HAL
open science

Analyse des motifs temporels d'une chronique décennale haute-fréquence de qualité de l'eau dans un observatoire agro-hydrologique

Alice Aubert

To cite this version:

Alice Aubert. Analyse des motifs temporels d'une chronique décennale haute-fréquence de qualité de l'eau dans un observatoire agro-hydrologique. Sciences du Vivant [q-bio]. AGROCAMPUS OUEST, 2013. Français. NNT : . tel-02809706

HAL Id: tel-02809706

https://hal.inrae.fr/tel-02809706v1

Submitted on 6 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° ordre : 2013-18
N° Série : D-71

THÈSE / AGROCAMPUS OUEST

Sous le label de l'Université Européenne de Bretagne

pour obtenir le diplôme de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT SUPERIEUR DES SCIENCES AGRONOMIQUES, AGRO-ALIMENTAIRES, HORTICOLES ET DU PAYSAGE

Spécialité : « Sciences de l'environnement »

Ecole Doctorale : « Sciences de la matière (SDLM) »

présentée par :

Alice H. AUBERT

ANALYSE DES MOTIFS TEMPORELS D'UNE CHRONIQUE DÉCENNALE HAUTE-FRÉQUENCE DE QUALITÉ DE L'EAU DANS UN OBSERVATOIRE AGRO-HYDROLOGIQUE

Soutenue le 31 octobre 2013 devant la commission d'Examen

Composition du jury :

Markus HRACHOWITZ
Professeur assistant – Université de Delft / rapporteur
Florentina MOATAR
Professeure – Université de Tours / rapporteure
Présidente du jury
François CHABAUX
Professeur – Université de Strasbourg / examinateur
James KIRCHNER
Professeur – ETH Zuerich / examinateur
Michel CABARET
Directeur - Espace des Sciences Rennes / personnalité invitée
Chantal GASCUEL-ODOUX
Directrice de recherches – Inra Rennes / co-directrice de thèse
Philippe MEROT
Professeur consultant – Agrocampus Ouest,
Directeur de recherches – Inra Rennes / co-directeur de thèse

Laboratoire d'accueil UMR Inra – Agrocampus Ouest
Sol Agro et hydrosystème Spatialisation (UMR 1069)

Analyse des motifs temporels d'une chronique décennale haute-fréquence de qualité de l'eau dans un observatoire agro-hydrologique

Méthodologies, typologies et processus

« Tout change et rien n'est stable … et… il n'est pas possible de marcher deux fois dans la même rivière »

Héraclite

Cité par Platon, dans *Cratylus*

"πάντα χωρεῖ καὶ οὐδὲν μένει" καὶ "δὶς ἐς τὸν αὐτὸν ποταμὸν οὐκ ἂν ἐμβαίης"

Pa'nta chōri' ke oude'n me'ni ke dis es ton afto'n potamo'n uk an embe'is

"Everything changes and nothing remains still ... and ... you cannot step twice into the same stream"

Avant-propos

Ce mémoire de thèse est le résultat d'un travail de trois années réalisé au sein de l'unité mixte de recherche de l'Inra et Agrocampus Ouest *Sol, agro et hydrosystème Spatialisation* (SAS) de Rennes. Ce travail a été dirigé par Philippe MÉROT et Chantal GASCUEL-ODOUX, avec le soutien de nombreuses autres personnes.

Cette thèse a été financée par une bourse du Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur. Elle s'appuie sur les données d'un site d'étude de l'observatoire de recherche en environnement AgrHys, financé par l'Inra et le CNRS.

Ce travail a été suivi par un comité de pilotage composé de Catherine GRIMALDI (SAS, UMR Inra-Agrocampus Ouest, Rennes), Gérard GRUAU (Géosciences, UMR CNRS-Université de Rennes 1, Rennes), Florentina MOATAR (Géohydrosystèmes continentaux, UR Université François Rabelais, Tours), Laurent RUIZ (SAS, UMR Inra-Agrocampus Ouest, Rennes) et Olivier THOMAS (Environnement et santé, UR EHESP, Rennes).

Trois mois de ces trois années (mi-septembre à mi-décembre 2012) ont été effectués en mobilité internationale dans le groupe de recherche du Prof. Dr. James KIRCHNER (*Physics of environmental systems*, ETH, Zürich, Suisse).

Une collaboration avec des équipes d'informaticiens a aussi eu lieu : Romain TAVENARD, Rémi ÉMONET et Jean-Marc ODOBEZ (IDIAP, Martigny, Suisse), Simon MALINOWSKI et Thomas GUYET (Irisa, Agrocampus Ouest, Rennes) et René QUINIOU (Irisa, Inria, Rennes).

A nous cinq qui avons su continuer sans lui.

A vous tous du pôle terrain qui surveillez Naizin de près.

Remerciements

Jour pour jour, ma thèse s'achève après trois ans… Trois années assez éprouvantes, un cycle de déconstruction, questionnements et reconstruction à tout point de vue, qui n'a été possible que grâce à vous tous.

D'abord grâce à l'atmosphère conviviale du labo de l'UMR SAS, à toutes ses oreilles à l'écoute et attentives. Pour commencer au commencement, merci de m'avoir donné la chance de réaliser ma thèse à l'UMR SAS, et notamment de m'avoir assignée au sujet qui me convenait le mieux ! Merci ensuite pour le soutien, parfois discret, dont vous avez tous fait part à ma reprise le premier hiver de ma thèse. Je pense qu'ailleurs, sans le microcosme de SAS où chacun a tissé différentes relations aux autres, créant ainsi un équilibre souple, je n'aurais pas eu le courage de continuer. Tous vous m'avez, à un moment ou un autre, à la cafète ou sur le terrain, à la cantine ou dans le couloir, apporté un peu d'énergie pour reprendre et persévérer, pour faire des plans et commencer à reconstruire les fondations… car j'en suis là : la thèse touche à sa fin, et je vous quitte avec un projet en tête : la construction devrait pouvoir commencer !

Merci Philippe, y compris pour les conseils de lecture qui m'ont accompagnée pendant mes vacances ici et là : en Finlande, en Géorgie, en Bosnie-Herzégovine, en Suisse. J'espère toujours une visite guidée du Scorff ! Merci Chantal pour ton soutien permanent, un peu maternant, aussi bien dans le travail de thèse que dans la préparation de mon projet post-thèse. Merci à vous deux pour votre encadrement qui a permis à ma thèse d'aboutir dans les temps, avec une valorisation de la thèse bien avancée et de multiples déplacements en congrès. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée. Un grand merci à Monique pour m'avoir longuement écoutée, dans son bureau ou sur les chemins de halage en bord de Vilaine lors de nos midis-course à pied. Merci à Valérie aussi qui partageait ces midis avec nous. Merci à Laurent qui a toujours trouvé les quelques mots justes pour me redonner espoir quand la motivation m'avait quittée (même si je ne crois pas que tu t'en sois rendu compte !). De même merci à Gérard pour la sincérité de toutes tes remarques et commentaires, pour ton investissement quand tu t'engages dans une tâche. Merci aussi à toutes les personnes retrouvées : Alban, Rémi, l'équipe SEH, Ivan (pour mes vélos), et toutes les personnes

rencontrées : Christine, Coralie, Marine, Sophie, Virginie, Cédric L., Hong-Tao, Pierre, Thierry, (entre autres !) et mes voisins de bureaux : Amphone, Cyril, Guillaume et Claude.

Merci aussi au pôle terrain, d'abord pour avoir fourni toutes les données au cœur de la thèse, mais aussi pour avoir accepté de me faire prendre l'air quelques fois en m'emmenant sur les sites d'étude et enfin pour m'avoir aidée maintes fois à réparer mes vélos et la voiture ! (D'ailleurs, merci Mounette et Jean pour la voiture !) Merci à Mikael et Yannick H. pour les dépannages Hydras ! Merci aussi à Cédric D. pour avoir pris soin de ma machine et pour avoir répondu à toutes mes sollicitations informatiques aussi stupides soient elles (jusqu'à rebrancher l'écran de l'ordinateur !)…

Un remerciement tout particulier à mon « jumeau de thèse » parce que sans toi je ne pense pas que j'aurais pu faire ce que j'ai fait pendant ces trois ans. Merci d'abord pour tous ces diners en début de thèse où tu as supporté mes histoires de cœurs ! Merci ensuite pour avoir été très présent, mais ne t'imposant jamais, après son décès. Merci pour m'avoir enseigné tout ce que je sais aujourd'hui de « R ». De quoi aurait l'air ma thèse si tu n'avais pas pris tant de temps, armé de patience, pour accompagner mes premier pas sur Tinn-R avec le « zouhou » package ? Et pas seulement les premiers pas : tous les débogages qui ont suivis, et même lorsque tu étais en Italie et moi en Suisse. Sans toi, point d'Augustine ni de Floc ou Fluc non plus ! Alban, je te dois beaucoup, et j'espère que, où que tu atterrisses après la thèse, j'aurai l'occasion de te rendre la pareille !

James, thank you for having given me the chance to join your early group in ETH. Thank you for your availability during the 3 months of my stay, for all the afternoons spent looking at Naizin's spectra. This way, I had the chance to discover a method that was completely new to me, and also, I discovered ziger and more of Swiss charms! By the way, thanks a lot Christian, for all, including encouragements and support for work! Here I should also thank the entire STEP group for adopting me and sharing coffee breaks and lunch time with me, and waiting for me to finish my meal even if I was so late compared to you!

Un merci aussi pour les quelques relecteurs du manuscrit, en plus de Philippe et Chantal, je pense à Mum, Claire, Guillaume et aussi à Maria pour la validation de la citation d'Héraclite.

De même un merci pour les membres du jury qui se sont déplacés jusqu'à Rennes, venant parfois d'un peu loin. Et aussi aux membres du comité de pilotage pour m'avoir suggéré des pistes à explorer et me redonner confiance.

Bien sûr, toutes ces trois années ont aussi été accompagnée par de nombreuses personnes en dehors du labo : par toute la famille et les amis. D'abord une pensée pour les Ensariens 157 thésards qui ont fini avant moi, me montrant les voix à suivre ou celles à éviter, source de conseils et de réconfort : Gwen N., Béré, Bertrand, Yuna, Melen… Sur Rennes, j'ai pu aussi retrouver Lisa et Jean-Nicolas, Gwen F., Alice R., les copines de Mouvance… Et à l'étranger, Hannah, Helena, Izaskun, Katra, Nina, Marlen, Miha, Rok, Veera…

Merci à tous ceux qui sont venus m'accompagner au milieu des vacances de la Toussaint pour la dernière journée de thèse : pour l'épreuve de la soutenance ! Merci à ceux qui ont participé au pot aussi. Ce fut sincèrement un immense plaisir pour moi de vous voir ainsi réunis.

Et puis un énorme merci à Suzanne, Rose et Yasmine et Mum.

Résumé

Analyse des motifs temporels d'une chronique décennale haute-fréquence de qualité de l'eau dans un observatoire agro-hydrologique : méthodologies, typologies et processus

Ces dernières décennies ont été une période de croissance soutenue de l'hydrologie fonctionnelle. L'enjeu était de comprendre les dynamiques fonctionnelles à l'origine de la qualité des eaux observée à l'exutoire des bassins versants. Pour cela, des observatoires de recherche en environnement (ORE) ont été créés et les différents compartiments hydrologiques y ont été instrumentés. Ces études, portant sur des chroniques relativement courtes, ont donné de nombreux résultats. Certains ORE ont pu être maintenus et procurent aujourd'hui des données long terme. En même temps, les techniques de mesure ont évolué, permettant d'augmenter les fréquences de mesures. Qu'apprend-on de plus des longues chroniques haute-fréquence ? Cette thèse aborde cette question de façon stochastique et fonctionnelle, en se basant sur les données de l'ORE agro-hydrologique AgrHys (Kervidy-Naizin, centre Bretagne). Il s'agit de la première exploration de l'ensemble des chroniques journalières longues de 12 ans de l'ORE. L'accent est mis sur la variabilité temporelle de la chimie de l'eau à l'exutoire : quatre méthodes sont déployées pour étudier les variations des concentrations dans leur succession, au fil des années, des saisons, des crues et pour comprendre les phénomènes météorologiques et hydrologiques à l'origine, au moins partiellement, de la variabilité des concentrations. La première méthode s'attache aux concentrations moyennes dans les différents compartiments hydrologiques (rivière, nappe de haut de versant ou de bas de versant) et aux motifs de variations annuelles (distribution mensuelle des observations) et interannuelles (variogrammes temporels). Elle met en évidence une diversité de dynamiques d'exportation au sein du même bassin versant. La seconde étudie des hystérèses annuelles et montre l'impact des années à conditions hydrométéorologiques extrêmes. La troisième adapte le formalisme probabiliste Latent Dirichlet Allocation, transposé pour l'hydrologie, et propose une classification saisonnière des crues. Enfin, l'analyse spectrale appliquée à un jeu de données plus riche en éléments chimiques permet d'identifier des domaines de fréquences dans lesquels la variabilité de la chronique peut être caractérisée, mettant en évidence le seuil de bruit de mesure. L'ensemble de ces résultats montrent une réelle structuration temporelle du signal de qualité de l'eau. Le signal, marqué pour certains solutés par l'activité agricole intensive, est dominé par la saisonnalité mais varie sensiblement selon les conditions hydrométéorologiques de l'année. Les signaux de crue sont étroitement liés à leur place dans le cycle hydrologique. Une perspective serait de rechercher dans quelle mesure les typologies obtenues sur l'ORE AgrHys sont transposables à des bassins qui n'ont pas bénéficié d'études fonctionnelles préalables.

Mots-clés

Bassin versant agricole, chronique temporelle long terme, variabilité temporelle (cycle annuel, variations saisonnières, crues), multiéléments (nitrate, sulfate, chlorure, carbone organique dissous), qualité de l'eau, climat

Abstract

Functional hydrology reached its best throughout the past decade. Environmental Research Observatories (ERO) were created and equipped to monitor the various hydrological compartments, in order to understand catchment dynamics explaining stream water quality. Studies on catchment dynamics based on relatively short time-series have brought many interesting results on chemical cycles at the catchment scale. EROs that have been maintained till now, provide long-term datasets. Equipment has evolved, enabling an increase of measurement rates. What more can we learn from the long-term high-frequency time-series? The present thesis proposes a statistical approach, together with understanding the hydrological dynamics at the studied agricultural ERO AgrHys (Kervidy-Naizin, Western France). It is the first data analyses performed on the long-term high-frequency dataset of the ERO AgrHys. We focus on temporal variability of hydrological dynamics at the catchment scale and identify the hydro climatic factors responsible for this variability. Four analyses of the daily 12-year long time-series of nitrate, sulfate, chloride and dissolved organic carbon concentrations are done. First, mean concentrations of the hydrological compartments (stream, mid-slope and down-slope groundwater) and annual and inter-annual patterns (monthly distributions and temporal variograms, respectively) show a diversity of export dynamics within the catchment. Second, annual hystereses show the impact of extreme hydro climatic conditions. Third, the probabilistic Latent Dirichlet Allocation model adapted to hydrology leads to a seasonal classification of floods. Last, spectral analysis performed on an enlarged dataset (more chemical elements) enable us to identify frequency domains in which the variability can be characterized and where measurement noise is pointed out. The results emphasize a temporal structure of the water quality signal. This water quality signal, impacted by agriculture practices for some solutes, is dominated by annual variations but varies according hydro climatic conditions of the year. Flood signals are seasonal depending on the hydrological cycle. In further research, the classifications obtained on the ORE AgrHys could be transposed to catchments unmonitored by previous studies.

Keywords

Agricultural catchment, data analysis, long-term time-series, temporal variability (annual cycle, flood), multi-solute (nitrate, sulfate, chloride, dissolved organic carbon), water quality, climate

Résumé grand public

Analyse de données temporelles d'un observatoire de recherche en environnement:
A la découverte de liens entre la chimie de l'eau d'un ruisseau et la météo

Les observatoires de recherche en environnement, dits ORE… Qu'est-ce que c'est ? Et pour quoi faire ? Les ORE sont des sites d'observations et/ou d'expérimentation long terme. Ils fournissent des données, ouvertes à toute la communauté scientifique. Ces données sont utilisées pour comprendre comment les écosystèmes évoluent sous influence des activités humaines et des changements globaux, comme le changement climatique. D'une façon plus générale, les données d'ORE permettent de modéliser le fonctionnement et la dynamique des écosystèmes pour prédire leur évolution sous diverses contraintes (changement d'occupation des sols, changement climatique,…). Le travail présent se base sur l'ORE AgrHys – pour Agro-Hydrosystème. Là, au cœur de la Bretagne, le bassin versant de Kervidy-Naizin est ausculté avec minutie : les variables hydrologiques (débit, profondeur de la nappe, météo…) et la chimie de l'eau sont mesurées et mises en relation avec l'activité agricole. Cette activité agricole est intensive et permet alors d'étudier l'effet de cette pression sur le milieu. L'ORE AgrHys dispose maintenant de plus de dix ans de mesure à haute et très haute fréquence (journalière à sub-horaire). La durée et la fréquence des mesures, ainsi que la diversité des variables étudiées, font de ces séries une richesse tout à fait exceptionnelle à exploiter. Mais comment analyser un tel jeu de données ? Qu'apprendre de plus par rapport aux études plus courtes conduites sur le même site ?

L'accent est mis sur l'analyse des variabilités temporelles de la chimie de l'eau : étudier les variations des concentrations dans leur succession, au fil des années, des saisons, des crues, des mesures ; comprendre les phénomènes météorologique et hydrologique à l'origine, au moins partiellement, de la variabilité des concentrations. Pour approcher les différents niveaux de variabilité temporelle, quatre méthodes sont utilisées.

Tout d'abord, les chroniques journalières les plus longues pour les concentrations en nitrate, sulfate, chlorure et carbone organique dissous sont considérées dans leur ensemble. Une diversité de dynamiques temporelles d'exportation hors du bassin versant associées à une distribution spatiale particulière au sein du même bassin versant a été mise en évidence grâce à l'analyse des concentrations dans les différents compartiments hydrologiques (ruisseau, nappe de haut de versant ou de bas de versant, de surface ou de profondeur). Nitrate et chlorure se distinguent comme des éléments apportés dans le bassin, contrairement aux autres qui y sont produits. Ce n'est qu'un exemple, d'autres facteurs expliquent cette diversité de dynamique temporelle.

Puis, les motifs de variations annuelles sont approfondis en proposant une représentation des concentrations en fonction d'un paramètre hydrologique. On observe alors un décalage : les concentrations varient avec un retard par rapport au paramètre hydrologique. On parle de propriété d'hystérésis. Cette représentation permet alors d'observer les variations de motifs qui ont lieu lors des années à météo particulière, en raison de la variabilité du climat. On montre que le bassin versant stocke certains éléments chimiques qu'il libère différemment selon la météo.

Ensuite, l'échelle des crues est analysée. Pour cela, une méthode nouvelle dans le domaine de l'hydrologie est appliquée. C'est un modèle basé sur des lois de probabilité créé à l'origine pour extraire des champs lexicaux d'ensemble de documents textuels. Ici, il a été transposé pour réaliser une typologie des crues. Ces groupes de crue sont ensuite expliqués par les conditions hydrométéorologiques.

Enfin, les chroniques sont analysées dans le domaine fréquentiel pour caractériser la variabilité de la chronique. Pour cette partie, le jeu de données analysé est complété par (i) une trentaine de chroniques journalière de trois ans (représentant une grande part de la table de Mendeleïev, ce qui renforce le caractère multi-éléments de cette thèse) ; et (ii) deux chroniques très haute fréquence (pour nitrate et carbone organique dissous). La variabilité basse fréquence (cycle annuel ou plus) est plus importante que la variabilité haute fréquence (subjournalière) qui est atténuée par des processus internes au bassin versant.

Ces différents résultats soulignent le fait que la chimie de l'eau n'est absolument pas constante, et ce quelle que soit l'échelle de temps considérée : d'une année à l'autre, d'une saison à l'autre et même d'une crue à l'autre. A chacune de ces échelles, le climat, lui-même variable, explique une bonne part de la variabilité de la chimie de l'eau. L'effet de l'agriculture est également visible et s'exprime dans le temps en conduisant à des motifs particuliers.

Il serait intéressant ensuite d'étudier dans quelle mesure les informations obtenues sur les bassins versant connus peuvent être transposables à des bassins pour lesquels on ne connait rien. Les typologies établies sur les bassins d'ORE constituent des hypothèses à tester sur d'autres bassins.

Liste des abréviations

AgrHys	Temps de réponse dans les agro-hydrosystèmes
AISH	Association Internationale des Sciences Hydrologiques
CM	*Clustering Methods,* méthode de partitionnement
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
COD (*DOC*)	Carbone organique dissous, *dissolved organic carbon*
EMMA	*End Member Mixing Analysis,* modèle à pôles de mélange
EPTB	Etablissement Public Territorial de Bassin
FAO	*Food and Agriculture Organisation*
GIEC (*IPCC*)	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat, *Intergovernmental Panel on Climate Change*
ICP-MS	*Inductively coupled plasma – mass spectrometry,* spectrométrie torche à plasma
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
IRSTEA	Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture
LDA	*Latent Dirichlet allocation*
ORE	Observatoire de Recherche en Environnement
PSD	*Power spectrum density,* densité de puissance spectrale
PUB	*Prediction in ungauged basin,* prédiction en bassin non instrumenté
RBV	Réseau de Bassins Versants
TNT2	*Topography-based nitrogen transfer and transformations*
UGB	Unité de gros bétail

Table des matières

Avant-propos i
Remerciements iii
Résumé vii
Abstract viii
Résumé grand public ix
Liste des abréviations xi
Table des matières xiii

1. Introduction générale 1
1.1. Les observatoires en sciences hydrologiques 3
1.1.1. L'hydrologie, début d'une science 3
1.1.2. Premier temps, l'ingénierie hydrologique 3
1.1.3. Comprendre les processus hydrologiques : l'hydrologie fonctionnelle 4
1.1.4. L'hydrologie aujourd'hui 5
1.2. Les différents niveaux d'étude de la variabilité temporelle 6
1.2.1. Les réponses évènementielles 7
1.2.2. Les variations long terme 8
1.2.3. Etude de la saisonnalité 9
1.2.4. Le rôle de la météorologie et du climat 10
1.3. Stratégie de recherche 12
1.3.1. Objectifs de recherche 12
1.3.2. Plan du mémoire 15
2. L'ORE AgrHys, site de Kervidy-Naizin 17
2.1. Un bref historique de l'observatoire 19
2.2. Description du site d'étude 22
2.2.1. Description générale et cours d'eau du Coët-Dan 22
2.2.2. Géologie et nappe superficielle 23
2.2.3. Les sols 24
2.2.4. Le climat 25
2.2.5. L'occupation du sol 26
2.3. Instrumentation actuelle du site pour le suivi long-terme 27
2.3.1. Mesure du débit 27
2.3.2. Mesure de la météo 27
2.3.3. Mesure de la chimie de l'eau à l'exutoire 28
2.3.4. Mesure des données piézométriques : niveaux d'eau et chimie de l'eau de nappe 28

2.3.5. Données complémentaires au suivi long terme 29
2.4. Mise à disposition des données 30
2.5. Synthèse imagée du fonctionnement hydrologique 30
2.6. Kervidy-Naizin, un bassin représentatif … 31
3. La signature saisonnière de la qualité de l'eau 35
3.1. Introduction 37
3.2. Article publié dans *Hydrology and Earth System Sciences* 39
3.3. Conclusion 53
4. Variations interannuelles de la signature saisonnière en fonction du climat 57
4.1. Introduction 59
4.2. Article publié dans *Journal of Hydrology* 61
4.3. Conclusion 73
5. La variabilité évènementielle : une distribution temporelle des motifs de crues 77
5.1. Introduction 79
5.2. Article publié dans *Water Resources Research* 81
5.3. Conclusion 95
6. Analyse de la structure des chroniques temporelles à différentes échelles de temps 99
6.1. Introduction 101
6.2. Article publié dans *Environmental Science & Technology* 103
6.3. Conclusion 115
7. Conclusion générale 119
7.1. Rappel des objectifs 121
7.2. Synthèse des résultats 122
7.2.1. Que savons-nous de plus sur le fonctionnement du bassin versant ? 122
7.2.2. Contributions méthodologiques 123
7.2.3. Limites et perspectives de nos contributions 128
7.3. Enseignements généraux pour les ORE 130
7.4. Contribution aux enjeux de société 132

Bibliographie générale 137
Liste des tableaux 143
Table des figures 143
Annexe 145
Quelques questions-réponses pour tous autour du sujet de la thèse 147

1.

