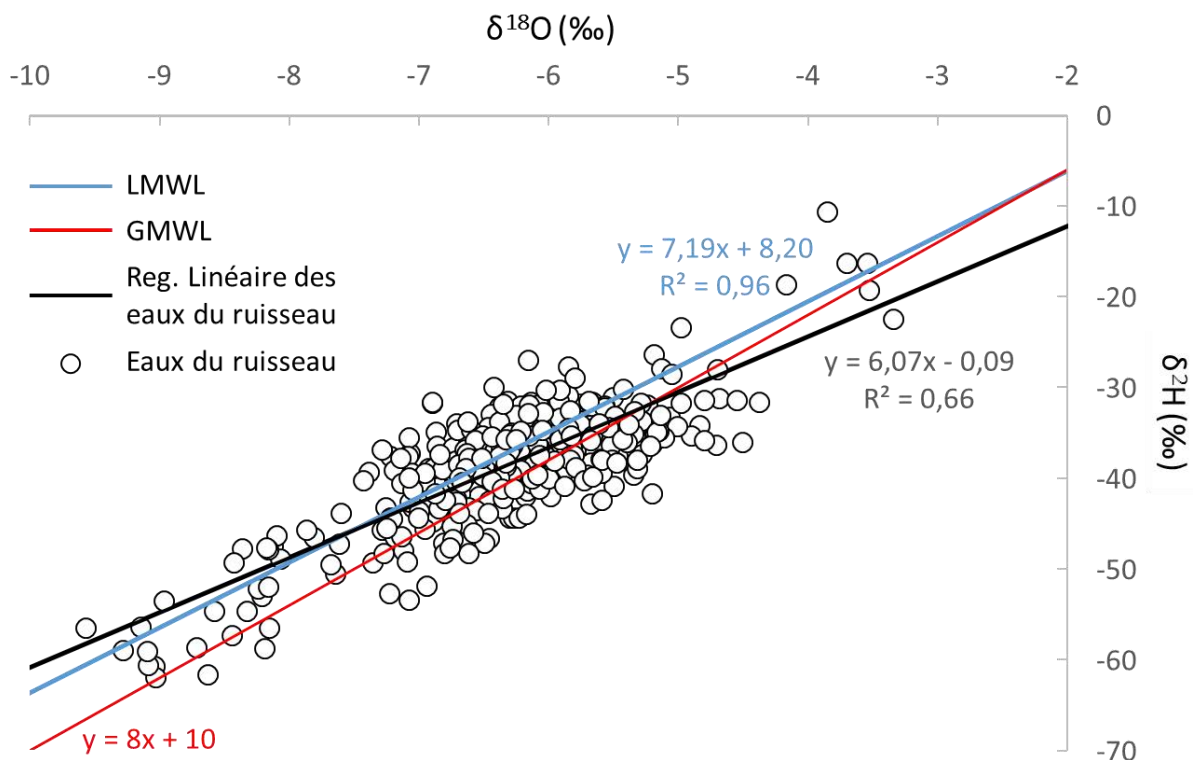


Figure 34 : Relation entre $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des eaux du ruisseau du Montoussé à Auradé ($y = 6,07x - 0,09$; $R^2 = 0,66$; $n = 367$; $p < 0,05$; cette étude). LMWL représente la régression linéaire des précipitations à Auradé ($y = 7,2x + 8,2$; $R^2 = 0,96$; $n = 50$; $p < 0,05$), GMWL la régression linéaire des précipitations mondiales ($y = 8x + 10$; Craig, 1961).

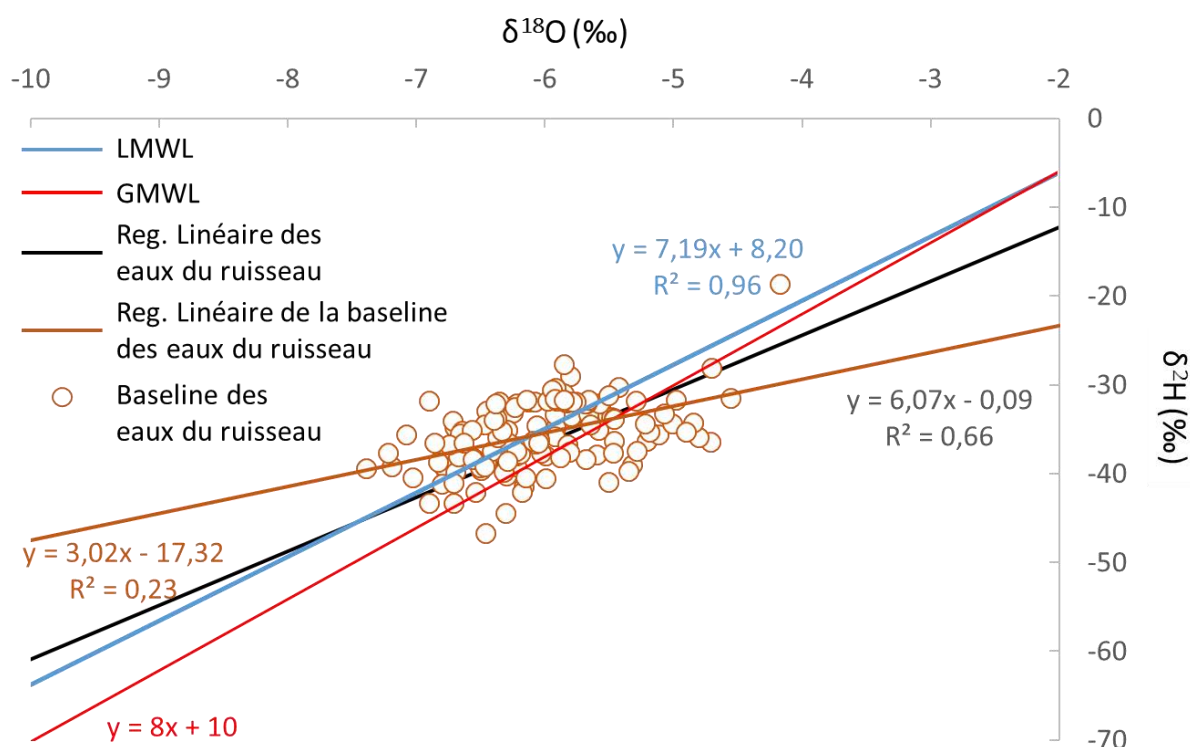


Figure 35 : Relation entre $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des eaux du ruisseau du Montoussé à Auradé hors évènements de crues (Baseline des eaux du ruisseau, droite marron : $y = 3,02x - 17,32$; $R^2 = 0,22$; $n = 135$; $p < 0,05$). La droite bleue, LMWL représente la régression linéaire des précipitations à Auradé ($y = 7,2x + 8,2$; $R^2 = 0,96$; $n = 50$; $p < 0,05$) ; la droite rouge, GMWL, celle des précipitations mondiales ($y = 8x + 10$; Craig, 1961) et la droite noire, celle des eaux du ruisseau du Montoussé à Auradé ($y = 6,07x - 0,09$; $R^2 = 0,66$; $n = 367$; $p < 0,05$).

D'après Telmer and Veizer (2000), on peut déterminer la composition isotopique moyenne des précipitations (-7,2 et -43,0 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ respectivement pour Auradé) à partir de l'intersection entre la régression linéaire des points du ruisseau et celle des points de précipitations. Le nuage de points des eaux de ruisseau présente une gamme de valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ peu étendue (de -9,6 à -3,3 ‰ et de -61,9 à -10,6 ‰, respectivement) par rapport à d'autres cours d'eau (Ladouche et al., 2001 ; Parker et al., 2010 ; Freyberg et al., 2017). Néanmoins, cette variabilité des valeurs isotopiques est due à un nombre important d'échantillons prélevés lors d'évènements de crues (63 % des points représentés). Lors des crues, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ de l'eau de ruisseau reflètent la contribution relative des différentes sources (précipitations, eau des sols, eau de nappe) (Hooper and Shoemaker, 1986 ; Buttle, 1994 ; Kendall and McDonnell, 1998 ; Ladouche et al., 2001 ; Michener and

Lajtha, 2007). De plus, les valeurs des précipitations sont très variables d'un évènement à l'autre et peuvent varier fortement au cours du même évènement (Celle-Jeanton et al., 2001 ; Ladouche et al., 2001).

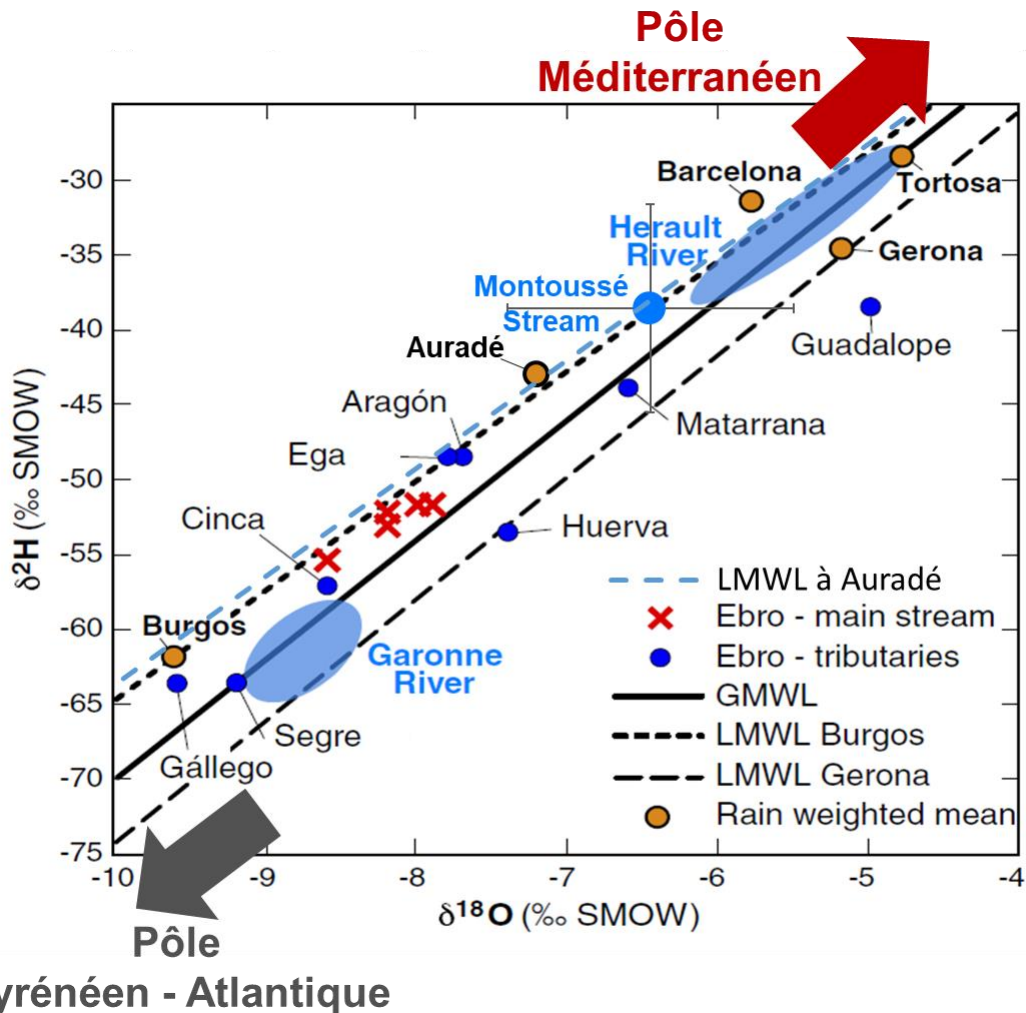


Figure 36 : Relation entre $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de pluies (ronds oranges) et de rivières (ronds bleus et croix rouges) sur le bassin de l'Ebre et ses affluents en Espagne, ainsi que des eaux de la Garonne et de l'Hérault en France (ovales bleus) d'après Schulte et al (2013) modifié. Positionnement dans ce diagramme des précipitations et des eaux du ruisseau du Montoussé à Auradé (Montoussé stream).

La valeur moyenne des isotopes stables des eaux du ruisseau du Montoussé a été reportée dans un diagramme ^2H vs ^{18}O (Figure 36) issu de Schulte et al (2013). Sur cette figure sont

positionnées des rivières du bassin de l'Ebre au nord-est de l'Espagne, la Garonne au sud-ouest de la France et l'Hérault au sud-est se jetant dans le Méditerranée. Sont également mentionnées les eaux de pluies de sites proches de la Méditerranée et Burgos, plus à l'Ouest de l'Espagne etc... Nous y avons reporté les signatures isotopiques des précipitations du bassin du Montoussé. On peut ainsi identifier un pôle méditerranéen et un pôle pyrénéen-atlantique. On remarque que les compositions isotopiques moyennes des eaux de ruisseau du Montoussé ainsi que celles des précipitations à Auradé, sont plus proches du pôle Méditerranée que du pôle Pyrénées-Atlantique. (Figure 36).

Cette différence est due premièrement, à la distance avec ces deux sources de précipitations, puisque le $\delta^2\text{H}$ dans les précipitations diminue avec la distance à l'océan (Ingraham et Taylor, 1991), ce qui explique que les précipitations à Auradé se situent entre ces deux pôles (distance Auradé-Océan Atlantique = 195km, Auradé-Méditerranée = 177km). Deuxièmement, l'augmentation de l'altitude provoque un appauvrissement des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^2\text{H}$ dans les précipitations et dans les eaux des ruisseaux (Kendall et McDonnell, 1998 ; Schulte et al., 2013). Troisièmement, les valeurs des isotopes stables de l'eau changent en fonction de l'état d'origine de l'eau (solide en glace/neige ou liquide) contenue dans la rivière (Kendall and Coplen, 2001 ; Michener and Lajtha, 2007). Ces trois raisons ont pour origine la relation entre la température (température de condensation des précipitations, température de l'eau) et les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^2\text{H}$ des eaux qui augmentent lorsque la température augmente (Kendall and McDonnell, 1998).

5.3. Composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous dans les eaux du Montoussé et contrainte isotopique sur la dissolution des carbonates.

Le carbone a 2 isotopes stables : ^{12}C et ^{13}C avec des abondances dans la nature de 98,9% et 1,1% respectivement. Les rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ permettent de caractériser l'origine des atomes de carbone ainsi que de tracer les processus qu'ils ont subi. Ce rapport s'exprime au travers de la signature isotopique $\delta^{13}\text{C}$ en pour mille (‰). Cette valeur correspond au rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de l'échantillon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{ech}}$) comparé à la référence internationale VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{VPDB}}$).

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left[\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{ech}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{VPDB}}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad \text{Eq. (III-2)}$$

Le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) peut être utilisé pour contraindre en milieu carbonaté son origine. Il permet notamment de distinguer la part qui revient à la dissolution des carbonates de celle qui revient au CO_2 atmosphérique et biosphérique (Perrin et al., 2008 ; Brunet et al., 2011) selon l'Eq (I-2) (Partie I.3.1.1.).

Toutefois dans un contexte agricole, les fertilisants azotés vont être consommés par l'activité biologique et nitrifiés (Partie I.3.2.1.). Cette réaction de nitrification va produire des protons (H^+) selon l'Eq (I-3) (Partie I.3.2.3.), qui vont participer à la dissolution des carbonates selon l'Eq (I-4) (Partie I.3.2.3.) Cette acidité d'origine anthropique va donc contribuer à la dissolution des carbonates (Eq. I-3) à la place ou en plus de celle liée à la présence naturelle d'acide carbonique (Eq. I-2) (Semhi et al., 2000 ; Perrin et al., 2008 ; Gandois al., 2011 ; Li et Ji, 2016 ; Song et al., 2017).

Selon les travaux de Brunet et al. (2011) sur ce bassin versant, le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates du substratum molassique a une valeur de $-7,9\text{‰}$, celui du $\text{CO}_{2\text{atm}}$ de -8‰ et celui du $\text{CO}_{2\text{org}}$ est compris entre -24 et -26‰ dû à la présence de végétation de type C3 (blé et tournesol). Le $\text{CO}_{2\text{org}}$ peut subir du fractionnement isotopique par diffusion et s'enrichir en ^{13}C de $+4,4\text{‰}$ (Cerling et al., 1991). Selon ces trois pôles de mélange et le ratio 1:1 de l'Eq (I-2), la composition en $\delta^{13}\text{C}$ du HCO_3^- des eaux de ruisseau devrait se situer entre -14 et -15‰ . Toutefois, en lien avec les apports de fertilisants et les réactions Eq (I-3) et Eq (I-4), la contribution d'un $\delta^{13}\text{C}$ moins négatif provenant de la dissolution des carbonates par l'acide nitrique, devrait contribuer à une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ de HCO_3^- dans la rivière.

La valeur moyenne de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des eaux à l'exutoire du Montoussé sur la période 2010-2018 est de $-12,92 \pm 2,23\text{‰}$ avec un minimum de $-17,89\text{‰}$ et un maximum de $-1,17\text{‰}$ ($n=616$). Cette gamme de valeur est régulièrement trouvée dans les eaux de rivières de bassin versant carbonatés (entre $-9,9$ et $-11,9\text{‰}$ pour différentes rivières contributrices du Kalamazoo (Michigan, Etats-Unis) dans Atekwana et Krishnamurthy, 1998 ; -11‰ pour Aucour et al., 1999 ; $-3,8$ à -10 pour les fleuves de Patagonie (Brunet et al., 2005) ; $-9,2\text{‰}$ pour Li et Ji., 2016). Ces valeurs sont significativement plus élevées que celles obtenues par Brunet et al (2011) ($-13,7 \pm 0,6\text{‰}$) sur le Montoussé pour l'année 2010. Cependant, la valeur moyenne de Brunet et al (2011) porte sur une période plus courte (mars-décembre 2010) avec moins d'échantillons ($n=46$) et ne prend pas en compte les évènements de crues. En excluant les crues sur notre jeu de données ($n=270$), la moyenne de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est de $-13,21 \pm 1,11\text{‰}$; cette

valeur reste significativement plus élevée que celle de Brunet et al (2011). La moyenne des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des crues ($-12,69 \pm 2,79 \text{ ‰}$) est significativement différente de toutes les autres moyennes qui ont été présentées précédemment de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des crues. Cette dernière valeur est fortement influencée par l'année hydrologique 2018 qui est très humide puisque sans cette année, la moyenne serait de $-13,28 \pm 1,41 \text{ ‰}$, valeur significativement identique à celle de la période 2010-2018 sans crues. En périodes de crue, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pourraient augmenter ou diminuer en fonction du carbone inorganique particulaire contenu dans les sédiments qui sont transportés (Aucour et al., 1999). Une différence saisonnière dans les moyennes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a pu être observée par Li et Ji (2016) et a été attribuée à une augmentation de l'activité biologique des sols pendant l'été. La variabilité saisonnière des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ du ruisseau du bassin versant du Montoussé sera examinée dans la partie suivante (III.5.4.).

La valeur moyenne de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des eaux du ruisseau ($-12,92 \text{ ‰}$) est supérieure à la valeur théorique (entre -14 et -15 ‰) d'une dissolution naturelle des carbonates par l'acide carbonique. De plus, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ supérieures à -8 ‰ de certains échantillons ($n=38$) montrent l'absence du pôle négatif du $\text{CO}_{2\text{org}}$ et donc l'influence des protons générés par la nitrification des fertilisants azotés. Des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ supérieures ($-9,2 \text{ ‰}$) à la valeurs théorique ($-11,8 \text{ ‰}$) de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ont pu être observées par Li et Ji (2016) pour la rivière Wujiang (Chine) et interprétées par l'influence de l'acide nitrique sur la dissolution des carbonates.

L'impact lié à l'apport de fertilisants azotés sur la dissolution des carbonates peut être évalué en comparant l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ avec le rapport molaire entre la teneur en NO_3^- (issue des fertilisants) et les teneurs en calcium + magnésium (issues de la dissolution des carbonates). (Figure 37). Un rapport molaire $\text{NO}_3^- / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ élevé et un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ faible sont indicateurs de processus de dissolution anthropique dominant selon les Eq. (I-3) et Eq. (I-4) et à l'inverse, de processus de dissolution naturelle selon l'Eq. (I-2).

Sur la Figure 37, on a regroupé en 37A uniquement les évènements de crues et en 37B, les périodes hors crues. Le nuage de points (Figure 37A) présente une grande dispersion. Une majorité de points s'étale entre -16 et -9 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et entre 0 et $0,4$ pour le rapport $\text{NO}_3^- / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$. On note de nombreux points hors gamme principale pour $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ($> -8 \text{ ‰}$, Figure 37A). Ces points correspondent à des évènements de crues majeures, principalement en 2018. Si l'on prend en compte ces points, la tendance globale est à la diminution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$

lorsque le rapport molaire $\text{NO}_3^- / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ augmente ($y = -3,43 x - 12,08$; $R^2 = 0,01$; $n = 329$; $p = 0,09$). Mais si l'on ne considère pas ces points de crues majeures (Figure 37B), la relation devient positive ($y = 1,60 x - 13,42$; $R^2 = 0,01$; $n = 263$; $p = 0,14$). Les points présentant les valeurs les plus élevées du rapport $\text{NO}_3^- / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ correspondent à des périodes post fertilisation. On peut alors dire que ce nuage de points est contrôlé d'une part, par un pôle naturel (rapport molaire $\text{NO}_3^- / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ moins élevés) et d'autre part, par un pôle anthropique avec des valeurs plus élevées révélant l'influence des fertilisants azotés sur la dissolution des carbonates comme l'ont montré Brunet et al. (2011) sur un jeu de données plus réduit, mais également sans considération des évènements de crues.

Les valeurs très enrichies en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ qui sont enregistrées lors des évènements de crues ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ entre -1 et -10 ‰, $n = 48$ dont 45 valeurs l'année 2018) sans relation avec le rapport molaire $\text{NO}_3^- / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ (Figure 37A) posent question. Ces valeurs peuvent être en partie expliquées par une contribution majoritaire d'eau des précipitations, qui a en moyenne un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de -12,7 ‰ et varie entre -25,1 et -4,4 ‰ (pour la période 2016-2018 et pour le bassin versant du Montoussé). Cependant, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des précipitations ne sont pas assez enrichies et les apports par les précipitations ne représentent qu'une infime part du CID exporté dans les eaux de surface (Stumm and Morgan, 1980). Plusieurs hypothèses sont envisageables quant à l'origine de ces plus fortes valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$:

(i) La consommation du CID sous forme de CO_2 dissous par des organismes aquatiques enrichirait le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ restant dans le cours d'eau, puisque les organismes vivants consomment préférentiellement du ^{12}C , plus léger et plus facile à incorporer que le ^{13}C (Rau, 1979) ;

(ii) Brunet et al (2011) ont montré que la molasse était hétérogène avec des valeurs moyennes de $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates de -7,9 ‰. En 2018, de nombreuses crues ont été très érosives avec des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ supérieures à -8 ‰ (totalité des points supérieurs à -8 ‰ sur la figure 37A). Ces valeurs sont dues aux eaux de ruissellement, directement en contact avec de la molasse affleurante, et qui génèrent des processus de précipitation/dissolution de la calcite très rapide. Cela entraîne ainsi des valeurs plus élevées de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux du ruisseau.

(iii) les concentrations en MES de ces échantillons étant très élevées durant ces périodes, il peut y avoir des interactions entre les particules riches en carbonates et la solution durant le transfert entre le terrain et le laboratoire.

(iv) enfin, il peut aussi y avoir durant ces épisodes, un dégazage de CO_2 vers l'atmosphère, lors du prélèvement, du transport ou de la filtration, favorisant une augmentation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$.

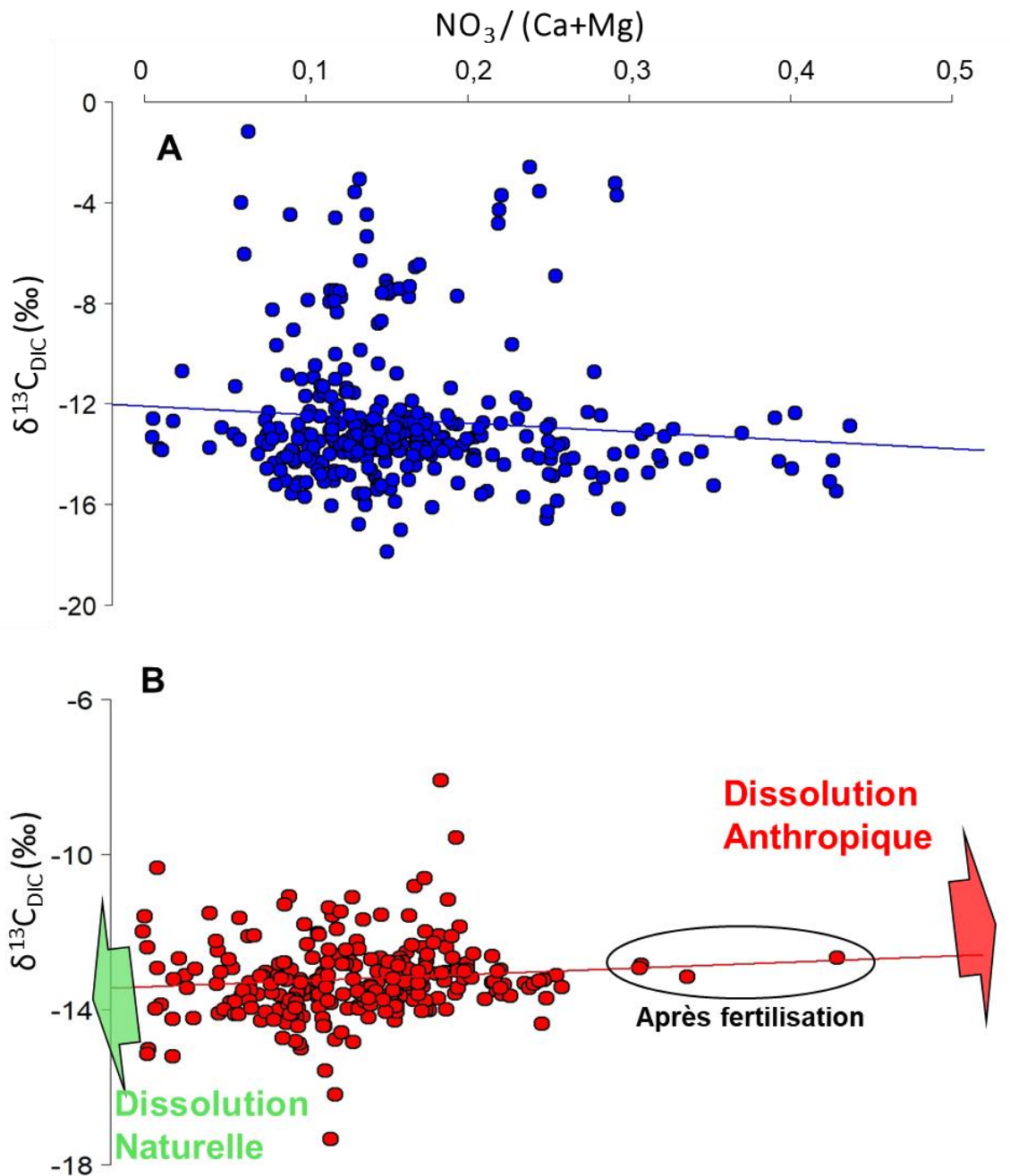


Figure 37 : Relation entre le rapport molaire $\text{NO}_3^- / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des eaux du ruisseau du bassin du Montoussé à Auradé, en période de crue (A) et hors période de crue (B).

5.4. Evolution temporelle des compositions isotopiques de l'eau et du carbone des eaux de surface du bassin versant du Montoussé

5.4.1. Eaux de pluies

Les évolutions temporelles des compositions isotopiques de l'eau dans les précipitations (Figure 38A) montrent une forte dispersion des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$. On détecte une variation saisonnière claire avec une augmentation des valeurs à la fin du printemps et une diminution à partir de l'automne, comme le montre les moyennes mobiles. Cette variation saisonnière des isotopes stables des précipitations est synchrone avec la variation des températures de l'air de la station météorologique du bassin versant du Montoussé (Figure 38A) et est conforme aux résultats d'autres études qui ont été réalisées sur d'autres sites et sur de plus longues périodes (Jacob and Sonntag, 1991 ; Araguas-Araguas et al., 2000 ; Liu et al., 2014). Les augmentations saisonnières des valeurs des isotopes stables de l'eau des précipitations sont à mettre en relation avec une température plus élevée de formation des précipitations (Kendall and McDonnell, 1998 ; Kendall and Coplen, 2001 ; Michener and Lajtha, 2007). C'est ce type de relation qui permet de reconstituer les paléoclimats à l'aide du $\delta^{18}\text{O}$ contenu dans la glace (Araguas-Araguas et al., 2000). Contrairement à $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$, le D-excess des précipitations et les quantités de précipitations mesurées par la station météorologique du bassin versant du Montoussé, ne présentent pas de cycle saisonnier (Figure 38B) alors que dans l'hémisphère Nord, selon Araguas-Araguas et al. (2000), la valeur de D-excess devrait diminuer en été. Le suivi isotopique des pluies ne portant que sur 2 ans, il ne permet pas d'évaluer des tendances interannuelles.

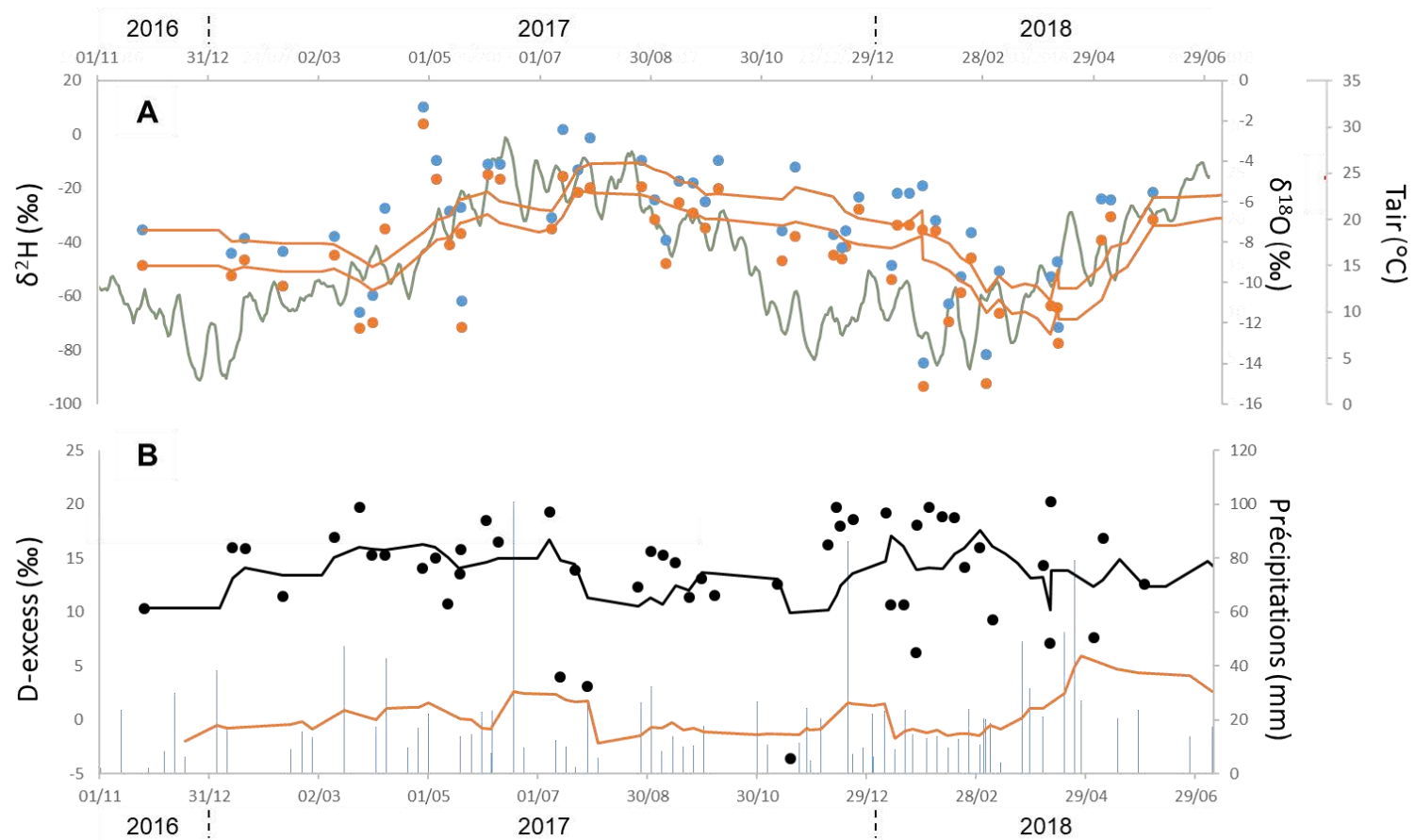


Figure 38: Evolutions temporelles (A) du $\delta^{18}\text{O}$ (points bleus), du $\delta^2\text{H}$ (points oranges) des précipitations, de leurs moyennes mobiles (lignes continues bleue et orange pour $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$, respectivement), et de la moyenne mobile de la température de l'air mesurée par la station météorologique du bassin versant du Montoussé (ligne continue verte) et (B du D-excess des eaux de précipitations (points noirs) du bassin versant du Montoussé, des quantités de précipitations mesurées par la station météorologique du bassin versant du Montoussé (barres bleues) et de leurs moyennes mobiles (lignes continues noire et bleue pour D-excess et les précipitations, respectivement).

5.4.2. Eaux de ruisseau

Les variations temporelles de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ des eaux du ruisseau à l'exutoire du Montoussé et des précipitations pour la période 2017-2018 sont présentées sur la figure 39. Des cycles saisonniers sont observables à l'aide des moyennes mobiles des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ des eaux du ruisseau, avec une augmentation en été puis une diminution en hiver. De plus, ces cycles sont identiques à ceux visibles sur les moyennes mobiles des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ des précipitations et indiquent une dépendance de ces valeurs aux précipitations dépendantes des températures et correspond au cycle saisonnier normal de la vapeur d'eau (Jacob and Sonntag, 1991 ; Michener and Lajtha, 2007). Les cycles saisonniers dans les eaux de ruisseaux sont généralement attribués aux différentes sources de l'eau, comme les précipitations, ce qui confirme les observations de la figure 39 entre les cycles des précipitations et ceux des eaux du ruisseau. Ces cycles saisonniers sont aussi fortement dépendants des variations de débits entre les périodes de hautes eaux et de basses eaux (Kendall and McDonnell, 1998).

Les variations temporelles des $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ des eaux de ruisseau à l'exutoire du Montoussé pour la période 2010-2018 sont présentées sur la figure 39. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des eaux du Montoussé sont comprises entre -10 et -3 ‰ tandis que celles de $\delta^2\text{H}$ sont comprises entre -62 et -10 ‰. Pour cette période, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ du ruisseau ont une tendance à l'augmentation non significative ($y = 5,91 \cdot 10^{-10}x - 7,3$; $R^2 = 0,00$; $n = 534$; $p = 0,26$) alors que la tendance des valeurs de $\delta^2\text{H}$ à la diminution est significative ($y = -7,16 \cdot 10^{-8}x + 68,8$, $R^2 = 0,11$; $n = 367$; $p < 0,01$). Cependant, dans le cas des baselines (échantillons hors évènements de crues), l'augmentation des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ est significative ($y = 1,07 \cdot 10^{-9}x - 7,6$, $R^2 = 0,02$; $n = 231$; $p < 0,05$), tandis que l'on observe plus de tendance significative pour celles de $\delta^2\text{H}$. Schotterer et al. (1993) font état d'une augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de rivière qui résulte d'une augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations. Cependant, dans notre cas, la période de temps pour lesquelles les données de $\delta^{18}\text{O}$ dans les précipitations sont disponibles, est trop courte et ne permet pas de confirmer cette hypothèse. Les résultats significatifs obtenus sur les tendances des isotopes stables de l'eau sont à relativiser par rapport à la période de temps qui est trop courte pour prendre en compte les cycles interannuels. En effet, la période 2010-2018 commence par une série d'années sèches (2010-2012) et se termine par une année très humide (2018). De plus, la fréquence d'échantillonnage est plus importante en fin de période ce qui peut introduire un biais dans ces tendances.

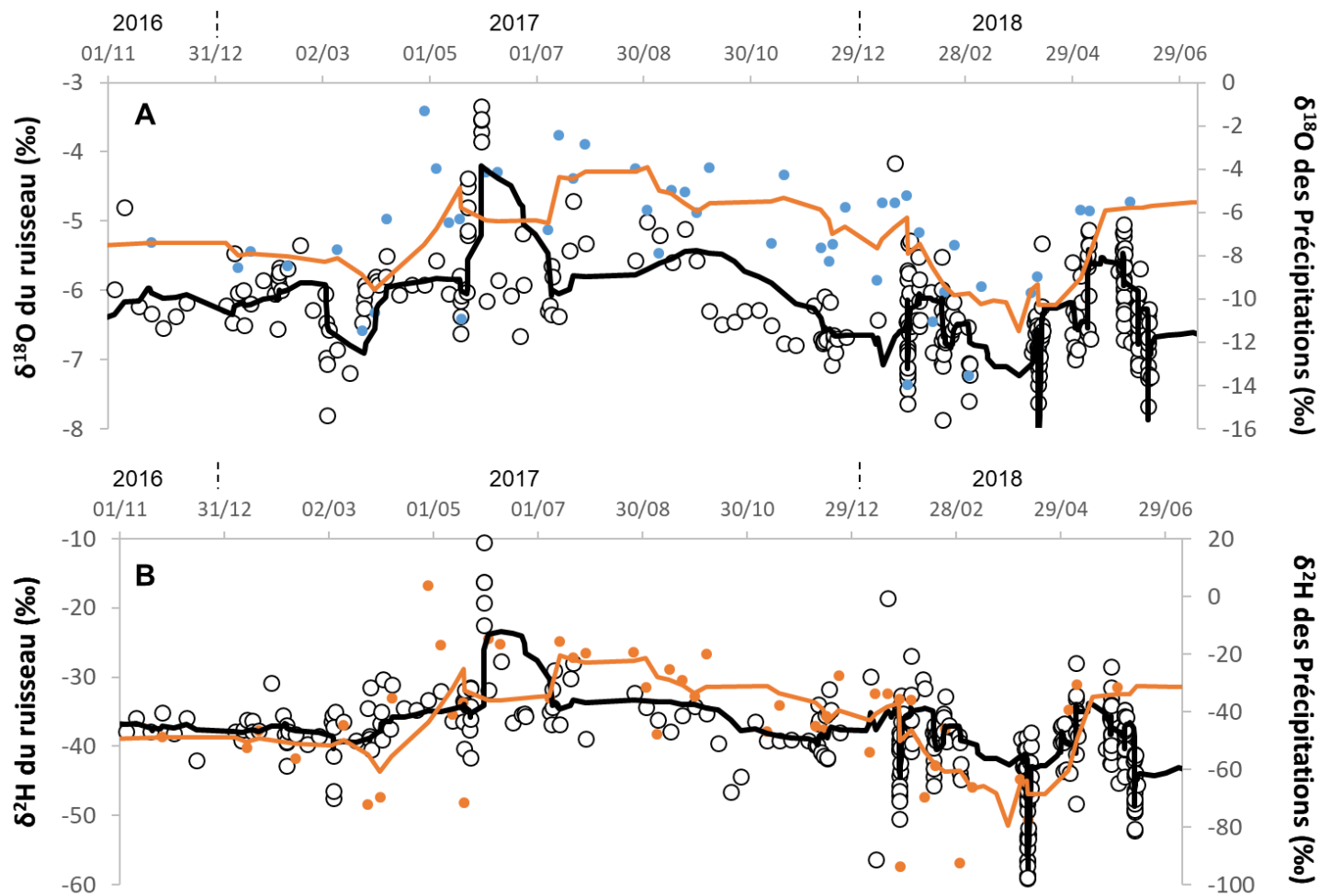


Figure 39 : Evolutions temporelles des compositions isotopiques des eaux de pluies et du ruisseau du Montoussé au cours de la période novembre 2016-juillet 2018. (A)- $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations (points bleus) et du ruisseau (points blancs), et de leurs moyennes mobiles (lignes continues bleue et noire pour les précipitations et le ruisseau, respectivement) et (B) - $\delta^2\text{H}$ des précipitations (points oranges) et du ruisseau (points blancs), et de leurs moyennes mobiles (lignes continues orange et noire pour les précipitations et le ruisseau, respectivement).

Les différences de résultats dans les tendances des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ peuvent aussi être dues aux événements de crues de 2018 qui augmentent la part des eaux appauvries en $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$. Les variations de débits du Montoussé associées aux événements de crues provoquent des variations de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ positives ou négatives autour de la moyenne -6,4 et -38,6 ‰ respectivement (Figures 40 et 41), en augmentant la dispersion des points. Certaines valeurs de $\delta^2\text{H}$ forment un plateau allant du 03/04/2016 au 08/07/2016 avec pour moyenne $-31,79 \pm 0,15$ ‰ et ne correspondent ni à une période particulière, ni à une erreur d'analyse, et il n'existe pas d'explication, pour le moment, à la stabilité de ces valeurs (Figures 40 et 41).

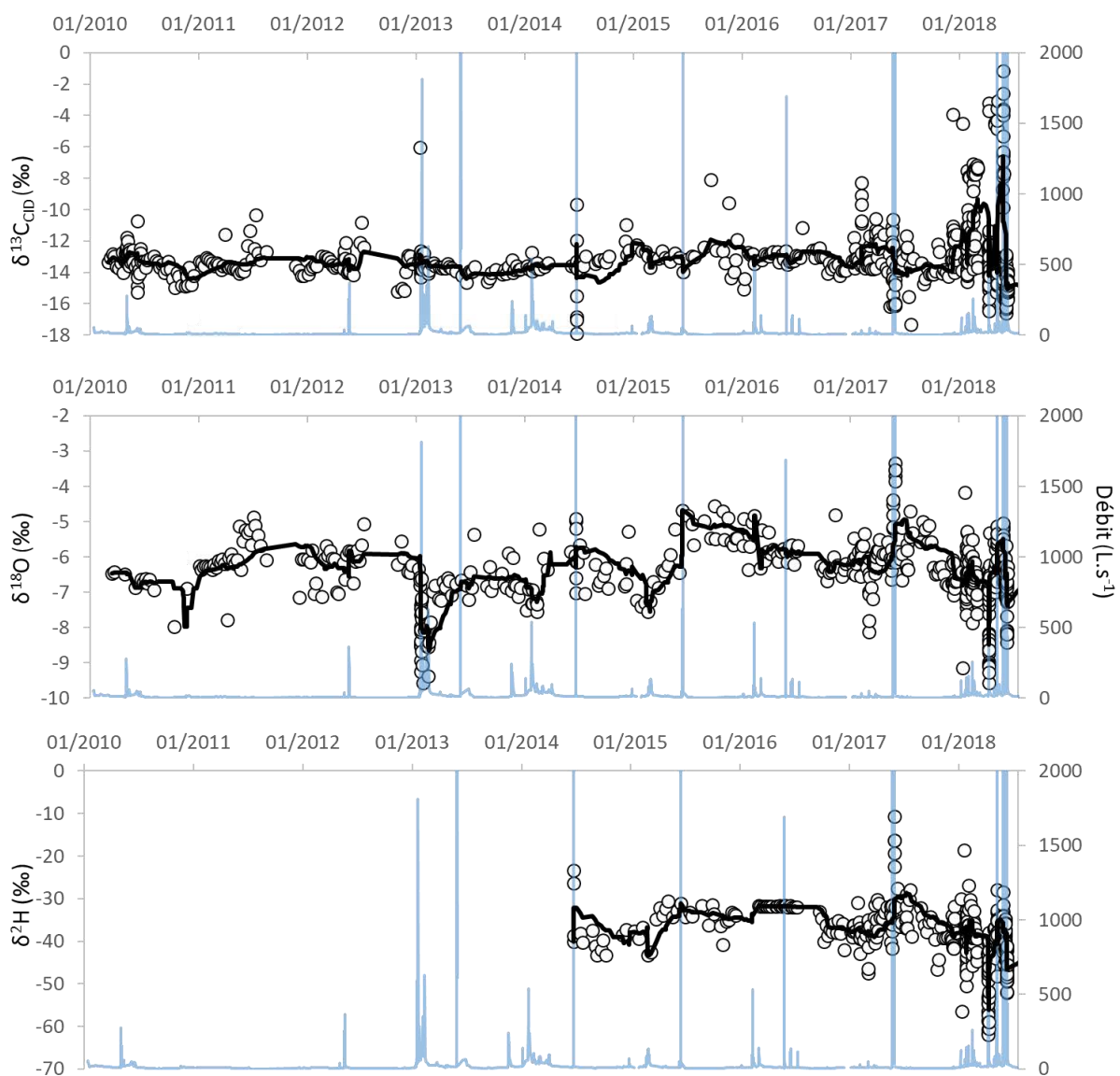


Figure 40 : Evolutions temporelles des compositions isotopiques du carbone ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) et des eaux ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$) et du débit (en bleu) du ruisseau à l'exutoire du bassin du Montoussé à Auradé, au cours de la période 2010-2018.

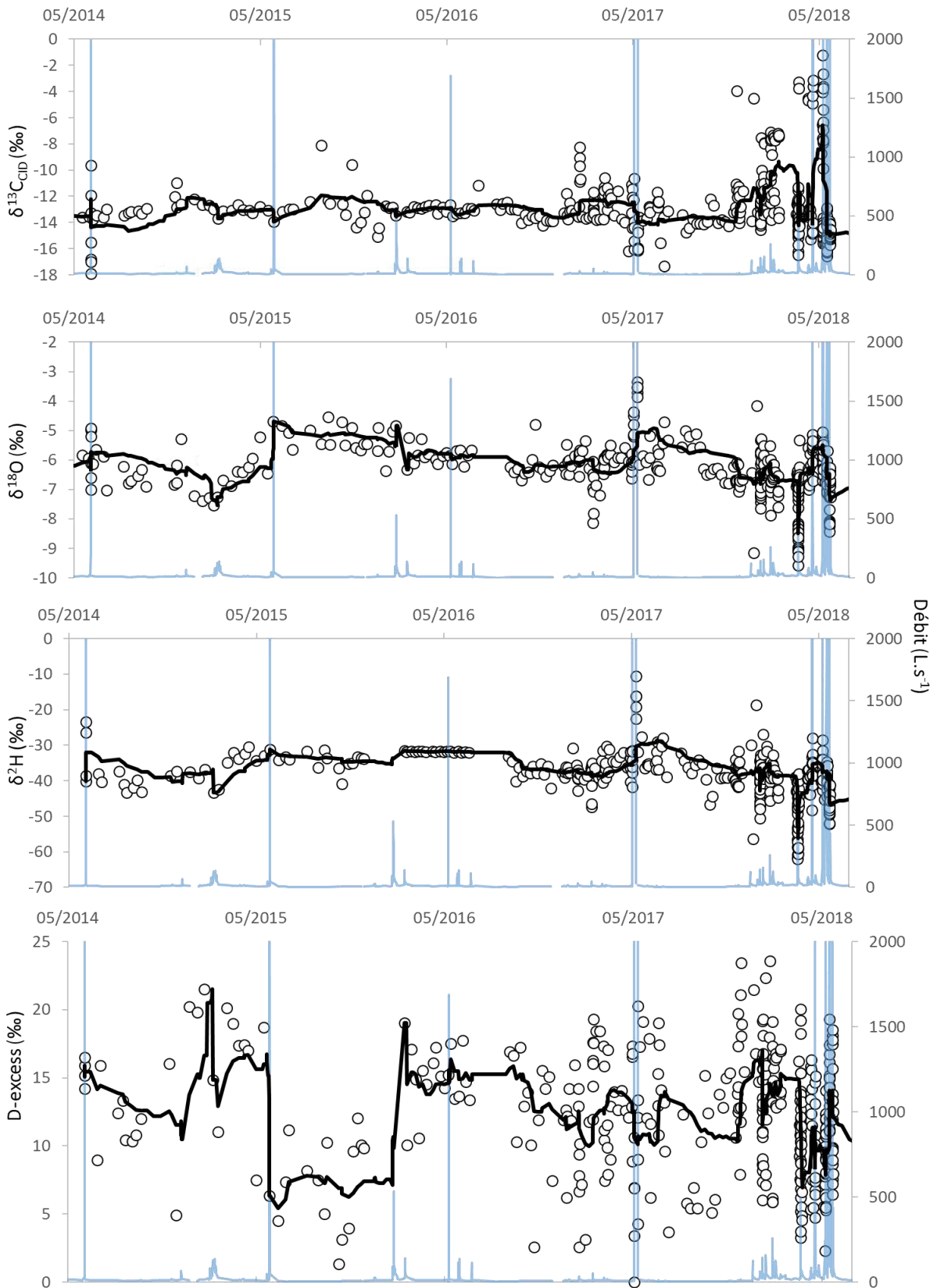


Figure 41 : Zoom pour la période commune 2014-2018 des évolutions temporelles des signatures isotopiques $\delta^{13}C_{CIP}$, $\delta^{18}O$, δ^2H et du D-excess des eaux de ruisseau ainsi que du débit (ligne continue bleue) à l'exutoire du bassin du Montoussé à Auradé.

Les valeurs de D-excess des eaux du Montoussé sont présentées sur la figure 41 pour la période 2014-2018 et ne montrent pas de tendances significatives. Les valeurs de D-excess ne montrent pas non plus de cycles saisonniers alors qu'ils devraient être identiques à ceux de $\delta^{18}\text{O}$ (Yuan et Miyamoto, 2008). Ces cycles sont contrôlés par les changements de température et sont encore plus marqués par la présence de glaciers ou de neiges très enrichis en D-excess ($\sim 30\text{‰}$) (Maurya et al., 2011 ; Zhao et al., 2011).

La signature isotopique $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des eaux du ruisseau du Montoussé montre une tendance à l'augmentation significative (Figure 40) aussi bien pour les valeurs de base (baseline : $y = 2,75 \cdot 10^{-9}x - 17,1$; $R^2 = 0,04$; $n = 270$; $p < 0,01$) que pour l'ensemble des données ($y = 4,45 \cdot 10^{-9}x - 19,3$; $R^2 = 0,03$; $n = 616$; $p < 0,01$). La pente plus forte observée en prenant en compte l'ensemble des données est principalement due aux événements de crues de 2018 avec des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ enrichies (partie III.5.3.). De plus, comme pour les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$, l'augmentation du nombre d'échantillons sur la fin de la période peut introduire un biais dans ces tendances.

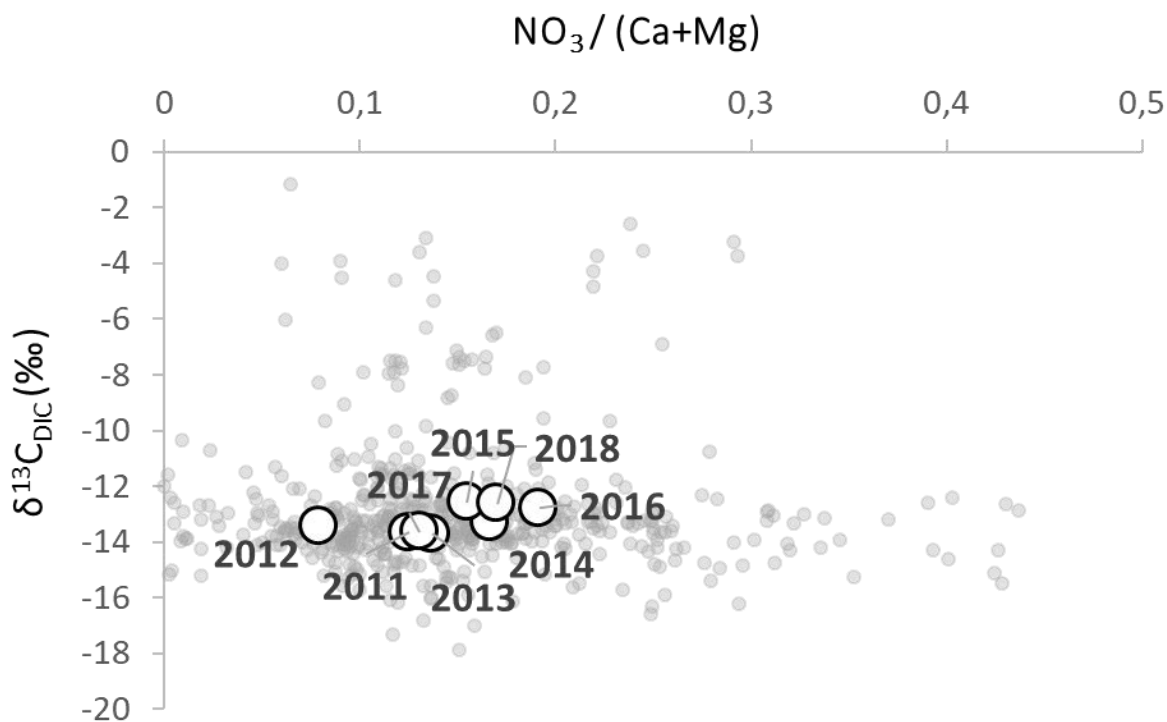


Figure 42 : Relation entre le rapport molaire $\text{NO}_3^-/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des eaux du ruisseau du bassin du Montoussé à Auradé (en gris), avec les moyennes pondérées par le débit par année hydrologique (points blancs).

Selon les Eq. (I-3) et Eq. (I-4), l'augmentation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ pourrait traduire une augmentation de la part de dissolution des carbonates par les fertilisants azotés (Brunet et al., 2011). Cependant, l'apport de fertilisants azotés reste stable étant donné la stabilité dans la rotation des cultures, voire est en baisse en quantité depuis 15 ans en raison d'une agriculture plus raisonnée en intrants et en travail du sol (partie II.1.4.). Par ailleurs, la concentration en nitrates dans le cours d'eau à l'exutoire diminue sur la même période (partie III.4. ; Ponnou-Delaffon et al., 2020). Un changement dans la part de dissolution des carbonates par chacun des pôles (anthropique ou naturel) peut expliquer cette augmentation. Cependant, les moyennes pondérées des années hydrologiques de la figure 42 confirment la tendance de la figure 37B. En effet, les années hydrologiques avec les moyennes pondérées des rapports molaires $\text{NO}_3^-/(\text{Ca}+\text{Mg})$ les plus élevées correspondent aux moyennes pondérées des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ les plus élevées (Figure 42). Cela traduit bien une augmentation relative de la dissolution anthropique des carbonates lorsque le rapport molaire $\text{NO}_3^-/(\text{Ca}+\text{Mg})$ augmente, comme cela a déjà été montré par Brunet et al. (2011). Le CO_2 d'origine biogénique est produit

par les bactéries qui sont présentes dans le sol (Lloyd and Taylor 1994 ; Kirschbaum, 1995 ; Ponnou-Delaffon et al., 2020) et l'augmentation des concentrations en DOC (partie III.4.) est une source potentielle de l'augmentation de CO₂ libéré par sa minéralisation, favorisant ainsi la dissolution naturelle des carbonates par l'acide carbonique. Bien que la concentration moyenne annuelle en DOC ne montre aucune corrélation avec les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ contrairement à ce que Brunet et al. (2009) avaient pu montrer sur le bassin versant du Nyong au Cameroun, la relation entre la température de l'air et les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ est significativement positive (Figure 43 ; $y = 0,96x - 27,24$; $R^2 = 0,52$; $n=8$; $p<0,05$). Cette relation positive s'oppose à l'hypothèse selon laquelle une augmentation de température favorise l'activité microbienne, la production de DOC et la part de CO₂ d'origine naturelle dans la dissolution des carbonates (partie III.4. ; Freeman et al., 2001 ; Worrall and Burt, 2004). Cependant, le résultat de cette réaction peut être masqué par une augmentation importante de la part anthropique dans la dissolution des carbonates.

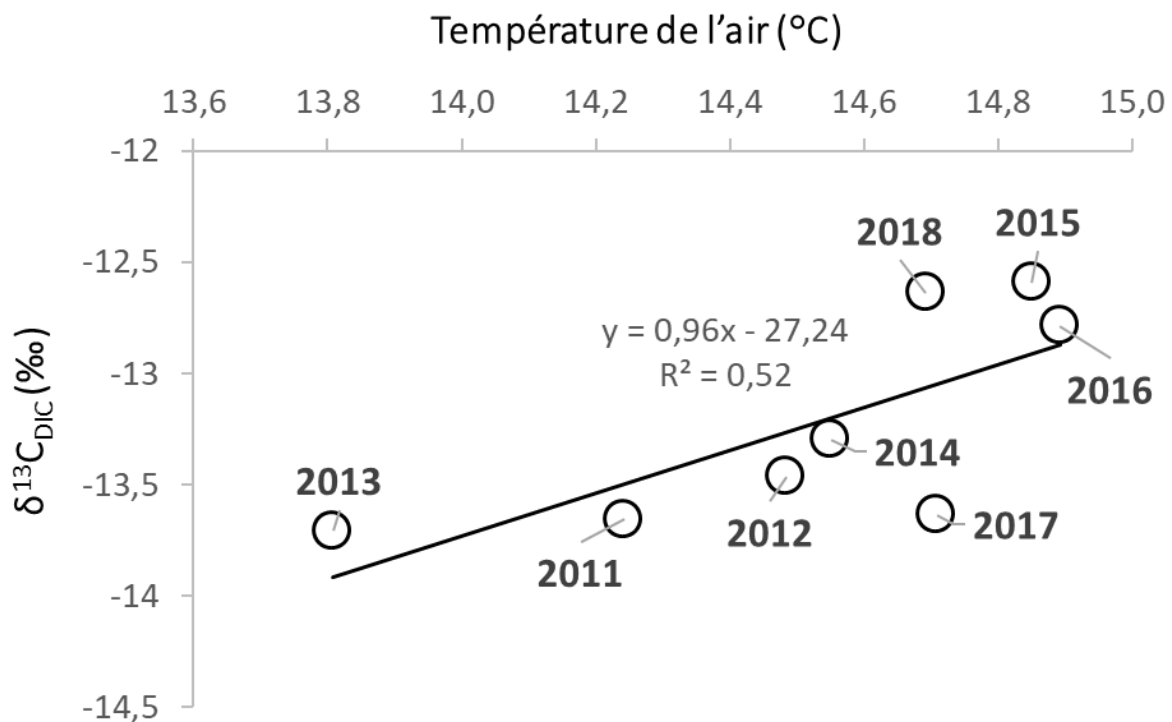


Figure 43 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des eaux du ruisseau du bassin du Montoussé à Auradé et la température moyenne annuelle de l'air à la station météorologique de Blagnac au cours de la période 2011-2018.

L'analyse des variations temporelles du rapport molaire $\text{NO}_3/(\text{Ca}+\text{Mg})$ peut permettre de vérifier cette hypothèse. Pour la période 2005-2018 (Figure 44), la tendance est à une diminution significative pour les valeurs instantanées de ce rapport ($y = -1,93 \cdot 10^{-11}x + 0,19$, $R^2 = 0,00$; $n=1448$; $p < 0,05$). Cette évolution montre que la part anthropique dans la dissolution des carbonates a diminué (Figure 44). Cette tendance est confirmée par celle obtenue sur les moyennes annuelles pondérées par le débit (Figure 44), même si elle est certainement influencée par la fréquence d'échantillonnage importante sur les événements de crues à la fin de la période.

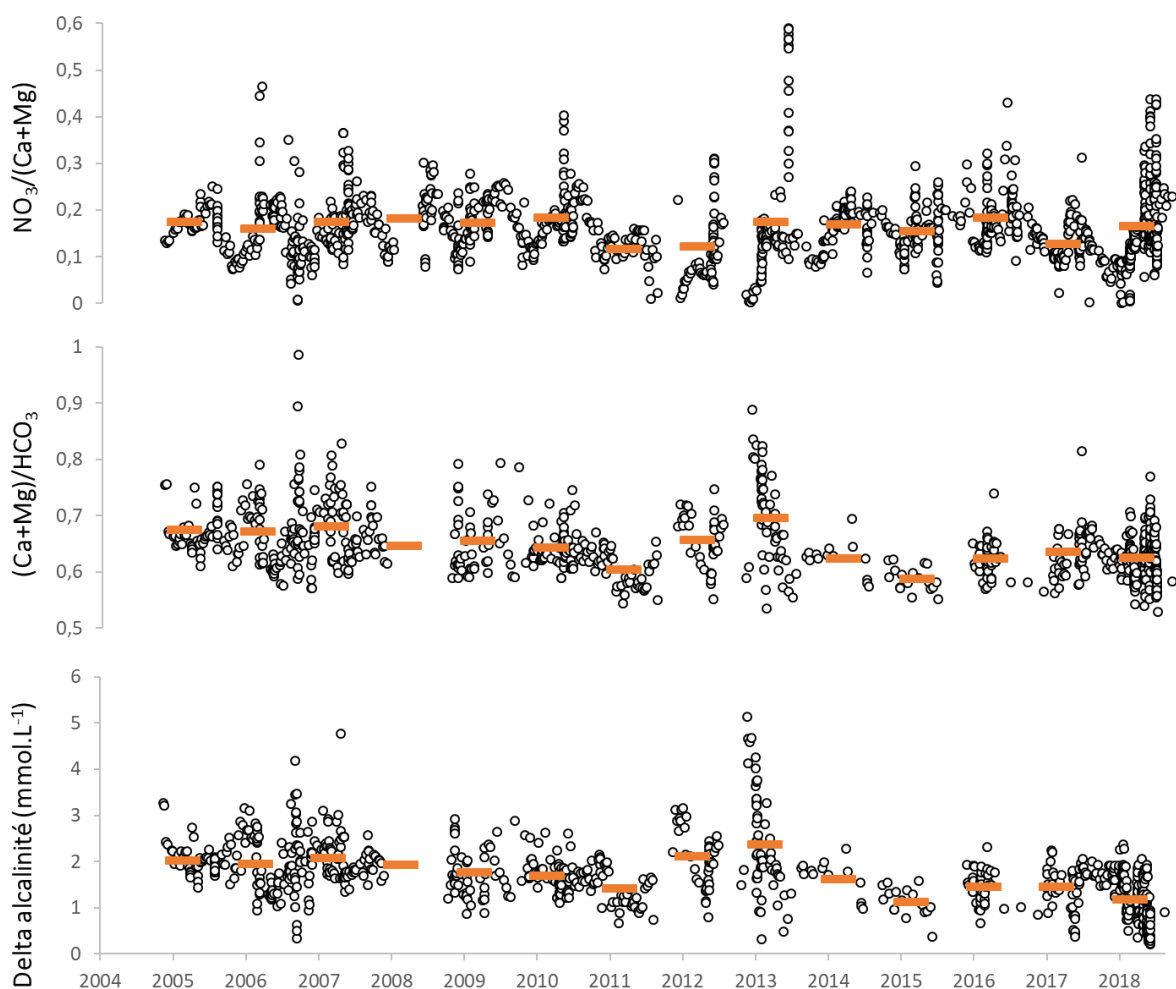


Figure 44 : Evolutions temporelles des rapports molaires $\text{NO}_3/(\text{Ca}+\text{Mg})$ et $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{HCO}_3$ et du delta alcalinité des eaux du ruisseau à l'exutoire du bassin du Montoussé à Auradé (points blancs) et de leurs moyennes annuelles (tirets oranges).

Le rapport molaire (Ca+Mg)/HCO₃, compris entre 0,5 et 1 permet de différencier une dissolution naturelle des carbonates (rapport de 0,5, Eq. I-2, 1(Ca+Mg) = 2HCO₃), d'une dissolution anthropique des carbonates (rapport de 1, Eq. I-4, 1(Ca+Mg) = 1HCO₃) (Faurie, 1977 ; Perrin et al., 2008 ; Brunet et al., 2011 ; Gandois et al., 2011 ; Li et Ji., 2016). La valeur moyenne de ce rapport est de 0,67 ± 0,08 pour les eaux de surface du bassin du Montoussé, ce qui est en accord avec la valeur de 0,7 qui a été trouvée par Perrin et al. (2008) pour les ruisseaux de la Gascogne drainant la molasse. Cette valeur indique une influence anthropique qui est liée à l'acidité introduite par les intrants azotés sur la dissolution des carbonates (Figure 44). La relation significativement positive ($y = 4,52 - 15,72x$; $R^2 = 0,01$; $n = 436$; $p < 0,05$) entre le rapport molaire (Ca+Mg)/HCO₃ et le $\delta^{13}C_{CID}$ (Figure 45A) permet de confirmer que lorsque les valeurs du rapport molaire (Ca+Mg)/HCO₃ se rapprochent de 1 (pôle anthropique), les valeurs de $\delta^{13}C_{CID}$ augmentent.

De plus, la comparaison entre les rapports molaires NO₃/(Ca+Mg) et (Ca+Mg)/HCO₃ permet de vérifier l'influence des fertilisants azotés sur la dissolution des carbonates (Faurie, 1977 ; Perrin et al., 2008). Lorsque le rapport molaire NO₃/(Ca+Mg) augmente, le rapport molaire (Ca+Mg)/HCO₃ augmente de manière significative ($y = 0,25x - 0,06$; $R^2 = 0,10$; $n = 895$; $p < 0,01$; Figure 45B). Cette relation positive corrobore aussi la relation qui a été trouvée précédemment entre le rapport molaire (Ca+Mg)/HCO₃ et les valeurs de $\delta^{13}C_{CID}$.

La figure 44 montre une tendance à la diminution des valeurs du rapport molaire (Ca+Mg)/HCO₃ qui est significative ($y = -1,20 \cdot 10^{-10}x + 0,81$; $R^2 = 0,09$; $n = 898$; $p < 0,01$) sur la période 2004-2018 (Figure 44). Cette tendance est visible sur les moyennes annuelles de manière non significative mais indique que l'influence de l'échantillonnage et du nombre d'évènements de crues à la fin de la période ne suffisent pas pour expliquer cette diminution (Figure 44). Cette tendance indique donc une diminution de l'impact des fertilisants azotés sur la dissolution des carbonates par rapport à la dissolution naturelle des carbonates par l'acide carbonique. Cette diminution est identique à celle qui est observée sur le rapport molaire NO₃/(Ca+Mg), mais contredit la tendance positive qui est observée sur les valeurs de $\delta^{13}C_{CID}$.

Enfin, le calcul du delta alcalinité (ΔHCO_3^-) permet d'estimer la perte d'alcalinité due à la dissolution des carbonates par les fertilisants azotés (Perrin et al., 2008).

$$(\Delta HCO_3^-) = HCO_3^- \text{ théorique} - HCO_3^- \text{ mesuré en mmol.L}^{-1} \quad \text{Eq (III-3)}$$

Avec HCO_3^- théorique qui correspond au rapport 0,5 l'équation de dissolution naturelle des carbonates (Eq. I-2).

Le ΔHCO_3^- diminue au cours de la période 2004-2018 de manière significative ($y = -2,00 \cdot 10^{-9}x + 4,35$, $R^2 = 0,19$; $n=898$; $p < 0,05$; Figure 15). Cette diminution du ΔHCO_3^- indique une tendance à une dissolution de plus en plus naturelle des carbonates par l'acide carbonique, ce qui est en accord avec les tendances des rapports molaires $\text{NO}_3/(\text{Ca}+\text{Mg})$ et $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{HCO}_3^-$. Toutefois cela va à l'encontre de la tendance du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dont les valeurs augmentent sur la période 2010-2018 (Figure 40 et 42). En effet, une augmentation de la part naturelle dans la dissolution des carbonates devrait diminuer les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par l'apport de $\delta^{13}\text{C}$ d'origine organique appauvrit ($\sim -28 \text{‰}$). L'hétérogénéité de la molasse qui a été montrée par Brunet et al. (2011) et l'érosion des sols due aux événements de crues permet d'expliquer cette tendance à l'augmentation. En effet, la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ du ruisseau peut varier spatialement en fonction de la valeur de celui du substrat (Aucour et al., 1999). Certaines parties de la molasse mises à jour par l'érosion peuvent avoir des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ plus élevées. Lorsque cette molasse subira la dissolution, notamment lors du contact avec les eaux de ruissellement lors des crues (événements de crues de 2018, figure 37A), le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ du ruisseau sera lui aussi plus élevé d'après les Eq (I-2) et (I-3), que la dissolution soit d'origine naturelle ou anthropique.

Si la relation qui est observée entre le delta alcalinité et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (Figure 46A) était significative, elle permettrait de confirmer l'impact des fertilisants azotés sur la perte d'alcalinité et sur les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ qui augmentent. En revanche, la relation entre le delta alcalinité et la concentration en nitrates est positive et significative ($y = 2,77x$; $R^2 = 0,44$; $n=895$; $p < 0,01$; Figure 46B), ce qui permet de montrer que des valeurs élevées de ΔHCO_3^- indiquent bien une influence anthropique. De plus, la valeur de la pente de cette tendance est proche de celles des bassins versants cultivés de la Swale au Pays de Galle et de la Seine (Perrin et al., 2008).

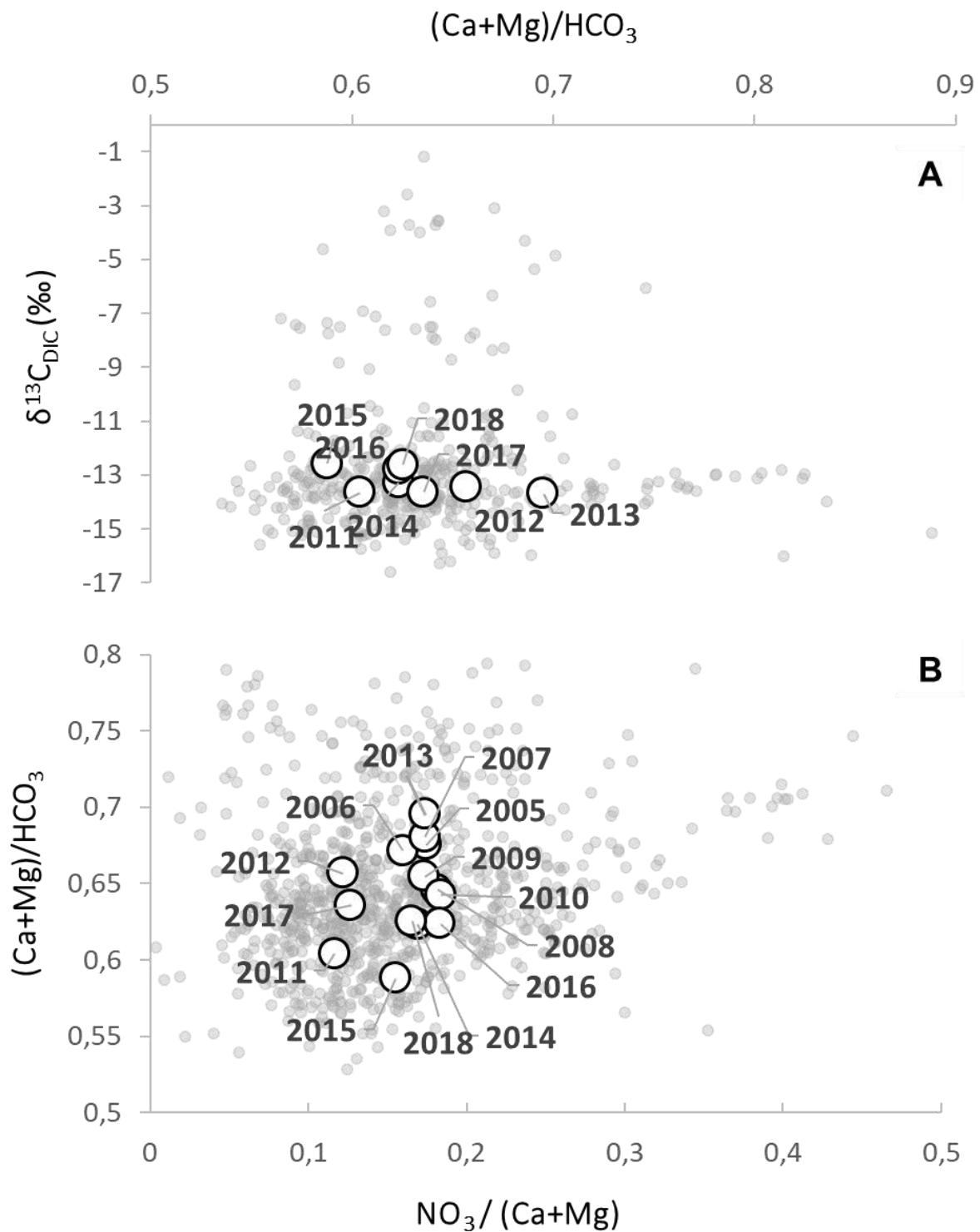


Figure 45 : Relation dans les eaux du ruisseau du bassin du Montoussé à Auradé entre le rapport molaire $(Ca+Mg)/HCO_3$ et (A) le $\delta^{13}C_{DIC}$ et (B) le rapport molaire $NO_3/(Ca+Mg)$. Les petits points gris représentent les valeurs instantanées et les gros cercles blancs, les moyennes pondérées par le débit par année hydrologique.