Introduction générale

L'hydrologie est l'étude du cycle de l'eau au sens large. Différentes échelles et compartiments hydrologiques sont considérés. Des Observatoires de recherche ont été mis en place par les hydrologues pour ausculter l'environnement et comprendre la circulation de l'eau et des solutés qu'elle transporte.

L'hydrologue décrypte alors les données temporelles acquises sur ces observatoires. Ces données traduisent les variations dans le temps des variables étudiées. Parmi ces variations, il y a : la tendance sur le long terme, les cycles saisonniers et leur variabilité sur le moyen terme, la réponse aux pluies sur le court terme. Ces variations observées sont liées à celles du climat et des activités humaines. Climat et activités humaines marquent le milieu durablement et peuvent avoir des effets au-delà de leur temporalité propre.

Cette thèse cherche à définir des variations "types" de la chimie de l'eau pour chacune des échelles de temps et à analyser en quoi elles dépendent des conditions météorologiques.

1.1. Les observatoires en sciences hydrologiques

1.1.1. L'hydrologie, début d'une science

L'hydrologie est une science relativement récente (Dubreuil, 2003) : alors que des techniques (irrigation, aqueducs) et des descriptions naturalistes (nilomètres) des sources d'eau et rivières datent de l'Antiquité, la connaissance quantitative du cycle de l'eau, base de l'hydrologie, est bien plus récente. La naissance de l'hydrologie est souvent attribuée à la parution en 1674 de l'ouvrage *De l'origine des fontaines* de Pierre Perrault. Il décrit et quantifie pour la première fois les relations entre précipitations et écoulements, soit une partie du cycle de l'eau. Environ un siècle plus tard, Edmond Halley complète la description du cycle de l'eau en découvrant le rôle de l'évapotranspiration (Gascuel-Odoux, 2000). Pendant une longue période, l'étude de l'eau est à l'interface de la physique ou de la géographie. En hydraulique et en mécanique des fluides, les grandes lois de l'écoulement comme celles de Darcy et de Saint Venant sont construites. Les géographes cherchent à comprendre les inondations, la navigabilité, l'alimentation en eau des villes, etc. C'est au cours du XXème siècle que l'hydrologie, à l'instar de nombreux domaines scientifiques, acquiert un statut de science à part entière, avec notamment la création de l'Association internationale d'hydrologie scientifique à Madrid en 1923, qui est aujourd'hui et depuis 1971 l'Association internationale des sciences hydrologiques (AISH).

1.1.2. Premier temps, l'ingénierie hydrologique

L'existence au sein de l'AISH de commissions dédiées à l'étude statistique des données reflète bien l'évolution des sciences hydrologiques. En effet, en 1930, il y a six commissions à l'AISH dont une intitulée « méthodes statistiques ». Les données acquises depuis le début du siècle par les services d'électricité ou de voies ferrées notamment commencent à être suffisantes pour calculer probabilités et statistiques. L'attention est portée sur les mesures de débit et de précipitation en un point du cours d'eau : l'exutoire. La stationnarité des variables est une hypothèse forte. Les études statistiques permettent le dimensionnement d'ouvrages, l'étude de périodes de retour d'évènements extrêmes ou l'établissement de courbe de tarage.

1.1.3. Comprendre les processus hydrologiques : l'hydrologie fonctionnelle

Parallèlement, les premières études de bassins versants commencent. Rodda (1976) rapporte que dès 1919, deux bassins adjacents qui diffèrent par l'occupation du sol sont instrumentés en Suisse : le Sperbelgraben, forestier, et le Rappengraben, où les pâtures prédominent. Les différences de bilan hydrologique annuel, bilans calculés grâce aux mesures de débit et de pluie, sont au cœur de la recherche et expliquées par le contraste d'occupation du sol. Ce sont véritablement les processus internes au bassin versant qui sont étudiés. Un certain nombre d'autres bassins adjacents sont instrumentés, mais c'est dans les années soixante que leur nombre explose. Rodda (1976) les classe en deux groupes : les bassins d'expérimentation et ceux d'observation. Dans les deux cas, les études portent sur l'impact hydrologique d'un changement, par exemple le changement d'occupation du sol, ou d'une différence de contexte (topographie, pédologie, géologie, climat). Bon nombre de bassins sont en contexte forestier et l'effet des coupes à blanc suivies de reboisement ou de conversion à l'agriculture est étudié. Les bassins d'expérimentation diffèrent de ceux d'observation car le changement est délibéré, provoqué par l'expérimentateur ou simplement mis en œuvre par des acteurs sociaux et observés par les scientifiques. L'hydrologie est alors dite « fonctionnelle » : elle cherche à comprendre les processus hydrologiques internes aux bassins versants qui expliquent les différences entre les bassins. Pour cela, les hydrologues se concentrent sur des sites d'observations lourdement instrumentés de façon à obtenir des connaissances sur les différents réservoirs hydrologiques. L'instrumentation des nappes d'eau a conduit au concept de zone contributive ((Cappus, 1960 ; Dunne et Black, 1970) cités par Amboise (1999)). Ce concept développe l'idée que le bassin versant présente des zones actives, zones d'affleurement des nappes superficielles dans les bassins versants de sub-surface. C'est à ce moment que paraissent de grandes synthèses sur le fonctionnement hydrologique de bassins versants (Ambroise, 1999).

Le questionnement sur la qualité des eaux est plus récent : il se développe dans les années soixante-dix, quand les problèmes de dégradation de la qualité de l'eau font jour. Là aussi, il s'agit dans un premier temps de faire des bilans annuels concernant quelques éléments chimiques. Rodda (1976) mentionne les travaux de Keller (1972) dans les pré-Alpes et ceux de Pierce (1970) à Hubbard Brook comme les premières publications sur la qualité de l'eau. Les bassins versants hydrologiques deviennent des supports pour la géochimie, et peu à peu, alors, que le fonctionnement hydrologique des petits bassins versants est compris, ces observatoires sont maintenus pour comprendre les problèmes de qualité de l'eau qui constituent un nouvel enjeu de société (respect de norme de potabilité par exemple) (Burt et al., 2010 ; James, 1976).

1.1.4. L'hydrologie aujourd'hui

Ces observatoires hydrologiques, assez nombreux, deviennent de plus en plus « thématiques » soit écologiques, éco-hydrologiques, agro-hydrologiques, etc., en fonction des questions de recherche posées par les scientifiques en charge des sites ou des organismes financeurs (Dubreuil, 2003 ; Monchy et Merot, 2012 ; Rodda, 1976 ; Vagstad et Bechmann, 2013). Ceux qui ont été maintenus jusqu'à aujourd'hui procurent des données sur le long terme de qualité de l'eau. Quelques bassins sont mentionnés ci-après à titre d'exemples (liste *ad minima* et loin d'être exhaustive) : le bassin versant de Slapton (GB), le bassin de Naizin (FR), le bassin de Plynlimon (GB), le bassin versant du Strengbach (FR), le bassin de Yukon (CA) (Burt et al., 1983 ; Cann, 1990 ; Neal, 1997 ; Probst et al., 1995 ; Whitfield et Whitley, 1986). Le bassin de Plynlimon (GB) possède maintenant une trentaine d'années de mesure hebdomadaire de qualité de l'eau et de paramètres hydro-météorologiques (Neal et al., 2011).

Les techniques de mesure ayant évolué (nouveaux capteurs, télécommunication sans fils pour le transfert des données du terrain au laboratoire), les longues séries de données sont aussi plus fréquentes (Faucheux et al., 2013 ; Neal et al., 2012 ; Soulsby et al., 2008). Au sein des réseaux d'ORE - réseaux de bassins versants (RBV) pour la France, *Demonstration Test Catchments* en Grande Bretagne, *Long Term Ecological Research Network* ou *Critical Zone Observatories* aux Etats-Unis d'Amérique, JOVA en Norvège par exemples, créés pour stimuler la généricité des connaissances - les acquis sur ces méthodes de suivi sont discutés et partagés. Au-delà des techniques, ces réseaux rassemblent une grande diversité de contextes géo-pédo-climatiques et sont ainsi propices à tester la généricité des connaissances. Enfin, les réseaux permettent d'échanger sur les analyses des données, ce qui est nécessaire aujourd'hui au regard de la durée (décennie ou plus) et la fréquence (sub-horaire) des mesures, ainsi que du nombre de variables étudiés (hydrologiques, météorologiques, chimiques). Un retour aux analyses statistiques sur des données aussi riches se justifie, tout en s'appuyant sur les résultats du point de vue du fonctionnement du bassin versant. Notons qu'en 2007, un groupe de travail « statistique en hydrologie » est de nouveau créé au sein de l'AISH. En 2011, il devient une commission à part entière (www.stahy.org). Cette tendance est aussi visible au sein de l'association *European Geoscience Union*, qui propose depuis quelques années une session d'hydro-informatique et une revue intitulée Instrumentation Géoscientifique, Méthodes et Systèmes de données (*Geoscientific Instrumentation, Methods and Data Systems*). Ces deux dernières références concernent essentiellement l'hydrologie quantitative. Il y a moins d'articles qui portent sur le traitement des données en hydrologie qualitative ou sur l'analyse couplée de la quantité et la

qualité de l'eau ou sur l'analyse de la variabilité des liens hydro-chimiques. Il y a sur ce plan une attente importante de la communauté scientifique.

Ce travail, dans lequel la qualité de l'eau est abordée par une approche fonctionnelle et statistique, contribue à répondre à cette attente.

1.2. Les différents niveaux d'étude de la variabilité temporelle

Focalisée sur la qualité chimique de l'eau de rivière et sa variabilité, nous nous appuyons sur une partie de la définition donnée par l'AISH dans l'article premier de ses statuts (IAHS/AISH, 2000) : l'hydrologie qualitative est l'étude de la chimie de l'eau de rivière et de son rapport avec les conditions climatiques et le fonctionnement hydrologique du bassin versant. Dans la littérature, les études portant sur les effets du fonctionnement d'un bassin versant sur la qualité de l'eau se déclinent en plusieurs échelles temporelles, souvent trois (Fig.1.1) : les tendances long terme, la saisonnalité et les réponses évènementielles (Bloschl et Sivapalan, 1995 ; Burt et al., 2010 ; Moran et al., 2008).

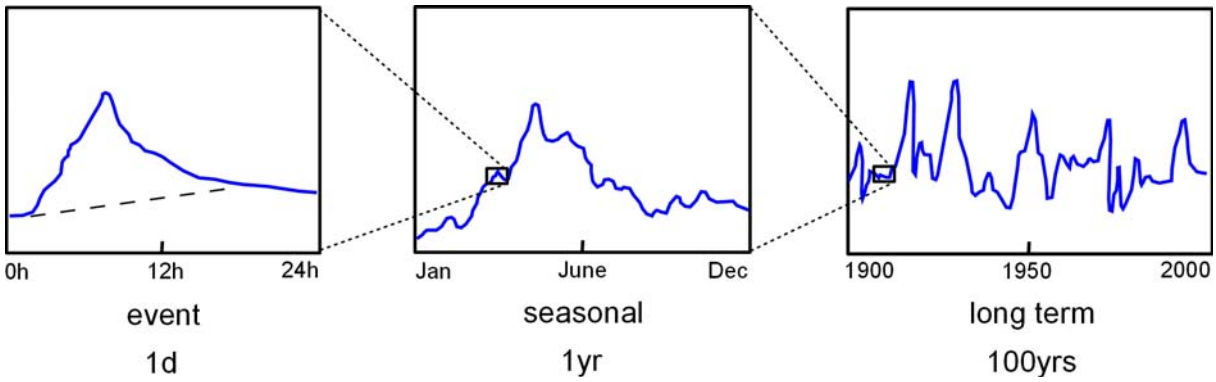


Figure 1.1. Hétérogénéité (variabilité) des processus hydrologiques pour une gamme d'échelles temporelles (D'après Bloschl et Sivapalan (1995))

On retrouve par défaut ces trois échelles temporelles dans les fonctions de décomposition de chroniques temporelles proposées par certains logiciels de traitement statistique comme R (Fig.1.2). A ces échelles temporelles correspondent des niveaux de variabilité et des méthodes d'analyses différentes, présentées ci-après.

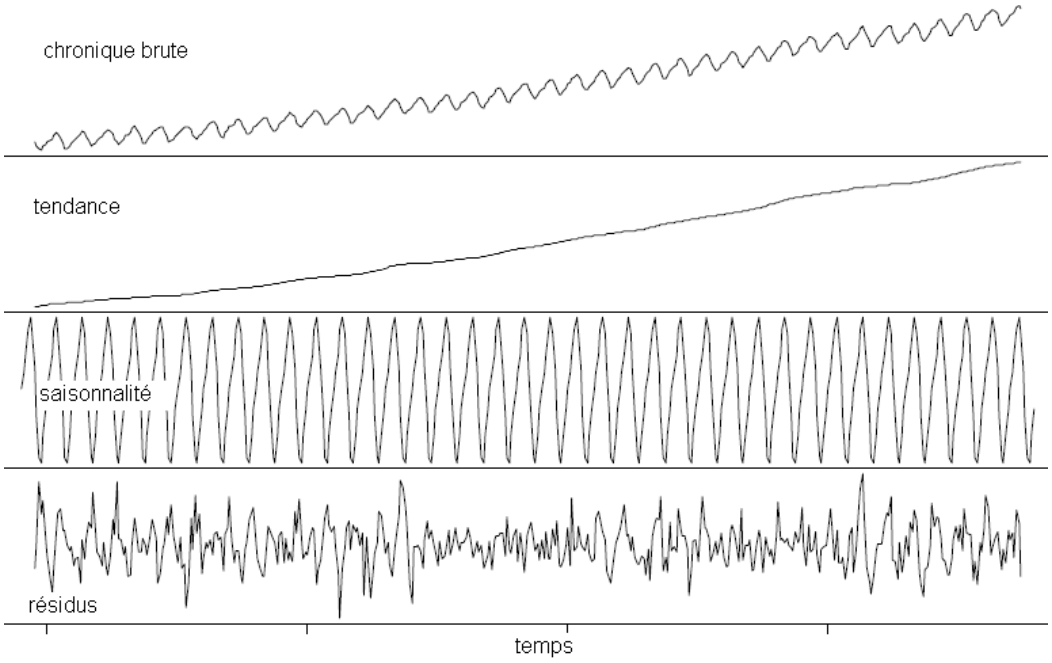


Figure 1.2. Décomposition d'une chronique temporelle en appliquant la fonction « decompose » dans R. Par défaut, trois niveaux sont détectés : la tendance, la saisonnalité et les résidus, qui traduisent des variations évènementielles. (Adaptée de (Dettling, 2012))

1.2.1. Les réponses évènementielles

Les études sur de brèves variations de concentrations sont basées sur des échantillonnages fins (horaires ou sub-horaires, possible grâce à l'automatisation des prélèvements). Il s'agit d'analyser des variations de la composition chimique de l'eau pendant les crues (Seeger et al., 2004 ; Williams, 1989), qui sont à relier à l'apparition d'évènements ponctuels d'origine météorologique (comme les précipitations) ou agricoles (pollutions ponctuelles, modifications des états de surface, …). C'est donc la variabilité évènementielle, de quelques heures à quelques jours, qui est étudiée. Cette variabilité peut être suivie de plus en plus finement grâce au développement de nouveaux appareils de mesure *in-situ* haute fréquence comme les sondes spectrométriques ou les laboratoires d'analyse de terrain. La chronique n'a pas besoin d'être longue, ou continue, mais comme le souligne Burt (2010) plus la chronique est courte, plus la probabilité d'interpréter de façon erronée des données est forte (ce qui est vrai quel que soit le niveau de variabilité étudié). Il existe alors de nombreuses méthodes d'analyses de ces segments de chroniques, à commencer par les graphes temporels (étude de la synchronisation des variations entre pluie, débit, ratios d'éléments chimiques) (Merot et al., 1981), accompagnés de statistiques quantitatives (moyenne, médiane, étendue, distribution). Une déclinaison classique des graphes temporels est de représenter l'un des paramètres en fonction d'un autre. Des hystérèses de crue sont générées et une typologie de ces hystérèses établie (Williams,

1989). Le plus souvent ces études portent sur un élément connu pour être exporté lors des crues, comme le carbone organique dissous ou les matières en suspension, ainsi que les éléments qui y sont liés, comme le phosphore. L'étude des crues grâce au modèle de pôles de mélange (*End Member Mixing Analysis*, EMMA) nécessite au minimum n-1 éléments s'il y a n pôles identifiés dans le modèle (Barthold et al., 2011 ; Durand et Torres, 1996 ; Morel et al., 2009). La composition en chaque élément est considérée comme le marqueur d'un compartiment hydrologique. L'étude des crues par la méthode EMMA permet alors de connaitre les compartiments sources au sein du bassin versant. Le nombre de crues étudiées est souvent limité. Les éléments chimiques mesurés dans l'eau servent de traceurs hydrologiques et les crues sont révélatrices du fonctionnement du système. Quand les crues sont nombreuses, elles peuvent être regroupées par similarité. Jusqu'à maintenant pour ce type d'analyse en hydrologie qualitative, les crues sont décrites par un ensemble de paramètres : conditions avant la crue, caractéristiques de la crue (temps de montée, débit maximal, etc.), variations de la chimie au cours de la crue (flux pendant la montée, pic de concentration, etc.) (Seeger et al., 2004), puis des analyses en composantes principales, des analyses discriminantes ou des méthodes de partitionnement (*clustering*) sont réalisées (Orwin et Smart, 2004). La définition des paramètres décrivant les crues est une limite de ces méthodes : il y a une hypothèse *a priori* sur les paramètres importants et un risque d'oublier des paramètres qui ne seraient pas identifiés. Par la description des crues, la dimension temporelle est aussi perdue : il est souvent difficile de replacer la crue dans le temps et la crue elle-même n'est plus un segment de chronique. Il ressort ainsi un besoin d'analyse des crues sans définition de paramètres descriptifs au préalable et qui conserve la dimension temporelle.

1.2.2. Les variations long terme

Les variations long terme sont définies comme des variations s'exprimant sur au moins 20 années (Burt et Worrall, 2009 ; Moran et al., 2008 ; Vagstad et Bechmann, 2013). Plus la chronique est longue (et ancienne), moins l'échantillonnage sera fréquent (souvent mensuel). On trouve cependant de longues chroniques à pas de temps hebdomadaire, comme sur le site de Plynlimon. Les longues chroniques permettent d'étudier les ruptures ou tendances qui peuvent être causées par des changements (changement d'usage des sols, changement climatique, non-stationnarité des systèmes) (Gascuel-Odoux et al., 2010 ; Howden et al., 2010 ; Hrachowitz et al., 2013a ; Monteith et al., 2000 ; Rodda, 1976) mais aussi la variabilité autour de ces tendances. Par exemple la tendance générale se divise en tendances d'hiver et d'été qui peuvent être antagonistes (Aquilina et al., 2012). Les tendances et les cycles longs (pluriannuels) dans les chroniques, chroniques considérées

indépendantes, sont étudiés par des modèles statistiques comme la corrélation de Spearman (Monteith et al., 2000), celle de Mann-Kendall, l'estimation de la pente de Sen (Khaliq et al., 2009), l'analyse spectrale ou les variogrammes (Zhang et Schilling, 2005). Les méthodes permettant d'étudier les relations entre la dynamique de la chimie de l'eau et celle des conditions hydro-climatiques incluent les régressions linéaires (Khaliq et al., 2009 ; Monteith et al., 2000), les régressions à écarts distribués (Benitez-Gilabert et al., 2010), les modèles auto-regressifs (Burt et Worrall, 2009 ; Jones et Smart, 2005), les comparaisons de variogrammes, l'analyse co-spectrale (Kirchner et al., 2000 ; Zhang et Schilling, 2005) et les comparaisons d'auto-corrélations avec des médianes standardisées du climat (Jones et Smart, 2005). Dans la variabilité long-terme, on distingue aussi les études portant sur les impacts du changement climatique sur la qualité de l'eau, la modélisation sert alors à tester des hypothèses d'effet du changement climatique (Ducharne, 2011 ; Salmon-Monviola et al., 2013 ; Thodsen et al., 2008) et d'usage des sols (Aquilina et al., 2012). Les tendances s'expliquent par des dynamiques de mélange des compartiments hydrologiques : par exemple, si un compartiment hydrologique est très concentré, il faudra du temps pour que l'eau de recharge (pouvant elle-même être riche en éléments) le dilue.

1.2.3. Etude de la saisonnalité

Enfin, il existe un niveau de variabilité intermédiaire : intra-annuel ou saisonnier, particulièrement important en zone tempérée. Pour son étude, quelques années hydrologiques ou quelques saisons suffisent, si elles intègrent la variabilité climatique. Il ne semble pas y avoir de règles sur les fréquences d'échantillonnage des chroniques utilisées pour étudier la saisonnalité. Comprendre la saisonnalité permet de comprendre les processus annuels ou saisonniers de production, stockage et exportation (Dawson et al., 2008 ; Martin et al., 2004 ; Mulholland et Hill, 1997). Ce niveau de variabilité est celui privilégié pour l'étude fonctionnelle des bassins versants. Des variations de signaux annuels qui se répètent d'année en année (comme la reprise des écoulements après la saison sèche, la recharge de nappe, la fonte des neiges, etc.) permettent d'étudier la variabilité interannuelle de ces signaux et leurs effets sur la qualité de l'eau. Chacune des années est alors considérée comme une répétition d'expérience, et s'appuie de façon implicite sur l'hypothèse de stationnarité du système. L'étude de la variabilité interannuelle de la saisonnalité est possible si la chronique est suffisamment longue. Il s'agit dans ce cas, de définir la saisonnalité en rejetant l'hypothèse de stationnarité. La saisonnalité météorologique et hydrologique (saisonnalité de la mobilisation des compartiments à composition chimique différente) explique le caractère saisonnier

de la chimie de l'eau. Un petit nombre d'études fait le lien entre la variabilité interannuelle des conditions hydrométéorologiques et la variabilité interannuelle de la chimie de l'eau.

1.2.4. Le rôle de la météorologie et du climat

Pour commencer, il convient de définir les termes de météo et de climat l'un par rapport à l'autre. La météo est le temps qu'il fait au fil du temps qui passe, alors que le climat est défini comme la statistique du temps qu'il fait (c'est-à-dire de la météo). Le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC ou *IPCC*) font leur statistique climatique sur des périodes de 30 ans. Un autre terme à définir dès maintenant est celui de la variabilité climatique : elle décrit les variations de l'état moyen et autres statistiques du climat à toutes les échelles de temps et d'espace allant au-delà de celles d'un évènement météorologique particulier. Pour les trois échelles de temps évoquées ci-dessus, les conditions climatiques ou météorologiques influencent la qualité de l'eau. En effet, les chroniques temporelles elles-mêmes se décomposent en tendance, saisonnalité et résidus, et sont des variables de forçage du fonctionnement du bassin versant.

Ambroise (1999) souligne que les apports d'eau (épisodiques) contrôlent plutôt la composante résiduelle du signal hydrologique ; alors que les apports énergétiques contrôlent la périodicité du même signal (rythme nycthéméral, cycles annuel ou pluriannuel (Oscillation Nord-Atlantique) notamment). Les études traitant de l'effet du forçage atmosphérique (météo ou climat) se concentrent sur l'un ou l'autre de ces apports (Monteith et al., 2000 ; Oygarden, 2013 ; Reynolds, 1995 ; Vegas-Vilarrúbia et al., 2012). Reynolds et Edwards (1995) ont souligné l'importance de la saisonnalité, de la sécheresse, du gel-dégel des sols et de la fonte des neiges sur l'exportation des nitrates. Delpla et al. (2009) identifient la pluie, la température et les radiations solaires comme les facteurs climatiques ayant le plus d'influence sur la qualité de l'eau. Gascuel-Odoux et al. (2010) confirment le rôle des précipitations à l'échelle du bassin versant, plus particulièrement de la pluie efficace annuelle. En effet, tous ces facteurs affectent à la fois les stocks dans les compartiments sources (sol, air) et puits d'éléments (rivières, lacs), mais aussi les mécanismes de transport (via l'effet sur les chemins d'écoulements préférentiels et les débits). Sur ce point Bloschl et Sivapalan (1995) suggèrent qu'(i) à l'échelle de l'évènement, l'écoulement dans la rivière est contrôlé par les caractéristiques de l'évènement météorologique et du bassin versant, (ii) à l'échelle saisonnière, l'écoulement est contrôlé par les caractéristiques physio-climatiques (soit le cycle annuel des précipitations et de l'évapotranspiration) et (iii) à l'échelle du long terme, l'effet de la variabilité long terme des précipitations, du climat et des processus géomorphologiques et anthropiques peut apparaitre. Ambroise (1999) reprend cette idée en disant qu'à l'échelle évènementielle, le forçage

est dû aux conditions météorologiques, « variant selon la date et les caractéristiques des masses d'air », alors qu'aux échelles saisonnières et long terme, le forçage est dû aux caractéristiques climatiques « qui contrôlent l'intensité, la durée, la fréquence, la séquence et la répartition saisonnière des apports en eau et énergie ». Concernant les stocks d'éléments, les biotransformations qui ont lieu dans les compartiments sont perturbées par les modifications des conditions météorologiques, ce qui impacte la disponibilité en éléments (Borken et Matzner, 2009 ; Harms et Grimm, 2010). Les compartiments sources sont aussi indirectement impactés par les changements climatiques parce que les pratiques agricoles et forestières et les variétés ou essences plantées évoluent avec le climat (Bower et al., 2004 ; Zhang et al., 2001). Pour les compartiments puits, l'exemple des sècheresses estivales est probant : ces dernières altèrent la température de l'eau et provoquent des blooms algaux et la consommation en certains éléments dissous (van Vliet et Zwolsman, 2008) ou encore des stockages temporaires d'éléments exportés l'année suivante, comme pour les nitrates (Gascuel-Odoux et al., 2010). Il apparait alors difficile de découpler l'étude de la variabilité de la qualité de l'eau de celle des conditions climatiques.

1.3. Stratégie de recherche

Notre étude de la variabilité temporelle doit donc se positionner par rapport à ces trois classes de variabilité. Suite à ce bref état de l'art, le travail de recherche effectué dans au cours de ce doctorat est remis dans son contexte, et les objectifs et hypothèses de travail sont énoncés, avant la présentation au Chapitre 2 de l'observatoire et des principaux résultats connus.

1.3.1. Objectifs de recherche

A l'instar des nombreux bassins versants d'étude (première partie de ce Chapitre), l'observatoire de recherche en environnement (ORE) de Kervidy-Naizin (AgrHys, http://www7.inra.fr/ore_agrhys) possède désormais des séries long terme. Depuis sa création, l'ORE est le support d'études fonctionnelles portant sur l'hydrologie quantitative, le nitrate et le carbone organique dissous (COD), principalement. Depuis 2000, soit une dizaine d'années, les mesures de la qualité de l'eau sont effectuées quotidiennement pour les concentrations en nitrate, sulfate, chlorure et COD. Comme pour les autres observatoires générateurs d'immenses bases de données, la question posée par Babovic (2005) « *What is to be done with all these data?* » est appropriée :

« Que peuvent nous apprendre toutes ces données ? »

Pour lui, l'exploration de données (*data mining*) est une solution. D'autres publications récentes insistent sur la nécessité de valoriser de tels jeux de données, de les faire parler, d'en extraire le plus d'informations possible. Souslby et al. (2008) constatent que l'analyse de ces données étaient basée jusqu'à maintenant sur des approches relativement simples, et ils proposent d'utiliser d'autres méthodes ou outils disponibles depuis longtemps dans d'autres disciplines comme par exemple l'analyse spectrale. Hrachowitz et al. (2013b) ont également rappelé qu'une des clefs stratégiques de la décennie « prédiction en bassin non jaugé » (PUB) était « d'extraire plus d'information des données, soit par une exploitation plus efficace des données disponibles, soit par l'acquisition de nouvelles données (…) ». C'est bien dans ce cadre général que s'inscrit le présent travail.

- Objectif 1a – Extraire plus d'informations des données long termes, haute fréquence et multiéléments de qualité chimique de l'eau à Kervidy-Naizin, par une approche fonctionnelle et statistique.

Précisons un peu plus ce premier objectif général, grâce à l'article de Gupta et al. (2008) plaidant pour la « réconciliation de la théorie avec les observations ». Ils rappellent que la théorie conduit à la construction de modèles, en d'autres termes que le modèle est une mise en code, ou une formalisation, de la théorie, tandis que les données conduisent à l'obtention d'information, cela dans un contexte donné, soit avec un filtre particulier (comme par exemple une question de recherche). Alors qu'il est acquis que l'information est nécessaire pour faire fonctionner les modèles, ils soulignent que les données sont nécessaires pour alimenter la théorie (Fig.1.3) et souhaitent que cette phase soit de nouveau un peu plus investie par les hydrologues.

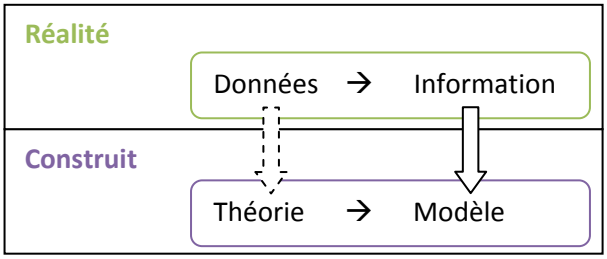


Figure 1.3. Transcription graphique de la base du papier de Gupta et al. (2008). Les modèles sont une mise en code de la théorie. L'information est issue d'un traitement de données orienté par le questionnement. Alors que les informations sont couramment utilisées pour faire fonctionner les modèles, ils souhaitent qu'une attention plus grande soit portée sur l'utilisation des données pour construire les théories.

Pour ce faire, ils proposent de remettre l'accent sur la caractérisation de « signatures » qu'ils définissent comme des dynamiques de réponse, des comportements ou des motifs. Avant eux, Panu et al. (1978) avaient défini un motif hydrologique comme étant la description de données hydrologiques observé à pas de temps régulier. L'identification de ces signatures est utile à la conception de modèles et à leur évaluation (Fig.1.4). Ils concluent sur ces mots : trouver de nouvelles signatures suggèrera l'existence de nouvelles informations contenues dans les données, qui devraient être intégrées pour garantir un bon modèle.

- Objectif 1b – Définir des signatures (motifs, dynamiques de réponse) à partir des données multiéléments de qualité chimique de l'eau à l'exutoire de Kervidy-Naizin pour aider à la compréhension du système bassin versant ; proposer des méthodes génériques pour l'identification de signatures chimiques.

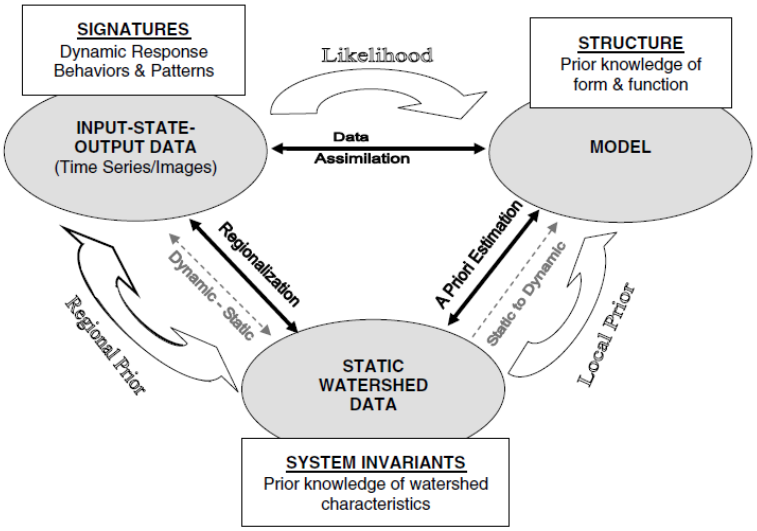


Figure 1.4. Les trois niveaux d'informations utiles pour contraindre un modèle prédictif (d'après Gupta et al., 2008 ; © 2008 John Wiley and Sons, Ltd.) Dans cette thèse, l'accent est mis sur l'identification de signatures.

Revenons sur la notion de contexte mentionnée précédemment. Les données ne sont qu'une série de nombres, qui, une fois passées au filtre d'un ou plusieurs contextes ou questions de recherche, permettent de donner du sens et d'obtenir de l'information. Pour illustrer cette notion de filtre, Gupta et al. (2008) proposent de considérer l'analyse de chroniques longs termes. Une première personne dans son contexte, pourra s'intéresser aux tendances, alors qu'une seconde, dont le contexte diffère, s'intéressera à la périodicité. En effet, ce sont les contextes qui nous guident pour choisir les méthodes d'extraction de l'information. Ici, nous passons les données à travers le filtre de l'analyse de la variabilité temporelle, comme définie ci-dessus. Une dizaine d'années de données quotidiennes permet de bien explorer les variabilités évènementielle et saisonnière. Pour ces dernières, il ressort de l'analyse bibliographique un besoin d'analyser les crues sans définir des descripteurs de crues au préalable tout en conservant la dimension temporelle. Pour la saisonnalité, les études la caractérisent bien, mais l'accent est rarement mis sur sa variabilité interannuelle vue au travers d'une chronique d'ampleur significative. La présente thèse propose de compléter les connaissances sur ces deux points.

- Objectif 2 – Compléter (apporter sa pierre à l'édifice) les connaissances de la variabilité temporelle de la qualité chimique de l'eau à l'exutoire de Kervidy-Naizin.

Un second filtre est appliqué : celui de la variabilité hydrométéorologique, puisque, comme vu précédemment, il n'est pas possible de la dissocier de l'étude de la variabilité de la qualité de l'eau.

- Objectif 3 – Caractériser les conditions hydrométéorologiques en lien avec la variabilité de la qualité de l'eau.

1.3.2. Plan du mémoire

Comme annoncé, le **chapitre 2** précise le matériel d'étude. Il décrit le l'ORE de Kervidy-Naizin duquel proviennent les données utilisées dans cette thèse. Les chapitres suivants permettent de répondre aux objectifs fixés.

Dans un premier temps (**chapitre 3**), nous définissons la saisonnalité de la chimie de l'eau dans le bassin versant. Des études préalables permettaient d'anticiper un certain nombre d'informations. Il s'agit de les confirmer, mais aussi de proposer pour les éléments moins connus des mécanismes de fonctionnement. Un cycle annuel « moyen » est défini pour les chroniques longues et une typologie qualitative des solutés basée sur une signature « statique » (concentrations moyennes, stables sur les 10 ans, des différents compartiments) et « temporelle » (variations moyennes au cours de l'année qui traduit le mode d'exportation) en résulte.

Puis, l'attention est portée dans le **chapitre 4** sur les variations autour de ce cycle annuel, c'est-à-dire sur la variabilité interannuelle de la saisonnalité, et particulièrement sur les conséquences de conditions hydrométéorologiques atypiques. Nous répondons à ce manque identifié dans la bibliographie, en proposant de représenter sous forme d'hystérèses les variations en éléments chimiques et celles des paramètres hydrométéorologiques, ce qui permet de montrer le cycle moyen et les écarts au cycle lors d'années extrêmes.

Ensuite, nous nous intéressons à la variabilité évènementielle, liée aux crues. Dans le chapitre 3, des hypothèses ont été formulées sur les crues. Dans le **chapitre 5**, nous cherchons à les réfuter ou les conforter. Ce chapitre est aussi l'occasion de proposer une méthode d'exploration de données, comme encouragé par Babovic (2005), basée sur le formalisme *Latent Dirichlet Allocation* pour établir une typologie des crues.

Enfin, le **chapitre 6** repose sur l'application d'une méthode d'analyse du signal, l'analyse spectrale, comme suggéré par Souslby et al. (2008). Le but de l'analyse spectrale est ici de caractériser la variabilité du signal ou sa structure pour en déduire des propriétés sous-jacentes. Nous utilisons aussi cette méthode pour approfondir notre connaissance de la périodicité annuelle, du signal qualité de l'eau à l'exutoire de Kervidy-Naizin en enrichissant le jeu de données. Cet enrichissement du jeu de données permet également d'aborder la variabilité sub-journalière.

Dans le **chapitre 7**, chapitre de conclusion, nous proposons de synthétiser l'ensemble des résultats et de les mettre en perspective.

La plupart des chapitres commencent par un **encart** destiné au grand public et se terminent par une **synthèse imagée** des résultats. Une **annexe** également destinée au grand public est ajoutée : elle répond à une douzaine de questions qu'il peut se poser autour du sujet de la thèse.

2.

L'ORE AgrHys, site de Kervidy-Naizin

Le bassin versant est l'unité fonctionnelle étudiée par les hydrologues. C'est une portion de territoire qui contribue à l'écoulement d'un ou plusieurs cours d'eau. Il est défini à partir d'un point exutoire, situé sur un cours d'eau. La limite du bassin versant est souvent la ligne de crête. Les précipitations qui tombent sur cette surface alimenteront le cours d'eau qui coule en son sein.

Kervidy-Naizin est le bassin versant support de cette thèse. Il est représentatif des petits bassins de tête de versant d'une partie de la Bretagne, par ses conditions climatiques (tempérées), hydrogéologiques (socle schisteux) et d'occupation du sol (élevage hors sol très développé et niveaux d'intrant élevés sur les parcelles cultivées).

D'un point de vue hydrologique, il est représentatif des bassins dont le fonctionnement hydrologique est dominé par les fluctuations d'une nappe superficielle. En effet, la roche mère sous-jacente est considérée comme peu perméable et les eaux infiltrées dans les sols et la partie très altérée de la roche constituent une nappe qui alimente le cours d'eau. La nappe n'est pas un étang souterrain, c'est la saturation en eau d'un milieu poreux.

Le site d'étude de Kervidy-Naizin dispose aujourd'hui d'une dizaine d'années de suivi quotidien de la qualité chimique de l'eau, et un suivi hydrologique et météorologique encore plus fréquent. Aussi, il a déjà été le support de nombreuses études, portant souvent sur un seul élément, qui ont permis de commencer le travail de recherche de cette thèse en partant d'un fonctionnement hydrologique et hydrochimique en partie connu.

Cette thèse porte sur l'un des deux sites de l'ORE AgrHys : le bassin versant de Kervidy-Naizin. Ce site de l'ORE AgrHys est situé au cœur de la Bretagne, sur la commune de Naizin, dans une zone d'agriculture intensive. Cette partie brosse tout d'abord un historique de ce site, avant de le décrire et de préciser l'instrumentation dont il dispose aujourd'hui. Elle se poursuit par une synthèse illustrée des connaissances acquises lors d'études fonctionnelles préalables à la thèse qui définit les hypothèses de départ. Ainsi, seuls les travaux utiles à la thèse seront repris ici.

2.1. Un bref historique de l'observatoire

Les premiers travaux scientifiques s'appuyant sur un site d'étude localisé sur la commune de Naizin, à l'initiative de l'Irstea, alors Cemagref, remontent à 1971. Le site d'observation de Naizin-Stimoës, un bassin versant de 12 km² (Bordenave et Merceron, 1999) était alors créé. Les mesures de débit, pluie et profondeur de nappes souterraines ont commencé en 1971. Le Cemagref réalisait régulièrement des enquêtes auprès des agriculteurs afin de connaître leurs pratiques.

Le bassin a été remembré entre 1971 et 1976, ce qui a conduit à un triplement des surfaces de parcelle et à une diminution de la longueur des talus et des haies (arasement de 80 km linéaire). Entre 1952 et 1999, la densité du réseau de haies est passée de 140 m ha^{-1} à 48 m ha^{-1} (Benhamou, 2012). Dès 1975, un suivi de la chimie du cours d'eau commençait : matières en suspension, phosphate, nitrate et ammonium étaient mesurés à l'exutoire au cours de quelques crues dans le but de comprendre la variabilité des crues et des flux annuels (Cann, 1990 ; Cann et Villebonnet, 1994 ; Cheverry, 1998). L'Irstea y a étudié le transfert de pesticides et des bactéries d'intérêt sanitaire, les apports aux champs d'azote et phosphore et leur transfert dans les horizons de surface. Les recherches portaient sur les bilans et les impacts des changements : rôle de l'arasement des talus suite au remembrement sur les flux d'eau, impact de l'intensification agricole sur les flux de polluants. Progressivement, la fréquence d'échantillonnage a augmenté. Puis, suite au développement du bourg (installation d'une usine de transformation agro-alimentaire, puis construction d'un étang à but récréatif en 1991, ces deux développements ayant un impact sur la qualité de l'eau), un deuxième site de mesure, localisé en amont, a été créé sous la responsabilité de l'Inra (Fig.2.1). Les mesures à Stimoës ont été suspendues quelques années plus tard : en 2000 pour le débit et les matières en suspension.

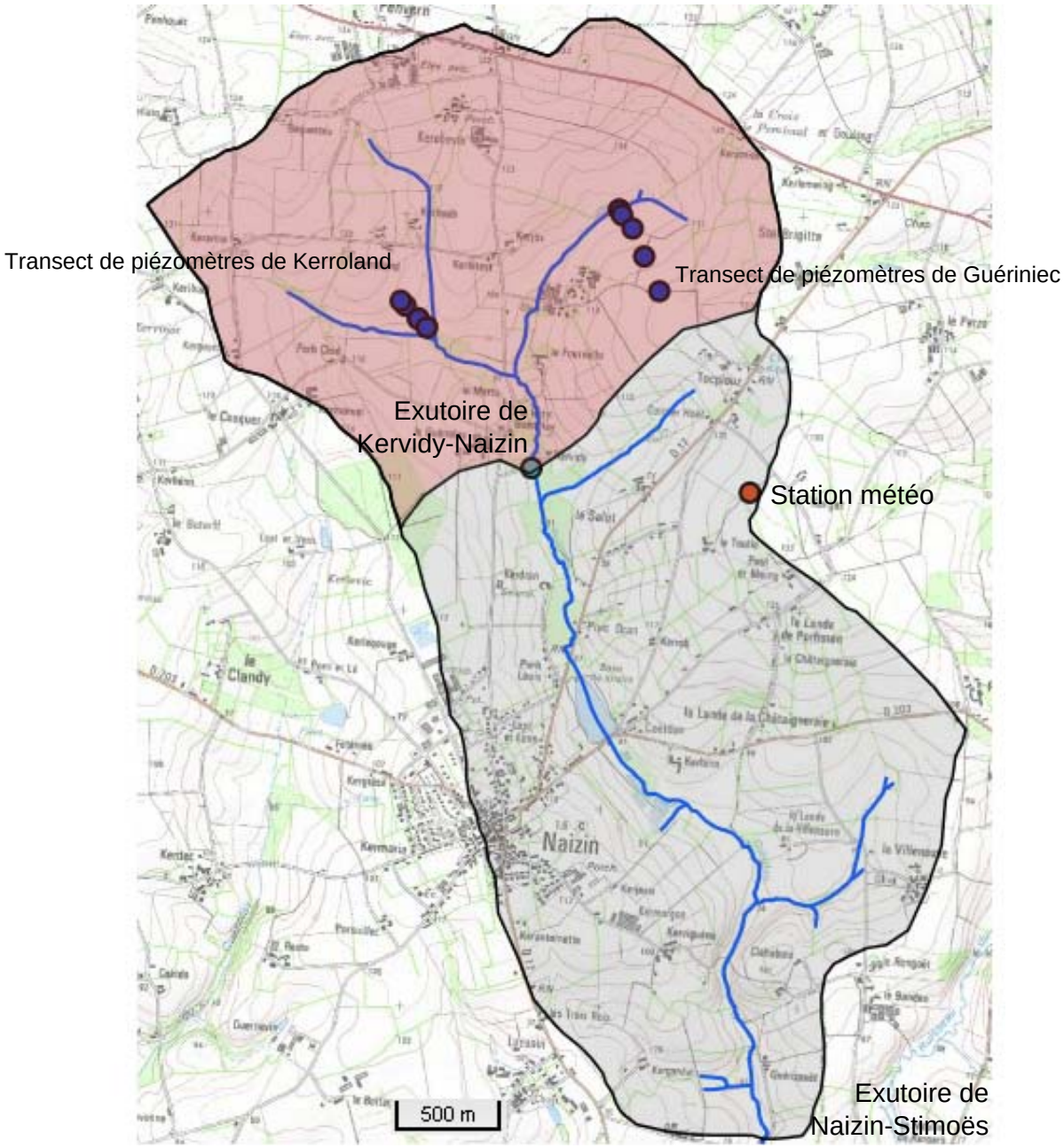


Figure 2.1. Le bassin de Naizin-Stimoës (grisé) de 12 km² est remplacé par le bassin de Kervidy-Naizin (rouge) suite au développement du bourg de Naizin (d'après GéoSAS).

En 1993, l'Inra installe donc la nouvelle station de mesure des débits, définissant ainsi le nouvel exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin, emboité dans l'ancien bassin de Naizin-Stimoës. Peu de temps après l'installation de la station de jaugeage, le suivi de la chimie de l'eau commence. Les questions de recherche ont évolué vers l'étude du ruissellement et la compréhension du rôle des zones humides (notamment avec le programme de recherche CORMORAN).

En 1996, une station météorologique, répondant aux normes de Météo-France, est installée au lieu-dit « Le Toullo ». A cette date commence aussi l'étude de la contribution de la nappe superficielle à l'écoulement de la rivière en étroite collaboration avec le CNRS. Des piézomètres mesurant les niveaux d'eau de la nappe superficielle sont forés le long de trois transects dits « Fournello », « Kerroland » et « Guériniec ». Toutes ces instrumentations permettent d'étudier les interactions entre le sol, la nappe superficielle et la rivière, en termes de flux d'eau, d'échange et de transformation de composés chimiques.

L'instrumentation du site se développe toujours, à la fois par l'acquisition de nouveaux appareils (sonde spectrométrique pour la mesure de la chimie de l'eau par exemple) mais aussi pour les besoins spécifiques de programmes de recherche ayant choisi comme site d'étude Kervidy-Naizin. En 2007, des mesures hautes fréquences du phosphore et des matières en suspension commencent pour travailler sur les interactions entre éléments et aborder le cycle des nutriments dans leur ensemble. En 2010, des efforts sont faits pour mesurer la phase atmosphérique dans le but de boucler la compréhension du cycle de l'azote, entre autre.

Aujourd'hui, Kervidy-Naizin est l'un des bassins versants contenu dans l'ORE AgrHys (au coté du site finistérien de Kerrien-Kerbernez). L'ORE AgrHys est l'un des quatre observatoires agro-hydrologique d'un réseau français d'une vingtaine d'observatoires : le Réseau de Bassins Versants (SOERE RBV). L'ORE est reconnu pour ces travaux portant sur (i) le carbone, l'azote et le phosphore, (ii) le rôle des zones tampons (dont les zones humides), (iii) le lien entre hydrologie et hydrochimie et (iv) les interactions nappe-rivière. Une particularité de l'ORE est l'usage des sols : l'élevage hors sol est très développé et les niveaux d'intrant sur les parcelles cultivées élevés. Une seconde particularité est son fonctionnement hydrologique dominé par les fluctuations d'une nappe superficielle.

Kervidy-Naizin a été le support de nombreuses études pédologiques, hydrologiques, agronomiques et géologiques. Parmi la vingtaine de papiers référencés dans le *Web of Knowledge* (en Janvier 2012) et portant spécifiquement sur Kervidy-Naizin, les plus cités sont les suivants : Carluer et De Marsily, 2004 ; Cognard et al., 1995 ; Dia et al., 2000 ; Molenat et Gascuel-Odoux, 2002 ; Payraudeau et al., 2007 ; Pourret et al., 2007. En fait, un nombre beaucoup plus important de publications utilise des données de l'ORE, de façon directe et indirecte. Cela pose la question de la visibilité des sites d'observation qui est discutée plus longuement en fin de mémoire.

Cette thèse porte sur la dernière décennie de données régulièrement mesurées et à haute fréquence, sur le site de Kervidy-Naizin : sur les chroniques météorologiques, hydrologiques et hydro-chimiques.

2.2. Description du site d'étude

2.2.1. Description générale et cours d'eau du Coët-Dan

Le bassin versant de Kervidy-Naizin est situé au cœur de la Bretagne, département du Morbihan (48°N ; 3°W), à environ 20 km à l'est de la ville de Pontivy et une centaine de kilomètres à l'Ouest de Rennes (Fig.2.2). Kervidy-Naizin couvre une superficie de près de 5 km². C'est un bassin de tête de versant. Le ruisseau Coët-Dan d'ordre de Strahler 2, long de 2000 m à son exutoire, s'écoule suivant un axe Nord-Sud. Le Coët-Dan est un affluent de l'Evel, lui-même affluent du fleuve côtier du Blavet. C'est un cours d'eau intermittent qui s'assèche en été, quand il n'est plus alimenté par la nappe de versant. Le débit spécifique annuel cumulé moyen est de 320 mm an^{-1}. L'altitude la plus basse et la plus haute sont 92 m et 140 m respectivement, au dessus du niveau de la mer. Le relief du bassin est peu marqué, surtout dans le haut du bassin. Proche de Stimoës, les pentes les plus fortes approchent un gradient de 5%.