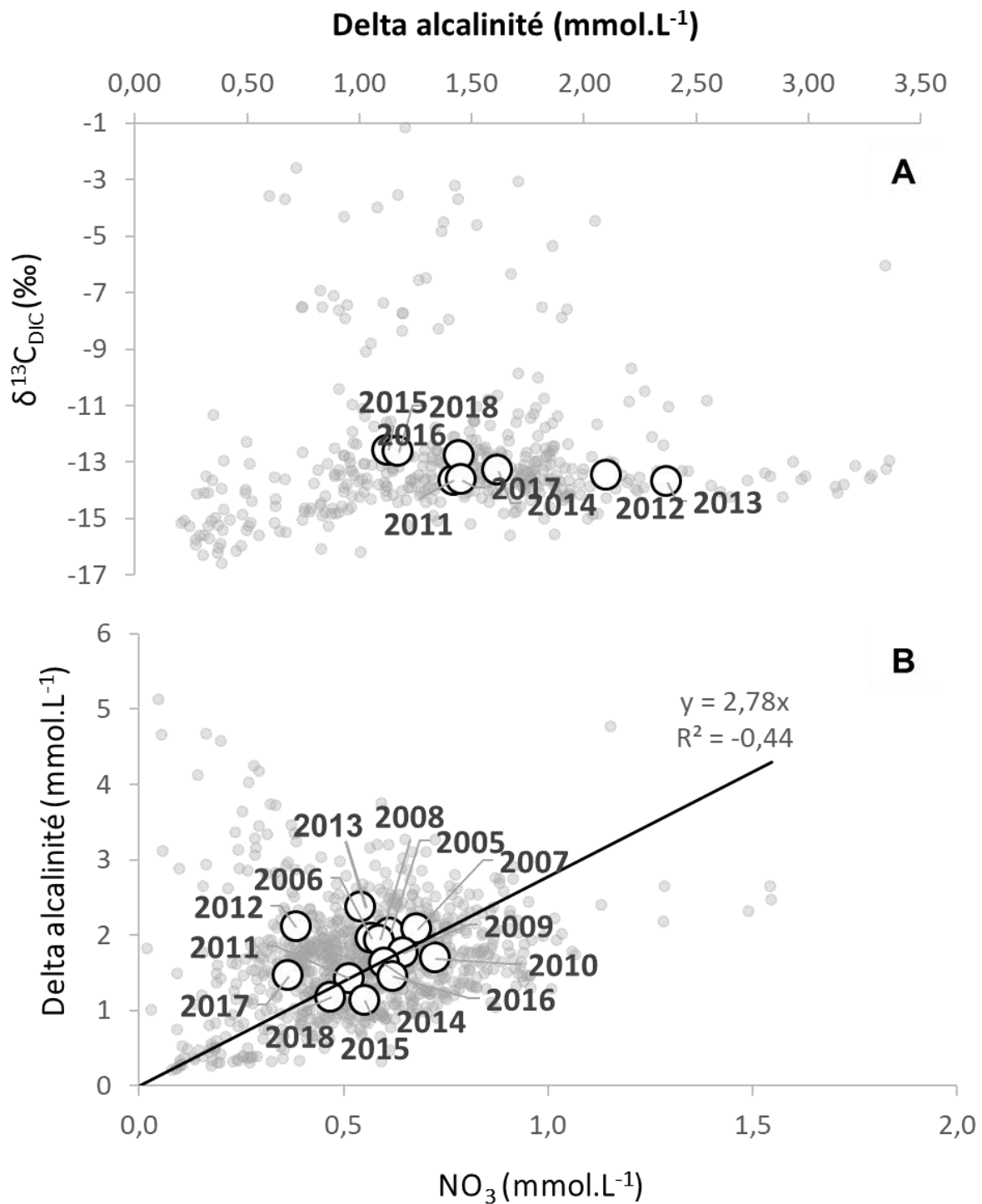


Figure 46 : Relation dans les eaux du ruisseau du bassin du Montoussé à Auradé entre le delta alcalinité et (A) le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et (B) les teneurs en NO_3^- . Les petits points gris représentent les valeurs instantanées et les gros cercles blancs, les moyennes pondérées par le débit par année hydrologique.

6. Conclusion

L'analyse des conditions hydroclimatiques du bassin versant du Montoussé a permis de mettre en évidence son caractère quasi semi-aride qui est exprimé par une forte évapotranspiration et qui est confirmé par des analyses sur les isotopes stables de l'eau du ruisseau. Une comparaison avec les précipitations et les débits d'autres bassins versants de la région a permis de montrer que le bassin versant du Montoussé était bien représentatif du climat de la région du Sud-Ouest de la France, notamment les vallées et coteaux de cette région, qui est soumise à des influences atlantique et méditerranéenne. Le site d'étude est soumis à des variations hydro-climatiques saisonnières avec des précipitations et des débits qui sont les plus forts en hiver et au printemps et les plus faibles en été et à l'automne. L'analyse au cours de la période 1985-2018 des tendances hydro-climatiques sur ce site a permis de montrer une augmentation significative des débits et du nombre d'évènements de crues. Néanmoins, ces augmentations sont fortement influencées par la dernière année (2018) qui présente de forts évènements de crues. Par contre, l'analyse des variations des précipitations n'a pas permis de montrer de tendance.

La composition chimique des eaux du ruisseau du bassin versant du Montoussé est dominée par les ions HCO_3^- , Ca^{2+} et Mg^{2+} , qui sont caractéristiques des substrats carbonatés et proviennent de l'altération de la molasse. Les ions nitrates et sulfates proviennent des fertilisants qui sont épandus sur le bassin versant, ainsi que les ions chlorures et potassium dans une moindre mesure. Les éléments Na, Cl et K proviennent principalement des précipitations atmosphériques. Les éléments Na et K proviennent aussi en partie de l'altération des silicates (plagioclases et micas). Le carbone organique dissous provient des parties supérieures du sol où il est produit par l'activité biologique qui dégrade les résidus de matière organique.

L'analyse des tendances à long terme de la variation de la composition chimique des eaux du ruisseau a permis de montrer une diminution des concentrations de Ca, Mg, Na, HCO_3^- , Cl et de SO_4 depuis 2004 et des nitrates depuis 1985 (avec une tendance plus forte depuis 2004). Ces diminutions témoignent d'une amélioration des pratiques agricoles sur le bassin versant du Montoussé, notamment à partir de 1992, avec la mise en place de bandes enherbées par

les agriculteurs de l'Association des Agriculteurs d'Auradé (AAA, aujourd'hui GAGT). La diminution des concentrations de ces éléments dans le cours d'eau, sans ruptures significatives, indique que l'amélioration des pratiques agricoles est continue dans le temps. Certaines ruptures de pentes sont observables sur les éléments Mg, Na, Cl et SO₄ mais indiquent un changement hydrologique entre la fin d'une période sèche (2012) et le début d'une période humide. (2013).

Des tendances significatives à l'augmentation sont observables pour les teneurs en DOC et en potassium depuis 2004. La tendance qui est observée sur le DOC est liée à une augmentation de l'activité biologique stimulée par deux processus : (i) l'augmentation de la température de l'air en relation avec le changement climatique ; (ii) l'amélioration des pratiques agricoles va permettre d'augmenter les résidus organiques qui sont laissés dans les champs et enfouis dans les sols, et d'augmenter la diversité biologique des sols. Ces augmentations sur les concentrations en DOC et K sont aussi liées à l'augmentation des débits en lien avec le lessivage et l'érosion des sols. L'amélioration des pratiques agricoles permet aussi d'expliquer comme pour le DOC, l'augmentation des concentrations de K dans le ruisseau qui provient de l'enfouissement de résidus de cultures.

L'étude des variations annuelles, saisonnières et journalières des concentrations en éléments chimiques et des fluctuations des débits a permis de confirmer des relations décroissantes, montrant des phénomènes de dilution pour Ca, Mg, Na, HCO₃, NO₃, Cl et SO₄ et des relations croissantes, montrant des phénomènes de concentration pour le DOC et le K. Les variations journalières ont pu être observées à l'aide de mesures à haute fréquence réalisées grâce à une sonde multi paramètres qui permet de mesurer certains paramètres physico-chimiques en continu. Ces mesures à haute fréquence ont mis en avant des cycles nyctéméraux, d'une part, pour les teneurs en nitrates associées à des processus biologiques de consommation de nutriments pendant le jour et d'autre part, pour les concentrations en Ca et Mg associées à des processus de précipitation/dissolution des carbonates au sein du ruisseau.

L'évolution des rapports molaires NO₃/(Ca+Mg) et (Ca+Mg)/HCO₃ ainsi que de la perte d'alcalinité ΔHCO₃⁻, leurs relations entre eux et avec le δ¹³C_{ClD} des eaux du ruisseau ont permis de mettre en évidence des relations positives, qui montrent que la dissolution naturelle des carbonates est impactée sur ce bassin versant par les épandages de fertilisants azotés qui

génèrent, par nitrification, des protons H⁺ qui participent à la dissolution des carbonates (dissolution anthropique).

Les tendances interannuelles des variations qui sont observées pour les rapports molaires NO₃/(Ca+Mg) et (Ca+Mg)/HCO₃ ainsi que pour le ΔHCO₃⁻ sont significativement négatives et confirment les observations qui ont été réalisées sur les concentrations des éléments majeurs du ruisseau qui montrent une amélioration des pratiques agricoles. En opposition aux autres tendances, celle du δ¹³C_{ClD} des eaux du ruisseau, montre une augmentation significative qui indiquerait une plus forte influence relative des fertilisants azotés sur la dissolution des carbonates, malgré la diminution des épandages de fertilisants azotés qui sont dus à une amélioration des pratiques. Néanmoins, on peut aussi supposer qu'il existe d'autres explications pour cette augmentation du δ¹³C_{ClD} des eaux du ruisseau. Ainsi, une hétérogénéité importante de la molasse avec des carbonates différents, suivant la nature des dépôts (sables calcaires, argiles carbonatées ou calcaires) et leur profondeur, a déjà été mise en avant et pourrait aussi expliquer les variations qui ont été observées des signatures δ¹³C_{ClD} en fonction de la nature et de l'intensité du lessivage et de l'érosion des sols et en fonction des zones affectées par ces processus. Les fortes érosions récentes, qui sont dues aux événements de crues, ont pu mettre à jour des dépôts molassiques plus profonds avec des valeurs de δ¹³C plus élevées que celles des dépôts habituellement érodés. Une analyse spatiale permettrait de localiser le lieu des valeurs élevées de δ¹³C_{ClD} dans le ruisseau et de confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Chapitre IV Caractérisation spatiale ponctuelle des eaux de surface

1. Introduction

Le chapitre 3 a permis de caractériser l'hydrologie et l'hydrochimie du bassin versant du Montoussé à différentes échelles temporelles. Cependant, cette étude à l'exutoire n'a pas permis de démontrer tous les processus qui ont lieu sur le bassin versant.

Les études spatiales ont permis de mettre en évidence des différences hydrologiques et hydrochimiques sur différents bassins versants. Les variations de géologie, de géomorphologie, de pédologie ou de couverture végétale au sein d'un bassin versant, entraînent des contributions hydrologiques et hydrochimiques qui diffèrent en fonction des différentes zones contributives (Idir et al., 1999 ; Qiu et al., 2001 ; Brunet et al., 2011 ; Worrall et al., 2012 ; Paul et al., 2015 ; Donnini et al., 2016). De nombreuses études ont ainsi mis en évidence les origines géographiques des éléments d'un ruisseau au sein d'un bassin versant. (Tao, 1998 ; Lambs et al., 2009 ; N'Guessan et al., 2009 ; van Geldern et al., 2015 ; Benabdelkader, 2018 ; Sow et al., 2018). Les processus existant sur un site d'étude peuvent être appréhendés à l'aide d'analyses spatiales (Sébiló et al., 2003 ; Hayakaya et al., 2012). Il y a eu précédemment deux études spatiales ponctuelles sur le bassin versant du Montoussé portant sur l'altération des carbonates par traçage par les isotopes stables du carbone (Brunet et al., 2011) d'une part, et sur l'origine des nitrates, par traçage par les isotopes stables de l'azote (Paul et al., 2014), d'autre part.

Le but de ce chapitre est de : (i) caractériser l'hydrologie et l'hydrochimie spatiale du bassin versant du Montoussé ; (ii) montrer les contributions hydrologiques et hydrochimiques des différentes parties du bassin versant ; (iii) mettre en évidence les différents processus qui ont lieu sur le bassin versant et améliorer leur compréhension.

2. Contexte hydrologique du site d'étude

La caractérisation spatiale hydrologique et hydrochimique dans l'espace des eaux du bassin versant du Montoussé a eu lieu le 09 mars 2018. Cette date se situe dans une période de

hautes eaux (hiver-printemps, partie III.2.) et se caractérise par une absence de fortes précipitations et évènements de crues dans la semaine précédant cette campagne de prélèvements à l'échelle du bassin versant (Figure 47). En effet, les dernières précipitations (11mm) ayant entraîné une crue (maximum à 129 L.s^{-1}) ont eu lieu le 21 février. La date du 09 mars ne se trouve pas sur la courbe de récession de cette crue. Un cumul de 27mm de précipitations a été mesuré entre cet évènement du 21 février et la date d'échantillonnage du 9 mars, provoquant juste une petite augmentation des débits le 2 mars, suivie d'une période de récession à la fin de laquelle la campagne de prélèvement a été effectuée (Figure 47).

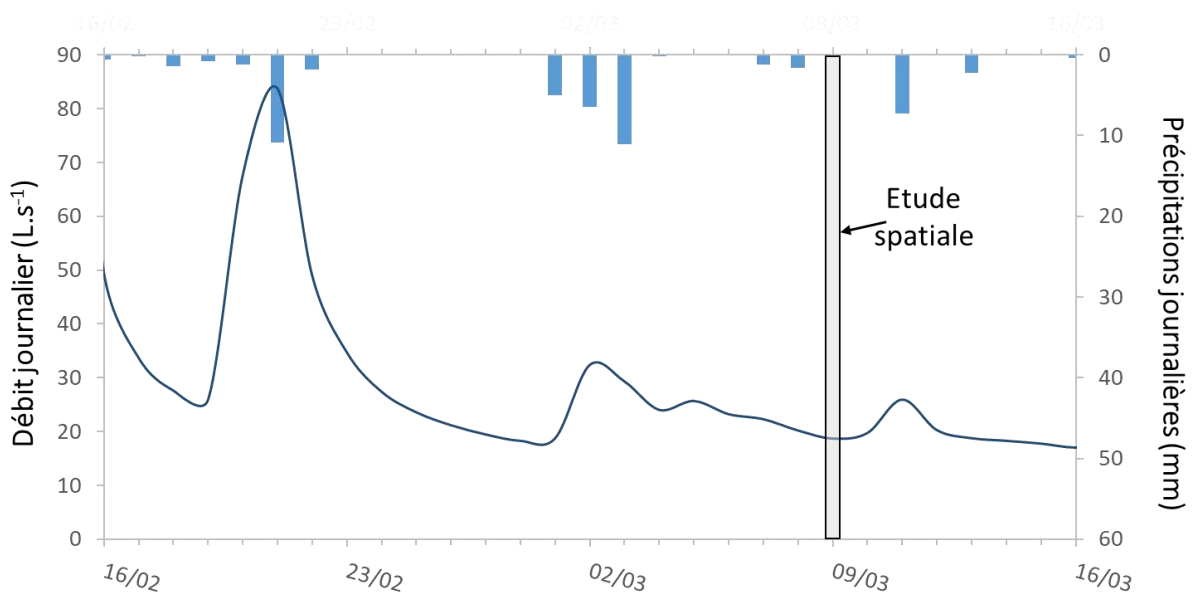


Figure 47 : Chronique des précipitations (histogramme bleu, en haut) et des débits journaliers (courbe bleue, en bas) du bassin versant du Montoussé sur la période 16/02-16/03/2018. La date de l'étude spatiale (09/03/2018) est indiquée par une bande verticale grise.

Le bassin versant peut-être divisé en 5 sous-bassins (Sidgwick, 2001), avec deux bras principaux (le Montoussé et le bras situé au Nord du bassin versant) ainsi que trois petits cours d'eau qui se situent sur le bras principal (Figure 48). Un nombre de quinze stations ont été échantillonnées, dont quatre sur le bras au Nord (Au2 à Au5), huit sur le bras principal du Montoussé (Au13, Au12, Au10, Au9, Au8, Au6, Au1 et Au0) et trois (Au7, MON out, Au11) sur des affluents du bras principal (Figure 48). Une absence de débit a été constaté pour le point Au7, affluent du bras principal, dont le prélèvement a été effectué dans de l'eau quasi

stagnante. Le point MON out correspond à la sortie d'une retenue d'eau colinéaire qui est située sur un second affluent. Le dernier bras (Au11), situé en amont du bassin, remonte jusqu'à la source (à sec le jour de l'étude). Le point d'échantillonnage Au13 correspond à une petite retenue d'eau, la plus en amont du Montoussé (Figure 48). La figure 49 représente les débits qui ont été mesurés lors de la campagne du 9 mars 2018 aux différents points d'échantillonnage sur le bassin versant du Montoussé. Cette représentation schématique, par des trapèzes isocèles rectangles dont la taille est normalisée par rapport au débit à l'exutoire du Montoussé (point Au0), permet de mettre en avant : (i) l'augmentation du débit linéaire d'amont en aval du bras nord, puisqu'il est représenté par un trapèze isocèle avec des pentes (les côtés) qui sont quasi-linéaires et qui correspond à l'augmentation de la surface du bassin drainé ; (ii) l'augmentation non linéaire d'amont en aval du bras principal avec deux ruptures de pente, aux points Au9 et Au1. La diminution du débit au point Au9 est matérialisée par la droite en pointillée de la figure 49. Ces deux diminutions peuvent être dues à la présence de larges bancs sableux dans le lit du ruisseau, visibles au point Au1 mais pas au point Au9. En effet, Ferrant (2009) a mentionné que les lentilles sableuses étaient présentes au sein des sols du bassin versant. Sur le cours d'eau principal, ces bancs sableux pourraient alors faciliter l'infiltration des eaux du ruisseau vers la nappe alluviale/colluviale, provoquant une perte de débit sur le ruisseau.

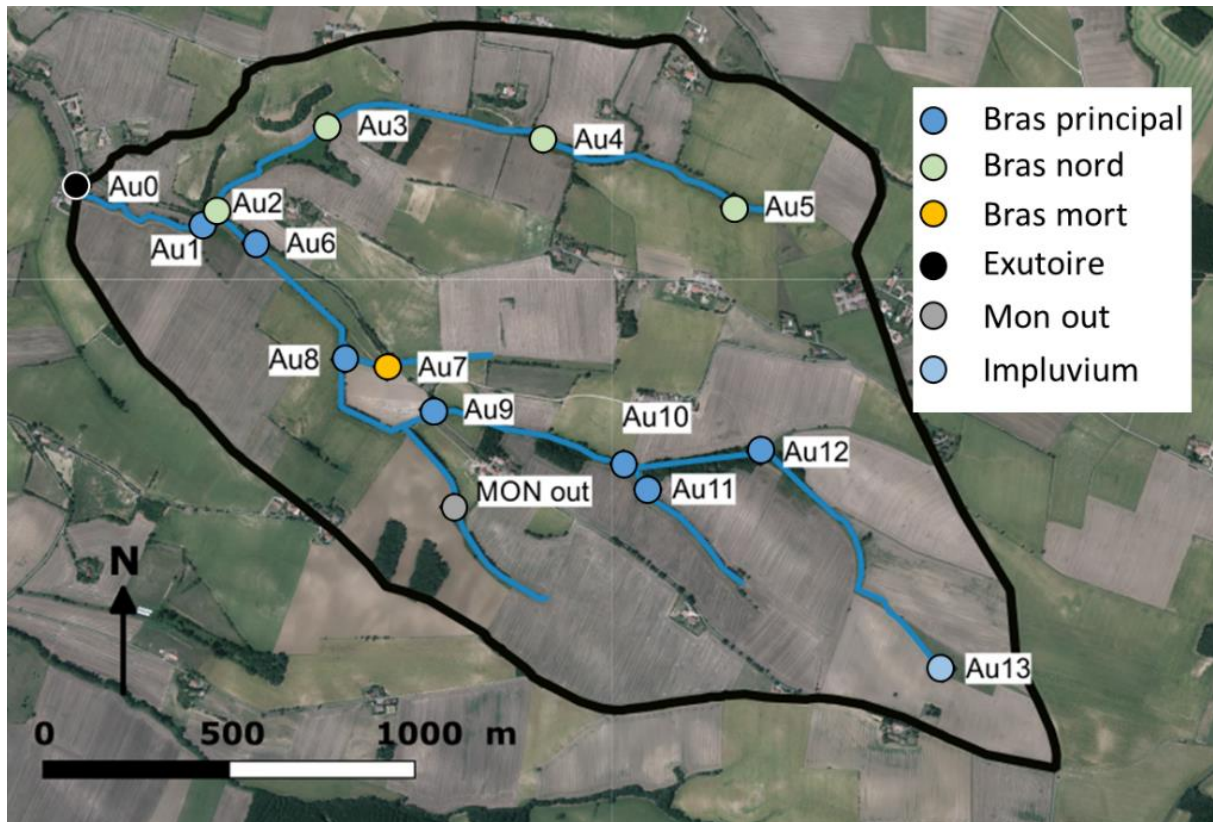


Figure 48 : Image aérienne (IGN 2011) du Bassin versant du Montoussé avec les points d'échantillonnage (ronds de couleurs), leurs noms (étiquettes à fond blanc), la délimitation du bassin versant (ligne noire) et le cours d'eau du Montoussé avec ses bras et affluents (en bleu).

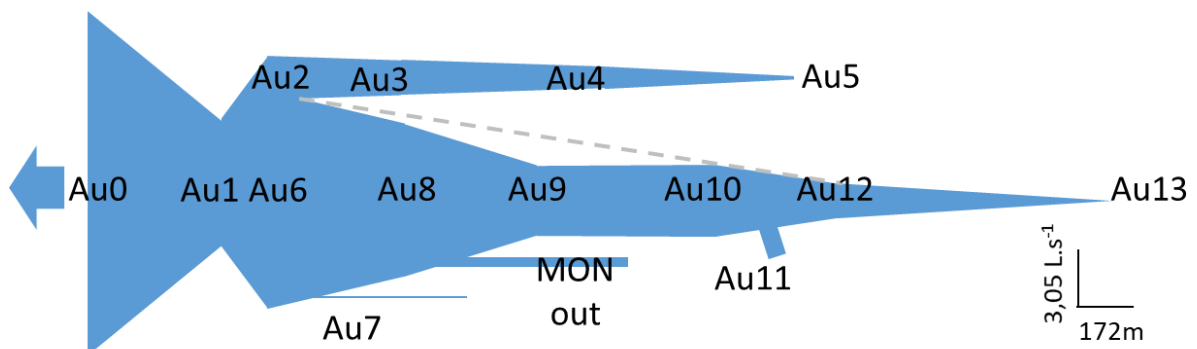


Figure 49 : Représentation schématique de l'évolution spatiale, amont (Au13) –aval (Au0) des débits instantanés ($L \cdot s^{-1}$) aux différents points d'échantillonnage lors de la campagne de prélèvement du 9 mars 2018. La hauteur correspond à la valeur du débit (normalisée par rapport à celui de l'exutoire) et la longueur à la distance par rapport à l'exutoire (distance calculée en suivant le cours d'eau).

3. Distribution spatiale des concentrations

La composition chimique en éléments majeurs des eaux de surface du bassin versant du Montoussé, lors de la campagne de prélèvement du 09/03/2018, est reportée sur un diagramme de Piper (Figure 50). Le calcium représente plus de 60% de la somme des cations, suivi par le magnésium et la somme des ions sodium et potassium. Les ions hydrogénocarbonates sont majoritaires dans la somme des anions, suivis par la somme des ions nitrates et chlorures puis par les ions sulfates. Ces proportions sont sensiblement identiques à celles qui ont été obtenues à l'exutoire du Montoussé sur la période 2004-2018 (Figure 3, Partie III.4. ; Ponnou-Delaffon et al., 2020). La plus grande différence entre les points est visible sur les proportions des anions avec les points Au7, avec les plus grandes proportions en nitrates plus chlorures, et Au13, avec une proportion en HCO_3^- supérieure à 90% (Figure 50). Le point Au13 a des concentrations en F, Cl, SO_4 , NO_2 et NO_3 très faibles et proche des valeurs de concentrations typique des précipitations (Figure 51). Sur ce point Au13, les concentrations en cation et en HCO_3^- sont plus faibles que les concentrations qui ont été mesurées ailleurs, sur les autres cours d'eau du bassin, mais elles restent plus élevées que celles des précipitations. Ce point, qui se caractérise par une retenue d'eau, est considéré comme un impluvium qui n'a pas reçu d'eau lors du lessivage des sols. Les cations et l'ion HCO_3^- proviennent de la réaction chimique de dissolution des carbonates. La concentration en DOC y est plus élevée que sur les autres points de prélèvements. Le DOC ne provient pas ici du lessivage des sols mais il est probablement autochtone et produit par le développement du phytoplancton qui est présent dans l'impluvium (Avila et al., 2016).

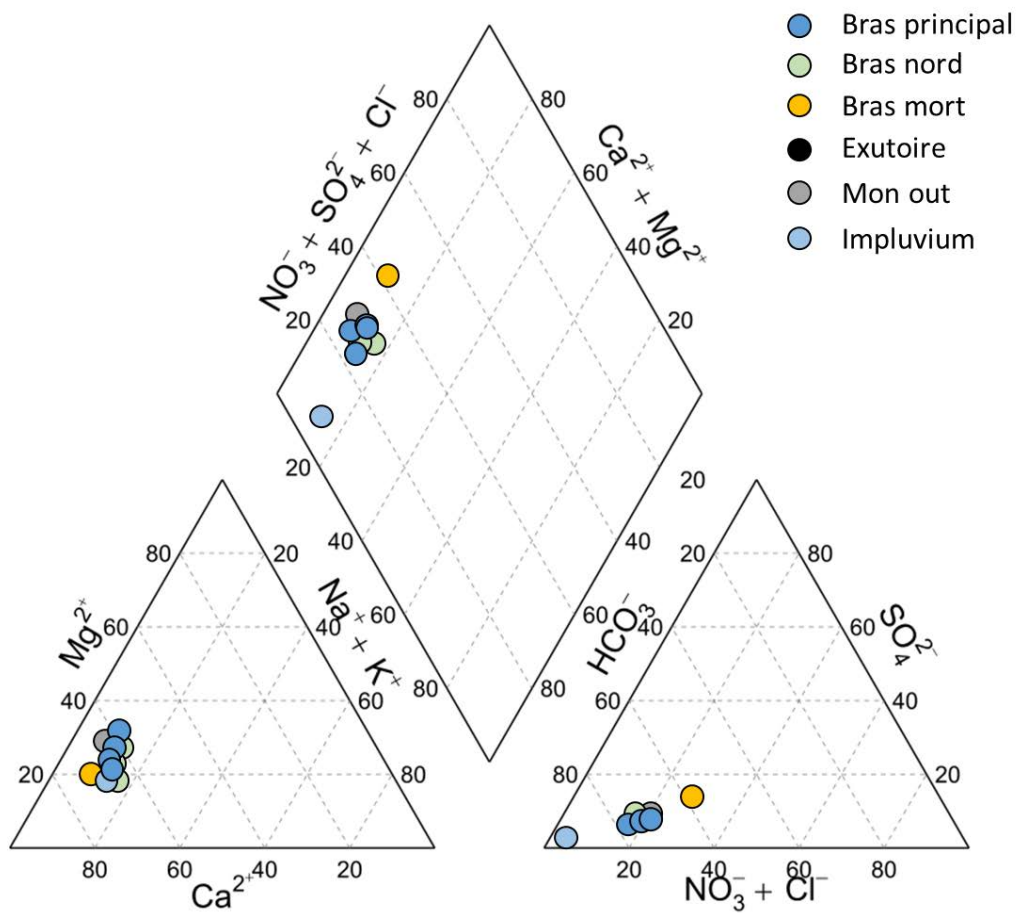
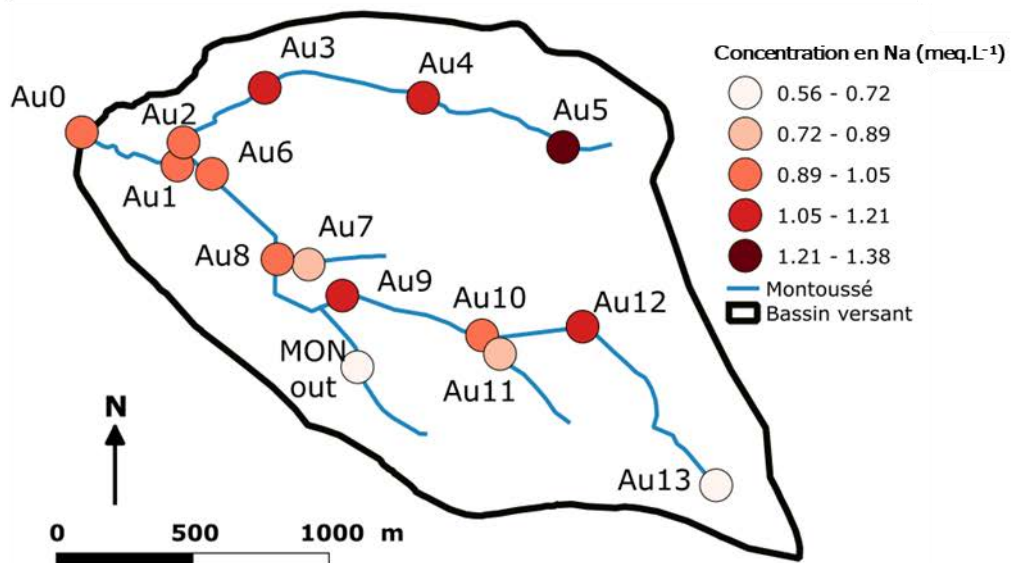
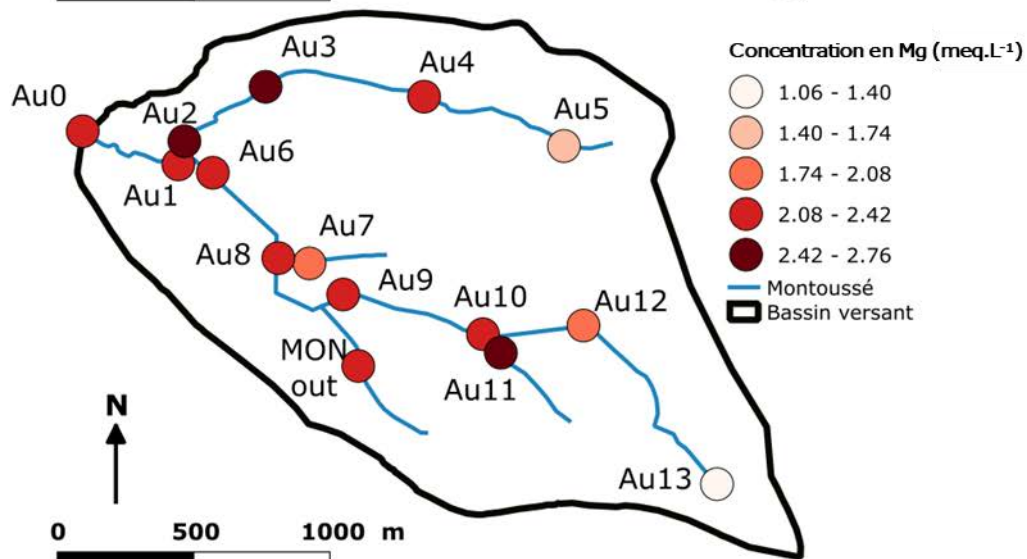
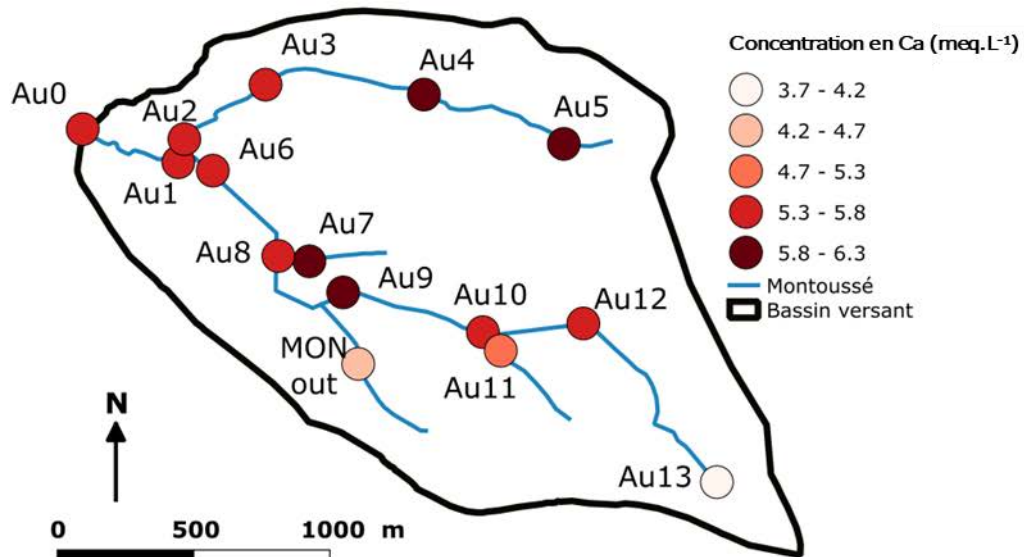
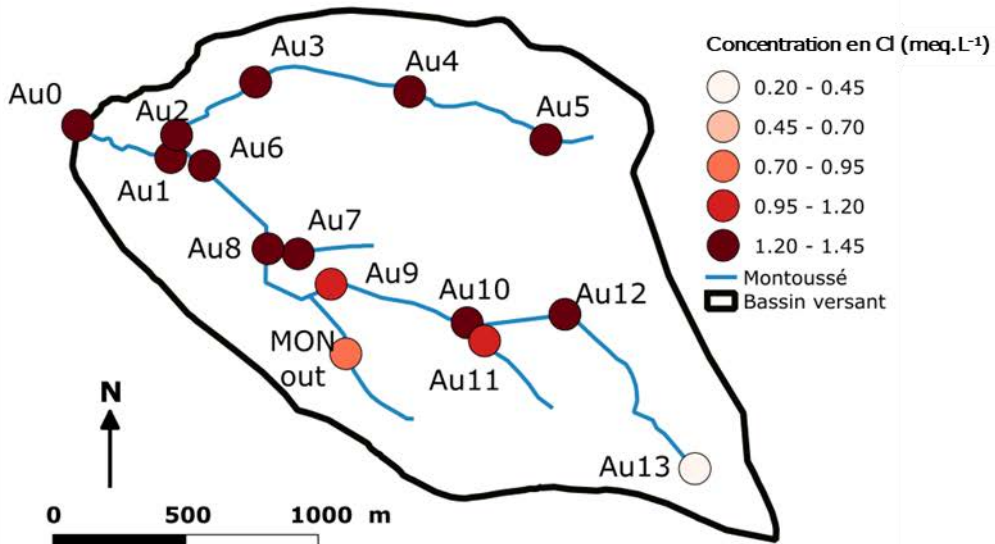
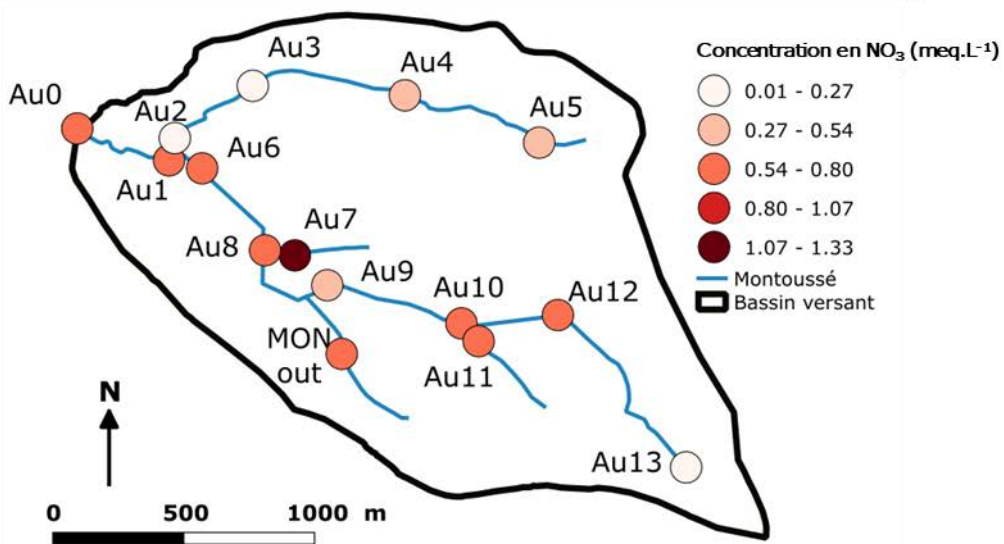
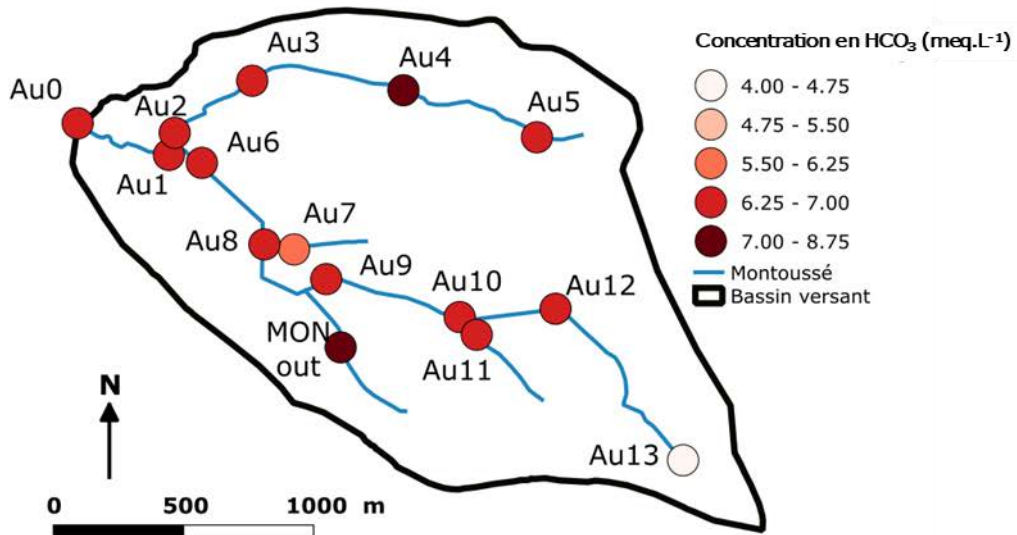


Figure 50 : Diagramme de Piper des concentrations en éléments majeurs dans les eaux de surface du bassin versant du Montoussé lors de la campagne d'échantillonnage du 9 mars 2018. Pour le positionnement des points d'échantillonnage, on se réfère à la figure 48.





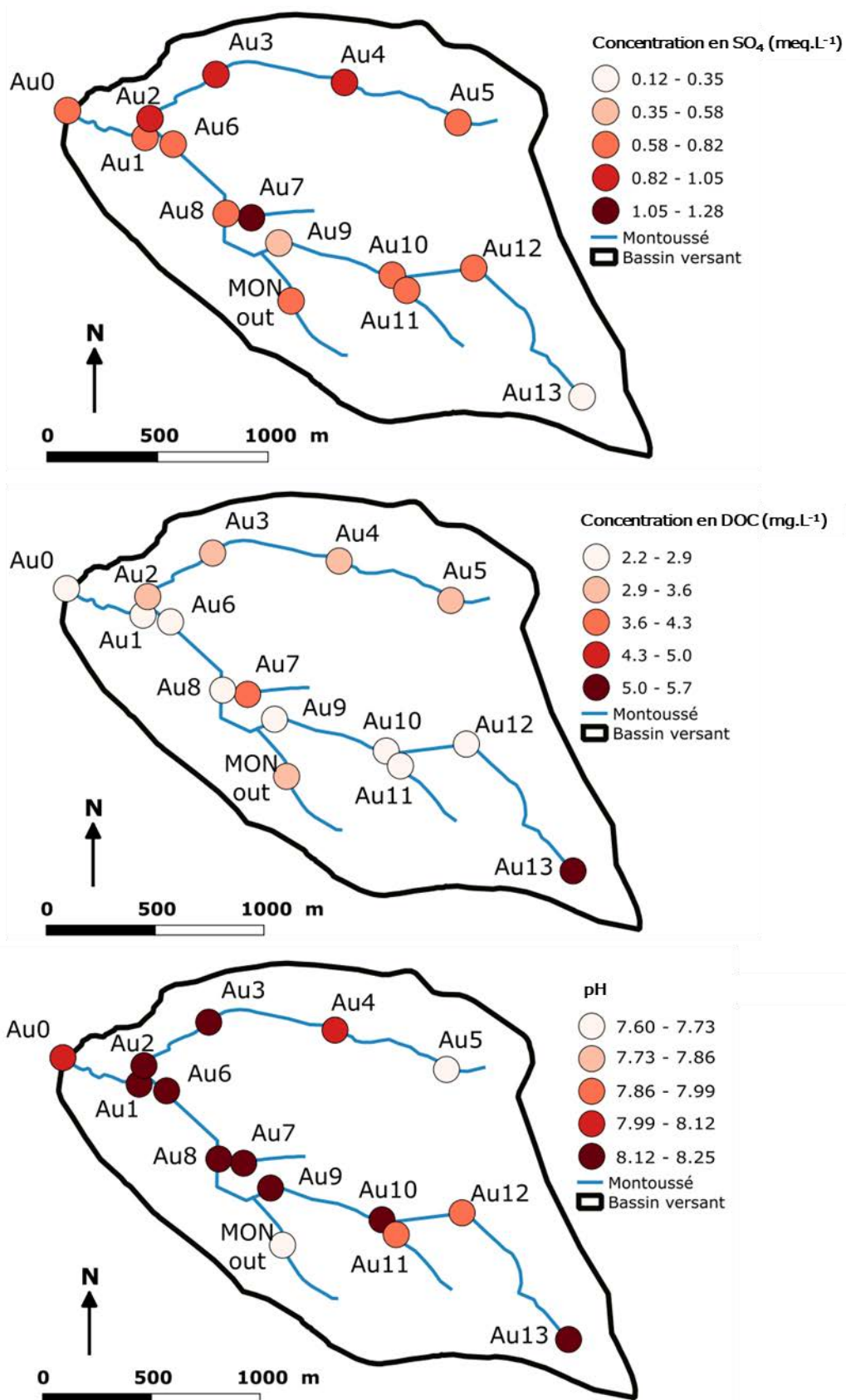


Figure 51 : Distributions spatiales des concentrations (meq.L⁻¹) en Ca, Mg, Na, HCO₃, NO₃, Cl, SO₄, DOC (mg.L⁻¹) et du pH dans les eaux de surface du bassin versant du Montoussé lors de la campagne d'échantillonnage du 9 mars 2018.

Le point Au7 (ou bras mort) a des concentrations en NO_3 , SO_4 et K environ deux fois plus élevées que sur les autres points (Figure 50 et 51). La concentration en DOC y est aussi plus élevée que sur les autres points (excepté Au13), cela est dû à l'absence de débit et au développement du phytoplancton comme dans le cas des retenues d'eau (Avila et al., 2016). L'absence de débit entraîne une absence de flux, mais en période de crue, ce bras du Montoussé devrait apporter dans le cours d'eau des quantités importantes en éléments dissous et particulaires (Perrin, 2008 ; El Azzi, 2012 ; Roussiez et al., 2013 ; Ascott et al., 2016).

L'évolution amont-aval des concentrations en éléments majeurs dans les eaux des points d'échantillonnages du bras nord du bassin versant du Montoussé montre, pour certains éléments, une dynamique linéaire. Ainsi, les concentrations en F, NO_3 , Ca, Na et en silice dissoute diminuent progressivement d'amont en aval, tandis que celles en K, Mg, DOC ainsi que le pH augmentent. Les autres éléments majeurs ont des concentrations stables. La diminution amont-aval des concentrations peut être due à l'augmentation linéaire du débit. La diminution des nitrates peut aussi provenir de la dénitrification et/ou à des prélèvements par la végétation de la ripisylve.

Le magnésium, provenant de l'altération chimique de la molasse, a des concentrations qui devraient diminuer comme pour le sodium et le calcium. Cependant l'augmentation qui est observée peut avoir un lien avec un lessivage des sols plus important d'amont en aval, mais indépendamment du calcium dont les concentrations diminuent (Figures 50 et 51). L'augmentation du magnésium, en opposition à la diminution du calcium, est probablement due à la précipitation de calcite dans le cours d'eau, notamment visible au point Au2, puisque celle-ci utilise préférentiellement le calcium au magnésium lors de l'évaporation de l'eau (Gac et al., 1977). La concentration en DOC du cours d'eau est alimentée principalement par le lessivage des sols. L'aval correspondant à un bassin plus grand et à une production de DOC dans les sols plus importante, ce qui peut entraîner un lessivage du DOC plus important. La diversification du type de couvert végétal pourrait aussi favoriser la production du DOC (Worrall et al., 2012). Le pH est plus faible près de la source car la pCO_2 est plus élevée dans les eaux souterraines (Atkinson, 1977). Une augmentation du pH d'amont en aval peut être expliquée par un dégazage du CO_2 et un rééquilibrage de la pCO_2 avec l'atmosphère.

Le cours d'eau principal du Montoussé ne montre pas d'évolution amont-aval linéaire comme pour le bras nord. Dès le second point en amont (Au12), les valeurs de concentrations sont

stables malgré les apports des affluents (Au2, Au7, Au11) qui ont des différences marquées d'un point de vue des concentrations en éléments majeurs par rapport au bras principal. Cependant, des ruptures sont tout de même visibles au point Au9 et au point Au1 sur les concentrations en nitrates par exemple et, où il y a aussi une diminution du débit.

4. Evolution spatiale des flux des différents éléments

Les évolutions amont-aval des flux de nitrates, calcium et hydrogénocarbonates (Figure 52) sont similaires à celles des débits (Figure 49). Les évolutions des flux de calcium et de bicarbonates sont identiques. Les contributions relatives de chacun des bras du Montoussé aux flux des différents éléments (hormis les nitrates) qui sont exportés à l'exutoire du bassin versant, sont similaires à celles des débits (exemple : ~14% et ~6% pour le bras nord et le bras provenant du point Au11, respectivement). Certaines différences sont cependant visibles pour les flux de nitrates. La diminution des concentrations en nitrates due à la dénitrification, pour les points du bras nord, contrebalance l'augmentation du débit et provoque une stabilisation du flux de nitrates entre les points Au4 et Au2. Cette diminution peut aussi être un effet de dilution par le débit qui augmente d'amont en aval. Le flux de nitrates au point Au2 (exutoire du bras nord) correspond à 4% du flux total à l'exutoire du bassin versant du Montoussé, tandis que son débit correspond à 14% du débit total. La diminution du flux de nitrates entre les points Au10 et Au9 du cours d'eau principal, est plus forte que pour les autres éléments qui ont été mesurés et le débit. Ces diminutions du débit, de la concentration en nitrates et du flux de nitrates, permettent de mettre en évidence des processus de dénitrification entre ces deux points (Figure 52A). L'évolution des concentrations des autres points pour les nitrates n'influence pas suffisamment les flux d'éléments comparativement aux débits.

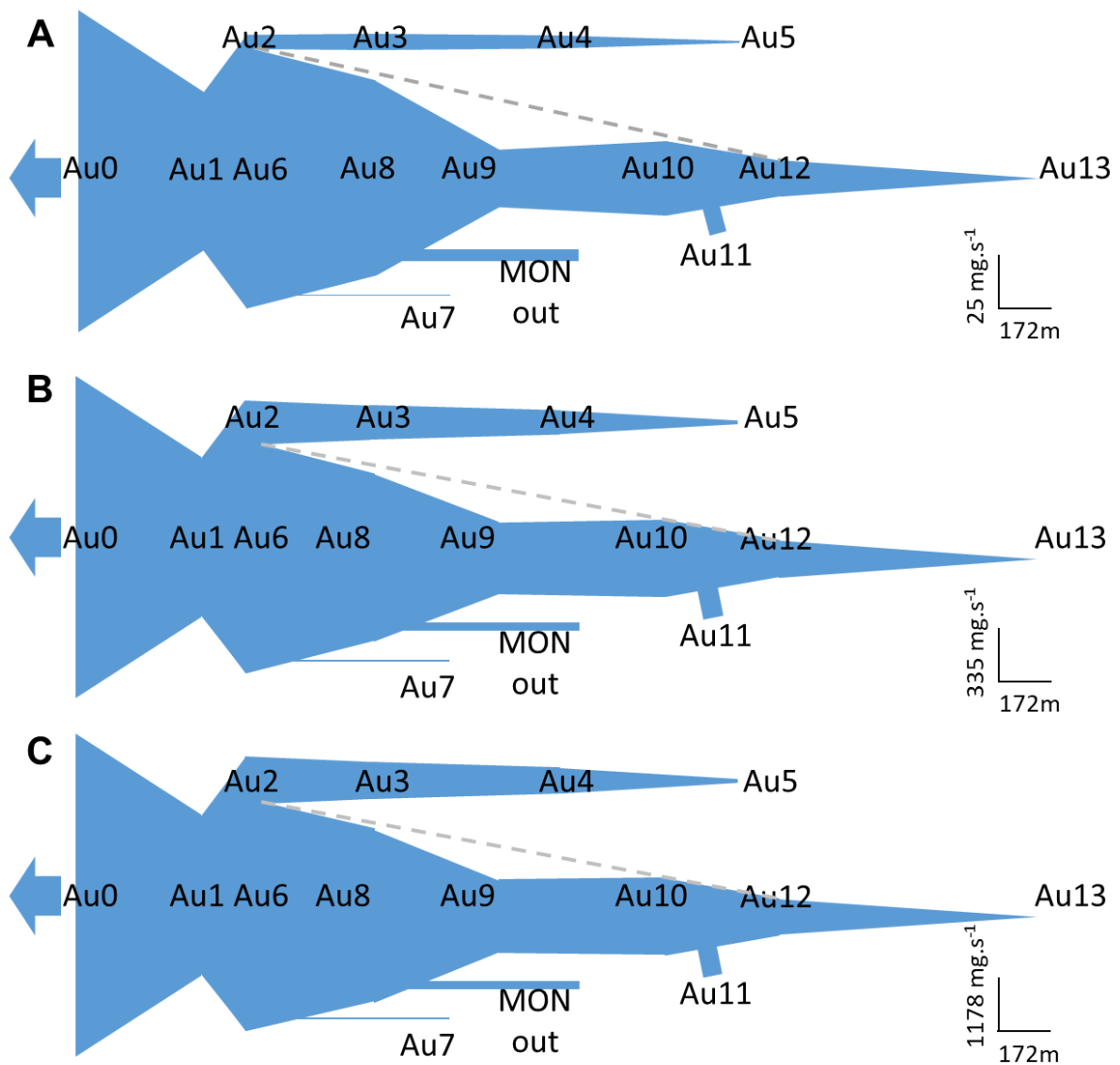


Figure 52 : Représentation schématique de l'évolution spatiale amont –aval des flux (en $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$) de nitrates (A), de calcium (B) et d'hydrogencarbonates (C) aux points d'échantillonnages. La hauteur correspond à la valeur du flux (normalisée par rapport à celui de l'exutoire) et la longueur à la distance par rapport à l'exutoire (distance calculée en suivant le cours d'eau).

5. Processus et facteurs explicatifs des variations spatiales de la composition chimique des eaux de surface

5.1. La dénitrification

Le processus de dénitrification permet d'expliquer la diminution des concentrations sur le bras nord (Au5 à Au2) ainsi que la diminution importante du flux de nitrates entre les points Au10 et Au9. Ce processus peut être mis en évidence par la relation entre le rapport Cl/NO₃ (Cl étant considéré comme conservatif puisque les flux spécifiques de Cl ne varient pas d'amont en aval) et les débits (Figure 53A) (Mengis et al., 1999). Sur le bras nord, ce rapport augmente significativement ($y=2,55e^{0,41x}$; $R^2=0,96$; $n=4$; $p<0,05$) de manière exponentielle d'amont en aval, il y a donc une perte de NO₃ par dénitrification/consommation qui peut avoir eu lieu dans les bandes enherbées le long du cours d'eau (Sebilo et al., 2003) et au sein du cours d'eau lui-même (dénitrification et consommation par les végétaux aquatiques et le phytoplancton). Cette dénitrification peut aussi avoir lieu dans les sols en zone saturée, ce qui est dû aux faibles teneurs en oxygène (Galloway et al., 2004). La relation entre Cl/NO₃ et $\delta^{15}N$ des nitrates (Figure 53B) permet de mettre en évidence la dénitrification. Les valeurs de $\delta^{15}N$ de ces points de mesure (entre 7,9 et 12,7 ‰) sont supérieures à celles des fertilisants (~4 ‰), de la matière organique (5-6 ‰) et des sols du bassin versant (de 1,9 à 5,2 ‰) (Figure. 53B et 54) (Paul et al., 2015). Les points amont du bras nord mais aussi ceux du bras mort et de l'affluent Au11, ont des valeurs de $\delta^{15}N$ élevées, notamment pour Au4 et Au5 (12,3 et 12,7 ‰ respectivement) ce qui indique des processus de dénitrification (Sébilo et al., 2003 ; Li et Ji, 2016). Néanmoins, les points Au7 et Au11 présentent aussi des valeurs de $\delta^{15}N$ élevées, même si le rapport Cl/NO₃ reste faible et peut être expliqué par des teneurs élevées en NO₃ (Figure. 54). En effet, ce bras mort a des concentrations en NO₃, SO₄ et K environ deux fois plus élevées que sur les autres points (visible en proportion sur la figure 50). Cette concentration s'explique par le lessivage des sols et l'absence de débit qui a permis une accumulation de ces éléments. Les nitrates, les sulfates et le potassium proviennent majoritairement des fertilisants qui sont utilisés sur le bassin versant et qui sont épandus entre février et avril. Tous les autres points du bassin versant ont des valeurs de rapport Cl/NO₃ similaires avec des valeurs de $\delta^{15}N$ qui sont plus élevées que celles des sols. Ces résultats indiquent que le Montoussé est un cours d'eau contaminé par les nitrates et que ces nitrates ont subi de la dénitrification (Rock and Mayer, 2002 ; Xue et al., 2009).

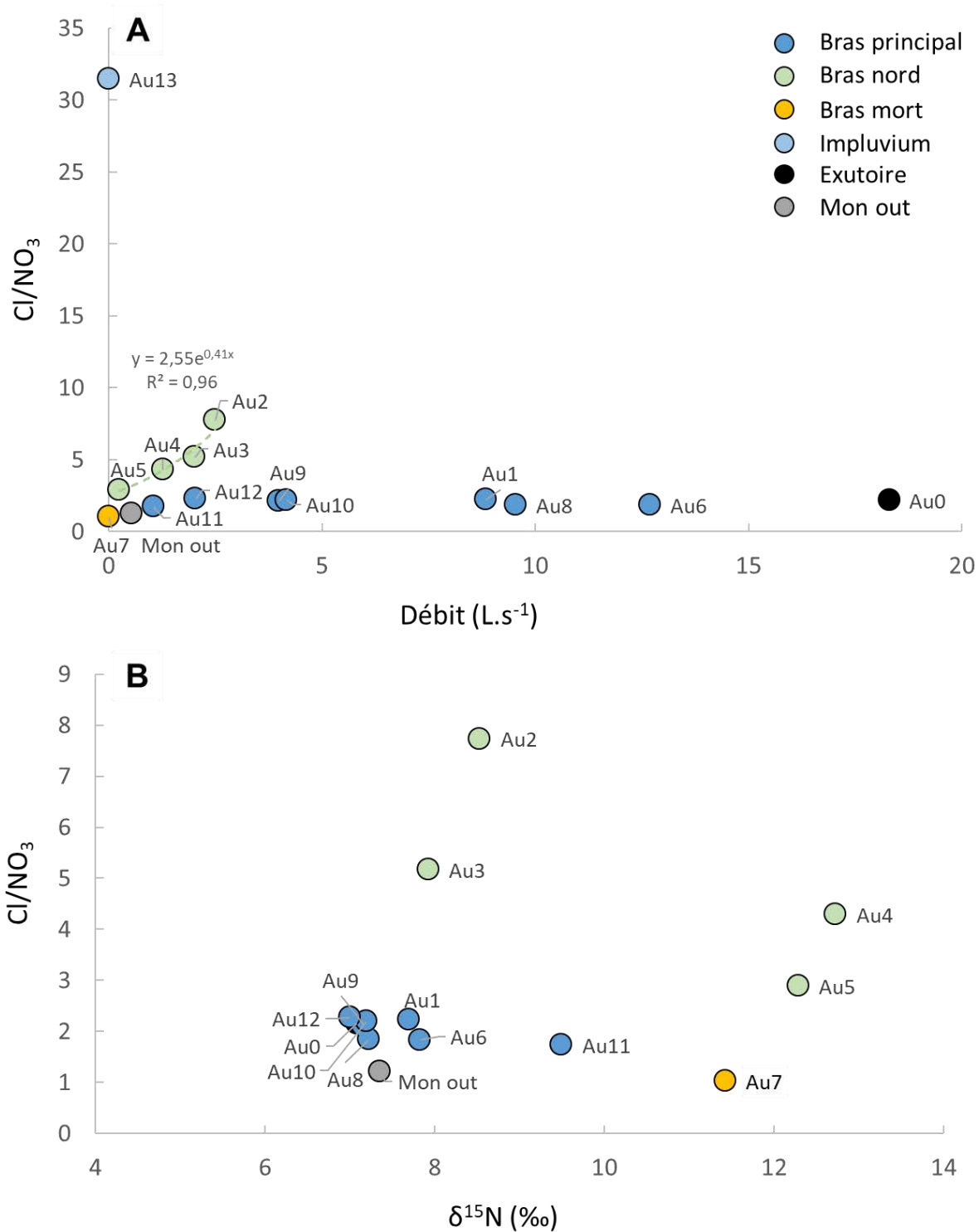


Figure 53 : Relations entre le rapport molaire Cl/NO₃ et le débit instantané (en L.s⁻¹) du ruisseau (A) et le δ¹⁵N des nitrates du ruisseau (B) au cours de la campagne de prélèvement du 9 mars 2018 sur l'ensemble du bassin versant du Montoussé.

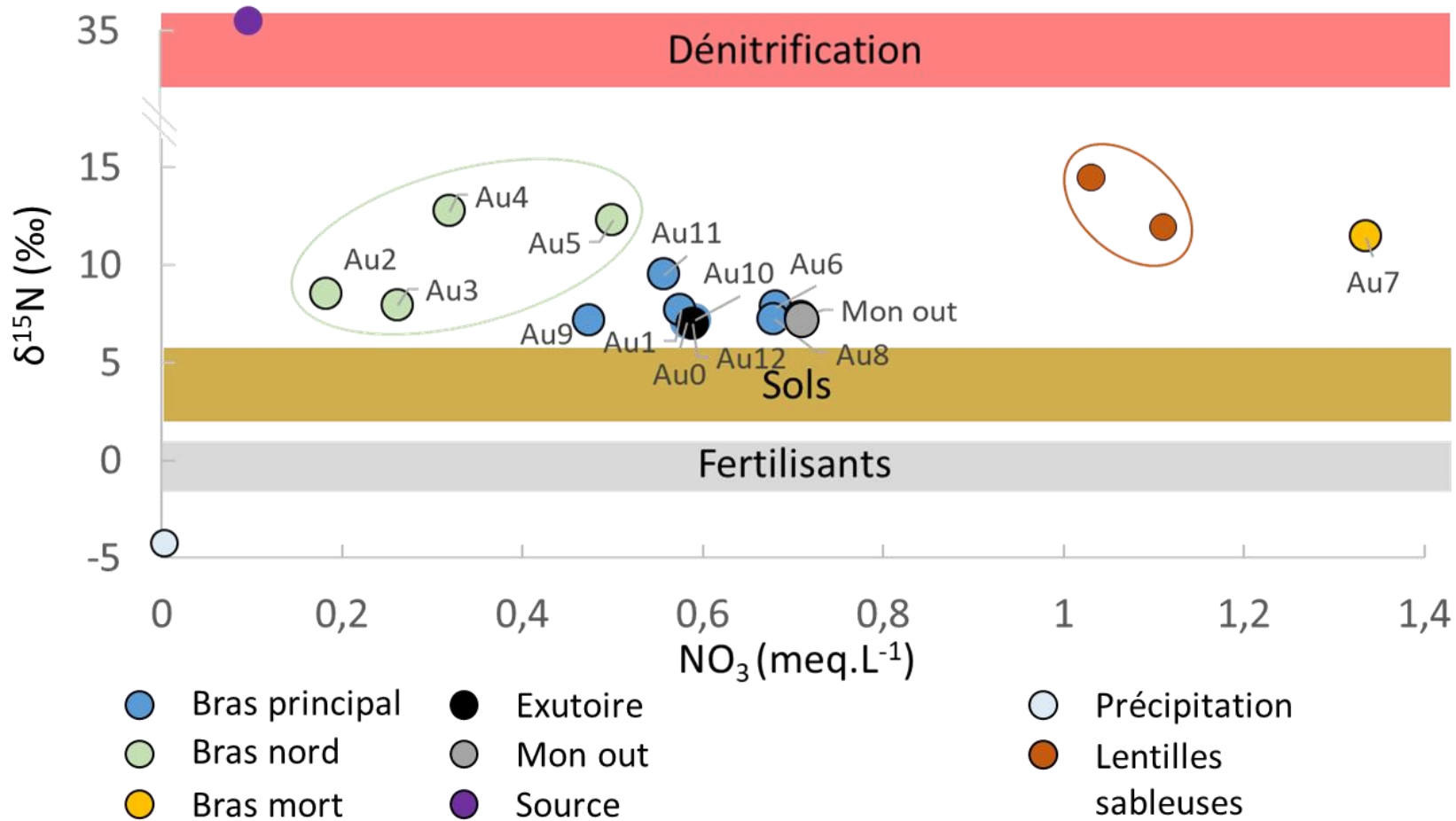


Figure 54 : Relation entre le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates et la concentration en nitrates des échantillons relatifs à l'étude spatiale du 9 mars 2018 sur le bassin versant du Montoussé. Les données de précipitations, de la source, des lentilles sableuses et des fertilisants sont issues de Paul et al (2015).

5.2. L'influence des fertilisants azotés sur la dissolution des carbonates

Le chapitre III a permis de mettre en évidence que la dissolution naturelle des carbonates des sols et de la molasse, par l'acide carbonique, pouvait être perturbée par une dissolution anthropique qui est générée par la nitrification des fertilisants azotés et par la production d'acide nitrique. L'étude spatiale du bassin versant permet aussi de mettre en avant ces processus. La relation entre les teneurs (mmoles.L^{-1}) en Ca+Mg et HCO_3 (Figure 55) permet de montrer le positionnement intermédiaire des échantillons d'eau, qui ont été prélevés lors de la campagne du 9 mars 2018, entre la droite 1/2 de dissolution naturelle (Eq. I-2) et la droite 1/1 de dissolution anthropique (Eq. I-4) (Perrin et al., 2008). Néanmoins, le nuage de points reste globalement plus proche de la droite 1/2 qui représente la dissolution naturelle. La valeur du rapport molaire Ca+Mg/HCO_3 la plus proche (0,54 ; Figure 55) de cette droite est celle obtenue au point Au13, confirmant que ce point est un impluvium qui n'aurait pas reçu de lessivage des sols. En revanche, la valeur la plus proche de la dissolution anthropique des carbonates par les fertilisants azotés est celle du point Au7 avec un rapport molaire Ca+Mg/HCO_3 de 0,73 (Figure 55). L'ensemble des autres points du bassin versant ont des valeurs comprises entre 0,55 et 0,62, ce qui indique dans tous les cas une influence des fertilisants azotés sur la dissolution des carbonates. Les points en amont du bassin versant pour le bras nord (Au5 et Au4) et pour le bras principal (Au13 et Au12) ont des rapports molaires Ca+Mg/HCO_3 inférieurs aux points en aval du bassin versant. Le volume de sols lessivés est plus faible en amont à cause de la profondeur de sol qui est moins importante.

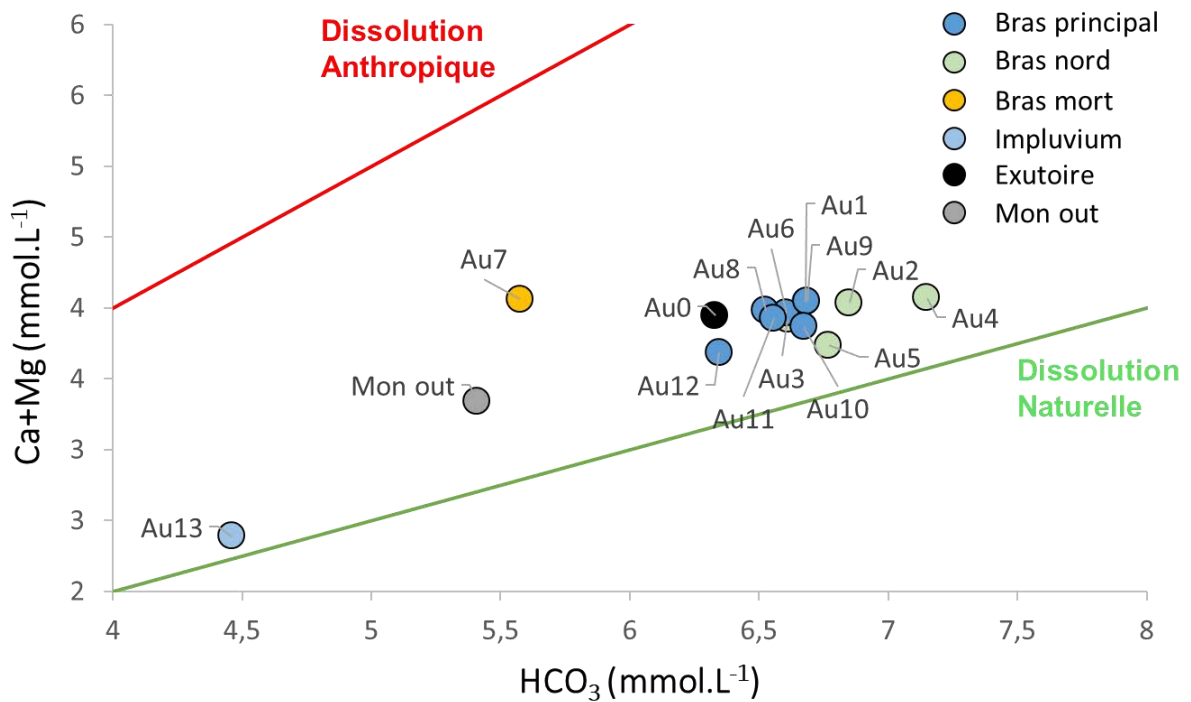


Figure 55 : Relation entre $Ca+Mg$ et HCO_3 pour l'ensemble des points échantillonnés sur les eaux de surface du bassin versant du Montoussé lors de la campagne du 9 mars 2018.

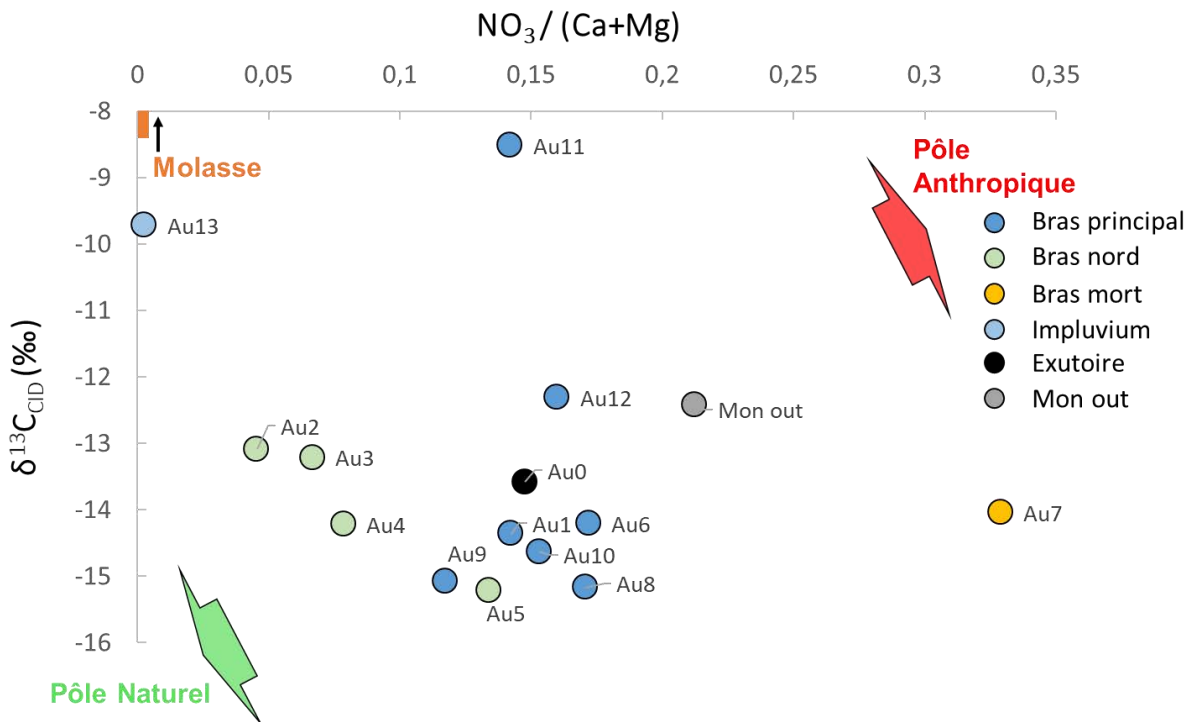


Figure 56 : Relation entre $\delta^{13}C_{CID}$ et le rapport molaire $NO_3/(Ca+Mg)$ des eaux de surface échantillonnées sur l'ensemble du bassin versant du Montoussé lors de la campagne du 9 mars 2018.

L'utilisation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ va permettre de confirmer ces résultats. En effet, la partie III.5.3 a permis de mettre en avant le lien entre les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et l'impact des fertilisants azotés sur les processus de dissolution des carbonates. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ obtenues sur les différents points d'échantillonnage, lors de la campagne du 9 mars sur le bassin versant du Montoussé, sont comprises entre -16 et -8 ‰ (Figure 56). Ces valeurs sont similaires à celles qui ont été obtenues par Brunet et al. (2011) sur le bassin versant du Montoussé en avril 2007, hormis pour les points Au11 (-8,5 ‰) et Au13 (-9,7 ‰) qui présentent des valeurs plus élevées. Ces valeurs, plus élevées, pourraient signifier une influence plus marquée d'une dissolution anthropique des carbonates sur les sous-bassins situés à l'amont de ces deux points. Néanmoins, la relation entre les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le rapport molaire $\text{NO}_3/(\text{Ca}+\text{Mg})$ ne permet pas de confirmer cette hypothèse pour le point Au13 qui présente un rapport molaire $\text{NO}_3/(\text{Ca}+\text{Mg})$ très faible (Figure 56). Cette faible valeur du rapport, associée à un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ élevé, pourrait confirmer l'hypothèse de la partie III.5.3, selon laquelle, l'érosion des sols du bassin versant a pu mettre au jour de la molasse dont le $\delta^{13}\text{C}$ est supérieur à -7,9 ‰ dû à l'hétérogénéité de la molasse montrée par Brunet et al (2011). Les autres points ont des valeurs qui montrent un mélange entre une source du carbone provenant de la matière organique (-28 ‰) et de la molasse (-7,9 ‰ ; Brunet et al., 2011) avec une valeur du rapport molaire $\text{NO}_3/(\text{Ca}+\text{Mg})$ qui témoigne de l'influence d'une dissolution anthropique des carbonates. La valeur élevée de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ du point Au11 peut s'expliquer par une influence directe de la dissolution de la molasse qui possède des valeurs supérieures à -7,9 ‰ et une alimentation par des eaux proches de la source du Montoussé qui se trouvent en amont. La mise au jour de molasse, qui possède des valeurs plus élevées que -7,9 ‰, par l'érosion des sols, permet d'expliquer les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des points Au11 et Au13, qui sont situés dans la partie amont du bassin versant et dans une zone géographique proche.