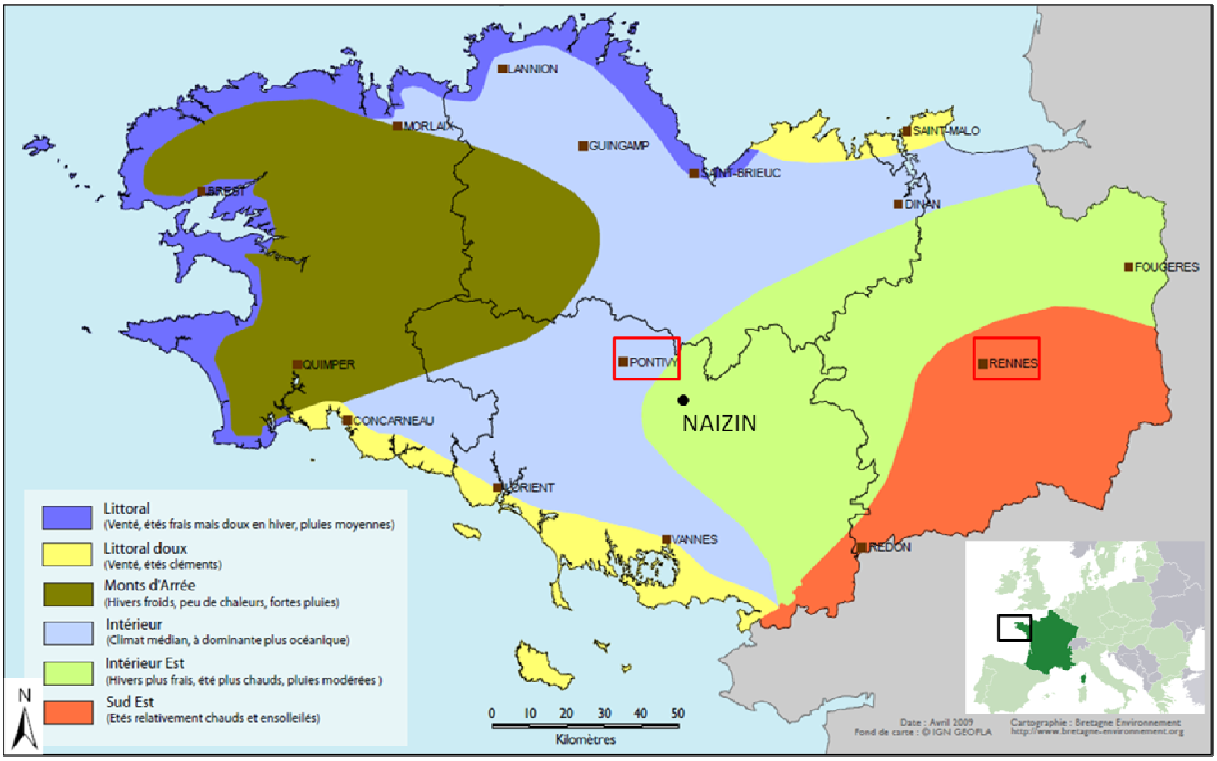


Figure 2.2. Localisation géographique de la commune de Naizin, en Europe, en Bretagne. Contexte climatique dans lequel se situe Naizin (hivers plus frais, été plus chaud, pluies modérées). (d'après © Bretagne Environnement, données Météo France)

2.2.2. Géologie et nappe superficielle

Le bassin repose sur des schistes du Briovérien (Protérozoïque supérieur) passant rapidement d'un faciès à grains très fins à un faciès gréseux. Ces formations sont marquées par un léger métamorphisme de contact. Le ruisseau du Coët-Dan s'écoule dans des alluvions modernes. Au dessus, les schistes sont altérés : ils présentent des alternances de plaquettes de schiste souvent oxydées, emballées dans une matrice d'argile et d'horizons argileux pouvant avoir conservé une structure feuilletée. Ces schistes altérés constituent un horizon d'altérites meubles dont la profondeur varie fortement, de quelques mètres à 30 m, selon le secteur. L'altérite est capacitive, ses propriétés physiques sont proches de celles du sol : les ordres de grandeurs de la conductivité hydraulique et de la porosité totale sont de 8.10^{-6} - 5.10^{-5} m s^{-1} et 0.05 - 0.2 m^3 m^{-3}, respectivement (Molenat et Gascuel-Odoux, 2002). Dans l'altérite, se développe une nappe superficielle. L'amplitude de battement de cette nappe (différence de profondeur du toit de la nappe entre la période d'étiage et de hautes eaux) est forte en haut de versant et plus faible en bas de versant (de l'ordre de 6 et 3 m respectivement, fig.2.3). En profondeur, les schistes fissurés et altérés contiennent de la pyrite. (BRGM/RP, Juin 2000)

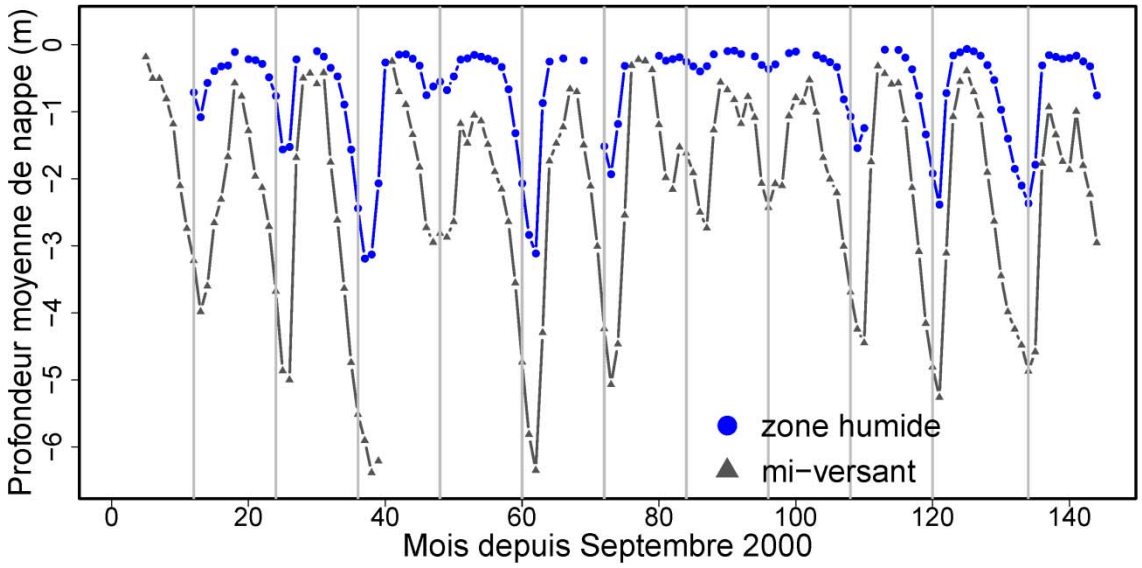


Figure 2.3. Moyennes mensuelles de la profondeur du toit de la nappe, illustrant le battement de nappe intra- et interannuel.

2.2.3. Les sols

Les sols cultivés sont limono-argileux (teneur en argile comprise entre 10 et 20 %), riches en matière organique (3 à 7 %). Ils sont formés à partir de limons d'altérations et d'apport éolien. On distingue deux domaines, en lien avec l'hydrologie du bassin (Fig.2.4), décrits selon la classification FAO. D'une part, des Cambisols dystriques et des Luvisols en haut de versant, bien drainés (Fig.2.5 a et b) ; et d'autre part, des Luvisols et abluvisols épistagniques, en bas de versant, dans les zones humides, dans lesquels des oxyhydroxides de Mn et Fe sont réduits par des bactéries hétérotrophes en période de hautes eaux (Fig.2.5 c et d) (Widiatmaka, 1994). Les moyennes de conductivité hydraulique à saturation en haut et bas de versant sont respectivement 10^{-5} et 10^{-6} m s^{-1}.

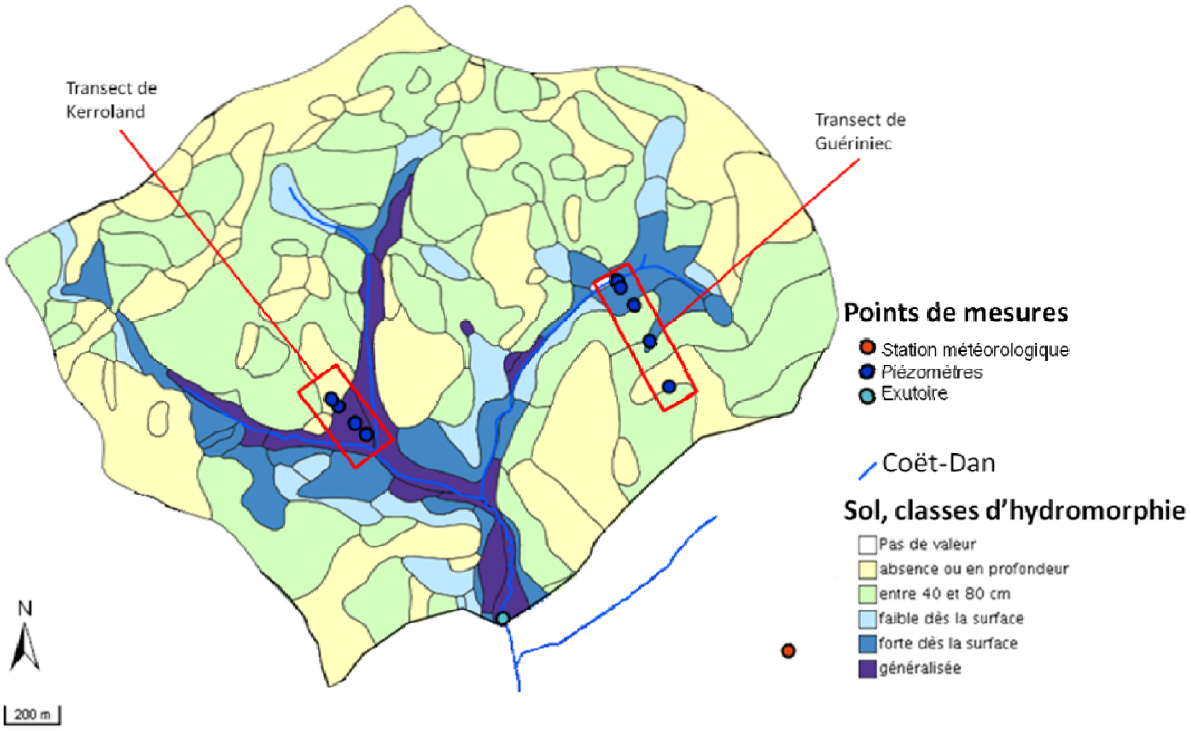


Figure 2.4. Carte pédologique (classes d'hydromorphie) et localisation des instruments de mesure sur Kervidy-Naizin. (d'après Geosas)

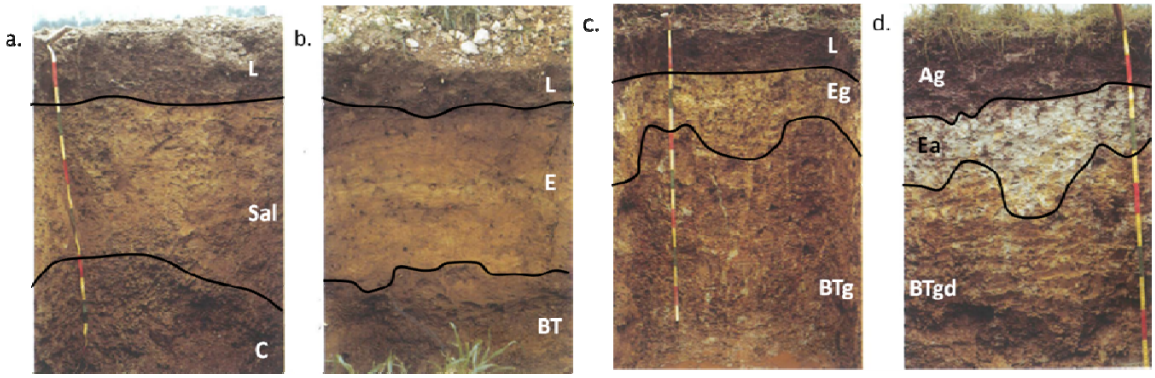


Figure 2.5. Diversité des sols du bassin versant de Kervidy-Naizin. (d'après Walter et Curmi dans Cheverry (1998))

2.2.4. Le climat

Le climat est tempéré sous influence océanique avec une température annuelle moyenne de 11°C sur la période 2000-2012, un cumul des précipitations moyen de 818 mm an^{-1}, le maximum et le minimum mensuel étant atteints en Novembre (100 mm $mois^{-1}$) et en Juin (38,5 mm $mois^{-1}$) respectivement (Fig.2.6). L'évapotranspiration potentielle annuelle est d'environ 705 mm.an^{-1}. Il neige très rarement sur le bassin versant.

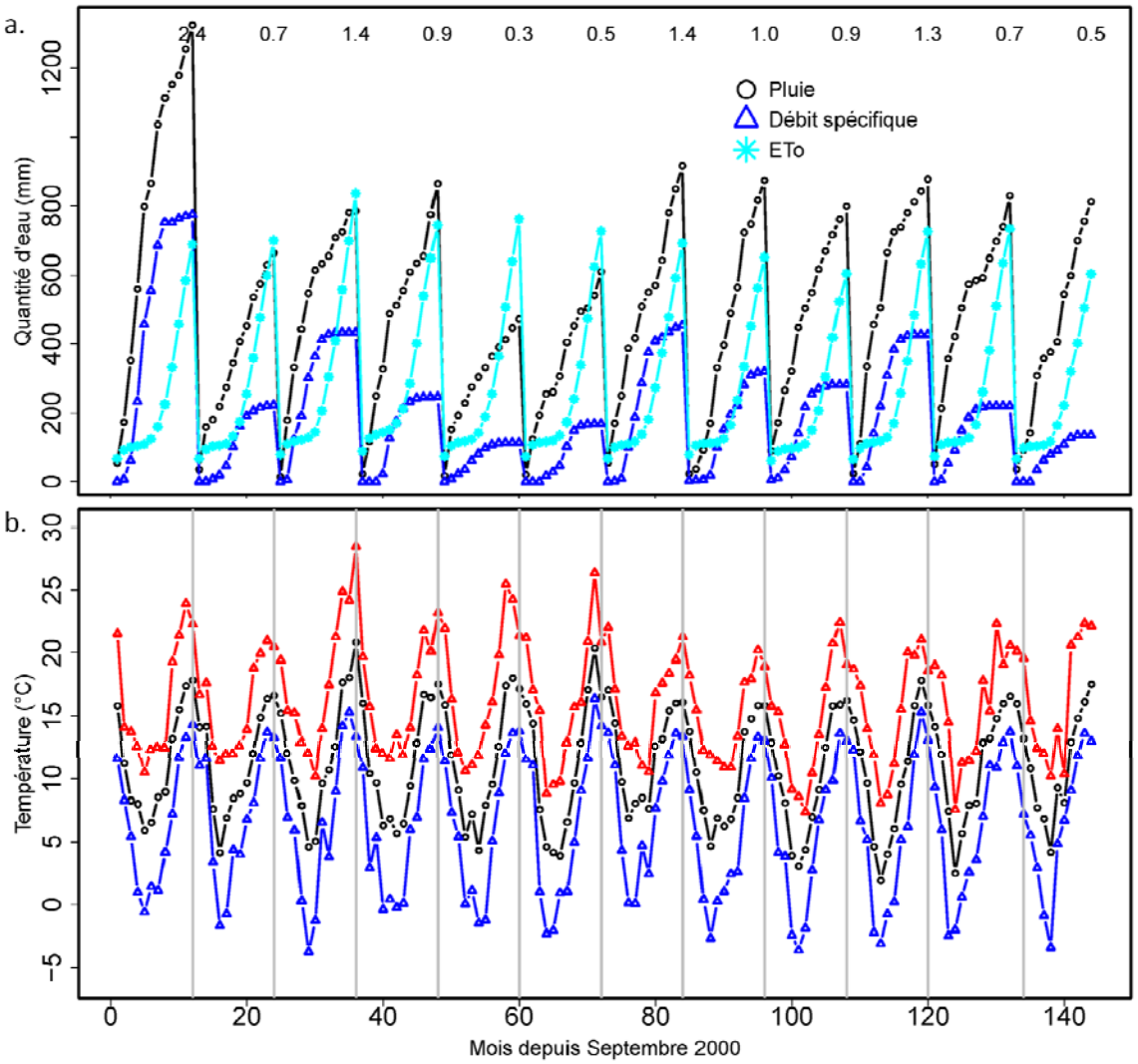


Figure 2.6. Chronique des paramètres hydrométéorologiques a) des cumuls mensuels de pluie, débit spécifique et évapotranspiration potentielle ; b) moyennes mensuelles des températures journalières moyennes (noir), maxima (rouge) et minima (bleu)

2.2.5. L'occupation du sol

Kervidy-Naizin est un bassin versant où l'agriculture est intensive (Fig.2.7) ; l'élevage hors sol est très présent. Vingt-trois fermes ont des parcelles dans le bassin versant. En 2010, les productions animales incluent des élevages porcins (35000 têtes par an), de volailles (40500 têtes), de vaches laitières et à viande (3000 têtes), ce qui équivaut à près de 13 UGB ha^{-1}. Malgré le remembrement des années 1970, le bassin versant a conservé un certain nombre de haies en bas de versant, mais avec une densité du linéaire faible (de l'ordre de 40 m ha^{-1}). En 1996, il y avait 24 porcs ha^{-1} sur Kervidy-Naizin, pour des moyennes bretonne et nationale respectivement de 5,5 et 0,6 porc ha^{-1}. En 2010, 20% de la surface totale était couverte par des céréales, 30% par du maïs et 20% par des prairies permanentes ou temporaires. Cinq types d'exploitations agricoles ont été identifiées : « vaches laitières », « vaches à viande », « porcine », « vaches laitières avec un atelier porcin ou volaille » et « céréalier » (9, 3, 5, 4 et 2 fermes respectivement). L'efficience azotée, définie comme le ratio des sorties d'azote (produits animaux et végétaux vendus, exportation de fumier ou lisier, …) par les entrées d'azote (fertilisants minéraux, animaux achetés, fixation d'azote atmosphérique, fumier et lisier importés, ...), est très variable (19-79%) selon les types d'exploitations mais aussi au sein d'un même type. L'enquête de 2010 a estimé le surplus total en azote à près de 200 kg N ha^{-1} de surface agricole utile (Akkal, 2008).

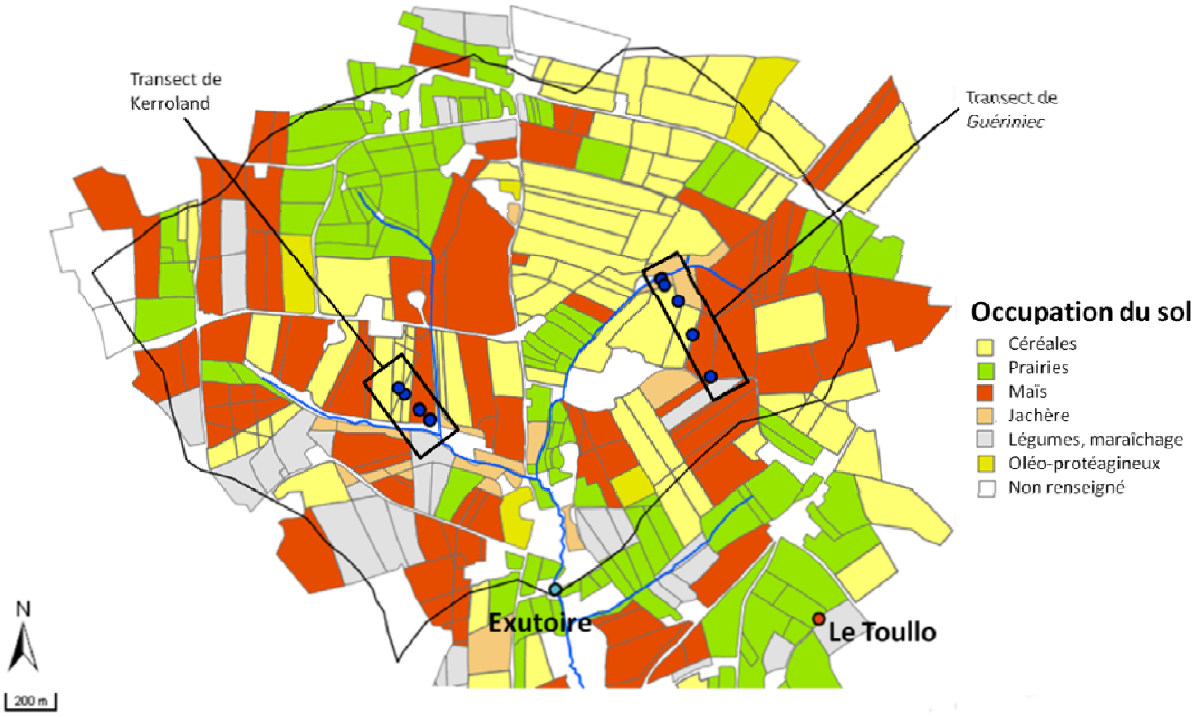


Figure 2.7. Carte du parcellaire sur Kervidy-Naizin et occupation du sol en 2010. Localisation de l'instrumentation. (d'après Geosas)

2.3. Instrumentation actuelle du site pour le suivi long-terme

La présente thèse considère les données acquises depuis les années 2000, moment où a commencé le suivi haute fréquence (au moins journalier) de l'hydrologie et de la chimie de l'eau. Les données sont présentées dans le chapitre suivant.

2.3.1. Mesure du débit

La station de jaugeage de l'exutoire du bassin versant est située à l'aval d'un pont, dans une zone relativement peu pentue (Fig.2.8). La station comporte un seuil à deux largeurs et la hauteur d'eau est mesurée dans un bac tranquilisateur en continu (à la minute) par un codeur à flotteur (Thalimèdes OTT, précision constructeur : 1mm). La courbe de tarage a été établie par Carluer (1998). Pour les hauteurs d'eau supérieures à 908 mm, qui correspondent au débordement de l'eau au dessus du pont, l'incertitude sur les débits est grande (Carluer, 1998). Aussi, il est raisonnable d'invalider les « plateaux » de crues à la valeur constante de 1200 l s^{-1}.

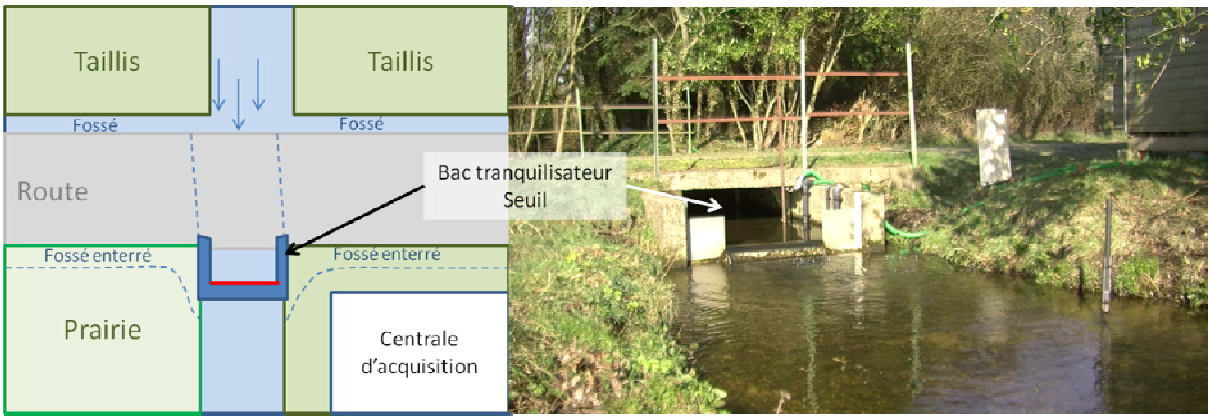


Figure 2.8. Schéma de situation de la station de jaugeage à l'exutoire de Kervidy Naizin et photo du seuil à deux largeurs.

2.3.2. Mesure de la météo

La station agro-météorologique (identifiant Météo France N°56144001, dite « Le Toullo », Fig.2.9) est située un peu en dehors du bassin, à un km de l'exutoire, à 132 m d'altitude. C'est une station Cimel Enerco 516i qui mesure les pluies (cumul sur une heure), les températures du sol à 10 et 50 cm de profondeur et de l'air à 10 et 50 cm de hauteur (moyenne horaire à partir de mesures à la fréquence de cinq minutes), l'humidité de l'air, la vitesse du vent, le rayonnement global, la durée d'insolation (moyennes horaires), ce qui permet le calcul de l'évapotranspiration par la formule de Penman.

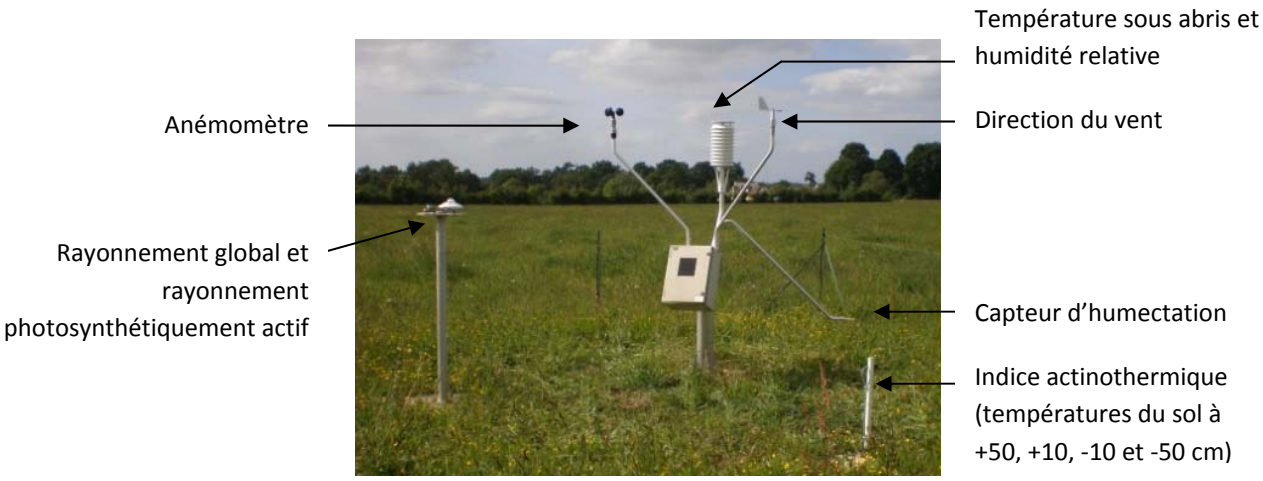


Figure 2.9. Photo de la station de mesure météorologique, dite « Le Toullo ». Les pluviomètres à augets et manuel ne figurent pas sur cette photo.

2.3.3. Mesure de la chimie de l'eau à l'exutoire

L'eau de la rivière est échantillonnée quotidiennement (sauf l'année hydrologique 2002-2003 où l'échantillonnage a eu lieu tous les deux à quatre jours) par Jean-Paul GUILLARD, employé communal de Naizin, quel que soit le débit, approximativement à la même heure (vers 16-17 heures). Les échantillons sont prélevés dans des bouteilles de propylène, remplies à ras bord par l'eau filtrée sur le champ (pores de 0,2 µm), puis stockées à l'obscurité, à 4°C. Les échantillons sont analysés au plus tard 15 jours après le prélèvement. Les concentrations en anions majeurs (nitrate, sulfate, chlorure) sont mesurées par chromatographie ionique (DIONEX DX 100), avec une précision de ± 2,5%. Les mesures de carbone sont réalisées avec un analyseur de carbone organique total (Shimadzu TOC 5050A), avec une précision de 5%, basée sur 10 mesures sur des échantillons fraichement préparés dans des solutions standard (K-phthalate). Les concentrations en carbone organique dissous sont définies comme la différence entre le carbone dissous total et le carbone inorganique total.

2.3.4. Mesure des données piézométriques : niveaux d'eau et chimie de l'eau de nappe

La nappe superficielle est aujourd'hui suivie sur deux des trois transects initialement instrumentés : à Kerroland et Guériniec. Le transect de Guériniec est constitué de six piézomètres de la zone humide en haut de versant tandis que le transect de Kerroland est constitué de six piézomètres situés à quatre altitudes différentes (deux paires de piézomètres ont la même altitude mais des profondeurs différentes) (Tab.2.1). De 2000 à mi-2001, des capteurs ultrasoniques (CR2M-SAB 600, précision

10 mm) mesuraient le niveau de la nappe (PG 1 à 3) tous les quarts d'heure. Puis des capteurs à roues codées (Thalimèdes OTT, précision constructeur 2 mm) les ont remplacés pour huit ans. Depuis décembre 2009, des capteurs de pression (Orpheus OTT, précision constructeur : 2 mm) mesurent le niveau de la nappe en continu (tous les quarts d'heure) ainsi que la température de l'eau (précision constructeur : 0,5°C). La chimie de l'eau de nappe est mesurée ponctuellement (de quatre à deux fois par an). Après une purge (souvent réalisée la veille), l'eau de la nappe est prélevée à l'aide d'une seringue et d'un capillaire. L'eau est filtrée sur le champ (pores de 0.2 µm pour la chromatographie ionique, 0.45 µm pour la spectrométrie de masse) et conservée à l'obscurité à 4°C jusqu'à la mesure, au plus tard 15 jours après le prélèvement. Les concentrations en anions et carbone sont mesurées de la même façon que celles de l'eau de la rivière. Une spectrométrie de masse utilisant l'indium comme standard interne (ICP-MS, Agilent Technologies Série 4500) est réalisée pour mesurer 32 éléments : métaux alcalins (Na, K, Rb), alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba), métaux pauvres (Al, Pb), métaux de transition (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd), métalloïde (Si), lanthanides (La, Ce, Pr,Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) et actinides (Th, U).

Tableau 2.1. Dénomination et profondeur des piézomètres instrumentés et toujours suivis sur le bassin versant de Kervidy-Naizin.

	Altitude (m) (Domaine)	Profondeur maximum (m)	Hauteur de crépinage depuis le fond (m)
		Transect de Guériniec	
PG1	106,2 (zone humide)	8	4
PG2	106,3 (zone humide)	4	2
PG3	107,1 (versant)	4	2
PG4	110,3 (versant)	8	4
PG5	116,3 (versant)	10	4
PG6	123,7 (haut de versant)	7,5	4
		Transect de Kerroland	
PK1	101,5 (zone humide)	3	1,5
PK2	103,0 (versant)	3	1,5
PK3	105,1 (versant)	4	2
PK4	106,9 (haut de versant)	4	2
PK5	101,5 (zone humide)	6	3
PK6	103,0 (versant)	6	3

2.3.5. Données complémentaires au suivi long terme

Des données complémentaires de chimie de l'eau, ne faisant pas partie du suivi long-terme, sont utilisées dans ce travail. D'une part, il s'agit de données acquises dans le cadre d'études fonctionnelles des zones humides. La zone humide du Mercy est instrumentée de pièges à eau permettant des prélèvements de l'eau du sol. Dans ce cadre, des campagnes de mesures ponctuelles, couvrant une saison, ont été réalisées (Lambert et al., 2011 ; Morel, 2009). D'autre part, il s'agit de données acquises à la mise en place du suivi quotidien de la chimie de l'eau à l'exutoire. Au début et

pour trois ans, une analyse élémentaire totale par spectrométrie de masse a aussi été réalisée quotidiennement.

2.4. Mise à disposition des données

La mise à disposition des données fait partie de la charte de l'ORE AgrHys (http://www7.inra.fr/ore_agrhys). Pour cela, une première base de données en ligne *AgrHys Database* a été créée (http://w3.rennes.inra.fr/hysae/index.php) dès 2002. Suite à la demande d'un identifiant et d'un mot de passe, les données et métadonnées sont accessibles. Début 2010, une base de données interne a été créée avec le logiciel Hydras. Ce logiciel permet de rapatrier les données, de les visualiser et ainsi de les valider (exemple d'action faite : suppression des purges dans les données de niveau de nappe). Le développement des outils de géo-référencements a conduit à la création d'un autre support de données ouvert à l'extérieur (http://geowww.agrocampus-ouest.fr/portails/portail.php?portail=_vidae). A ce lien, les données peuvent être visualisées, par point de mesure (les données affichées sont celles de la base Hydras). La base de données *AgrHys Database* continue à servir d'outil de sauvegarde et d'extraction des données.

Les données climatiques sont originellement accessibles depuis l'outil Inra Climatik. Les différentes bases de données relaient ensuite les données de Climatik.

2.5. Synthèse imagée du fonctionnement hydrologique

Je propose dans cette partie un schéma de fonctionnement hydrologique du bassin versant de Kervidy-Naizin basé sur les nombreux travaux qui y ont été faits. Ces travaux se concentrent sur un élément (ou groupe d'éléments iso chimiques) : il y a des travaux portant sur les nitrates (Molénat et al., 2005 ; Molenat et al., 2008), d'autres sur le COD (Lambert et al., 2011 ; Morel et al., 2009), d'autres sur les terres rares (Dia et al., 2000), etc. Ces connaissances, synthétisées sous forme de schémas, constituent nos hypothèses de départ. Seuls les travaux les plus récents utiles à la thèse sont repris ici ; la liste est loin d'être exhaustive.

Le schéma (Fig.2.10) montre que le cycle hydrologique à Kervidy-Naizin se caractérise par trois phases liées à la dynamique de la nappe et à sa connectivité tout le long du versant jusqu'au cours

d'eau : une période où la nappe superficielle sur le versant (compartiment 2) est haute, une période où ce compartiment se déconnecte de la rivière (le niveau de nappe baissant) et une période où ce compartiment se reconnecte à la rivière (le niveau de nappe augmentant). Le nitrate est un élément directement contrôlé par les fluctuations du toit de la nappe, car ce compartiment est très concentré en nitrate accumulé par lessivage suite aux pratiques agricoles des décennies passées. Le COD est lui aussi impacté par la fluctuation de nappe, mais plus parce qu'elle crée les conditions pour son exportation. En effet, le COD provient des sols et est exporté lors des évènements de crues, l'affleurement de la nappe favorisant le ruissellement et les écoulements de sub-surface jusqu'au cours d'eau.

2.6. Kervidy-Naizin, un bassin représentatif …

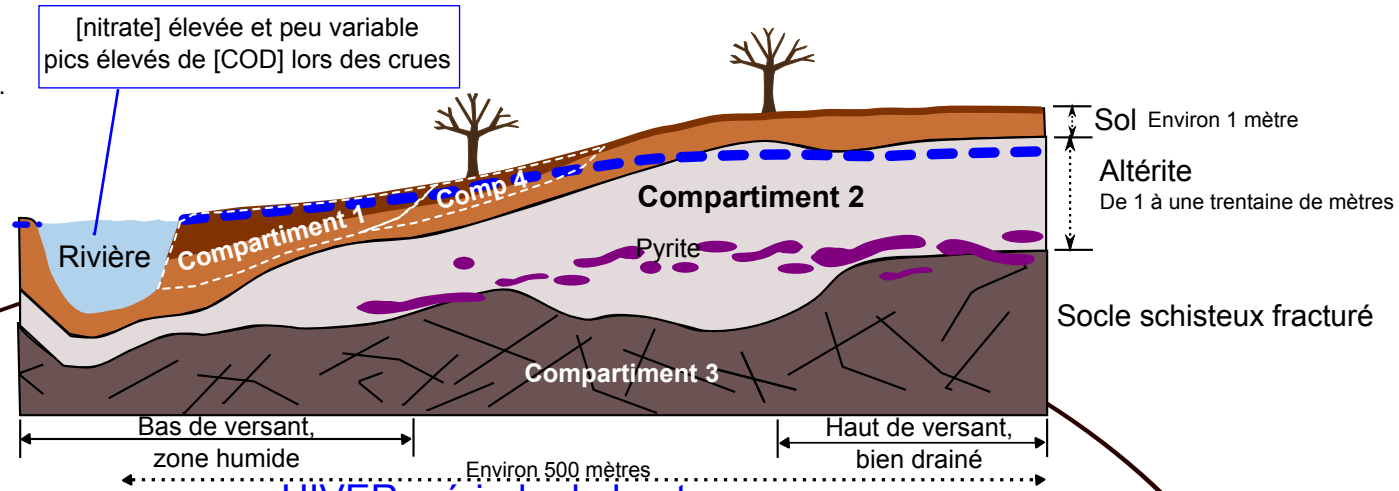
Kervidy-Naizin est un bassin versant représentatif des petits bassins de tête de versant d'une grande partie du massif armoricain, de par ses conditions climatiques (tempérées), hydrogéologiques (socle, substrat schisteux) et d'occupation du sol (l'élevage hors sol très développé et les niveaux d'intrant sur les parcelles cultivées élevés). D'un point de vue hydrologique, il est représentatif des bassins dont le fonctionnement hydrologique et hydro-chimique est dominé par les fluctuations d'une nappe superficielle en raison du socle peu perméable à faible profondeur.

Figure 2.10. (Page suivante) Schéma illustrant le fonctionnement hydrologique du bassin versant de Kervidy-Naizin, construit à partir des travaux de Dia et al. (2000), Lambert et al. (2011), Molenat et al. (2005, 2008) et Morel et al. (2009).

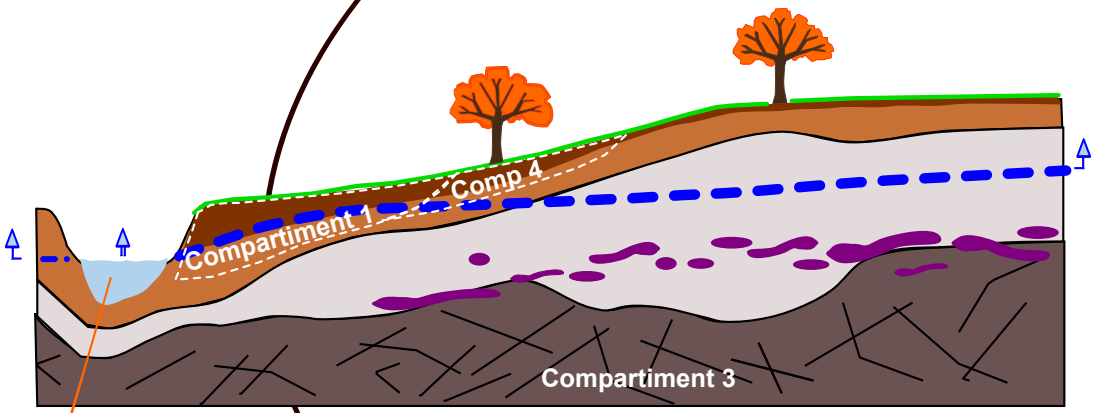
Compartiments hydrologiques

1- Nappe superficielle riparienne + eau du sol,
concentrations variables,
présente temporairement des conditions propices à la réduction.
2- Nappe superficielle de versant, située dans l'altérite,
pauvre en MO et riche en nitrate (NO3-)
recharge récente, eau oxidée.
3- Nappe profonde, située dans le socle fracturé,
très pauvre en MO et en NO_3^- et riche en sulfate,
eau réduite.
4- Eau des horizons superficiels du sol de bas de versant,
stock limité de MO.

Le compartiment 2 est la source principale de l'écoulement de base.
Les compartiments 1, 2 et 4 contribuent à la formation des crues.



HIVER: période de hautes eaux

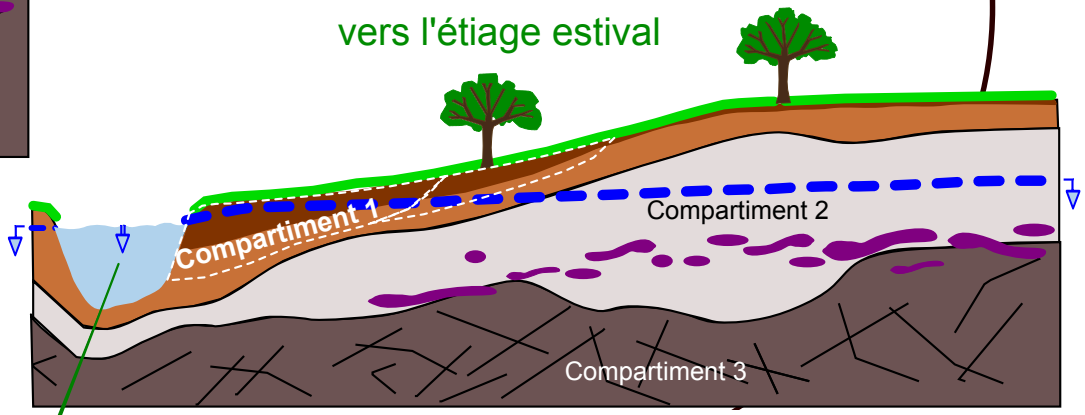


AUTOMNE - DEBUT d'HIVER:
reprise des écoulements

[nitrate] faible qui augmente
pics élevés de [COD] lors des crues

Les compartiments 1 et 3 contribuent à part égale. Le compartiment 1 est le principal contributeur aux crues. Dans le compartiment 1, le stock de COD augmente. Le stock créé pendant l'été dans le compartiment 4 est exporté lors des crues.

FIN de PRINTEMPS - DEBUT d'ETE:
vers l'étiage estival



[nitrate] très variable
faibles pics de [COD] lors des crues

La contribution du compartiment 2 diminue progressivement, proportionnellement celle du compartiment 1 augmente. Des processus mineurs en hiver (dénitrification in-stream, pompage par la végétation) ont un impact significatif. Des conditions réductrices s'installent dans le compartiment 1.
Le compartiment 1 est le principal contributeur aux crues.

3.

La signature saisonnière de la qualité de l'eau

Cette partie fait l'objet d'un article publié dans *Hydrology and Earth System Sciences* intitulé :

Solute transport dynamics in small, shallow groundwater-dominated agricultural catchments: insights from a high-frequency, multisolute 10 yr-long monitoring study

Ou

Dynamique de transport des solutés dans un petit bassin versant agricole contrôlé par la nappe superficielle : aperçu d'un suivi multi solutés haute-fréquence, long de 10 ans.

Les variations saisonnières sont des changements qui se répètent d'année en année et sont liées à la saisonnalité du climat.

Nitrate et chlorure varient avec une saisonnalité marquée dont l'origine est leur mode d'exportation lié à la contribution de la nappe superficielle aux écoulements à l'automne et surtout en hiver. Les concentrations en ces deux éléments sont très élevées dans la nappe superficielle de versant, en raison de la fertilisation des cultures. Alors, quand la nappe alimente le cours d'eau, les concentrations dans ce dernier sont aussi élevées.

Un autre type de saisonnalité est celle observée pour le carbone organique dissous et le sulfate. Dans ce cas, la saisonnalité est liée à la production interne au bassin de ces éléments, production elle-même saisonnière, et à l'épuisement de ces stocks.

3.1. Introduction

Pour comparer des fonctionnements hydrologiques et en déduire des lois générales ou au contraire spécifiques de bassins versants, il faut définir des signatures fonctionnelles de ces bassins versants. Ces signatures sont qualifiées de fonctionnelles si elles rendent compte des processus hydrologiques et hydro-chimiques du bassin versant. Or un bassin versant est un système ouvert, soumis à des entrées et des sorties d'eau et d'éléments, et régi par une dynamique interne. Donc, pour être fonctionnelle, une signature doit s'appuyer sur ces trois composantes.

Concernant les sorties, des traitements statistiques simples comme les moyennes associées à leur variabilité sont souvent utilisés pour définir des signatures. Cependant, il faut être vigilant à ne pas utiliser seulement des moyennes temporelles (et/ou spatiales) de concentrations et de flux sans informer sur la distribution statistique et sa répartition spatio-temporelle (Ambroise, 1999 ; Viaud et al., 2004). Ces auteurs rappellent qu'il est important de garder une dimension temporelle pour définir les signatures, puisque différentes répartitions peuvent conduire à une même moyenne. Deux autres arguments pour ne pas seulement utiliser des moyennes sont : (i) le fait que certaines normes, comme celles qui encadrent la potabilité de l'eau (Journal officiel du 02 février 2007, n°31, texte 17), s'appuient sur des « limites de qualité », soient des valeurs de concentrations maximales admissibles concernant une soixantaine de paramètres associées à des fréquences maximales de dépassement, et non des moyennes ; (ii) le fait que sans description de la dynamique interne, aucune prévision n'est possible.

Ci-après suivent quelques exemples de signatures temporelles où des approches plus complexes ont été développées. Viaud et al. (2004) classifient l'efficacité des zones tampons en utilisant les paramètres suivants, considérant les différences entre les concentrations à l'entrée de la zone tampon et les sorties : la moyenne des différences, la variabilité de la différence, les maxima et minima ainsi que la corrélation temporelle. D'autres qui ont étudié plus généralement la saisonnalité ont aussi gardé la dimension temporelle, par exemple : moyenne et écart type mensuels (Dawson et al., 2008) ou moyenne journalière (sur les nombreuses années de la chronique) exprimées dans le calendrier julien (Mulholland et Hill, 1997).

Définir une signature fonctionnelle chimique de bassin versant revient à rechercher la combinaison ou la séquence temporelle qui mobilise des compartiments hydrologiques, spatialement distribués dans le bassin versant, c'est-à-dire (i) l'origine des éléments et (ii) la dynamique interne et d'exportation des éléments. Définir une signature fonctionnelle chimique revient alors à définir des métriques caractérisant ces deux points.

Pour le nitrate et le carbone organique dissous, la signature chimique saisonnière est déjà bien documentée sur le site de Kervidy-Naizin (voir chapitre précédent). Nos résultats permettront de confirmer et d'approfondir la connaissance sur ces éléments, d'analyser sa variabilité interannuelle, mais aussi de les resituer par rapport à d'autres éléments tels que les sulfates et les chlorures, pour lesquels la signature saisonnière est nouvellement décrite.

A partir du jeu de données quotidiennes multi-solutés, long de dix années de Kervidy-Naizin, nous présentons ci-après une analyse de la signature saisonnière de la qualité de l'eau du bassin versant. Nous avons choisi pour cela les métriques suivantes :

- Une signature, dite « statique », sans autre dimension temporelle que les concentrations moyennes sur les 10 ans des différents compartiments hydrologiques (la rivière, la nappe de versant, la nappe de la zone humide (superficielle) et la nappe profonde de bas de versant).
- Une signature, dite « temporelle », à deux composantes : annuelle et interannuelle. Cette signature « temporelle » s'appuie sur les motifs de variation des concentrations dans la rivière au cours de l'année (moyennes mensuelles et distributions autour de la moyenne, comportement en crues) et les variations interannuelles analysées grâce à des variogrammes temporels.

Les aspects complémentaires de la signature sont présentés dans la partie suivante et ont conduit à proposer une classification fonctionnelle de la signature de la qualité de l'eau du cours d'eau.

3.2. Article publié dans *Hydrology and Earth System Sciences*

Hydrol. Earth Syst. Sci., 17, 1379–1391, 2013
www.hydrol-earth-syst-sci.net/17/1379/2013/
doi:10.5194/hess-17-1379-2013
© Author(s) 2013. CC Attribution 3.0 License.

Hydrology and Earth System Sciences
Open Access

Solute transport dynamics in small, shallow groundwater-dominated agricultural catchments: insights from a high-frequency, multisolute 10 yr-long monitoring study

A. H. Aubert[1,2], C. Gascuel-Odoux[1,2], G. Gruau[3], N. Akkal[1,2], M. Faucheux[1,2], Y. Fauvel[1,2], C. Grimaldi[1,2], Y. Hamon[1,2], A. Jaffrézic[1,2,4], M. Lecoz-Boutnik[3], J. Molénat[5], P. Petitjean[3], L. Ruiz[1,2], and P. Merot[1,2]

[1]Inra, UMR1069, Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, 35000 Rennes, France
[2]Agrocampus Ouest, UMR1069, Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, 35000 Rennes, France
[3]CNRS, UMR6118, Université de Rennes I, Géosciences Rennes, 35000 Rennes, France
[4]Université Européenne de Bretagne, France
[5]Inra, UR0388, Laboratoire de géologie science du sol, 34060 Montpellier, France

Correspondence to: A. H. Aubert (alice.aubert@rennes.inra.fr)

Received: 3 July 2012 – Published in Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.: 23 August 2012
Revised: 25 February 2013 – Accepted: 17 March 2013 – Published: 11 April 2013

Abstract. High-frequency, long-term and multisolute measurements are required to assess the impact of human pressures on water quality due to (i) the high temporal and spatial variability of climate and human activity and (ii) the fact that chemical solutes combine short- and long-term dynamics. Such data series are scarce. This study, based on an original and unpublished time series from the Kervidy-Naizin headwater catchment (Brittany, France), aims to determine solute transfer processes and dynamics that characterise this strongly human-impacted catchment.