On a pu voir précédemment que les concentrations en nitrates pouvaient dépendre de la dénitrification. La relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le delta alcalinité (ΔHCO_3) permet de montrer l'influence des fertilisants azotés sur la dissolution des carbonates sans être influencée par le processus de dénitrification (Figure 57). Les points du bras nord (Au5 à Au2) sont un bon exemple de ce processus. Le bras nord est soumis à de la dénitrification ce qui entraîne une diminution de la concentration en nitrates et une diminution du rapport molaire $\text{NO}_3/(\text{Ca}+\text{Mg})$, alors que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ augmente (Figure 56). Cette relation est en opposition à ce

qui devrait se passer avec l'influence des fertilisants azotés. Cependant, la figure 10 permet de montrer une relation linéaire entre le ΔHCO_3 et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ qui augmente d'amont en aval ($y=3,96x - 18,03$; $R^2=0,99$, $n=4$; $p\leq 0,01$) pour le bras nord montrant bien l'influence des fertilisants azotés sur la perte d'alcalinité et sur la dissolution des carbonates (dissolution anthropique).

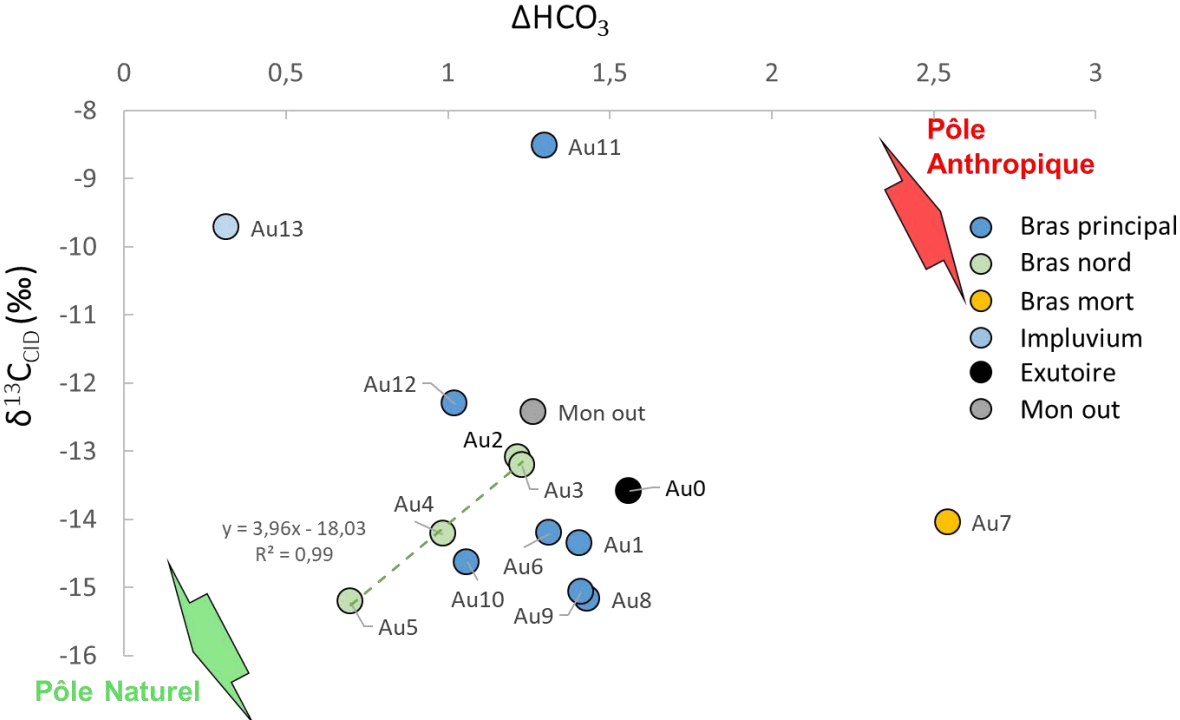


Figure 57 : Relation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et ΔHCO_3 du ruisseau du Montoussé.

6. Conclusion

Cette approche dans l'espace, grâce à la campagne d'échantillonnage du 9 mars 2018, a permis d'avoir une photographie instantanée de la variation spatiale de la composition chimique des eaux de surface sur le bassin versant du Montoussé. Elle a permis aussi de mettre en avant l'hétérogénéité spatiale d'un cours d'eau et de ses différents bras à l'échelle d'un petit bassin versant. Cette hétérogénéité a révélé des états de surface différents (sols, molasse, cultures) et des processus différents (hydrologiques, biogéochimiques, anthropiques) qui interviennent dans le contrôle de la composition chimique et isotopique des eaux de surface. La plus grande différence a pu être observée entre les sources amonts, qui ont une signature des interactions directes avec les pratiques culturales (bras nord) ou une signature proche des eaux de pluies (impluvium), et le reste du ruisseau. L'analyse des variations spatiales de débits a permis de mettre en évidence des pertes souterraines vers les nappes alluviales/colluviales, au niveau des faciès les plus sableux de la molasse (lentilles sableuses) ainsi que les apports de flux de chacun des bras au cours d'eau principal. Les évolutions amont-aval sur le bras nord du rapport NO_3/Cl ainsi que du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et $\delta^{15}\text{NNO}_3$ ont permis de mettre en évidence des processus de dénitrification au sein du bassin versant. Les variations spatiales des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ont révélé une certaine hétérogénéité de la molasse et de ses affleurements ainsi que les influences naturelles et anthropiques (par l'utilisation des fertilisants azotés) sur la dissolution des carbonates sur le bassin versant. Enfin, la relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le ΔHCO_3 a permis de montrer que l'influence des fertilisants azotés sur la dissolution des carbonates augmentait d'amont en aval.

Chapitre V Rôle des crues dans les transferts de matière

1. Introduction

Le transport des éléments qui sont présents dans un cours d'eau est fortement influencé par son débit, que ce soit pour les matières en suspension (MES) ou pour les matières dissoutes comme les ions majeurs (Klein, 1984 ; Etchanchu et Probst, 1988 ; Probst, 1992 ; Ferrant, 2009 ; Godesy et al., 2009). Les périodes de « hautes eaux » d'un cours d'eau ainsi que les crues hors ou lors de ces périodes, ont un rôle majeur dans les transferts de matière (Fisher and Minckley, 1978 ; Probst, 1986 ; Idir, 1998 ; Roussiez et al., 2013 ; Ponnou-Delaffon et al., 2020).

Le but de ce chapitre est de montrer : (i) les caractéristiques générales des crues ; (ii) l'intérêt de l'utilisation des crues pour remonter aux compartiments d'origine des éléments et à leurs voies de transfert ; (iii) le rôle des crues sur le transport des éléments.

2. Les mécanismes de la crue

Une crue est par définition : « *une augmentation très nette du débit d'un cours d'eau* » (Cappus, 1960). La formation d'une crue dépendra de paramètres initiaux : (i) la géomorphologie du bassin versant (forme, surface, altitude, pentes, caractéristiques physico-chimiques du sol, du substrat, de l'occupation des sols, de la quantité d'eau qui est contenue dans le bassin...) (Anderson et Burt, 1978) ; (ii) les conditions climatiques (quantité de pluie, intensité de la pluie...) (Hoyt and Langbein, 1939 ; Hewlet, 1961 ; Linsley, 1967 ; Braud et al., 2014 ; Musolff et al., 2015).

L'hydrogramme d'une crue, c'est à dire sa forme, permet de mieux la caractériser. La figure 58 montre des hydrogrammes de crues avec les précipitations (hyétogramme) qui ont engendré ces crues. Un hydrogramme et un hyétogramme font apparaître certains éléments et périodes caractéristiques d'une crue de manière évidente comme : le début des précipitations ; le cumul des précipitations ; l'intensité maximale des précipitations ; le débit de début de la crue (Q_0) ; le débit maximal de la crue (Q_{max}) ; le temps de montée (temps entre

Q_0 et Q_{max}) ; la courbe de décrue. Il existe de nombreux paramètres qui sont utilisés pour mieux définir les crues et pour améliorer leurs traitements, leurs identifications et/ou leurs modélisations (Anderson et Burt, 1978 ; Etchanchu, 1988 ; Butturini and Sabater, 2002 ; Butturini et al., 2006 ; El Azzi, 2012 ; Bieroza and Heathwaite, 2015 ; Fovet et al., 2015).

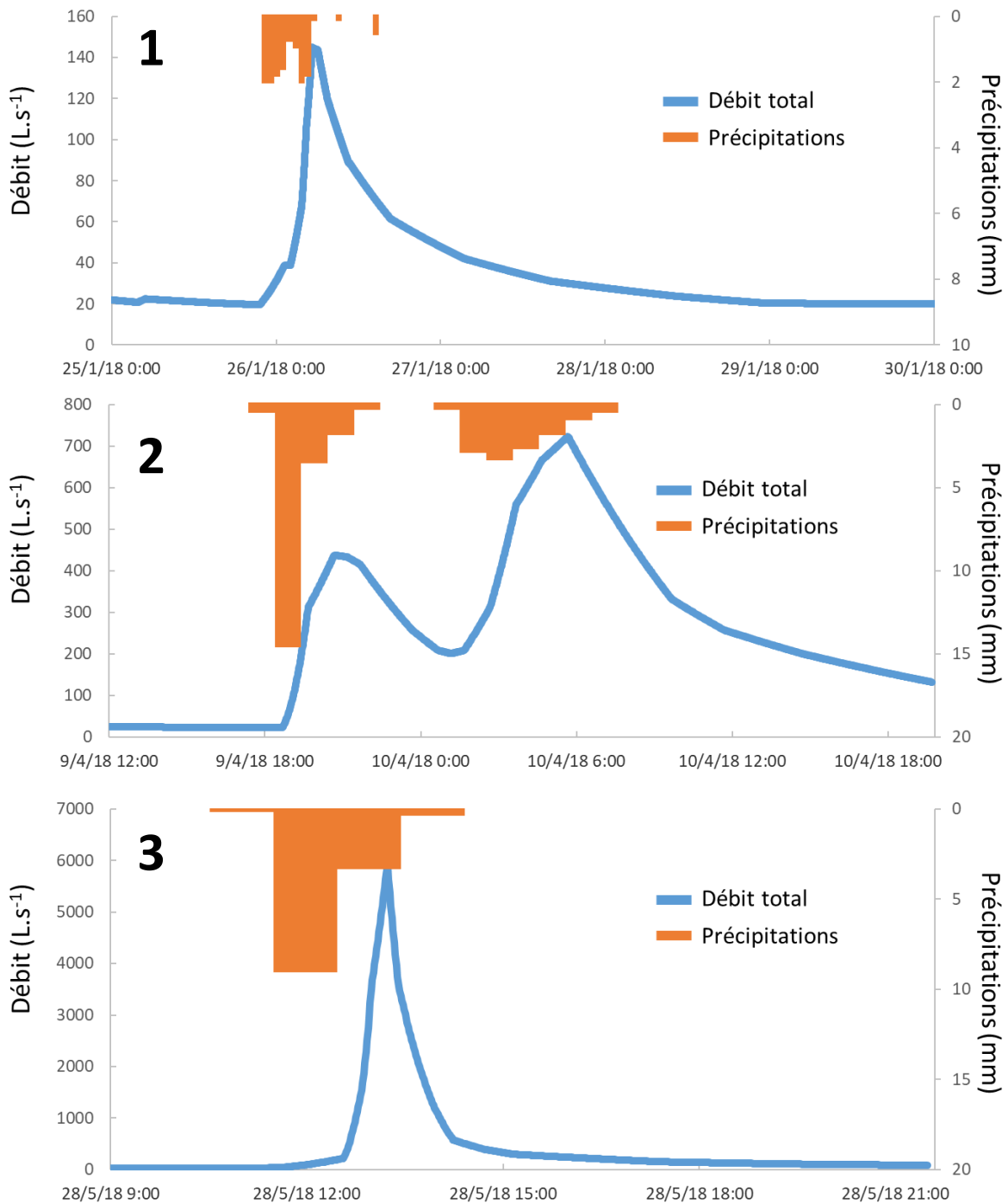


Figure 58 : Hydrogrammes et hyétogrammes de 3 différentes crues du Montoussé : 26 janvier 2018 (1), 9-10 avril 2018 (2) et 28 mai 2018 (3).

La figure 58 montre la diversité des évènements de crues sur un même bassin versant. Une saison identique peut engendrer 2 crues différentes (cru 2 vs. cru 3) en fonction de l'intensité des précipitations et de l'humidité des sols avant l'épisode de crue. A contrario, deux crues à des saisons différentes peuvent avoir une forme similaire (cru 1 vs. cru 3). De plus, malgré des cumuls de précipitation identiques (13,3 mm), les crues 1 et 3 ont des débits moyens et maximums différents (Tableau VI), ce qui peut être expliqué par des intensités de précipitations différentes (2 mm vs. 9 mm). Le volume total écoulé de chacune des crues 1 à 3 est inférieur à la quantité de précipitations qui ont engendré ces crues (Tableau VI). La cru 2 permet de montrer la complexité des crues et l'effet de l'apport de nouvelles précipitations. Ces nouvelles précipitations de plus faibles intensités (13,7 mm vs. 3,2 mm) et de cumuls moins importants (20 mm vs. 12,5 mm) provoquent une ré-augmentation du débit plus importante. Bien que le débit maximal (plus de 40x celui de la cru 1 et 8x celui de la cru 2) de la cru 3 soit supérieur aux deux autres, c'est la cru 2 qui a transporté le plus grand volume d'eau (près de 30000m³ équivalents à « 12 piscines olympiques »). La durée de la cru paraît être une caractéristique importante, en plus du débit maximum, dans l'augmentation du volume d'eau écoulé (volume = débit * temps). La définition d'un début de cru est simple : « lorsque le débit augmente rapidement » (avec un changement de pente de la courbe et un point d'inflexion marqué). Cependant, il n'y a pas de solution unique pour définir la fin d'une cru. Le plus simple serait d'attendre que le débit revienne à son niveau de pré-cru. Cependant, la descente de cru peut durer de nombreux jours et être interrompue par de nouvelles précipitations qui ralentiront la diminution du débit ou provoqueront une nouvelle cru. Butturini and Sabater (2002) définissent la fin de la cru lorsque le taux de diminution du débit de la décroissance est inférieur à 10%.j⁻¹ sur un bassin versant plus grand (15,5 km²) avec un débit de base supérieur (30 l.s⁻¹) et des durées de crues plus longues (> 3 jours). La fin des crues du bassin versant du Montoussé a été définie comme l'arrêt des écoulements hypodermiques, qui a été obtenu à l'aide du découpage graphique des hydrogrammes de crues selon la loi de Maillet (Maillet, 1905) qui sera développé dans la partie V.2.

Un total de 130 crues a été obtenu à la suite de ce traitement sur la période 2008-2018 à l'aide des données de hauteur d'eau enregistrées en continu par le limnigraphe qui permet une analyse plus fine des hydrogrammes de crues. Sur ces 130 crues, 49 crues « simples » (de formes identiques aux crues 1 et 3) ont été sélectionnées pour effectuer une moyenne des

crues du bassin et utiliser les paramètres du Tableau VI. Les autres évènements de crues sont considérés comme multiples et la crue 2 servira de référence pour ces évènements complexes. Les moyennes des 49 évènements simples montrent une grande variabilité avec un écart-type supérieur à la moyenne pour le volume total écoulé ainsi que pour les débits maximums et moyens. La montée des crues est rapide (3,23 heures en moyenne) avec une durée totale des crues qui est courte (durée < 1 jour). Les caractéristiques des crues du bassin versant du Montoussé, avec une durée infra-journalière et un débit maximal de $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ soit $1580 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau VI) correspondent à celles des « flash floods » qui ont été définies par Braud et al. (2014). Ce terme a été mis en avant par Hoyt and Langbein (1939) pour décrire des crues spectaculaires et de courtes durées dans des régions semi-arides aux Etats-Unis.

Tableau VI : Caractéristiques des crues simples (moyennes des 49 évènements et crues 1 et 3) et de la crue complexe 2 qui ont été enregistrées au cours de la période 2008-20018 : P (cumul total des précipitations de la crue), P_{max} (intensité maximale des précipitations), durée (durée totale de la crue entre Q_0 et la fin de la crue), V_{tot} (volume total écoulé lors de la crue), Q_{max} (débit maximal instantané), Q_{moy} (débit moyen de la crue) et Q_0 (débit de départ de la crue).

Variables	Moyenne \pm écart-type des de 49 crues simples	Crue simple 1 26/01/2018	Crue simple 2 09/04/2018	Crue simple 3 28/05/2018
P (mm)	14,1 \pm 11,1	13,3	32,5	13,3
P_{max} (mm.h ⁻¹)	7,4 \pm 7,0	2,02	13,7	9,3
Durée (jour)	0,96 \pm 0,82	3,06	1,03	0,43
Durée de la montée (heure)	3,23 \pm 2,57	7	2,5	2,00
V_{tot} (m ³)	12570 \pm 21128	11760,5	29517,7	20303,7
V_{tot} (mm)	3,9 \pm 6,6	3,7	9,2	7,0
Q_{max} (L.s ⁻¹)	1580 \pm 3527	144,6	713,8	5883,8
Q_{moy} (L.s ⁻¹)	226 \pm 401	44,4	331,3	550,2
Q_0 (L.s ⁻¹)	31,6 \pm 33,4	20,2	77,1	30,3
Temps depuis la dernière crue (jour)	20 \pm 35	3,2	44,4	0,125

3. Le découpage hydrologique des crues

Pour mieux comprendre l'origine des éléments qui sont transportés par les crues et leur voie de transfert vers le ruisseau, il faut déterminer la nature et la contribution des différents écoulements qui ont lieu lors des crues. Il est possible de séparer les écoulements par des méthodes graphiques et des mesures hydrochimiques aux exutoires des bassins versants (Barnes, 1939 ; Probst, 1983 ; Ladouche et al., 2011). Le découpage d'hydrogramme de crues par la méthode graphique va être utilisé sur le bassin versant du Montoussé sur les crues simples 1 à 3 présentées sur la figure 58.

Ce découpage repose sur la courbe de décrue d'un évènement qui devrait suivre une exponentielle décroissante (la loi de tarissement de Maillet, 1905) :

$$Q_t = Q_0 * e^{-\alpha t} \quad \text{Eq (V-1)}$$

Avec Q_t le débit à l'instant t , Q_0 le débit initial de la vidange à $t=0$ et α le coefficient de tarissement.

Ce coefficient est propre à la vidange de chacun des réservoirs et constant pour un bassin versant donné. Ce coefficient dépend des caractéristiques physiques de chaque réservoir (taille, porosité, perméabilité, rugosité, ...). Des changements dans la valeur de ce coefficient au cours de la descente de crue vont permettre de déterminer les vidanges des différents réservoirs, et donc les apports d'eau des différents écoulements, qui sont issus de ces réservoirs. Il existe différentes approches dans le découpage des hydrogrammes de crues selon la loi de Maillet. La plus simple est celle de Linsley and Franzini (1979) qui consiste à séparer la crue en 2 réservoirs : eau de ruissellement et eau de nappe. La méthode qui est utilisée pour cette étude consiste à transformer le débit de la crue en logarithme népérien, ce qui va transformer les courbes en droites (Figure 59). La descente de crue sera alors divisée en 3 droites correspondant à la vidange de 3 réservoirs différents et donc de 3 écoulements différents. Chaque rupture de pente correspond à la transition de la vidange d'un réservoir à l'autre et donc, d'un écoulement à l'autre (Probst, 1983 ; El Azzi 2012).

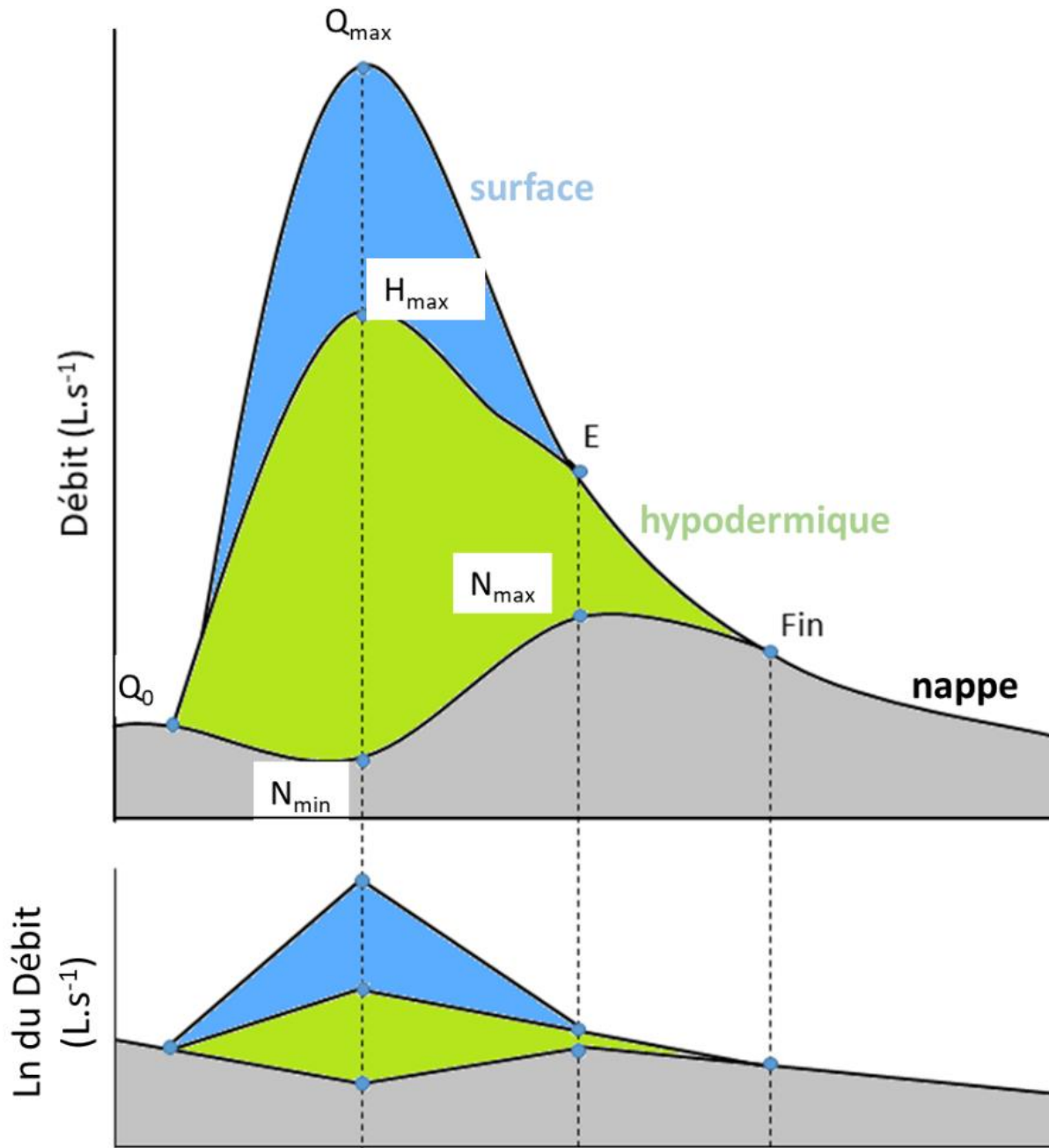


Figure 59 : Décomposition graphique théorique d'un hydrogramme de crue (d'après Probst, 1983 modifié). Q_0 correspond au début initial de la crue, Q_{max} au débit maximal, H_{max} au point du débit maximal de l'écoulement hypodermique aligné avec Q_{max} , N_{min} au point du débit minimal de la nappe alignée avec Q_{max} et H_{max} , E au point de rupture entre l'écoulement superficiel et hypodermique, N_{max} au point maximal de débit de l'écoulement de la nappe aligné avec E , Fin à la fin de l'écoulement hypodermique et la fin de la crue.

Sur le bassin du Montoussé, les 3 écoulements sont les suivants : (i) l'écoulement superficiel dit de surface, qui provient du ruissellement des précipitations qui ne se sont pas infiltrées le long des versants du bassin (Horton, 1933); (ii) l'écoulement de subsurface dit hypodermique, est l'écoulement de l'eau qui se situe dans la zone non saturée du bassin (les sols argilo-limoneux du bassin versant du Montoussé) qui va être libérée par effet piston par les eaux d'infiltration (Hewlett and Hibbert, 1967) ; (iii) l'écoulement profond dit de nappe qui vient des aquifères souterrains et qui contribue de manière continue au débit du ruisseau.

Cette méthode a été utilisée pour découper les hydrogrammes des crues 1 à 3 (Figure 60 et 61), ce qui a permis de déterminer les contributions des écoulements de surface, hypodermiques et de nappe (Figure 60 et 61). Les points E (cf définition sur Figure 59) des crues 1 et 3 ne sont pas sur la droite de décrue mais en dessous. Cela est dû aux précipitations qui ont repris (pour la crue 1) ou ont continué (crue 3) (Figure 58). Les précipitations entraînent une à plusieurs ruptures de pente dans les courbes de décrues. Le point E correspond à l'intersection entre la droite de décrue franche de l'écoulement superficiel ; et la droite de tarissement hypodermique (Roche, 1963). Il a été créé avec la première partie de la décrue rapide avant les différentes ruptures dues aux précipitations (Figure 62).

Les contributions de chacun des écoulements pour chacune des 3 crues présentées (Figures 58, 60 et 61) sont données dans le Tableau VII. Ces contributions sont très différentes d'une crue à l'autre et donnent un aperçu des différents comportements hydrologiques et de la dominance des écoulements en fonction de la crue. Les écoulements superficiels et hypodermiques augmentent en même temps que le débit total. L'écoulement superficiel est plus important dans la crue 3, qui est celle qui présente une montée rapide (2h) et le plus fort débit. Le fait d'avoir une forme simple et un débit important entraîne une diminution relative de la part de l'écoulement de la nappe. De plus, la différence dans l'intensité des précipitations permet d'illustrer ce phénomène entre la crue 1 et la crue 3 (Figures 60 et 61, Tableau VII). Le Q_{\max} de la crue 2 est plus important que la crue 1 mais la part de l'écoulement de surface y est moins importante. La contribution des écoulements de surface ne dépend donc pas seulement du Q_{\max} (Tableau VI et VII). En effet, le fait que la crue 2 soit un événement survenant après une période de 44 jours sans crue (Tableau VII) a permis un stockage de l'eau des premières précipitations dans le sol. Cette eau a ensuite été poussée par effet chasse d'eau par le 2^{ème}

évènement de précipitations qui a engendré la seconde partie de la crue (Loye-Pilot and Jusserand, 1990).

Tableau VII : Volumes relatifs (%) des différents écoulements des crues 1 à 3 par rapport au volume total de chaque crue. Une crue allant de Q0 à Fin (Figure 59).

Volume des Ecoulements en %	Crue 1	Crue 2	Crue 3
Superficiel	26,1	23,5	72,2
Hypodermique	22,9	44,1	13,8
Nappe	51,2	32,4	14,0

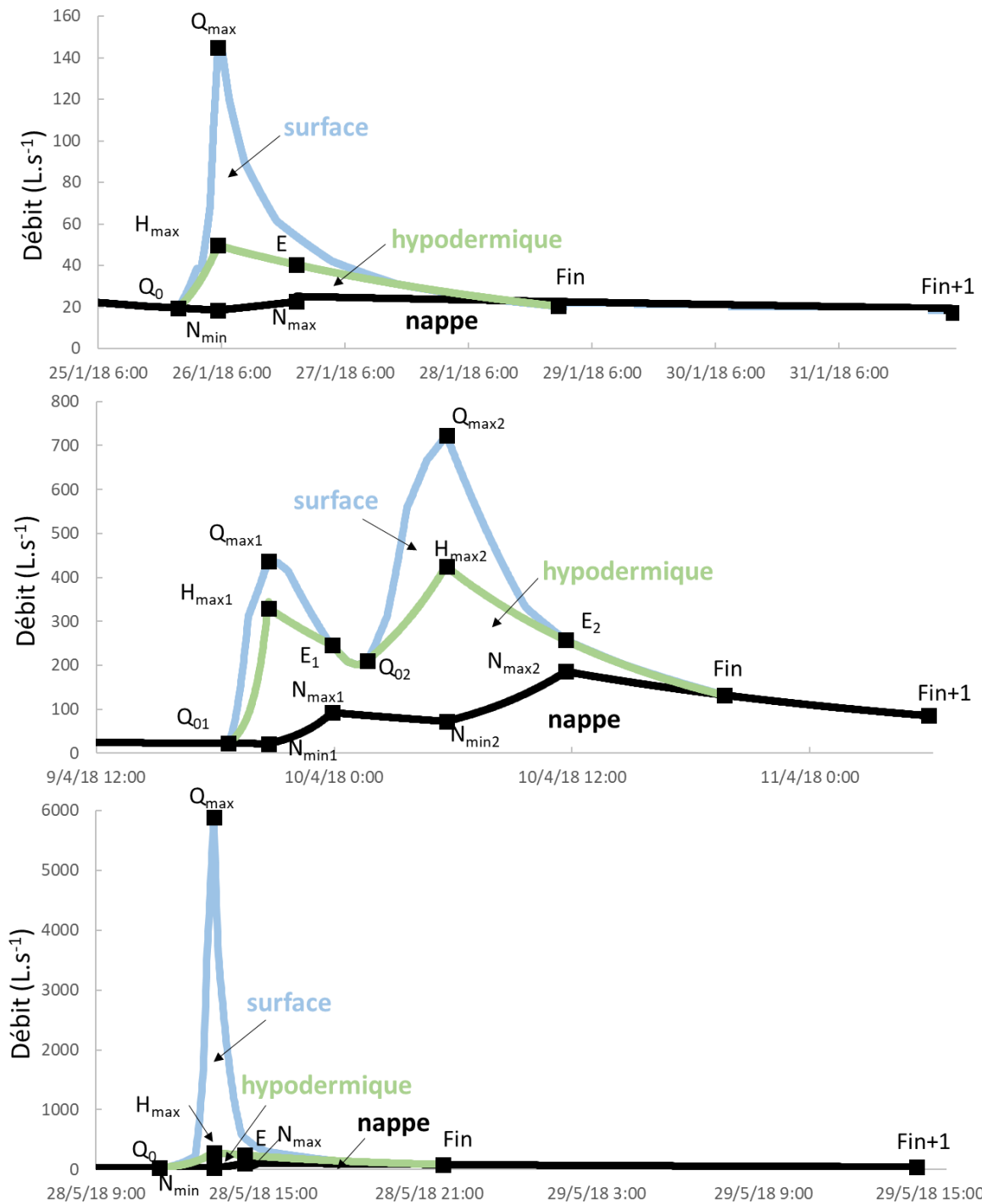


Figure 60 : Représentation des écoulements de 3 crues (1, 2 et 3) du bassin versant du Montoussé avec les débits en coordonnées normales. Fin+1 au point qui sert à tracer la droite dont le prolongement déterminera N_{max} .

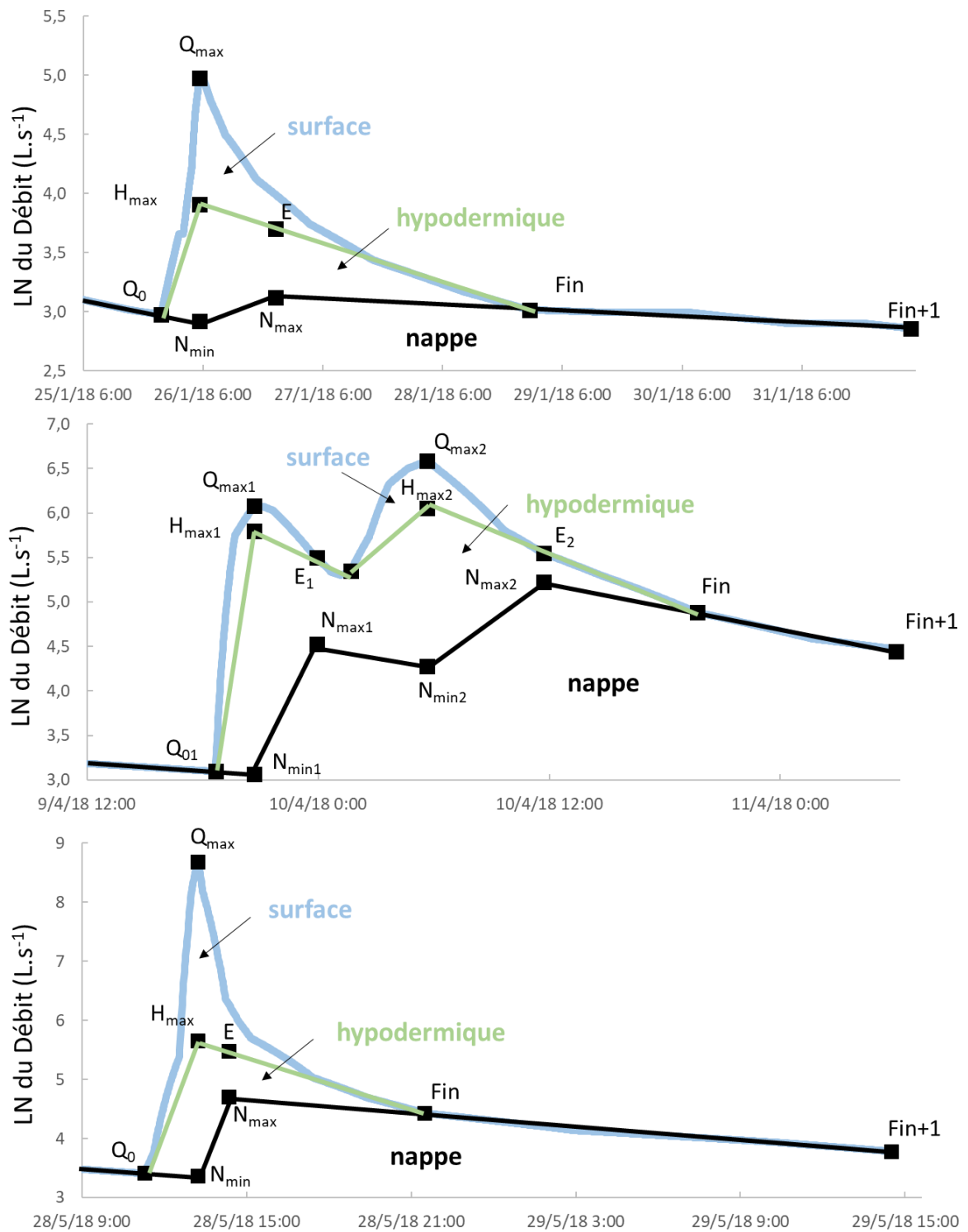


Figure 61 : Décomposition graphique de l'hydrogramme des 3 crues (1, 2 et 3) du bassin versant du Montoussé avec les débits en coordonnées logarithmiques (Ln Débit). Fin+1 au point qui sert à tracer la droite dont le prolongement déterminera N_{max} .

4. Les relations concentration/débit (C/Q)

4.1. Les relations C/Q à long terme

La crue d'une rivière est le vecteur de transport principal des éléments (Toler, 1965 ; Probst et Bazerbachi, 1986 ; Idir, 1998 ; Roussiez et al., 2013). Le transport des éléments est souvent représenté à l'aide de l'évolution annuelle des concentrations et du débit. Ainsi, la relation entre la concentration (C) et le débit (Q), ou relation C/Q a permis à de nombreuses études de caractériser ce transport (Klein, 1984 ; Probst, 1986 ; Evans and Davies, 1998 ; Butturini and Sabater, 2002 ; Godsey et al., 2009 ; Bowes et al., 2015 ; Minaudo et al., 2019). Ces relations C/Q ont été illustrées à l'aide de l'équation puissance qui suit :

$$C = aQ^b \quad \text{Eq (V-2)}$$

Avec C= concentration de l'élément, a= constante de la concentration, Q= débit, b= coefficient qui représente la pente de la droite en logC/logQ (Probst, 1986 ; Meybeck and Moatar, 2012).

Ces études ont montré qu'il existe 3 types de relations C/Q possibles dans un bassin versant (Figure 62) : (i) une augmentation de C en fonction de Q, ou les concentrations sont souvent associée aux MES et aux polluants d'origine diffuse (Probst et Bazerbachi, 1986 ; Idir, 1998 ; Moatar et al., 2017) ; (ii) pas de relation entre C et Q, associée à une distribution homogène de l'élément dans les réservoirs du bassin (Godesy et al., 2009) ; (iii) une diminution ou dilution associée à une dilution des polluants d'origine ponctuelle, des nutriments et des ions majeurs pendant les périodes de hautes eaux ou pendant les crues (Meybeck and Moatar, 2012).

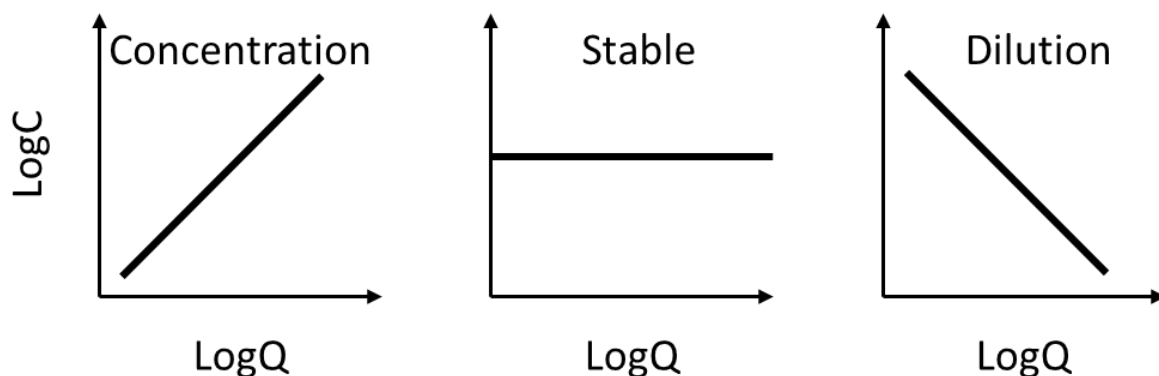


Figure 62 : Schéma des 3 grandes possibilités de relation C/Q.

La valeur de b va être utilisée pour déterminer si les relations C/Q sont des relations de concentration ($b > 0,1$), stable ($-0,1 < b < 0,1$) ou de dilution ($b < -0,1$) (Musolf et al., 2015 ; Hoagland et al., 2017). La majorité des éléments étudiés sur le bassin versant du Montoussé sont dans la catégorie de la dilution (Figure 63). En effet, comme cela a été montré dans la partie III.4., ces éléments (Cl, SO_4 , HCO_3 , Ca, Mg et Na) sont ceux qui subissent les plus fortes dilutions en hautes eaux, et encore plus en période de crues. Les éléments comme K, DOC et surtout les MES ($b = 1,15$) sont concentrés lors des hautes eaux et des périodes de crues. Les trois derniers éléments qui sont présentés sur la figure 63 (F, NO_3 et Si) ont des tendances significatives mais avec des R^2 faibles. Le nuage de point de Si peut se diviser en 2 groupes situés de part et d'autre d'une valeur de débit de $20 L.s^{-1}$. La première partie de ce nuage de points indique une tendance significative à la diminution ($y=5,89x-0,13$; $R^2=0,23$; $n=404$; $p<0,01$) tandis que la seconde ne montre pas de tendance significative.

Ces résultats sont similaires à ceux des bassins versants agricoles de Musolf et al. (2015) pour Cl, SO_4 , Ca, Mg, HCO_3 , DOC et MES. Les concentrations de MES augmentent avec le débit et de manière importante ($b = 1,15$). Moatar et al. (2007) montrent que de nombreux bassins versants (93% des 293 bassins versants étudiés) de différentes tailles, présentent des relations similaires avec un b médian de 0,8. Probst (1986) montre des valeurs de b qui sont élevées (tel que $b= 1,332$) en hautes eaux pour le bassin versant du Girou qui draine un substratum molassique en rive droite de la Garonne.

Pour mieux visualiser ces résultats, on peut représenter, sur la figure 64, la valeur de l'exposant b de chaque relation en fonction du rapport des coefficients de variation des concentrations et des débits :

$$CV_C / CV_Q \quad \text{Eq (V-3)}$$

Avec CV_C le coefficient de variation (écart-type / moyenne) de la concentration de l'élément et CV_Q le coefficient de variation (écart-type / moyenne) du débit.

Un rapport $CV_C / CV_Q < 0,2$ en lien avec une valeur de b comprise entre $-0,1$ et $0,1$ met en évidence une zone sur la Figure 64 où les concentrations des éléments varient peu en fonction des débits (Godsey et al., 2009). Les MES sont le seul paramètre présentant un rapport $CV_C / CV_Q > 1$, ce qui montre que les MES augmentent fortement avec le débit (Figure 64). Les éléments majeurs (Ca, Mg, Na, HCO_3 , Cl et SO_4) ainsi que le DOC sont généralement en dessous

de cette zone de dynamique importante comme cela a été montré par ailleurs par Musolf et al. (2015). De plus, F, NO₃ et Si sont dans la « zone de stabilité » (Figure 64) comme ce qui a été montré précédemment, avec des R² et des coefficient b faibles. Cela s'explique par leurs réservoirs d'origine et les relations entre leurs concentrations pendant les hautes eaux et pendant les évènements de crues (Moatar et al., 2017).

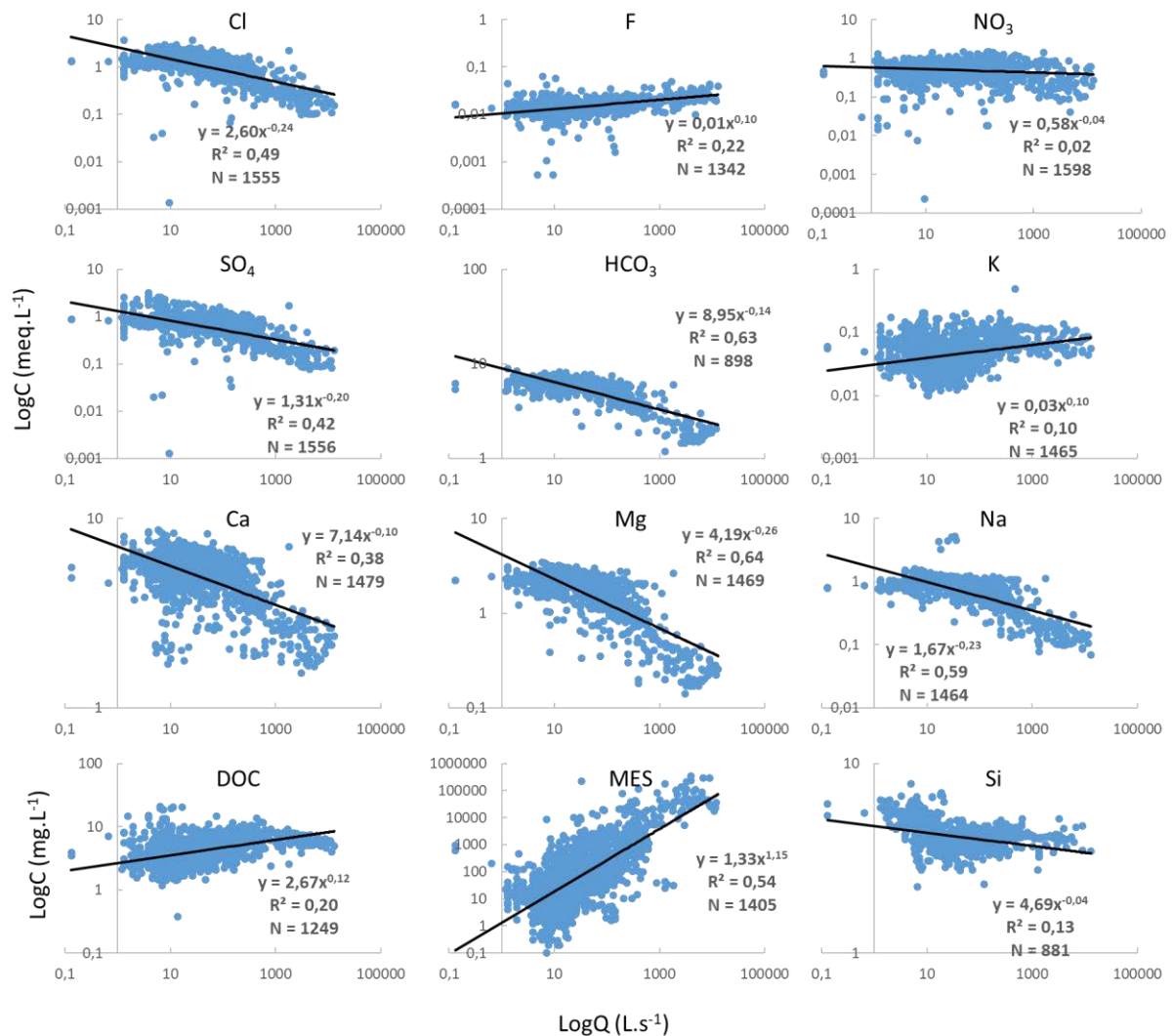


Figure 63 : Relation C/Q des éléments majeurs (Cl, F, NO₃, SO₄, HCO₃, K, Ca, Mg et Na), du carbone organique dissous (DOC), des matières en suspensions (MES) et de Si pour la période allant de octobre 2004 à septembre 2018. Les relations puissances (lignes continues noires) entre les éléments et le débit ont des valeurs de p<0,01.

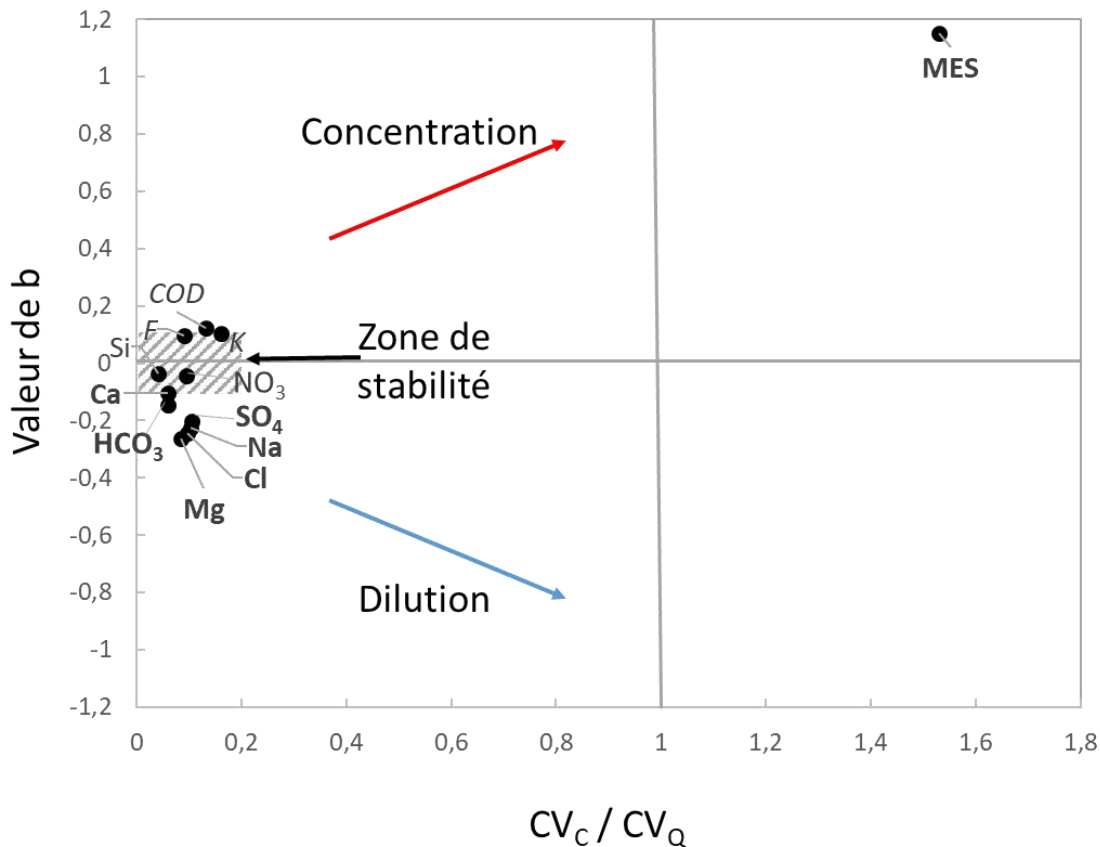


Figure 64 : Relation entre la valeur de la pente b dans la relation C/Q ($C = aQ^b$) et le rapport entre le coefficient de variation des concentrations (CV_c) et celui des variations des débits (CV_Q) pour les différents éléments pour la période allant de octobre 2004 à septembre 2018. Les valeurs du rapport $CV_c / CV_Q > 1$ indiquent une forte relation entre les concentrations et les débits. Les attributs de caractères du nom des éléments correspondent à la valeur de R^2 de l'équation $C = aQ^b$ pour chaque élément avec en gras ($R^2 > 0,3$), en italique ($0,1 > R^2 > 0,3$) et en normal ($R^2 < 0,1$).

4.2. Les relations C/Q à l'échelle d'une crue et le phénomène d'hystérésis

Les relations C/Q à l'échelle d'une crue sont encore largement utilisées pour définir l'origine et le transfert des éléments. Lors d'une crue, la relation C/Q peut prendre la forme d'une ligne droite ou d'une boucle, ou hystérésis, simple ou complexe (Toler, 1965 ; Evan et Davies, 1998 ; Idir, 1998 ; El Azzi, 2012 ; Bieroza and Heathwaite, 2015 ; Lloyd et al., 2016, Baker and Showers, 2019). Ces boucles d'hystérésis reflètent une évolution des concentrations, en fonction des débits, qui est différente en montée et en descente de crue. Elles peuvent être classées en différentes catégories grâce aux caractéristiques suivantes : le sens de rotation de

la boucle, dextre (sens des aiguilles d'une montre) ou sénestre (sens inverse des aiguilles d'une montre) ; la forme de la boucle (large, fine, concave, convexe, voire complexe formant parfois un huit) ; l'orientation de la boucle (positive, négative ou sans tendance) (Evan and Davies, 1998 ; El Azzi, 2012 ; Megnounif et al., 2013).

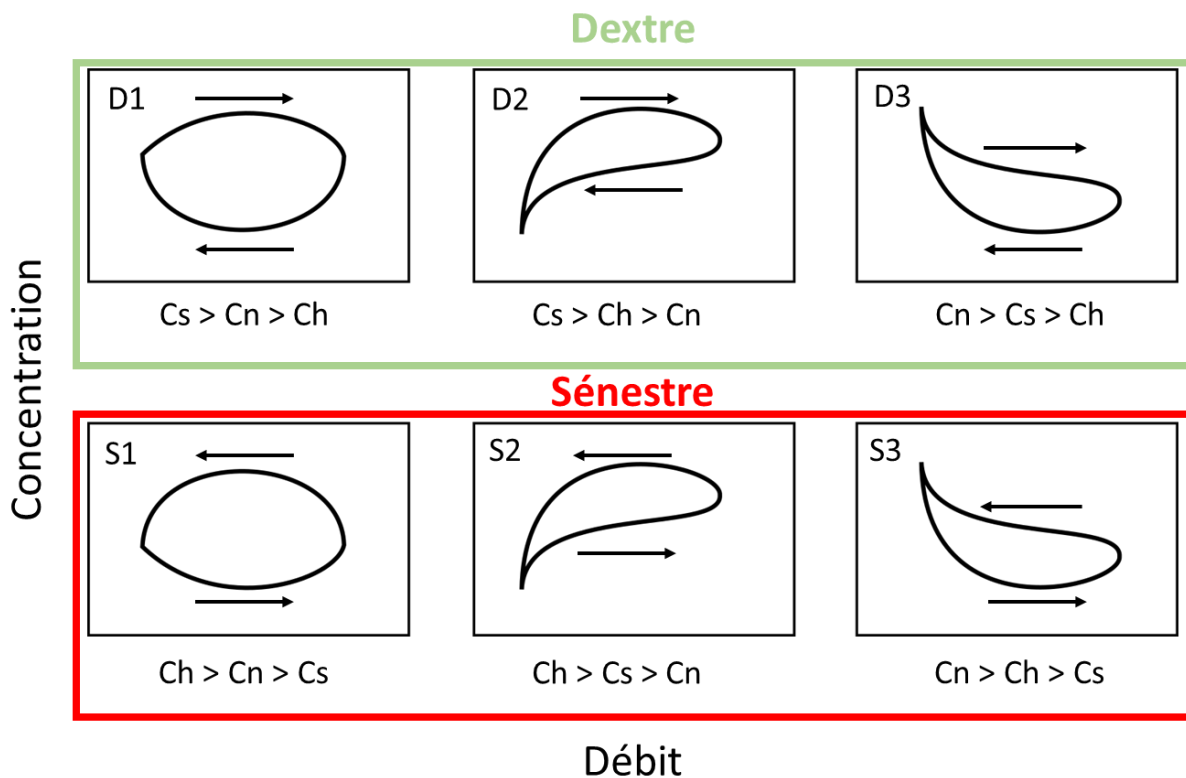


Figure 65 : Principaux types d'hystérésis C/Q dextres (qui tournent dans le sens des aiguilles d'une montre, D1 à D3) et sénestres (qui tourne dans le sens inverse des aiguilles, S1 à S3). Les relations de supériorité entre les concentrations dans les différents écoulements qui sont liées aux hystérésis sont écrites sous chaque graphique : avec C_s la concentration de l'écoulement de surface, C_h la concentration de l'écoulement hypodermique et C_n la concentration de l'écoulement de la nappe (d'après Evans and Davies, 1998 modifié).

Des exemples d'hystérésis sont présentés Figure 65, avec le lien entre la forme de la boucle et la contribution des différents écoulements (surface, hypodermique et nappe) par rapport à la concentration de l'élément. Pour mieux comprendre les transferts des éléments, trois crues (Figure 62) seront utilisées pour représenter l'évolution des concentrations des éléments

majeurs (Cl, F, NO₃, SO₄, HCO₃, K, Ca, Mg et Na), du carbone organique dissous (DOC), des matières en suspensions (MES) et de la silice (Si) avec le débit et les hystérésis des relations C/Q qui leurs sont associées (Figure 66 et 67). Pour faciliter la comparaison entre ces différents éléments, la concentration a été remplacée par le delta concentration (ΔC), qui correspond à l'écart de la concentration mesurée (C_i) à la moyenne au cours de la crue C_{moy} , pondéré par la concentration moyenne ($\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$). De plus, les éléments ont été regroupés par type de relation C/Q, ce qui permet de montrer que les éléments comme Na, Mg, SO₄, Cl, HCO₃ et Ca présentent une dilution identique pendant la crue (Figure 66) ainsi qu'une relation C/Q similaire (Figure 67) d'orientation dextre négative et caractéristique du type D3 (Figure 65). La corrélation (de Kendall) entre la concentration de ces éléments et le débit est significative (p -value < 0,01 ; $n=19$) et le coefficient de corrélation est négatif pour Na, Mg, SO₄, Cl, HCO₃ et Ca (-0,73, -0,72, -0,66, -0,61, -0,75 et -0,73, respectivement). Le sens d'orientation dextre montre que les concentrations en montée de crue sont supérieures à celle de la descente et la relation négative indique une dilution, et donc, des concentrations des écoulements superficiel et hypodermique inférieures à celles de la nappe (Evan and Davies, 1998 ; El Azzi, 2012 ; Megnounif et al., 2013).

Pour Si et NO₃, les relations C/Q sont plus complexes. La forme semble être de type D3 (Figure 67) comme pour les éléments précédents (corrélation de Kendall : -0,56 et -0,75 avec un p -value < 0,01 ; $n=19$). Cependant, la boucle commence par être sénestre puis les concentrations en montée et en descente de crues se croisent, au même moment, pour les deux éléments et entraînent un pic de crue avec une relation dextre (Figure 66 et 67). Cette figure complexe en « 8 » est typique d'un double pic de concentration (Megnounif et al., 2013) avec des valeurs pour le 2^{ème} pic plus négatives (en dilution) ou positives (en concentration) que l'on peut observer Figure 66. Cette forme indique un temps de transfert important entre la source de l'élément et l'exutoire (Lloyd et al., 2016) ou deux sources différentes avec des temps de transfert différents (Megnounif et al., 2013). Cette forme peut aussi s'expliquer par un 2^{ème} apport de ruissellement, dû à des précipitations durant la crue, qui entraîne une seconde dilution qui peut se caractériser par un 2^{ème} pic de débit lors de la crue (crue 2, Figure 58) ou par une rupture dans la descente de crue de la partie ruissellement (crue 1 et 3, Figure 59). Ce type d'hystérésis en « 8 » a été largement observé pour les nitrates (Baker and Showers, 2019), pour le phosphore et la turbidité (Lloyd et al., 2016), ainsi que pour les MES (Megnounif

et al., 2013). Les quatre derniers éléments, le DOC, le potassium, le fluor et les MES sont concentrés avec le débit (Figure 66 et 67). Le DOC et le potassium sont les deux éléments qui ne sont pas corrélés significativement avec le débit (corrélation de Kendall : 0,08 et 0,24, p-value = 0,68 et 0,15 ; n=19). La relation entre le DOC et le débit montre une forme plane en 8 avec une base sénestre et une relation dextre autour du pic de crue tandis que le potassium a une forme S2, qui indique une concentration supérieure à la fin de la crue (Evan and Davies, 1998). Le fluor est le seul élément à présenter une relation C/Q de forme D2 (corrélation de Kendall : 0,71, p-value < 0,01 ; n=19), ce qui montre qu'il est principalement transporté par le ruissellement. Les MES sont elles aussi concentrées avec l'augmentation du débit (corrélation de Kendall : 0,84, p-value < 0,01 ; n=19), mais montrent une forme en 8 en miroir des nitrates puisque la forme générale ressemble à S2 mais avec une base dextre et un pic de crue sénestre (Figure 66 et 67) et que les phénomènes qui peuvent avoir engendrés cette relation sont les mêmes. La concentration des MES augmente avec le débit et la valeur maximale de concentration se situe avant le maximum du débit (Figure 66), confirmant un apport important du ruissellement avec un pic de MES qui est près de 300 fois supérieur à la concentration de début de crue. Cette relation entre débit et MES est largement reportée (Fisher and Minckley, 1978 ; Etchanchu et Probst, 1988 ; Probst, 1992 ; Coynel et al., 2004 ; Oeurng et al., 2011 ; Taghavi et al., 2011 ; El Azzi, 2012) et peut-être imputée à l'influence de précipitations importantes, à l'effet de pente, à la nature du sol et des pratiques agricoles (en lieu avec les saisons et le type de végétation) (Probst et Amiotte Suchet, 1992 ; Syvitski, 2003 ; Sharma and Rai, 2004).

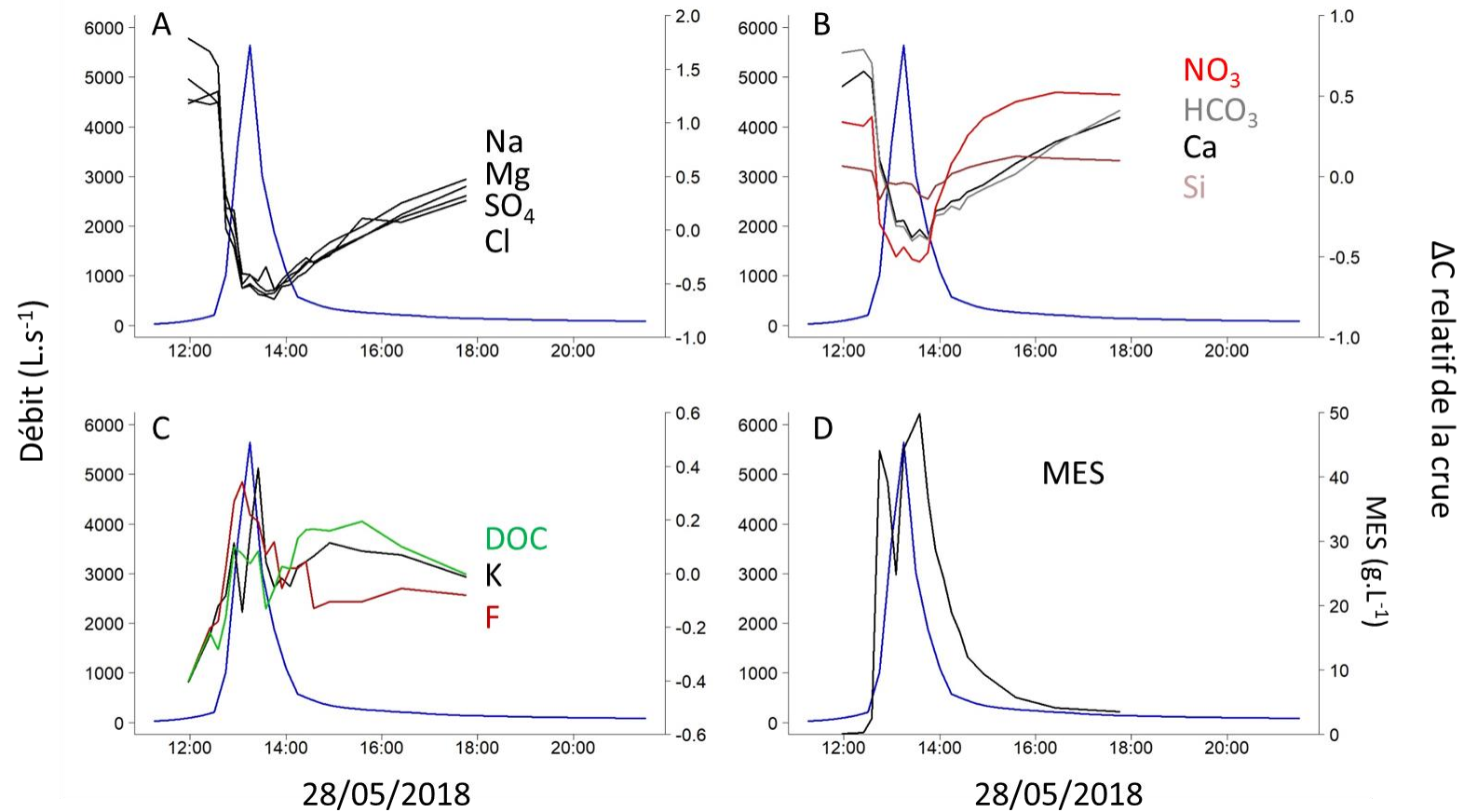


Figure 66 : Variations temporelles des débits (en bleu, échelle de gauche) et des ΔC des concentrations (échelle de droite) en éléments majeurs, DOC et MES, avec $\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$, lors de la crue 3, du 28/05/2018. Avec Na, Mg, SO_4 et Cl (A) ; NO_3 , HCO_3 , Ca et Si (B) ; K, F et DOC (C) ; la concentration en MES (D).

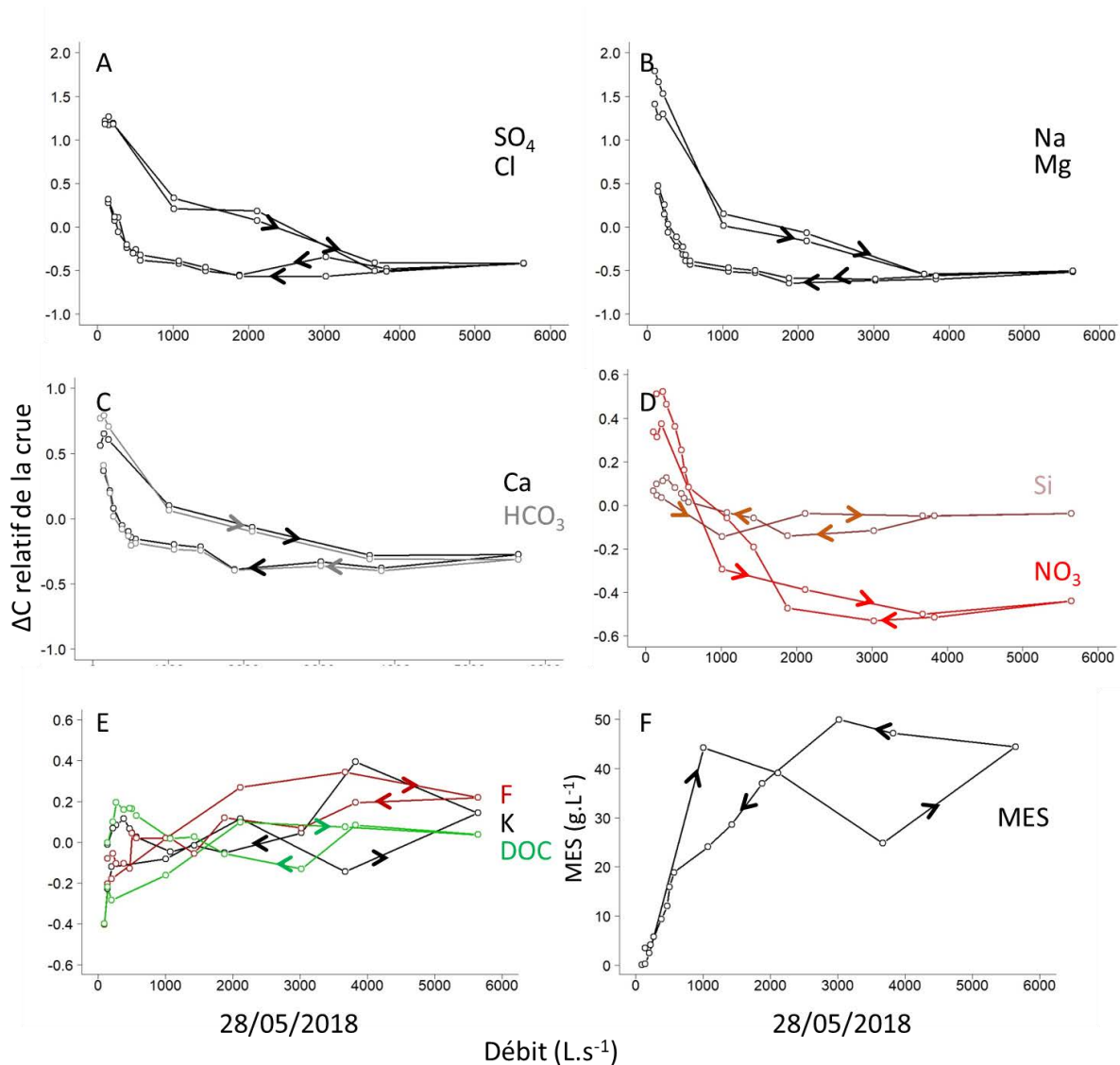


Figure 67 : Relations entre ΔC ($\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$) et les débits, montrant différents types d'hystérésis pour les éléments majeurs, le DOC et les MES mesurés lors de la crue 3 du 28/05/2018. Avec SO_4 et Cl (A) ; Na et Mg (B) ; Ca et HCO_3 (C) ; Si et NO_3 (D) ; K, F et DOC (E) ; la concentration en MES (F).

Ces variations de ΔC et ces relations $\Delta C/Q$ pour la crue 3 sont similaires à celles de la crue 1 (Figures 68 et 69), à ceci près que Ca et HCO_3 ne sont pas significativement corrélés avec le débit (corrélation de Kendall : -0,21 et -0,27, p-value = 0,15 et 0,06 ; n= 24). Les autres éléments majeurs (SO_4 , Cl, Na, Mg et NO_3) ont des relations négatives significatives avec le débit (corrélation de Kendall : -0,49 ; -0,37 ; -0,57 ; -0,60 et -0,80 respectivement ; n= 24 ; p-value < 0,01). Les relations pour Ca et HCO_3 sont moins significatives, ce qui peut venir de la

faible dilution de ces éléments au cours de la crue en comparaison avec la crue 3. En effet, les boucles des relations $\Delta C/Q$ (Figure 69) ne sont pas en forme de virgules prononcées comme la forme théorique D3 (Figure 65). Les ΔC des concentrations en DOC, F, Si et K sont positivement corrélés avec le débit (corrélation de Kendall : 0,60 ; 0,64 ; 0,39 et 0,78, p-value < 0,01 ; n= 24). De plus les ΔC en DOC et F ont une forme en 8 qui est identique à celle des concentrations en MES de la crue 3. Ces relations permettent de mettre en évidence l'origine des éléments qui ont été montrés dans la partie III.4 et dans Ponnou-Delaffon et al. (2020).

La crue 2 est plus complexe car elle possède 2 pics de crue, ce qui entraîne deux boucles dans les relations $\Delta C/Q$, mais qui tournent de manière dextre (Ca, Na, Mg, Cl, HCO_3 et SO_4). Les éléments se comportent tous de la même manière et seul le ΔC des nitrates n'est pas corrélé avec le débit (corrélation de Kendall : 0,04 ; p-value = 0,74 ; n= 28).

Bien que les relations entre les ΔC des concentrations en éléments majeurs et le débit des différentes crues soient similaires, l'analyse des isotopes stables de l'eau permet de mettre en évidence des différences. Les crues 1 et 2 montrent une diminution significative des valeurs de $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ lorsque le débit augmente (corrélation de Kendall : -0,67 et -0,78 pour $\delta^2\text{H}$; -0,48 et -0,69 pour $\delta^{18}\text{O}$; n= 24 et 28 ; p-value < 0,05) (Figure 72). La crue 3 montre une tendance à l'augmentation de $\delta^2\text{H}$ significative avec le débit (corrélation de Kendall : 0,37, p-value = 0,03 ; n=19), mais non significative pour $\delta^{18}\text{O}$ (corrélation de Kendall : 0,11, p-value = 0,53 ; n=19). Ces tendances sont relatives à un afflux d'eau récent qui va participer à la diminution ou l'augmentation des valeurs des isotopes stables de l'eau, en opposition à de l'eau plus ancienne qui aura des valeurs différentes (Ladouche et al., 2001). Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ de l'eau des précipitations (Figure 72) sont plus négatives pour la crue 1 (-14,0 et -93,6 ‰, respectivement) et la crue 2 (-12,2 et -77,4 ‰, respectivement) que pour la crue 3 (-5,5 et -35,5 ‰, respectivement), alors que leurs valeurs respectives $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ de départ sont similaires (-6,5, -6,5, -6 et -37,1, -39,0, -40,0, respectivement). Cette différence de variation en fonction des crues s'explique par les valeurs des isotopes stables de l'eau des précipitations (Kendall and McDonnell, 1998). De plus, ces valeurs de précipitations pour chaque crue sont cohérentes avec les valeurs moyennes de chaque saison qui ont été présentées dans la partie III.5.1., notamment les valeurs de la crue 3 du 28/05 qui sont proches des moyennes des précipitations estivales (-4,9 et -21,8 ‰ respectivement pour $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$).

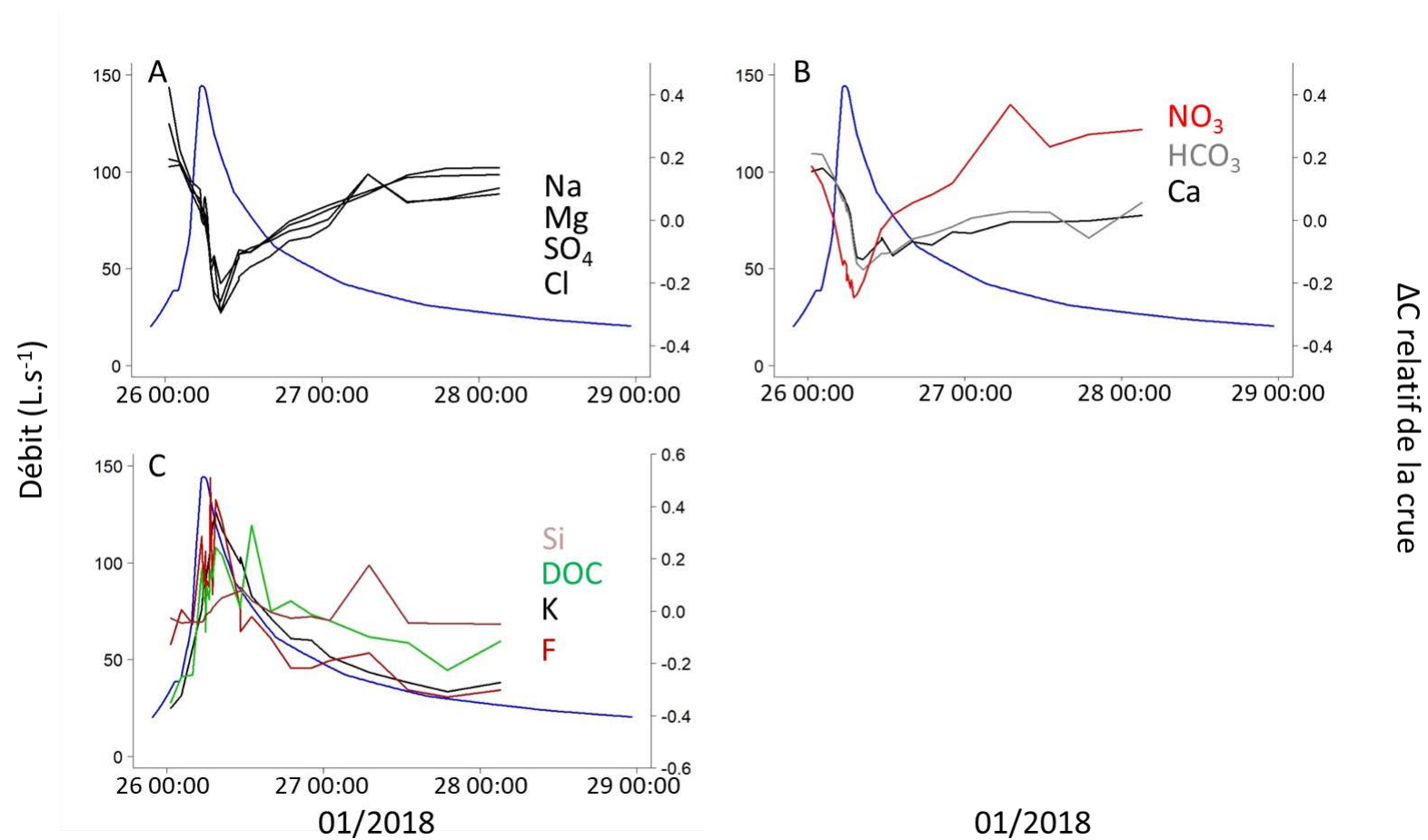


Figure 68 : Variations temporelles des débits (en bleu, échelle de gauche) et des ΔC des concentrations (échelle de droite) en éléments majeurs, DOC et MES, avec $\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$, lors de la crue 1, du 26/01/2018. Avec Na, Mg, SO_4 et Cl (A) ; NO_3 , HCO_3 et Ca (B) ; Si, DOC, K et F (C).

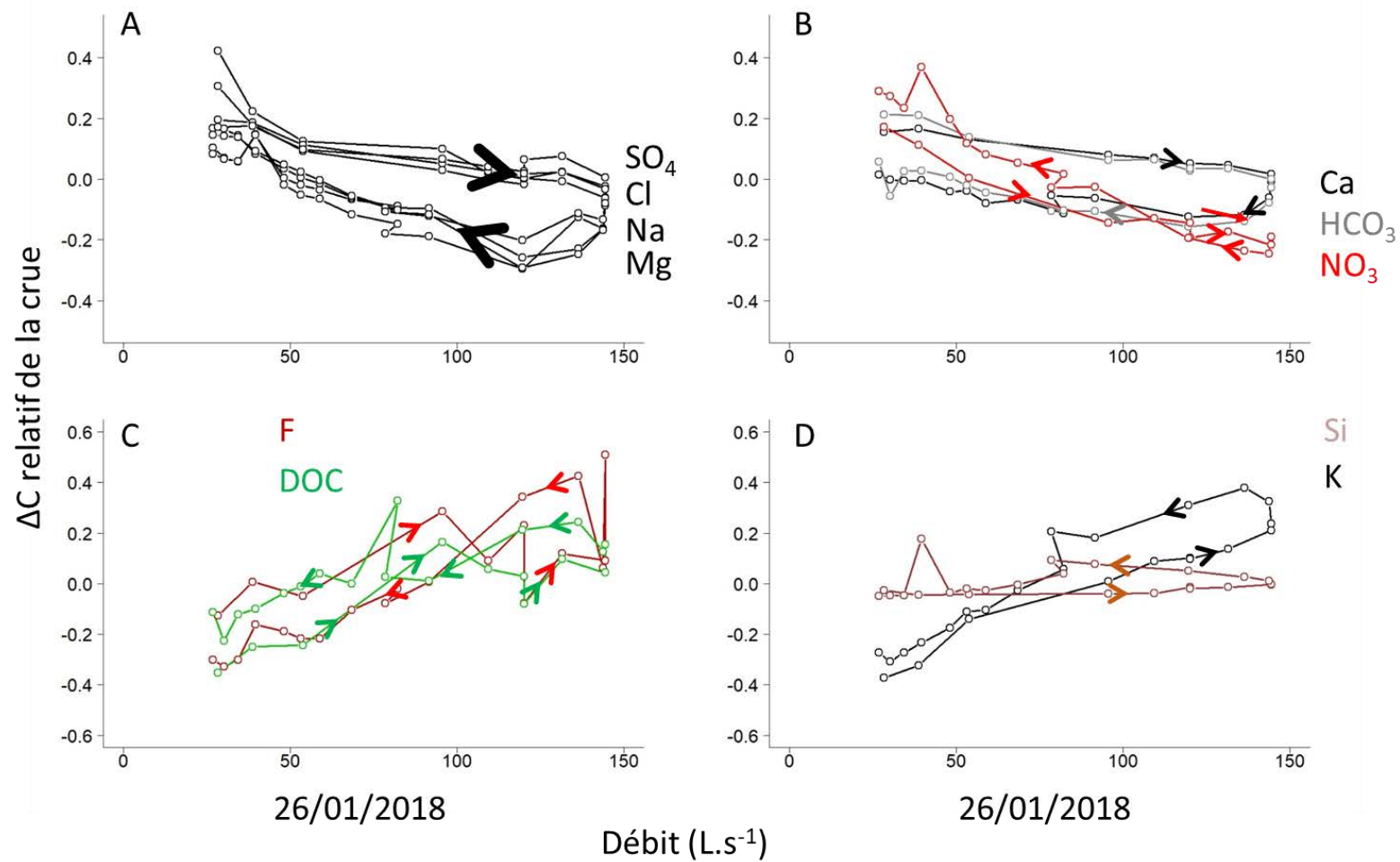


Figure 69 : Relations entre ΔC ($\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$) et les débits, montrant différents types d'hystérésis pour les éléments majeurs, le DOC et les MES mesurés lors de la crue 1 du 26/01/2018. Avec SO_4 , Cl, Na et Mg (A) ; Ca, HCO_3 et NO_3 (B) ; F et DOC (C) ; Si et K (D).

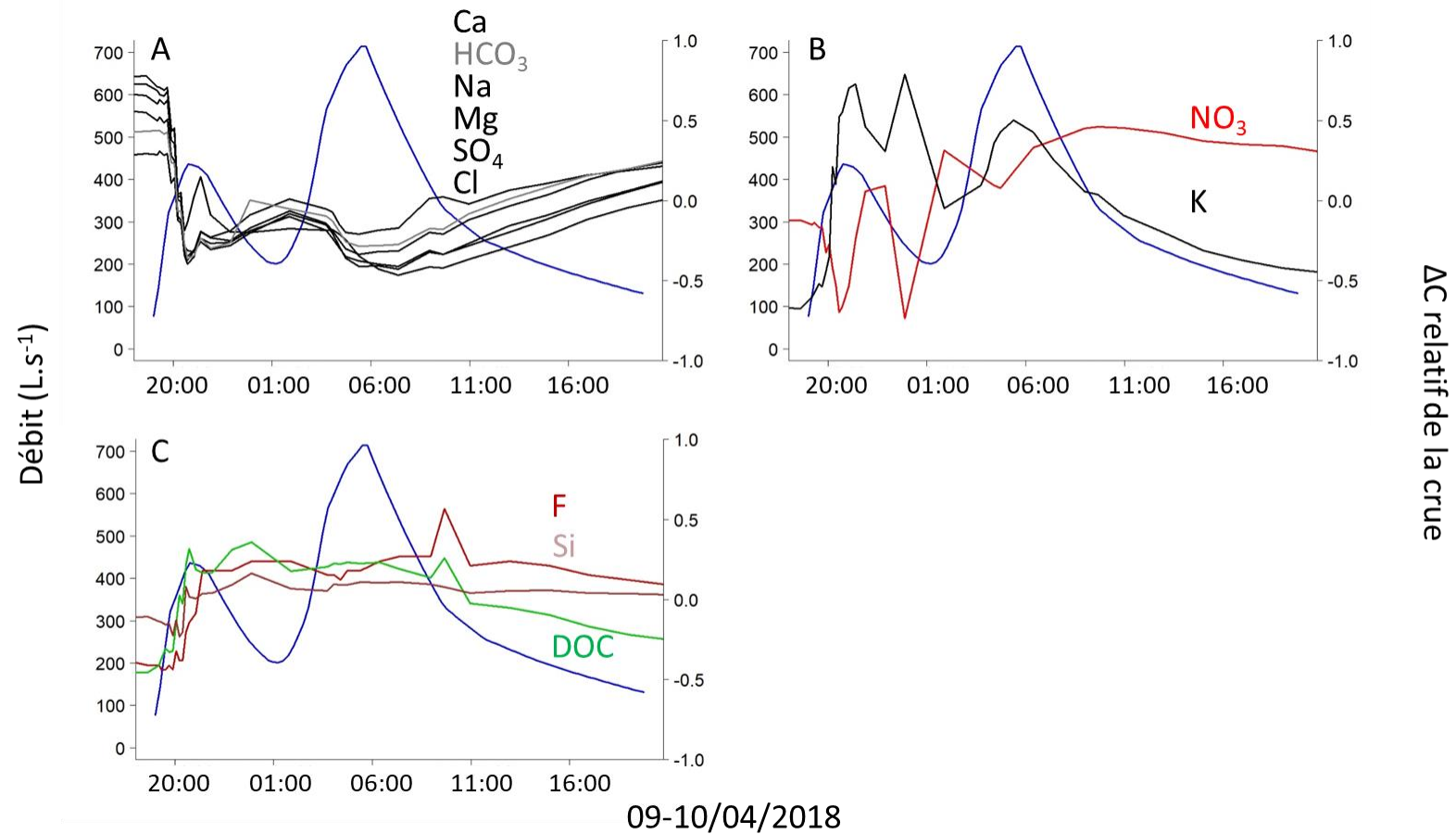


Figure 70 : Variations temporelles des débits (en bleu, échelle de gauche) et des ΔC des concentrations (échelle de droite) en éléments majeurs, DOC et MES, avec $\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$, lors de la crue 2, du 09/04/2018. Avec Ca, HCO_3 , Na, Mg, SO_4 et Cl (A) ; NO_3 et K (B) ; F, Si et DOC (C)

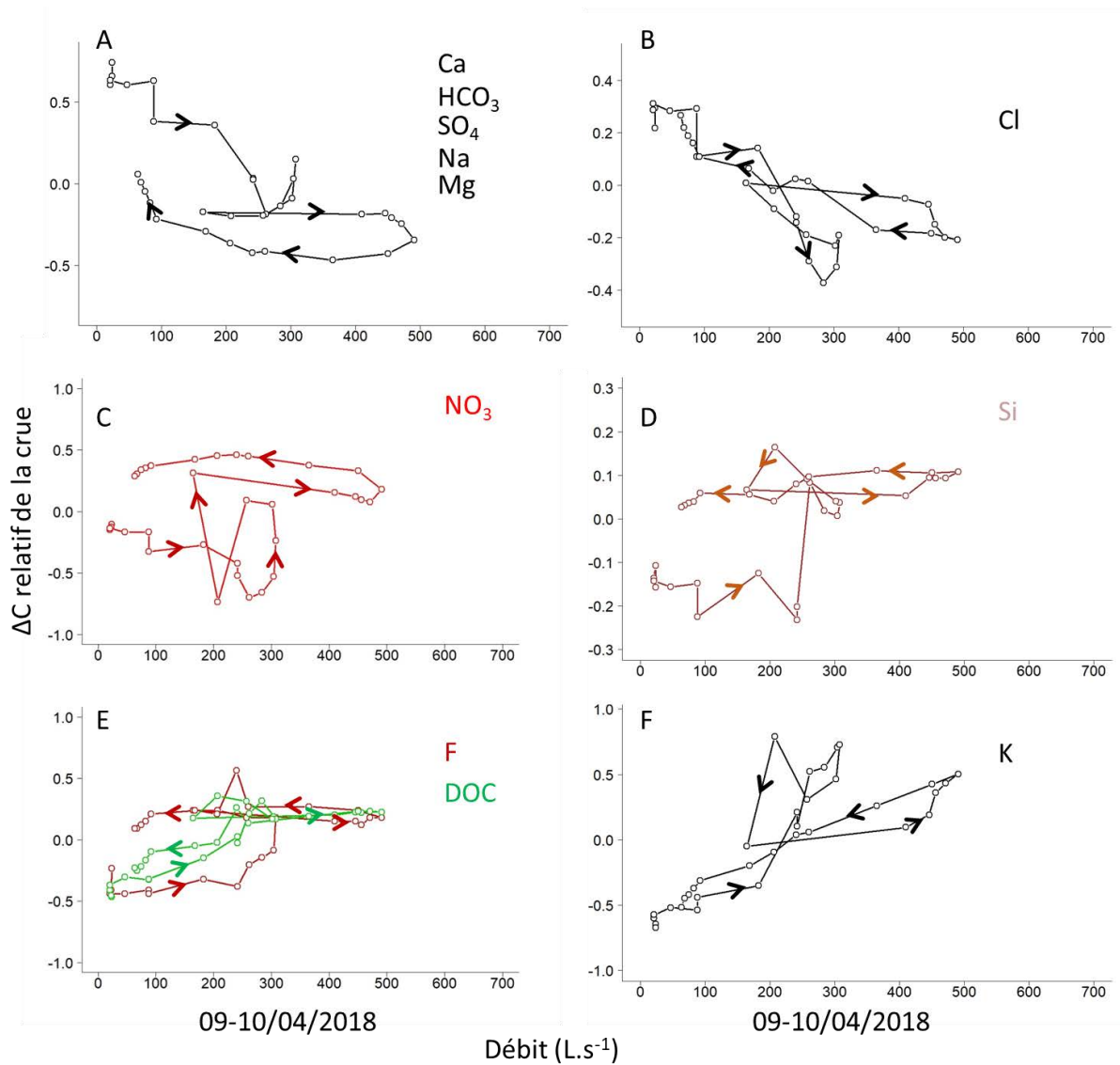


Figure 71 : Relations entre ΔC ($\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$) et les débits, montrant différents types d'hystérésis pour les éléments majeurs, le DOC et les MES mesurés lors de la crue 2 du 09/04/2018. Avec Ca, HCO_3 , Na, Mg et SO_4 représentés uniquement par Ca (A) ; Cl (B) ; NO_3 (C) ; Si (D) ; F et DOC (E) ; K (F).

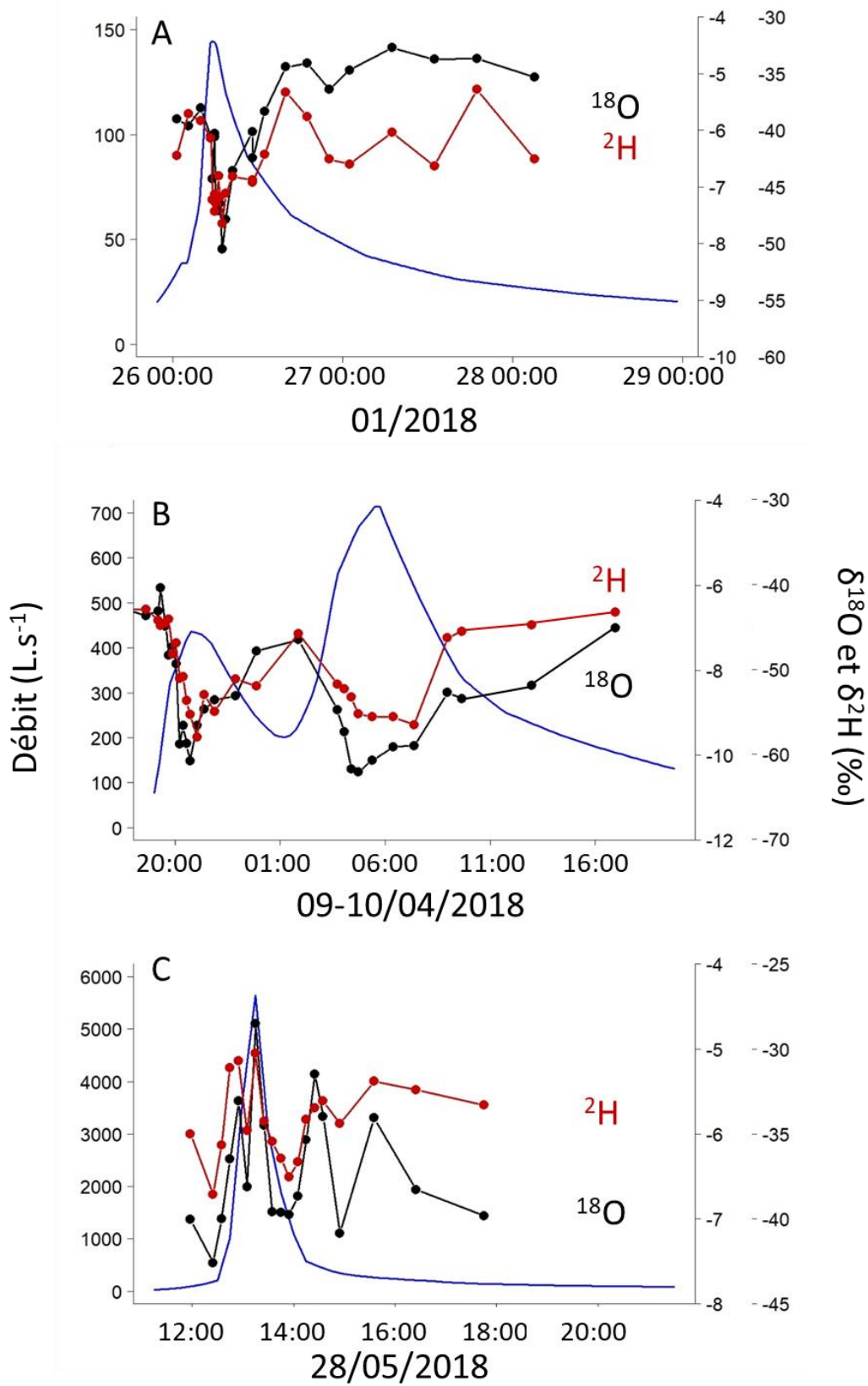


Figure 72 : Variations temporelles des débits (en bleu) et des signatures isotopiques de l'eau (δ¹⁸O et δ²H) au cours des crues des 25/01/2018 (A), 09/04/2018 (B) et 28/05/2018 (C).

5. Implication en termes de sources de matière et de mécanismes de transfert

Les évènements de crues sont contrôlés par les précipitations et les quantités d'eau qui sont contenues dans les différents réservoirs (sol et nappe) du bassin versant. Ils sont dépendants des caractéristiques géomorphologiques de bassin versant (Hewlett, 1961). Le lien entre les précipitations et leur intensité est notablement établi et étudié pour le développement de modèles (Linsley, 1967). En effet, pour le Montoussé, ce lien est significatif pour les crues simples, que la relation soit entre le débit maximal de la crue et la quantité totale de précipitations pendant l'évènement ($y = 2,61 \ln(x) - 0,77$, $r^2=0,24$, $p\text{-value} < 0,05$; $n=130$), ou entre le débit maximal de la crue et l'intensité des précipitations maximales ($y = 2,00 \ln(x) - 3,97$; $r^2=0,36$; $p\text{-value} < 0,05$; $n=130$). Cependant, la relation entre pluie horaire et débit horaire n'est pas significative, même si l'on prend en compte du temps de réponse du bassin versant, ce qui peut être expliqué par la couverture par les plantes cultivées, et donc les pratiques agricoles du bassin versant (Garcia-Ruiz et al., 2008). Ces relations sont uniquement le marqueur du ruissellement alors que certaines crues du bassin versant sont majoritairement contrôlées par le débit hypodermique et/ou le débit de la nappe. Pour ces crues-là, un apport de précipitations va entraîner une augmentation du débit par ruissellement, suivie d'une vidange de l'eau qui est contenue dans les sols par effet piston (Hewlett and Hibbert, 1967). La réponse rapide entre les premières précipitations et la montée du débit lors des crues, additionnée à cet effet piston entraîne des crues éclair ou « flash flood » (Braud et al., 2014). Ce type de crues provoquent un fort ruissellement avec une forte érosion des sols, qui entraîne une concentration en MES pouvant aller jusqu'à 351 g.L^{-1} (record du bassin versant du Montoussé lors de la crue du 22/05/2017 qui ne fait pas partie des trois crues qui ont été étudiées dans la partie V.3.2. ; 47 g.L^{-1} pour la crue 3 du 28/05/2018). Ces valeurs de concentrations sont proches de celles que l'on peut trouver dans les bassins versants de montagne qui sont constitués de marnes comme dans les Alpes avec 50 g.L^{-1} (Mano et al., 2009), ou dans les Pyrénées jusqu'à 300 g.L^{-1} (Garcia-Ruiz et al., 2008) ou encore dans les bassins versants du Maghreb drainant des marnes (Probst et Amiotte-Suchet, 1992) avec des concentrations pouvant aller jusqu'à 90 g.L^{-1} (moyenne $36,4 \text{ g.L}^{-1}$). De plus, les pratiques agricoles tendent à augmenter l'érosion, et donc la concentration en MES au cours des crues, notamment après une transition de gestion forestière à une utilisation agricole des

terres (Merchan et al., 2019). Les fortes crues érosives, en mai-juin (90% des crues avec des concentrations en MES $>15 \text{ g.L}^{-1}$), s'expliquent par un couvert végétal insuffisant surtout avec des cultures de tournesol, planté généralement en avril, qui recouvrent alors 41 % de la surface du bassin versant. Ces cultures laissent un sol à nu avant le semis et lors de la pousse, les pieds des tournesols ne tiennent pas le sol. Le DOC, le F et le K ont aussi montré une relation positive (significatives ou non selon les crues) avec le débit. Le potassium et le DOC pour ces deux crues montrent une corrélation plus significative avec le débit de l'écoulement hypodermique (Figure 73 ; $R^2= 0,90$ et $0,56$, respectivement pour la crue 1 $n=24$ et $p\text{-value}<0,05$; $0,80$ et $0,72$, respectivement pour la crue 2, $n=28$ et $p\text{-value}<0,05$). Cette relation entre le DOC et l'écoulement hypodermique a déjà pu être observée dans d'autres études (Hangen et al., 2001 ; Butturini et al., 2006 ; El Azzi, 2012).

Le DOC est produit dans la partie supérieure des sols par la dégradation de la matière organique par les micro-organismes du sol (Loye-Pilot, 1985 ; Soulsby, 1992). Une partie provient du ruissellement tandis que la majorité est transférée des sols au cours d'eau lors des crues par effet piston, ce qui explique les bonnes relations entre le débit de l'écoulement hypodermique et les concentrations en DOC pour les crues 1 et 2 (Figure 73). Le potassium provient majoritairement des intrants de fertilisants agricoles (K_2O , NPK) ainsi que de l'altération des feldspaths de la molasse présente sur le bassin versant (Perrin, 2008). Ce potassium est remobilisé par les plantes et enfouit dans les horizons supérieurs du sol par les pratiques agricoles (labour) (Gregory et al., 1979 ; Ponnou-Delaffon et al., 2020). Il est ensuite entraîné par le drainage des sols (écoulements hypodermique) vers le cours d'eau pour les crues 1 et 2.

Les autres éléments (Cl, SO_4 , HCO_3 , Ca, Mg, Na et Si) montrent principalement des relations de dilution avec le débit total de type D3 (Figure 65). Ces éléments sont aussi tous corrélés (le plus significativement) avec le débit hypodermique, comme le montre l'exemple des relations entre la concentration en calcium et les débits des différents écoulements de la crue 3 (Tableau VII et Figure 74).

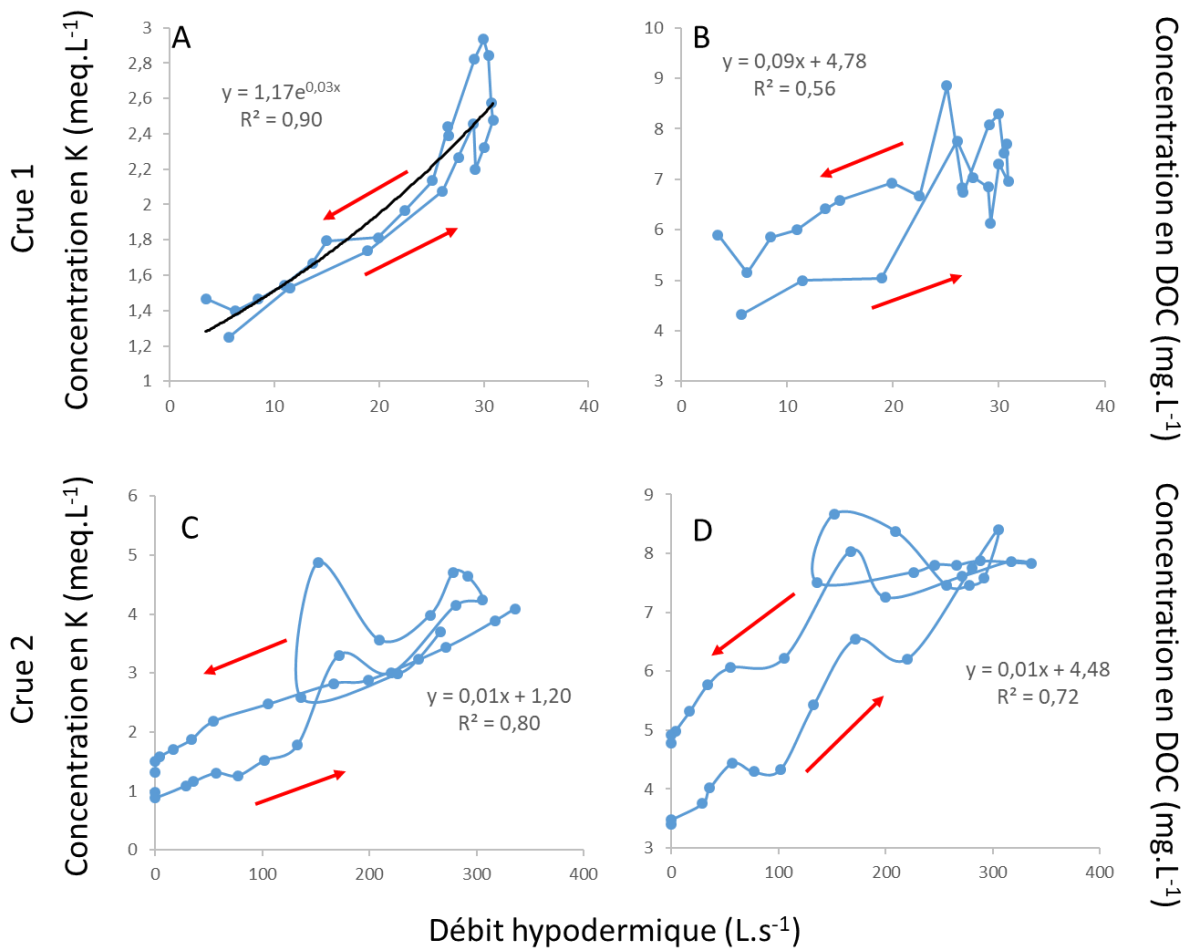


Figure 73 : Relations, lors de la crue 1 (en haut) et la crue 2 (en bas), entre les concentrations en potassium (à gauche, A et C, points bleus, traits bleus) ou en DOC (à droite, B et D, points bleus, traits bleus) et les débits de l'écoulement hypodermique du Montoussé, déterminés par découpage de l'hydrogramme de crue (partie V.2.). Les tendances exponentielles et linéaires dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis.

Tableau VIII : Valeurs du R^2 des relations linéaires et/ou logarithmique (*) avec les débits des différents écoulements : superficiel (Q_{sup}), hypodermique (Q_{hyp}) et de nappe (Q_{nap}) des crues 1 et 3. Avec $n=24$ et 19 (respectivement) et p -value $<0,05$ pour les coefficients en gras. Le signe « - » indique une relation négative tandis que son absence indique une relation positive.

Eléments	Crue 1			Crue 3		
	Q_{sup}	Q_{hyp}	Q_{nap}	Q_{sup}	Q_{hyp}	Q_{nap}
F	0,55	0,58	0,62	0,76*	0,68	-0,05
Cl	-0,13	-0,29	-0,03	-0,37*	-0,45	-0,15
SO ₄	-0,30	-0,47	-0,10	-0,37*	-0,46	-0,15
NO ₃	-0,91	-0,83	-0,69	-0,90*	-0,86	0,41
HCO ₃	-0,16	-0,25	-0,01	-0,51*	-0,62	-0,04
Ca	-0,03	-0,09	-0,06	-0,55*	-0,66	-0,02
Mg	-0,15	-0,30	-0,00	-0,42*	-0,47	-0,10
Na	-0,17	-0,32	-0,01	-0,47*	-0,56	-0,06
K	0,82	0,85	0,41	0,11	0,22	0,10
DOC	0,44	0,56	0,10	0,02	0,05	0,46
SiO ₂	0,01	0,05	0,00	-0,27	-0,59	0,30

A la différence des autres éléments, les nitrates présentent une hystérésis de type sénestre avec le débit de l'écoulement hypodermique car les concentrations en nitrates dans le cours d'eau sont supérieures en décrue et en fin de crue (Figure 66 et 75). Cela est dû à la contribution des nitrates qui proviennent des sols et qui sont transportés majoritairement par l'écoulement de sub-surface (Ocampo et al., 2006 ; Rusjan et al., 2008 ; Zhang et al., 2011), comme cela a été montré dans différentes études portant notamment sur des petits bassins versants (Probst, 1985 et 1986 ; Inamdar et al., 2004).

Bien que les nitrates proviennent du sol et sont transférés par l'écoulement hypodermique, la relation C/Q avec cet écoulement est négative comme avec l'écoulement superficiel. L'hypothèse est donc que l'infiltration des eaux de précipitations vient diluer la concentration en nitrates dans les solutions de sols et dans l'écoulement hypodermique (Figure 76, crue 2 et 75 crue 3). De plus, pour les 3 crues, les relations C/Q positives ($R^2=0,69$, $0,74$ et $0,41$; avec $n=24$, 28 et 19 ; p -value $< 0,05$; pour les crues 1, 2 et 3, respectivement) indiquent que les concentrations en nitrates dans l'écoulement de nappe ont tendance à augmenter avec le débit de nappe, surtout en fin de crue. Cela est dû à l'infiltration des eaux hypodermiques enrichies en nitrates, et qui alimentent les eaux de nappe (Figure 77).

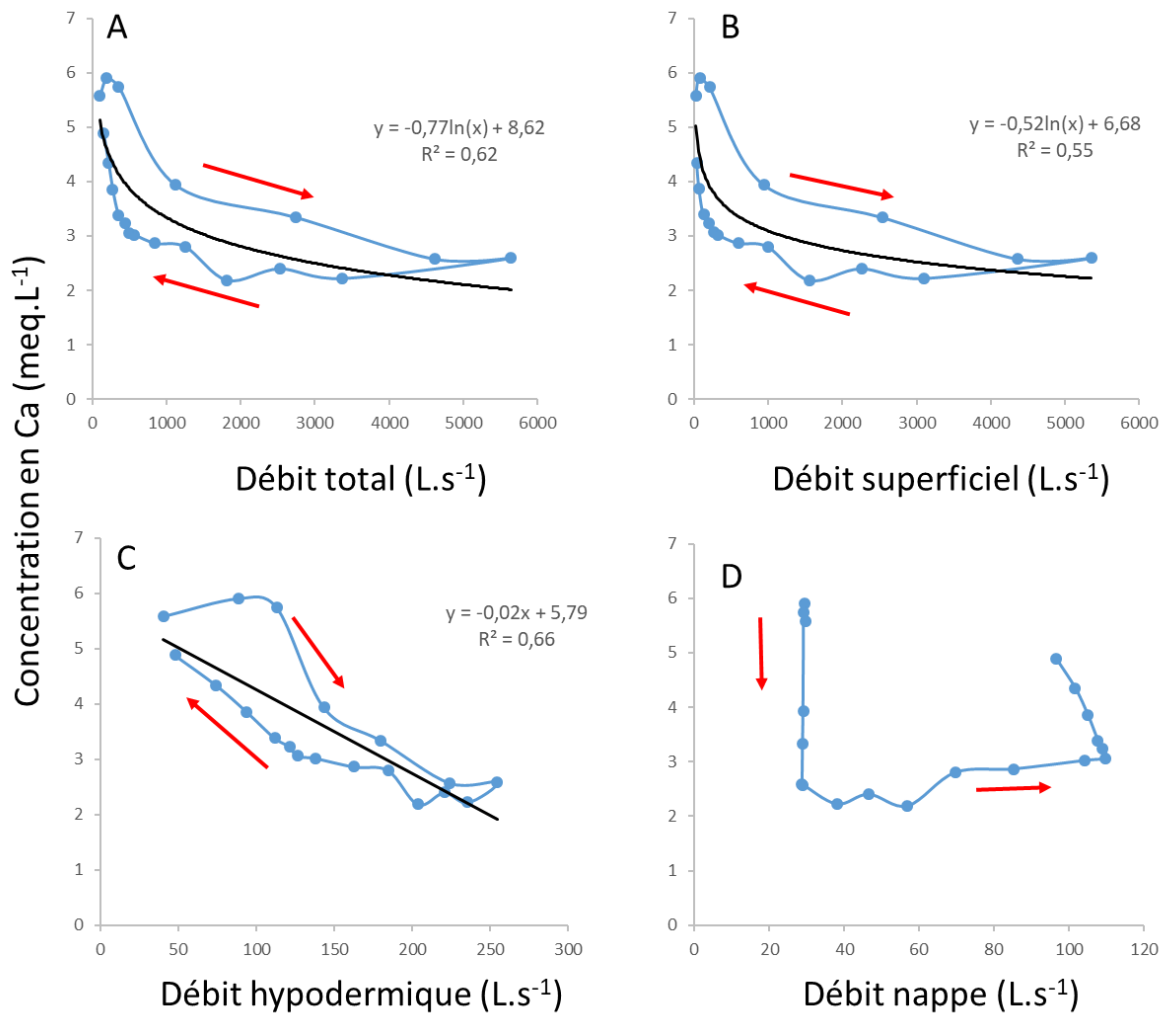


Figure 74 : Relations entre les concentrations en calcium (points bleus, traits bleus) et le débit total (A), ainsi qu'avec les débits des différents écoulements (B écoulement superficiel, C hypodermique et D de nappe) du Montoussé lors de la crue 3 du 28/05/2018. Les débits des différents écoulements sont déterminés par découpage de l'hydrogramme de crue (partie V.2.). Les tendances logarithmiques et linéaires dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis.

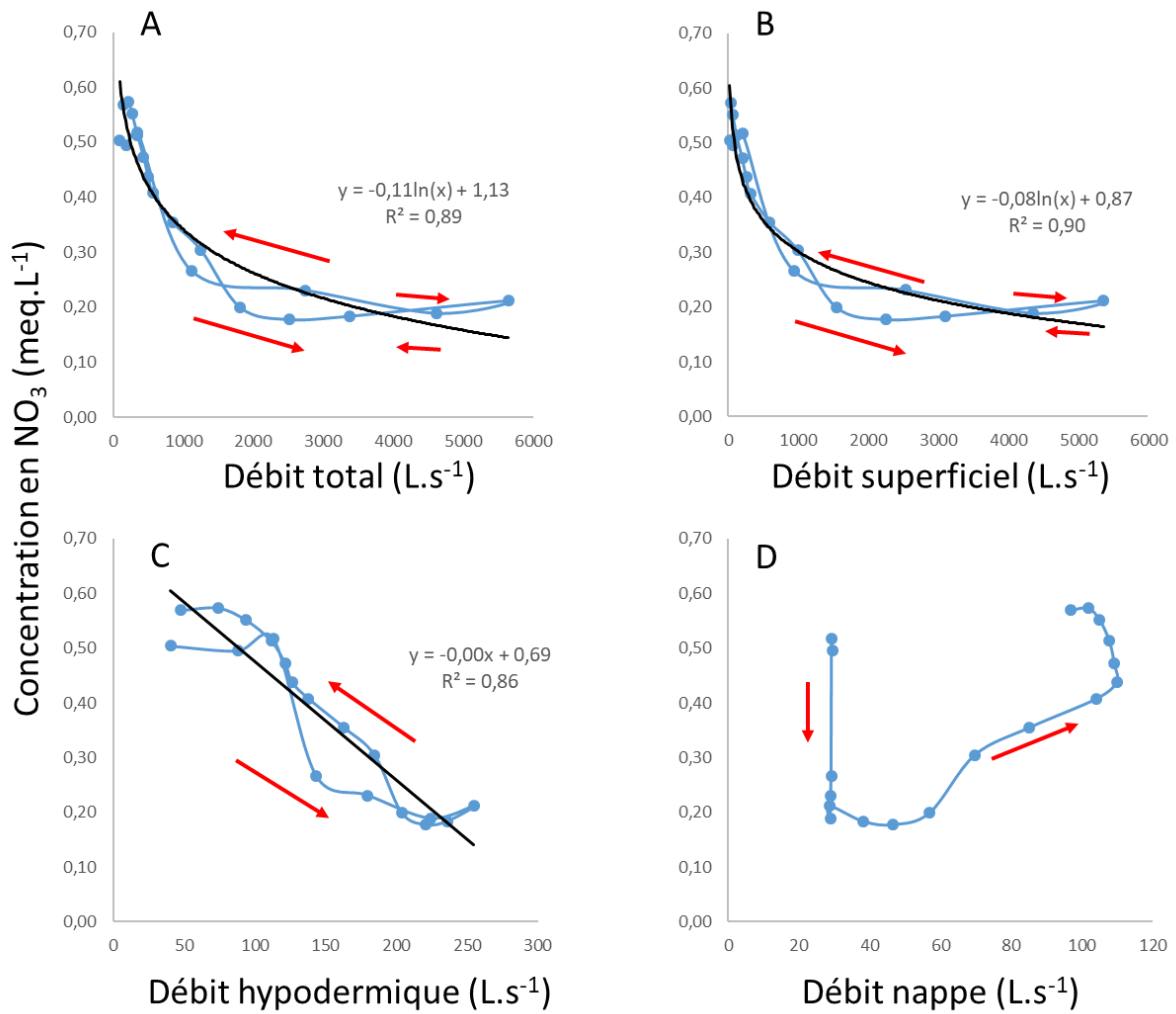


Figure 75 : Relation entre les concentrations en nitrates (points bleus, traits bleus) et le débit total (A), de l'écoulement superficiel (B), hypodermique (C) et de nappe (D) du Montoussé lors de la crue 3 du 28/05/2018, déterminés par découpage de l'hydrogramme de crue (partie V.2.). Les tendances logarithmiques et linéaires dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis.

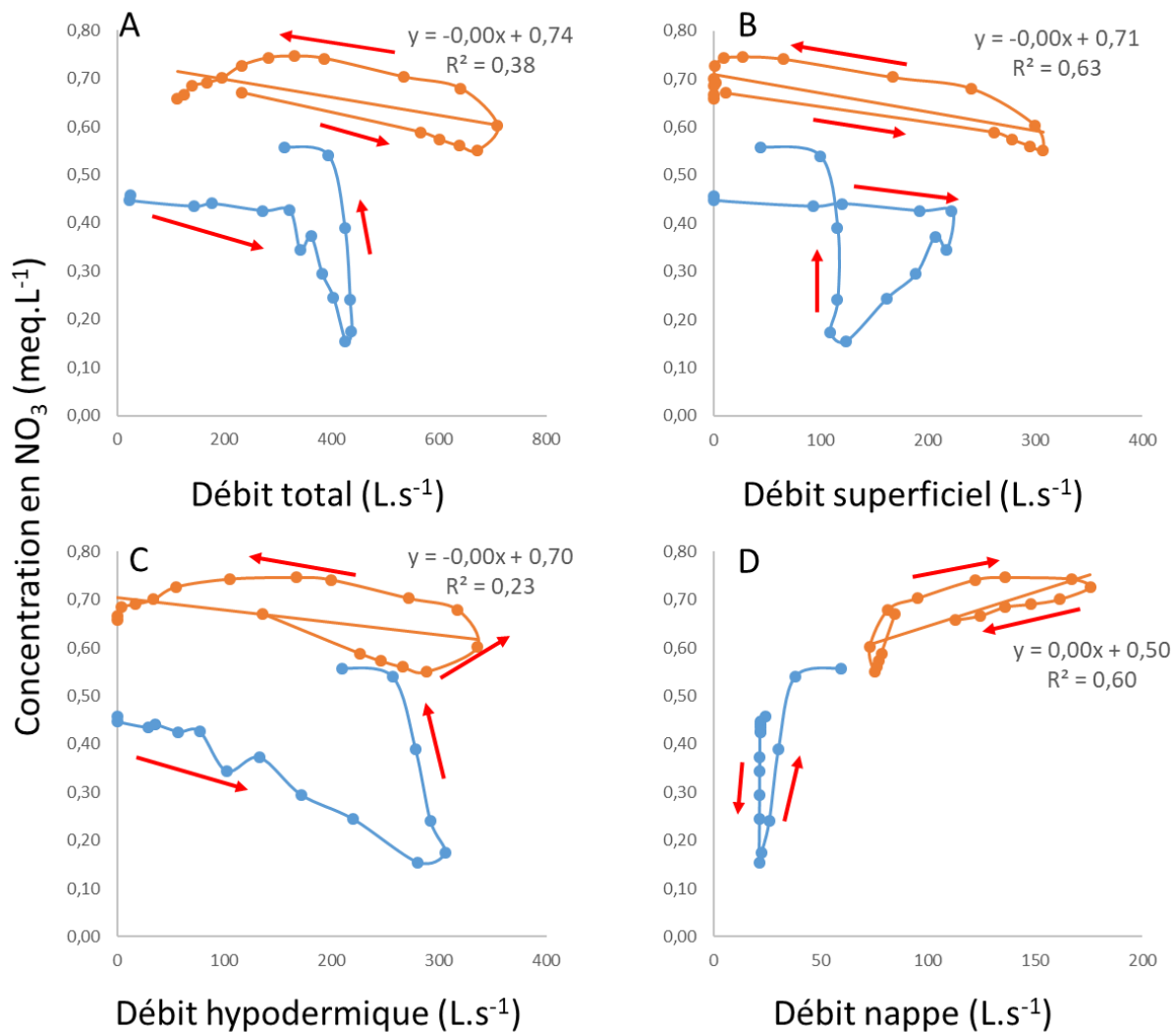


Figure 76 : Relations entre les concentrations en nitrates et les débits des différents écoulements (A, débit total ; B, écoulement superficiel ; C, écoulement hypodermique et D, écoulement de nappe) lors de la première (points bleus, traits bleus) et lors de la deuxième partie (points oranges, traits oranges) de la crue 2 du 09/04/2018 sur le Montoussé. Les débits des différents écoulements sont, déterminés par découpage de l'hydrogramme de crue (partie V.2.). Les tendances linéaires dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis.

Ce processus peut être observé lors d'une succession d'événements ou même lors d'une crue multiple comme la crue 2 (Figure 76). Les tendances pour chacune des hystérésis de la relation C/Q, sont systématiquement plus fortes lors de la première partie de la crue (Figure 76) que lors de la deuxième partie de la crue (négative pour débit total, superficiel et hypodermique,

et positive pour débit de nappe). On remarque surtout que, à part pour le débit de nappe, l'hystérésis de la première partie de crue est plus marquée que pour la deuxième partie (Figure 76). Cela signifie que la dilution de la concentration en nitrates dans chacun des écoulements lors de la seconde partie de crue est réduite (Figure 77). De plus, pour la nappe, l'hystérésis est sénestre pour la première partie de la crue, alors qu'elle est dextre pour la suivante indiquant une contribution plus significative des nitrates via l'écoulement hypodermique infiltré dans la nappe durant ce deuxième évènement consécutif. Finalement au cours de la deuxième partie de la crue, la contribution des nitrates du débit superficiel est très proche de celle du débit hypodermique.

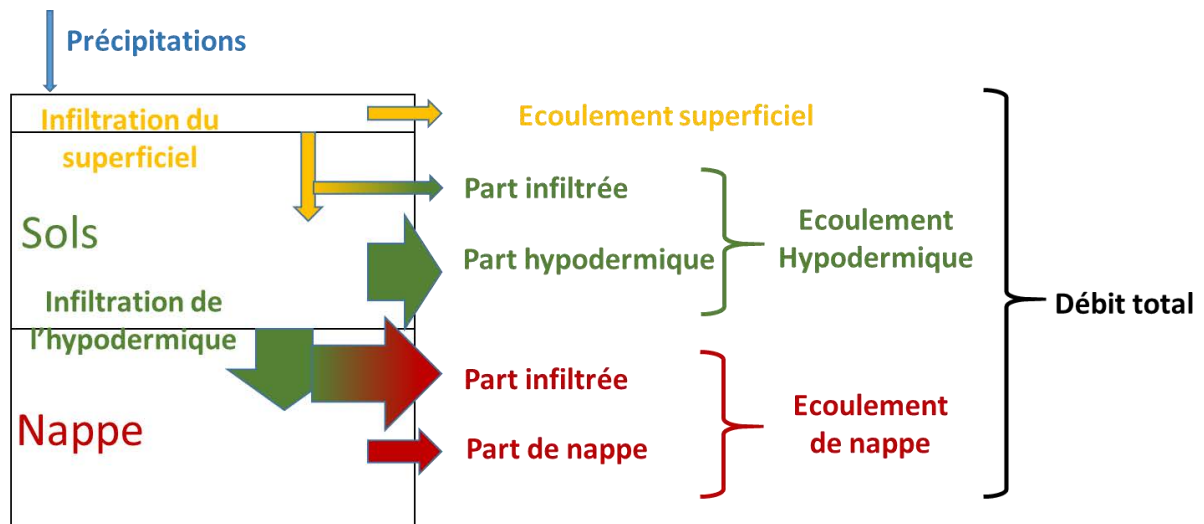


Figure 77 : Schéma des contributions des différents écoulements et de leur concentration en nitrates au débit total et à la concentration en nitrates mesurés à l'exutoire du bassin versant du Montoussé. La taille des flèches est proportionnelle à l'importance de la concentration en nitrates. Les couleurs correspondent aux différentes sources avec en bleu les précipitations, en jaune l'écoulement superficiel, en vert l'écoulement hypodermique, en rouge l'écoulement de la nappe et en noir le débit de la rivière.

L'analyse du $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates permet de mettre en avant ce processus. Tout d'abord, comme cela a été montré dans le Chapitre IV, le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates du Montoussé est compris entre 7 et 13 ‰ en fonction des processus de dénitrification sur le bassin versant du Montoussé et hors évènement de crue (Paul et al., 2015). Les nitrates présents dans les sols ont subi un processus de dénitrification anaérobie qui a contribué à enrichir les nitrates restant en isotope

lourd ^{15}N et à augmenter la valeur en $\delta^{15}\text{N}$ (Sebilo et al., 2017). Lors d'une crue, ces nitrates avec un $\delta^{15}\text{N}$ plus élevé augmentent rapidement avec le débit pour ensuite diminuer lors de la période de récession de la crue (Figure 78). Cette évolution est à l'opposé de celle des concentrations en nitrates qui sont diluées pendant les crues 1, 2 et 3 (Figure 78). De plus, les sens de rotation des hystérésis des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ sont à l'opposé de celle des concentrations en nitrates (Figure 78). Ces résultats sont donc discordants avec ceux de Paul et al. (2015) qui ont été obtenus sur des crues du Montoussé entre janvier et mars 2013 et qui montraient des sens de rotation des hystérésis et des tendances identiques (trois crues sur quatre présentées) entre les hystérésis pour des teneurs en nitrates ainsi que pour les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ avec le débit.

Après la dilution des teneurs lors de la montée de crue, les nitrates qui sont ensuite transportés n'ont pas subi de processus de dénitrification et leur signature isotopique $\delta^{15}\text{N}$ va se rapprocher de celle des nitrates sols et des fertilisants, ce qui entraîne une diminution de la signature $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates du cours d'eau qui revient rapidement à sa valeur d'avant crue (Figure 78). Le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates n'a pas pu être mesuré lors du deuxième événement de la crue 2. Toutefois, le $\delta^{15}\text{N}$ a pu être enregistré sur un enchaînement de deux crues exceptionnelles (8927 et 5342 $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$) distantes d'une semaine (les 22 et 30/05/2017) (Figure 79 et 80). La première crue du 22/05 a des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates qui sont plus élevées que celles de la deuxième crue du 30/05 tandis que leurs concentrations en nitrates sont similaires. De plus, les valeurs similaires de concentrations en nitrates et de $\delta^{15}\text{N}$ qui ont été enregistrées avant la première crue et après la deuxième, montrent un retour rapide à une contribution stable de la signature des nitrates du cours d'eau après des événements hydrologiques (Figure 79 et 80). L'importance de l'humidité des sols, ou la quantité d'eau présente dans les sols, avant la crue a été mise en avant pour expliquer ce phénomène sur différents paramètres (somme des cations, SO_4 , NO_3) lors de crues consécutives (Mitchell et al., 2006).

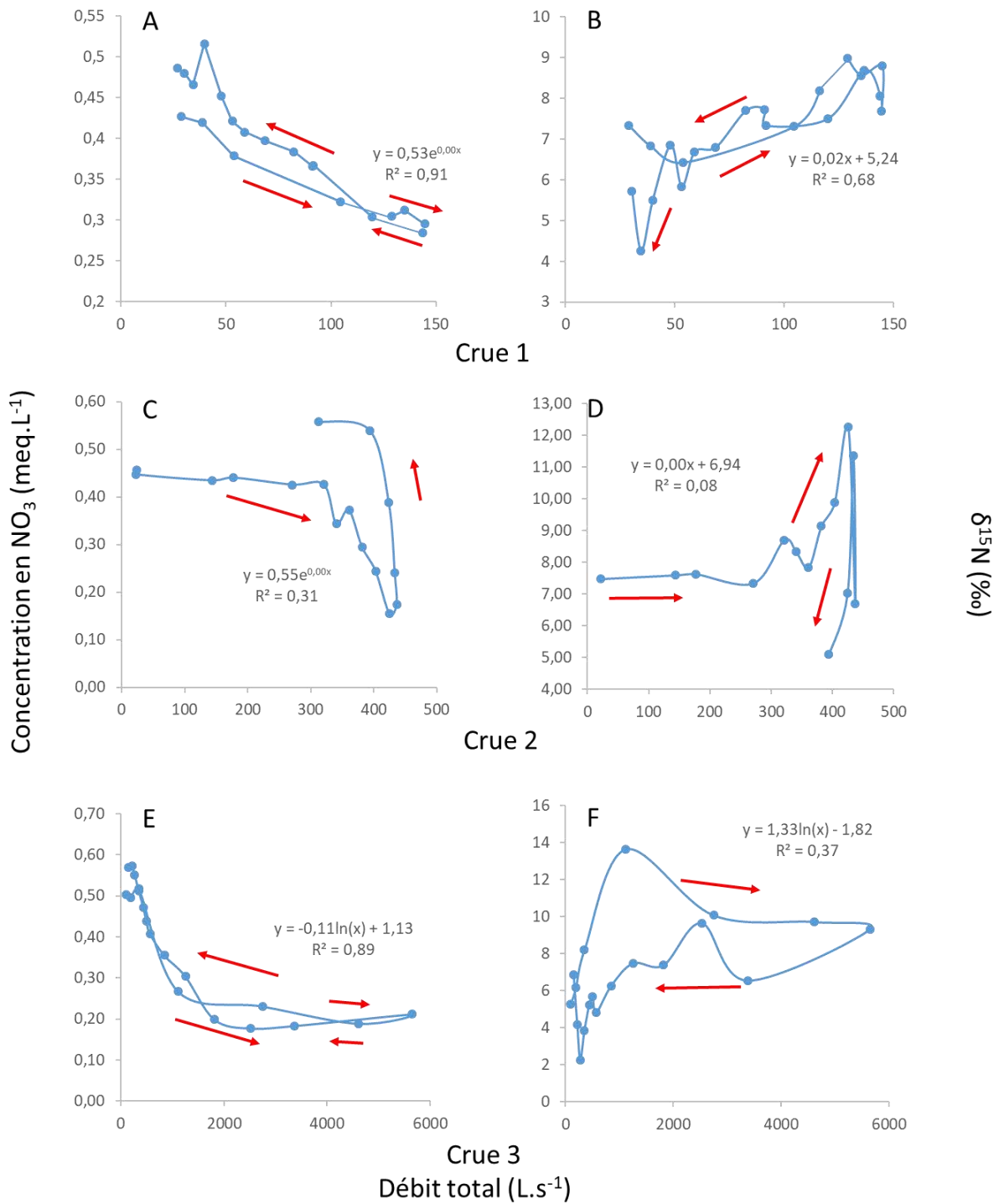


Figure 78 : Relation entre les valeurs du $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates et le débit total (à droite : crue 1 (B), première partie de la crue 2 (D) et crue 3 (F)) et entre les concentrations en nitrates et le débit total (à gauche : crue 1 (A), première partie de la crue 2 (C) et crue 3 (E)). Les tendances dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis.

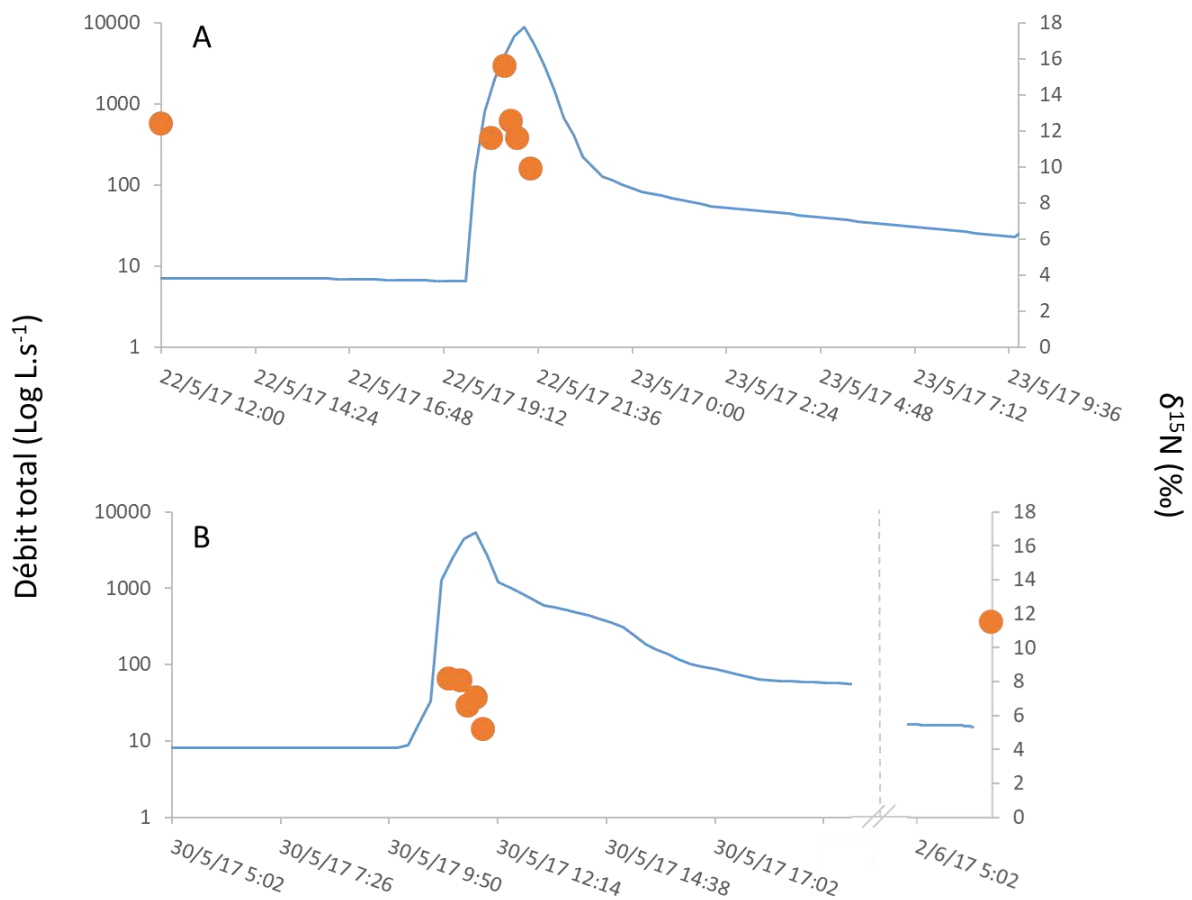


Figure 79 : Hydrogrammes (trait bleu) de deux crues consécutives, du 22/05/2017 (A) et 30/05/2017 (B), sur le bassin versant du Montoussé, avec les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates (points oranges).

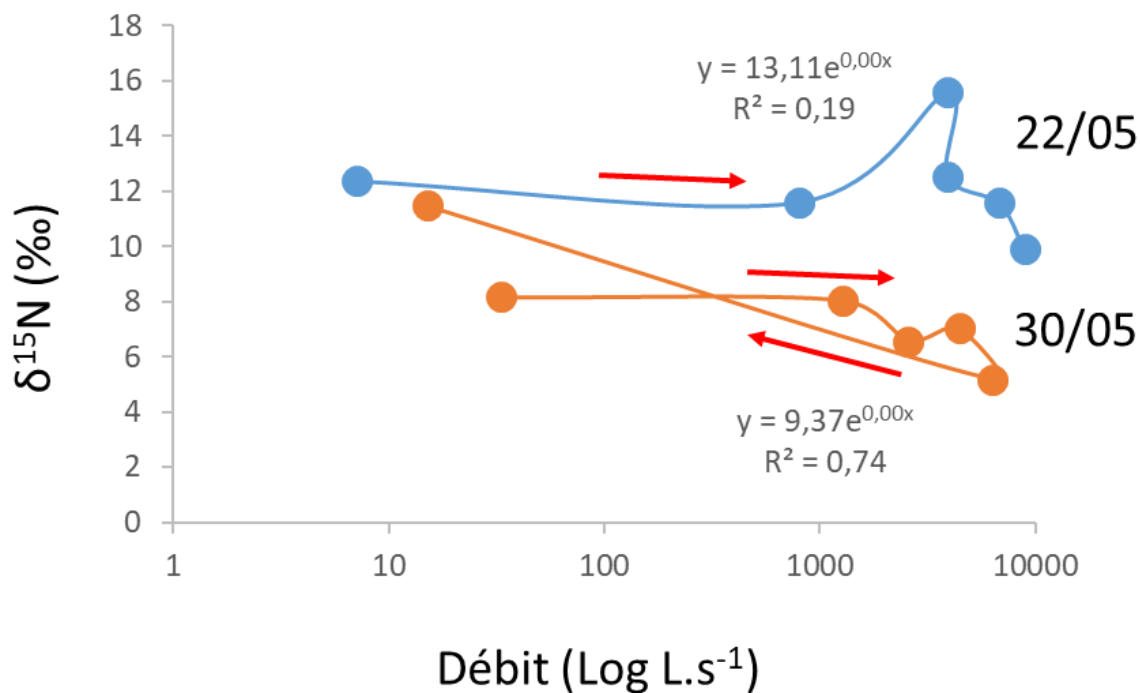


Figure 80 : Relation entre les valeurs du $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates et le débit total des crues du 22/05/2017 (points et traits bleus) et 30/05/2017 (points et traits oranges) sur le bassin versant du Montoussé. Les tendances exponentielles dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis. L'hystérésis de la crue du 22/05/2017 ne représente pas une boucle car seul la montée de crue a pu être échantillonnée pour mesurer le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates.

La diminution des teneurs en nitrates lors de la montée de crue est due à une dilution par les eaux de ruissellement provenant des précipitations ayant de faibles concentrations en nitrates (Figure 77 et 78). Cette dilution s'applique peu sur les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates car les concentrations en nitrates restent faibles dans les précipitations. Une analyse des isotopes stables de l'oxygène des nitrates ($\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ et $\delta^{17}\text{O}-\text{NO}_3$) permet de déterminer l'origine de ces derniers (Michalski et al., 2002 ; Kendall et al., 2008). En effet, le calcul du $\Delta^{17}\text{O}$ permet de déterminer l'origine atmosphérique des nitrates, avec le $\Delta^{17}\text{O}$ correspondant à l'écart de la droite $\delta^{17}\text{O}-\text{NO}_3 = 0,52 \cdot \delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ (Figure 81). Cette analyse a pu être effectuée sur les crues du 22 et du 30 mai 2017 et elle permet de montrer que la part des nitrates provenant des précipitations est au maximum de 6%.

L'augmentation des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates provient de l'écoulement hypodermique contenant les eaux de drainage des sols avec des concentrations élevées et des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates plus élevées que dans les sols, due à la dénitrification (Sebilo et al., 2017). L'augmentation de la part de l'écoulement de nappe, avec des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates plus faibles, va faire diminuer les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates du cours d'eau qui résultent d'un mélange entre les eaux de lessivage des sols et les eaux de nappe (Figure 77). Ce phénomène est observable en étudiant la relation entre les concentrations en nitrates et leur signature $\delta^{15}\text{N}$ (Figure 82). Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates en descente des crues (Crue 1 et 2) sont inférieures à celles en montée de crues, tandis que leurs concentrations en nitrates sont supérieures en descente qu'en montée (Figure 82). De plus, les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates de début et de fin des crues sont proches de celles observées dans les sols du bassin versant du Montoussé. Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des sols du bassin versant du Montoussé sont légèrement plus faibles (entre 1,9 et 5,2 ‰) que celles des sols au niveau mondial (entre 4 et 9 ‰, Kendall and McDonnell, 1998). Cet écart est dû aux apports de fertilisants azotés dont les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ sont proches de 0 ‰. L'influence des fertilisants azotés est visible sur les crues de janvier à mars 2013 (Figure 82 ; d'après Paul et al., 2015). La crue du 15 au 18 janvier se situe pendant une période d'épandage, allant du 12 au 18 janvier, de fertilisants pour les cultures de blé dur. Ces fertilisants ont été entraînés par les précipitations dans l'écoulement de surface ce qui a provoqué une diminution de la valeur de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates du cours d'eau lors de cette crue (Paul I ; Figure 82) tandis qu'il n'y avait pas de dilution des concentrations en nitrates avec le pic de crue. Les relations $\delta^{15}\text{N}$ –débit en forme d'hystérésis pour les trois autres crues (Paul II, Paul III et Paul IV ; Figure 82) sont positives et se situent avant une nouvelle période d'épandage.

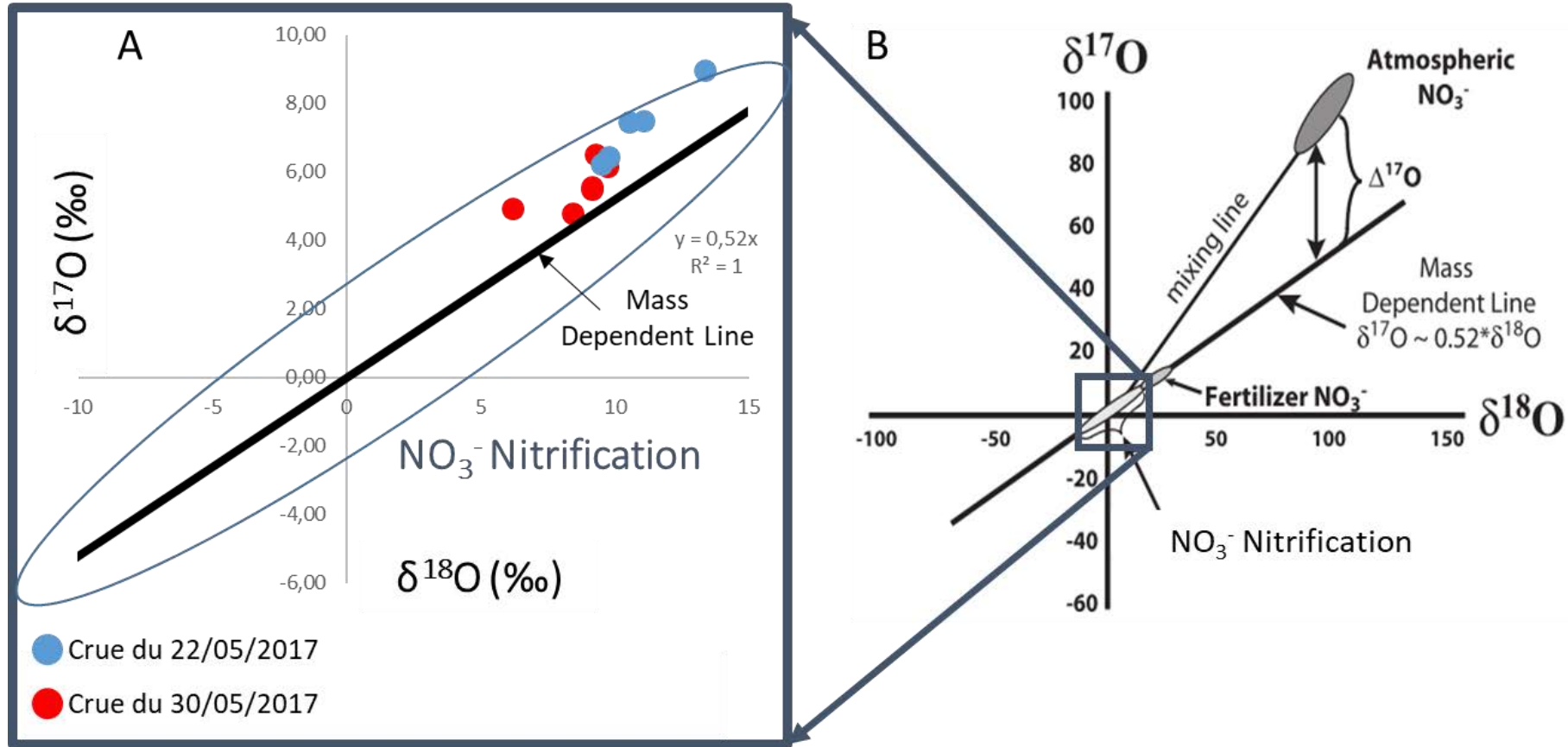


Figure 81 : Relations entre le $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des nitrates : A crues du 22 et du 30 mai 2017 sur le Montoussé ; B diagramme schématique modifié d'après Kendall et al. (2008).

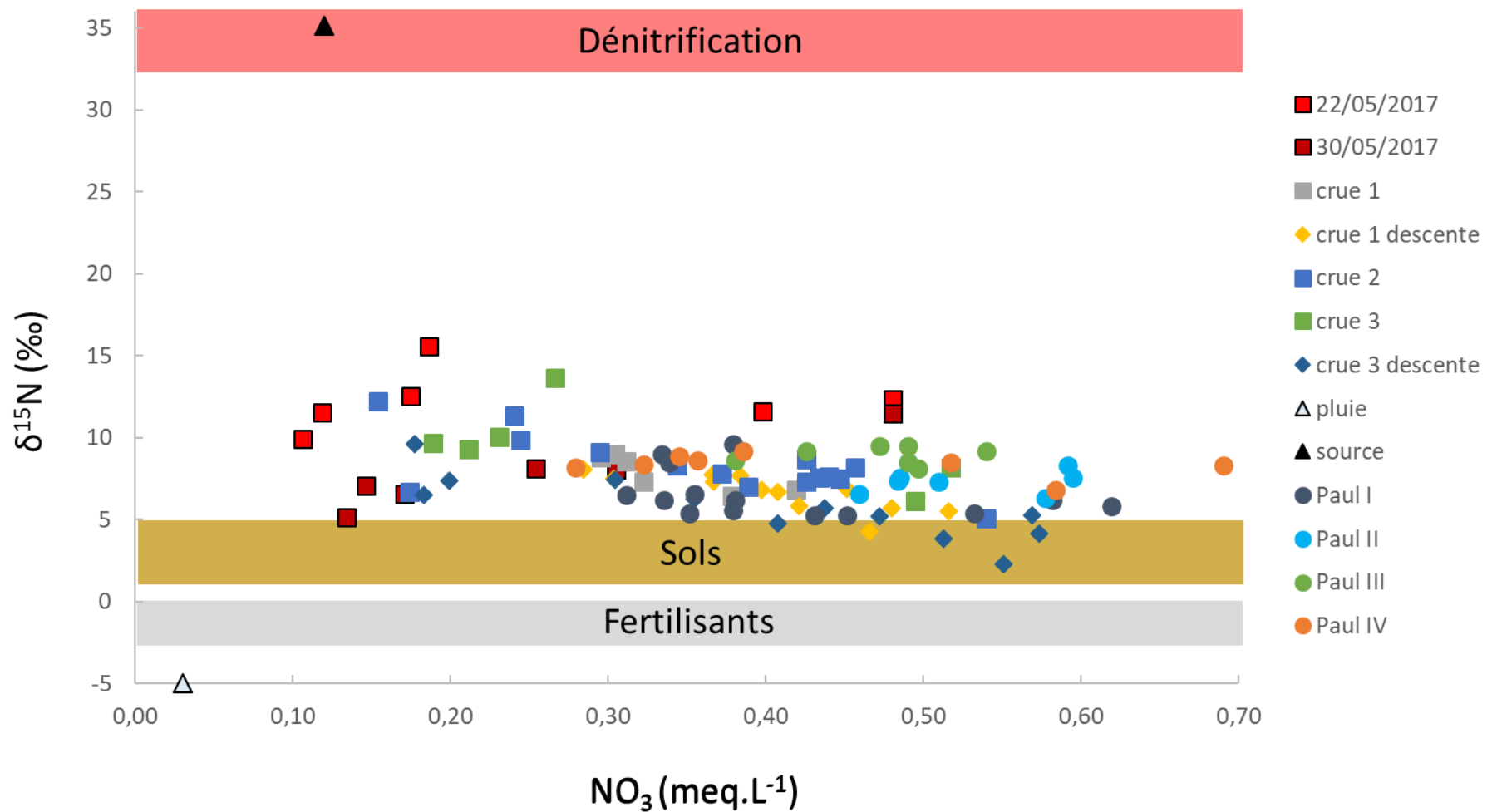


Figure 82 : Relation entre le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates et la concentration en nitrates du cours d'eau du Montoussé. Les données de pluie, de la source, des crues Paul I à Paul IV, des fertilisants et des processus de dénitrification proviennent de Paul et al. (2015). Les données de $\delta^{15}\text{N}$ des sols proviennent de six sols prélevés sur le bassin versant et sont compris entre 1,9 et 5,2 ‰.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, l'analyse des crues a permis de déterminer leurs caractéristiques générales sur le bassin versant du Montoussé. Ces crues peuvent être définies comme des crues éclair (flash flood) avec un débit important dans un temps court. Cette étude a pu mettre en évidence que ce type de crue, sur le bassin versant du Montoussé, dépend des conditions d'humidité des sols avant la crue, de l'intensité et de la quantité des précipitations, de la saison et des pratiques agricoles (type de culture).

L'analyse des relations entre les débits et les concentrations à l'échelle interannuelle pour les différents éléments majeurs, le DOC, les MES et la silice avec le débit, a permis de montrer comment s'effectuait leur transport au sein du bassin versant du Montoussé. Les éléments majeurs tels que Cl, SO₄, HCO₃, Ca, Mg et Na ainsi que la silice, présentent des relations C/Q significatives et décroissantes, mettant en évidence des phénomènes de dilution des concentrations avec le débit tandis que le potassium, le fluor, le DOC et les MES sont concentrés lors des hautes eaux. Les nitrates sont un cas à part car leurs concentrations dépendent aussi des apports de fertilisants et des processus de dénitrification.