The Kervidy-Naizin catchment is a temperate, intensive agricultural catchment, hydrologically controlled by shallow groundwater. Over 10 yr, five solutes (nitrate, sulphate, chloride, and dissolved organic and inorganic carbon) were monitored daily at the catchment outlet and roughly every four months in the shallow groundwater.

The concentrations of all five solutes showed seasonal variations but the patterns of the variations differed from one solute to another. Nitrate and chloride exhibit rather smooth variations. In contrast, sulphate as well as organic and inorganic carbon is dominated by flood flushes. The observed nitrate and chloride patterns are typical of an intensive agricultural catchment hydrologically controlled by shallow groundwater. Nitrate and chloride originating mainly from organic fertilisers accumulated over several years in the shallow groundwater. They are seasonally exported when upland groundwater connects with the stream during the wet season. Conversely, sulphate as well as organic and inorganic carbon patterns are not specific to agricultural catchments. These solutes do not come from fertilisers and do not accumulate in soil or shallow groundwater; instead, they are biogeochemically produced in the catchment. The results allowed development of a generic classification system based on the specific temporal patterns and source locations of each solute. It also considers the stocking period and the dominant process that limits transport to the stream, i.e. the connectivity of the stocking compartment. This mechanistic classification can be applied to any chemical solute to help assess its origin, storage or production location and transfer mechanism in similar catchments.

1 Introduction

In the context of global change, evaluating the impact of human pressures on water quality is a major concern. However, this evaluation is challenging, first, because climatic and human pressures are highly variable both in time and space, and second, because chemical components are affected by short- and long-term dynamics. Such impact of human pressures on water quality can be identified thanks to the establishment of long-term data observatories.

For years, hydrologists have highlighted the need for long-term hydrological data (Betton et al., 1991; Neal, 1997; Reynolds and Edwards, 1995). Many countries implemented long-term observatories for water quality. For instance, in the USA, the Long-Term Ecological Research (LTER) network began as early as 1977 with six sites. Currently, it comprises 26 sites covering the diversity of North American ecosystems (http://www.lternet.edu/). The Critical Zone Exploration Network (CZEN) provides another example of an American network (http://www.czen.org/). Presently, CZEN focuses on studying the interface between the atmosphere, hydrosphere, soil and ecosystem. It consists of six Critical Zone Observatories (CZO) and additional affiliated sites. In Europe, similar networks have been developed, such as TERENO in Germany (TERestrial ENvironmental Observatories, http://www.ufz.de/index.php?en=16350) and the FRECZ in France (French Resources for Exploration of the Critical Zone, http://rnbv.ipgp.fr/). All those observatories are complementary as they are located in diverse areas, encompassing different climatic and anthropogenic gradients.

The existing observatories cover a broad range of ecosystems. Some are located in relatively pristine areas (Boulder Creek CZO, Colorado, USA; Draix-Bléone ORE (Environmental Research Observatory), France; etc.), where studies focus mainly on understanding biogeochemical processes in the critical zone with minimum local human disturbance. Most sites (Hubbard Brook, New Hampshire, USA; Maimai, New Zealand; Plynlimon, UK; Strengbach, France; etc.) are forested. There, human impact depends on local forest policy and atmospheric deposition. Very few observatories are located in areas impacted by other human activities, such as urban development (Baltimore Ecosystem Study, Maryland, USA) or intensive agriculture (Kervidy-Naizin, France). Water quality issues differ according to the ecosystem and its land use. Long-term water quality monitoring is generally performed to capture temporal trends and potential differences. However, with the exception of the Plynlimon observatory (Neal et al., 2011), very little effort has been devoted to the analysis and publication of the obtained long-term databases.

Long-term water quality data exhibit high variability patterns depending on the timescales at which they are analysed (Reynolds et al., 1997). The conclusions that can be drawn about the impact of human activities on water quality and solute transfer mechanisms are influenced by time series length and sampling frequency as they create a temporal filter that emphasizes some timescales and processes and hides others (Feng et al., 2004; Halliday et al., 2012; Moatar et al., 2009). What is the appropriate timescale to identify the water quality response to a specific human pressure? In the literature focusing on catchment scale responses, three timescales are generally investigated: (i) short-term studies, mostly at minute or hour sampling frequency, analyse the variations of water chemical composition during storm or flood events (Morel et al., 2009; Williams, 1989), (ii) long-term studies, defined as data series of at least 20 yr of water quality monitoring (Burt and Worrall, 2009), mostly sampled at a weekly frequency, focus on decadal trends (Gascuel-Odoux et al., 2010; Howden et al., 2010; Hrachowitz et al., 2013; Monteith et al., 2000), and (iii) intermediate scale studies focus on seasonal variations (Dawson et al., 2008, 2011; Martin et al., 2004; Mulholland and Hill, 1997). This intermediate timescale highlights annual variations that repeat themselves from year to year, enabling interannual variability analysis. The annual variations occur at any given period of the year, such as flow resuming after the dry season, groundwater recharge, snowmelt, etc. In the present paper, these annual variations constitute what is referred to as the hydro-chemical signature of a catchment.

This paper aims at defining the hydro-chemical signature of a typical livestock farming catchment, hydrologically controlled by shallow groundwater. It is based on an unpublished daily multisolute 10 yr-long time series of stream water chemistry in an agricultural catchment, Kervidy-Naizin, located in western France. The hydro-chemical signature is defined by the concentrations of five water solutes, analysed in terms of (i) mean concentrations in four water compartments within the catchment (stream and upland, wetland and deep downslope groundwater); (ii) mean annual patterns of stream concentrations; and (iii) year to year variability of stream concentrations. The three aspects are presented in the paper and lead to a generic conceptual model of stream water quality signatures.

2 Study site and data treatment

2.1 An outstanding study site

The Kervidy-Naizin catchment is located in western France (Central Brittany: 48° N, 3° W) (Fig. 1). It is a 4.82 km^2 headwater catchment, drained by a 2nd order stream, that can occasionally fall dry in summer. The catchment's observatory (ORE-AgrHys, for AgroHydrosystem) belongs to the French network of observatories SOERE-RBV (Long-term Monitoring and Experimental System for Research in the Environment-Network of Basin Catchments). Data, metadata and scientific papers about the catchment are available on the ORE-AgrHys website (http://www.inra.fr/ore_agrhys). Many soil, hydrological and biogeochemical studies have been performed. As of January 2012, 21 journal articles based on the catchment observations are referenced in the Web of Knowledge.

The catchment lies on upper Proterozoic schist covered by a layer of weathered material up to 30 m thick. A shallow-groundwater table develops in this unconsolidated layer. The soils are silty loams. Soils on the hill slopes are well drained and consist of Dystric Cambisols and Luvisols. Downslope soils, in the wetland domain, consist of Epistagnic Luvisols and Epistagnic Abvuvisols, in which Mn and

Fe-oxyhydroxides are depleted due to seasonal waterlogging by the rising groundwater and reduction of these oxides by heterotrophic bacteria. The topography of the catchment is rather subdued, with a few slopes reaching a gradient of 5 %. Elevation ranges from 98–140 m above sea level. The climate is temperate with oceanic influence, with a mean maximum daily temperature of 11 °C (1994–2000). Mean annual rainfall is 814 mm, with the maximum and minimum monthly mean reached in November (100 mm) and in June (38.5 mm), respectively. The annual stream specific discharge is approximately 350 mm yr^{-1}.

Kervidy-Naizin is an agricultural catchment with intensive animal farming. Twenty three farms have fields in this catchment. Animal production includes pigs (about 35 000 head per year), poultry (40 500 head) and dairy and beef cows (3000 head). As early as 1996, a survey pointed out that the catchment contained 24 pigs per ha, compared to 5.5 and 0.6, on average, for Brittany and France, respectively. In 2010, 20 % of the total surface was covered by cereals, 30 % by maize and 20 % by temporary or permanent pastures. Five farm types were identified: dairy-cow, beef-cow, pig, dairy-cow plus pig or poultry, and crop-only (9, 3, 5, 4 and 2 farms, respectively). N efficiency, defined as N output (sold animal and vegetal products, exported manure, etc.) divided by N input (mineral fertilizers, bought animal feed, bought animals, N fixation, imported manure), varied greatly (19–79 %) depending on the farm types and on the farms within each farm type. In 2010, a detailed survey estimated the total N surplus to be approximately 200 kg N ha^{-1} of usable agricultural area (Akkal, 2010).

2.2 Data collection

This study analyses data collected from September 2000 to August 2010 (10 hydrological years). Measurements of stream discharge at the Kervidy-Naizin outlet are available since autumn 2000 at a frequency of one measurement per 15 min. Discharge is measured at a gauging station including a float-operated sensor and a data logger (Thalimèdes OTT). The weather station at Kervidy (Cimel Enerco 516i) is located approximately 1 km from the outlet. It records hourly rainfall, air and soil temperatures, air humidity, global radiation and wind direction and speed, which allows the calculation of Penman evapotranspiration.

Solute concentrations, i.e. NO_3, SO_4, Cl, dissolved organic carbon (DOC), and dissolved inorganic carbon (DIC), are measured at the outlet at a frequency of one measurement per day, except during the hydrological year 2002–2003 when the sampling frequency was reduced to once every 2–4 days for solute concentrations. Stream water samples used to determine solutes concentrations are collected manually at approximately the same time (17:00 LT (local time)), without specific sampling during floods. These instantaneous grab samples are immediately filtered (pore size: 0.2 µm) on site and stored in the dark at 4 °C in propylene bottles. The bottles are filled to the top. Analyses are performed within a maximum of a fortnight. Major anion concentrations (nitrate, chloride and sulphate) are measured by ionic chromatography (DIONEX DX 100), with an accuracy of ±2.5 %. DOC and DIC concentrations are measured using a total organic carbon analyser (Shimadzu TOC 5050A) with a precision of 5 %, based on 10 repeated measurements of freshly prepared standard solutions (K-phthalate). DOC concentration was determined by the difference between total dissolved carbon and DIC.

Deep shallow-groundwater (GW) data were collected from a 4 m-deep downslope piezometer and from an 8 m-deep upland piezometer, set along a topographic transect (Gueriniec transect; see Fig. 1) (respectively referred to as deep downslope GW and upland GW throughout the rest of this paper). Shallow GW data were also collected from eight shallow (20–40 cm), zero-tension lysimeters set in the wetland domain (Mercy wetland; see Fig. 1) (referred to as wetland GW). Water-table depth in this catchment is measured every 15 min by pressure probes (Orpheus OTT) since 2000. Water-table chemistry is measured at different frequencies depending on water-table depth. In the deep piezometers, measurements are performed roughly every three months, providing 24 analyses for each piezometer since 2000. This is justified by the relative chemical inertness of the GW at that depth. In the 20–40 cm-deep lysimeters, a much higher sampling frequency was used due to water-table movements and changes in redox conditions. Several high-frequency sampling campaigns were performed during hydrological years 2000–2001, 2001–2002, 2007–2008 and 2010–2011, providing approximately 100 analyses for each lysimeter since 2000.

2.3 Data treatment

Based on the concentrations measured in the four studied water compartments (upland, deep downslope and wetland GW, and stream water) and on the mean annual pattern and year to year variability of solute concentrations in the stream, we identify what the hydro-chemical signature of a typical livestock farming catchment is. While the mean concentrations of the four hydrological compartments depict what is called a "static signature", the annual and interannual variations and variability of the 10 yr-long daily dataset allow us to identify what is called a "temporal signature". The annual patterns are observed at two scales: the hydrological year and the floods. As no specific sampling strategy was implemented to account for floods, we used the following decision rule (adapted from Morel, 2009, and Molenat et al., 2008) to distinguish between base-flow and flood-flow periods: if daily rainfall on the sampling day exceeded 1.5 mm or daily rainfall from the previous day exceeded 5 mm or daily discharge on the sampling day exceeded 200 L s^{-1}, then the sample was considered as taken during a flood; otherwise it was considered as taken during base flow. The interannual patterns of

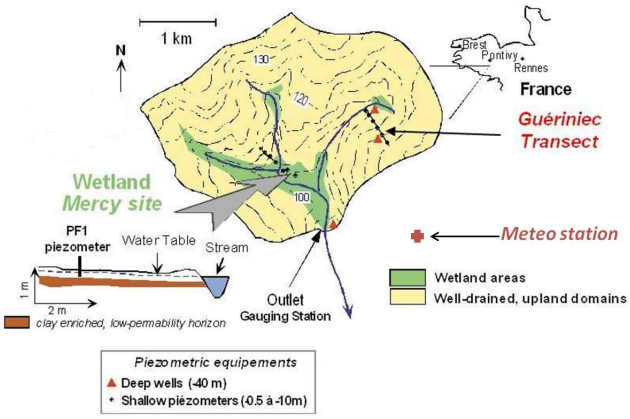


Fig. 1. Map of the Kervidy-Naizin experimental catchment and its location within Brittany, France.

each solute are established by analysing year to year concentration variability and concentration variograms.

Considering the whole dataset, descriptive statistics and boxplots were computed using R software. Temporal variograms were plotted using "gstat" and "variogram" functions in R (Zhang and Schilling, 2005). Temporal distance was given as a number of days. The chosen lag was 30 days, and the span 2000 days.

3 Results and discussion

3.1 The static signature: mean concentrations in the water compartments

Both nitrate and chloride were highly concentrated in the stream. Over the 10 yr, the mean in-stream nitrate concentration was 16.9 mg NO_3^--N L^{-1} (CV = 15.6 %) (Table 1). The concentration in upland GW was of the same order of magnitude (20.7 mg NO_3^--N L^{-1}) (Table 2, Fig. 2), whereas it was almost zero in the deep downslope GW (0.2 mg NO_3^--N L^{-1}) and much lower in the wetland GW (1.5 mg NO_3^--N L^{-1}). Mean stream nitrate concentration was high compared to that in other observatories. In the forested catchment of Plynlimon (Reynolds et al., 1997), concentrations range from below the detection limit to 0.9 mg NO_3^--N L^{-1}. In agricultural catchments such as Rothamsted or Wytham, annual maxima of 10.9 and 4.0 mg NO_3^--N L^{-1}, respectively, have been observed (CEH, 2012). In Kervidy-Naizin observatory, stream nitrate concentration was high even though denitrification was efficient in the deep downslope GW because of the presence of a pyrite layer reducing nitrate and in the wetland GW because of heterotrophic denitrification when soils are saturated. The very high nitrate concentration recorded in the Kervidy-Naizin stream is due to the very high N surplus generated by the intensive agriculture taking place in the catchment.

The mean in-stream chloride concentration was 34.0 mg L^{-1} (CV = 10.5 %). In upland GW, the concentration was similar (32.7 mg L^{-1}) as well as in the wetland GW (31.6 mg L^{-1}), but it was lower in the deep downslope GW (16.2 mg L^{-1}). Mean stream chloride concentration was also high in Kervidy-Naizin compared to that in other catchments described in the literature. Much lower concentrations have been reported in forested catchments, such as 0.9 mg L^{-1} (range = 0.4–8.4) in Oak Ridge (Koirala et al., 2010), 3.9 mg L^{-1} in Hubbard Brook (Lovett et al., 2005), 4–9 mg L^{-1} in Plynlimon (Kirchner et al., 2000) and about 13 mg L^{-1} in Tillingbourne (Hill et al., 2002). High chloride concentrations may come from the combined effect of dry deposition of sea salt aerosol and increase of concentrations due to evapotranspiration. However, even if Kervidy-Naizin is relatively close to the coastline (50 km to the south, 60 km to the north), stream chloride concentrations seem too high to originate only from the rain. In a catchment with the same soil, climate and land-use context as Kervidy-Naizin, similarly high chloride concentrations were obtained. They were ascribed to an agricultural origin, chloride being a component of KCl fertilisers, pig slurry and dairy manure applied to fields (Martin et al., 2004; Pierson-Wickmann et al., 2009). Since chloride concentration in rainfall is low in Kervidy-Naizin (precipitation weighted mean value 4.75 mg L^{-1}), we can conclude that mineral and, above all, organic fertilisation increases water chloride concentration in this catchment, as it does for nitrate. The high nitrate and chloride concentrations observed in Kervidy-Naizin can be regarded as the "agricultural signature" of the water compartments. Data from the Environmental Change Network (CEH, 2012) support this interpretation, with the UK and Brittany being comparable in terms of rainfall amount and geological substrate. Indeed, the two agricultural catchments of the CEH network (Rothamsted and Wytham) show a shift towards high nitrate and chloride concentration as compared to their forested or more pristine counterparts.

The other three solutes (i.e. SO4, DOC and DIC) were conversely not as concentrated as nitrate and chloride. Mean in-stream sulphate concentration was 2.6 mg SO_4^{2-}-S L^{-1}, associated with high variability (CV = 41.7 %). In-stream, upland GW concentrations (1.9 mg SO_4^{2-}-S L^{-1}) and wetland GW concentrations (2.6 mg SO_4^{2-}S L^{-1}) were lower than that in deep downslope GW (5.2 mg SO_4^{2-}-S L^{-1}). Stream sulphate concentrations in Kervidy-Naizin were similar to those found in the forested catchment of Plynlimon (range = 0.05–3.3 mg SO_4^{2-}-S L^{-1}) (Reynolds et al., 1997) and in Finland (maximum = 3.3 mg SO_4^{2-}-S L^{-1}) (Lahermo et al., 1995). Sulphate concentrations were lower than those observed in Rothamsted and Wytham agricultural catchments (approximately 9 and 20 mg SO_4^{2-}-S L^{-1}, respectively).

Mean in-stream DOC concentration was 4.4 mg L^{-1}, associated with comparably high variability (CV = 70.5 %).

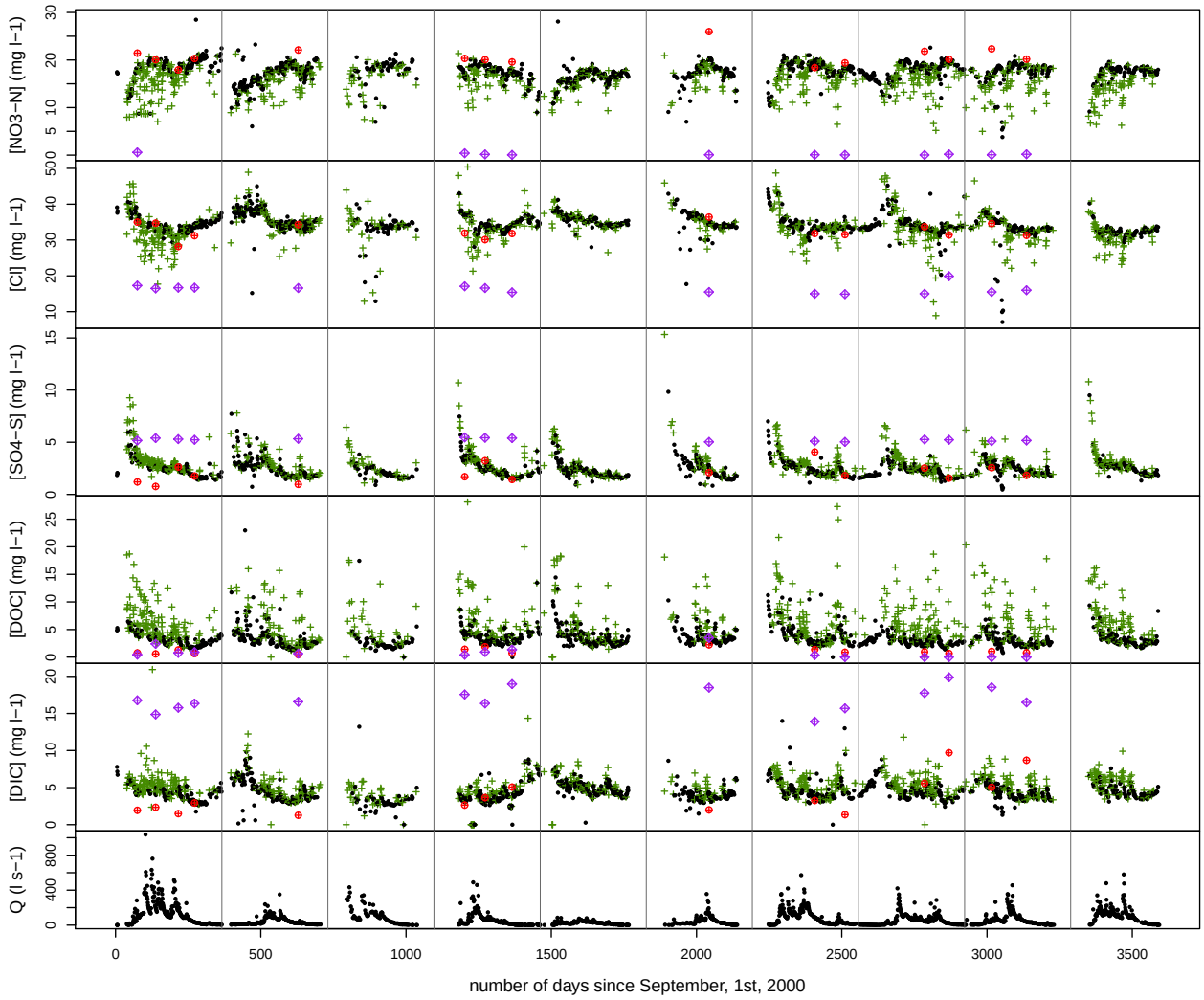


Fig. 2. Time series of daily stream concentrations and quarterly groundwater (GW) concentrations of nitrate, chloride, sulphate, dissolved organic carbon (DOC), and dissolved inorganic carbon (DIC) from September 2000 to August 2010. Vertical lines represent the start of each hydrological year. Interflood concentration is plotted in black dots, while flood concentration is plotted in green crosses. Daily discharge ($L\,s^{-1}$) is shown in the last line. Purple diamonds represent deep downslope GW and red circles represent upland GW. For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.

DOC concentration in upland GW ($1.2\,mg\,L^{-1}$) and in deep downslope GW ($0.8\,mg\,L^{-1}$) were low, where as it was high in wetland GW ($19.8\,mg\,L^{-1}$). DOC stream concentration was low compared to that observed in other streams in Brittany (Morel, 2009) and has the same order of magnitude as that in Wytham (England) and Scottish catchments (Dawson et al., 2008). Mean in-stream DIC concentration ($4.7\,mg\,L^{-1}$; CV = 30.5 %) was in the same range in upland GW ($3.7\,mg\,L^{-1}$) and nearly three times higher ($17.0\,mg\,L^{-1}$) in deep downslope GW. Contrarily to nitrate and chloride, concentrations in sulphate, DOC and DIC are not so different from those found in natural catchments.

The concentrations of the four water compartments (stream, upland GW, deep downslope GW and wetland GW) define the static signature. This static signature enabled to develop two points: one on solute origins and one on spatial source patterns. First, we distinguished two origins of solutes, anthropogenic and natural (Ouyang et al., 2006; Vega et al., 1998). In the first group, we see nitrate and chloride whose high concentrations clearly originate from excessive crop fertilisation. These two solutes, reacting little with the soil mineral phase, were leached and more or less stored in the GW. Sulphate, DOC and DIC constitute the second group of solutes. They have low concentrations in the upland GW and the most concentrated compartment is located downslope. Solutes from this group depend for a significant part on biogeochemical production processes taking place downslope (in the wetland for DOC, Morel et al., 2009, and in the

Table 1. Summary statistics for 10 yr of daily stream concentrations of nitrate, chloride, sulphate, dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC) from the Kervidy-Naizin catchment ($n = 2229$). (Std – standard deviation; CV – variation coefficient).

	Stream concentrations (mg L^{-1})				
	Nitrate-N	Chloride	Sulphate-S	DOC	DIC
Min.	3.8	7.1	0.5	0.8	0.2
1st Qu.	15.8	32.7	1.9	2.5	3.7
Median	17.4	33.9	2.4	3.3	4.4
Mean	16.9	34.0	2.6	4.4	4.7
3rd Qu.	18.6	35.5	2.9	5.0	5.4
Max	28.5	50.4	15.3	28.1	20.9
Flow-weighted mean	16.4	32.2	2.9	5.4	5.0
Interstorm mean	17.6	34.4	2.3	3.3	4.3
Storm mean	15.6	33.4	3.0	6.3	5.3
Std	2.6	3.6	1.1	3.1	1.4
CV (%)	15.6	10.5	41.7	70.5	30.5

wetland and deep downslope GW for sulphate, Pauwels et al., 2010). Second, from this static signature (Tables 1 and 2, Fig. 2), we identified three spatial sources. Mean stream nitrate concentrations were 20 % lower than those in upland GW but still much higher than in wetland and downslope GW. Mean stream chloride concentrations were about the same as those in upland and wetland GW and higher than in the deep downslope GW. The dominant spatial source of nitrate and chloride is the upland GW. Nitrate spatial distribution showed that the hill-slopes were not directly connected to the wetland but rather to the stream. The low wetland nitrate concentrations were also due to the absence of fertilisation and to denitrification (Molenat et al., 2008). Mean sulphate concentrations were similar in the stream and upland and wetland GW, but higher in deep downslope GW. In the wetland GW, sulphate reduction to sulphur did not occur as the reduction chain stops with iron reduction. In deep downslope GW, sulphate is produced by the pyrite layer. DIC stream concentration would be in the same case as sulphate. For sulphate and DIC, a deep downslope GW contribution is not necessary to explain the level and variability in stream water concentrations: wetland GW concentrations and variability are sufficient. Lastly, mean stream DOC concentration had high variability and was much higher than in both upland GW and deep downslope GW, but not as high as in wetland GW; this indicated that DOC originated from the wetland domain. The static signature led to solute differentiations based on origins and dominant spatial sources.