L'étude des relations C/Q de trois crues représentatives des crues du bassin versant du Montoussé a permis de mettre en évidence des effets de dilution sur les éléments majeurs Cl, SO₄, HCO₃, Ca, Mg et Na, sous forme d'hystérésis présentant une rotation dextre. Ce sens de rotation ainsi que le signe négatif de la relation C/Q, indiquent une concentration des éléments dans l'écoulement de nappe supérieure à celle des autres écoulements. Le fluor, le potassium, le DOC et les MES sont concentrés pendant la crue ce qui indique que les concentrations de ces éléments sont plus élevées dans l'écoulement de surface notamment pour les MES. Ces dernières sont des marqueurs de l'érosion des sols, et sont dépendantes des pratiques agricoles et de l'intensité du ruissellement de surface. L'étude de ces crues a mis en avant la relation de dilution des nitrates avec le débit ainsi que des hystérésis avec des sens de rotation sénestres. Cette rotation indique une plus forte concentration de nitrates en décrue et en fin de la crue ; elle est donc le marqueur d'une plus forte concentration en nitrates dans l'écoulement hypodermique qui provient des sols.

Le découpage des crues en trois écoulements (écoulements superficiel, écoulement hypodermique et écoulement de nappe) indique que la plupart des éléments (Cl, SO₄, HCO₃, Ca, Mg, Na et NO₃) proviennent principalement de l'écoulement hypodermique tandis que d'autres (F, K, DOC et Si) proviennent de différents écoulements. De plus, plus l'intensité de la crue (débit maximal) est importante, plus la relation entre la concentration des éléments et le débit tend vers une relation linéaire (crue 1) à une relation logarithmique (crue 3).

L'analyse des isotopes stables des nitrates ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$) a permis de montrer que : (i) les apports par les précipitations ne représentaient que 6% des exportations de nitrates lors d'une crue ; (ii) les fertilisants azotés entraînent une diminution des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des sols, et du cours d'eau lors d'une crue après épandage de fertilisants ; (iii) les processus de dénitrification avaient lieu sur le bassin versant notamment dans les sols ; (iv) les nitrates enrichis en ¹⁵N grâce aux processus de dénitrification étaient transportés par l'écoulement hypodermique dont une partie s'infiltrait pour alimenter l'écoulement de nappe ; (v) la succession d'évènements de crues permettait de renouveler l'eau des sols, apportant ainsi une stabilisation des concentrations en éléments et une diminution des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates qui n'ont pas ou peu subi de processus de dénitrification.

Pour aller plus loin dans cette étude sur les crues, une typologie complète de l'ensemble des évènements pourrait être envisagée, que ce soit pour l'intensité, la fréquence et les dates possibles des évènements les plus importants. Cette typologie pourrait aussi permettre de mieux appréhender les difficultés engendrées par ces évènements dans un contexte agricole et d'améliorer la réponse des agriculteurs en termes de pratiques agricoles pour pouvoir diminuer l'impact de ces évènements sur les cultures, l'érosion des sols et les pertes dans le cours d'eau de certains éléments comme les nitrates par exemple.

Pour approfondir et estimer avec précision le rôle et l'impact des épisodes de crues sur les pertes en éléments et sur leur transport par le cours d'eau à l'exutoire d'un bassin versant « semi-aride » comme celui du Montoussé, il est nécessaire d'effectuer un suivi hydrologique et géochimique précis de ces évènements pour pouvoir estimer les flux d'éléments exportés avec précision. Cette estimation des flux exportés pendant les crues et leur contribution à la dynamique et au fonctionnement de cette zone critique en milieu agricole seront abordées dans le chapitre suivant.

Chapitre VI Erosion physique et altération chimique

1. Introduction

Dans un bassin versant agricole, les sols résultent d'un équilibre dynamique entre l'approfondissement des profils en profondeur, par l'altération chimique de la roche mère, et l'érosion physique des sols en surface. Pour déterminer les taux d'érosion physique et d'altération chimique qui contrôlent cet équilibre, il est nécessaire d'établir, au préalable, le bilan global des flux des différents éléments chimiques entrant ou sortant sur le bassin versant. Ce bilan est alors le résultat de la différence entre les flux entrant, qui sont issus des précipitations atmosphériques, et des intrants agricoles, et les flux sortant qui sont composés des exports agricoles et des flux exportés par le cours d'eau qui draine le bassin versant.

Le but de ce chapitre est de : (i) présenter les modes de calcul des flux de matière et leur sélection pour l'établissement des flux exportés ; (ii) calculer les flux d'entrées et de sorties et les bilans hydrochimiques de matière, et évaluer leurs évolutions ; (iii) déterminer la contribution des crues aux flux de matière qui sont exportés ; (iv) calculer les taux actuels d'érosion physique et d'altération chimique afin de déterminer l'état d'équilibre des sols de ce bassin versant agricole.

2. Méthodes de calcul des flux

Dans un bassin versant, les calculs des différents flux vont servir à établir le bilan de masse entre les entrées et les sorties du bassin versant. Ce bilan peut se résumer par l'équation :

$$\text{Bilan} = F_{\text{entrées}} - F_{\text{sorties}} \quad \text{Eq (VI-1)}$$

Avec le flux (F) correspondant à : un flux d'un ou plusieurs éléments chimiques ou ions ; un flux de matière.

Le flux (F) d'un élément (x) exporté dans un cours d'eau correspond généralement au produit de la concentration de cet élément (C_x en mg.L^{-1} , par exemple) dans l'eau par le débit du cours d'eau (Q en L.s^{-1} par exemple) :

$$F_x = C_x * Q$$

Eq (VI-2)

Un flux s'exprime en unité de masse par unité de temps (kg.s⁻¹ par exemple).

2.1. Les flux entrant

2.1.1 Les apports atmosphériques

Les apports atmosphériques ont été calculés à l'aide de l'équation suivante :

$$F_{pi} = C_{pi} * P_i$$

Eq (VI-3)

Avec F_{pi} le flux calculé à partir de la concentration de l'ion C_{pi} mesuré dans les précipitations P_i . Les quantités P_i de pluies, récoltées lors de la mesure, ont été au préalable validées grâce à la relation obtenue à l'aide des valeurs de précipitations mesurées de façon standardisée à la station météorologique du bassin versant d'Auradé ($y=1,03x$, $R^2=0,73$; $n=140$; $p<0,01$). Les quantités d'eau s'éloignant au-delà de 30% de cette relation ont ainsi été corrigées.

2.1.2 Les intrants agricoles

N'ayant pas ré-analysés les fertilisants qui ont été utilisés ces dernières années par les agriculteurs, les valeurs des quantités d'éléments, introduits sur le bassin versant agricole du Montoussé par les intrants agricoles, ont été repris de Perrin (2008) et sont reportés dans le tableau IX.

Tableau IX : Quantités d'éléments majeurs apportés avec les fertilisants dans le bassin versant du Montoussé pour l'année 2004-2005. Avec Q_{fert} = Flux des fertilisants, $N_{total} = NH_4 + NO_3 + N_{org}(urée)$ (d'après les données de Perrin, (2008)).

kg.ha ⁻¹ a ⁻¹	Cl	S-SO ₄	Ntotal	Ca	K	Mg	Na
Qfert	16,86	12,73	113,83	6,35	15,05	1,87	0,64

2.2. Les flux sortant

2.2.1 Les exports agricoles

Les exports agricoles correspondent à la récolte de biomasse végétale. Le calcul de ces exports a été réalisé par Perrin (2008) en prenant en considération les rendements régionaux du tournesol (2,25 t.ha⁻¹) et du blé (6,6 t.ha⁻¹ de grains et 5,8 t.ha⁻¹ pour la paille). Ces rendements, couplés aux données de composition chimique de ces deux types de cultures, permettent de calculer les quantités d'éléments exportés par la biomasse sur le bassin versant du Montoussé (Tableau X).

Tableau X : Quantités d'éléments (kg.ha⁻¹) exportés avec la biomasse sur le bassin versant du Montoussé pour l'année 2005-2006. Avec Q_{bio} = Flux de biomasse, N_{total} = NH₄ + NO₃ + N_{org}(urée), C_{org}= carbone organique (d'après les données de Perrin, (2008)).

kg.ha ⁻¹	Ntotal	Ca	K	Mg	Na	Corg
Q _{bio}	103,3	10,97	26,63	10,16	17,33	3125,83

2.2.2 Les flux de matière drainés à l'exutoire

Les flux exportés sont évalués à l'exutoire du bassin versant du Montoussé (cf. partie II.). Il existe de nombreuses méthodes pour calculer les flux de matière exportés (Johnes, 2007). Les 4 méthodes suivantes vont permettre d'apprécier celle ou celles qui sont le mieux adaptées aux données dont nous disposons.

2.2.2.1. Les méthodes globales

Parmi les méthodes choisies, les 2 méthodes suivantes sont dites globales car elles utilisent des moyennes sur toute la période d'étude.

2.2.2.1.a. Méthode basée sur les moyennes arithmétiques (Méthode 1)

Cette méthode (Eq VI-4) est la plus simple (Probst et al., 1994 ; Webb et al., 2000 ; Johnes, 2007) et suit le principe de base de calcul d'un flux qui a été décrit dans la partie VI.2 (Eq VI-2).

$$F_x = C_m * Q_m = (\sum C_i * \sum Q_i) / n \quad \text{Eq (VI-4)}$$

Avec F_x le flux de l'élément x , C_m la moyenne arithmétique de toutes les concentrations C_i mesurées durant la période d'étude (n) et Q_m le débit moyen du cours d'eau du Montoussé calculé de la même manière (moyenne arithmétique des Q_i).

2.2.2.1.b. Méthode basée sur la moyenne des concentrations pondérées par les débits (Méthode 2)

La 2^{ème} méthode (Eq VI-5) est la plus couramment utilisée pour quantifier les flux (Meybeck et al., 2003 ; Coynel et al., 2004 ; Roussiez et al., 2013 ; Halliday et al., 2014). Elle reste assez simple et permet de pondérer la concentration moyenne calculée par le débit :

$$F_x = (\sum C_i Q_i / \sum Q_i) * Q_m \quad \text{Eq (VI-5)}$$

Avec F_x le flux de l'élément x , C_i la concentration de l'élément x au temps i , Q_i le débit au temps i , et Q_m le débit moyen calculé arithmétiquement ($\sum Q_i / n$) ou comme l'intégration du débit dans la temps ($\int Q_t dt$).

2.2.2.2. Les méthodes de bilans partiels

Les méthodes suivantes reposent sur le principe d'intégration du débit en fonction du temps pour calculer le volume d'eau écoulé, période par période, permettant ainsi de calculer un bilan pour chaque période et de faire ensuite la somme de ces bilans pour obtenir le bilan annuel par exemple.

2.2.2.2.a. Méthode basée sur les moyennes arithmétiques des concentrations (Méthode 3)

Cette méthode est la plus utilisée des méthodes de bilans partiels, notamment pour les petits bassins versants (Likens et al., 1977 ; Paces, 1985 ; April et al., 1986 ; Probst et al., 1992, 1995a et 1995b ; Webb et al., 2000 ; Johnes, 2007 ; Perrin, 2008) et elle permet de prendre en compte les quantités d'eau écoulées (V_{1-2}) entre deux périodes d'échantillonnage (1 et 2).

$$F_{1-2} = (C_1 + C_2) / 2 * V_{1-2} \quad \text{Eq (VI-6)}$$

Avec F_{1-2} le flux de l'élément x entre le temps 1 et le temps 2, C_1 et C_2 les concentrations aux temps 1 et 2, respectivement, et V_{1-2} le volume d'eau écoulé entre le temps 1 et le temps 2. Dans ce calcul de flux, la concentration qui est calculée au cours de la période 1-2 est la moyenne arithmétique des concentrations qui ont mesurées aux temps 1 et 2.

2.2.2.2.b. Méthode basée sur les moyennes des concentrations pondérées par les débits (Méthode 4).

La dernière méthode est une variante de la précédente et la concentration moyenne de la période 1-2 est calculée en pondérant les concentrations par le débit instantané correspondant (Idir, 1998 ; Sehmi et al., 2000).

$$F_{1-2} = (C_1 Q_1 + C_2 Q_2) / (Q_1 + Q_2) * V_{1-2} \quad \text{Eq (VI-7)}$$

Avec idm_{1-2} le flux de l'élément X entre le temps 1 et le temps 2, C_1 et C_2 les concentrations aux temps 1 et 2, respectivement, Q_1 et Q_2 les débits mesurés aux temps 1 et 2, respectivement et V_{1-2} le volume d'eau écoulé entre le temps 1 et le temps 2, respectivement.

Il existe aussi de nombreuses autres variantes des différentes méthodes qui ont été présentées précédemment et amènent toutes à calculer un flux à partir de données de débits et de concentrations. Certaines utilisent des relations débit-concentration, des extrapolations des relations C/Q en log ou encore ces extrapolations corrigées par des calculs d'éliminations des biais (Webb et al., 2000 ; Johnes, 2007).

2.2.3. Comparaison des résultats

Les 4 méthodes ont été utilisées sur un même jeu de données sur la même période avec des concentrations et des débits identiques. Les données correspondent aux valeurs de concentrations (C_i) et de débits (Q_i) qui ont été mesurées lors des échantillonnages instantanés (i). Les débits (Q_i) sont obtenus à partir des hauteurs d'eau (H_i) qui ont été mesurées en continu à l'aide du limnigraphe à l'exutoire du bassin versant du Montoussé et de la courbe de tarage ($Q_i = f(H_i)$). Pour chaque période entre deux échantillonnages (i à $i+1$), les volumes d'eau écoulés sont calculés à partir des mesures en continu des hauteurs d'eau entre i et $i+1$.

Les résultats des flux d'éléments, d'ions et de matière qui ont été calculés à partir des 4 méthodes précédentes (Eq. VI-3 à VI-7) sur la période octobre 2004 à septembre 2018 sont reportés dans le Tableau XI.

Les méthodes globales (méthodes 1 et 2) donnent des résultats de flux moyens annuels exportés qui sont plus élevés (de $\times 5$ à $\times 200$) que les méthodes de bilans partiels (méthodes 3 et 4), notamment pour les MES (Tableau XI). La méthode 1 donne des résultats supérieurs à la méthode 2 sur les éléments qui sont généralement dilués pendant les crues (Cl, SO_4 , HCO_3 , Ca, Mg, Na, Si). Les flux des autres éléments (NO_3 , K, DOC et MES) sont supérieurs dans la méthode 2 même s'il n'y a pas de différences significatives (test de Kruskal : $n=1603$, 1548 , 1247 et 1477 , respectivement ; $p\text{-value} > 0,05$) entre les flux des 2 méthodes.

Ces différences s'expliquent par la fréquence d'échantillonnage. Les prélèvements d'eau à l'exutoire du bassin du Montoussé ne s'effectuent pas à un pas de temps régulier. Lors des périodes de basses eaux, ils sont effectués par intervalle de 7 jours tandis que lors des crues, cet intervalle peut être réduit à 10 minutes pour mieux suivre les événements. Ce mode de prélèvement permet d'obtenir un suivi précis des crues qui reflète bien les variations de débits durant ces épisodes. Les méthodes 1 et 2 sont généralement utilisées pour un échantillonnage à pas de temps constant ou sur les bassins versants où la variabilité des débits est moins importante (Webb et al., 2000 ; Meybeck et al., 2003 ; Johnes, 2007) comme sur de grands fleuves qui permettent un échantillonnage réduit (Probst et al., 1994). De plus, pour ces mêmes raisons, ces 2 méthodes conviennent encore moins pour un bassin versant avec des crues éclair (Johnes, 2007), comme c'est le cas du bassin versant d'Auradé. Les deux méthodes

globales ne seront donc pas conservées pour effectuer les calculs de flux sur le bassin versant d'Auradé.

Les méthodes 3 et 4 présentent des résultats très proches pour l'ensemble des éléments (Tableau XI) avec une corrélation parfaite entre ces deux méthodes ($R^2=1$; $p\text{-value}<2.2*10^{-16}$; $n=10$), ainsi que pour chacun des éléments à l'échelle interannuelle ($R^2>0,99$; $p\text{-value}<2.2*10^{-16}$; $n=14$). Les tests de Pearson de différence de moyenne qui ont été effectués sur les moyennes interannuelles de chaque élément ne montrent aucune différence significative entre les 2 méthodes ($n=14$; $p\text{-value}<0,01$ pour chacun des éléments). Les éléments, qui montrent les différences de flux entre les 2 méthodes les plus importantes, sont ceux qui sont concentrés pendant les crues (MES, DOC et K). De ce fait, il est possible que les flux qui ont été obtenus par la méthode 4 soient plus élevés à cause de la pondération des concentrations par les débits. Il a aussi été montré qu'ajouter de la complexité dans un calcul de débit ne donnait pas les résultats les plus précis (Webb et al., 2000) et qu'une méthode de calcul de flux similaire à la méthode 3 comparé à d'autres, donnait les meilleurs résultats parmi les méthodes de bilans partiels (Johnes, 2007).

Les méthodes 1 et 2 ont montré leurs limites dans le cadre d'un échantillonnage effectué avec un pas de temps non-constante. De ce fait, elles ne constituent pas un outil de calcul utilisable sur le bassin versant. Les méthodes 3 et 4 correspondent mieux à la dynamique des flux du bassin versant du Montoussé. Cependant la méthode 3, plus simple et plus précise que la méthode 4, a déjà fait ses preuves dans d'autres cas d'études du même type. Elle a donc été retenue et utilisée pour calculer les flux sortant du Montoussé.

Tableau XI : Comparaison des flux moyens annuels (t.an⁻¹) calculés pour les différents éléments à partir des 4 méthodes sur la période allant d'octobre 2004 à septembre 2018 (écart-type entre parenthèses).

Élément t.an ⁻¹	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃	Ca	K	Mg	Na	DOC	SiO ₂	MES
Méthode 1	264,1 (260,3)	70,7 (73,7)	45,8 (50,0)	1136,2 (1711,7)	655,3 (745,3)	13,4 (16,6)	144,2 (155,5)	123,9 (141,7)	31,2 (41,2)	37,8 (39,0)	35875 (81412)
Méthode 2	232,7 (137,4)	64,5 (31,0)	58,5 (27,)	1060,8 (933,7)	589,7 (256,3)	19,2 (10,7)	105,5 (72,2)	88,1 (54,2)	35,4 (20,9)	31,0 (30,8)	197456 (511311)
Méthode 3	19,8 (8,5)	15,6 (8,4)	16,3 (8,7)	150,1 (83,3)	46,9 (26,7)	0,7 (0,5)	10,4 (5,1)	8,6 (4,4)	1,8 (1,2)	3,3 (2,9)	1227 (2616)
Méthode 4	20,3 (8,7)	15,9 (8,5)	16,8 (8,8)	150,5 (82,0)	47,3 (26,3)	0,7 (0,5)	10,5 (5,0)	8,6 (4,3)	1,4 (1,3)	3,3 (2,9)	1511 (3284)

3. Flux et bilans de matière

Le calcul des flux et des bilans de matière pour les différents éléments dans un bassin versant permet d'estimer les exportations de ces éléments ainsi que les taux d'altération chimique du substratum géologique et les taux d'érosion physique des sols.

3.1. Entrées atmosphériques

3.1.1. Origine des précipitations

Les précipitations peuvent apporter des quantités d'éléments non négligeables et variables aux flux d'un cours d'eau (Meybeck, 1986). Les concentrations dans les eaux de pluies varient généralement en fonction de la distance à l'océan ou de l'altitude (Meybeck, 1986). De plus pour les bassins versants agricoles, comme celui du Montoussé, les concentrations des éléments majeurs dans les précipitations peuvent être influencées par les pratiques agricoles (Sutton et al., 1998). Les concentrations des éléments majeurs dans les précipitations récoltées sur le bassin versant par le collecteur de précipitations sur la période 2004-2018 ont pu être analysées (partie II.2).

Dans le cas du bassin versant du Montoussé, les éléments majeurs les plus concentrés dans les eaux de pluies sont dans l'ordre décroissant de concentrations :

- pour les cations : l'ammonium ($75,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$), le calcium ($45,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$) et le sodium ($34,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$) et,
- pour les anions : les bicarbonates ($107,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$) suivis par les chlorures ($66,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$), les sulfates ($38,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$) et les nitrates ($35,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$) (Tableau XII).

Ces valeurs de concentrations sont dans la gamme de celles qui ont été observées dans les eaux de pluies du bassin versant de la Garonne (Etchanchu, 1988 ; Semhi, 1996 ; Sicard, 2006). Il existe cependant des concentrations en éléments qui sont plus élevées tel que : le calcium, en lien avec l'environnement carbonaté et notamment avec l'empoussièrément lié aux travaux agricoles ; les chlorures, l'ammonium et les nitrates, en lien avec le contexte agricole et notamment l'apport de fertilisants, avec une volatilisation et des retombées de poussières

issues des engrais (notamment $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 et NH_4Cl), sous forme de dépôts secs ou humides (Crutzen, 1983).

Les concentrations en chlorures sont identiques à celles qui ont été obtenues par Perrin (2008) pour les années 2004 à 2006, toutefois les concentrations en NH_4 et NO_3 sont plus faibles et on peut observer une diminution des concentrations au cours de la période 2005-2018 (Figure 83). Cette baisse est plus marquée sur les concentrations en ammonium ($-4,07x + 100,46$; $R^2=0,70$; $n=14$; $p<0,05$) que sur celles des nitrates ($-1,09x + 39,56$; $R^2=0,21$; $n=14$; $p<0,05$). Cette baisse de concentration de 50%, entre le début et la fin de la période, est à mettre en relation avec la diminution des concentrations de nitrates dans la rivière (cf. partie III) par l'amélioration des pratiques agricoles, associée peut-être aussi à une diminution des apports de fertilisants. Toutefois, cette baisse pour ces deux composés azotés et notamment accrue pour NH_4 , est aussi observée à l'échelle nationale dans des sites distants de source de pollution locale, lié à la baisse des émissions anthropiques qui ont été retrouvées dans le transport atmosphérique longue distance (Pascaud et al., 2016).

Tableau XII : Concentrations chimiques moyennes dans les eaux de pluies, pondérées par les volumes d'eau précipités et précipitation moyenne annuelle (collecte hebdomadaire sur la période d'octobre 2004 à septembre 2018).

Elément	Unité	Moyenne
Pluie	mm.an ⁻¹	626
Cl		66,9
SO ₄		38,4
NH ₄		75,8
NO ₃		35,7
HCO ₃	μmol.L ⁻¹	107,4
Ca		45,1
K		13,1
Mg		8,3
Na		34,6
H		1,6.10 ⁻⁴
Corg	mg.L ⁻¹	2,3

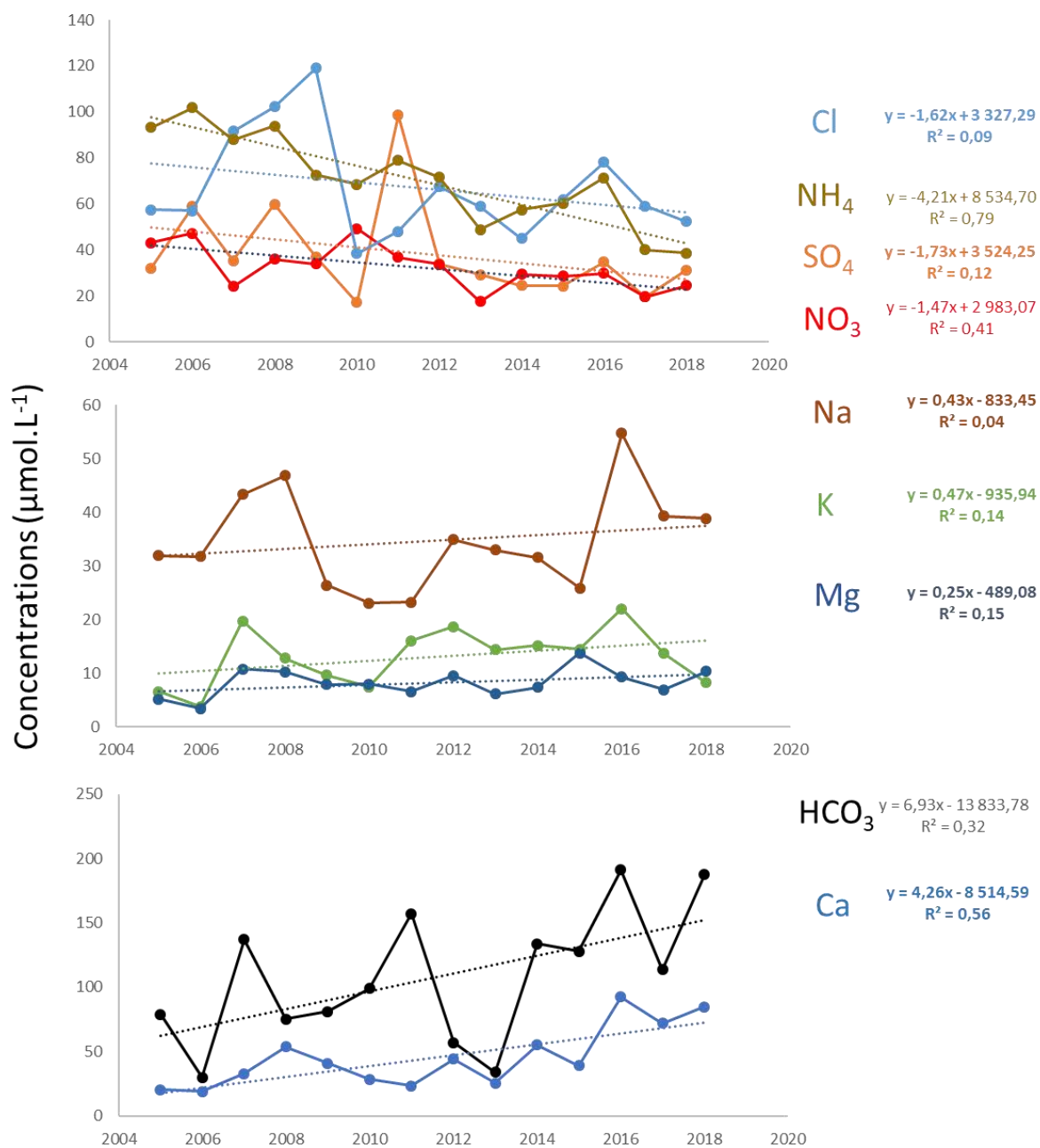


Figure 83 : Variations interannuelles (2005-2018) du pH et des concentrations moyennes annuelles dans les eaux de pluies des différents éléments chimiques, pondérées par les volumes d'eau précipités.

Cette baisse n'est pas perceptible sur les chlorures puisqu'ils ont une origine principalement marine, même si l'enrichissement est d'origine anthropique au moins selon les saisons (Figure 84). L'enrichissement en Cl peut provenir des fertilisants de type NPK, dans lesquels Cl peuvent représenter près de 16% de leur poids (Perrin, 2008). La diminution des concentrations en soufre des sulfates dans les précipitations est observable, même si faiblement significative, au niveau annuel. Ils rentrent dans la composition des fertilisants, cette baisse peut être liée aux mêmes raisons que pour les composés azotés. Toutefois, leur origine atmosphérique est aussi naturelle et anthropique en lien avec les émissions industrielles. Or au niveau Européen, la diminution des émissions industrielles de soufre dans l'atmosphère a été clairement mise en évidence ces dernières décennies au niveau national et régional (Dambrine et al., 2000 ; Pierret et al., 2019 ; Probst and Ambroise, 2019 ; Binet et al., 2020).

Les concentrations moyennes en calcium sur la période sont largement supérieures à celles obtenues sur le bassin versant de la Garonne (Etchanchu, 1988 ; Semhi, 1996 ; Sicard, 2006), et sur le bassin versant du Montoussé par Perrin (2008). Ces concentrations sont plus proches de celles de bassins versants ruraux d'Italie ($33,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$) ou d'Espagne ($33 \mu\text{mol.L}^{-1}$) (Mosello et al., 2002 ; Izquierdo et al., 2012, respectivement). Les concentrations en calcium sont plus élevées dans les précipitations des mois de mai et juin sur le bassin versant du Montoussé. Ce bassin versant est agricole et donc soumis à une forte érosion éolienne, notamment au printemps quand le sol est cultivé mais pas ou peu couvert (culture de tournesol par ex.), ce qui peut contribuer à l'augmentation de la concentration en calcium car l'érosion des sols avoisinants influence la concentration dans les dépôts atmosphériques locaux (Adams et al., 2005). De plus, les concentrations en calcium dans les précipitations varient en fonction de l'origine des précipitations et des courants atmosphériques (Izquierdo et al., 2012). Ces concentrations peuvent tripler lors de flux de Sud ou des retours de flux atmosphériques Nord-Ouest passant par le Maroc (Izquierdo et al., 2012). On retrouve des enrichissements en calcium qui peuvent provenir des particules sahariennes lors des flux de Sud passant par le Maghreb et qui ont généralement lieu au cours du printemps dans le Sud de la France (Pascaud, 2013). Un apport longue distance accru au printemps n'est donc pas exclu.

Par ailleurs, les concentrations en calcium et en bicarbonates augmentent entre 2005 et 2018 et notamment pour le calcium sur les 3 dernières années de la période considérée. Ces années ont été très érosives sur le bassin versant du Montoussé, avec des évènements hydrologiques

marqués (cf. partie V). Le fait que les concentrations de ces 2 ions augmentent tend à confirmer une origine terrigène riche en CaCO_3 (Wagner and Steele, 1988) (Figure 84). De plus, le pH des précipitations augmente de manière significative entre les années 2005-2006 et 2017-2018 (Figure 85) (test de Student : moyennes de pH calculées à partir des concentrations en H^+ : $5,59 < 7,49$ pour 2005-2006 et 2017-2018, respectivement ; avec $n = 88$; $p\text{-value} = 1$), confirmant une neutralisation accrue des ions H^+ par les carbonates (Pascaud, 2013), qui peut être reliée à l'érosion locale de sols mais aussi à la baisse de l'acidité soufrée des apports atmosphériques longue distance. Même s'il est relatif à deux années seulement en début et fin de période, ce phénomène a pu être observé sur des stations des réseaux MERA et RENECOFOR à l'Ouest d'Auradé avec une augmentation significative du pH entre 1995 et 2007, notamment en été et en automne (Pascaud et al., 2016).

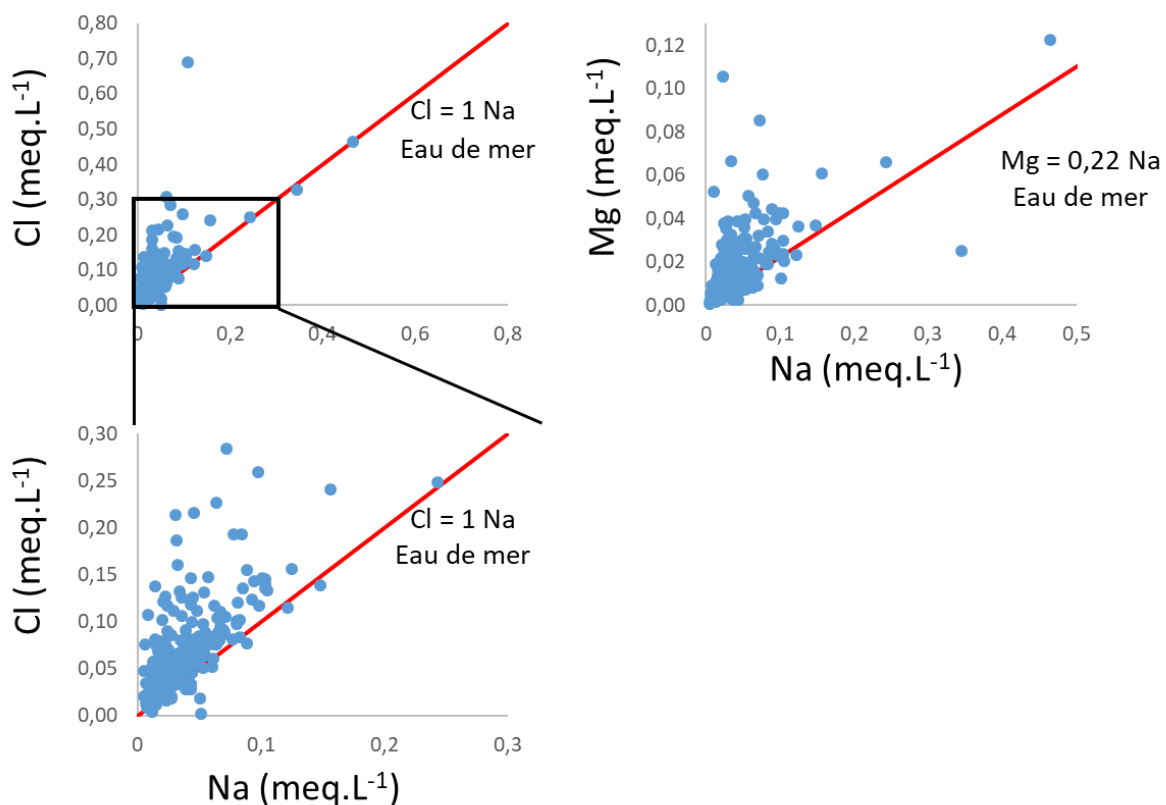


Figure 84 : Relations entre les concentrations en chlorures, magnésium et sodium dans les précipitations.

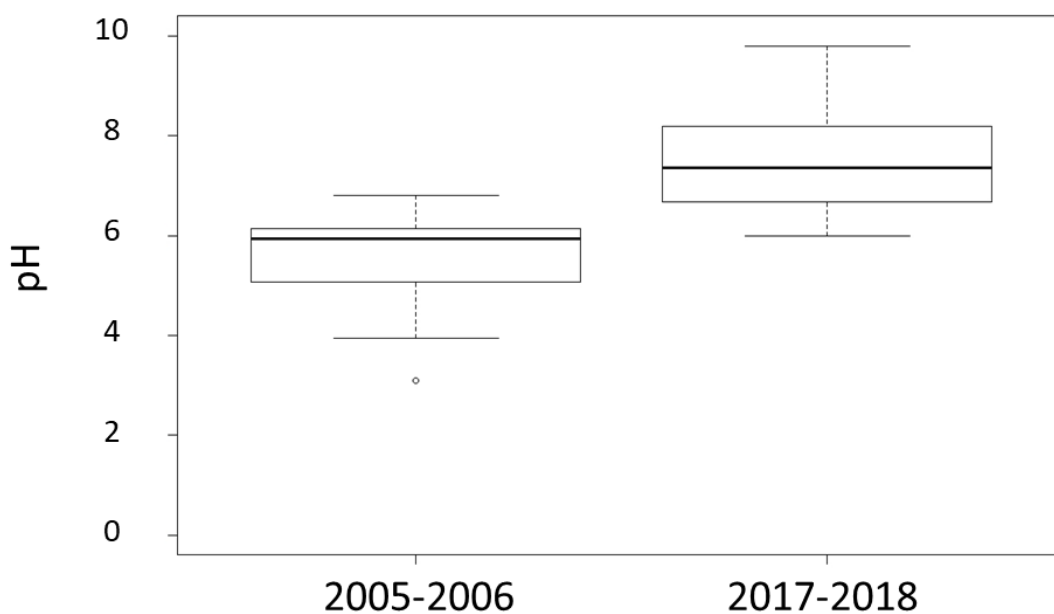


Figure 85 : Comparaison du pH dans les précipitations du bassin versant du Montoussé entre les années 2005-2006 (n=44) et 2017-2018 (n=44).

Les corrélations entre les concentrations des différents éléments majeurs dans les précipitations permettent de mettre en évidence leurs origines (Tableau XIII). Les éléments qui présentent les corrélations les plus significatives avec les quantités précipitées sont les chlorures et le sodium qui sont d'origine marine (Meybeck, 1986). Cependant, bien que les concentrations les plus fortes en éléments majeurs sont mesurées dans des précipitations de faibles quantités, il n'y a pas de relation entre les concentrations en éléments majeurs et les quantités de précipitations qui ont été récoltées (Figure 86). L'origine terrigène de certains éléments est surtout mise en évidence par les relations entre les concentrations en Ca, Mg, HCO₃ et K (Tableau XIII). Les corrélations significatives entre Cl d'une part, et K, SO₄ et NO₃ (respectivement 0,29 ; 0,23 ; 0,13) d'autre part, montrent bien que ces éléments ont une double origine : les apports atmosphériques d'éléments qui sont issus du transport longue distance et ceux qui sont issus des épandages locaux de fertilisants.

De plus, hormis le potassium, ces éléments présentent des concentrations plus élevées de décembre à avril, ce qui correspond aux périodes d'épandages des fertilisants. Leur concentration est élevée en octobre pendant la reprise des précipitations après un été sec.

Tableau XIII : Coefficients de corrélation (r) entre les concentrations des éléments majeurs dans les précipitations et les quantités de précipitations (PP) mesurées à Auradé sur la période 2005-2018. En gras $p < 0,01$, en italique $p > 0,05$. $N=274$.

	Ca	K	Mg	Na	Cl	SO ₄	NO ₃	NH ₄	HCO ₃
Ca	--								
K	0,32	--							
Mg	0,47	0,39	--						
Na	0,18	0,26	0,44	--					
Cl	0,16	0,29	0,35	0,48	--				
SO ₄	<i>0,00</i>	<i>0,10</i>	<i>0,08</i>	<i>0,08</i>	0,23	--			
NO ₃	<i>0,05</i>	<i>0,10</i>	<i>0,04</i>	<i>-0,01</i>	0,13	0,38	--		
NH ₄	<i>-0,07</i>	<i>0,07</i>	<i>-0,04</i>	<i>0,00</i>	<i>0,06</i>	0,27	0,32	--	
HCO ₃	0,39	0,18	0,26	<i>0,10</i>	<i>0,10</i>	<i>0,03</i>	<i>0,02</i>	<i>-0,07</i>	--
PP	<i>-0,09</i>	-0,13	<i>-0,07</i>	-0,19	-0,15	<i>-0,05</i>	<i>-0,09</i>	<i>-0,05</i>	<i>-0,07</i>

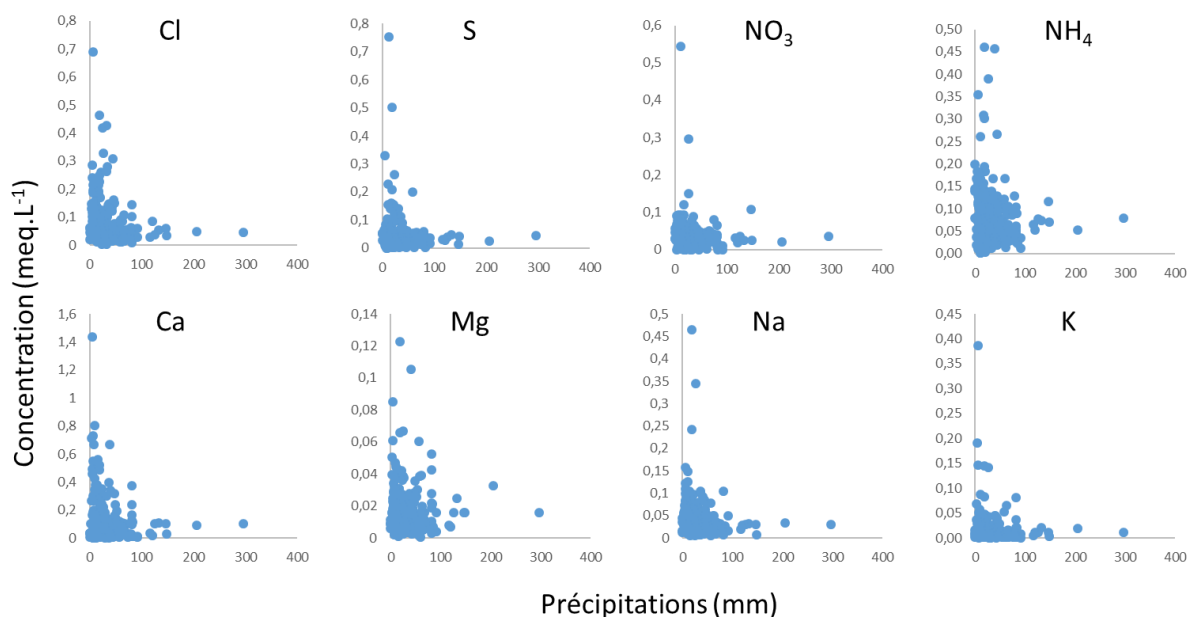


Figure 86 : Relations entre les teneurs des différents éléments majeurs dans les eaux de pluies et l'intensité des précipitations récoltées à Auradé ($n=274$).

3.1.2. Flux d'éléments apportés par les précipitations

Les flux ont été obtenus à l'aide de l'équation Eq (VI-3). Pour pallier au manque de données de concentrations de certains éléments lors des différentes analyses, des corrections ont été effectuées. Les concentrations manquantes de NH_4 ont été estimées à partir de la relation entre NH_4 et SO_4+NO_3 ($y = 0,864x + 0,012$; $R^2=0,51$; $n=39$; $p\text{-value}<0,05$). Les teneurs manquantes en HCO_3 ont été calculées à partir des concentrations des autres éléments majeurs ($\text{HCO}_3 = \text{Ca}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Na}+\text{NH}_4-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{NO}_3$). La très bonne relation obtenue entre les valeurs mesurées et calculées de HCO_3 ($y = 0,78x + 0,0119$; $R^2=0,72$; $n=93$; $p\text{-value}<0,05$) montre que cette reconstitution des valeurs manquantes de HCO_3 est acceptable.

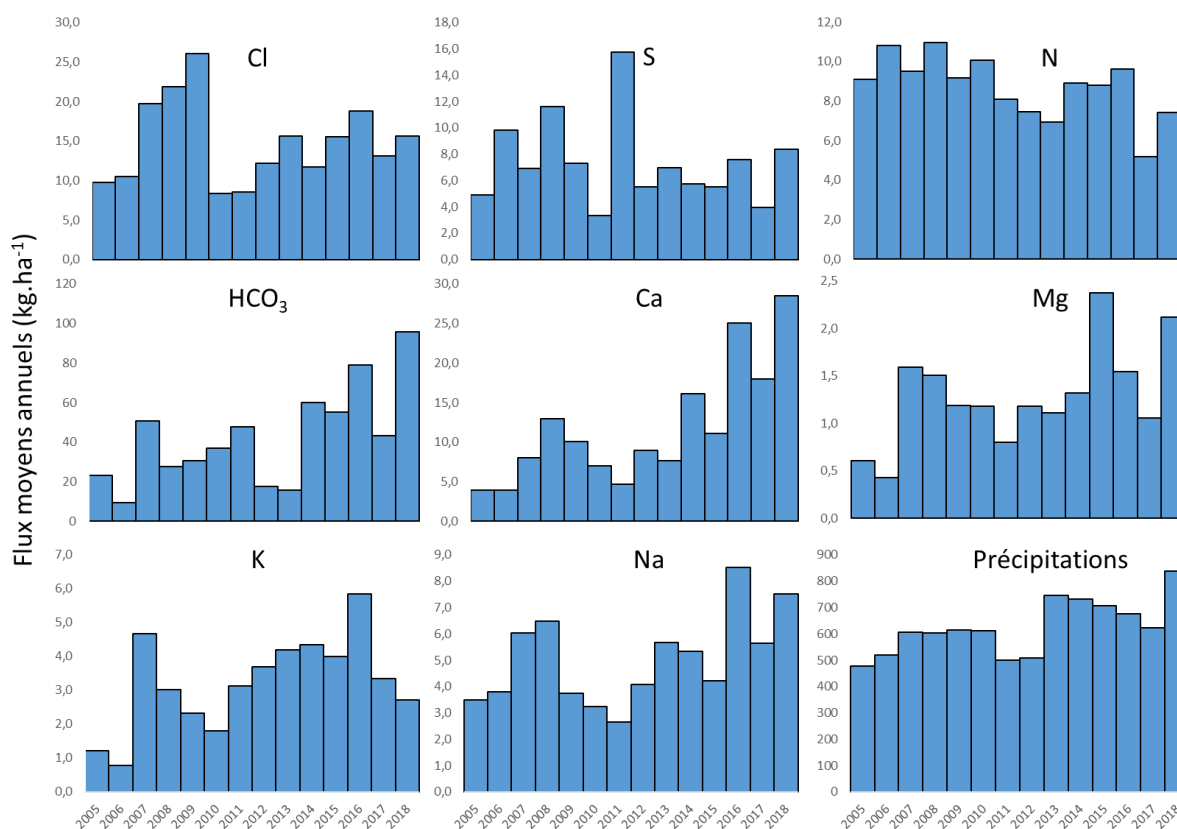


Figure 87 : Variations au cours de la période 2005-2018 des flux annuels spécifiques des différents éléments majeurs (avec $N = \text{NO}_3 + \text{NH}_4$), apportés pour les pluies et précipitations annuelles (en mm) sur le bassin versant du Montoussé.

Les flux spécifiques annuels qui ont été présentés Figure 87, permettent de confirmer qu'il existe des variations interannuelles. Des tendances ont également été observées sur les concentrations des éléments (Figure 83). La diminution, des flux d'azote et de soufre, reste visible ainsi que l'augmentation des flux de calcium et d'hydrogénocarbonates qui est intensifiée par l'augmentation de l'intensité des précipitations qui ont été mesurées à la station météorologique sur le bassin versant (Figure 87). De par ces évolutions, les flux de Cl, S et de N (dont 68% de NH_4) qui représentaient les flux les plus importants en quantité annuelle exportée, sont progressivement remplacés, au cours de la période, par les flux de HCO_3 et Ca, notamment pour les 3 dernières années (2016-2018). En 2016, ces flux importants peuvent être mis en relation avec une érosion éolienne importante dans un contexte climatique de période sèche qui a permis plus d'apports terrigènes par la voie atmosphérique (Pascaud, 2013). Un effet d'accumulation de dépôts secs de soufre peut aussi être observé en 2011, année sèche pendant laquelle ces dépôts ont ensuite été lessivés par les précipitations (Pascaud, 2013), notamment durant les mois de mars et de juillet (20 et 28% des flux de S de cette année), qui sont les deux mois les plus humides (respectivement, 9,7 et 14,8 % des précipitations annuelles) de cette année. Ces observations sont spécifiques à cette année 2011 puisque les flux les plus importants sont généralement observés en mai pour S, N, HCO_3 , Ca, Mg et K, et en janvier pour Cl et Na, les précipitations étant les plus importantes au cours de ces 2 mois. (Figure 88).

Les distributions des flux mensuels (Figure 88) et saisonniers (Figure 89) d'azote, de soufre et de chlorures, qui sont plus importants au printemps pendant les périodes d'épandages de fertilisants, montrent bien une influence anthropique des précipitations. L'apport de chlorures et de sodium par les précipitations est aussi important surtout en hiver, tandis que les apports terrigènes de calcium et d'hydrogénocarbonates ont surtout lieu au printemps et en été (Figure 89) en lien avec l'érosion éolienne locale des sols avec la possibilité d'un apport extérieur de calcium par des poussières sahariennes (Loye-Pilot et al., 1986).

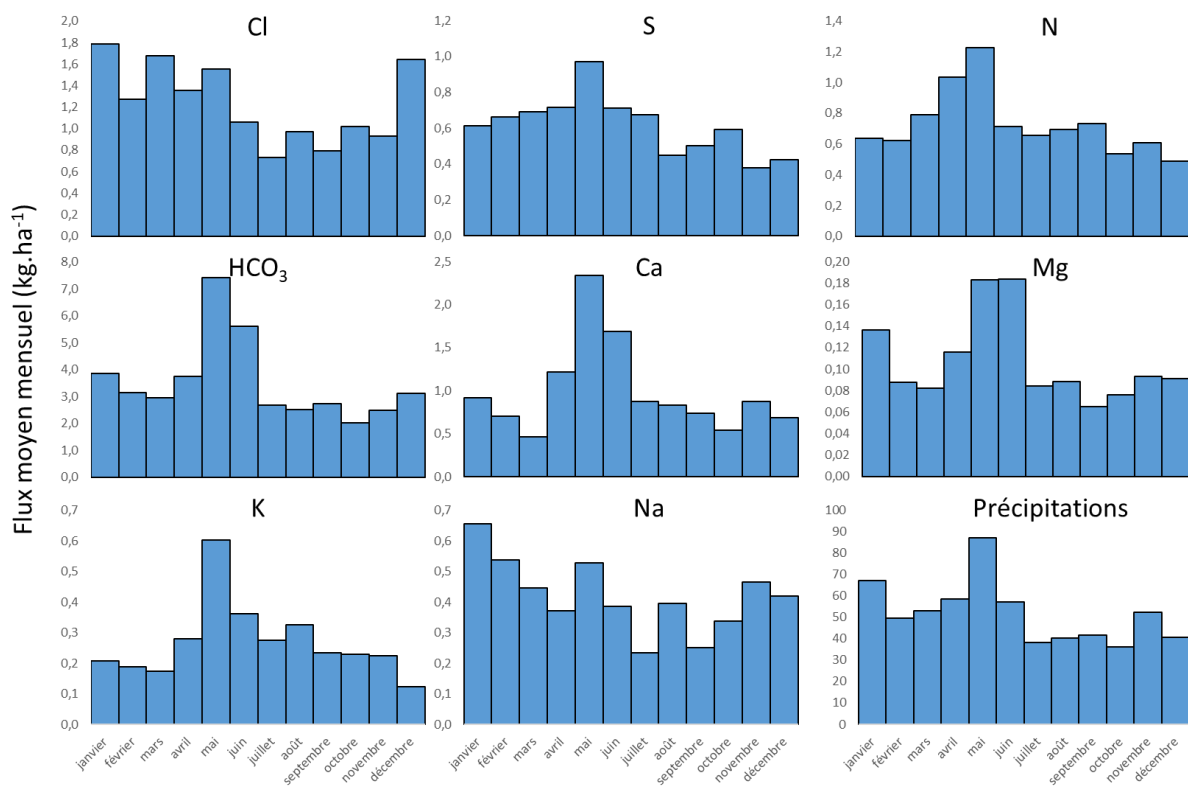


Figure 88 : Variations mensuelles des flux moyens interannuels des éléments majeurs (avec N=NO₃+NH₄) et précipitations (mm) sur le bassin versant du Montoussé au cours de la période 2005-2018.

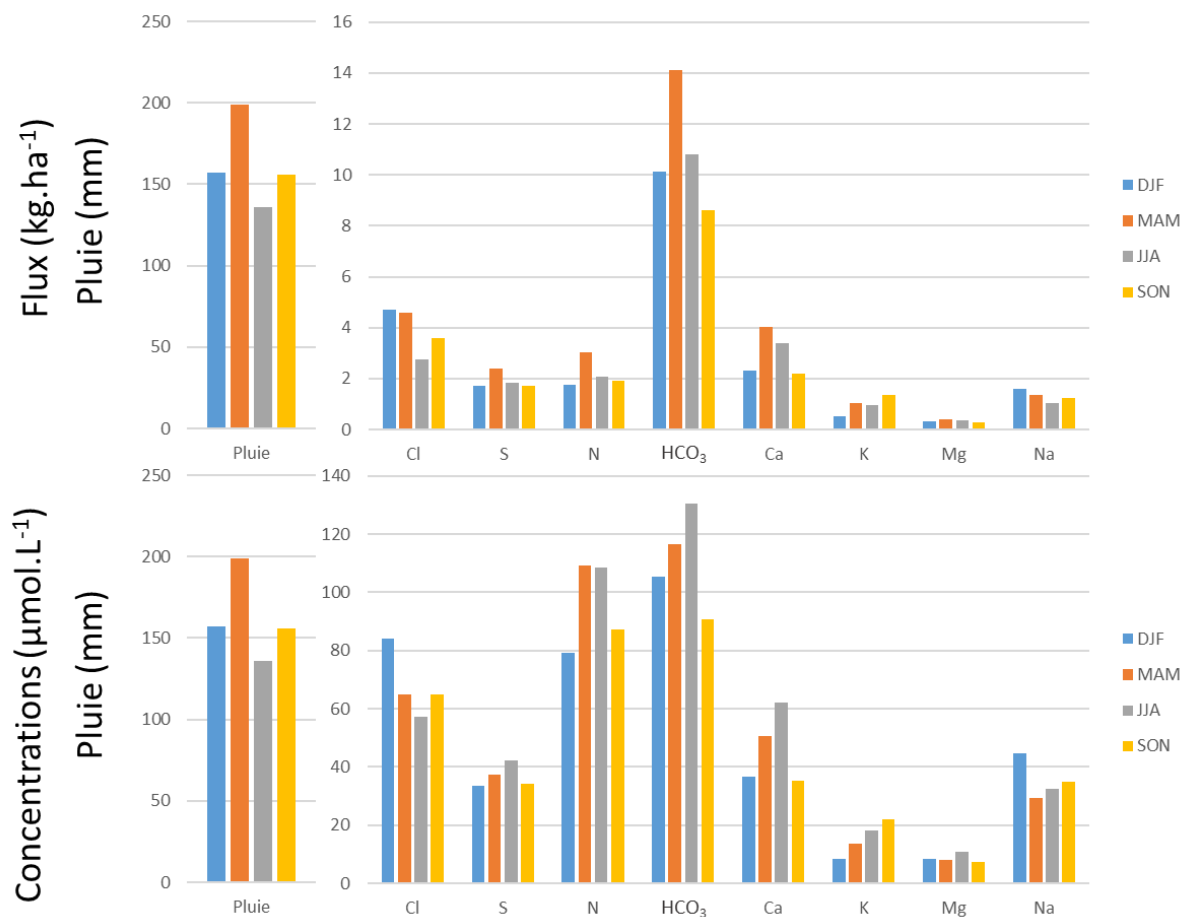


Figure 89 : Moyennes interannuelles des concentrations et des flux saisonniers des éléments majeurs dans les précipitations (avec N= NO₃+NH₄), ainsi que des précipitations (mm) dans le bassin versant du Montoussé. DJF= décembre, janvier et février ; MAM= mars, avril et mai ; JJA= juin, juillet et août ; SON= septembre, octobre et novembre

3.2. Flux d'éléments sortant dans le ruisseau du Montoussé

Le calcul des flux sortant d'un bassin versant sont effectués à l'aide des concentrations et des débits mesurés dans le cours d'eau à l'exutoire du bassin versant. Les concentrations des éléments majeurs et les débits du Montoussé ont été présentés dans la partie III.

Les flux moyens annuels des anions sont dominés par les hydrogencarbonates ($150,1 \text{ t.an}^{-1}$) puis par les chlorures, les sulfates et les nitrates (Tableaux XI et XIV). Les flux de cations sont dominés par le calcium et sont suivis du magnésium, du sodium et du potassium (Tableaux XI et XIV). L'abondance des flux d' HCO_3^- , de Ca et de Mg indiquent l'influence de la molasse carbonatée dans les exports de ces éléments, tandis que les flux de Cl, SO_4 et NO_3 reflètent l'impact des activités agricoles, avec notamment, les épandages de fertilisants sur le bassin versant du Montoussé (Perrin et al, 2008).

Les flux moyens d'azote nitrique (Tableau XI et XIV) sont du même ordre de grandeur que ceux ($3 \text{ à } 15 \text{ tN.km}^{-2}$) mesurés en Bretagne sur de petits bassins versants agricoles (Molenat et al., 2008) de surfaces proches ($0,1 \text{ à } 4,9 \text{ km}^2$) de celle Montoussé ($3,28 \text{ km}^2$), ainsi que sur des bassins versants agricoles légèrement plus grands ($12 \text{ à } 252 \text{ km}^2$ et entre $1,55 \text{ à } 6,19 \text{ tN.km}^{-2}$) (Birgand et al., 2010). Ces valeurs restent similaires à celles de bassins versants céréaliers anglais ($1,2 \text{ à } 6 \text{ t.km}^{-2}$) (Lloyd et al., 2015). Bien que ces flux de N-NO_3 (Tableau XI) soient similaires à d'autres bassins versants agricoles, ils restent supérieurs à ceux qui sont mesurés sur des bassins versants utilisés pour le pâturage en Angleterre (Lloyd et al., 2015), ou sur des bassins versants mélangeant agriculture et forêt de plus grande taille (Halliday et al., 2014) ou sur des bassins versants non agricoles ($20,2 \text{ kgN.km}^{-2}$ pour le Ringelbach, Probst et Ambroise, 2019). Les flux de Cl et de SO_4 ont une évolution temporelle identique (Tableau XIV), due à une origine atmosphérique importante en fonction de la localisation géographique, notamment la proximité avec l'océan pour les ions chlorures (Meybeck, 1986), ou de la présence d'activités anthropiques (rejets atmosphériques, précipitations acides...) (Galloway et al., 1995 ; Probst et al., 1995a). Les flux de carbone organique dissous (DOC) des bassins versants agricoles sont faibles (Royer et David, 2005) comme on peut le voir dans le tableau XIV pour le bassin versant du Montoussé, comparés aux bassins versants qui drainent des tourbières (Worrall et al., 2012) ou des forêts (Yoon et al., 2010). Cette différence est due principalement aux faibles teneurs en carbone organique des sols agricoles, due à l'érosion

des sols et aux pratiques agricoles, qui réduisent les apports de matière organiques et le développement des organismes vivant dans ces sols. (Royer et David, 2005 ; Dotterl, 2013).

Des valeurs manquantes de concentration en MES ont pu être calculées à l'aide de la relation avec le débit ($MES=1,1992*Q^{1,1652}$, $R^2=0,54$; $p\text{-value}<0,01$; $n=1477$) pour toutes les années (Tableau XIV). Les flux de MES exportés par le ruisseau du Montoussé sont considérables ($412 \text{ t.km}^{-2}\text{.an}^{-1}$; Tableau XIV). Les flux de MES sur un bassin versant, le Girou ayant le même substratum géologique et un climat identiques mais ayant une surface plus grande (430 km^2), avaient été estimés à $27 \text{ t.km}^{-2}\text{.an}^{-1}$ (Probst, 1986). Cette valeur est bien inférieure à la moyenne du Montoussé mais correspond à la médiane (Tableau XIV). En effet, il existe une variabilité importante dans les flux de MES du Montoussé (Tableau XIV) avec des années dignes de bassins versants de Montagnes avec des pentes fortes (Milliman et Syvitski, 1992), ou drainant des marnes (Garcia-Ruiz et al., 2008) ou de milieux soumis à des climats plus humides (Griffiths, 1981). Normalement dans les conditions naturelles, la pente, le substrat et le climat déterminent les flux de MES qui sont issus de l'érosion (Walling and Webb, 1996). Toutefois, dans le cadre d'un bassin versant agricole avec des pratiques comme le labour, l'érosion des sols augmente. De plus, les flux de MES les plus importants sont généralement associés aux phénomènes de crues, qui ont généralement lieu au cours de mars à juin, lorsque les cultures de tournesol n'ont pas encore suffisamment levé pour protéger les sols de l'érosion mécanique. Ce sont durant ces périodes, que l'érosion des sols génère des flux importants de MES exportés par le Montoussé à l'exutoire du bassin versant. Les années de forte érosion (2008, 2017 et 2018 ; Tableau XIV), les flux spécifiques de MES sont comparables aux flux observés au Maghreb (en moyenne $420 \text{ t.km}^{-2}\text{.an}^{-1}$) (Amiotte-Suchet et Probst, 1992).

A l'exception des années 2017 et 2018 pour lesquelles les flux sont exceptionnels (2300 à $2500 \text{ t.km}^{-2}\text{.an}^{-1}$) à cause d'un nombre important de crues très significatives au printemps, les années 2005 à 2007, 2009 à 2012 et 2015-2016 présentent des flux relativement faibles (1 à $60 \text{ t.km}^{-2}\text{.an}^{-1}$) et comparables à ceux qui sont observés sur d'autres bassins molassiques de la région : Save (15 to $70 \text{ t.km}^{-2}\text{.an}^{-1}$, Oeurng et al. 2010), Girou (13 à $27 \text{ t.km}^{-2}\text{.an}^{-1}$, Etchanchu et Probst, 1988 ; Probst, 1986), Baïse et Gers (19 et $38 \text{ t.km}^{-2}\text{.an}^{-1}$, Probst, 1983).

Pour les années 2008, 2013 et 2014, les flux sont relativement élevés (162 à $427 \text{ t.km}^{-2}\text{.an}^{-1}$) en raison de leurs caractéristiques d'années humides, mais ils restent nettement inférieurs à

ceux des 2 années exceptionnelles, 2017 et 2018, dont la caractéristique est d'être marquée par des évènements hydrologiques exceptionnels.

Les flux de l'année 2018 sont tout de même probablement sous-estimés à cause de crues importantes que les dispositifs mis en place n'ont pas permis d'échantillonner complètement. Si l'on reconstitue les données manquantes de MES, obtenues uniquement à l'aide des hauteurs d'eau mesurées en continu par le limnigraphe et à partir de la relation que l'on a pu établir entre les concentrations en MES et le débit ($MES=1,1992*Q^{1,1652}$, $R^2=0,54$; $p\text{-value}<0,01$; $n=1477$), on peut alors, reconstituer les flux de MES manquants et estimer les flux de l'année 2018 à $3653,4 \text{ t.km}^{-2}$, soit 59% de plus que la valeur calculée à partir des mesures. Cela montre l'exceptionnalité de cette année.

Comme le montre la Figure 90 qui représente les ΔFlux annuels des éléments et les ΔQ annuels du débit, les flux des différents éléments sont majoritairement contrôlés par le débit car ils restent autour de la droite 1:1. Néanmoins, il existe une grande variabilité dans ces ΔFlux dont les valeurs se dispersent autour de la droite 1:1 (Figure 90). Bien que le potassium et le DOC soient principalement concentrés et transportés lors des évènements à fort débits (cf Partie V), les déviations des points sont de part et d'autres de la droite 1 :1, notamment pendant les années humides. (Figure 90). Ce genre de relation entre les ΔFlux d'éléments et le débit annuel a pu être observé dans d'autres bassins versants agricoles de tailles similaires à celle du Montoussé (Molenat et al., 2008).

Cette relation montre le fort lien entre les flux des différents éléments et le débit du cours d'eau, les années hydrologiques sèches correspondant aux années avec de faibles flux.

Pour mieux comprendre cette relation entre les débits et les flux, il est intéressant de comparer l'évolution interannuelle des flux instantanés cumulés à celle des débits cumulés (Figure 91). Ces courbes cumulées montrent des plateaux et des sauts de valeurs au cours du temps qui sont expliqués par les débits cumulés qui présentent le même profil. Chaque saut de valeurs cumulées des flux représente une période de hautes eaux avec de nombreuses crues, parfois majeures (années 2013, 2014 et 2018 ; Figure 90 et 91). Bien que la plupart des teneurs en éléments majeurs soient diluées pendant une crue d'un facteur allant jusqu'à 10, le débit lui augmente considérablement, d'un facteur allant jusqu'à 1000 (crue du 23/06/2014), impliquant des flux plus importants malgré les dilutions des concentrations

observées. Les courbes des éléments dont les teneurs augmentent pendant les crues se situent au-dessus de la courbe cumulée des débits, alors que ceux qui sont majoritairement dilués sont en-dessous. La courbe des nitrates, qui peuvent être concentrés et/ou dilués pendant les crues (cf partie V), est la plus proche en-dessous de celle des débits, indiquant qu'en moyenne, ils sont plutôt dilués pendant les épisodes de crue. (Figure 91).

Tableau XIV : Flux annuels spécifiques des principaux éléments et débits annuels à l'exutoire du bassin versant du Montoussé au cours de la période 2005-2018. « σ » correspond à l'écart-type de la moyenne des flux annuels.

Flux t.km ⁻²												Débit
Année hydrologique	MES	Cl	S-SO4	N- NO ₃	HCO ₃	Ca	K	Mg	Na	SiO ₂	DOC	mm
2005	1,5	4,0	3,1	3,2	28,4	9,1	0,1	2,0	1,5	0,0	0,2	85,1
2006	21,1	5,4	3,8	4,5	38,4	12,2	0,1	2,8	2,3	0,2	0,6	128,4
2007	24,0	5,4	3,5	4,6	34,5	10,2	0,1	3,0	2,3	2,9	0,5	108,5
2008	426,9	6,6	4,4	5,1	45,1	14,0	0,3	3,2	2,7	0,5	0,7	140,4
2009	22,6	7,0	5,5	7,0	41,9	13,6	0,2	2,9	2,4	0,0	0,6	174,1
2010	11,3	7,2	5,1	6,2	50,8	15,8	0,2	3,6	2,9	1,7	0,4	138,4
2011	1,3	3,1	2,1	1,7	22,3	6,3	0,1	1,5	1,3	0,5	0,2	56,6
2012	8,8	3,2	2,8	1,1	17,2	5,5	0,1	1,3	1,1	0,3	0,2	43,8
2013	183,7	11,9	11,4	8,7	92,3	30,0	0,5	6,0	4,8	2,1	1,0	257,5
2014	162,3	9,8	8,2	9,8	95,5	28,7	0,3	6,1	5,1	2,2	0,9	265,9
2015	60,5	4,2	3,2	3,6	38,2	11,0	0,1	2,6	2,0	0,9	0,4	105,0
2016	24,3	5,0	4,0	4,2	30,9	10,1	0,1	2,3	1,9	0,9	0,4	108,3
2017	2534,9	3,5	2,6	2,1	25,3	7,4	0,2	1,9	1,6	0,8	0,4	92,8
2018	2292,6	8,3	6,7	7,8	79,8	26,1	0,5	5,3	4,9	1,2	1,4	287,8
Moyenne	412,6	6,0	4,7	5,0	45,8	14,3	0,2	3,2	2,6	1,0	0,6	142,3
Médiane	24,2	5,4	3,9	4,6	38,3	11,6	0,2	2,8	2,3	0,8	0,4	118,5
σ	857,0	2,6	2,5	2,6	25,4	8,1	0,1	1,6	1,3	0,9	0,4	77,2

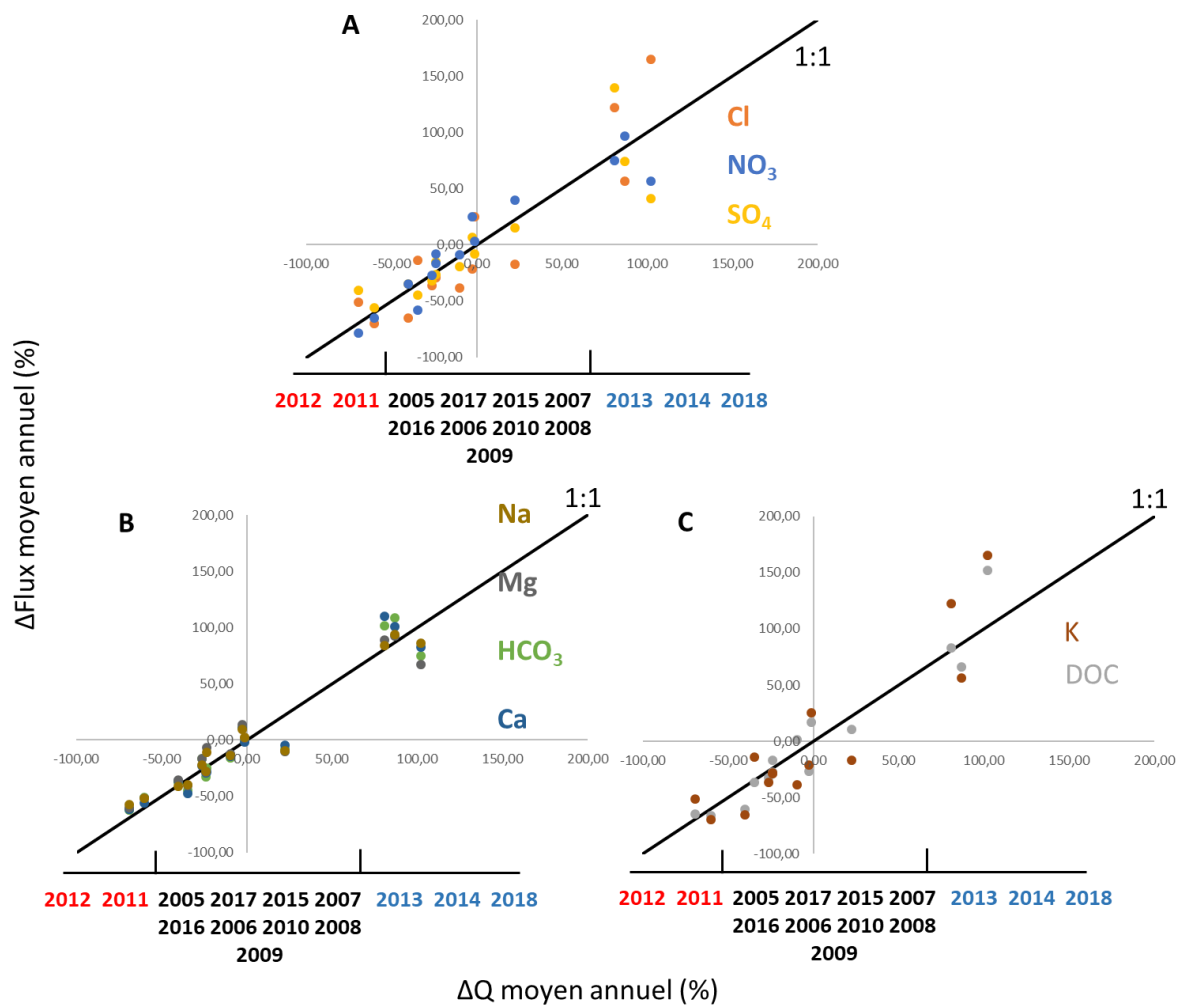


Figure 90 : Relation entre les ΔFlux annuels des éléments : A, Cl, NO_3 et SO_4 ; B, Na, Mg, HCO_3 et Ca ; C, K et DOC, et les ΔQ annuels du débit. Les Δ sont calculés à partir des flux annuels et de la moyenne interannuelle des flux selon $\Delta\text{Flux} = (\text{Flux}_{\text{annuel}} - \text{Flux}_{\text{moyen interannuel}}) / \text{Flux}_{\text{moyen interannuel}}$. Le calcul est identique avec le débit (ΔQ) en considérant le débit total écoulé chaque année en mm. Les années sèches sont écrites en rouge, les années « normales » en noir et les années humides en bleu.

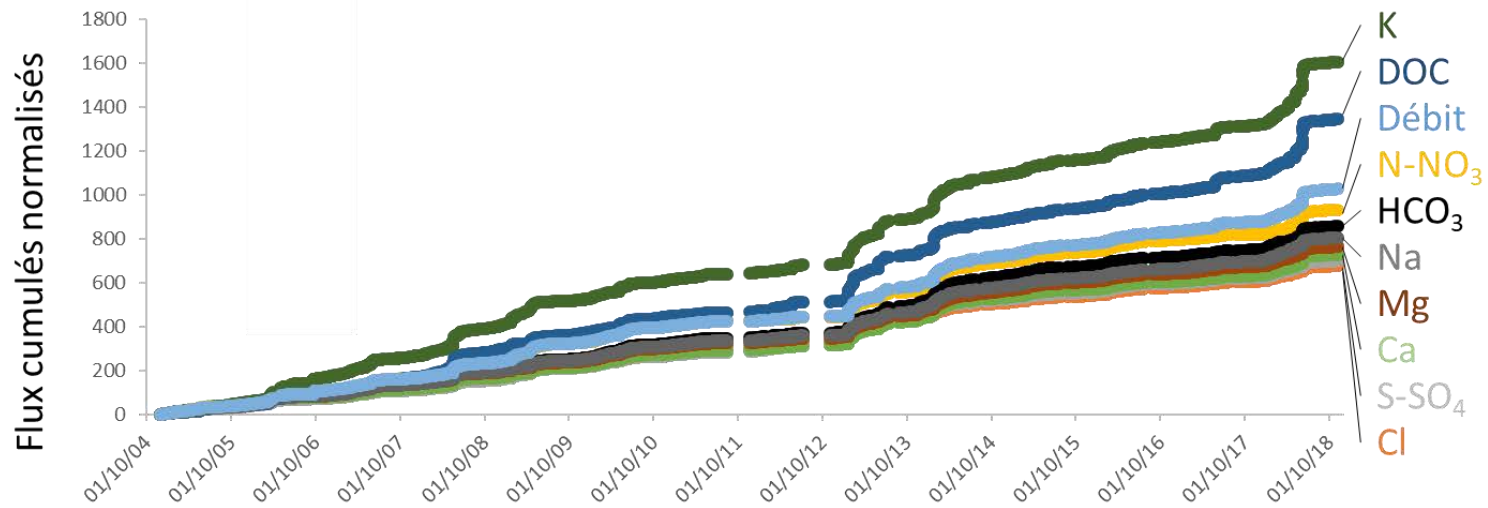


Figure 91 : Evolutions temporelles des flux d'éléments et des débits cumulés au cours de la période 2004-2018. Les deux périodes de manques de données en 2011 et 2012 correspondent à des périodes sèches.

A l'échelle saisonnière (Figure 92), les flux sont aussi régulés par les débits de la même manière qu'à l'échelle interannuelle. Comme pour les précipitations, les flux les plus importants ont lieu en hiver (Décembre-Janvier-Février) et au printemps (Mars-Avril-Mai), ce qui correspond bien aussi aux périodes de débits les plus importants. De plus, c'est lors de ces deux saisons que l'épandage des fertilisants s'effectue, ce qui renforce au cours de ces saisons l'influence des débits sur l'exportation des flux d'éléments, notamment de S et N. Les flux des éléments dans le ruisseau sont donc principalement contrôlés par le débit, même si à courte échelle de temps ce rapport flux/débit est plus variable.

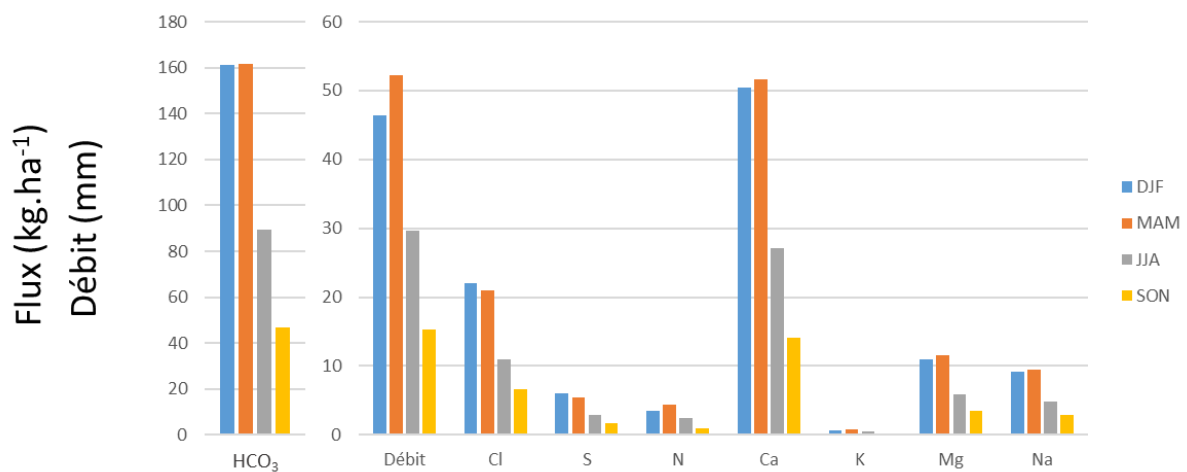


Figure 92 : Flux saisonniers moyens des éléments majeurs et du débit du Montoussé au cours de la période 2004-2018. DJF : Décembre-Janvier-Février, MAM : Mars-Avril-Mai, JJA : Juin-Juillet-Août, SON : Septembre-October-Novembre.

3.3. Bilans des flux entrées/sorties

Pour effectuer un bilan des entrées et sorties, il faut connaître les différentes sources/apports et pertes des éléments du bassin versant (Figure 93) et faire la différence entre les flux d'entrées et de sorties (Probst et al., 1992 ; Perrin, 2008). Dans le bassin versant du Montoussé, les entrées sont représentées par les précipitations et par les apports de fertilisants, dont les flux ont déjà été détaillés précédemment dans ce chapitre (partie VI.3.1).

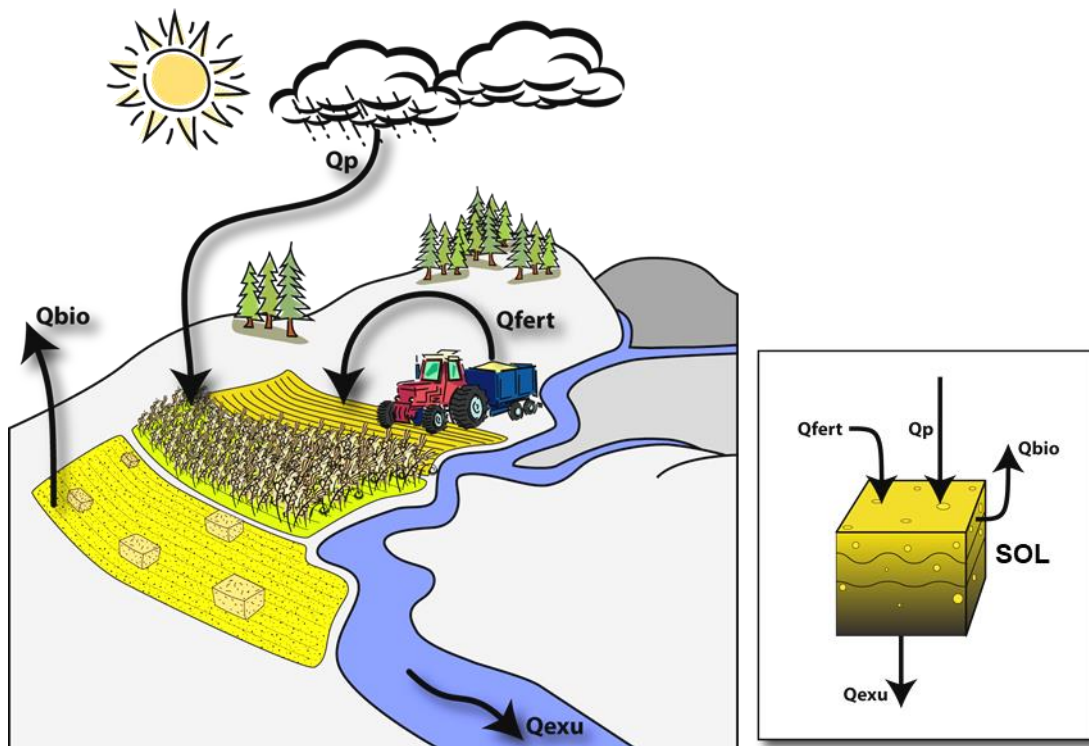


Figure 93 : Représentation schématique des différents flux entrant ou sortant à considérer dans un bassin versant agricole en vue d'établir des bilans (d'après Perrin, 2008). Q_{fert} : flux des fertilisants, Q_p : flux apportés par les précipitations, Q_{bio} : flux biologiques exportés par les cultures, Q_{exu} : flux exportés par le ruisseau à l'exutoire du bassin versant.

Les flux de sorties sur le bassin versant du Montoussé sont représentés par les exportations des éléments par le ruisseau à l'exutoire du bassin versant et par les exports de végétations des cultures.

Le tableau XV présente le bilan global moyen entrées-sorties des éléments majeurs du bassin versant du Montoussé. D'après ces résultats, le bassin versant du Montoussé stocke du soufre

et de l'azote alors qu'il déstocke Cl, HCO₃, Ca, K, Mg, Na et du carbone organique. Les chlorures, de par leur caractère conservatif, devraient avoir une balance équilibrée (Probst et al., 1999, Perrin, 2008). Ce bilan négatif montre que les apports par les fertilisants sont probablement sous-estimés, hypothèse qui a déjà été avancée par Perrin (2008). De plus, ce bilan négatif pour Cl est dépendant des années humides (2013, 2014 et 2018). Ces années pourraient peut-être indiquer des intrants de Cl par les fertilisants plus importants.

Les bilans d'azote et de soufre sont équilibrés et indiquent un stockage de ces éléments à hauteur de 6 et 19% des apports (Tableau XV). Le stockage de l'azote dans un contexte agricole se fait majoritairement sous forme de nitrates et de nitrites (Ruiz et al., 2002). De plus, les conditions anaérobies, en bas de pente (zone d'accumulation d'argiles) ou dans les zones ripariennes, facilitent la dénitrification (Sanchez-Perez et al., 2003 ; Sebilo et al., 2017) et entraînent une libération dans l'atmosphère de l'azote qui n'a pas été utilisé par la végétation.

Les bilans des cations sont tous négatifs, le plus déficitaire étant celui de HCO₃, suivi de Ca, Mg, Na et K. Bien qu'en contexte carbonaté, les exports de HCO₃ et de Ca soient élevés, ils le sont moins que pour des bassins versants karstiques (Binet et al., 2020). Ces exports ainsi que ceux de Mg sont fortement liés à la dissolution des carbonates (cf. partie VI.5). Le bilan en sodium est déficitaire dû aux faibles intrants de précipitations par rapport aux exports par la végétation et le cours d'eau. Le potassium est plus équilibré que le sodium mais reste négatif grâce aux exports biologiques qui sont supérieurs aux apports des fertilisants (Tableau XV).

Cependant, la variation de ces bilans moyens annuels est fortement dépendante des flux du ruisseau d'une année sur l'autre car les bilans sont systématiquement négatifs lors des années très humides avec des débits importants (Figure 94). Les années 2013, 2014 et 2018 qui ont les débits les plus importants (Tableau XIV, Figure 90) montrent les bilans les plus négatifs. Lors de ces années, une forte quantité d'éléments a pu être exportée, ce qui expliquerait ces bilans négatifs. De plus, l'érosion a été importante ce qui a pu favoriser ce transport. L'élément le moins impacté est le potassium dont les exports majoritaires ne sont pas dus au cours d'eau.

Le contrôle des bilans, par les flux du ruisseau, se retrouve pendant les années sèches (2010 et 2011) et montre les valeurs les plus positives pour S et N et les moins négatives pour les autres éléments (Figure 94). Les bilans du soufre présentent la valeur la plus positive en 2011 due à un flux du ruisseau faible lors de cette année sèche et à des quantités importantes de

soufre provenant des précipitations comme on a pu le voir dans la partie VI.3.1. (Figure 83, 87 et 94).

Tableau XV : Bilans moyens annuels ($\Delta=E-S$) entrées (E)-sorties (S) des différents éléments sur le bassin versant du Montoussé au cours de la période 2005-2018. Avec Q_{fert} , Q_p , Q_{bio} et Q_{exu} pour les flux des fertilisants, des précipitations, biologiques des cultures exportées et les flux du ruisseau à l'exutoire. Avec $\Delta\% = 200 (E-S)/(E+S)$. Le bilan du carbone organique (Corg) ne prend pas en compte les valeurs de résidus de paille déposés sur les sols.

kg.ha ⁻¹ .an ⁻¹	Cl	S-SO ₄	N	HCO ₃	Ca	K	Mg	Na	Corg
Q_p	13,65	6,67	8,05	43,68	13,21	2,82	1,24	4,49	12,9
Q_{fert}	16,86	12,73	113,83	0	6,35	15,05	1,87	0,64	0
Q_{bio}	0	0	103,3	0	10,97	26,63	10,16	17,33	3125,83
Q_{exu}	60,49	15,81	11,25	459,12	143,35	2,08	31,86	26,24	5,61
Bilan Δ	-29,98	3,59	7,33	-415,44	-134,76	-10,84	-38,91	-38,44	-3118,54
$\Delta\%$	-58,80	28,52	5,80	-159,35	-155,46	-46,59	-171,21	-156,92	-198,36

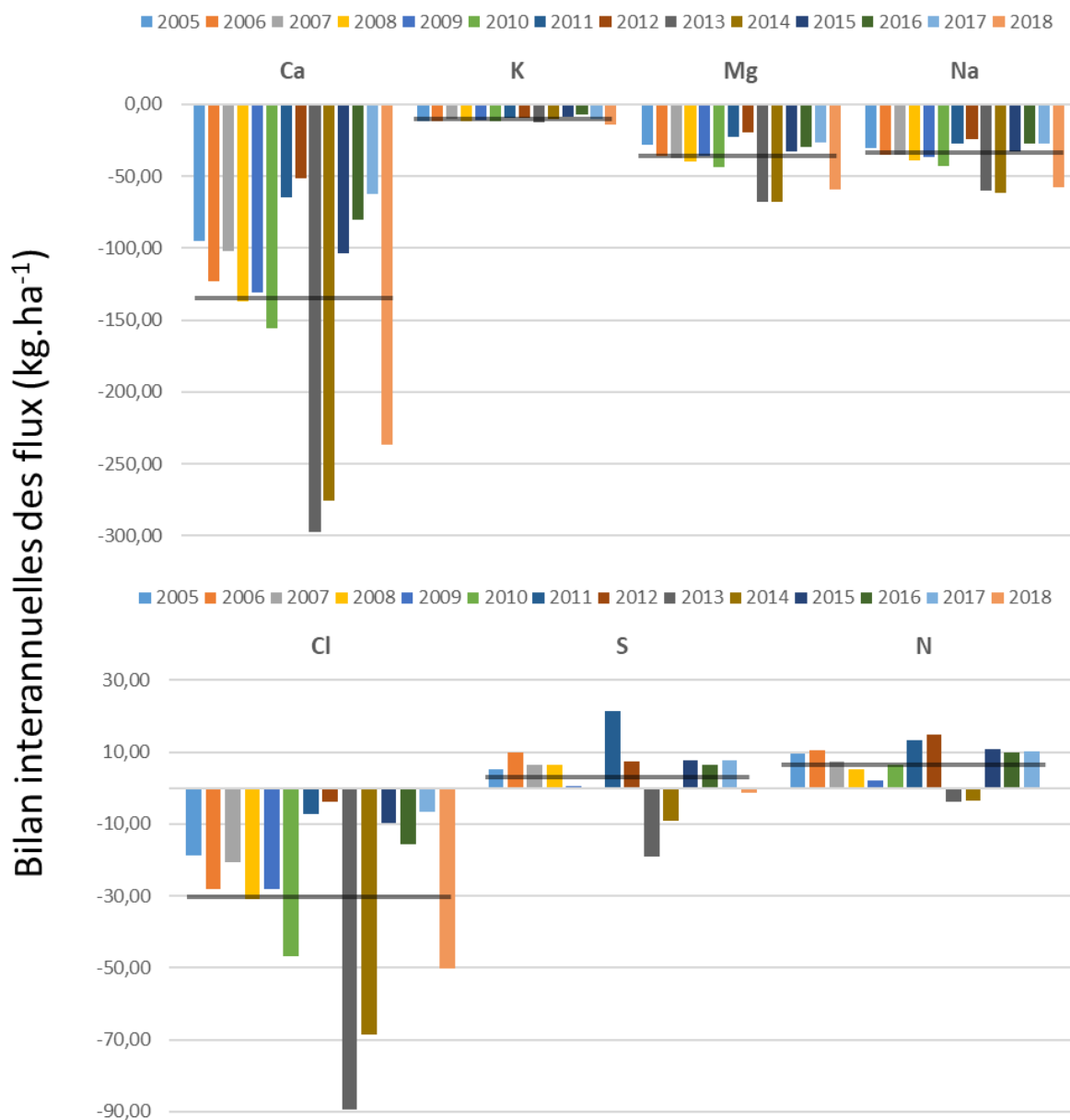


Figure 94 : Bilans annuels Δ entrées-sorties des éléments majeurs (Ca, K, Mg, Na, Cl, S et N) au cours de la période d'octobre 2004 à septembre 2018. Les bilans moyens du tableau XV de chaque élément sont représentés (traits noirs horizontaux en transparence).

4. Contribution des crues

Le chapitre 3 a permis de montrer l'importance des crues (du début de la montée de crue à la fin de la courbe de tarissement de l'écoulement hypodermique) dans les exports des éléments. Le Tableau XVI permet de mesurer l'importance relative des évènements de crues dans les flux d'exportation des différents éléments qui ont été mesurés sur le bassin versant du Montoussé. Bien que les évènements de crues soient brefs et ne représentent que 12% du temps annuel, la vidange des réservoirs peut durer longtemps, et le bassin versant du Montoussé peut être considéré en crue entre 4 et 20% du temps (4% pendant les années sèches comme 2012 et 20% pendant les années humides comme 2014). Cependant, pendant cette courte période de temps, le volume d'eau exporté représente en moyenne 36,8% mais peut atteindre jusqu'à 59 % du volume totale exporté par le cours d'eau au cours d'une année (Tableau XVI).

Les éléments les plus exportés par les crues sont les MES, pour lesquels les crues représentent 93% des exports suivi du potassium et du DOC, ce qui a déjà été mis en évidence par la Figure 91, ainsi que pour le fluor. Pour les autres éléments majeurs, près d'un tiers (30 à 34%) sont exportés pendant les évènements de crues. Bien que ces chiffres semblent importants, ils sont loin de ceux qui sont observés sur certains bassins versants où les flux sont dominés par les périodes de crues, comme le bassin forestier du Strengbach dans les Vosges. Sur ce bassin, les périodes de crues représentent 77% de l'écoulement annuel et un export des éléments majeurs qui varie entre 68 et 92% (Idir, 1998).

Les exports des éléments majeurs du bassin versant du Montoussé sont en revanche similaires à ceux d'autres bassins versants. Les nitrates sont, par exemple, exportés à 32% en crue pour le bassin du Montoussé, alors que leur exportation en crue représente entre 13 et 57% pour le bassin de l'Ebre entre 2010 et 2012 (Darwiche-Criado et al., 2015), 53% pour 40% du débit annuel et 27% du temps entre 1994 et 1998 (Butturini and Sabater, 2002).

Le plus impressionnant reste cependant les flux de MES dont exportations en périodes de crue représentent plus de 90% des flux annuels. Cette dynamique des flux de MES est comparable à ce que l'on observe au niveau mondial (65-99% d'export pour 25% du temps de l'année, notamment pour les plus petits bassins versants (<500 km²) où les crues exportent 50-90%

des sédiments durant 2% du temps annuel (Meybeck et al., 2003). De plus, lors du transport des sédiments, d'autres éléments comme les éléments traces, qui sont adsorbés sur les particules peuvent se retrouver co-transportés lors d'une crue de manière considérable et représenter 72-82% de l'export annuel de métaux sous forme particulaire (Roussiez et al., 2013). Les évènements de crues sont le principal vecteur d'export de flux des éléments sous forme dissoutes ou particulaires.

Tableau XVI : Pourcentages des débits écoulés et des éléments transportés chaque année au cours des épisodes de crue. ¹Valeurs sous évaluées par un manque d'enregistrement de certaines crues pour tous les éléments. ² la moyenne ne prend pas en compte l'année 2011 pour laquelle il n'y a pas eu de crue. Avec Q pour le débit du Montoussé.

% des crues par rapport à l'année	Q	Durée	F	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃	Ca	K	Mg	Na	DOC	SiO ₂	MES
2007 ¹	32,7	14,2	36,3	30,3	29,7	39,1	29,8	32,0	41,5	29,5	30,1	24,2		92,1
2008 ¹	45,6	10	49,8	37,7	39,4	40,5	40,4	40,0	42,7	38,3	38,8	48,8		99,8
2009 ¹	49,7	18,9	33,8	49,0	53,0	52,6	52,3	52,7	61,7	47,6	48,5	68,4		93,8
2010	39,7	20,4	41,9	36,0	35,8	38,6	37,2	37,3	51,7	36,3	36,4	50,2	33,3	86,5
2011	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2012	17,1	3,7	16,6	11,7	10,1	27,1	13,3	13,8	27,7	11,8	12,5	26,1	18,1	96,7
2013	43,8	8,3	46,5	38,7	41,2	42,9	36,8	38,5	54,8	36,2	37,1	45,3	43,2	96,4
2014	45,0	20,9	52,0	40,7	42,1	42,2	41,2	42,2	60,2	38,3	40,7	53,4	46,0	98,3
2015	23,8	7,7	28,0	18,7	20,6	21,0	22,2	22,7	33,2	19,0	19,2	31,7	23,9	74,7
2016 ¹	23,5	8,4	27,0	19,9	22,2	25,1	21,9	24,5	37,1	21,7	21,7	38,7	27,0	86,4
2017	24,3	5,3	39,9	12,2	13,3	15,3	15,1	16,6	37,1	10,2	11,3	33,3	21,8	99,9
2018 ¹	59,2	15,5	65,3	47,9	47,8	12,1	59,3	57,1	69,6	44,1	40,5	63,1	60,1	99,8
Moyenne ²	36,8	12,1	39,7	31,2	32,3	32,4	33,6	34,3	47,0	30,3	30,6	43,9	34,2	93,1

5. Bilans de l'érosion mécanique et de l'altération chimique

L'estimation des flux et des bilans globaux au sein du bassin versant a permis de déterminer les exports nets des différents éléments tels que le calcium et le magnésium, mais aussi les quantités de matière issues de l'érosion des sols et qui sont transportées par le cours d'eau. Ces résultats vont permettre de calculer le bilan d'érosion mécanique des sols du bassin versant agricole, ainsi que la vitesse de progression du front d'altération (érosion chimique) à la base des profils de sols. Ainsi, si le bilan érosion mécanique – érosion chimique est positif, on assiste à un déséquilibre et à une destruction des sols en surface. Au contraire, si l'érosion mécanique est inférieure à l'érosion chimique, on est alors en période d'augmentation de l'épaisseur des sols.

5.1. Erosion mécanique

L'érosion mécanique est un facteur important de la perte en terre des sols dans le monde, notamment dans le cas des bassins versants agricoles (Lal, 1994). Elle se calcule comme suit :

$$\text{Erosion} = M_{\text{MES}} \cdot xS_{\text{BV}}^{-1} \cdot d^{-1} \quad \text{Eq (VI-8)}$$

Avec Erosion en cm, M_{MES} la quantité de MES exportée en g, xS_{BV} la surface du bassin versant en cm^2 et d la densité des sols du bassin versant en g.cm^{-3} (1,3 dans le cas du BV du Montoussé ; Party et Probst, 2006, données non publiées).

Les valeurs d'érosion des sols du bassin versant du Montoussé sont reportées dans le tableau XVII. L'intensité de l'érosion étant proportionnelle aux flux de MES, sa moyenne sur la période est fortement influencée par les années 2017 et 2018 qui ont exporté de grandes quantités de matière. En effet, ces deux années cumulent 84% (ou 87% avec les données de 2018 corrigées à 3653 t.km^{-2}) des exportations de MES sur toute la période d'étude (14 ans). Cela conduit à estimer l'érosion à $3,17 \text{ m.10ka}^{-1}$ en moyenne, ce qui est une valeur très forte correspondant à un flux de MES proche de ceux des bassins versants du Maghreb avec $504 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Probst and Amiotte-Suchet, 1993). Les sols de la région étant âgés d'environ 10000 ans (Revel, 1982), leur disparition serait quasiment assurée très rapidement à la vitesse actuelle de l'érosion mécanique et en fonction de la vitesse actuelle d'altération de la roche

mère. Néanmoins si on considère la valeur médiane, pour éviter les effets des années extrêmes, cette érosion serait de $19 \text{ cm} \cdot 10 \text{ka}^{-1}$, valeur proche de celle qui a été trouvée sur le bassin versant du Girou (17cm) avec un export de sédiment de $27 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ (Probst, 1986). De plus, bien que l'érosion mécanique soit généralement corrélée au ruissellement superficiel, il n'y a pas de relation évidente sur ce bassin versant entre les flux de MES et le ruissellement. La partie VI.4. a mis en évidence la forte influence des crues sur le transport des MES avec 93% d'export pendant les crues.

Tableau XVII : Bilans annuels de la lame d'eau écoulée, des flux spécifiques de MES et de la vitesse de l'érosion mécanique des sols du bassin versant du Montoussé. L'érosion annuelle représente la part érodée chaque année par rapport à la totalité érodée au cours de la période de 14 ans (2005-2018).

Années Hydrologiques	Lame d'eau écoulée mm	Flux MES $\text{t} \cdot \text{km}^{-2}$	Erosion $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	Erosion $\text{m} \cdot 10 \text{ka}^{-1}$	Erosion annuelle %
2005	85,1	1,5	1,19E-03	0,01	0,0
2006	128,4	21,1	1,62E-02	0,16	0,4
2007	108,5	24,0	1,85E-02	0,18	0,4
2008	140,4	426,9	3,28E-01	3,28	7,4
2009	174,1	22,6	1,74E-02	0,17	0,4
2010	138,4	11,3	8,69E-03	0,09	0,2
2011	56,6	1,3	1,02E-03	0,01	0,0
2012	43,8	8,8	6,75E-03	0,07	0,1
2013	257,5	183,7	1,41E-01	1,41	3,2
2014	265,9	162,3	1,25E-01	1,25	2,8
2015	105,0	60,5	4,65E-02	0,47	1,0
2016	108,3	24,3	1,87E-02	0,19	0,4
2017	92,8	2534,9	1,95	19,50	43,9
2018	287,8	2292,6	1,76	17,64	39,7
Moyenne	142,3	412,6	3,17E-01	3,17	7,14
Médiane	118,5	24,2	1,86E-02	0,19	0,42
Somme 14 ans 2005-2018	1992,7	5775,8	4,44	44,4	100

Bien que l'épaisseur totale de sol érodé au cours des 14 années sur le bassin versant ne soit que de 4,4 mm, cette érosion mécanique entraîne une perte des sols qui, à l'échelle mondiale et sur un temps plus long, peut être importante (3 à 4 m pour 1000 ans). Une étude à l'échelle

des Etats-Unis a permis de mettre en avant une perte de sol de 600 m par million d'années (ma^{-1}) due à l'agriculture contre 21 m.ma^{-1} en temps normal (Wilkinson and McElroy, 2007). Cette érosion conduirait à une diminution de la surface des terres agricoles de 0,04% par an dans un contexte d'augmentation de la population mondiale et de demande croissante en surface agricole (Wilkinson and McElroy, 2007). Cependant, les plus fortes zones d'érosion au niveau mondial sont en Asie, qui compte pour 40% des quantités de sols érodés (Dotterl, 2013). L'érosion des sols entraîne aussi un export d'autres éléments comme des polluants métalliques et organiques d'origine agricole qui vont être transportés par les MES (Roussiez et al., 2013). De plus, l'érosion des sols entraîne une perturbation du cycle biogéochimique du carbone, par la perte du carbone organique des sols (COS), la minéralisation de carbone plus profond et la déstabilisation de la structure des sols, et du cycle de l'azote, par la modification des rapports C:N et le changement dans les besoins d'azote pour les zones agricoles (Quinton et al., 2010).

5.2. Altération chimique

L'intensité de l'altération chimique de la roche mère va nous permettre d'estimer la vitesse de formation des sols. Sur le bassin versant du Montoussé, la roche mère est une molasse, constituée d'argiles, de sables et de carbonates dont les teneurs moyennes avoisinent les 24% (Crouzel et Meyer, 1977). Les compositions chimiques des éléments majeurs sont très variables avec des teneurs en Ca, par exemple, comprises entre 0 à 61% (Bur, 2005 ; Perrin, 2008 ; Bur et al., 2009).

5.2.1. Dissolution des carbonates

Dans le cas de cette étude, l'altération chimique et la vitesse d'approfondissement des profils de sols, au détriment du substratum molassique, sont principalement contrôlées par la dissolution des carbonates. De plus, l'équation de dissolution des carbonates change, suivant le contexte naturel ou agricole, par l'ajout de fertilisants azotés qui vont libérer des protons pour dissoudre les carbonates (Eq I-2, I-3 et I-4, partie I.3.). La détermination de la relation entre les ions $\text{Ca}+\text{Mg}$ et HCO_3 permet de montrer l'influence de l'apport des fertilisants azotés dans la dissolution des carbonates (Perrin et al., 2008). La Figure 95 montre bien que les

concentrations en Ca+Mg et HCO₃ dans le cours d'eau du Montoussé s'étalent sur la période d'étude entre un rapport molaire Ca+Mg/HCO₃ de 1/2 et 1/1, correspondant à une « dissolution naturelle » des carbonates avec de l'acide carbonique et à une « dissolution anthropique » avec de l'acide nitrique qui est libéré par les fertilisants azotés, respectivement.

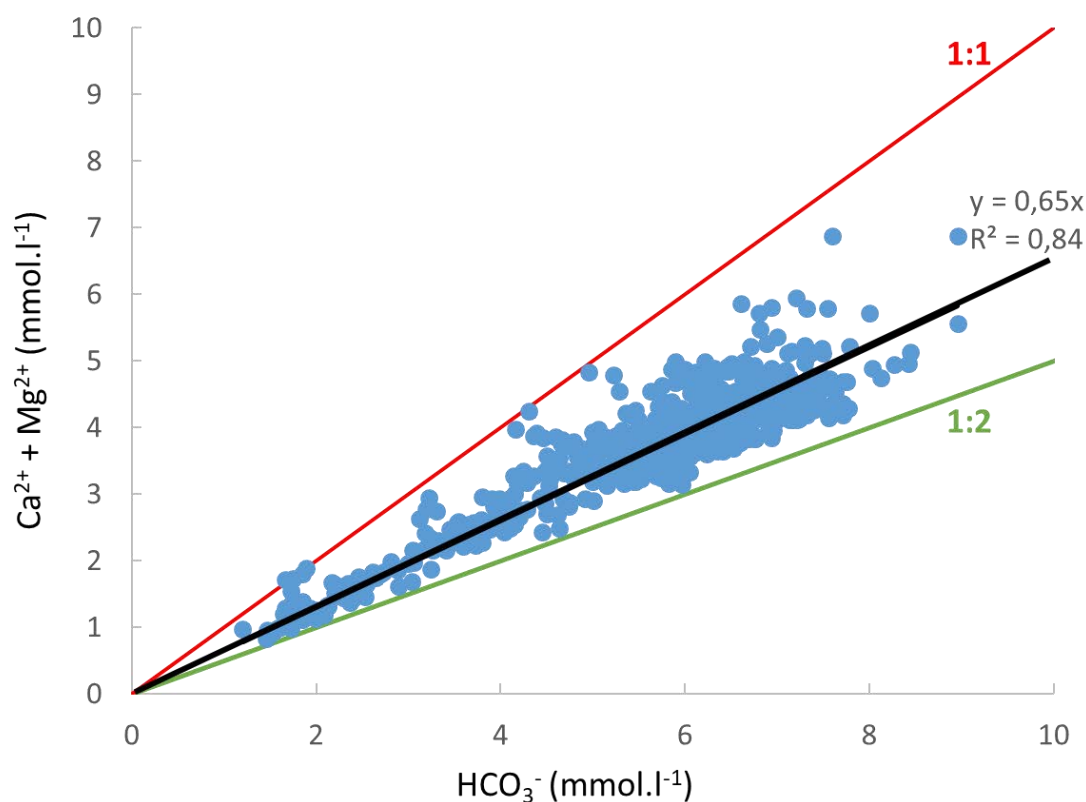


Figure 95 : Relation entre les concentrations des ions Ca²⁺ + Mg²⁺ et HCO₃⁻ dans les eaux du Montoussé d'octobre 2004 à septembre 2018. La ligne continue noire correspond à la régression linéaire du nuage de points ($y=0,65x$, $R^2=0,84$, $n=898$). Les lignes continues vertes et rouges correspondent respectivement aux rapports molaires 1:2 et 1:1 obtenus à l'aide des équations de dissolution des carbonates naturelle III-1 et anthropique III-3.

Le rapport molaire moyen est de 0,65. Dans le cas d'un bassin versant non influencé par l'homme, cette valeur devrait être de 0,5 (Meybeck, 1986), comme pour certains bassins versants karstiques qui sont peu influencés par les activités anthropiques (Binet et al., 2020). Cependant, cette valeur de 0,65 indique que l'acide carbonique n'est pas le seul acide à jouer un rôle dans la dissolution des carbonates mais que les protons, libérés par les fertilisants

azotés, influencent également la réaction (Perrin et al., 2008). Cette valeur est proche de celle d'autres bassins agricoles de Gascogne qui est de 0,6 (Perrin et al., 2008) et du bassin de la Seine qui est de 0,7 (Roy et al., 2001). Cette augmentation du rapport peut aussi indiquer que l'on assiste à une augmentation de la vitesse de dissolution des carbonates, comme l'avaient déjà observé Etchanchu et Probst (1988) et Semhi et al. (2000) sur le bassin versant de la Garonne, et est fortement impactée par les apports de fertilisants azotés.

5.2.2. Taux de dénudation chimique

Il est possible de calculer le taux de dénudation chimique à l'aide des flux de calcium et de magnésium à l'exutoire d'un bassin versant, après les avoir corrigés des apports par les précipitations, même si ici la roche mère n'est pas un calcaire pur mais une molasse carbonatée. Ce taux de dénudation chimique peut être calculé comme suit :

$$\text{Taux de dénudation chimique} = (F_{\text{Ca}} * M_{\text{CaCO}_3} + F_{\text{Mg}} * M_{\text{MgCO}_3}) / d \quad \text{Eq (VI-9)}$$

Avec F=Flux ($\text{mol.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$), M=Masse Molaire (g.mol^{-1}), $d = 2$ (g.m^{-3}), taux (mm.ka^{-1}).

Le taux moyen de dénudation chimique des carbonates, pour le bassin versant du Montoussé, est compris entre 9,9 et 48,8 mm.ka^{-1} (Tableau XVIII). Cette forte variabilité s'explique par la relation positive très significative qui existe entre ce taux de dénudation et le drainage (Figure 96). Les flux d'altération pour le bassin versant du Montoussé sont élevés pendant les années humides mais restent bien inférieurs aux valeurs que l'on peut trouver dans les bassins versants du Jura avec 60-150 mm.ka^{-1} de dénudation chimique des carbonates (Calmels et al., 2007). Cependant, ces valeurs sont à relativiser vis-à-vis de l'écoulement qui est plus important dans le Jura 600-2000 mm.a^{-1} . De même sur le bassin versant de l'Ibrahim au Liban, Assaker (2016) estime des valeurs allant de 80 (exutoire du bassin) à 110 (sources karstiques) mm.ka^{-1} pour un drainage moyen annuel très élevé de 1300 mm.

Néanmoins, une comparaison avec la moyenne mondiale estimée à 25 mm.ka^{-1} (Probst and Amiotte-Suchet, 1993) pour un drainage de 301 mm, montre que le taux de dénudation chimique du bassin du Montoussé est du même ordre de grandeur (23,8 mm.ka^{-1}) alors que son drainage moyen (142 mm.an^{-1}) est deux fois plus faible (Figure 97). Le taux de dénudation chimique du Montoussé est aussi du même ordre de grandeur que ceux d'autres bassins

versants carbonatés de la région méditerranéenne dont les taux sont compris entre 10-37 mm ka⁻¹ (Gombert, 2002). Cependant, la Figure 97 montre que, à drainage équivalent, le bassin versant du Montoussé reste bien au-dessus des valeurs des autres bassins versants avec une pente plus importante, mais avec une valeur moyenne identique à celle du bassin versant du Girou voisin. Les bassins versants du Montoussé et du Girou se situent sur une molasse carbonatée hétérogène qui est très poreuse, tandis que les bassins versants du reste du monde considérés (Arctique Canadien, Pologne, Nouvelle-Zélande ou Japon de White 1984 et Yoshimura and Inokura 1997), sont sur roche carbonatée. La différence observée entre les valeurs de taux de dénudation des bassins versants du Montoussé et du Girou et celles des autres bassins versants (Figure 97), peut donc être potentiellement expliquée par la différence de substrat carbonaté, l'hétérogénéité et la porosité des molasses favorisant une altération plus efficace.

Toutefois, ce taux de dénudation ne correspond pas à la vitesse de progression du front d'altération de la roche puisque la molasse n'est constituée que de 24% de carbonates en moyenne. Ainsi, le taux moyen de dénudation de la molasse est estimé en moyenne à 99,3 mm pour 1 000 ans (Tableau XVIII) et varie de 40 mm à plus de 200 mm suivant les années sèches ou humides. Cette vitesse est tout à fait comparable à celle (100 mm pour 1 000 ans) estimée par Probst (1986) pour le bassin versant agricole du Girou au cours de l'année hydrologique 1980-81, bassin drainant le même substratum molassique et ayant un drainage annuel similaire (162 mm) à celui du Montoussé.

Tableau XVIII : Taux annuel de dénudation chimique des carbonates et de la molasse dans le bassin versant du Montoussé au cours de la période 2005-2018.

Années hydrologiques	Taux de dénudation chimique des carbonates	Taux de dénudation chimique de la molasse	Lame d'eau écoulée
	mm.ka ⁻¹	mm.ka ⁻¹	mm
2005	16,8	70,0	85,1
2006	21,5	89,7	128,4
2007	19,1	79,6	108,5
2008	24,0	100,0	140,4
2009	22,6	94,0	174,1
2010	27,0	112,5	138,4
2011	12,0	50,1	56,6
2012	9,9	41,1	43,8
2013	48,8	203,3	257,5
2014	46,2	192,4	265,9
2015	18,5	77,1	105,0
2016	15,1	63,1	108,3
2017	12,3	51,2	92,8
2018	39,8	165,9	287,8
Moyenne	23,8	99,3	142,3

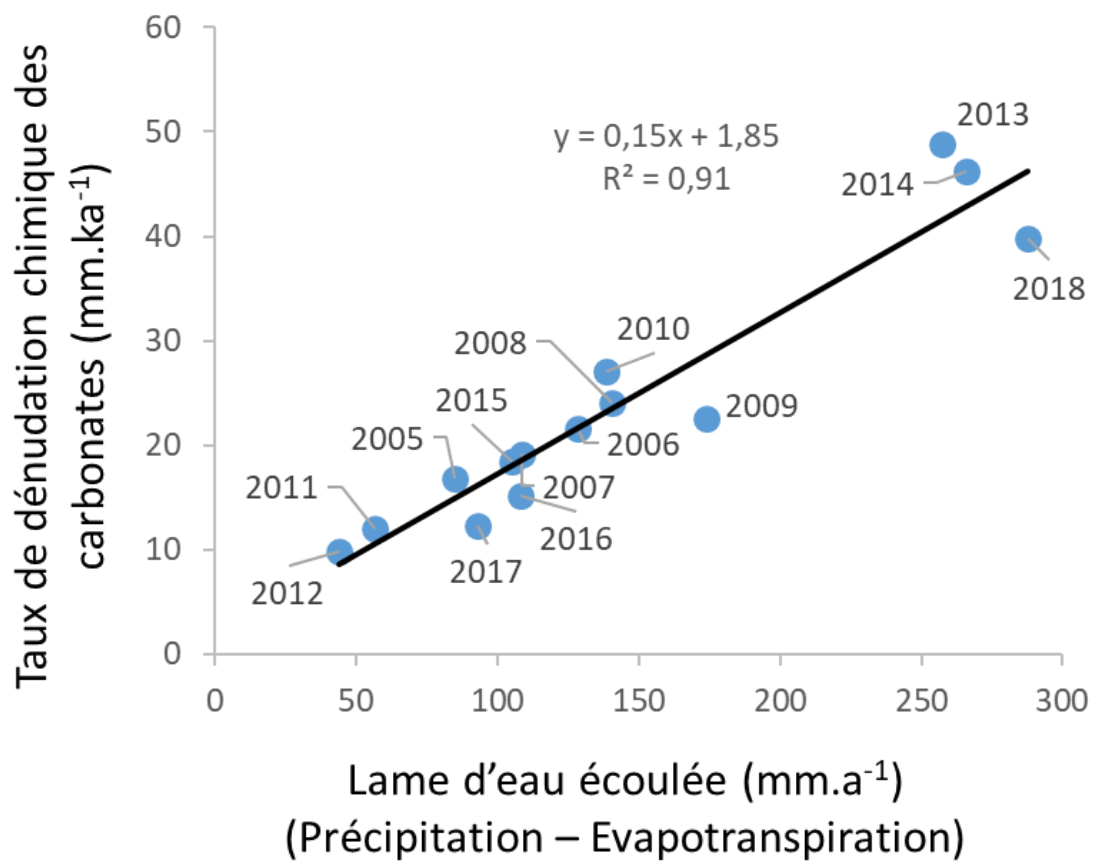


Figure 96 : Relation entre le taux de dénudation chimique annuel des carbonates et l'intensité du drainage dans le bassin versant du Montoussé. La ligne noire continue correspond à la régression linéaire ($y=0,15x + 1,85$; $R^2=0,91$; $n=14$; $p\text{-value}<0,05$).

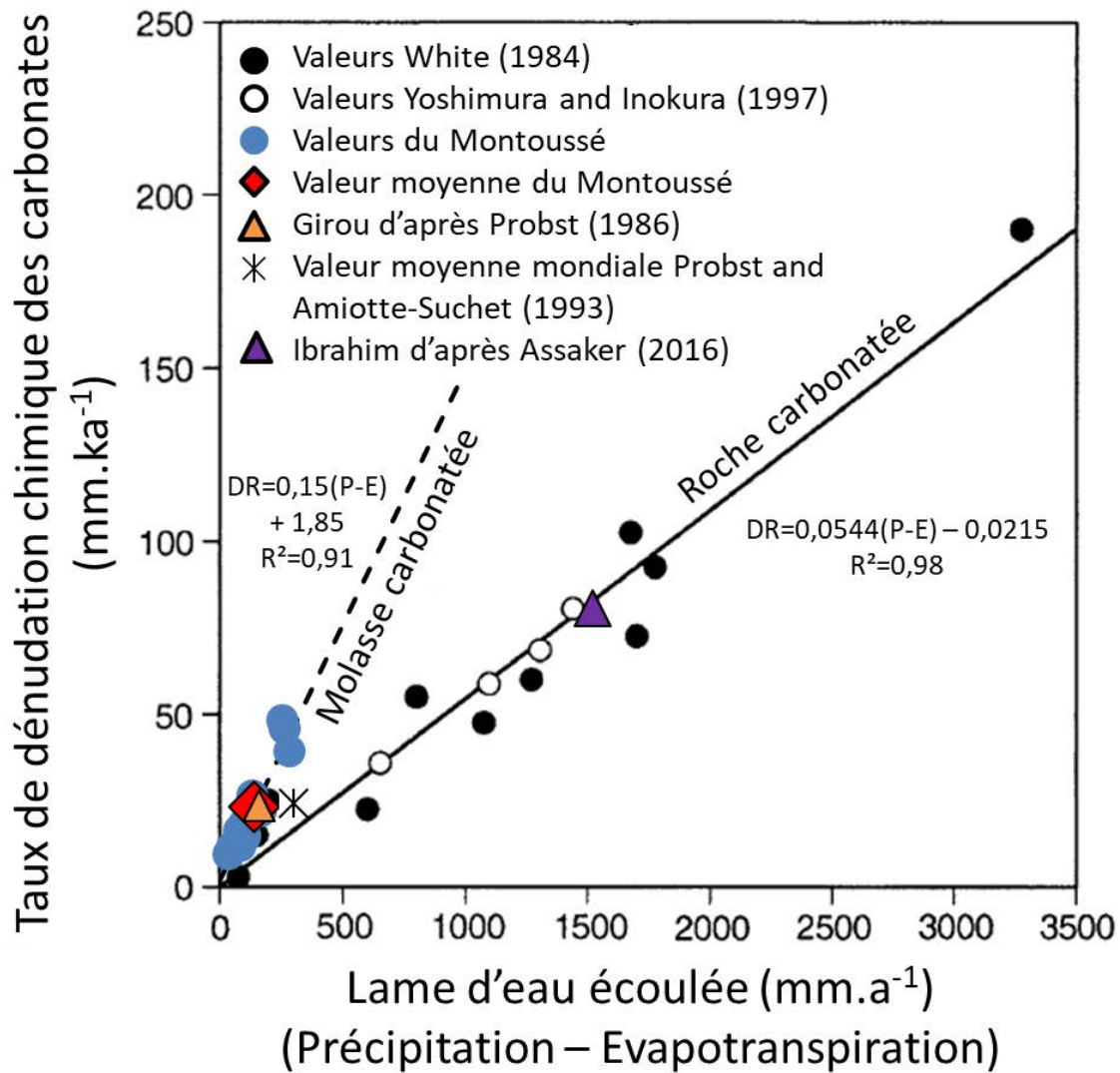


Figure 97 : Relation entre les taux de dénudation chimique des carbonates et l'intensité du drainage dans différents bassins versants du monde. La relation linéaire pour les bassins versants regroupant les études de White (1984) et Yoshimura and Inokura (1997) est montrée (ligne continue noire) ainsi que celle du bassin versant du Montoussé (ligne discontinue noire). D'après Liu and Zhao (2000) modifié.

5.3. Consommation de CO₂ par altération chimique et perte d'alcalinité

5.3.1. Consommation de CO₂

Le flux de CO₂ consommé par l'altération des carbonates dans un bassin versant carbonaté correspond à la moitié du flux de bicarbonates (Amiotte-Suchet et Probst, 1993). Sur la période 2005-2018, le flux moyen de CO₂ consommé pour le bassin versant du Montoussé est de 375 kmoles.km⁻².a⁻¹ et il varie entre 141 et 783 kmoles.km⁻².a⁻¹ (Tableau XIX). La figure 98 montre que le flux de CO₂ moyen annuel sur cette période, est proportionnel à la lame d'eau écoulée ($y=2,59x + 6,93$; $R^2=0,92$; $p<0,05$; $n=14$). Cette dépendance à la lame d'eau écoulée s'explique par le fait que le flux de CO₂ est calculé à partir du flux de HCO₃ qui est dépendant de la lame d'eau écoulée. Ce flux de CO₂ varie donc en fonction du drainage et est plus faible en période sèche (2011-2012) qu'en période humide (2013, 2017 et 2018). Cette relation a déjà été observée sur d'autres bassins versants par Etchanchu (1988) et Semhi (1996).

Le flux moyen du bassin versant du Montoussé (375 kmoles.km⁻².a⁻¹ pour un drainage de 142 mm) est supérieur au flux moyen calculé pour le bassin versant de la Garonne (moyenne de 224 kmoles.km⁻².a⁻¹ pour un drainage de 345mm entre 1980 et 1983). Cette valeur pour le Montoussé est cependant dans l'intervalle des valeurs de CO₂ qui ont été calculées sur le bassin versant de la Garonne, entre 13 et 2400 kmoles.km⁻².a⁻¹, dont fait partie le cours d'eau du Montoussé (Amiotte-Suchet et Probst, 1993). Cependant, ces valeurs restent plus faibles que celles de bassins versants karstiques avec peu d'influence anthropiques comme le Baget (France) avec 1500 kmoles.km⁻².a⁻¹, mais avec un drainage plus important 1023 mm (Binet et al., 2020). La figure 99 permet de comparer les flux du bassin versant du Montoussé à Auradé avec ceux de certains bassins versants dans le monde. Le flux de CO₂ pour ce bassin versant est plus faible que celui des grands bassins versants carbonatés tel que le Yellow river avec 30,4 .10³ kmoles.km⁻².a⁻¹ (Fan et al., 2014) ou du Si Kang avec 1135 kmoles.km⁻².a⁻¹ (Donnini et al., 2015). Ceci est cohérent avec le modèle de Amiotte-Suchet and Probst (1995) qui montre que les flux maximaux proviennent de régions humides comme l'Asie du Sud-Est avec en moyenne 7000 kmoles.km⁻².a⁻¹. Cependant, la figure 99 illustre que, à lame d'eau moyenne identique le flux de CO₂ consommé par l'altération des carbonates du bassin versant du Montoussé, est le plus élevé des bassins considérés.

Tableau XIX : Flux de CO₂ consommé dans le bassin versant du Montoussé au cours de la période 2005-2018

Années hydrologiques	Flux CO ₂ (kmol.km ⁻²)	Lame d'eau écoulee (mm)
2005	233	85
2006	315	128
2007	282	109
2008	370	140
2009	344	174
2010	417	138
2011	183	57
2012	141	44
2013	757	257
2014	783	266
2015	313	105
2016	253	108
2017	207	93
2018	654	288
Moyenne	375	142

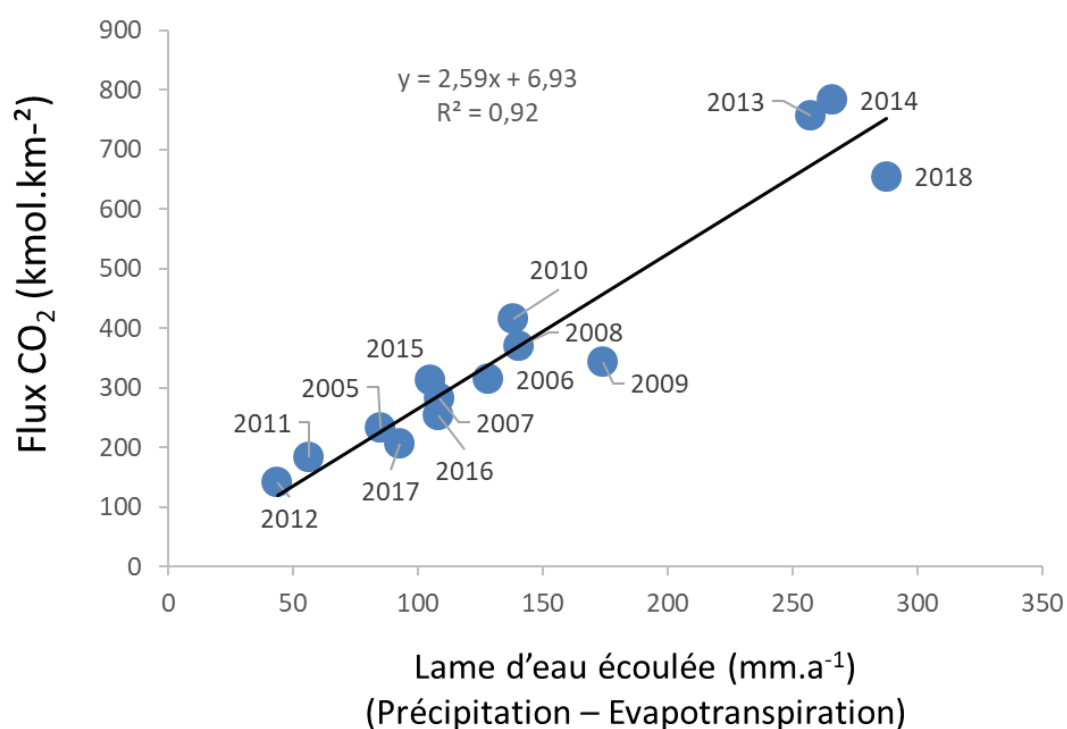


Figure 98 : Relation entre le flux de CO₂ annuel et l'intensité du drainage dans le bassin versant du Montoussé. La ligne noire continue correspond à la régression linéaire ($y=2,59x + 6,93$; $R^2=0,92$; $n=14$; $p\text{-value}<0,05$)

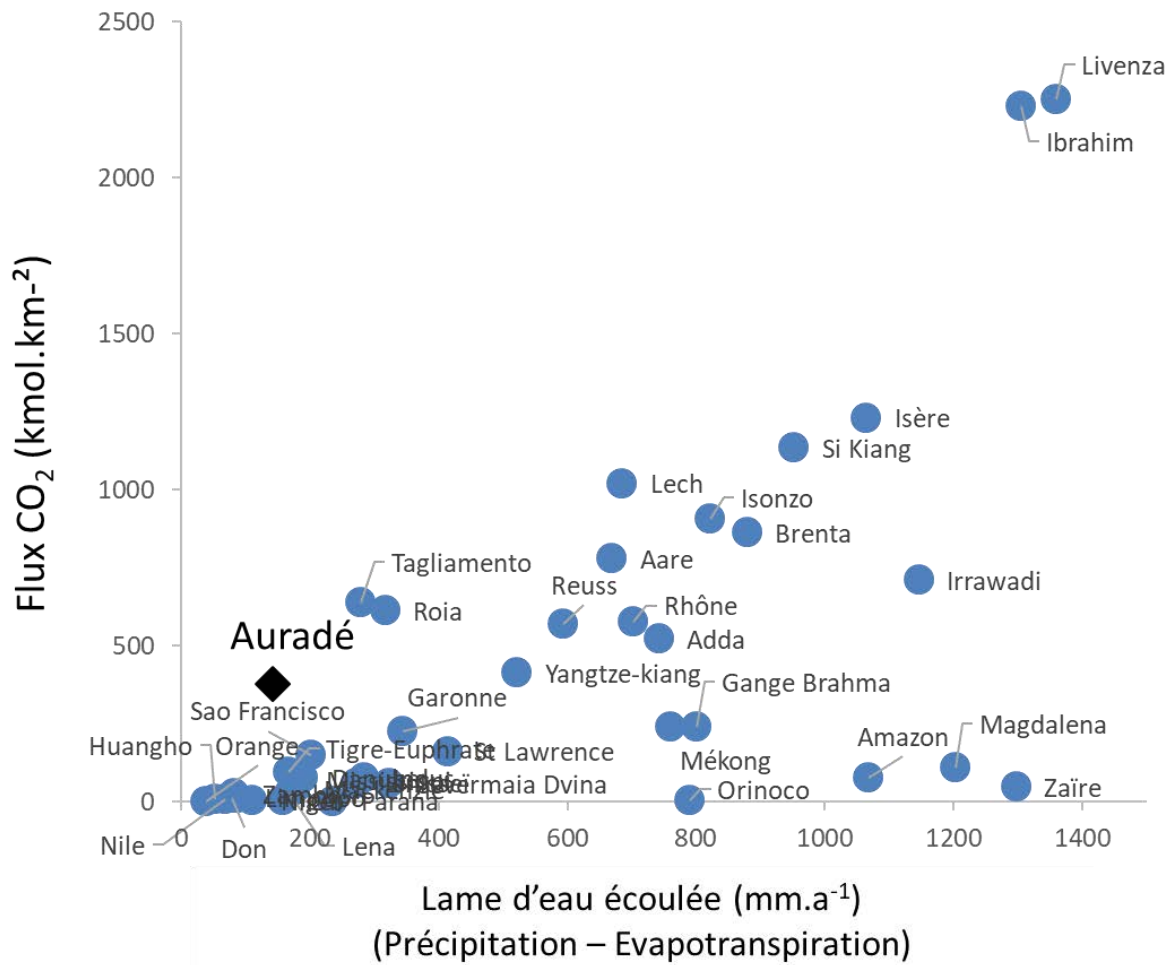


Figure 99 : Relation entre le flux de CO₂ annuel et l'intensité du drainage dans le bassin versant du Montoussé et dans différents bassins versants du monde. D'après Amiotte-Suchet et al. (2003), Donnini et al. (2015) et Assaker (2016).

5.3.2. Perte de CO₂ due aux fertilisants

L'utilisation d'engrais azotés entraîne une augmentation de la dissolution des carbonates. Il est possible de calculer la perte relative de CO₂ qui aurait dû être consommée pour dissoudre ces carbonates de la manière suivante :

$$\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} = \text{HCO}_3^-_{\text{total}} - \text{HCO}_3^-_{\text{CaCO}_3} \quad \text{Eq (VI-10)}$$

Avec, $\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2}$ pour le flux de HCO₃ issu du CO₂ du sol et de l'atmosphère, $\text{HCO}_3^-_{\text{total}}$ pour le flux de HCO₃ mesuré dans le cours d'eau et $\text{HCO}_3^-_{\text{CaCO}_3}$ pour le flux de HCO₃ issu de la dissolution naturelle des carbonates.

L'utilisation de l'Eq (I-2) de la dissolution naturelle des carbonates associée à l'Eq (VI-10) permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} = \text{HCO}_3^-_{\text{total}} - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{total}} \quad \text{Eq (VI-11)}$$

Cependant, les ions Ca et Mg peuvent provenir de l'altération des silicates. Leurs quantités peut être calculée à l'aide du rapport molaire $R_{\text{sil}} = (\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$. L'enlèvement de cet apport des silicates se réalise avec l'équation suivante :

$$\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} = \text{HCO}_3^-_{\text{total}} - [(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{total}} + (\text{SiO}_{2\text{total}}/R_{\text{sil}})] \quad \text{Eq(VI-12)}$$

Avec, le rapport R_{sil} correspondant à 0,5 d'après Amiotte-Suchet et Probst (1996). Cette équation (Eq VI-12) devient alors :

$$\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} = \text{HCO}_3^-_{\text{total}} - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{total}} + 2\text{SiO}_{2\text{total}} \quad \text{Eq (VI-13)}$$

La perte de CO₂ peut alors être mise en évidence à l'aide du rapport molaire $\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} / \text{HCO}_3^-_{\text{total}}$. De plus, l'Eq (I-2) permet de déterminer que la consommation maximale de CO₂ lors de la dissolution des carbonates correspond à 0,5, ce qui permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\text{Perte de CO}_2 \% = (0,5 - \text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} / \text{HCO}_3^-_{\text{total}}) * 100 \quad \text{Eq (VI-14)}$$

La mise en relation du rapport molaire $\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} / \text{HCO}_3^-_{\text{total}}$ avec la concentration en nitrates sur les données instantanées du Montoussé permet de mettre en avant l'influence directe des fertilisants azotés (Figure 100). Le nuage de points et les moyennes interannuelles de la Figure 100 se situent autour de la ligne théorique de dissolution des carbonates par les protons qui sont libérés par les fertilisants azotés. La pente que forme le nuage de points n'est pas aussi

forte que la ligne théorique. Cette pente peut être plus forte que la ligne théorique lorsque d'autres acides forts (nitriques et sulfuriques) sont utilisés pour dissoudre les carbonates, comme pour le bassin versant de Swale (House and Warwick, 1998 ; Perrin et al., 2008). La valeur moyenne interannuelle de perte de consommation de CO₂ pour le bassin versant du Montoussé est de 15% pour un rapport $\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} / \text{HCO}_3^-_{\text{total}}$ de 0,35 (Figure 100). Le CO₂, qui n'a pas été consommé par la réaction de dissolution des carbonates, est du carbone de l'atmosphère qui n'a pas été piégé par l'érosion. Il constitue donc une nouvelle source de CO₂ pour le changement climatique. Cette valeur est supérieure à la moyenne pour le bassin de la Garonne et de la Seine (7 et 4%) (Sehmi et al., 2000 ; Perrin et al., 2008).

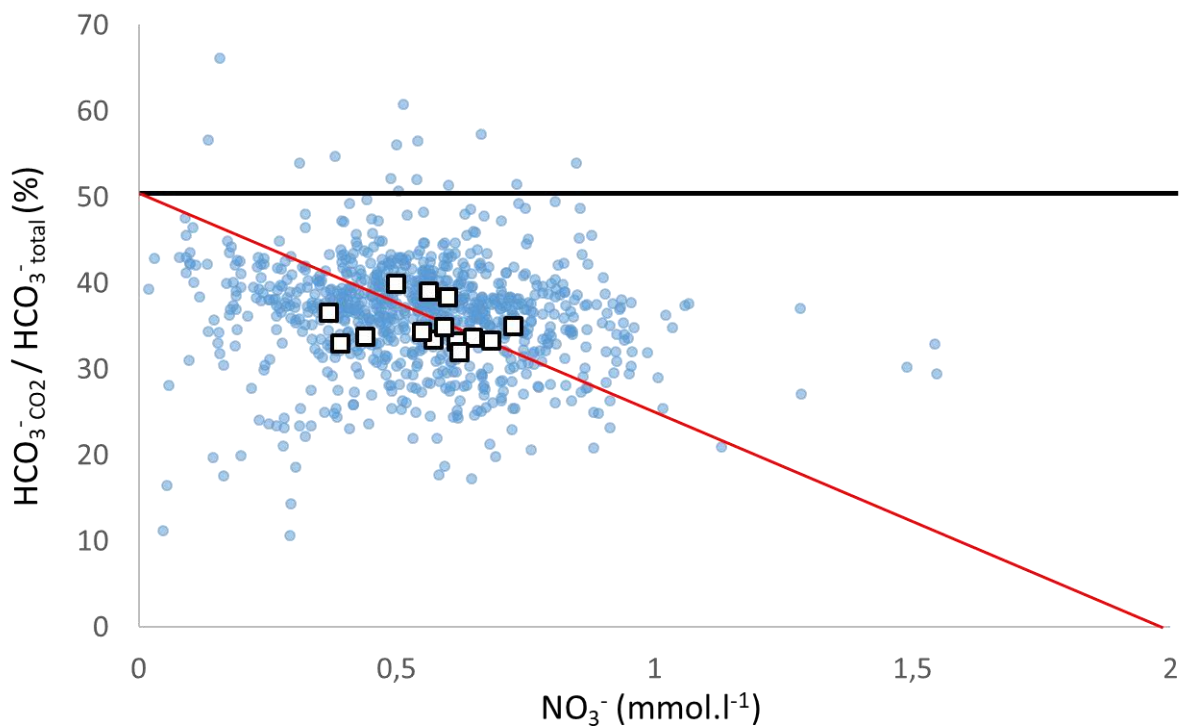


Figure 100 : Relation entre le rapport molaire $\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} / \text{HCO}_3^-_{\text{total}}$ et les concentrations en nitrates (mmol.l^{-1}) pour le bassin versant du Montoussé. Les points bleus correspondent aux données instantanées, les carrés blancs aux moyennes interannuelles, la ligne noire à la limite de 50% pour la dissolution naturelle des carbonates, la ligne rouge à l'équation théorique de dissolution des carbonates par les protons libérés par les fertilisants azotés : $y = -0,25 [\text{NO}_3^-] + 0.50$.

En couplant le flux de CO₂ consommé par l'altération des carbonates avec le pourcentage de perte de CO₂ due aux fertilisants azotés (Eq VI-14), il est possible de déterminer à plus large échelle les pertes globales de CO₂ dues aux fertilisants azotés. Perrin et al (2008) a pu déterminer, à l'échelle de la France et du Monde, des valeurs des pertes de CO₂ 5,7-13,4% et 1,3-3,1%. En reproduisant ces calculs avec les données obtenues sur le bassin versant du Montoussé, on obtient une perte de 0,91% par rapport aux carbonates consommés naturellement à l'échelle mondiale, avec un flux de 376 kmoles.km⁻².a⁻¹, une surface de roches carbonatées cultivées de 3,45 .10⁶km² et une quantité totale de CO₂ consommée sur tous types de roches de 21,5 .10¹²moles (Amiotte-Suchet et Probst, 2003). Cette valeur est similaire à celle qui a été trouvée par Perrin et al. (2008) et permet de montrer les quantités de CO₂ qui n'ont pas été consommées par le puit de carbone que constitue l'érosion continentale. Cela constituerait 4,3 MtC.a⁻¹ qui ne serait pas retiré de l'atmosphère. Cette valeur reste cependant faible comparée aux apports des énergies fossiles 10 GtC.a⁻¹ (IPCC, 2018), mais apporte un éclaircissement sur l'impact mondial de la dissolution des carbonates par les engrais azotés.

5.4. Comparaison érosion mécanique et altération chimique

Le tableau XX reporte, pour chaque année hydrologique, les résultats de l'altération de la molasse (vitesse de progression du front de décarbonatation) et de l'érosion mécanique des sols sur le bassin versant du Montoussé. Sur la période considérée, l'érosion mécanique est 3 fois supérieure à l'altération chimique, ce qui tend à diminuer la profondeur des sols. Mais si l'on regarde année par année, on peut constater que pour les des deux années exceptionnelles en terme de crues (2017 et 2018, avec 2810 mm.ka⁻¹ pour la valeur de flux de MES corrigée de l'année 2018), l'érosion mécanique est 11 fois supérieure à l'approfondissement des profils de sols, alors que pour les 12 autres années (2005 à 2016), c'est l'inverse, la vitesse de l'érosion chimique est 2,5 fois supérieure à celle de l'érosion mécanique, à l'exception de l'année 2008. Ces résultats montrent ici encore le rôle majeur du drainage et en particulier des épisodes de crues dans l'érosion des sols et les transferts de matière à l'échelle d'un bassin versant. En effet, le déséquilibre des sols que l'on observe sur cette période vient essentiellement des années où les évènements de crues sont importants tant par leur fréquence que par leur intensité. L'érosion des sols est dépendante des forts évènements de crues des années 2017 et 2018 tandis que l'altération chimique est dépendante de la quantité d'eau drainée.

Si la tendance à l'augmentation des évènements hydrologiques intenses qui a été montrée dans les travaux du GIEC (IPCC, 2018) se confirme, la perte en terre des sols du bassin versant risque d'être de plus en plus importante, ce qui à terme, posera un problème pour cultiver ces sols agricoles. Cette érosion est déjà bien visible sur le bassin versant du Montoussé, notamment en haut de pente où la molasse est affleurante tandis que les fonds de vallées accumulent une partie des sédiments qui se sont érodés sur les hauts des versants. Même si ces terres sont cultivées depuis le moyen Age, ce phénomène reste naturel mais il est exacerbé depuis l'après-guerre par des pratiques agricoles peu respectueuses de la durabilité des sols (Lal et al., 1994 ; Dotterl, 2013).

Tableau XX : Comparaison des vitesses annuelles de l'érosion mécanique des sols et de l'altération chimique de la molasse (vitesse de décarbonatation) au cours de la période 2005-2018.

Années hydrologiques	Erosion des sols mm.ka ⁻¹	Altération chimique mm.ka ⁻¹
2005	1	70,0
2006	16	89,7
2007	18	79,6
2008	328	100,0
2009	17	94,0
2010	9	112,5
2011	1	50,1
2012	7	41,1
2013	141	203,3
2014	125	192,4
2015	47	77,1
2016	19	63,1
2017	1950	51,2
2018	1764	165,9
Somme	4443	1390,0

6. Conclusion

La comparaison des différentes méthodes de calcul a permis de mettre en évidence la méthode la plus efficace pour calculer les flux de sorties du bassin versant du Montoussé. Les prélèvements, à pas de temps non régulier, pour effectuer les analyses chimiques associés à une mesure en continu du débit, ne permettent pas toujours d'utiliser de manière efficace les méthodes de calculs les plus courantes. Cependant, cette méthode de prélèvement convient parfaitement à un petit bassin versant comme celui du Montoussé où les concentrations des éléments varient énormément avec le débit, notamment lors des évènements de crues.

La mesure des concentrations des éléments chimiques dans les précipitations a permis de mettre en évidence la bonne représentativité du bassin du Montoussé au bassin versant de la Garonne. Cependant, le fait que le bassin versant du Montoussé soit un bassin versant agricole entraîne une augmentation, notamment au printemps, des concentrations pour les éléments chimiques tels que : Cl, NH₄ et NO₃, que l'on peut attribuer à la volatilisation des poussières issues des épandages d'engrais et à leurs retombées locales dans les dépôts atmosphériques. De plus, un enrichissement en calcium a pu être observé dans les précipitations du bassin versant du Montoussé, notamment au printemps et en été, dû à l'érosion éolienne du substrat carbonaté du bassin versant par les pratiques agricoles, mais aussi aux retombées atmosphériques de poussières venant du Sahara. Au cours de la période 2005-2018, la diminution des précipitations atmosphériques, des concentrations et des flux des éléments majeurs dont l'origine partielle sont les pratiques agricoles (Cl, N et S), est à mettre en relation avec l'amélioration des pratiques agricoles dans le bassin versant du Montoussé. La mesure des concentrations et le calcul des flux de HCO₃, Ca et Mg ont permis de mettre en évidence l'origine terrigène de ces éléments dans les précipitations. L'augmentation des concentrations et des flux de ces éléments sur la période 2005-2018 indique une augmentation des retombées de poussières locales par l'érosion du substrat en lien avec des évènements climatiques et hydrologiques majeurs, surtout au cours des 3 dernières années d'observations.

La variation des flux des éléments majeurs du ruisseau du Montoussé sur la période 2005-2018 ne permet pas de montrer l'importance des modifications des pratiques agricoles. En

effet, les flux des éléments majeurs dans le cours d'eau sont très fortement dépendants du débit et donc des conditions climatiques régionales. Toutefois, les flux de Cl, N et S révèlent la signature des pratiques agricoles du bassin versant, tandis que les flux de HCO₃, Ca et Mg montrent la nature du substratum carbonaté dont est composé le bassin versant. Les flux de MES qui ont été mesurés lors de cette étude sont très élevés pour un bassin versant agricole de cette taille et de cette région climatique tempérée. Ces flux de MES sont très dépendants des lames d'eau écoulée sur le bassin versant, notamment lors des évènements de crues. Ces flux de MES sont similaires lors d'années marquées par de forts évènements de crues à ceux de bassins versants de montagne au substrat marneux, mais aussi à ceux de bassins versants situés au Maghreb en condition de forte érosion.

Les flux d'entrées et de sorties du bassin versant du Montoussé ont pu être quantifiés et ont permis de calculer les bilans globaux d'éléments avec précision. Cependant, le fait que le bilan des chlorures ne boucle pas montre qu'il y a une sous-estimation probable des intrants agricoles. Les bilans des éléments dépendent fortement de l'hydrologie et des flux de sorties par le cours d'eau avec les bilans entrées-sorties les plus négatifs lors des années les plus humides.

Les flux dus aux évènements de crues sont importants et représentent 30-47% pour les éléments majeurs et 93% en moyenne pour les MES. Ces valeurs restent dans la moyenne d'autres bassins versants agricoles. Les crues sont le vecteur principal de transport des éléments, notamment les MES et correspondent à une érosion importante des sols du bassin versant.

L'érosion mécanique des sols, hors années avec des crues exceptionnelles, reste modérée pour un bassin versant du Sud-Ouest de la France avec une valeur médiane de 19cm par 10000 ans. Cependant, les années avec de fortes crues présentent une érosion qui est augmentée par un facteur 17 entre la médiane et la moyenne, pour atteindre une érosion de 317 cm pour 10000 ans. Les années exceptionnelles en terme de crues (2017 et 2018) représentent 84% (87% pour les données de MES corrigées pour l'année 2018) de l'érosion observée sur les 14 années de cette étude avec des flux de MES proches de valeurs observées sur des bassins versants du Maghreb.

L'estimation des flux d'éléments majeurs, qui ont pour origine la dissolution des carbonates, permet de montrer que le bassin versant du Montoussé est impacté par les pratiques agricoles, et notamment par les protons qui sont libérés par les engrais azotés. De plus, la quantification des flux de calcium et de magnésium a permis d'estimer le taux d'altération chimique des carbonates de la molasse à 23,8 cm pour 10000 ans et la vitesse de progression du front de décarbonatation de la molasse à la base des profils de sols à 99,2 cm pour 10000 ans ce qui correspond aux valeurs de bassins versants géographiquement et géologiquement proche de celui du Montoussé.

Le flux de CO₂ consommé par l'altération des carbonates du bassin versant du Montoussé (375 kmoles.km⁻².a⁻¹) se situe dans l'intervalle des bassins versants de la région (13-2400 kmoles.km⁻².a⁻¹) et est inférieur à celui de grands bassins versants carbonatés. Cependant, cette valeur moyenne de CO₂ consommé est très élevée pour la lame d'eau écoulée sur le bassin versant du Montoussé. La valeur de 0,35 du rapport molaire HCO₃⁻CO₂ / HCO₃⁻total a permis de montrer l'influence des fertilisants agricoles sur la dissolution des carbonates avec une perte de CO₂ consommé de 15%. En prenant en compte la surface totale des roches carbonatées sur terre, cette perte de CO₂ consommé pourrait se traduire par une perte au niveau mondiale de 4,3 MtC.a⁻¹, soit 0,04% des émissions annuelles de CO₂ par les énergies fossiles.

Le bilan entre l'érosion physique des sols et l'altération chimique de la roche mère montre que les sols sont en déséquilibre en faveur de l'érosion mécanique, principalement à cause des deux dernières années exceptionnellement érosives dues aux crues. Ce bilan moyen négatif montre sur la période d'étude une diminution de l'épaisseur des sols. L'importance de ces événements extrêmes dans ces bilans est à souligner car si dans un contexte de changement climatique la fréquence et l'intensité de ces épisodes augmentent, et que les pratiques agricoles ne sont pas adaptées, on assistera dans les décennies à venir à une perte en terre considérable des sols, voire à une destruction complète de ces sols.

Conclusion Générale

Les grands enjeux de cette thèse étaient d'étudier les interactions entre les trois grands cycles : cycle du carbone, de l'azote et de l'eau au sein de la Zone Critique, ainsi que l'évolution à long terme des pressions anthropiques et climatiques sur ces cycles. Pour répondre à ces enjeux, le travail de cette thèse a porté sur l'étude du fonctionnement hydrobiogéochimique du bassin versant agricole du Montoussé qui draine une surface de 3,28 km², situé dans le Gers au Sud-Ouest de la France. L'étude de ce bassin versant agricole permet de montrer les impacts d'une part, des fluctuations hydro-climatiques et d'autre part, de l'évolution des pratiques sur les grands cycles de la ZC. Pour mettre en avant le fonctionnement hydrobiogéochimique de la ZC, cette étude a eu pour objectifs de :

- Caractériser les conditions hydroclimatiques et hydrochimiques du bassin versant du Montoussé

- Appréhender les variations hydrobiogéochimiques à différentes échelles de temps

- Déterminer les variations dans l'espace des propriétés hydrologiques et hydrochimiques du ruisseau du Montoussé et de ses affluents

- Estimer l'impact des événements hydrologiques extrêmes, les crues, sur le transfert des éléments chimiques

- Quantifier les flux hydrobiogéochimiques et réaliser les bilans d'érosion.

Afin de répondre à ces objectifs, des analyses des suivis climatiques, hydrologiques et hydrochimiques du bassin versant du Montoussé ont été réalisées sur une période d'observation portant entre 15 et 30 ans.