3.2 The temporal agricultural signature: annual and interannual patterns

3.2.1 Annual patterns

Our results confirmed previous results on annual nitrate patterns and allowed us to extend the conceptualisation based on longer time series. On average, nitrate concentrations were lowest at the beginning of the hydrological year (September), then highest from January to March and finally slightly decreased during spring and summer (Fig. 3a). All rainfall events led to a dilution of stream nitrate concentrations (Fig. 2). Mean stream concentration during floods was 15.6 NO_3^--N L^{-1} as against 17.6 mg NO_3^--N L^{-1} during interflood periods. Means differed little (Table 1) because interflood concentrations were low at the beginning of each hydrological year and in summer, which decreased the annual interflood mean. In other words, nitrate concentration remains high in the stream as long as the latter was hydrologically connected to the upland GW, which behaves as an infinite nitrate reservoir (Molenat et al., 2008). Then, from June to August, nitrate stream concentration decreases slightly as (i) the upland groundwater progressively contributes less because the catchment is drying and thus reduced nitrate transport capacity is available (Molenat et al., 2008) and as (ii) other processes, such as denitrification and plant uptake also contribute to a reduced nitrate concentration (Betton et al., 1991). The combination of these processes explains the low concentrations observed in October. Mulholland and Hill (1997) also observed a sharp decrease of stream nitrate concentration in autumn in their forested catchment: leaf input to the stream increased, as well as photosynthetically active radiation, leading to more active in-stream decomposition. The Kervidy-Naizin stream is bordered by riparian hedges, which could have the same effect as forest trees on stream nitrate concentration. In autumn, there is a transition period when the upland water table progressively rises (Molenat et al., 2008), thus increasing nitrate transport capacity.

We propose a new seasonal conceptualisation for chloride. The stream chloride pattern was characterised by a flush of high concentrations at the beginning of the hydrological year (Fig. 3b), as the catchment is rapidly wetting-up, thus providing increased transport capacity. Concentrations then decreased and remained relatively stable until the end of the hydrological year when again a slight increase occurred. A seasonal change concerning the influence of floods on concentrations (called hereafter the seasonal flood effect) was noticed (Fig. 2), in which only floods occurring at the beginning of the hydrological year led to an increase in concentration, whereas later floods mostly had a dilution effect. Therefore, floods did not influence annual chloride concentration means (Table 1): chloride concentrations were 33.4 and 34.4 mg L^{-1} during and between floods, respectively. This seasonality of flood effects may have two explanations. First, at the beginning of the hydrological year, the rise of the water table allows the transport of chloride that was concentrated by summer evapotranspiration, particularly in the wetland domain. The second explanation might be that the chloride signal in rain is seasonal (Hrachowitz et al., 2009; Neal et al., 1988; Shaw et al.; 2008). However, we think that this second explanation has a minor effect in Kervidy-Naizin where (i) the mean concentration in GW is much higher than that

Table 2. Summary statistics for 10 yr of deep groundwater concentrations of nitrate, chloride, sulphate, dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC) sampled from the Kervidy-Naizin catchment. (Std – standard deviation; CV – coefficient of variation).

	Upland GW concentrations (mg L^{-1}) (10 yr monitoring)					Deep downslope GW concentrations (mg L^{-1}) (10 yr monitoring)					Wetland GW concentrations (mg L^{-1}) (year 2010–2011)			
	NO_3^--N	Cl^-	SO_4^{2-}-S	DOC	DIC	NO_3^--N	Cl^-	SO_4^{2-}-S	DOC	DIC	NO_3^--N	Cl^-	SO_4^{2-}-S	DOC
sample size	24	24	24	24	23	19	24	24	24	23	129	129	128	131
Min.	17.9	28.2	0.5	0.3	1.3	0.02	14.9	5.0	0.0	13.9	0.0	12.5	0.0	0.8
1st Qu.	19.6	31.4	1.2	0.6	2.0	0.1	15.5	5.1	0.0	15.9	0.2	25.4	1.5	12.9
Median	20.3	32.6	1.7	0.9	2.9	0.1	16.2	5.2	0.4	16.7	1.0	28.9	2.1	16.2
Mean	20.7	32.7	1.9	1.2	3.7	0.2	16.2	5.2	0.8	17.0	1.5	31.6	2.6	19.8
3rd Qu.	21.6	34.2	2.5	1.5	4.9	0.2	16.6	5.3	1.0	18.3	2.3	34.1	3.3	25.8
Max	26.0	36.4	4.1	2.8	9.7	0.6	19.9	5.5	3.5	19.9	5.9	71.8	8.1	56.6
Std	1.8	1.9	0.9	0.7	2.3	0.2	1.1	0.1	0.9	1.5	1.4	10.2	1.8	12.0
CV (%)	8.6	5.8	49.5	60.1	61.5	94.7	6.5	2.6	121.3	8.8	94.3	32.4	67.6	60.8

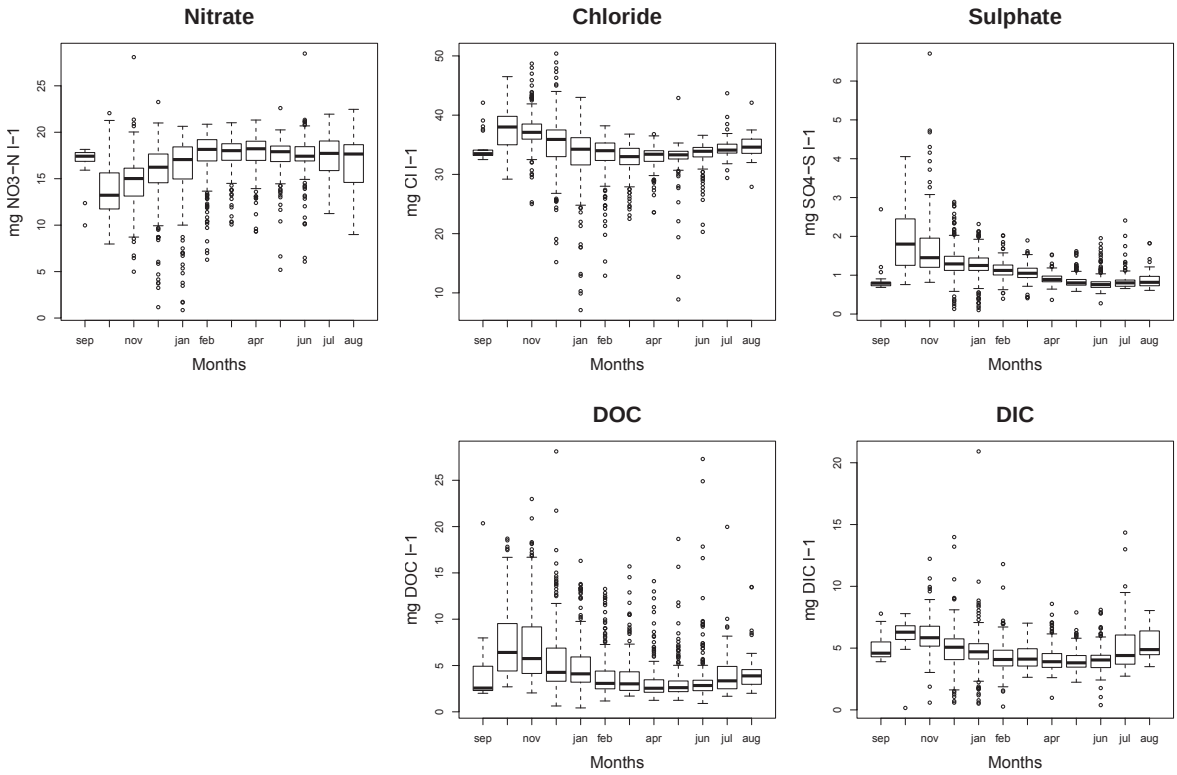


Fig. 3. Boxplots of monthly concentrations of nitrate, chloride, sulphate, dissolved organic carbon (DOC), and dissolved inorganic carbon (DIC) based on daily data from the 10 yr dataset. The middle bar represent the median, the lower limit the 1st quartile ($q_{0.25}$) and the upper limit the 3rd quartile ($q_{0.75}$). The lower and upper dashed lines are, respectively, the 1st quartile minus 1.5 times interquartile range and the 3rd quartile plus 1.5 times the interquartile range.

of rainfall and (ii) rainfall water contributes less than 10 % of the flood flow, the major part coming from soil water. Gathering nitrate and chloride in the group of anthropogenic solutes, understanding the nitrate pattern and observing similar annual chloride variations, we propose a new concept describing the seasonal pattern. Few conceptualisations of seasonal chloride patterns in anthropogenically disturbed catchments have been described in the literature, partly due to the frequent assumption of chloride acting conservatively, meaning that the outputs closely reflect the inputs (Koirala et al., 2010). However, some authors (Bastviken et al., 2007; Chen et al., 2002; Viers et al., 2001) have warned that chloride is not systematically a conservative element, i.e. the yearly balance is not null. They reported that adsorption-like processes in soil organic matter, hydrology and microbial soil activity influence stream chloride concentration. Other studies reported local storage of chloride in soils, for instance under hedges due to higher evapotranspiration (Grimaldi et

al., 2009), and in groundwater (Rouxel et al., 2011). Imbalances of the chloride budgets are also reported in catchments where land-use changes occurred (Guan et al., 2010; Oda et al., 2009).

We explained the stream chloride seasonal pattern as follows. By the end of spring–summer, evapotranspiration concentrates chloride. At the beginning of the hydrological year, first floods wash away chloride, explaining the October chloride concentration peak. The concentration increases quickly after resumption of flow. At this period, the chloride pool (wetland GW) is more superficial and closer to the stream than the nitrate pool (upland GW). After connection of the concentrated upland GW with the stream and according to the seasonality of the chloride signal in rainfall (albeit negligible here), chloride base-flow concentrations remain high but are diluted by floods.

The 10 yr-long dataset complemented earlier studies examining short timescale DOC concentration variations and enabled us to propose a new seasonal conceptualisation for sulphate. The pattern observed for DOC, sulphate and DIC was similar to that of chloride between floods (Fig. 3b–e). However, flushes occurred during the hydrological year with each rainfall event (Figs. 3c–e and 2) leading to concentration peaks. Mean stream DOC concentration during and between floods was 6.3 and 3.3 mg L^{-1}, respectively (Table 1). Stream sulphate concentrations were higher during floods (3.0 mg SO_4^{2-}-S L^{-1}) than between floods (2.3 mg SO_4^{2-}-S L^{-1}). The intensity of peaks decreased as the year progressed (Fig. 3). An increase in interflood concentration was observed during the summer. We were able to broaden Morel's (2009) study carried out in a particularly dry year. The seasonal DOC pattern in the Kervidy-Naizin catchment was explained as follows: there is a large stock of organic carbon in shallow soil horizons, particularly in the wetlands where soil organic matter concentration is about 0.1 g g^{-1}. During winter and spring floods, DOC is flushed and the magnitude of the release depends on the hydrological state of the catchment and temperature (Dawson et al., 2008, 2011). From our results, based on 10 yr, we concluded that in normally humid years, the high concentrations of DOC are depleted when raining. During summer, DOC concentrations increase due to biological soil activity and lack of transport. In-stream production contributes to the seasonal increase in the summer and beginning of autumn. Gathering DOC and sulphate in the group of natural solutes, understanding the DOC pattern and observing sulphate's similar annual variations, we proposed a new explanation for sulphate seasonal pattern. The sulphate cycle is of the same type as that of DOC, except that sulphate production appears seasonal (in summer). Therefore, we did not observe as many flushes during floods and their stream concentrations decreased rapidly.

Shallow groundwater connectivity plays an important role in controlling interflood stream concentration, as shown in the annual signature. The importance of upland GW connectivity is obvious on nitrate and chloride concentration. It confirmed previous conclusions drawn on Kervidy-Naizin or similar catchments stating that, for nitrate, (i) groundwater storage is the major control of nitrate concentration in stream water (Ruiz et al., 2002); (ii) groundwater concentration differs downslope, where denitrification induces lower nitrate concentrations (Martin et al., 2004); (iii) water-table level dynamics along hill-slope controls annual nitrate concentration variations in the stream, along with the spatial distribution of the solutes in groundwater (Molenat and Gascuel-Odoux, 2002); for DOC, (iv) hill-slope soils are rapidly DOC depleted when the water table rises upland, whereas wetland soils, from which > 80 % of the stream DOC come from, behave as an almost infinite DOC reservoir (Morel et al., 2009). Our study questions the connection of wetland GW with upland GW and stream. Upland GW must be contributing in minor proportions to the wetland during interflood periods, having direct flow pathways to the stream. The wetland GW contributed more to the stream during floods or high flow periods.

3.2.2 Interannual patterns

The temporal signature is also composed of interannual patterns: variations from year to year and variograms. All solutes present a higher variability in the autumn–winter period (Fig. 3). The period of lower variability occurred around April. This result emphasised the role of alternating dry and wet periods and their consequences on hydrological connectivity as well as production processes. The autumn–winter period is when different hydrological compartments connect to the stream. Early in the hydrological year following a dry summer, the wetland GW and the stream reconnect with the first rainfall events. Later, upland GW reconnects to the stream. These connections seem to determine the concentration of solutes, particularly the time when nitrate and chloride concentration increases. Therefore, variation of the recharge period (duration, quantity and intensity of rain) and temperature between years partly explains the high variability in the autumn–winter period.

Lastly, the dataset enables the study of variability over the whole time period. The observed interannual patterns reinforced the previously proposed groups. Plotting variograms over 2000 days with a 30 day time lag (Fig. 4), three groups were identified. DOC, sulphate and DIC signals were periodic, with a 360 day period, and similar to that of temperature. Chloride constituted a second group. Besides an annual periodicity, it showed a pluriannual variation marked by a break in the 36th month (1080 days). An equivalent break was observed in the discharge variogram. This pointed out the hydrological control on the export of chloride to the stream. The nitrate variogram seemed a mixture of the two previous groups. These observations confirm the grouping of solutes according to their origins. At the 10 yr scale, DOC, sulphate and DIC production relies mainly on surface

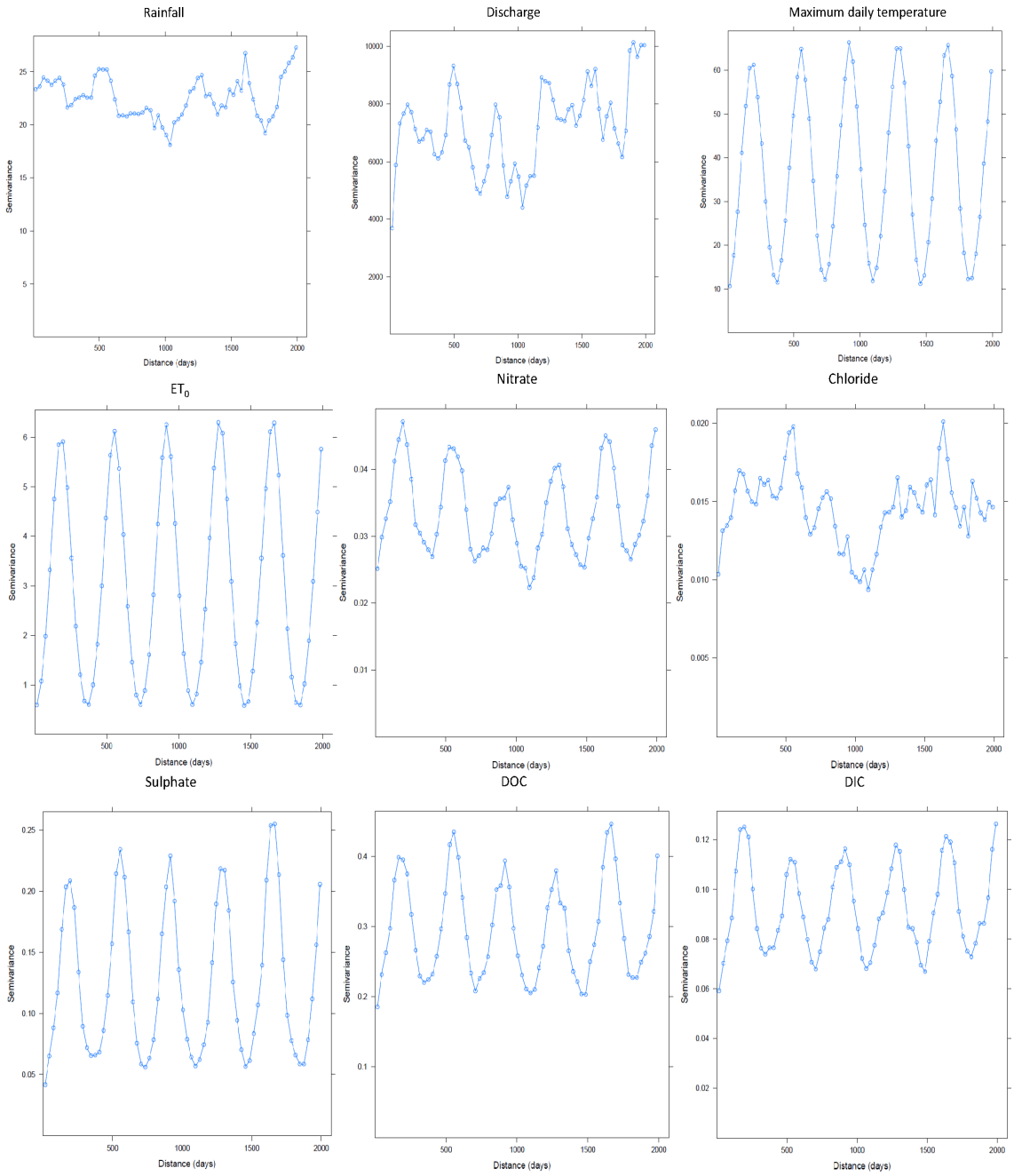


Fig. 4. Temporal variograms of hydro-climatic parameters and daily in-stream solute concentrations built for 2000 days with a 30 day lag.

biological processes influenced by temperature. Their temporal dynamic is linked with yearly processes occurring in the soil wetland domain. Nitrate and chloride are less influenced by the own catchment production, because they are in excess in the GW, and what is emphasized at the 10 yr scale are the transport conditions they depend on.

3.3 A generic classification of solutes applied to a livestock farming catchment

The 10 yr-long daily dataset allowed a representative description of the hydro-chemical signature of the catchment. Its conceptualisation leads to a generic classification of solutes. Many authors agree that element availability is a factor controlling export to streams (Creed et al., 1996; Hornberger et al., 1994; Reynolds and Edwards, 1995). Based on this major factor, Hornberger et al. (1994, for DOC) and Creed et

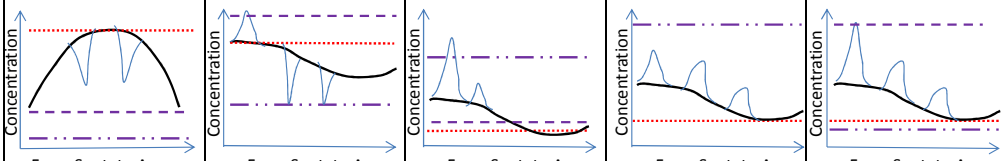
Solutes	nitrate	chloride	sulphate	DIC	DOC
Dominant source of solutes (1)	Anthropogenic inputs create internal catchment excess		Biogeochemical processes create internal patches of production within the catchment		
Dominant spatial source (2)	Upland GW		Deep down-slope GW		Wetland GW
Spatial distribution of GW concentrations (3)	Upland >> Wetland > Deep down-slope	Upland ~ Wetland > Deep down-slope	Deep down-slope >> Upland ~ Wetland	Deep down-slope >> Upland	Wetland >> Upland ~ Deep down-slope
Timing of concentration increase (4)	Seasonal	Seasonal + 1st flood		Seasonal + floods	
Summary graph					
Stocking period	Many years (past accumulation)		Summer (seasonal production)	Inter-flood periods (Continuous production)	
Transport-limited process	Limited by upland GW / stream connectivity i.e. hillslope GW gradient		Limited by wetland GW / stream connectivity i.e. GW variations in soils		
	a)	b)	c)	d)	e)

Fig. 5. Generic classification of the temporal patterns of elements and their determinants. Thick lines represent stream concentrations between floods throughout a year. Blue lines represent the reaction during a flood. Horizontal (red) dotted lines represent mean upland groundwater (GW) concentrations, while horizontal dot-dashed (purple) lines represent mean deep downslope GW concentrations and dashed (purple) lines represent mean wetland GW concentration. Criterion (1) is deduced from the bibliography. Criterion (2) is deduced from the comparison of stream concentrations to GW concentrations. Criterion (3) is deduced from the comparison of GW concentrations. Criterion (4) is deduced from the temporal patterns. For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.

al. (1996, for nitrate) proposed the "flushing hypothesis", which consists of the contribution of a productive area in the catchment at a given moment. This contribution leads to a concentration peak in the stream until the supply is depleted, thus leading to a decrease in concentration. The limiting stage is the production. Others consider transport processes as the controlling factor. The importance of flushing frequency (i.e., hydrological controls) was pointed out while studying base cations (Ca, Mg, Na, K) export in a catchment in which the solute supply was high (Burns et al., 1998). It was previously noted in an agricultural catchment that (nitrate and sulphate) production may take place in a catchment but is not the controlling factor (Schnabel et al., 1993). Different annual nitrate patterns from two adjacent catchments are explained by distinguishing "transport-limited" from "supply-limited" processes (Martin et al., 2004; Ruiz et al., 2002).

Applying these concepts developed from single solutes (either nitrate or DOC) in several catchments to five solutes in one catchment, and keeping in mind the solute distinctions presented in this paper, allows further classification (Fig. 5). First, nitrate and chloride depend on upland GW connection-limited processes: the seasonal pattern of shallow groundwater connectivity to the stream determines whether they can be exported. The timing, rate and duration of the connectivity are controlling factors of the export. Nitrate differs from chloride as nitrate production exists, even if it is not the main source, whereas chloride is not produced in the catchment. In contrast, sulphate and DOC depend on wetland GW connection-limited processes: the exported solutes are produced in the catchment within the period preceding the export but exports occur only when the wetland is hydrologically connected to the stream, i.e. by floods and when the quickly reactive groundwater fluctuates in the upper soil organic layer. There is little time lag between production and export, even though production can be seasonal (sulphate) or continuous (DOC). Unlike nitrate for which export is continuous during the rainy period, DOC and sulphate exports are highly discontinuous: every flood leads to a peak in concentration. For DOC and sulphate, the wetland domain is the main productive compartment close to the stream and contributes mostly during floods. It would be interesting to analyse data from other agricultural catchments to corroborate our classification. A longer dataset would provide longer temporal variograms, which may verify the periodicity identified in this catchment.

4 Conclusions

From this original dataset, the hydro-chemical signature of a livestock farming catchment dominated by shallow groundwater flow has been defined. This signature was identified by analysing (i) mean concentrations in four water compartments in the catchment (stream water, upland, wetland and deep downslope groundwater), considered as a static signature, and (ii) annual patterns of stream water concentrations and their interannual variability, considered as a temporal signature. Our results broadened some previously proposed conceptual models, based on short-term studies, for nitrate and DOC. The data enabled us to explain annual patterns for chloride and sulphate. Both aspects of the signature, static and temporal, lead to a generic conceptual model of stream water quality.