1. Les conditions hydroclimatiques et hydrochimiques du bassin versant du Montoussé

Le travail de cette thèse a permis de mettre en évidence le caractère semi-aride, exprimé par une forte évapotranspiration (74% des 621mm des précipitations moyennes annuelles), du bassin versant du Montoussé, confirmé par des analyses sur les isotopes stables de l'eau ($\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$) du ruisseau. Le climat du bassin versant du Montoussé est caractéristique du climat

du Sud-Ouest de la France qui est soumis aux influences climatiques de l'Océan Atlantique et de la Mer Méditerranée. Les précipitations et les débits y sont les plus forts en hiver et au printemps et plus faibles en été et à l'automne.

Les eaux du Montoussé sont caractérisées par un pH alcalin (pH=8) avec une conductivité relativement élevée (en moyenne $840\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour les eaux de ruisseaux. La composition chimique des eaux du ruisseau du bassin versant du Montoussé est dominée par les ions HCO_3^- , Ca^{2+} et Mg^{2+} , qui sont caractéristiques des substratums carbonatés et proviennent de l'altération de la molasse. Les ions nitrates et sulfates et dans une moindre mesure les chlorures et le potassium, proviennent des fertilisants qui sont épandus sur le bassin versant. Les éléments Na, Cl et K proviennent principalement des précipitations atmosphériques. Les éléments Na et K proviennent aussi en partie de l'altération des silicates (plagioclases et micas). Le carbone organique dissous provient des parties supérieures du sol où il y est produit par l'activité biologique qui dégrade les résidus de matière organique.

2. Les variations hydrobiogéochimiques à différentes échelles de temps sur le bassin versant du Montoussé

2.1. Les variations hydrobiogéochimiques à long terme

L'analyse des tendances hydro-climatiques à long terme, au cours de la période 1985-2018 sur le bassin versant du Montoussé, a permis de montrer une augmentation significative des débits et du nombre d'évènements de crues. Néanmoins, ces augmentations sont fortement influencées par les dernières années d'observation et notamment par l'année 2018 qui présente des évènements de crues très intenses. Par contre, l'analyse des variations des précipitations n'a pas permis de montrer de tendance.

L'analyse des tendances à long terme de la variation de composition chimique des eaux du ruisseau, au cours de la période 2004-2018, a permis de montrer une diminution significative des concentrations en Ca, Mg, Na, HCO_3^- , Cl, SO_4 et en NO_3^- (cette tendance à la diminution étant plus forte pour les nitrates qu'au cours de la période 1985-2018). Ces diminutions témoignent d'une amélioration des pratiques agricoles sur le bassin versant du Montoussé,

illustrée en 1992, par l'installation de bandes enherbées par les agriculteurs de l'Association des Agriculteurs d'Auradé (AAA, aujourd'hui GAGT), et qui se poursuit encore aujourd'hui. Ces tendances ont permis de mettre en avant une rupture sur les variations hydrochimiques pour Mg, Na, Cl et SO₄ due à un changement hydrologique entre la fin d'une période sèche (2012) et le début d'une période humide (2013).

Au cours de la période 2004-2018, l'analyse de ces tendances a aussi permis de montrer des augmentations significatives pour les teneurs en DOC et en potassium. L'amélioration des pratiques agricoles, comme l'enfouissement des résidus organiques laissés dans les champs, et celles favorisant l'augmentation de la diversité biologique des sols, ainsi que l'augmentation de la température de l'air en relation avec le changement climatique, auraient permis d'augmenter le stock de carbone et de K. La tendance qui est observée sur le DOC et le K a pu être reliée au lessivage et à l'érosion des sols en lien avec l'augmentation des forts débits.

L'étude des variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des eaux du Montoussé mises en relation avec les rapports molaires NO₃/(Ca+Mg) et (Ca+Mg)/HCO₃ ainsi que de la perte d'alcalinité ΔHCO_3^- , ont permis de confirmer que la dissolution naturelle des carbonates est bien impactée par les épandages de fertilisants azotés. Cet impact est dû à la génération, par nitrification des fertilisants azotés, de protons H⁺ qui participent à la dissolution des carbonates (dissolution anthropique) sur le bassin versant du Montoussé. Une analyse des tendances significatives négatives de ces rapports molaires et du ΔHCO_3^- ont été reliées à l'amélioration des pratiques agricoles. La tendance significative positive des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des eaux du Montoussé permet d'indiquer une hétérogénéité importante de la molasse, notamment par la mise en affleurement de molasse plus profonde avec des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ plus élevées, due à une forte érosion des sols récentes par des évènements de crues intenses.

2.2. Les variations hydrobiogéochimiques à moyen et court terme

L'étude des variations à moyen terme (annuelles et saisonnières) et à court terme (journalières et infra-journalières) des concentrations en éléments chimiques et des fluctuations des débits, a permis de confirmer les relations débit-concentration décroissantes de dilution pour Ca, Mg, Na, HCO₃, NO₃, Cl et SO₄ et des relations croissantes pour le DOC et le K.

Des mesures à haute fréquence, réalisées à l'aide d'une sonde multi-paramètres qui mesure certains paramètres physico-chimiques en continu, ont permis de révéler des variations infra-journalières, notamment des cycles nycthéméraux : des concentrations en nitrates associées à des processus biologiques de consommation de nutriments pendant le jour et des concentrations en Ca et Mg associées à des processus de précipitation/dissolution des carbonates au sein du ruisseau.

3. Caractérisation des variations dans l'espace des propriétés hydrologiques et hydrochimiques des eaux du bassin versant du Montoussé

L'analyse spatiale qui a été effectuée grâce à une campagne d'échantillonnage le 9 mars 2018, a permis d'avoir une photographie instantanée de la variation spatiale de la composition chimique des eaux de surface sur le bassin versant du Montoussé. Elle a également permis de mettre en avant l'hétérogénéité spatiale : (i) du cours d'eau et de ses différents bras ; (ii) des états de surface (sols, molasse, cultures) ; (iii) de différents processus (hydrologiques, biogéochimiques, anthropiques) intervenant dans le contrôle de la composition chimique et isotopique des eaux de surface ; (iv) de la molasse et de ses affleurements, et (v) des influences naturelles et anthropiques (par l'utilisation des fertilisants azotés) sur la dissolution des carbonates du bassin versant.

Elle a aussi permis de mettre en évidence : (i) des différences entre la signature des interactions directes avec les pratiques culturales de sources amonts, la signature proche des eaux de pluies (impluvium) et le reste du ruisseau ; (ii) des pertes souterraines vers les nappes alluviales/colluviales, au niveau des faciès les plus sableux de la molasse (lentilles sableuses) ; (iii) les apports de flux de chacun des bras au cours d'eau principal ; (iv) des processus de dénitrification au sein du bassin versant par les évolutions amont-aval du rapport NO_3/Cl et des signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ sur le bras nord du Montoussé ; (v) une augmentation de l'influence des fertilisants azotés sur la dissolution des carbonates d'amont en aval à l'aide de la relation entre la signature isotopique $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la perte d'alcalinité, ΔHCO_3 .

4. L'impact des évènements hydrologiques extrêmes sur le transfert des éléments chimiques

L'analyse des évènements hydrologiques extrêmes a permis de mettre en évidence que les crues du Montoussé peuvent être définies comme des crues éclair (flash flood) avec un débit important dans un temps court. Cette analyse a montré aussi que ces crues dépendent des conditions d'humidité des sols avant la crue, de l'intensité et de la quantité des précipitations, de la saison et des pratiques agricoles (type de culture).

L'analyse des relations C/Q globales pour les éléments majeurs, le DOC, les MES et la silice a permis de montrer comment s'effectue leur transport au sein du bassin versant du Montoussé. Les relations significatives de dilution sont observables pour Cl, SO₄, HCO₃, Ca, Mg et Na ainsi que pour la silice, tandis que le potassium, le fluor, le DOC et les MES ont des relations significatives positives avec le débit. Les nitrates sont un cas à part car les concentrations ne sont pas uniquement contrôlées par les débits mais elles dépendent aussi des apports de fertilisants (nature, quantité et période d'épandage) et des processus de dénitrification.

L'examen des relations C/Q de trois crues représentatives des crues du bassin versant du Montoussé, a permis de confirmer les effets de dilution sur Cl, SO₄, HCO₃, Ca, Mg et Na avec une concentration d'avant-crue inférieure à celle d'après--crue (rotation dextre de l'hystérésis), ainsi que les effets de concentration pour F, K, DOC et les MES, avec une concentration plus élevée dans l'écoulement de surface, notamment pour les MES.

L'étude de ces crues a mis en avant la relation de dilution des nitrates avec le débit et des concentrations plus élevées en nitrates dans l'écoulement hypodermique par une plus forte concentration en nitrates à la fin de la crue et un sens de rotation d'hystérésis sénestre.

Le découpage des crues en trois écoulements (écoulement superficiel, écoulement hypodermique et écoulement de nappe) indique que la majorité des éléments sont acheminés vers le ruisseau par l'écoulement hypodermique (Cl, SO₄, HCO₃, Ca, Mg, Na et NO₃), tandis que d'autres sont associés à de différents écoulements (F, K, DOC et Si).

L'analyse des isotopes stables des nitrates ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$) a permis de montrer que : (i) les précipitations ne représentent que 6% de l'azote exporté lors d'une crue ; (ii) les fertilisants azotés entraînent une diminution des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des sols et du cours d'eau lors d'une crue après épandage de fertilisants ; (iii) les processus de dénitrification ont lieu sur le bassin versant notamment dans les sols ; (iv) les nitrates enrichis en ^{15}N dû au processus de dénitrification sont transportés par l'écoulement hypodermique, dont une partie s'infiltré pour passer dans l'écoulement de nappe ; (v) la succession d'évènements de crues permet de renouveler l'eau des sols et ainsi apporter une stabilisation des concentrations en éléments et une diminution des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates qui n'ont pas ou peu subi de processus de dénitrification.

5. Les flux hydrobiogéochimiques et les bilans d'altérations

5.1. Les flux hydrobiogéochimiques

Les concentrations des éléments chimiques dans les précipitations atmosphériques du bassin versant du Montoussé sont caractéristiques d'un bassin versant agricole. Au cours de la période d'étude, une augmentation des concentrations a été observée pour les éléments chimiques tels que Cl, NH_4 et NO_3 , due aux retombées locales en lien avec la volatilisation des poussières issues des épandages d'engrais. L'augmentation des concentrations et des flux de HCO_3 , Ca et Mg sur la période 2005-2018 a été mise en relation avec un apport de poussières locales lié à l'érosion des sols et du substratum carbonaté et les pratiques agricoles du bassin versant, favorisant avec les évènements hydroclimatiques majeurs récents, un apport accru de retombées atmosphériques locales. Par ailleurs, un apport augmenté de poussières venant du Sahara est également possible. Dans les précipitations, la diminution des concentrations et des flux des éléments majeurs (Cl, N et S) dont l'origine sont en partie les pratiques agricoles, a pu être pour partie liée à l'amélioration des pratiques agricoles dans le bassin versant du Montoussé, mais aussi à la diminution des apports atmosphériques issus du transport longue distance.

Les tendances à long terme des variations de flux d'éléments majeurs exportés par le ruisseau du Montoussé sur la période 2005-2018 ne permettent pas de détecter l'influence des

modifications des pratiques agricoles. Les flux des éléments majeurs dans le cours d'eau sont très fortement dépendants du débit et donc des conditions climatiques régionales. Les flux de MES, mesurés lors de cette étude, sont très élevés pour un bassin versant agricole de cette taille et de cette région climatique dite « tempérée ». Ces flux de MES sont très dépendants des lames d'eau écoulée sur le bassin versant, notamment lors des évènements de crues et sont le marqueur de l'érosion des sols. Lors d'années marquées par de forts évènements de crues, ils sont similaires à ceux de bassins versants de montagne au substrat marneux, mais aussi à ceux de bassins versants situés au Maghreb.

Le bilan des flux d'entrées et de sorties du bassin versant du Montoussé indique qu'il y a une sous-estimation probable des intrants agricoles. Les bilans nets entrées-sorties dépendent fortement de l'hydrologie puisque les bilans les plus négatifs ont été établis pour les années les plus humides.

Les flux associés aux évènements de crues sont importants et représentent 30-47% du flux total pour les éléments majeurs et 93% en moyenne pour les MES. Ces valeurs restent dans la moyenne d'autres bassins versants agricoles. Les crues sont le vecteur principal de transport des éléments, notamment les MES et correspondent à une érosion importante des sols du bassin versant.

5.2. L'érosion mécanique et le bilan d'altération chimique

Le bilan entre l'altération chimique de la roche mère (approfondissement des sols en profondeur) et l'érosion mécanique des sols (destruction des sols en surface) montre que les sols sont en déséquilibres en faveur de l'érosion mécanique (317cm pour 10000 ans contre 99,2cm pour l'altération chimique de la molasse), principalement en lien avec les deux dernières années exceptionnellement érosives due à de crues majeures (84% de l'érosion observée sur les 14 années de cette étude), avec des flux de MES proches de valeurs observées sur les bassins versants du Maghreb. Ce bilan d'érosion moyen négatif (érosion chimique-érosion mécanique) indique sur la période d'étude une diminution de la profondeur/épaisseur des sols. En dehors des années exceptionnelles érosives, ce bilan devient positif avec une vitesse d'érosion chimique 2 fois supérieure à l'érosion mécanique, ce qui place le bassin versant du Montoussé dans les valeurs moyennes d'un autre bassin versant (Bassin versant

du Girou) du Sud-Ouest de la France. L'importance de ces événements hydroclimatiques extrêmes sur ces bilans est à souligner car si dans un contexte de changement climatique la fréquence et l'intensité de ces épisodes augmentent, on assistera dans les décennies à venir si en plus les conditions de pratiques agricoles ne sont pas adaptées, à une perte en terre considérable des sols, voire à une destruction complète de ces sols.

Le calcul du flux de CO₂ consommé par l'altération chimique des carbonates du bassin versant du Montoussé sur la période 2005-2018 (375 kmoles.km⁻².a⁻¹) a permis de montrer que ce flux se situe dans l'intervalle des valeurs d'autres bassins versants de la région (13-2400 kmoles.km⁻².a⁻¹) mais surtout, que pour cette lame d'eau écoulée, il est très élevé. Les valeurs de 0,65 et 0,35 des rapports molaires Ca+Mg/HCO₃ et HCO₃⁻CO₂ / HCO₃⁻total, respectivement, ont permis de montrer l'influence des fertilisants agricoles sur la dissolution des carbonates avec une perte de CO₂ consommé de 15%. Cette perte de CO₂ consommé pourrait se traduire par une perte au niveau mondial, -en prenant en compte la surface totale de roche carbonatée sur terre-, de 4,3 MtC.a⁻¹, soit 0,04% des émissions annuelles de CO₂ par les énergies fossiles.

Perspectives

Pour poursuivre ce travail, il serait intéressant de pouvoir réaliser les améliorations suivantes :

Le phosphore est un élément présent dans les fertilisants mais que l'on retrouve peu dans le cours d'eau. L'étude cycle du phosphore ainsi que son interaction avec le cycle de l'azote permettrait d'améliorer les connaissances du fonctionnement du bassin versant.

Le travail de cette thèse a été concentré sur une petite partie du cycle du carbone (la dissolution des carbonates et les flux de carbone organique à l'exutoire). Un suivi du carbone organique et de la respiration des sols permettrait de mieux comprendre le cycle complet du carbone.

Les flux dissous des éléments majeurs ont pu être quantifiés. Cependant, au vu des flux important de MES, il serait intéressant de réaliser une analyse chimique de ces MES pour quantifier les bilans des flux particuliers des éléments majeurs.

Le suivi de l'activité biologique au sein du ruisseau pourrait améliorer la compréhension des processus tels que la dénitrification ou la précipitation/dissolution de calcite qui ont lieu dans le ruisseau.

L'un des objectifs de cette thèse a été consacrée à l'étude des évènements crues simple. Toutefois, les crues complexes sont plus nombreuses notamment celles possédant un double pic de crue. Etudier ces crues à double pic permettrait de mieux comprendre la dynamique des différents écoulements.

D'un point de vue pratique pour les agriculteurs du bassin versant du Montoussé il serait intéressant d'apporter des mesures d'humidité des sols, par la mise en place de piézomètres ou de capteurs d'humidité des sols, pour améliorer la prédiction des crues éclaircies dues à la décharge de l'eau contenue dans les sols. Une modification des pratiques agricoles par la mise en place de couverts végétaux d'hiver et la plantation de haies, permettrait de diminuer l'érosion des sols. Ces mesures permettraient de diminuer les pertes de nitrates par épandages et d'améliorer la protection des sols, des cultures, des habitations et la qualité du cours d'eau.

Références bibliographiques

Abbott, B.W., Moatar, F., Gauthier, O., Fovet, O., Antoine, V., Ragueneau, O., 2018. Trends and seasonality of river nutrients in agricultural catchments: 18 years of weekly citizen science in France. *Sci. Total Environ.* 624, 845–858. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.176>.

Adams, J. W., Rodriguez, D., and Cox, R. A., 2005. "The uptake of SO₂ on Saharan dust: a flow tube study." *Atmospheric Chemistry and Physics* 5: 2679-2689

Aita, C., 1996. Couplages des cycles du carbone et de l'azote dans les sols cultivés : Etude au champ des processus de décomposition après apport de matière organique fraîche. Université Pierre et Marie Curie – Paris 6. Thèse de doctorat.

April R, Newton R, Coles LT., 1986 Chemical weathering in two Adirondack watersheds: past and present-day rates. *Geol Soc Am Bull* 97:1232–1238

Altieri, A.H., Gedan, K.B., 2015. Climate change and dead zones. *Global Change Biology*, 21, 4. <https://doi.org/10.1111/gcb.12754>

Amiotte-Suchet, P. and Probst, J.L., 1992. Flux de bicarbonates et variations hydroclimatiques sur le bassin de la Garonne (ONT Garonne), Dynamique et Bilans de la Terre, résultats des travaux 1988-1992. CNRS, Institut National des Sciences de l'Univers

Amiotte-Suchet, P., & Probst, J., 1993. Flux de CO₂ consommé par altération chimique continentale : influences du drainage et de la lithologie. *Comptes Rendus de l'académie Des Sciences*, 317(Série II), 615–622.

Amiotte-suchet, P., & Probst, J., 1995. A global model for present-day atmospheric/soil CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks (GEM-CO₂). *Tellus*, 47B, 273–280.

Amiotte-Suchet P. et Probst J.-L., 1996 Origines du carbone inorganique dissous dans les eaux de la Garonne. Variations saisonnières et interannuelles. *Sci. Geol.,Bull., Strasbourg* 49 (14),101126.

Amiotte-Suchet, P., Probst, J.-L., Ludwig, W., 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric / soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans, 17(2). <https://doi.org/10.1029/2002GB001891>

Anderson, M.G., Burt, T.P., 1978. The role of topography in controlling throughflow generation. *Earth Surface Processes*, 3, 331-344.

Anderson, S. P., Drever, J. I., Humphrey, N. F., 1997. Chemical weathering in glacial environments. *Geology* 25, 5, 399-402.

Anderson, S. P., Dietrich, W. E., Torres, R., Montgomery, D. R., and Loague, K., 1997. Concentration-discharge relationships in runoff from a steep, unchanneled catchment, *Water Resour. Res.*, 33(1), 211–225.

Anderson, S. P., Bales, R. C., and Duffy, C. J., 2008. Critical zone observatories: Building a network to advance interdisciplinary study of Earth surface processes, *Mineralogical Magazine*, 72, 7–10.

Ambroise, B., 1999. La dynamique du cycle de l'eau dans un bassin versant : processus, facteurs, modèles. 2nd Ed H G A, 206pp. ISBN 973-98954-2-5.

Araguas-Araguas, L., Froehlich, K., & Rozanski, K., 2000. Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. *Hydrological Processes*, 14, 230–244.

Assaker, A., 2016. Hydrologie et biogéochimie du bassin versant du fleuve Ibrahim: un observatoire du fonctionnement de la Zone Critique au Liban. Université de Toulouse III Paul Sabatier. Thèse de doctorat.

Ascott, M. J., Lapworth, D. J., Goody, D. C., Sage, R. C., & Karapanos, I., 2016. Impacts of extreme flooding on riverbank filtration water quality. *Science of the Total Environment*, The, 554–555, 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.169>

Ashley, G.M., 1998. Where are we headed? "Soft rock research into the new millennium". *Geol. Soc. Am. Abstract/Program* 30, A-148.

Atekwana, E.A., Krishnamurthy, R.V., 1998. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and d13C of surface waters: application of a modified gas evolution technique. *J. Hydrol.* 205, 265–278

Atkinson, T. C., 1977. Carbon dioxide in the atmosphere of the unsaturated zone: an important control of groundwater hardness in lime- stones. *Journal of Hydrology*, 35, 111–123.

Atjay, G. L., Ketner, P., and Duvigneaud, P., 1979. Terrestrial primary production and phytomass. In "The Global Carbon Cycle" (eds. Bolin, B., Degens, E. T., Kempe, S.), John Wiley & Sons, Chichester, 129-181.

Aubert, A.H., Breuer, L., 2016. New seasonal shift in in-stream diurnal nitrate cycles identified by mining high-frequency data. *PLoS ONE* 11 (4), e0153138. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0153138>.

Aucour, A., Sheppard, S. M. F., & Guyomar, O., 1999. Use of 13 C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system. *Chemical Geology*, 159, 1-4, 87-105. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00035-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00035-2)

Auzet, A. V., 1987. L'érosion des sols par l'eau dans les régions de grandes cultures : aspect agronomiques. Ministère de l'Environnement et de l'Agriculture, CEREG, Strasbourg, 60p.

Avila, N., Lopez-Flores, R., Boix, D., Gason, S., & Quintana, X. D., 2016. Environmental factors affecting the balance of autotrophs versus heterotrophs in the microbial food web of temporary ponds. *Hydrobiologia*, 782, 127–143. <https://doi.org/10.1007/s10750-016-2897-1>

Ayalon, A., Bar-matthews, M. Sass, E., 1998. Rainfall-recharge relationships within a karstic terrain in the Eastern Mediterranean semi-arid region, Israel: $\delta^{18}\text{O}$ and δD characteristics. *J. Hydrol.*, 207, 18-31.

Baker, E. B., & Showers, W. J., 2019. Hysteresis analysis of nitrate dynamics in the Neuse River, NC. *Science of the Total Environment*, 652, 889–899. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.254>

Banwart, S., Menon, M., Bernasconi, S.M., Bloem, J., Blum, W.E.H., Maia, D., Davidsdotir, B., Duffy, C., Lair, G.J., Kram, P., Lamacova, A., Lundin, L., Nikolaidis, N.P., Novak, M., Panagos, P., Ragnarsdottir, K.V., Reynolds, B., Robinson, D., Rousseva, S., De Ruiter, P., Van Gaans, P., Weng, L., White, T., Zhang, B., 2012. Soil processes and functions across an international network of Critical Zone Observatories: introduction to experimental methods and initial results. *C. R. Geoscience* 344, 758–772. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.007>.

Barnes, B. S., 1939. The structure of discharge recession curves. *Trans. Amer. Geophys. Union*, 20, 4, p. 721 - 725.

Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2018. Environment Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): a multi-indices approach High water Low water. *Sci. Total Environ.* 626, 899–914. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.107>.

Berger, A., 1981. Climatic variations and variability: facts and theories. 785pp. DOI: 10.1007/978-94-009-8514-8.

Bieroza, M. Z., & Heathwaite, A. L., 2015. Seasonal variation in phosphorus concentration – discharge hysteresis inferred from high-frequency in situ monitoring. *Journal of Hydrology*, 524, 333–347. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.02.036>

Binet, S., Probst, J. L., Batiot, C., Seidel, J. L., Emblanch, C., & Peyraube, N., 2020. ScienceDirect Global warming and acid atmospheric deposition impacts on carbonate dissolution and CO₂ fluxes in French karst hydrosystems : Evidence from hydrochemical monitoring in recent decades. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270, 184–200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.11.021>

Birgand, F., Fauchoux, C., Gruau, G., Augeard, B., Moatar, F., & Bordenave, P., 2010. Uncertainties in assessing annual nitrate loads and concentration indicators. Part 1: Impact of sampling frequency and load estimation algorithms. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 53(2), 437–446.

Boden, T.A., G. Marland, and R.J. Andres. 2017. Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A. doi 10.3334/CDIAC/00001_V2017

Boé, J., 2007. Changement global et cycle hydrologique : Une étude de régionalisation sur la France. Thesis.

Bolin, B., Degens, E.T., Duvigneaud, P., & Kempe, S., 1979: The global biogeochemical carbon cycle. - In "The Global Carbon Cycle" (eds. B. Bolin, E.T. Degens, S. Kempe & P. Ketner), SCOPE Report 13, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, J. Wiley & Sons: 1-56.

Bormann, F.H., Likens, G.E., Fisher, D.W., Pierce, R.S., 1968. Nutrient loss accelerated by clear-cutting of a forest ecosystem. *Science* 159, 882–884. <https://doi.org/10.1126/science.159.3817.882>.

Bowes, M.J., Jarvie, H.P., Halliday, S.J., Skeffington, R.A., Wade, A.J., Loewenthal, M., Gozzard, E., Newman, J.R., Palmer-Felgate, E.J., 2015. Characterising phosphorus and nitrate inputs to a rural river using high-frequency concentration-flow relationships. *Sci. Total Environ.* 511, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.086>.

Brantley, S.L., White, T.S., White, A.F., Sparks, D., Richter, D., Pregitzer, K., Derry, L., Chorover, J., Chadwick, O., April, R., Anderson, S., Amundson, R., 2006. Frontiers in Exploration of the Critical Zone, An NSF-sponsored Workshop. National Science Foundation, 30p.

Brantley, S.L., Dibiase, R., Russo, T., Shi, Y., Lin, H., Davis, K.J., Kaye, M., Hill, L., Kaye, J., Neal, A.L., Eissenstat, D., Hoagland, B., Dere, A.L., 2015. Designing a suite of measurements to understand the critical zone. *Earth Surf. Dynam. Discuss.* 3, 1005–1059. <https://doi.org/10.5194/esurfd-3-1005-2015>.

Bratman, G. N., Anderson, C. B., Berman, M. G., Cochran, B., de Vries, S., Flanders, J., Folke, C., Frumkin, H., Gross, J.J., Hartig, T., Kahn Jr, P.H., Kuo, M., Lawler, J.J., Levin, P.S., Lindahl, T., Meyer-Lindenberg, A., Mitchell, R., Ouyang, Z., Roe, J., Scarlett, L., Smith, J.R., van den Bosch, M., Wheeler, B.W., White, M.P., Zheng, H., Daily, G.C., 2019. Nature and mental health: An ecosystem service perspective. *Science Advances*, 5(July), 1–14.

Braud, I., Ayrat, P., Bouvier, C., Branger, F., Delrieu, G., Le Coz, J., Nord, G., Vandervaere, J.-P., Anquetin, S., Adamovic, M., Andrieu, J., Batiot, C., Boudevillain, B., Brunnet, P., Carreau, J., Confoland, A., Didon-Lescot, J.-F., Domergue, J.-M., Douvinet, J., Dramais, G., Freyrier, R., Gerard, S., Huza, J., Leblois, E., Le Bourgeois, O., Le Boursicaud, R., Marchand, P., Martin, P., Nottale, L., Patris, N., Renard, B., Seidel, J.-L., Taupin, J.-D., Vannier, O., Vincendon, B., Vandervaere, J., 2014. Multi-scale hydrometeorological observation and modelling for flash flood understanding. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 18, 3733–3761. <https://doi.org/10.5194/hess-18-3733-2014>.

Breitenbeck, G.A., Blackmer, A.M., Bremner, J.M., 1980. Effects of different nitrogen fertilizers on emission of nitrous oxide from soil. *Geophys. Res. Lett.* 7, 85–88. <https://doi.org/10.1029/GL007i001p00085>.

- Brulebois, E., Castel, T., Richard, Y., Chateau-Smith, C., Amiotte-Suchet, P., 2015. Hydrological response to an abrupt shift in surface air temperature over France in 1987/88. *Journal of Hydrology*, 531, 892–901. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.10.026>
- Brunet, F., Gaiero, D., Probst, J.L., Depetris, P.J., Lafaye, F.G., Stille, P., 2005. Delta 13C tracing of dissolved inorganic carbon sources in Patagonian rivers (Argentina). *Hydrological Processes* 19, 3321–3344
- Brunet, F., Dubois, K., Veizer J., Nkoue Ndong, G.R., Ndam Ngoupayou, J.R., Boeglin J. et Probst J.L. 2009. Terrestrial and fluvial carbon fluxes in a tropical watershed: Nyong basin, Cameroon. *Chemical Geology*, 265, 563-572.
- Brunet, F., Potot, C., Probst, A., Probst, J.L., 2011. Stable carbon isotope evidence for nitrogenous fertilizer impact on carbonate weathering in a small agricultural watershed. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25, 2682–2690. <https://doi.org/10.1002/rcm.5050>.
- Buishand, T.A., 1982. Some methods for testing the homogeneity of rainfall records. *J. Hydrol.* 58, 11–27.
- Bur, T., 2005. Distribution et origines du plomb dans les roches mères molassiques et les sédiments de petits cours d'eau drainant des bassins versants sous cultures et sous forêts en région Midi-Pyrénées. Rapport de Diplôme d'Agronomie Appliquée, ENSAT, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Bur, T., 2008. Impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles de Midi-Pyrénées : Implications en termes de limites et de charges critiques. Thesis
- Bur, T., Probst, J.L., N'guessan, M., Probst, A., 2009. Distribution and origin of Pb instream sediments from small catchments draining an agricultural region (SW, France): evidence of atmospheric contamination. *Appl. Geochem.* 24 (7), 1324–1338.
- Burt, T.P., 1979. Diurnal variations in stream discharge and throughflow during a period of low flow. *J. Hydrol.* 41 (3–4), 291–301. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(79\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-1694(79)90067-2).
- Buttle, J. M., 1994. Isotope hydrograph separations and rapid delivery of pre-event water from drainage basins. *Progress in Physical Geography*, 18(1), 16–41.
- Butturini, A., & Sabater, F., 2002. Nitrogen concentrations in a small Mediterranean stream: *Hydrology and Earth System Sciences*, 6(3), 539–550.
- Butturini, A., Gallart, F., Latron, J., Vazquez, E., & Sabater, F., 2006. Cross-site comparison of variability of DOC and nitrate c-q hysteresis during the autumn-winter period in three Mediterranean headwater streams: A synthetic approach. *Biogeochemistry*, 77(3), 327–349. <https://doi.org/10.1007/s10533-005-0711-7>
- Callede, J., 1977. Oscillations journalières du débit des rivières en l'absence de précipitations.

Calmels, D., Gaillardet, J., Benoit, A., France-Lanord, C., 2007. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology*, 35, 11, 1003-1006.

Cappus, P., 1960. Étude des lois de l'écoulement Application au calcul et à la prévision des débits. *La Houille Blanche*, A, 493-520.

Celle-jeanton, H., Travi, Y., & Bernard, B., 2001. Isotopic typology of the precipitation in the Western Mediterranean region at three different time scales. *Geophysical Research Letters*, 28(7), 1215–1218.

Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J., Bowman, J.R., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3403–3405. doi:10.1016/0016-7037(91)90498-T.

Clark, J.M., Bottrell, S.H., Evans, C.D., Monteith, D.T., Bartlett, R., Rose, R., Newton, R.J., Chapman, P.J., 2010. The importance of the relationship between scale and process in understanding long-term DOC dynamics. *Sci. Total Environ.* 408 (13), 2768–2775. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.046>.

Cole, L., Bardgett, R.D., Ineson, P., Adamson, J.K., 2002. Relationships between enchytraeid worms (Oligochaeta), climate change, and the release of dissolved organic carbon from blanket peat in northern England. *Soil Biol. Biochem.* 34 (5), 599–607.

Conley, D.J., Paerl, H.W., Howarth, R.W., Boesch, D.F., Seitzinger, S.P., Havens, K.E., Lancelot, C., Likens, G.E., 2009. Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus. *Science*, 323 (5917), 1014-1015.

Costanza, R., d'Arge, R., de Groot, S., Farberk, M., Grasso, B., Hannon, K., Limburg, S., Naeem, R.V., O'Neill, J., Paruelo, R.G., Raskin, P., Suttonk, and M. van den Belt. 1997. The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature* 387:253–260.

Coyne, A., Schafer, J., Hurtrez, J., Dumas, J., & Etcheber, H., 2004. Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Science of The Total Environment*, 330, 233–247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.003>

Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters, *Science*, 133, 1702–1703.

Crouzel, F. & Meyer, Ft., 1977 Les calcaires lacustres du Miocene aquitain. Participation des lacs à l'édification d'un ensemble molassique continental. *Sci. Terre*, Nancy XXI(3), 237-250.

Crutzen, P.J., 1983. Atmospheric interactions-homogeneous gas reactions of C, N and S containing compounds. *The Major Biogeochemical Cycles and their Interactions*, 1983

Dalzell, B.J., Filley, T.R., Harbor, J.M., 2005. Flood pulse influences on terrestrial organic matter export from an agricultural watershed. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 110 (G02011). <https://doi.org/10.1029/2005JG000043>.

Dambrine, E., Probst, A., Viville, D., Biron, P., Belgrand, M. C., Paces, T., Novak, M., Buzek, F., Cerny, J., Groscheova, H., 1995. Spatial Variability and Long-Term Trends in Mass Balance of N and S in Central European Forested Catchments. In *Ecological studies* (Vol. 142).

Dambrine, E., Probst, A., Viville, D., Biron, P., Belgrand, M.C., Paces, T., Novak, M., Buzek, F., Cerny, J., Groscheova, H., 2000. Spatial Variability and Long-Term Trends in Mass Balance of N and S in Central European Forested Catchments. In: Schulze, E.- D. (Ed.), Carbon and Nitrogen cycling in European Forested Ecosystems. *Ecological studies*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 142, 19, 405–418.

Darwiche-Criado, N., Comín, F.A., Sorando, R., Sánchez-pérez, J.M., 2015. Seasonal variability of NO₃⁻ mobilization during flood events in a Mediterranean catchment: the influence of intensive agricultural irrigation. *Agric. Ecosyst. Environ.* 200 (3), 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.11.002>.

Dawson, T.E., 1993. Hydraulic lift and water use by plants: implications for water balance, performance and plant-plant interactions. *Oecologia* 95, 565–574.

Diaz, R.J., Rosenberg, R., 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science* 321:926–929. <https://doi.org/10.1126/science.1156401>.

Donnini, M., Frondini, F., Probst, J., Probst, A., Cardellini, C., Marchesini, I., & Guzzetti, F. (2016). Chemical weathering and consumption of atmospheric carbon dioxide in the Alpine region. *Global and Planetary Change*, 136, 65–81.

Dotterl, S., 2013. Soil organic carbon storage in agricultural landscapes. Thesis.

Dove, S., D.I. Kline, O. Pantos, F.E. Angly, G.W. Tyson, and O. Hoegh-Guldberg, 2013. Future reef decalcification under a business-as-usual CO₂ emission scenario. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(38), 15342-15347.

Drever, J.I., 1994. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10), 2325–2332.

Drever, J.I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*, 3rd ed. Prentice-Hall, Engle-wood Cliffs, N.J., pp. 436p.

Driscoll, C.T., Lawrence, G.B., Bulger, A.J., Butler, T.J., Cronan, C.S., Eagar, C., Lambert, K.F., Likens, G.E., Stoddard, J.L., Weathers, K.C., 2001. Acidic deposition in the Northeastern United States: sources and inputs, ecosystem effects, and management strategies. *Bioscience* 51 (3), 180–198.

Duan, S., Powell, R.T., Bianchi, T.S., 2014. High frequency measurement of nitrate concentration in the Lower Mississippi River, USA. *J. Hydrol.* 519, 376–386. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.07.030>.

Ebelmen J. J., 1845 Sur les produits de la décomposition des espèces mine´rales de la famille des silicates. *Annu. Rev. Mines*, 7, 3–66.

El Azzi, D., 2012. Transfert de polluants organiques et inorganiques dans les hydrosystèmes en période de crue : interactions avec les matières en suspension et la matière organique. Université de Toulouse III Paul Sabatier. Thèse de doctorat.

El Azzi, D., Probst, J.L., Teisserenc, R., Merlina, G., Baque, D., Julien, F., Guiresse, M., 2016. Trace element and pesticide dynamics during a flood event in the save agri- culture watershed: soil-river transfer pathways and controlling factors. *Water Air Soil Pollution* 227 (12), 227–442. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3144-0>.

Evans, C., & Davies, T.D., 1998. Causes of concentration/discharge hysteresis and its potential as a tool for analysis of episode hydrochemistry. *Water Resources Research*, 34(1), 129–137. <https://doi.org/10.1029/97WR01881>

Etchanchu D., 1988 Géochimie des eaux du bassin de la Garonne. Transferts de matières dissoutes et particulaires vers l’océan atlantique. Thèse de Doctorat, Univ. Paul Sabatier, Toulouse III.

Etchanchu, D., & Probst, J. L., 1988. Evolution of the chemical composition of the Garonne River water during the period 1971 – 1984. *Hydrological Sciences Journal*, 33(3), 243–256. <https://doi.org/10.1080/02626668809491246>

Fan, B., Zhao, Z., Tao, F., Liu, B., Tao, Z., & Gao, S., 2014. Journal of Asian Earth Sciences Characteristics of carbonate , evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin : A comparison among the upstream , midstream and downstream. *Journal Of Asian Earth Sciences*, 96, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2014.09.005>

FAO, 2013a. Tackling climate change through livestock – A global assessment of emissions and mitigation opportunities. FAO, Rome

FAO, 2014. Agriculture, Forestry and Other Land Use Emissions by Sources and Removals by Sinks. Climate, Energy and Tenure Division, FAO. 89pp

Faurie, G., 1977. Etude in vitro du rôle de la nitrification sur la lixiviation du calcium dans les sols calcaires. *Science du Sol* 4, 204–218.

Ferrant, S., 2009. Modélisation agro-hydrologique des transferts de nitrates à l'échelle des bassins versants agricoles gascons. Université de Toulouse III Paul Sabatier. Thèse de doctorat.

Ferrant, S., Laplanche, C., Durbe, G., Probst, A., Dugast, P., Durand, P., Sanchez-Perez, J.M., Probst, J.L., 2013. Continuous measurement of nitrate concentration in a highly event-responsive agricultural catchment in south-west of France: is the gain of in- formation useful? *Hydrol. Process.* 27 (12), 1751–1763. <https://doi.org/10.1002/hyp.9324>.

Field, J. P., Breshears, D. D., Law, D. J., Villegas, J. C., López-hoffman, L., Brooks, P. D., Chorover, J., Barron-Gafford, G.A., Gallery, R.E., Litvak, M.E., Lyband, R.A., McIntosh, J.C., Meixner, T., Niu, G.Y., Papuga, S.A., Pelletier, J.D., Rasmussen, C.R., Troch, P.A., 2015. Critical Zone Services : Expanding Context , Constraints , and Currency beyond Ecosystem Services. *Vadoze Zone J.* <https://doi.org/10.2136/vzj2014.10.0142>

- Fisher, S.G., Minckley, W.L., 1978. Chemical characteristics of a desert stream in flash flood. *Journal of Arid Environments*, 1, 25-33.
- Floury, P., Gaillardet, J., Gayer, E., Bouchez, J., Tallec, G., 2017. The Potamochemical symphony: new progresses in the high frequency acquisition of stream chemical data. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 21, 6153–6165. <https://doi.org/10.5194/hess-2017-6153-2017>.
- Foster, I.D.L., Walling, D.E., 1978. The effects of the 1976 drought and autumn rainfall on stream solute levels. *Earth Surface Processes* 3, 393–406.
- Fovet, O., Ruiz, L., Faucheux, M., Molénat, J., Sekhar, M., Vertès, F., Aquilina, L., 2015. Using long time series of agricultural-derived nitrates for estimating catchment transit times. *J. Hydrol.* 522, 603–617. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.01.030>.
- Freeman, C., Evans, C.D., Montieth, D.T., Reynolds, B., Fenner, N., 2001. Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412, 785–786.
- Freyberg, J. Von, Studer, B., Kirchner, J.W., 2017. A lab in the field: high-frequency analysis of water quality and stable isotopes in stream water and precipitation. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 21, 1721–1739. <https://doi.org/10.5194/hess-21-1721-2017>.
- Fritz, B., Massabuau, J.C., Ambroise, B., 1984. Physico-chemical characteristics of surface waters and hydrological behaviour of a small granitic basin (Vosges massif, France): annual and daily variations. *Characteristics of surface waters. Ass. Inter. Hydrol. Sc.* 150, 249–261.
- Gac, J. Y., Droubi, A., Fritz, B., Tardy, Y., 1977. Geochemical behaviour of silica and magnesium during the evaporation of waters in chad. *Chemical Geology*, 19, 215–228.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, J.C., 1995. A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers : Erosion rates and continental crust composition. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No. 17, pp. 3469-3485.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* 159 (1–4), 3–30. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00031-5).
- Gaillardet, J., 2006. L'eau, le CO₂ et le climat de la Terre. In *Les climats passés de la Terre*. De Wever Editeur, Vuibert.
- Gaillardet, J., Braud, I., Hankard, F., Anquetin, S., Bour, O., Dorfliger, N., et al., 2018. OZCAR: The French network of critical zone observatories. *Vadose Zone J.* 17, 180067. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0067>.
- Galloway, J.N., Schlesinger, W.H., Levy, H. II, Michaels, A. & Schnoor, J.L., 1995. Nitrogen fixation: anthropogenic enhancement–environmental response. *Global Biogeochemistry Cycles*, 9, 235–252.

Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R., Seitzinger, S., Vorosmarty, C., 2004. Nitrogen cycles: past, present and future. *Biochemistry* 70, 153–226.

Galy, V., France-Lanord, C., Beyssac, O., Faure, P., Kudrass, H., and Palhol, F., 2007. Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. *Nature* 450, 407–410

Gandois, L., Perrin, A., Probst, A., 2011. Impact of nitrogenous fertiliser-induced proton release on cultivated soils with contrasting carbonate contents: a column experiment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (5), 1185–1198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.025>.

Garcia-Ruiz, J. M., Regues, D., Alvera, B., Lana-Renault, N., Serrano-Muela, P., Nadal-Romero, E., Navas, A., Latron, J., Marti-Bono, C., Arnaez, J., 2008. Flood generation and sediment transport in experimental catchments affected by land use changes in the central Pyrenees. *Journal of Hydrology*, 356, 245–260. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.04.013>

García-ruiz, J. M., 2010. Catena The effects of land uses on soil erosion in Spain: A review. *Catena*, 81(1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2010.01.001>

Garrels, R.M., Mackenzie, F.T., 1971. *Evolution of Sedimentary Rocks*. Norton, New York, pp. 38p.

Garrels, R.M., Perry, A.E., 1974. Cycling of Carbon, sulfur and oxygen through geologic time. In: Goldberg ED (ed) *The Sea*, vol V, Wiley, New York, 303–316.

Gat, J. R., & Carmi, I., 1970. Evolution of the Isotopic Composition of Atmospheric Waters in the Mediterranean Sea Area. *Journal of Geophysical Research*, 75(15), 3039–3048.

Gat, J.R., Mook, W.G., Meijer, H.A.J., 2001. *Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications*. Technical Documents in Hydrology, 39, vol II, UNESCO, Paris.

Geldern, R. Van, Schulte, P., Mader, M., Baier, A., & Barth, J. A. C., 2015. Spatial and temporal variations of pCO₂, dissolved inorganic carbon and stable isotopes along a temperate karstic watercourse. *Hydrological Processes*, 3440(March), 3423–3440. <https://doi.org/10.1002/hyp.10457>

Giardino, J.R., and Houser, C., 2015. *Developments in the Earth Surface Processes*, 19, 1–673. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63369-9.00028-8>

Godesy, S.E., Kirchner, J.W., Clow, D.W., 2009. Concentration–discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. *Hydrological Processes*, 23, 13, 1844–1864.

Golfier, F., 2001. *Dissolution des roches carbonatées par injection d'acide*. Energie électrique. Institut National Polytechnique de Toulouse. Thesis.

Golyandina, N., Nekrutin, V., Zhigljavsky, A., 2001. *Analysis of Time Series Structure: SSA and Related Techniques*. Chapman & Hall/CRC, pp. 305p.

Gombert, P., 2002. Role of karstic dissolution in global carbon cycle. *Global and Planetary Change*, 33, 177–184.

Green, P.A., Vorosmarty, C.J., Meybeck, M., Galloway, J.N., Peterson, B.J., Boyer, E.W., 2004. Pre-industrial and contemporary fluxes of nitrogen through rivers: a global assessment based on typology. *Biogeochemistry*, 68, 71-105.

Gregory, P.J., Crawford, D.V., McGowan, M., 1979. Nutrient relations of winter wheat 1. Accumulation and distribution of Na, K, Ca, Mg, P, S and N. *J. agric. Sci. Camb.* 93, 485–494.

Griffiths, G. A., 1981. Some Suspended Sediment Yields from South Island Catchments, New Zealand'. *Water Resources Bulletin*, 17(4).

Gruber, N., & Galloway, J., 2008. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature*, 451, 293–296. <https://doi.org/10.1038/nature06592>

Gupta, V.K., Rodriguez-Iturbe, I., Wood, E.F., 1986. Scale problems in hydrology. Dordrecht: D. Reidel, 159–184. DOI: 10.1007/978-94-009-4678-1.

Halliday, S.J., Skeffington, R.A., Bowes, M.J., Gozzard, E., Newman, J.R., Loewenthal, M., Palmer-Felgate, E.J., Jarvie, H.P., Wade, A.J., 2014. The water quality of the River Enborne, UK: observations from high-frequency monitoring in a rural, lowland river system. *Water* 6 (1), 150–180. <https://doi.org/10.3390/w6010150>.

Hamilton, 2018. ggtern: An Extension to 'ggplot2', for the Creation of Ternary Diagrams. R package version 2.2.2. <https://CRAN.R-project.org/package=ggtern>.

Hangen, E., Lindenlaub, M., Leibundgut, C., von Wilpert, K., 2001. Investigating mechanisms of stormflow generation by natural tracers and hydrometric data: a small catchment study in the Black Forest, Germany. *Hydrol. Process.* 15 (2), 183–199.

Hattori, S., Savarino, J., Kamezaki, K., Ishino, S., Dyckmans, J., Fujinawa, T., Caillon, N., Barbero, A., Mukotaka, A., Toyoda, S., Well, R., Yoshida, N., 2016. Automated system measuring triple oxygen and nitrogen isotope ratio in nitrate using the bacterial method and N₂O decomposition by microwave discharge. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 30, 2635-2644.

Havlin, J.L., Kissel, D.E., Maddux, L.D., Claassen, M.M., Long, J.H., 1990. Crop rotation and tillage effects on soil organic carbon and nitrogen. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54 (2), 448–452.

Hayakawa, A., Nakata, M., Jiang, R., Kuramochi, K., & Hatano, R., 2012. Spatial variation of denitrification potential of grassland, windbreak forest, and riparian forest soils in an agricultural catchment in eastern Hokkaido, Japan. *Ecological Engineering*, 47(3), 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.06.034>

Haygarth, P.M., Ritz, K., 2009. The future of soils land use in the UK: Soil systems for the provision of land-based ecosystem services. *Land Use Policy* 26, S187–S197.

Hewlett, J.D., 1961. Soil moisture as a source of base flow from steep mountain watersheds. US For. Serv. Southeast. For. Exp. Stn. Pap. 132

Hewlett, J.D., Hibbert, A.R., 1967. Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid regions. In: Sopper, W.E., Lull, H.W. (Eds.), *Forest Hydrology*, Pergamon Press, Oxford, pp. 275–290.

Hillis, D.M., Savada, D., Heller, H.C., Price, M.V., 2012. *Principles of Life*. Sinauer Associates. ISBN 978-1-4292-5721-3.

Hinsinger P., Plassard C., Tang C. and Jaillard B. (2003) Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints; a review. *Plant Soil* 248(1), 43–59.

Hoagland, B., T. A. Russo, X. Gu, L. Hill, J. Kaye, B. Forsythe, and S. L. Brantley, 2017. Hyporheic zone influences on concentration-discharge relationships in a headwater sandstone stream, *Water Resour. Res.*, 53, 4643–4667, doi:10.1002/2016WR019717

Hodson, M.E., Langan, S.J., Kennedy, F.M., Bain, D.C., 1998. Variation in soil surface area in a chronosequence of soils from Glen Feshie, Scotland and its implications for mineral weathering rate calculations. *Geoderma* 85, 1–18.

Hoegh-Guldberg, O., R. Cai, E.S. Poloczanska, P.G. Brewer, S. Sundby, K. Hilmi, V.J. Fabry, and S. Jung, 2014: The Ocean. In: *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part B: Regional Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Barros, V.R., C.B. Field, D.J. Dokken, M.D. Mastrandrea, K.J. Mach, T.E. Bilir, M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girma, E.S. Kissel, A.N. Levy, S. MacCracken, P.R. Mastrandrea, and L.L. White (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 1655-1731

Hooper, R. P., & Shoemaker, C. A., 1986. A Comparison of Chemical and Isotopic Hydrograph Separation, *22(10)*, 1444–1454.

Horton R. E., 1933. The role of infiltration in the hydrological cycle. *Trans. Am. Geophys. Un.*, 14, 446-460.

House, W. A., & Warwick, M. S., 1998. Intensive measurements of nutrient dynamics in the river Swale. *The Science of the Total Environment*, 111–137.

Hoyt, W.G., Langbein, W.B., 1939. Some general observations of physiographic and climatic influence of flood. *Transactions, American Geophysical Union. Symposium of flood, Washington Assembly*, 166-174.

Hruska, J., Moldan, F., Krám, P., 2002. Recovery from acidification in central Europe — observed and predicted.

Idir, S., 1998. Etude géochimique des crues du bassin versant du Strengbach (Vosges) : origine des écoulements et contribution aux flux d'éléments majeurs dissous exportés. Université Louis Pasteur (Strasbourg). Thesis.

Idir, S., Probst, A., Viville, D., Probst, J.L., 1999. Contribution des surfaces saturées et des versants aux flux d'eau et d'éléments exportés en période de crue : traçage à l'aide du carbone organique dissous et de la silice. Cas du petit bassin versant du Strengbach (Vosges, France). *Earth Planet. Sci.* 328, 89–96.

Inamdar, S.P., Christopher, S.F., Mitchell, M.J., 2004. Export mechanisms for dissolved organic carbon and nitrate during summer storm events in a glaciated forested catchment in New York, USA. *Hydrol. Process.*;18(14):2651–61.

Ingraham, N.L., Taylor, B.E., 1991. Light stable isotope systematics of large-scale hydrologic regimes in California and Nevada. *Water Resour. Res.* 27, 77–90.

IPCC, 2008. Bates, B.C., Z.W. Kundzewicz, S. Wu and J.P. Palutikof, Eds., 2008. Climate Change and Water. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Secretariat, Geneva, 210 pp.

IPCC, 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [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, 1535 pp, doi:10.1017/CBO9781107415324.

IPCC (2014) based on global emissions from 2010. Details about the sources included in these estimates can be found in the Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.

IPCC, 2018: Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty [V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H. O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J. B. R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, T. Waterfield (eds.)].

IUSS Working Group WRB, 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103, FAO, Rome.

IUSS Working Group WRB, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.

Izquierdo, R., Avila, A., & Alarcón, M., 2012. Trajectory statistical analysis of atmospheric transport patterns and trends in precipitation chemistry of a rural site in NE Spain in 1984 e

2009. *Atmospheric Environment*, 61, 400–408.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.060>

Jacob, H., & Sonntag, C., 1991. An 8-year record of the seasonal variation of 2H and 18O in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany. *Tellus*, 43(B), 291–300.

Jacobson A. D., Blum J. D., Chamberlain C. P., Craw D., and Koons P. O. (2003) Climatic and tectonic controls on chemical weathering in the New Zealand Southern Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 29–46.

Jenkinson, D.S., Fox, R.H., Rayner, J.H., 1985. Interactions between fertilizer nitrogen and soil nitrogen - the so-called “priming” effect. *Eur. J. Soil Sci.* 36 (3), 425–444.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1985.tb00348.x>.

Jiang, Y., Hu, Y., Schirmer, M., 2013. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool. *J. Hydrol.* 478, 157–168. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.12.001>.

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

Johnson, F. A., and J. W. East, 1982. Cyclical relationships between river discharge and chemical concentrations during flood events. *J. Hydrol.*, 57, 93-106.

Jozef, H. M., 1998. Identification of runoff processes in catchments scale topography. Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Thesis.

Keeling CD, 1986 Atmospheric CO₂ concentrations. Mauna Loa Observatory, Hawaii 1958–1986 (NDP-001/R1). Carbon dioxide information analysis center, Oak Ridge TN

Kendall, M.G., 1948. Rank Correlation Methods, First edition. ed. C. Griffin.

Kendall, C., McDonnell, J.J., 1998. Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, pp. 839.
<https://doi.org/10.1016/C2009-0-10239-8>.

Kendall, C., & Coplen, T. B., 2001. Distribution of oxygen-18 and deuterium in river waters across the United States. *Hydrological Processes*, 15, 1363–1393.
<https://doi.org/10.1002/hyp.217>

Kendall, C., Elliott, E.M., and Wankel, S.D., 2008. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, Chapter 12, In: R.H. Michener and K. Lajtha (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2nd edition, Blackwell Publishing, p. 375- 449.

Kirschbaum, M.U.F., 1995. The temperature dependence of soil organic matter decomposition, and the effect of global warming on soil organic C storage. *Soil Biol. Biochem.* 27, 753–760.

Klein, H., 1984. Anti Clockwise hysteresis in suspended sediment concentration during individual storms: *Catena*, 11, 251–257.

Kundzewicz, Z., Pińskwar, I., and Brakenridge, G., 2017. Changes in river flood hazard in Europe. *Hydrology Research* 49 (1), DOI 10.2166/nh.2017.01

Kurz, M.J., de Montety, V., Martin, J.B., Cohen, M.J., Foster, C.R., 2013. Control on diel metal cycles in a biologically productive carbonate-dominated river. *Chem. Geol.* 358, 61–74.

Labat, D., Godd eris, Y., Probst, J-L., Guyot, J-L., 2004. Evidence for global runoff increase related to climate warming. *Advances in water resources* 27 (6), 631-642.

Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baque, D., Loubet, M., Probst, J.L., Bariac, T., 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *J. Hydrol.* 242, 255–274.

Lal, R., 1994. *Soil Erosion Research Methods*. 2nd Edition, 53pp.

Lal, R., 2003. Soil erosion and the global carbon budget. *Environment International*, 29(2003), 437–450. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00192-7](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00192-7)

Lambs, L., Balakrishna, K., Brunet, F., & Probst, J. L., 2005. Oxygen and hydrogen isotopic composition of major Indian rivers: a first global assessment, 3355(April 2004), 3345–3355. <https://doi.org/10.1002/hyp.5974>

Lambs, L., Brunet, F., & Probst, J.-L., 2009. Isotopic characteristics of the Garonne River and its tributaries. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 3, 2543–2550.

Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.

Latour, B. 2018. *Down to Earth: Politics in the new climatic regime*. Polity Press, Cambridge, UK.

Letcher, T.M., 2008. *Climate Change, Observed Impacts on Planet Earth*. 2nd Ed. Likens, G.E., Driscoll, C.T., Buso, D.C., 1996. Long-term effects of acid rain: response and recovery of a forest ecosystem. *Science* 272 (5259), 244–246. <https://doi.org/10.1126/science.272.5259.244>.

Li, C., & Ji, H., 2016. Chemical weathering and the role of sulfuric and nitric acids in carbonate weathering: Isotopes (¹³C, ¹⁵N, ³⁴S, and ¹⁸O) and chemical constraints. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 121, 1288–1305. <https://doi.org/10.1002/2015JG003121>. Received

Eriksson, E., The yearly circulation of chloride and sulfur in nature;

Likens, G. E., F. H. Bormann, R. S. Pierce, J. S. Eaton, and Johnson, N.M., 1977. *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem*, Springer-Verlag, Tellus, 11, 375, 1959. New York, 1977.

Linsley, R.K., Franzini, J.B., 1979. - Water Resources Engineering - Ac Graw Hill, third edition.

Linsley, R. K., 1967. The relation between rainfall and runoff: Review paper. *Journal of Hydrology*, 5, 297–311. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(67\)80128-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(67)80128-8)

Liu Z. et Zhao J., 2000 Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environmental Geology* 39(9), 1053-1058.

Liu, T., Wang, F., Michalski, G., Xia, X., Liu, S., 2013. Using ¹⁵N, ¹⁷O and ¹⁸O to determine nitrate sources in the Yellow river, China. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 23, 13412-13421.

Liu, J., Song, X., Yuan, G., Sun, X., & Yang, L., 2014. Stable isotopic compositions of precipitation in China. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 66(1), 22567. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v66.22567>

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 Syst. Sci. Data*, 9, 181–192.

Lloyd, J., Taylor, J.A., 1994. On the temperature dependence of soil respiration. *Funct. Ecol.* 8, 315–323.

Lloyd, C.E.M., Freer, J.E., Johnes, P.J., Collins, A.L., 2016. Using hysteresis analysis of high-resolution water quality monitoring data, including uncertainty, to infer controls on nutrient and sediment transfer in catchments. *Sci. Total Environ.* 543, 388–404. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.028>.

Loÿe-Pilot, M.D., 1985. Les variations des teneurs en carbone organique (dissous et particulaire) d'un petit torrent méditerranéen montagnard (Corse). *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 22, 2087–2093.

Loÿe-Pilot M.D., Martin J.M., et Morelli J., 1986 Influence of saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature* 321 (6068), 427-428.

Loye-Pilot, M. D., & Jusserand, C., 1990. Revue des sciences de l'eau Décomposition chimique et isotopique d'un hydrogramme de crue d'un torrent méditerranéen - Réflexions méthodologiques. *Revue Des Sciences de l'eau*, 3(2), 211–231. <https://doi.org/doi.org/10.7202/705072ar>

Lucas Y., 2001 The role of plants in controlling rates and products of weathering: Importance of Biological Pumping. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 29, 135-163.

Ludwig W., Probst J.-L., et Kempe S., 1996a Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles* 10(1), 23-41.

Ludwig W. et Probst J.-L., 1998 River sediment discharge to the oceans; present-day controls and global budgets. *Am J Sci* 298(4), 265-295.

Maillet, E., 1905. Essai d'hydraulique souterraine et fluviale, *Librairie Sci.*, A. Herman, Paris.

Mann, H.B., 1945. Nonparametric tests against trend. *Econometrica* 13, 245–259.

Mano, V., Nemery, J., Belleudy, P., & Poirel, A., 2009. Assessment of suspended sediment transport in four alpine watersheds (France): influence of the climatic regime. *Hydrological Processes*, 792, 777–792. <https://doi.org/10.1002/hyp>

Martinez, J. L., Raiber, M., & Cox, M. E., 2015. Assessment of groundwater – surface water interaction using long-term hydrochemical data and isotope hydrology: Headwaters of the Condamine River, Southeast Queensland, Australia. *Science of the Total Environment*, 536, 499–516. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.031>

Maurya, A. S., Shah, M., Deshpande, R. D., Bhardwaj, R. M., Prasad, A., & Gupta, S. K. (2011). Hydrograph separation and precipitation source identification using stable water isotopes and conductivity: River Ganga at Himalayan foothills. *Hydrological Processes*, 25, 1521–1530. <https://doi.org/10.1002/hyp.7912>

Meesenburg, H., Ahrends, B., Fleck, S., Wagner, M., Fortmann, H., Scheler, B., Klinck, U., Dammann, I., Eichhorn, J., Mindrup, M., Meiwes, K.J., 2016. Long-term changes of ecosystem services at solling, Germany: recovery from acidification, but increasing nitrogen saturation? *Ecol. Indicator* 65, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.12.013>. Meteo-France. <https://publitheque.meteo.fr>.

Megnounif, A., Terfous, A., & Ouillon, S., 2013. A graphical method to study suspended sediment dynamics during flood events in the Wadi Sebdoou , NW Algeria (1973 – 2004). *Journal of Hydrology*, 497, 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.05.029>

Mengis, M., Schiff, S. L., Harris, M., English, M. C., Aravena, R., Elgood, R., MacLean, A., 1999. Multiple Geochemical and Isotopic Approaches fo Assessing Groundwater NO₃- Elimination in a Riparian Zone. *Ground Water*, 37(3), 448–457.

Merchan, D., Luquin, E., Hernández-garcía, I., Campo-bescós, M. A., Giménez, R., Casalí, J., ... Lersundi, D. (2019). Catena Dissolved solids and suspended sediment dynamics from fi ve small agricultural watersheds in Navarre, Spain : A 10-year study. *Catena*, 173(May 2018), 114–130. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.10.013>

Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sci. Géol. Bull.* 39 (1), 3–77. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1986.1719>.

Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Am. J. Sci.* 287, 401–428. <https://doi.org/10.2475/ajs.287.5.40>.

Meybeck, M., Laroche, L., Du, H. H., & Syvitski, J. P. M., 2003. Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Global and Planetary Change*, 39, 65–93. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(03\)00018-3](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(03)00018-3)

Meybeck, M., Moatar, F., 2012. Daily variability of river concentrations and fluxes: indicators based on the segmentation of the rating curve. *Hydrological Processes*. <https://doi.org/10.1002/hyp.8211>

Meyboom, P., 1965. Three observations on streamflow depletion by phreatophytes. *J. Hydrol.* 2 (3), 248–261. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(65\)90040-5](https://doi.org/10.1016/0022-1694(65)90040-5).

Meyer, A.M., Klein, C., Fünfroeken, E., Kautenburger, R., Beck, H.P., 2019. Real-time monitoring of water quality to identify pollution pathways in small and middle scale rivers. *Sci. Total Environ.* 651, 2323–2333. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.069>.

Michener, R., & Lajtha, K., 2007. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. 2nd edition.

Michalski, G., Savarino, J., Bohlke, J.K. & Thiemans, M., 2002 Determination of the total oxygen isotopic composition of nitrate and the calibration of a $\Delta^{17}\text{O}$ nitrate reference material. *Analytical Chemistry*, 74, 4989-4993.

Milliman, J. D., & Syvitski, J. P. M., 1992. Geomorphic / Tectonic Control of Sediment Discharge to the Ocean : The Importance of Small Mountainous Rivers. *The Journal of Geology*, 100, 525–544.

Minaudo, C., Dupas, R., Gascuel-odoux, C., Roubéix, V., Danis, P., & Moatar, F., 2019. Seasonal and event-based concentration-discharge relationships to identify catchment controls on nutrient export regimes. *Advances in Water Resources*, 131(July), 103379. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2019.103379>

Mitchell, M. J., Piatek, K. B., Christopher, S., Mayer, B., Kendall, C., McHale., P., 2006. Solute Sources in Stream Water during Consecutive Fall Storms in a Northern Hardwood Forest Watershed: A Combined Hydrological, Chemical and Isotopic Approach. *Biogeochemistry*, Vol. 78, No. 2 (Apr., 2006), pp. 217-246

Moatar, F., Obled, Ch., Poirel, A., 1999. Analyse de séries temporelles de mesures de l'oxygène dissous et du pH sur la Loire au niveau du site nucléaire de Dampierre (Loiret). 1. Compréhension des variations temporelles des teneurs en oxygène dissous et du pH en relation avec des données hydrométéorologiques. *Hydroécol. Appl.* Tome 11 (1/2), 127–151.

Moatar, F., Meybeck, M., Poirel, A., 2009. Daily variability and its implication on long term river water quality surveys: the Middle Loire example. *La Houille Blanche* 4, 91–99.

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

Molenat, J., Gascuel-Odoux, C., Ruiz, L., Gruau, G., 2008. Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration in agricultural headwater catchment (France). *Journal of Hydrology*, 348, 3-4, 363-378.

- Montety, V., De Martin, J.B., Cohen, M.J., Foster, C., Kurz, M.J., 2011. Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river. *Chem. Geol.* 283 (1–2), 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.12.025>
- Mosello, R., M. C. Brizzio, D. Kotzias, A. Marchetto, D. Rembges & G. A. Tartari, 2002a. The chemistry of atmospheric deposition in Italy in the framework of the National Programme for Forest Ecosystem Control. In Mosello, R., B. Petriccione & A. Marchetto (eds), Long-term Ecological Research in Italian Forest Ecosystems. *Journal of Limnology* 61: 77–92
- Musolff, A., Schmidt, C., Selle, B., & Fleckenstein, J. H., 2015. Advances in Water Resources Catchment controls on solute export. *Advances in Water Resources*, 86, 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2015.09.026>
- Musy A., Soutter M., 1991. *Physique du sol*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 348 p
- N'Guessan, Y. M., Probst, J. L., Bur, T., & Probst, A., 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? *Science of the Total Environment*, 407(8), 2939–2952. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.047>
- Nachimuthu, G., & Hulugalle, N., 2016. On-farm gains and losses of soil organic carbon in terrestrial hydrological pathways: A review of empirical research. *International Soil and Water Conservation Research*, 4(4), 245–259. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2016.10.001>
- Nadiri, A.A., Moghaddam, A.A., Tsai, F.T.-C., Fijani, E., 2013. Hydrogeochemical analysis for Tasuj plain aquifer. *Iran. J. Earth. Syst. Sci.* 122 (4), 1091–1105.
- Nadiri, A.A., Sadeghfam, S., Gharekhani, M., Khatibi, R., Akbari, E., 2018. Introducing the risk aggregation problem to aquifers exposed to impacts of anthropogenic and geogenic origins on a modular basis using 'risk cells'. *J. Environ. Manage.* 217, 654–667.
- National Research Council (NRC), 2001. *Basic Research Opportunities in Earth Science*. National Academy Press, Washington DC, USA.
- Nimick, D.A., Gammons, C.H., Parker, S.R., 2011. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: a review. *Chem. Geol.* 283, 3–17.
- Ocampo, C. J., Oldham, C. E., Sivapalan, M., & Turner, J. V., 2006. Hydrological versus biogeochemical controls on catchment nitrate export: a test of the flushing mechanism. *Hydrological Processes*, 4286(3), 4269–4286. <https://doi.org/10.1002/hyp>
- Oeurng, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.S., 2010. Temporal variability of nitrate transport through hydrological response during flood events within a large agricultural catchment in south-west France. *Sci. Total Environ.* 409, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.006>

Oki, T., Kanae, S., 2006. Global Hydrological Cycles and World Water Ressources. *Science*, 313, 5790, 1068-1072. DOI: 10.1126/science.1128845

Paces, T., 1985. Sources of acidification in central Europe estimated from elemental budgets in small basins. *Nature*, 325:31-3.

Paegelow M., 1991 Système d'information géographique et gestion de l'environnement. Thèse de Doctorat, Toulouse Mirail, tome 1 et 2, 156p. et 171p.

Pardé, M., 1943. Cours de potamologie. Grenoble, Ecole des Ingénieurs hydrauliciens, 2 vol., 709pp.

Parker, S. R., Gammons, C. H., Poulson, S. R., DeGrandpre, M. D., Weyer, C. L., Smith, M. G., Babcock, J.N., Oba, Y., 2010. Diel behavior of stable isotopes of dissolved oxygen and dissolved inorganic carbon in rivers over a range of trophic conditions, and in a mesocosm experiment. *Chemical Geology*, 269(1–2), 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.06.016>

Pascaud, A., 2013. Déterminants des évolutions spatio-temporelles des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et élaboration d'un modèle de projection. Mines Douai et Université de Lille 1. Thèse de doctorat.

Pascaud, A., Sauvage, S., Coddeville, P., Nicolas, M., Croisé, L., Mezdoor, A., Probst, A., 2016. Contrasted spatial and long term trends in precipitation chemistry and deposition fluxes in rural stations in France. *Atmos. Environ.* 146, 28–43.

Paul, A., Moussa, I., Payre, V., Probst, A., Probst, J.L., 2015. Flood survey of nitrate behaviour using nitrogen isotope tracing in the critical zone of a French agricultural catchment. *Comptes Rendus - Geoscience* 347 (7–8), 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.06.002>.

Pellerin, B.A., Downing, B.D., Kendall, C., Dahlgren, R.A., Kraus, T.E.C., Saraceno, J., Spencer, R.G.M., Bergamaschi, B.A., 2009. Assessing the sources and magnitude of diurnal nitrate variability in the San Joaquin River (California) with an in situ optical nitrate sensor and diurnal nitrate isotopes. *Freshw. Biol.* 54, 376–387.

Perrin A.S., Probst A. et Probst J.L.-2006. Impact of nitrogen fertilizers on natural weathering processes: evident role on CO₂ consumption. *Proceedings 16th Annual Goldschmidt Conference, 27th August -1st September 2006, Melbourne*

Perrin, A., Probst, A., Probst, J.L., 2008. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3105–3123. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.011>.

Pettitt, A.N., 1979. A non-parametric approach to the change-point problem. *Appl. Stat.* 28, 126–135.

Phillips, R.E., Thomas, G.W., Blevins, R.L., Frye, W.W., Phillips, S.H., 1980. No-tillage agriculture. *Science* 208 (4448), 1108–1113.

Pierret M.C., Cotel S., Ackerer P., Beaulieu E., Benarioumlil S., Boucher M., Boutin R., Chabaux F., Delay F., Fournier C., Friedmann P., Fritz B., Gangloff S., Girard J.J., Legtchenko A., Viville D., Weill S. and Probst A., 2018. The Strengbach Catchment: A multidisciplinary environmental sentry for 30 years. *Vadose Zone Journal*, special issue on 'Hydrological Observatories', Soil science society of America - Geological society of America, 17, (1), 1–17. doi: 10.2136/vzj2018.04.0090.

Pierret, M.C., Viville, D., Dambrine, E., Cotel, S., Probst, A., 2019. Twenty-five years record of chemicals in open field precipitation and throughfalls from a medium altitude forest catchment (Strengbach– NE France): an obvious response to atmospheric pollution trend. *Atmos. Environ.* 202, 296–314.

Piñol, J., Avila, A., Roda, F., 1992. The seasonal variation of streamwater chemistry in three forested Mediterranean catchments. *J. Hydrol.* 140, 119–141.

Piper, A., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Hydrology* 914–928.

Ponnou-Delaffon, V., Probst, A., Payre-suc, V., Granouillac, F., Ferrant, S., Perrin, A., Probst, J., 2020. Long and short-term trends of stream hydrochemistry and high frequency surveys as indicators of the influence of climate change, agricultural practices and internal processes (Aurade agricultural catchment, SW France). *Ecological Indicators*, 110, 105894. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105894>

Powlson, D.S., Stirling, C.M., Jat, M.L., Gerard, B.G., Palm, C.A., Sanchez, P.A., Cassman, K.G., 2014. Limited potential of no till agriculture for climate change mitigation. *Nat. Clim. Change* 4, 678–683. <https://doi.org/10.1038/nclimate2292>.

Probst J.-L., 1983. Hydrologie du bassin de la Garonne. Modèle de mélanges. Bilan de l'érosion. Exportation des phosphates et des nitrates. Thèse de Doctorat, Toulouse III.

Probst, J.-L., 1985. Nitrogen and phosphorous exportation in the Garonne basin (France). *Hydrology* 76, 281–305.

Probst J.-L., 1986. Dissolved and suspended matter transported by the Girou River (France): mechanical and chemical erosion rates in a calcareous molasse basin. *Hydrol. Sci. J.* 31, 1, 61-79.

Probst, J.-L., Bazerbachi, C., 1986. Solute and particulate transports by the upstream part of the Garonne river. *Sci. Geol. Bull.* 39 (1), 79–98.

Probst J.-L. et Tardy Y., 1985 Fluctuations hydroclimatiques du Bassin d'Aquitaine au cours des 70 dernières années. *Rev. Géol. Dynamique et de Géographie Phys.* 26, 1, 59-76.

Probst, J.-L., Tardy, Y., 1987. Long range streamflow and world continental runoff fluctuations since the beginning of this century. *Journal of Hydrology* 94 (3-4), 289-311.

Probst, J.-L., Tardy, Y., 1989. Global runoff fluctuations during the last 80 years in relation to world temperature change. *American Journal of Science* 289 (3), 267.

Probst, A., Dambrine, E., Viville, D., Fritz, B., 1990. Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges Massif, France). *J. Hydrol.* 116, 101–124.

Probst, J.-L., 1992. Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale, Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années. *Sci. Géol. Bull. Strasbourg* 94.

Probst, J.L., Amiotte-Suchet, P., 1992. Fluvial suspended sediment transport and mechanical erosion in the Maghreb (North Africa). *Hydrological Sciences Journal*, 37:6, 621-637, DOI: 10.1080/02626669209492628.

Probst J. L., Mortatti J., et Tardy Y., 1994 Carbon river fluxes and weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basins. *Applied Geochemistry* 9(1), 1-13.

Probst, A., Fritz, B., Viville, D., 1995a. Mid-term trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the Strengbach catchment (Vosges mountains, France). *Water Air Soil Pollut.* 79, 39–59.

Probst, A., Lelong, F., Viville, D., Durand, P., Ambroise, B., Fritz, B., 1995b. Comparative hydrochemical behavior and element budgets of the Aubure (Vosges Massif) and Mont-Lozère (Massif Central) spruce forested catchments. In: Landmann, G., Bonneau, M., Eds., *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*. Springer, Berlin, pp. 203–225, Part. 3.

Probst A., Party J. P., Fevrier C., Dambrine E., Thomas A. L., et Stussi J. M., 1999 Evidence of Springwater Acidification in the Vosges Mountains (North-East of France): Influence of Bedrock Buffering Capacity. *Water, Air, & Soil Pollution* 114(3), 395-411 .

Probst J.L. and Brunet F., 2005. $\delta^{13}\text{C}$ tracing of dissolved inorganic carbon sources in major world rivers. *The 15th Annual Goldschmidt Conference: A voyage of discovery*, Moscow, Idaho, USA, 20 - 25 May 2005

Probst, A., Party, J.P., 2005. Description de profils de sol. *Sol-Conseil*.

Probst, A., Ambroise, B., 2019. Disturbance and resilience of a granitic critical zone submitted to acid atmospheric influence (the Ringelbach catchment, Vosges Mountains, France): lessons from a hydrogeochemical survey in the nineties. *J. Hydrol.* 569, 77–92. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.11.018>.

Qiu, Y., Fu, B., A, J. W., & Chen, L., 2001. Spatial variability of soil moisture content and its relation to environmental indices in a semi-arid gully catchment of the Loess Plateau, China. *Journal of Arid Environments*, 49, 723–750. <https://doi.org/10.1006/jare.2001.0828>

Quinton, J., & Van, K., 2010. The impact of agricultural soil erosion on biogeochemical cycling. *Nature Publishing Group*, 3(5), 311–314. <https://doi.org/10.1038/ngeo838>

Rau, G., 1979. Carbon-13 depletion in a subalpine lake: Carbon flow implications, *Science*, 201: 901-902.

Raymond, P.A., Cole, J.J., 2003. Increase in the export of alkalinity from North America's largest river. *Science* 301, 88–91.

Raymond, F., Drobinski, P., Ullmann, A., & Camberlin, P., 2018. Extreme dry spells over the Mediterranean Basin during the wet season: Assessment of HyMeX / Med-CORDEX regional climate simulations (1979 – 2009). *International Journal of Climatology*, 3090–3105. <https://doi.org/10.1002/joc.5487>

Recous, S., Lashermes, G., Bertrand, I., 2017. Couplages et contrôles des cycles du carbone et de l'azote par les communautés microbiennes dans les sols cultivés. *Les sols et la vie souterraine : Desenjeux majeurs en agroécologie*, Editions Quae, 328 p., 2017, Synthèses (Quae), 978-2-7592-2651-1.hal-01543489

Reynolds, B., Emmett, B.A., Woods, C., 1992. Variations in streamwater nitrate concentrations and nitrogen budgets over 10 years in a headwater catchment in mid- Wales. *J. Hydrol.* 136, 155–175.

Reynolds, B., Edwards, A., 1995. Factors influencing dissolved nitrogen concentrations and loadings in upland streams of the UK. *Agric. Water Manag.* 27 (3–4), 181–202. [https://doi.org/10.1016/0378-3774\(95\)01146-A](https://doi.org/10.1016/0378-3774(95)01146-A).

Regina, K., Alakukku, L., 2010. Greenhouse gas fluxes in varying soils types under conventional and no-tillage practices. *Soil Tillage Res.* 109, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.still.2010.05.009>.

Revel J.C., 1982. Formation des sols sur marnes Etude d'une chronoséquence et d'une toposéquence complexe dans le Terrefort Toulousain. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse.

Ribes, A., Thao, S., Vautard, R., Dubuisson, B., Somot, S., Colin, J., Planton, S., Soubeyroux, J.M., 2019. Observed increase in extreme daily rainfall in the French Mediterranean. *Clim. Dyn.* 52, 1095–1114. <https://doi.org/10.1007/s00382-018-4179-2>.

Roche M., 1963 — Hydrologie de surface. Ed. Gauthier-Villars, Paris (ORSTOM), 430 p

Rock, L., Mayer, B., 2002. Isotopic Assessment of Sources and Processes Affecting Sulfate and Nitrate in Surface Water and Groundwater of Luxembourg, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 38:4, 191-206, DOI: [10.1080/10256010208033265](https://doi.org/10.1080/10256010208033265)

Rogger, M., Agnoletti, M., Alaoui, A., Bathurst, J.C., Bodner, G., Borga, M., Chaplot, V., Gallart, F., Glatzel, G., Hall, J., Holden, J., Holko, L., Horn, R., Kiss, A., Kohnova, S., Leitinger, G., Lennartz, B., Parajka, J., Perdigaio, R., Peth, S., Plavcova, L., Quinton, J.N., Robinson, M., Salinas,

J.L., Santoro, A., Szolgay, J., Tron, S., Van der Akker, J.J.H., Viglione, A., Blöschl, G., 2017. Land use change impacts on floods at the catchment scale: Challenges and opportunities for future research. *Water Resour. Res.* 53, 5209–5219. <https://doi.org/10.1002/2017WR020723>.

Römken, M.J.M., Helming, K., Prasad, S.N., 2001. Soil erosion under different rainfall intensities, surface roughness, and soil water regimes. *Catena* 46, 103–123.

Roussiez, V., Probst, A., Probst, J.L., 2013. Significance of floods in metal dynamics and export in a small agricultural catchment. *J. Hydrol.* 499, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.013>.

Roy, J., Saugier, B., and Mooney, H., 2001. *Terrestrial Global Productivity : Past, Present and Future*. Academic Press, San Diego, 572 pp.

Royer, T.V., David, M.B., 2005. Export of dissolved organic carbon from agricultural streams in Illinois, USA. *Aquatic Sci.* 67, 465–471. <https://doi.org/10.1007/s00027-005-0781-6>.

Ruddiman, W.F., 1997. *Tectonic Uplift and Climate Change*. XXI, 535pp. ISBN 978-1-4615-5935-1.

Ruiz L., Abiven S., Durand P., Martin C., Vertè` F. and Beaujouan V., 2002. Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in six small catchments in Brittany: I. Annual nitrogen budgets. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 6(3), 497–505

Rusjan, S., Brilly, M., & Mikos, M., 2008. Flushing of nitrate from a forested watershed: An insight into hydrological nitrate mobilization mechanisms through seasonal high-frequency stream nitrate dynamics. *Journal of Hydrology*, 354, 187–202. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.03.009>

Sharma, P., & Rai, S. C., 2004. Streamflow, sediment and carbon transport from a Himalayan watershed. *Journal of Hydrology*, 289, 190–203. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2003.11.023>

Sanchez-Perez, J.M., Vervier, P., Garabétian, F., Sauvage, S., Loubet, J., 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 Science*, 7(1), 97–107.

Sarmiento, J.L., Gruber, N., 2002 Sinks for anthropogenic carbon. *Phys.Today* 55, 30–36.

Schindler, D. W., Hecky, R. E., Findlay, D. L., Stainton, M. P., Parker, B. R., Paterson, M. J., et al. 2008. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105, 11254–11258. doi: 10.1073/pnas.0805108105

Schlesinger, W. H., 1997. *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*, 2nd ed., Academic, San Diego, Calif.

- Scholefield, D., Tyson, K.C., Garwood, E.A., Armstrong, A.C., Hawkins, J., Stone, A.C., 1993. Nitrate leaching from grazed grassland lysimeters: effects of fertilizer input, field drainage, age of sward and patterns of weather. *J. Soil Sci.* 44 (4), 601–613. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1993.tb02325>.
- Scholefield, D., Le Goff, T., Braven, J., Ebdon, L., Long, T., Butler, M., 2005. Concerted diurnal patterns in riverine nutrient concentrations and physical conditions. *Sci. Total Environ.* 344, 201–210.
- Schotterer, U., Fröhlich, K., Stichler, W. and Trimborn, P., 1993. Temporal variation of ^{18}O and deuterium excess in precipitation, river and spring waters in Alpine regions of Switzerland. In: *Isotope Techniques in the study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*. IAEA, Vienna, pp. 53-64.
- Schulte, P., Geldern, R. Van, Freitag, H., Karim, A., Négrel, P., Petelet-giraud, E., Probst, A., Probst, J.-L., Telmer, K., Veizer, J., Johannes, A. C., 2013. Applications of stable water and carbon isotopes in watershed research: Weathering, carbon cycling, and water balances. *Earth-Science Reviews*, 109, 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.07.003>
- Schurr, J.M., Ruchti, J., 1977. Delayed Correlations with Ideal Sunlight Dynamics of O_2 and CO_2 exchange, photosynthesis, and respiration in rivers from time-delayed correlations with ideal sunlight. *Limnol. Oceanogr.* 22 (2), 208–225. <https://doi.org/10.4319/lo.1977.22.2.0208>.
- Schwab, M., Klaus, J., Pfister, L., Weiler, M., 2016. Diel discharge cycles explained through viscosity fluctuations in riparian inflow. *Water Resour. Res.* 52, 8744–8755. <https://doi.org/10.1002/2016WR018626>.
- Sebilo, M., Billen, G., Grably, M., Mariotti, A., 2003. Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine River system. *Biogeochemistry* 63, 35–51.
- Sebilo, M., Billen, G., Grably, M., Mariotti, A., 2013. Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole seine river system. *Biogeochemistry* 63 (1), 35–51.
- Sebilo, M., Billen, G., Grably, M., & Mariotti, A., 2017. Isotopic Composition of Nitrate-Nitrogen as a Marker of Riparian and Benthic Denitrification at the Scale of the Whole Seine River. *Biogeochemistry*, 63(1), 35–51.
- Semhi, K., 1996. Erosion et transferts de matières sur le bassin versant de la Garonne : influence de la sécheresse. Ph.D. thesis, Univ. Strasbourg (202 pp.)
- Semhi, K., Amiotte Suchet, P., Clauer, N., Probst, J.L., 2000. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne Basin. *Appl. Geochem.*, 15, 865
- Seta, A.K., Blevins, R.L., Frye, W.W., Barfield, B.J., 1992. Reducing soil erosion and agricultural chemical losses with conservation tillage. *J. Environ. Qual.* 22 (4), 661–665.

Shapiro, S., & Wilk, M., 1965. An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). *Biometrika*, 52(3/4), 591-611. doi:10.2307/2333709

Sharma, A., Tiwari, K. N., Bhadoria, P. B. S., 2011. Effect of land use land cover change on soil erosion potential in an agricultural watershed, 789–801. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1423-6>

Shroder, J.F., Papale, P., 2015. Volcanic Hazards, Risks and Disasters. 532pp. ISBN 978-0-12-396453-3.

Sicard, P., 2006 Caractérisation des retombées atmosphériques en France en zone rurale sous forme de précipitations, gaz et aérosols. Analyse des tendances spatio-temporelles et des séries chronologiques. Université des Sciences et Technologies de Lille. Thèse de Doctorat.

Sidgwick J., 2001 Élaboration d'une base de données géographiques dans le but d'établir un plan d'échantillonnage pédologique, cas du bassin versant d'Auradé. Mémoire de DESU, CESBIO Toulouse.

Sigman, D.M., Casciotti, K.L., Andreani, M., et al. 2001. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry*, 73, 4145–4153.

Song, C., Liu, C., Han, G., & Liu, C., 2017. Impact of different fertilizers on carbonate weathering in a typical karst area, Southwest China: a field column experiment. *Earth Surface Dynamics*, 5, 605–616.

Soulsby, C., 1992. Hydrological controls on acid runoff generation in an afforested headwater catchment at Llyn Brianne, Mid-Wales. *J. Hydrol.* 138 (3–4), 431–448. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(92\)90129-J](https://doi.org/10.1016/0022-1694(92)90129-J).

Sow, M. A., Payre-suc, V., Julien, F., Camara, M., Baque, D., Probst, A., Sidibe, K., Probst, J. L., 2018. Journal of African Earth Sciences Geochemical composition of fluvial sediments in the Milo River basin (Guinea): is there any impact of artisanal mining and of a big African city, Kankan? *Journal of African Earth Sciences*, 145(May), 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.05.009>

Sterner, R. W. & Elser, J. J. *Ecological Stoichiometry: the Biology of Elements from Molecules to the Biosphere* (Princeton Univ. Press, Princeton, 2002

Stoddard J.L., Jeffries D.S., Lukewille A., et al. (1999) Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe. *Nature* 401(6753), 575-578.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1980. *Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, NY., 780 p.

Stumm W. et Morgan J.J., 1996. *Aquatic chemistry*. Third Edition. Wiley.

Sutton M.A., Milford C., Dragosits U., Place C.J. et al. 1998. Dispersion, deposition and impacts of atmospheric ammonia: quantifying local budgets and spatial variability. *Environmental Pollution* 102, 349-361.

- Syvitski, J.P.M., 2003. Predicting the terrestrial flux of sediment to the global ocean: a planetary perspective. *Sediment. Geol.*, 162, 5–24.
- Taghavi, L., Probst, J.L., Merlina, G., Marchand, A.L., Durbe, G., Probst, A., 2010. Flood event impact on pesticide transfer in a small agricultural catchment (Montoussé at Aurade, south west France). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90 (3–6), 390–405.
- Taghavi, L., Merlina, G., Probst, J.L., 2011. The role of storm flows in concentration of pesticides associated with particulate and dissolved fractions as a threat to aquatic ecosystems. *Knowledge Manage. Aquatic Ecosyst.* 400, 06. <https://doi.org/10.1051/kmae/2011002>.
- Tang, J.-L., Zhang, B., Gao, C., Zepp, H., 2008. Hydrological pathway and source area of nutrient losses identified by a multi-scale monitoring in an agricultural catchment. *Catena* 72 (3), 374–385. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2007.07.004>.
- Tao, S. (1998). Research note spatial and temporal variation in DOC in the Yichun river, China. *Water Research*, 32(7), 2205–2210.
- Tardy, Y., 1971. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. *Chem. Geol.* 7 (4), 253–271. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(71\)90011-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(71)90011-8).
- Telmer, K., & Veizer, J., 2000. Isotopic constraints on the transpiration, evaporation, energy, and gross primary production budgets of a large boreal watershed: The Ottawa River Basin, Canada. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(1), 149–165.
- Toler, L. G., 1965. Relation between chemical quality and water discharge in spring Creek, Southeastern Georgia. *Geological Survey Research*, 525-C, 209-213.
- Triplet, J. P. and Roche, G., 1986. *Météorologie générale*, 3ème édition. Trappes (France), Météo- France.
- Van Loon, A.F., Laaha, G., 2015. Hydrological drought severity explained by climate and catchment characteristics. *J. Hydrol.* 526, 3–14.
- Wagner, G. H. and Steele, K. F., 1988. "Stoichiometry of rain across the U.S.A.: Evidence of independent neutralization of sulfate and nitrate acidities." *Water, Air, and Soil Pollution* 39(1-2): 179-186
- Walling, D. E., & Webb, B. W., 1996. Erosion and sediment yield : a global overview. *Erosion and Sediment Yield: Global and Regional Perspectives*, (236).
- Wang, X., Zhao, X., Zhang, Z., Yi, L., Zuo, L., Wen, Q., Liu, F., Xu, J., Hu, S., Liu, B., 2016. Catena Assessment of soil erosion change and its relationships with land use/cover change in China from the end of the 1980s to 2010. *Catena* 137, 256–268. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.10.004>.

Webb, B. W. U., Phillips, J. M., & Walling, D. E., 2000. A new approach to deriving ' best-estimate ' chemical fluxes for rivers draining the LOIS study area. *The Science of the Total Environment*, (251/252), 45–54.

Weier, K.L., Doran, J.W., Power, J.F., Walters, D.T., 1993. Denitrification and the dinitrogen/nitrous oxide ratio as affected by soil water, available carbon, and nitrate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 66–72. <https://doi.org/10.2136/sssaj1993.03615995005700010013x>.

Wels, C., Cornett, R.J., Lazerte, B.D., 1991. Hydrograph separation: a comparison of geochemical and isotopic tracers. *J. Hydro.* 122 (1–4), 253–274.

Wilkinson, B. H., & Mcelroy, B. J., 2007. The impact of humans on continental erosion and sedimentation. *GSA Bulletin*, 119(1), 140–156. <https://doi.org/10.1130/B25899.1>

White, W.N., 1932. A method of estimating ground-water supplies based on discharge by plants and evaporation from soil. Results of investigating in Escalante Valley, Utah. *Water Supply Paper 659 - A*, 133. <https://doi.org/10.2307/302397>.

Whitehead, P.G., Wilby, R.L., Battarbee, R.W., Kernan, M., Wade, A.J., 2009. A review of the potential impacts of climate change on surface water quality. *Hydrol. Sci. J.* 54, 101–123. <https://doi.org/10.1623/hysj.54.1.101>.

Willems, H.P.L., Rotelli, M.D., Berry, D.F., Smith, E.P., Reneau Jr, R.B., Mostaghimi, S., 1997. Nitrate removal in riparian wetland soils effects of flow rate, temperature, nitrate concentration and soil depth. *Wat. Res.* 31 (4), 841–849.

Worrall, F., Burt, T., 2004. Time series analysis of long-term river dissolved organic carbon records. *Hydrol. Proc.* 18 (5), 893–911.

Worrall, F., Davies, H., Bhogal, A., Lilly, A., Evans, M., Turner, K., Burt, T., Barraclough, D., Smith, P., Merrington, G., 2012. The flux of DOC from the UK – Predicting the role of soils, land use and net watershed losses. *Journal of Hydrology*, 448–449, 149–160. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.04.053>

www.czen.org

Xiubin, He, Juren, J., 2000. The 1998 flood and soil erosion in Yangtze river. *Water Policy* 1, 653–658.

Xue, D., Botte, J., Baets, B. De, Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Cleemput, O. Van, Berglund, M., Boeckx, P., 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Research*, 43(5), 1159–1170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.048>

Yoon, S. W., Chung, S. W., Oh, D. G., & Lee, J. W., 2010. Monitoring of non-point source pollutants load from a mixed forest land use. *Journal of Environmental Sciences*, 22(6), 801–805. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60180-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60180-7)

Yuan, F., & Miyamoto, S., 2008. Characteristics of oxygen-18 and deuterium composition in waters from the Pecos River in American Southwest. *Chemical Geology*, 255, 220–230. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.045>

Zhao, L., Yin, L., Xiao, H., Cheng, G., Zhou, M., Yang, Y., Li, C., Zhou, J., 2011. Isotopic evidence for the moisture origin and composition of surface runoff in the headwaters of the Heihe River basin. *Chinese Science Bulletin*, 56(4), 406–415. <https://doi.org/10.1007/s11434-010-4278-x>

Zhang, B., Tang, J. L., Gao, C., & Zepp, H., 2011. Subsurface lateral flow from hillslope and its contribution to nitrate loading in streams through an agricultural catchment during subtropical rainstorm events. *Hydrol. Earth. Syst. Sci.*, 15, 3153–3170. <https://doi.org/10.5194/hess-15-3153-2011>

Liste des Figures

<i>Figure 1 : Carte Mondiale représentant les différents sites de la « Critical Zone Observatories » sur fond de GoogleMap et d'après les données de CZEN Site Seeker (www.czen.org) (A). Carte Mondiale et zoom sur la France des sites des observatoires du réseau OZCAR (B), d'après Gaillardet et al. (2018).....</i>	<i>22</i>
<i>Figure 2 : Représentation de la Zone Critique. D'après Chorover et al., 2007 (Dessin de R. Indlimann)..</i>	<i>23</i>
<i>Figure 3 : Le cycle global du carbone. Les chiffres en noir représentent les valeurs en carbone des différents réservoirs avant la révolution industrielle. Les chiffres en rouge correspondent aux évolutions des réservoirs de carbone depuis cette période. Les flèches noires représentent les flux de carbonnes naturels et les flèches rouges les flux de carbone anthropique. Les réservoirs sont exprimés en PgC (= GtC) tandis que les flux sont exprimés en PgC.a-1. D'après Sarmiento and Gruber (2002).....</i>	<i>26</i>
<i>Figure 4 : Le cycle long du carbone et les processus de ce cycle. D'après Gaillardet (2006).....</i>	<i>27</i>
<i>Figure 5 : Concentrations atmosphériques des gaz à effet de serre : CO₂ (en vert), CH₄ (en orange) et N₂O (en rouge) déterminées par des carottes de glaces (points) et par des relevés (lignes). D'après IPCC (2014).....</i>	<i>30</i>
<i>Figure 6 : Le Cycle global de l'azote. Les flèches bleues représentent les flux de carbone des océans et les marrons les flux des continents. La taille des réservoirs est exprimée en TgN (=10¹²g =MtC) tandis que les flux sont exprimés en PgC.a-1. D'après Hillis et al (2012).....</i>	<i>31</i>
<i>Figure 7 : Processus de transformation de l'azote et ses différentes déclinaisons. N org correspond à l'azote organique.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure 8 : Evolution temporelle des flux d'azote (N) utilisés par an en TgN (=10¹²g =MtC). Nfer tot correspond au flux total. Nfer avg correspond au flux par unité de surface cultivée. Le diagramme circulaire montre les proportions de fertilisant azotés utilisés dans les 5 plus grands pays consommateurs en 2013. D'après Lu et Tian, 2017.....</i>	<i>33</i>
<i>Figure 9 : Schéma de la dissolution naturelle des carbonates dans le cycle du carbone (A) vs. la dissolution anthropique due aux fertilisants azotés (B). D'après Probst et Brunet (2005), Perrin et al. (2006) et repris par Perrin (2008).....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 10 : Cycle global de l'eau. Les rectangles représentent les réservoirs (10³ km³), les flèches représentent les flux (10³ km³.a⁻¹), les parenthèses représentent des surfaces (10⁶ km²). Le flux des nappes est inclus dans celui des rivières. D'après Oki et Kanae, (2006).....</i>	<i>38</i>
<i>Figure 11 : Les écoulements d'un bassin versant. D'après Musy et Soutter, 1991.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure 12 : Hydrogramme de crue et hyétogramme de précipitations.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 13 : Carte de localisation du Bassin Versant d'Auradé dans le Gers, France. Cette carte représente l'utilisation des terres agricoles de l'année 2008-2009.....</i>	<i>45</i>

Figure 14 : Rose des vents de la station météorologique du CESBIO à Auradé pour les années 2016-2018.....	47
Figure 15 : Carte pédologique des sols du bassin versant du Montoussé (Party et Probst, 2005 ; Sol-Conseil/EcoLab).....	49
Figure 16 : Assolement moyen des sols du bassin du Montoussé sur la période 2002-2014.....	50
Figure 17 : Divers équipements du bassin versant d'Auradé : (A) Station météorologique ; (B) Schéma des plaques lysimétriques et des bidons de collecte ; (C) Bidons de collecte des solutions de sols drainant les plaques lysimétriques ; (D) Collecteur de précipitations pour analyses isotopiques (Palmex) ; (E) Collecteur de précipitations pour analyses chimiques ; (F) Limnigraphe mécanique ; (G) exutoire du bassin versant du Montoussé équipé d'un seuil limnimétrique en V, la sonde multi-paramètres YSI 6920, l'emplacement des tubes de la sonde multi-paramètres et du limnigraphe ; (H) préleveurs ISCO (déclenchement asservi au temps) et Ecotech (déclenchement asservi aux hauteurs d'eau).....	53
Figure 18 : Relation entre les volumes cumulés des précipitations (L) mesurés par la station météorologique du bassin versant du Montoussé vs. les volumes cumulés de précipitations (L) récoltés par le collecteur de précipitations de la jachère.....	61
Figure 19 : Chronique de conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), de pH, de N-NO_3 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et de hauteur d'eau (m) mesurés par la sonde dans l'eau de ruisseau du Montoussé à l'exutoire du bassin versant d'Auradé. Les données brutes de la sonde non corrigées (lignes continues bleues), les données corrigées de la sonde (lignes rouges continues) et les mesures hebdomadaires (triangle blanc cerclé de noir) sont représentées. Les périodes sans données de la sonde sont représentées en lignes discontinues.....	63
Figure 20 : Relation entre les teneurs en Ca+Mg mesurées en laboratoire et la conductivité électrique mesurée de manière hebdomadaire sur la période 2004-2018 (n=643).....	64
Figure 21 : Série temporelle théorique (ligne continue bleue) avec une rupture (ligne verticale discontinue) qui divise la série en deux groupes de moyennes différentes (lignes continues rouges) et qui induit une tendance linéaire (ligne continue noire).....	68
Figure 22 : Chronique des précipitations quotidiennes enregistrées par la station météorologique du bassin versant du Montoussé sur la période 2006-2018.....	73
Figure 23 : Relation entre précipitations à Auradé et à Blagnac (mm) sur la période de 2006-2018 : (A) annuelles (mm) et (B) mensuelles	76
Figure 24 : Relation entre précipitations à Auradé et à Auch (mm) sur la période de 2006-2018 : (A) annuelles (mm) et (B) mensuelles	77
Figure 25 : Histogramme des débits classés pour le bassin versant du Montoussé.....	78
Figure 26 : Relation entre le coefficient d'aplatissement (AG) et le coefficient de variation (CV) (A) ; (B) le coefficient de variation (CV) et le rapport des modules extrêmes ($Q_{\text{max}}/Q_{\text{min}}$ de Pardé, 1943 ; $y = 0,184\text{Ln}x - 0,018$ $R^2=0,916$; $p<0,01$; $n=33$) pour l'ensemble des 33 stations du Sud-Ouest de la France ($y = 1,639x - 0,210$; $R^2=0,984$; $p<0,01$; $n=33$), d'après Probst et Tardy (1985) modifié. Le Montoussé (cette étude) est positionné sur les graphes.....	79

Figure 27 : Débits spécifiques moyens mensuels ($L.s^{-1}.km^{-2}$) du bassin versant du Montoussé à Auradé (1985-2018) en bleu, du bassin versant de La Save à Larra (1985-2018) en orange, du bassin versant de La Gélise à Mézin (1985-2006) en gris clair, du bassin versant du Touch à Bérat (1985-2018) en jaune et la Garonne à Verdun sur Garonne (1985-2018) en gris foncé.....80

Figure 28 : Evolution de la lame d'eau moyenne annuelle écoulee à l'exutoire du Montoussé (histogramme noir), de la température moyenne annuelle de l'air (ligne rouge) et des précipitations moyennes annuelles (histogramme gris) à la station météorologique Météo-France de Blagnac, sur la période 1985-2018.....81

Figure 29 : Lame d'eau annuelle écoulee du Montoussé (mm) vs. Précipitations annuelles (mm) à Auradé (A) et à Blagnac (B) sur la période de 2006-2018 et (C) 1985-2018, respectivement. Précipitations annuelles (mm) à Auradé (points oranges, ligne continue noire ; $y=122x - 1299$; $R^2=0,32$; $p<0,05$; $n=13$) et à Blagnac (points bleus) moins la lame d'eau annuelle écoulee du Montoussé (mm) vs. température moyenne annuelle de l'air à Blagnac ($^{\circ}C$) (D).....82

Figure 30 : Variations des moyennes mensuelles de la lame d'eau écoulee à l'exutoire du Montoussé (ligne noire), des précipitations moyennes mensuelles à la station météorologique d'Auradé (en bleu) et des précipitations moyennes mensuelles à la station météorologique de Blagnac (en orange) sur la période de 2006-2018 (A). Relation entre les précipitations moyennes mensuelles à la station météorologique de Blagnac (mm) et les précipitations moyennes mensuelles à la station météorologique d'Auradé sur la période de 2006-2018 (B). Relation entre la lame d'eau moyenne mensuelle écoulee du Montoussé (mm) et les précipitations moyennes mensuelles (mm) à la station météorologique d'Auradé (C) et les précipitations annuelles (mm) à la station météorologique de Blagnac (D) sur la période de 2006-2018.....84

Figure 31 : Hyétogramme mensuel des précipitations mesurées à la station météorologique d'Auradé et hydrogramme mensuel de la lame d'eau écoulee (données continues du limnigraphe) sur la période 2006-2018.....86

Figure 32 : Relation entre δ^2H et $\delta^{18}O$ des précipitations ($n=49$) du bassin versant du Montoussé à Auradé. Les petits points bleus représentent les relevés effectués au cours de la période 2016-2018. Les valeurs moyennes saisonnières sont représentées (gros ronds en couleur) avec leurs écart-types. La droite locale LMWL obtenue pour ces précipitations est représentée par la ligne bleue ($y= 7,2x + 8,2$; $R^2= 0,96$; $n=50$; $p<0,05$). La droite globale GMWL ($y= 8x + 10$, Craig, 1961) est également représentée par la ligne rouge.....110

Figure 33 : Rose des vents du D-excess des isotopes stables de l'eau des précipitations du bassin versant du Montoussé. La couleur représente la valeur de D-excess en ‰ et la taille des « chaussettes » le pourcentage des valeurs provenant de cette direction.....112

Figure 34 : Relation entre δ^2H et $\delta^{18}O$ des eaux du ruisseau du Montoussé à Auradé ($y= 6,07x - 0,09$; $R^2= 0,66$; $n=367$; $p<0,05$; cette étude). LMWL représente la régression linéaire des précipitations à Auradé ($y= 7,2x + 8,2$; $R^2= 0,96$; $n=50$; $p<0,05$), GMWL la régression linéaire des précipitations mondiales ($y= 8x + 10$; Craig, 1961).....113

Figure 35 : Relation entre δ^2H et $\delta^{18}O$ des eaux du ruisseau du Montoussé à Auradé hors évènements de crues (Baseline des eaux du ruisseau, droite marron : $y= 3,02x - 17,32$; $R^2= 0,22$; $n= 135$; $p<0,05$). La droite bleue, LMWL représente la régression linéaire des précipitations à Auradé ($y= 7,2x + 8,2$; $R^2= 0,96$; $n=50$; $p<0,05$) ; la droite rouge, GMWL, celle des précipitations mondiales ($y= 8x + 10$; Craig,

1961) et la droite noire, celle des eaux du ruisseau du Montoussé à Auradé ($y = 6,07x - 0,09$; $R^2 = 0,66$; $n = 367$; $p < 0,05$).....114

Figure 36 : Relation entre $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de pluies (ronds oranges) et de rivières (ronds bleus et croix rouges) sur le bassin de l'Ebre et ses affluents en Espagne, ainsi que des eaux de la Garonne et de l'Hérault en France (ovales bleus) d'après Schulte et al (2013) modifié. Positionnement dans ce diagramme des précipitations et des eaux du ruisseau du Montoussé à Auradé (Montoussé stream)..... 115

Figure 37 : Relation entre le rapport molaire $\text{NO}_3^- / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des eaux du ruisseau du bassin du Montoussé à Auradé, en période de crue (A) et hors période de crue (B).....120

Figure 38: Evolutions temporelles (A)- du $\delta^{18}\text{O}$ (points bleus), du $\delta^2\text{H}$ (points oranges) des précipitations, de leurs moyennes mobiles (lignes continues bleue et orange pour $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$, respectivement), et de la moyenne mobile de la température de l'air mesurée par la station météorologique du bassin versant du Montoussé (ligne continue verte) et (B) du D-excess des eaux de précipitations (points noirs) du bassin versant du Montoussé, des quantités de précipitations mesurées par la station météorologique du bassin versant du Montoussé (barres bleues) et de leurs moyennes mobiles (lignes continues noire et bleue pour D-excess et les précipitations, respectivement).....122

Figure 39 : Evolutions temporelles des compositions isotopiques des eaux de pluies et du ruisseau du Montoussé au cours de la période novembre 2016-juillet 2018. (A)- $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations (points bleus) et du ruisseau (points blancs), et de leurs moyennes mobiles (lignes continues bleue et noire pour les précipitations et le ruisseau, respectivement) et (B) - $\delta^2\text{H}$ des précipitations (points oranges) et du ruisseau (points blancs), et de leurs moyennes mobiles (lignes continues orange et noire pour les précipitations et le ruisseau, respectivement)..... 124

Figure 40 : Evolutions temporelles des compositions isotopiques du carbone ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) et des eaux ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$) et du débit (en bleu) du ruisseau à l'exutoire du bassin du Montoussé à Auradé, au cours de la période 2010-2018.....125

Figure 41 : Zoom pour la période commune 2014-2018 des évolutions temporelles des signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ et du D-excess des eaux de ruisseau ainsi que du débit (ligne continue bleue) à l'exutoire du bassin du Montoussé à Auradé.....126

Figure 42 : Relation entre le rapport molaire $\text{NO}_3^- / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des eaux du ruisseau du bassin du Montoussé à Auradé (en gris), avec les moyennes pondérées par le débit par année hydrologique (points blancs).....128

Figure 43 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des eaux du ruisseau du bassin du Montoussé à Auradé et la température moyenne annuelle de l'air à la station météorologique de Blagnac au cours de la période 2011-2018..... 129

Figure 44 : Evolutions temporelles des rapports molaires $\text{NO}_3^- / (\text{Ca} + \text{Mg})$ et $(\text{Ca} + \text{Mg}) / \text{HCO}_3^-$ et du delta alcalinité des eaux du ruisseau à l'exutoire du bassin du Montoussé à Auradé (points blancs) et de leurs moyennes annuelles (tirets oranges).....130

Figure 45 : Relation dans les eaux du ruisseau du bassin du Montoussé à Auradé entre le rapport molaire $(\text{Ca} + \text{Mg}) / \text{HCO}_3^-$ et (A) le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et (B) le rapport molaire $\text{NO}_3^- / (\text{Ca} + \text{Mg})$. Les petits points gris représentent les valeurs instantanées et les gros cercles blancs, les moyennes pondérées par le débit par année hydrologique.....133

<i>Figure 46 : Relation dans les eaux du ruisseau du bassin du Montoussé à Auradé entre le delta alcalinité et (A) le $\delta^{13}C_{CID}$ et (B) les teneurs en NO_3^-. Les petits points gris représentent les valeurs instantanées et les gros cercles blancs, les moyennes pondérées par le débit par année hydrologique.....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 47 : Chronique des précipitations (histogramme bleu, en haut) et des débits journaliers (courbe bleue, en bas) du bassin versant du Montoussé sur la période 16/02-16/03/2018. La date de l'étude spatiale (09/03/2018) est indiquée par une bande verticale grise.....</i>	<i>141</i>
<i>Figure 48 : Image aérienne (IGN 2011) du Bassin versant du Montoussé avec les points d'échantillonnage (ronds de couleurs), leurs noms (étiquettes à fond blanc), la délimitation du bassin versant (ligne noire) et le cours d'eau du Montoussé avec ses bras et affluents (en bleu).....</i>	<i>143</i>
<i>Figure 49 : Représentation schématique de l'évolution spatiale, amont (Au13) –aval (Au0) des débits instantanés (L.s-1) aux différents points d'échantillonnage lors de la campagne de prélèvement du 9 mars 2018. La hauteur correspond à la valeur du débit (normalisée par rapport à celui de l'exutoire) et la longueur à la distance par rapport à l'exutoire (distance calculée en suivant le cours d'eau).....</i>	<i>143</i>
<i>Figure 50 : Diagramme de Piper des concentrations en éléments majeurs dans les eaux de surface du bassin versant du Montoussé lors de la campagne d'échantillonnage du 9 mars 2018. Pour le positionnement des points d'échantillonnage, on se réfère à la figure 48.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 51 : Distributions spatiales des concentrations (meq.L-1) en Ca, Mg, Na, HCO_3, NO_3, Cl, SO_4, DOC (mg.L-1) et du pH dans les eaux de surface du bassin versant du Montoussé lors de la campagne d'échantillonnage du 9 mars 2018.....</i>	<i>148</i>
<i>Figure 52 : Représentation schématique de l'évolution spatiale amont –aval des flux (en mg.s-1) de nitrates (A), de calcium (B) et d'hydrogencarbonates (C) aux points d'échantillonnages. La hauteur correspond à la valeur du flux (normalisée par rapport à celui de l'exutoire) et la longueur à la distance par rapport à l'exutoire (distance calculée en suivant le cours d'eau).....</i>	<i>151</i>
<i>Figure 53 : Relations entre le rapport molaire Cl/NO_3 et le débit instantané (en L.s-1) du ruisseau (A) et le $\delta^{15}N$ des nitrates du ruisseau (B) au cours de la campagne de prélèvement du 9 mars 2018 sur l'ensemble du bassin versant du Montoussé.....</i>	<i>153</i>
<i>Figure 54 : Relation entre le $\delta^{15}N$ des nitrates et la concentration en nitrates des échantillons relatifs à l'étude spatiale du 9 mars 2018 sur le bassin versant du Montoussé. Les données de précipitations, de la source, des lentilles sableuses et des fertilisants sont issues de Paul et al (2015).....</i>	<i>154</i>
<i>Figure 55 : Relation entre Ca+Mg et HCO_3 pour l'ensemble des points échantillonnés sur les eaux de surface du bassin versant du Montoussé lors de la campagne du 9 mars 2018.....</i>	<i>156</i>
<i>Figure 56 : Relation entre $\delta^{13}C_{CID}$ et le rapport molaire $NO_3/(Ca+Mg)$ des eaux de surface échantillonnées sur l'ensemble du bassin versant du Montoussé lors de la campagne du 9 mars 2018.....</i>	<i>156</i>
<i>Figure 57 : Relation entre $\delta^{13}C_{CID}$ et ΔHCO_3 du ruisseau du Montoussé.....</i>	<i>158</i>

Figure 58 : Hydrogrammes et hyétogrammes de 3 différentes crues du Montoussé : 26 janvier 2018 (1), 9-10 avril 2018 (2) et 28 mai 2018 (3).....163

Figure 59 : Décomposition graphique théorique d'un hydrogramme de crue (d'après Probst, 1983 modifié). Q_0 correspond au début initial de la crue, Q_{max} au débit maximal, H_{max} au point du débit maximal de l'écoulement hypodermique aligné avec Q_{max} , N_{min} au point du débit minimal de la nappe alignée avec Q_{max} et H_{max} , E au point de rupture entre l'écoulement superficiel et hypodermique, N_{max} au point maximal de débit de l'écoulement de la nappe aligné avec E , Fin à la fin de l'écoulement hypodermique et la fin de la crue.....168

Figure 60 : Représentation des écoulements de 3 crues (1, 2 et 3) du bassin versant du Montoussé avec les débits en coordonnées normales. $Fin+1$ au point qui sert à tracer la droite dont le prolongement déterminera N_{max}171

Figure 61 : Décomposition graphique de l'hydrogramme des 3 crues (1, 2 et 3) du bassin versant du Montoussé avec les débits en coordonnées logarithmiques (Ln Débit). $Fin+1$ au point qui sert à tracer la droite dont le prolongement déterminera N_{max}172

Figure 62 : Schéma des 3 grandes possibilités de relation C/Q173

Figure 63 : Relation C/Q des éléments majeurs (Cl , F , NO_3 , SO_4 , HCO_3 , K , Ca , Mg et Na), du carbone organique dissous (DOC), des matières en suspensions (MES) et de Si pour la période allant de octobre 2004 à septembre 2018. Les relations puissances (lignes continues noires) entre les éléments et le débit ont des valeurs de $p < 0,01$175

Figure 64 : Relation entre la valeur de la pente b dans la relation C/Q ($C = aQ^b$) et le rapport entre le coefficient de variation des concentrations (CV_c) et celui des variations des débits (CV_Q) pour les différents éléments pour la période allant de octobre 2004 à septembre 2018. Les valeurs du rapport $CV_c / CV_Q > 1$ indiquent une forte relation entre les concentrations et les débits. Les attributs de caractères du nom des éléments correspondent à la valeur de R^2 de l'équation $C = aQ^b$ pour chaque élément avec en gras ($R^2 > 0,3$), en italique ($0,1 > R^2 > 0,3$) et en normal ($R^2 < 0,1$).....176

Figure 65 : Principaux types d'hystérésis C/Q dextres (qui tournent dans le sens des aiguilles d'une montre, $D1$ à $D3$) et sénestres (qui tourne dans le sens inverse des aiguilles, $S1$ à $S3$). Les relations de supériorité entre les concentrations dans les différents écoulements qui sont liées aux hystérésis sont écrites sous chaque graphique : avec C_s la concentration de l'écoulement de surface, C_h la concentration de l'écoulement hypodermique et C_n la concentration de l'écoulement de la nappe (d'après Evans and Davies, 1998 modifié).....177

Figure 66 : Variations temporelles des débits (en bleu, échelle de gauche) et des ΔC des concentrations (échelle de droite) en éléments majeurs, DOC et MES , avec $\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$, lors de la crue 3, du 28/05/2018. Avec Na , Mg , SO_4 et Cl (A) ; NO_3 , HCO_3 , Ca et Si (B) ; K , F et DOC (C) ; la concentration en MES (D).....180

Figure 67 : Relations entre ΔC ($\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$) et les débits, montrant différents types d'hystérésis pour les éléments majeurs, le DOC et les MES mesurés lors de la crue 3 du 28/05/2018. Avec SO_4 et Cl (A) ; Na et Mg (B) ; Ca et HCO_3 (C) ; Si et NO_3 (D) ; K , F et DOC (E) ; la concentration en MES (F).....181

Figure 68 : Variations temporelles des débits (en bleu, échelle de gauche) et des ΔC des concentrations (échelle de droite) en éléments majeurs, DOC et MES, avec $\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$, lors de la crue 1, du 26/01/2018. Avec Na, Mg, SO_4 et Cl (A) ; NO_3 , HCO_3 et Ca (B) ; Si, DOC, K et F (C).....183

Figure 69 : Relations entre ΔC ($\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$) et les débits, montrant différents types d'hystérésis pour les éléments majeurs, le DOC et les MES mesurés lors de la crue 1 du 26/01/2018. Avec SO_4 , Cl, Na et Mg (A) ; Ca, HCO_3 et NO_3 (B) ; F et DOC (C) ; Si et K (D).....184

Figure 70 : Variations temporelles des débits (en bleu, échelle de gauche) et des ΔC des concentrations (échelle de droite) en éléments majeurs, DOC et MES, avec $\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$, lors de la crue 2, du 09/04/2018. Avec Ca, HCO_3 , Na, Mg, SO_4 et Cl (A) ; NO_3 et K (B) ; F, Si et DOC (C).....185

Figure 71 : Relations entre ΔC ($\Delta C = (C_i - C_{moy}) / C_{moy}$) et les débits, montrant différents types d'hystérésis pour les éléments majeurs, le DOC et les MES mesurés lors de la crue 2 du 09/04/2018. Avec Ca, HCO_3 , Na, Mg et SO_4 représentés uniquement par Ca (A) ; Cl (B) ; NO_3 (C) ; Si (D) ; F et DOC (E) ; K (F).....186

Figure 72 : Variation temporelle des débits (en bleu) et valeurs des signatures isotopiques de l'eau (^{18}O et 2H) au cours des crues des 25/01/2018 (A), 09/04/2018 (B) et 28/05/2018 (C).....187

Figure 73 : Relations, lors de la crue 1 (en haut) et la crue 2 (en bas), entre les concentrations en potassium (à gauche, A et C, points bleus, traits bleus) ou en DOC (à droite, B et D, points bleus, traits bleus) et les débits de l'écoulement hypodermique du Montoussé, déterminés par découpage de l'hydrogramme de crue (partie V.2.). Les tendances exponentielles et linéaires dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis.....190

Figure 74 : Relations entre les concentrations en calcium (points bleus, traits bleus) et le débit total (A), ainsi qu'avec les débits des différents écoulements (B écoulement superficiel, C hypodermique et D de nappe) du Montoussé lors de la crue 3 du 28/05/2018. Les débits des différents écoulements sont déterminés par découpage de l'hydrogramme de crue (partie V.2.). Les tendances logarithmiques et linéaires dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis.....192

Figure 75 : Relation entre les concentrations en nitrates (points bleus, traits bleus) et le débit total (A), de l'écoulement superficiel (B), hypodermique (C) et de nappe (D) du Montoussé lors de la crue 3 du 28/05/2018, déterminés par découpage de l'hydrogramme de crue (partie V.2.). Les tendances logarithmiques et linéaires dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis.....193

Figure 76 : Relations entre les concentrations en nitrates et les débits des différents écoulements (A, débit total ; B, écoulement superficiel ; C, écoulement hypodermique et D, écoulement de nappe) lors de la première (points bleus, traits bleus) et lors de la deuxième partie (points oranges, traits oranges) de la crue 2 du 09/04/2018 sur le Montoussé. Les débits des différents écoulements sont, déterminés par découpage de l'hydrogramme de crue (partie V.2.). Les tendances linéaires dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis.....194

Figure 77 : Schéma des contributions des différents écoulements et de leur concentration en nitrates au débit total et à la concentration en nitrates mesurés à l'exutoire du bassin versant du Montoussé. La taille des flèches est proportionnelle à l'importance de la concentration en nitrates. Les couleurs

correspondent aux différentes sources avec en bleu les précipitations, en jaune l'écoulement superficiel, en vert l'écoulement hypodermique, en rouge l'écoulement de la nappe et en noir le débit de la rivière.....195

Figure 78 : Relation entre les valeurs du $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates et le débit total (à droite : crue 1 (B), première partie de la crue 2 (D) et crue 3 (F)) et entre les concentrations en nitrates et le débit total (à gauche : crue 1 (A), première partie de la crue 2 (C) et crue 3 (E)). Les tendances dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis..... 197

Figure 79 : Hydrogrammes (trait bleu) de deux crues consécutives, du 22/05/2017 (A) et du 30/05/2017 (B) sur le bassin versant du Montoussé, avec les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates (points oranges).....198

Figure 80 : Relation entre les valeurs du $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates et le débit total des crues du 22/05/2017 (points et traits bleus) et 30/05/2017 (points et traits oranges) sur le bassin versant du Montoussé. Les tendances exponentielles dont l'équation est écrite sur chaque graphique sont mentionnées. Les flèches rouges correspondent au sens de rotation de l'hystérésis. L'hystérésis de la crue du 22/05/2017 ne représente pas une boucle car seul la montée de crue a pu être échantillonnée pour mesurer le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates.....199

Figure 81 : Relations entre le $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des nitrates : A crues du 22 et du 30 mai 2017 sur le Montoussé ; B diagramme schématique modifié d'après Kendall et al. (2008).....201

Figure 82 : Relation entre le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates et la concentration en nitrates du cours d'eau du Montoussé. Les données de pluie, de la source, des crues Paul I à Paul IV, des fertilisants et des processus de dénitrification proviennent de Paul et al. (2015). Les données de $\delta^{15}\text{N}$ des sols proviennent de six sols prélevés sur le bassin versant et sont compris entre 1,9 et 5,2 %.....202

Figure 83 : Variations interannuelles (2005-2018) du pH et des concentrations moyennes annuelles dans les eaux de pluies des différents éléments chimiques, pondérées par les volumes d'eau précipités.....216

Figure 84 : Relations entre les concentrations en chlorures, magnésium et sodium dans les précipitations.....218

Figure 85 : Comparaison du pH dans les précipitations du bassin versant du Montoussé entre les années 2005-2006 (n=44) et 2017-2018 (n=44).....219

Figure 86 : Relations entre les teneurs des différents éléments majeurs dans les eaux de pluies et l'intensité des précipitations récoltées à Auradé (n=274).....220

Figure 87 : Variations au cours de la période 2005-2018 des flux annuels spécifiques des différents éléments majeurs (avec $\text{N} = \text{NO}_3 + \text{NH}_4$), apportés pour les pluies et précipitations annuelles (en mm) sur le bassin versant du Montoussé.....221

Figure 88 : Variations mensuelles des flux moyens interannuels des éléments majeurs (avec $\text{N} = \text{NO}_3 + \text{NH}_4$) et précipitations (mm) sur le bassin versant du Montoussé au cours de la période 2005-2018.....223

Figure 89 : Moyennes interannuelles des concentrations et des flux saisonniers des éléments majeurs dans les précipitations (avec $\text{N} = \text{NO}_3 + \text{NH}_4$), ainsi que des précipitations (mm) dans le bassin versant du

Montoussé. DJF= décembre, janvier et février ; MAM= mars, avril et mai ; JJA= juin, juillet et août ; SON= septembre, octobre et novembre.....224

Figure 90 : Relation entre les Δ Flux annuels des éléments : A, Cl, NO₃ et SO₄ ; B, Na, Mg, HCO₃ et Ca ; C, K et DOC, et les Δ Q annuels du débit. Les Δ sont calculés à partir des flux annuels et de la moyenne interannuelle des flux selon Δ Flux = (Flux_{annuel}-Flux_{moyen interannuel}) / Flux_{moyen interannuel}. Le calcul est identique avec le débit (Δ Q) en considérant le débit total écoulé chaque année en mm. Les années sèches sont écrites en rouge, les années « normales » en noir et les années humides en bleu.....230

Figure 91 : Evolutions temporelles des flux d'éléments et des débits cumulés au cours de la période 2004-2018. Les deux périodes de manques de données en 2011 et 2012 correspondent à des périodes sèches.....231

Figure 92 : Flux saisonniers moyens des éléments majeurs et du débit du Montoussé au cours de la période 2004-2018. DJF : Décembre-Janvier-Février, MAM : Mars-Avril-Mai, JJA : Juin-Juillet-Août, SON : Septembre-Octobre-Novembre.....232

Figure 93 : Représentation schématique des différents flux entrant ou sortant à considérer dans un bassin versant agricole en vue d'établir des bilans (d'après Perrin, 2008). Qfert : flux des fertilisants, Qp : flux apportés par les précipitations, Qbio : flux biologiques exportés par les cultures, Qexu : flux exportés par le ruisseau à l'exutoire du bassin versant.....233

Figure 94 : Bilans annuels Δ entrées-sorties des éléments majeurs (Ca, K, Mg, Na, Cl, S et N) au cours de la période d'octobre 2004 à septembre 2018. Les bilans moyens du tableau XV de chaque élément sont représentés (traits noirs horizontaux en transparence).....237

Figure 95 : Relation entre les concentrations des ions Ca²⁺ + Mg²⁺ et HCO₃⁻ dans les eaux du Montoussé d'octobre 2004 à septembre 2018. La ligne continue noire correspond à la régression linéaire du nuage de points ($y=0,65x$, $R^2=0,84$, $n=898$). Les lignes continues vertes et rouges correspondent respectivement aux rapports molaires 1:2 et 1:1 obtenus à l'aide des équations de dissolution des carbonates naturelle III-1 et anthropique III-3.....244

Figure 96 : Relation entre le taux de dénudation chimique annuel des carbonates et l'intensité du drainage dans le bassin versant du Montoussé. La ligne noire continue correspond à la régression linéaire ($y=0,15x + 1,85$; $R^2=0,91$; $n=14$; p -value<0,05).....248

Figure 97 : Relation entre les taux de dénudation chimique des carbonates et l'intensité du drainage dans différents bassins versants du monde. La relation linéaire pour les bassins versants regroupant les études de White (1984) et Yoshimura and Inokura (1997) est montrée (ligne continue noire) ainsi que celle du bassin versant du Montoussé (ligne discontinue noire). D'après Liu and Zhao (2000) modifié.....249

Figure 98 : Relation entre le flux de CO₂ annuel et l'intensité du drainage dans le bassin versant du Montoussé. La ligne noire continue correspond à la régression linéaire ($y=2,59x + 6,93$; $R^2=0,92$; $n=14$; p -value<0,05).....251

Figure 99 : Relation entre le flux de CO₂ annuel et l'intensité du drainage dans le bassin versant du Montoussé et dans différents bassins versants du monde. D'après Amiotte-Suchet et al. (2003), Donnini et al. (2015) et Assaker (2016).....252

Figure 100 : Relation entre le rapport molaire $\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} / \text{HCO}_3^-_{\text{total}}$ et les concentrations en nitrates (mmol.l^{-1}) pour le bassin versant du Montoussé. Les points bleus correspondent aux données instantanées, les carrés blancs aux moyennes interannuelles, la ligne noire à la limite de 50% pour la dissolution naturelle des carbonates, la ligne rouge à l'équation théorique de dissolution des carbonates par les protons libérés par les fertilisants azotés : $y = -0,25 [\text{NO}_3^-] + 0.50$254

Liste des Tableaux

<i>Tableau I : Comparaison de l'année 2004-2005 à la moyenne des années 2011-2015 des proportions relatives des fertilisants utilisés dans le bassin d'Auradé (en % du total des fertilisants).....</i>	<i>51</i>
<i>Tableau II : lame d'eau moyenne annuelle (\bar{x}) écoulée du bassin versant du Montoussé à Auradé (1985-2018) ; moyenne annuelle des précipitations (P) et de la température de l'air (T) mesurées à Blagnac et à Auradé calculées sur l'ensemble de la période de mesure pour Blagnac et sur les périodes communes pour les deux stations. (-) indique une absence de données à Auradé. Les précipitations et la lame d'eau écoulée sont exprimées en mm et la température moyenne de l'air (T° moyenne) en °C. L'écart-type est noté « σ »... ..</i>	<i>74</i>
<i>Tableau III : Moyenne mensuelle interannuelle des cumuls de précipitations mensuelles mesurées à la station météorologique du bassin versant du Montoussé sur la période 2006-2018.....</i>	<i>75</i>
<i>Tableau IV : Tests de tendances et de ruptures effectués sur les précipitations et sur les débits du bassin versant du Montoussé. L'échelle continue correspond à un pas de temps de 15 minutes obtenu à l'aide du limnigraphe. Les précipitations RR1985-2018 sont celles mesurées à la station météorologique de Blagnac. Les précipitations RR2006-2018 sont celles mesurées à la station météorologique d'Auradé. Les dates indiquées correspondent aux dates où la rupture a eu lieu. (+) et (-) indiquent le sens positif ou négatif de la tendance et « n » la non significativité des tests à 95% de confiance (p-value=0,05) ; « — » correspond à une absence de données.....</i>	<i>88</i>
<i>Tableau V : Moyennes saisonnières (écart-type) des isotopes stables de l'eau des précipitations du bassin versant du Montoussé. Pour le calcul de D-excess se référer à l'Eq (III-1). n : nombre de données utilisées. « * » signifie que la moyenne est significativement différente des trois autres à 95% de confiance.....</i>	<i>110</i>
<i>Tableau VI : Caractéristiques des crues simples (moyennes des 49 évènements et crues 1 et 3) et de la crue complexe 2 qui ont été enregistrées au cours de la période 2008-2018 : P (cumul total des précipitations de la crue), P_{max} (intensité maximale des précipitations), durée (durée totale de la crue entre Q_0 et la fin de la crue), V_{tot} (volume total écoulé lors de la crue), Q_{max} (débit maximal instantané), Q_{moy} (débit moyen de la crue) et Q_0 (débit de départ de la crue).....</i>	<i>166</i>
<i>Tableau VII : Volumes relatifs (%) des différents écoulements des crues 1 à 3 par rapport au volume total de chaque crue. Une crue allant de Q_0 à Fin (Figure 59).....</i>	<i>170</i>
<i>Tableau VIII : Valeurs du R^2 des relations linéaires et/ou logarithmique (*) avec les débits des différents écoulements : superficiel (Q_{sup}), hypodermique (Q_{hyp}) et de nappe (Q_{nap}) des crues 1 et 3. Avec $n=24$ et 19 (respectivement) et p-value <0,05 pour les coefficients en gras. Le signe « - » indique une relation négative tandis que son absence indique une relation positive.....</i>	<i>191</i>
<i>Tableau IX : Quantités d'éléments majeurs apportés avec les fertilisants dans le bassin versant du Montoussé pour l'année 2004-2005. Avec Q_{fert} = Flux des fertilisants, $N_{total} = NH_4 + NO_3 + N_{org}(urée)$ (d'après les données de Perrin, (2008)).....</i>	<i>207</i>
<i>Tableau X : Quantités d'éléments ($kg \cdot ha^{-1}$) exportés avec la biomasse sur le bassin versant du Montoussé pour l'année 2005-2006. Avec Q_{bio} = Flux de biomasse, $N_{total} = NH_4 + NO_3 + N_{org}(urée)$, C_{org} = carbone organique (d'après les données de Perrin, (2008)).....</i>	<i>208</i>

Tableau XI : Comparaison des flux moyens annuels ($t \cdot an^{-1}$) calculés pour les différents éléments à partir des 4 méthodes sur la période allant d'octobre 2004 à septembre 2018 (écart-type entre parenthèses).....	213
<i>Tableau XII : Concentrations chimiques moyennes dans les eaux de pluies, pondérées par les volumes d'eau précipités et précipitation moyenne annuelle (collecte hebdomadaire sur la période d'octobre 2004 à septembre 2018).....</i>	<i>215</i>
<i>Tableau XIII : Coefficients de corrélation (r) entre les concentrations des éléments majeurs dans les précipitations et les quantités de précipitations (PP) mesurées à Auradé sur la période 2005-2018. En gras $p < 0,01$, en italique $p > 0,05$. $N=274$.....</i>	<i>220</i>
<i>Tableau XIV : Flux annuels spécifiques des principaux éléments et débits annuels à l'exutoire du bassin versant du Montoussé au cours de la période 2005-2018. « σ » correspond à l'écart-type de la moyenne des flux annuels.....</i>	<i>229</i>
<i>Tableau XV : Bilans moyens annuels ($\Delta=E-S$) entrées (E)-sorties (S) des différents éléments sur le bassin versant du Montoussé au cours de la période 2005-2018. Avec Q_{fert}, Q_p, Q_{bio} et Q_{exu} pour les flux des fertilisants, des précipitations, biologiques des cultures exportées et les flux du ruisseau à l'exutoire. Avec $\Delta\% = 200 (E-S)/(E+S)$. Le bilan du carbone organique (Corg) ne prend pas en compte les valeurs de résidus de paille déposés sur les sols.....</i>	<i>236</i>
<i>Tableau XVI : Pourcentages des débits écoulés et des éléments transportés chaque année au cours des épisodes de crue. ¹Valeurs sous évaluées par un manque d'enregistrement de certaines crues pour tous les éléments. ² la moyenne ne prend pas en compte l'année 2011 pour laquelle il n'y a pas eu de crue. Avec Q pour le débit du Montoussé.....</i>	<i>240</i>
<i>Tableau XVII : Bilans annuels de la lame d'eau écoulée, des flux spécifiques de MES et de la vitesse de l'érosion mécanique des sols du bassin versant du Montoussé. L'érosion annuelle représente la part érodée chaque année par rapport à la totalité érodée au cours de la période de 14 ans (2005-2018)...</i>	<i>242</i>
<i>Tableau XVIII : Taux annuel de dénudation chimique des carbonates et de la molasse dans le bassin versant du Montoussé au cours de la période 2005-2018.....</i>	<i>247</i>
<i>Tableau XIX : Flux de CO_2 consommé dans le bassin versant du Montoussé au cours de la période 2005-2018.....</i>	<i>251</i>
<i>Tableau XX : Comparaison des vitesses annuelles de l'érosion mécanique des sols et de l'altération chimique de la molasse (vitesse de décarbonatation) au cours de la période 2005-2018.....</i>	<i>256</i>

Annexes

Supplementary Material

PONNOU-DELAFFON V., PROBST A., PAYRE-SUC V., GRANOUILAC F., FERRANT S., PERRIN A.S. and PROBST J.L: Long and short-term trends of stream hydrochemistry and high frequency surveys as indicators of the influence of climate change, agricultural practices and inner processes (Aurade agricultural catchment, SW France). *Eco. Indic.*

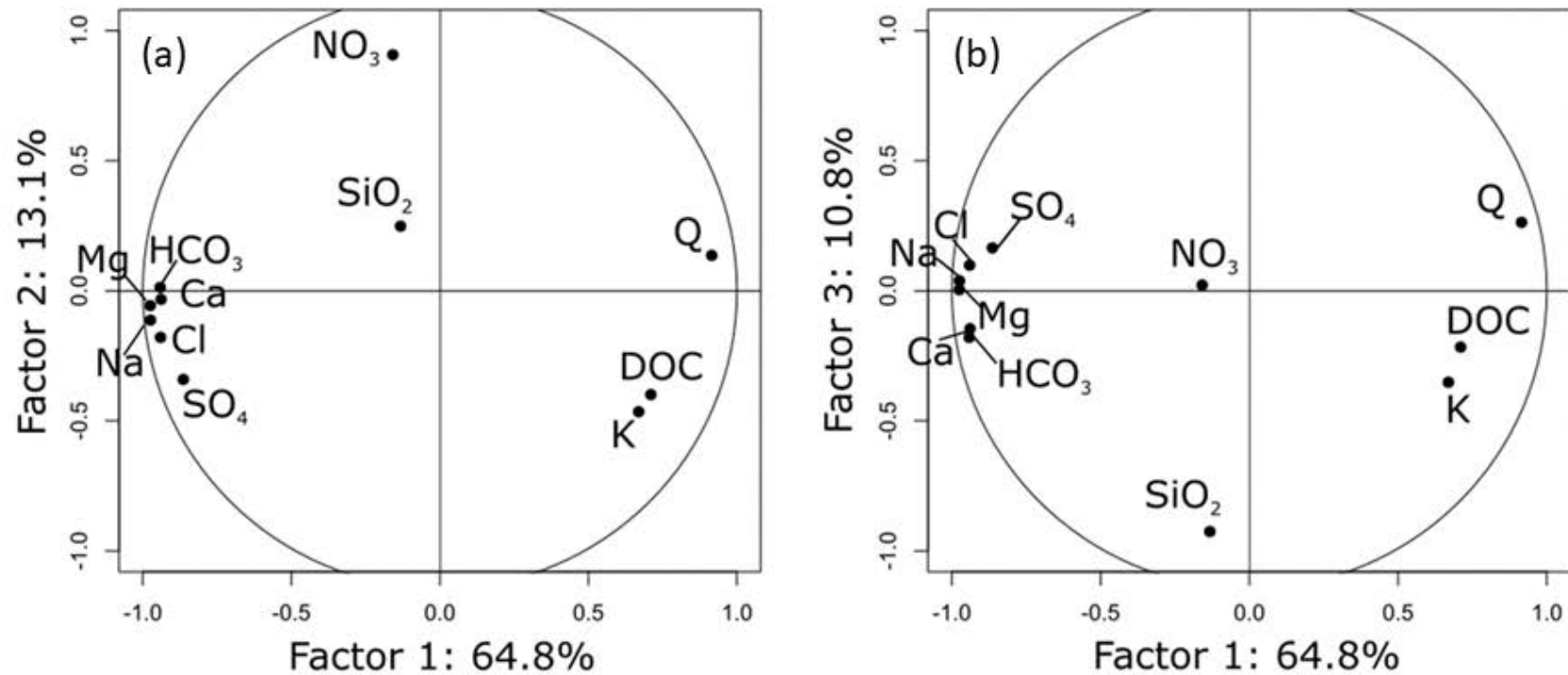
Supplementary material Table 1:

SM Table 1: Change-points (according to Pettitt and Buishand tests) and statistical trend tests (non-parametric Kendall and Mann Kendall tests; linear regression test) of the main physico-chemical parameters (major elements, DOC and Discharge, Q). All tests are significant (p level 0.05), except K+. The sign (+) and (-) indicated a positive or negative trend, respectively.

Test	Q 1985-2018	Q 2004-2018	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻ 1985-2018	NO ₃ ⁻ 2004-2018	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	DOC
unit	L.s ⁻¹		meq.L ⁻¹									mg.L ⁻¹
Pettitt	11/1991	02/2013	04/2014	01/2013	01/2013	05/2011	01/2018	06/1994	11/2010	01/2013	05/2013	05/2012
Buishand	09/2006	05/2018	06/2014	01/2013	01/2013	01/2012	02/2018	09/1993	10/2010	01/2013	05/2013	05/2012
Kendall rank correlation	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+
MannKendall	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+
linear regression	+	+	-	-	-	+(0,06)	-	-	-	-	-	+

Supplementary material Figure 1:

SM Figure 1: Principal Component Analysis (PCA) on the main chemical parameters (Major elements, DOC, Silica) and discharge (Q; N= 471): (a) component 1 vs component 2 and (b) component 1 vs component 3. Supplementary material SM Table 2: Eigenvalues



Supplementary material Table2:

SM Table 2: Eigenvalues relative to the 10 main axis of the PCA (N= 471).

Factor	Eigenvalues	%
1	7,13	64,8
2	1,44	13,1
3	1,19	10,8
4	0,45	4,0
5	0,35	3,2
6	0,20	1,9
7	0,13	1,2
8	0,06	0,5
9	0,03	0,3
10	0,12	1,1

Supplementary material Table 3:

SM Table 3: Contribution of the main considered chemicals (Major elements, DOC, Silica) and discharge (Q) to the three first PCA components (in %, N= 471). In bold the highest percentages.

Elements	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Ca	88,1	0,1	2,1
K	44,8	21,6	12,4
Mg	95,1	0,3	0,0
Na	94,9	1,3	0,1
Cl	88,4	3,2	1,0
SO ₄	74,6	11,6	2,7
NO ₃	2,5	82,3	0,0
HCO ₃	88,7	0,0	3,2
SiO ₂	1,8	6,2	85,7
DOC	50,4	15,9	4,7
Q	83,7	1,8	6,9

Supplementary material Table 4:

SM Table 4: Linear regression coefficients for the trends of the main hydrochemical parameters over the period 1985-2018 (nitrates and discharge, Q) and over the period 2004-2018 (Major elements, DOC and discharge, Q),

	Q 1985-2018	Q 2004-2018	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻ 1985-2018	NO ₃ ⁻ 2004-2018	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	DOC
unit	L.s ⁻¹		meq.L ⁻¹									mg.L ⁻¹
a	2.0*10 ⁻⁵	1.1*10 ⁻⁴	-1.8*10 ⁻⁷	-1.0*10 ⁻⁷	-3.0*10 ⁻⁸	7.4*10 ⁻¹⁰	-1.6*10 ⁻⁷	-1.7*10 ⁻⁸	-3.0*10 ⁻⁸	-9.6*10 ⁻⁸	-4.3*10 ⁻⁸	2.1*10 ⁻⁷
b	-183	-2092	9.3	4.3	1.5	3.6*10 ⁻²	9.4	1.0	1.2	3.4	1.7	-0.3
p-value	2.2*10 ⁻¹⁶	2.2*10 ⁻¹⁶	9.2*10 ⁻¹⁵	2.2*10 ⁻¹⁶	2.8*10 ⁻¹³	0.06	1.5*10 ⁻¹⁴	2.2*10 ⁻¹⁶	1.3*10 ⁻⁸	2.2*10 ⁻¹⁶	2.2*10 ⁻¹⁶	4.3*10 ⁻¹⁰
R ²	0.04	0.04	0.11	0.13	0.04	0.00	0.08	0.06	0.1	0.88	0.10	0.03
N	11288	1612	1477	1467	1462	1463	896	11268	1595	1553	1554	1247

Résumé

Comprendre le fonctionnement hydrochimique de la Zone Critique reste un enjeu fort de ces décennies, notamment en ce qui concerne les interactions entre les cycles de l'eau, du carbone et de l'azote. Le bassin versant agricole du Montoussé à Auradé (Gers, France) soumis à de fortes pressions anthropiques et climatiques sur ces cycles, est l'un des dispositifs pérennes d'observation à long terme de l'infrastructure de recherche OZCAR, en charge de surveiller la zone critiques en milieu agricole. Ce bassin versant carbonaté est soumis à un climat semi-aride marqué par une forte évapotranspiration et des périodes de hautes eaux en hiver et au printemps, caractéristiques confirmées par les signatures isotopiques de l'eau.

Une analyse des variations temporelles des eaux des précipitations atmosphériques et des eaux du ruisseau, à long- (sur 15 et 30 ans), moyen- (annuel et saisonnier) et court-terme (journalier et nyctéméral), et à haute fréquence (10mn) a mis en évidence : (i) l'origine des éléments dans les précipitations ; (ii) l'effet de l'augmentation des débits et de la fréquence des crues sur la diminution des concentrations en éléments majeurs, (iii) K et COD comme indicateurs de l'érosion des matières organiques des sols, favorisée par une amélioration des pratiques agricoles et une augmentation des températures; (iv) les processus de précipitation de la calcite, de nitrification, d'évapotranspiration et de prélèvement par la végétation. Une analyse spatiale de la composition chimique des eaux des ruisseaux du bassin versant, couplée aux signatures isotopiques de C et N, a permis de préciser les sources d'éléments, les processus en jeu tant hydrologiques que géochimiques associés aux perturbations de l'altération.

Le découpage des hydrogrammes de crue, les relations concentration-débit et l'analyse des isotopes stables ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$) ont permis de mettre en évidence un contrôle des nitrates par des processus de dénitrification, une voie préférentielle de transfert des ions dans l'écoulement hypodermique, alors que les matières en suspension (MES) sont transportées par le ruissellement. La contribution des crues aux flux exportés représente 93% pour les MES et 30-47% pour les éléments majeurs dissous.

Les bilans nets (entrée-sortie) des éléments majeurs exportés sont très dépendants des quantités d'eau drainées. L'export des éléments majeurs se situe dans la moyenne des bassins versants du Sud-Ouest de la France tandis que les flux de MES sont similaires à ceux de bassins versants semi-arides du Maghreb.

Enfin, l'apport de fertilisants azotés contribue à acidifier les sols, modifie la dissolution naturelle des carbonates et augmente l'altération chimique, induisant une perte de CO_2 consommé de l'ordre de 15% au regard d'une dissolution naturelle des carbonates. Les sols du bassin versant du Montoussé ne sont pas en équilibre, puisque l'érosion mécanique est en moyenne deux fois supérieure à l'altération chimique.

Le changement climatique et les pratiques agricoles auront donc des implications fortes sur la dynamique des cycles de l'azote et du carbone dans les années à venir. Les observatoires de la Zone Critique ont ainsi un rôle essentiel de surveillance et de compréhension de ces perturbations dans les prochaines décennies, et ils jouent aussi un rôle majeur dans l'aide à la gestion de ces bassins agricoles.

Abstract

Understanding the hydrochemical functioning of the Critical Zone is a major issue of these decades, especially for water, nitrogen and carbon cycles interactions. The Montoussé agricultural catchment at Auradé (Gers, France) undergoes strong anthropic and climatic pressure on these cycles, and is one of the long-term perennial observatory of the OZCAR research infrastructure in charge of monitoring the Critical Zone in an agricultural context. This carbonate catchment suffers semi-arid-climate characterized by a strong evapotranspiration and high water flow conditions during spring, as confirmed by water isotopic data. The investigation of the temporal evolution of atmospheric rainfall and stream water discharge at long-term (15 and 30 years), middle-term (seasonal and annual) and short-term (nycthemeral and daily), and at a high frequency (10 minutes), revealed: (i) the origin of elements in the precipitations; (ii) the influence of increasing discharge and of flood frequency on the decrease of major element concentration; (iii) K and DOC, as indicators of soil organic matter erosion, favored by improved agricultural practices and increasing air temperature; (iv) calcite precipitation, nitrification, evapotranspiration and vegetation uptake processes.

A spatial investigation of stream water chemical composition at the catchment scale, coupled with carbon and nitrogen isotopic signature, allowed to identify the origin of the elements and the hydrological and geochemical processes associated with weathering perturbations. Separation of stormflow hydrograph, discharge-concentration relationships and stable isotopes analyses ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$) highlighted the nitrate control by denitrification process, a preferential way of ion transfer by sub-surface water flow, whereas suspended particulate matter (SPM) was transported by runoff. The flood events contribution to total flux exportation represented 93% for SPM and 30-47% for dissolved major elements.

The major elements mass-balance (inputs-outputs) was dependent upon drainage. The net major elements exportation was close to the average of other catchments of the southwest of France, whereas SPM fluxes were close to those of Maghreb semi-arid catchments.

Nitrogen fertilizer inputs contributed to soil acidification, have modified the natural carbonate dissolution and have increased the chemical weathering rate, inducing a 15% loss of consumed CO_2 compared natural conditions. The soils from the Montoussé catchment are not currently in balance since mechanical erosion is two times stronger than chemical weathering. In the coming years, climate Change and agricultural practices will have strong implication for the carbon and nitrogen cycle dynamic. The Critical Zone observatories will thus have an essential role in the survey and the understanding of these perturbations in the next decades, as well as in supporting agricultural catchment management.