The static signature is defined by average long-term concentrations in the stream and the contributing compartments. Nitrate and chloride concentrations were high in both the shallow groundwater and the stream due to fertilisation, while sulphate, DOC and DIC were present at similar concentrations as in other catchments. The temporal signature was characterised at annual and interannual scales. By analysing the annual patterns observed, we proposed a classification of solutes. In-stream nitrate and chloride concentrations depended on the connection of upland shallow groundwater with the stream, while in-stream DOC, DIC and sulphate concentrations were influenced by the connection of wetlands with the stream. Interannual patterns emphasised that nitrate and chloride in the stream were influenced mostly by discharge, thus transport, while sulphate, DOC and DIC showed sinusoidal signals, similar to those of temperature and ET_0. It also showed that solute concentration variability was much higher during the re-wetting stage than during other periods.

Stream nitrate and chloride concentrations depended on the connection of their storage compartment (upland groundwater), while sulphate, DOC and DIC concentrations depended on catchment production and the connection of the producing compartment (wetland soil) during rainfall events. These hydrological connections control solute transport. From these hydrological connections of the stocking compartment, the concept of "transport-limited" processes was further developed. This classification could be applied to any chemical solute and could help assess its origin, storage, or production location and transfer mechanism in similar catchments.

Edited by: A. D. Reeves

References

Akkal, N.: Description des systèmes d'exploitation du bassin versant de Kervidy-Naizin, NitroEurope IP internal report, 71 pp., 2010.

Bastviken, D., Thomsen, F., Svensson, T., Karlsson, S., Sandén, P., Shaw, G., Matucha, M., and Öberg, G.: Chloride retention in forest soil by microbial uptake and by natural chlorination of organic matter, Geochim. Cosmochim. Ac., 71, 3182–3192, 2007.

Betton, C., Webb, B. W., and Walling, D. E.: Recent trends in NO_3-N concentration and loads in British rivers, Vienna Symposium, August 1991, IAHS-AISH P., 203, 169–180, 1991.

Burns, D. A., Hooper, R. P., McDonnell, J. J., Freer, J. E., Kendall, C., and Beven, K.: Base cation concentrations in subsurface flow from a forested hillslope: The role of flushing frequency, Water Resour. Res., 34, 3535–3544, 1998.

Burt, T. P. and Worrall, F.: Stream nitrate levels in a small catchment in south west England over a period of 35 years (1970–2005), Hydrol. Process., 23, 2056–2068, 2009.

CEH: UK Environmental Change Network, available at: https://gateway.ceh.ac.uk/, NERC-Centre for Ecology & Hydrology, last access: December 2011.

Chen, J., Wheater, H. S., and Lees, M. J.: Identification of processes affecting stream chloride response in the Hafren catchment, mid-Wales, J. Hydrol., 264, 12–33, 2002.

Creed, I. F., Band, L. E., Foster, N. W., Morrison, I. K., Nicolson, J. A., Semkin, R. S., and Jeffries, D. S.: Regulation of Nitrate-N Release from Temperate Forests: A Test of the N Flushing Hypothesis, Water Resour. Res., 32, 3337–3354, 1996.

Dawson, J. J. C., Soulsby, C., Tetzlaff, D., Hrachowitz, M., Dunn, S. M., and Malcolm, I. A.: Influence of hydrology and seasonality on DOC exports from three contrasting upland catchments, Biogeochemistry, 90, 93–113, 2008.

Dawson, J. J. C., Tetzlaff, D., Speed, M., Hrachowitz, M., and Soulsby, C.: Seasonal controls on DOC dynamics in nested upland catchments in NE Scotland, Hydrol. Process., 25, 1647–1658, 2011.

Feng, X., Kirchner, J. W., and Neal, C.: Spectral Analysis of Chemical Time Series from Long-Term Catchment Monitoring Studies: Hydrochemical Insights and Data Requirements, Water Air Soil Poll., 4, 221–235, 2004.

Gascuel-Odoux, C., Aurousseau, P., Durand, P., Ruiz, L., and Molenat, J.: The role of climate on inter-annual variation in stream nitrate fluxes and concentrations, Sci. Total Environ., 408, 5657–5666, 2010.

Grimaldi, C., Thomas, Z., Fossey, M., Fauvel, Y., and Merot, P.: High chloride concentrations in the soil and groundwater under an oak hedge in the West of France: an indicator of evapotranspiration and water movement, Hydrol. Process., 23, 1865–1873, 2009.

Guan, H., Love, A. J., Simmons, C. T., Hutson, J., and Ding, Z.: Catchment conceptualisation for examining applicability of chloride mass balance method in an area with historical forest clearance, Hydrol. Earth Syst. Sci., 14, 1233–1245, doi:10.5194/hess-14-1233-2010, 2010.

Halliday, S. J., Wade, A. J., Skeffington, R. A., Neal, C., Reynolds, B., Rowland, P., Neal, M., and Norris, D.: An analysis of long-term trends, seasonality and short-term dynamics in water quality data from Plynlimon, Wales, Sci. Total Environ., 434, 186–200, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.10.052, 2012.

Hill, T. J., Skeffington, R. A., and Whitehead, P. G.: Recovery from acidification in the Tillingbourne catchment, southern England: catchment description and preliminary results, Sci. Total Environ., 282–283, 81–97, 2002.

Hornberger, G. M., Bencala, K. E., and McKnight, D. M.: Hydrological controls on dissolved organic-carbon during snowmelt in the Snake River near Montezuna, Colorado, Biogeochemistry, 25, 147–165, 1994.

Howden, N. J. K., Burt, T. P., Worrall, F., Whelan, M. J., and Bieroza, M.: Nitrate concentrations and fluxes in the River Thames over 140 years (1868–2008): are increases irreversible?, Hydrol. Process., 24, 2657–2662, 2010.

Hrachowitz, M., Soulsby, C., Tetzlaff, D., Dawson, J. J. C., Dunn, S. M., and Malcolm, I. A.: Using long-term data sets to understand transit times in contrasting headwater catchments, J. Hydrol., 367, 237–248, 2009.

Hrachowitz, M., Savenije, H., Bogaard, T. A., Tetzlaff, D., and Soulsby, C.: What can flux tracking teach us about water age distribution patterns and their temporal dynamics?, Hydrol. Earth Syst. Sci., 17, 533–564, doi:10.5194/hess-17-533-2013, 2013.

Kirchner, J. W., Feng, X. H., and Neal, C.: Fractal stream chemistry and its implications for contaminant transport in catchments, Nature, 403, 524–527, 2000.

Koirala, S. R., Gentry, R. W., Mulholland, P. J., Perfect, E., and Schwartz, J. S.: Time and frequency domain analyses of high-frequency hydrologic and chloride data in an east Tennessee watershed, J. Hydrol., 387, 256–264, 2010.

Lahermo, P., Mannio, J., and Tarvainen, T.: The national atmospheric deposition program, Appl. Geochem., 10, 45–64, 1995.

Lovett, G. M., Likens, G. E., Buso, D. C., Driscoll, C. T., and Bailey, S. W.: The biogeochemistry of chlorine at Hubbard Brook, New Hampshire, USA, Biogeochemistry, 72, 191–232, 2005.

Martin, C., Aquilina, L., Gascuel-Odoux, C., Molenat, J., Faucheux, M., and Ruiz, L.: Seasonal and interannual variations of nitrate and chloride in stream waters related to spatial and temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments, Hydrol. Process., 18, 1237–1254, 2004.

Moatar, F., Meybeck, M., and Poirel, A.: Daily variability and its implication on long term river water quality surveys: the Middle Loire example, Houille Blanche, 91–99, 2009.

Molenat, J. and Gascuel-Odoux, C.: Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water quality, Hydrol. Process., 16, 479–492, 2002.

Molenat, J., Gascuel-Odoux, C., Ruiz, L., and Gruau, G.: Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration. in agricultural headwater catchment (France), J. Hydrol., 348, 363–378, 2008.

Monteith, D. T., Evans, C. D., and Reynolds, B.: Are temporal variations in the nitrate content of UK upland freshwaters linked to the North Atlantic Oscillation?, Hydrol. Process., 14, 1745–1749, 2000.

Morel, B.: Transport de carbone organique dissous dans un bassin versant agricole à nappe superficielle, UMR1069, Soil, Agro- and hydro-systemes, Spatialisation, INRA – Agrocampus Ouest, PhD. Agrocampus Ouest, Rennes, 1–208, 2009.

Morel, B., Durand, P., Jaffrezic, A., Gruau, G., and Molenat, J.: Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment, Hydrol. Process., 23, 2888–2901, 2009.

Mulholland, P. J. and Hill, W. R.: Seasonal patterns in stream water nutrient and dissolved organic carbon concentrations: Separating catchment flow path and in-stream effects, Water Resour. Res., 33, 1297–1306, 1997.

Neal, C.: A view of water quality from the Plynlimon watershed, Hydrol. Earth Syst. Sci., 1, 743–753, doi:10.5194/hess-1-743-1997, 1997.

Neal, C., Christophersen, N., Neale, R., Christopher, J. S., Whitehead, P. G., and Reynolds, B.: Chloride in precipitation and streamwater for the upland catchment of river severn, mid-wales; some consequences for hydrochemical models, Hydrol. Process., 2, 155–165, 1988.

Neal, C., Reynolds, B., Norris, D., Kirchner, J. W., Neal, M., Rowland, P., Wickham, H., Harman, S., Armstrong, L., Sleep, D., Lawlor, A., Woods, C., Williams, B., Fry, M., Newton, G., and Wright, D.: Three decades of water quality measurements from the Upper Severn experimental catchments at Plynlimon, Wales: an openly accessible data resource for research, modelling, environmental management and education, Hydrol. Process., 25, 3818–3830, 2011.

Oda, T., Asano, Y., and Suzuki, M.: Transit time evaluation using a chloride concentration input step shift after forest cutting in a Japanese headwater catchment, Hydrol. Process., 23, 2705–2713, 2009.

Ouyang, Y., Nkedi-Kizza, P., Wu, Q. T., Shinde, D., and Huang, C. H.: Assessment of seasonal variations in surface water quality, Water Res., 40, 3800–3810, 2006.

Pauwels, H., Ayraud-Vergnaud, V., Aquilina, L., and Molenat, J.: The fate of nitrogen and sulfur in hard-rock aquifers as shown by sulfate-isotope tracing, Appl. Geochem., 25, 105–115, 2010.

Pierson-Wickmann, A. C., Aquilina, L., Martin, C., Ruiz, L., Molenat, J., Jaffrezic, A., and Gascuel-Odoux, C.: High chemical weathering rates in first-order granitic catchments induced by agricultural stress, Chem. Geol., 265, 369–380, 2009.

Reynolds, B. and Edwards, A.: Factors influencing dissolved nitrogen concentrations and loadings in upland streams of the UK, Agr. Water Manage., 27, 181–202, 1995.

Reynolds, B., Renshaw, M., Sparks, T. H., Crane, S., Hughes, S., Brittain, S. A., and Kennedy, V. H.: Trends and seasonality in stream water chemistry in two moorland catchments of the Upper River Wye, Plynlimon, Hydrol. Earth Syst. Sci., 1, 571–581, doi:10.5194/hess-1-571-1997, 1997.

Rouxel, M., Molenat, J., Ruiz, L., Legout, C., Faucheux, M., and Gascuel-Odoux, C.: Seasonal and spatial variation in groundwater quality along the hillslope of an agricultural research catchment (Western France), Hydrol. Process., 25, 831–841, 2011.

Ruiz, L., Abiven, S., Martin, C., Durand, P., Beaujouan, V., and Molénat, J.: Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in small catchments in Brittany: II. Temporal variations and mixing processes, Hydrol. Earth Syst. Sci., 6, 507–514, doi:10.5194/hess-6-507-2002, 2002.

Schnabel, R. R., Urban, J. B., and Gburek, W. J.: Hydrologic Controls in Nitrate, Sulfate, and Chloride Concentrations, J. Environ. Qual., 22, 589–596, 1993.

Shaw, S. B., Harpold, A. A., Taylor, J. C., and Walter, M. T.: Investigating a high resolution, stream chloride time series from the Biscuit Brook catchment, Catskills, NY, J. Hydrol., 348, 245–256, 2008.

Vega, M., Pardo, R., Barrado, E., and Debán, L.: Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis, Water Res., 32, 3581–3592, 1998.

Viers, J., Dupre, B., Braun, J.-J., Freydier, R., Greenberg, S., Ngoupayou, J., and Nkamdjou, L.: Evidence for Non-Conservative Behaviour of Chlorine in Humid Tropical Environments, Aquat. Geochem., 7, 127–154, 2001.

Williams, G. P.: Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers, J. Hydrol., 111, 89–106, 1989.

Zhang, Y. K. and Schilling, K.: Temporal variations and scaling of streamflow and baseflow and their nitrate-nitrogen concentrations and loads, Adv. Water Resour., 28, 701–710, 2005.

3.3. Conclusion

Les deux aspects de la signature, statique et temporelle, ont conduit à un modèle conceptuel de la qualité de l'eau pour ce bassin versant. Pour établir cette signature, les métriques suivantes sont considérées :

- Valeurs moyennes des concentrations dans chaque compartiment hydrologique pour définir la localisation dans le bassin versant du compartiment source de chaque soluté (nappe de versant, nappe de la zone humide superficielle et nappe profonde de bas de versant). L'origine du soluté dans le bassin versant (production interne ou apport anthropique) peut en être déduite.
- Les boîtes à moustache mensuelles et moyennes en crues et hors crues, ainsi que les variogrammes temporels des concentrations dans le cours d'eau pour définir les motifs temporels annuels et les corrélations temporelles interannuelles, et déduire le processus contrôlant le transport à la rivière (ou l'exportation), c'est-à-dire la dynamique des connexions des différents compartiments hydrologiques.
- la période de constitution du stock de soluté, définie comme le temps entre l'entrée dans le bassin ou la production interne au bassin et l'export hors du bassin, qui peut n'être que la durée entre deux crues consécutives ou s'étendre sur plusieurs années.

Les solutés étudiés ont tous montré des variations saisonnières, mais les motifs des variations sont spécifiques à chacun. Nitrate et chlorure présentent des motifs semblables. La signature « statique » des nitrates et chlorures se résume par des concentrations élevées dans la nappe de versant : ces solutés proviennent principalement de la fertilisation organique lessivée et accumulée au fil des années. Leur signature « temporelle » annuelle traduit un export à l'échelle saisonnière quand la nappe de versant est mise en charge et contribue alors principalement aux écoulements, lors de la saison humide. Leurs signatures sont caractéristiques d'un bassin versant où l'agriculture est dominée par l'élevage hors-sol et des niveaux d'intrants élevés, et les processus hydrologiques dominés par la mise en charge de la nappe superficielle de versant. La signature temporelle interannuelle des nitrate et chlorure ressemble à celle du débit.

D'un autre côté, sulfate et carbone présentent des motifs proches. La signature « statique » pour ces éléments ne diffère pas tant de celle observée en bassins forestiers. Sulfate et carbone sont plus concentrés en bas de versants que sur le versant et proviennent principalement de la production bio-géo-chimique interne au bassin versant. Leur signature « temporelle » annuelle traduit cette production interne au bassin et des exports contrôlés par les crues, témoin d'une connexion de la

zone humide à la rivière. La signature temporelle interannuelle de ces éléments ressemble à celle de la température et de l'évapotranspiration potentielle.

Ces résultats permettent d'élargir le domaine d'application des modèles conceptuels précédemment proposés pour nitrate et COD, basés sur des chroniques de données plus courtes. Ils permettent aussi d'expliquer les motifs annuels pour les chlorures et sulfates. Ces conclusions sont reprises dans un schéma de synthèse (Fig.3.1.).

Ces résultats nous ont permis d'approfondir le concept de processus « contrôlés par le transport ». En effet, ce sont les connexions des différents compartiments hydrologiques qui contrôlent le transport des solutés. Ces compartiments hydrologiques peuvent être soient lieu de stockage des solutés (nitrate et de chlorure) ou de production (sulfate et carbone). La connexion des compartiments se fait à différentes échelles de temps : saisonnière pour la nappe de versant et évènementielle pour la nappe superficielle de la zone humide. On observe que la variabilité des concentrations est la plus élevée au moment de la période de reprise des écoulements. En effet, les conditions hydrométéorologiques estivales vont fortement impacter les connexions, quelles soient saisonnières ou évènementielles.

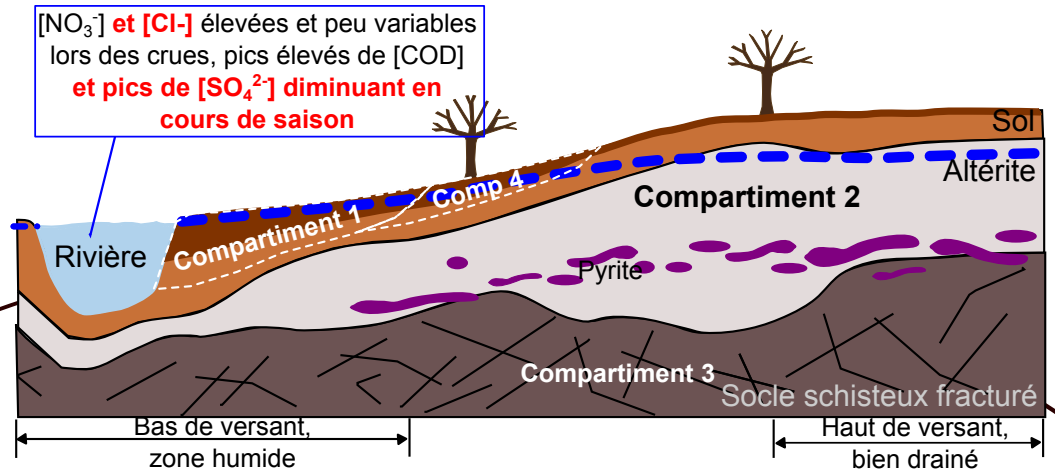
Cette classification fonctionnelle pourrait être utilisée pour n'importe quel soluté ou élément chimique pour chercher à évaluer son origine, la localisation de son stockage ou de sa production et les mécanismes de transfert dans des bassins versants similaires.

Figure 3.1. (Page suivante) Schéma illustrant le fonctionnement hydrologique du bassin versant complété par les acquis sur chlorure et sulfate.

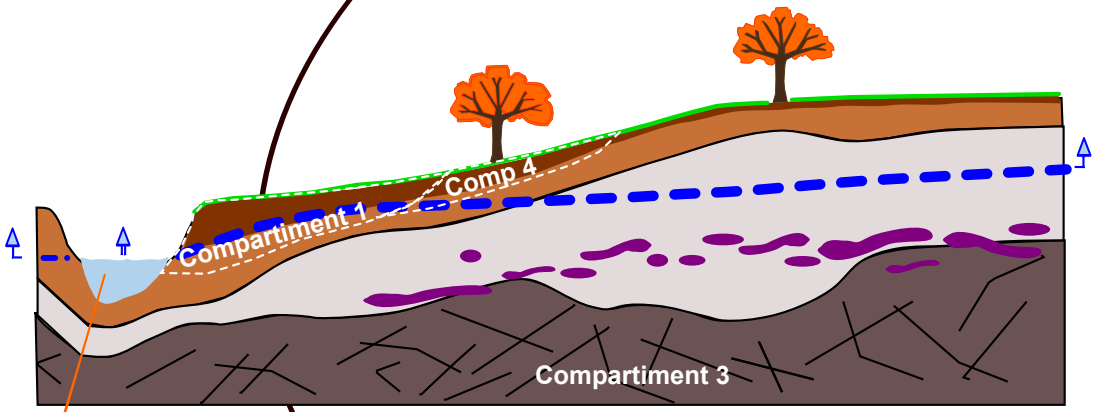
Compartiments hydrologiques

1- Nappe superficielle riparienne + eau du sol,
concentrations variables,
présente temporairement des conditions propices à la réduction.
2- Nappe superficielle de versant, située dans l'altérite,
pauvre en MO **et sulfate (SO_4^{2-})** et riche en nitrate (NO3-)
et chlorure (Cl^-)
recharge récente, eau oxidée.
3- Nappe profonde, située dans le socle fracturé,
très pauvre en MO, **Cl^-** et en NO_3^- et riche en sulfate,
eau réduite.
4- Eau des horizons superficiels du sol de bas de versant,
stock limité de MO.

Le compartiment 2 est la source principale de l'écoulement de base.
Les compartiments 1, 2 et 4 contribuent à la formation des crues.



HIVER: période de hautes eaux

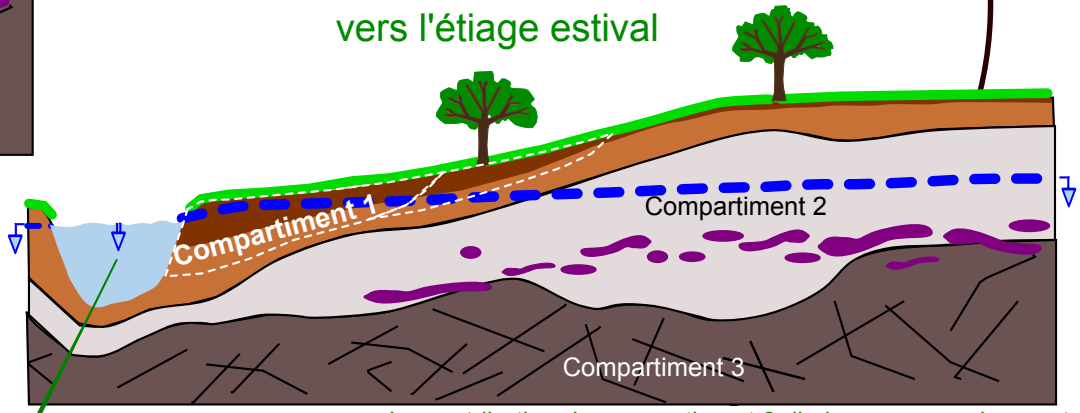


AUTOMNE - DEBUT d'HIVER:
reprise des écoulements

[NO_3^-] faible qui augmente
première crue, pic de [Cl^-]
lors des crues, pics élevés de [COD]
et [SO_4^{2-}]

Les compartiments 1 et 3 contribuent à part égale. Le compartiment 1 est le principal contributeur aux crues. Dans le compartiment 1, les stocks de COD et SO_4^{2-} augmentent. Le stock créé pendant l'été dans le compartiment 4 est flushé. **Par concentration, un stock de Cl- se constitue dans le compartiment 1.**

FIN de PRINTEMPS - DEBUT d'ETE:
vers l'étiage estival



[NO_3^-] très variable, diminuant
[Cl^-] stable
faibles pics de [COD] lors des crues
faible [SO_4^{2-}] stable

La contribution du compartiment 2 diminue progressivement, proportionnellement celle du compartiment 1 augmente. Des processus mineurs en hiver (dénitrification in-stream, pompage par la végétation) ont un impact significatif. Des conditions réductrices s'installent dans le compartiment 1.
Le compartiment 1 est le principal contributeur aux crues.

4.

Variations interannuelles de la signature saisonnière en fonction du climat

Cette partie fait l'objet d'un article publié dans *Journal of Hydrology* intitulé :

Annual hysteresis of water quality: a method to analyse the effect of intra- and inter-annual climatic conditions

Ou

Hystérèses annuelles de la qualité de l'eau : une méthode pour analyser l'effet des variations intra- et interannuelles des conditions climatiques

La propriété d'hystérésis apparait quand l'état d'un système à un instant donné dépend de toute son évolution antérieure et pas seulement des paramètres qui le décrivent à cet instant. C'est à dire quand il y a un décalage entre la cause et la conséquence.

Cette propriété a été observée entre la température de l'air traduisant les conditions atmosphériques et le débit à l'exutoire. Le décalage correspond au temps nécessaire pour humecter le bassin, ce qui souligne le rôle déterminant de l'évapotranspiration dans le cycle hydrologique. La propriété d'hystérésis a aussi été observée entre la température de l'air et la chimie de l'eau.

L'évapotranspiration, qui contrôle l'assèchement estival, est un facteur déterminant pour le cycle saisonnier des exports et des productions, et les variations interannuelles de ce paramètre expliquent en partie celles observées dans la chimie de l'eau.

Les hystérèses "chimiques" se décomposent en trois domaines: cela confirme l'existence de trois périodes hydrologiques.

4.1. Introduction

La signature chimique moyenne du bassin versant de Kervidy-Naizin étant définie, nous allons analyser ses variations, en particulier celles liées aux conditions météorologiques. Nous avons montré dans le chapitre introductif, que les conditions météorologiques impactent directement les conditions d'exportation et les cycles biogéochimiques des différents éléments. Pour illustrer cela, deux exemples sont développés ci-dessous.

Walling et Foster (1978) repris par Webb et Walling (1985) et de nombreux autres, dont récemment van Vliet et Zwolsmann (2008), Burt et Worrall (2009) ou Whithead et al. (2009), se sont intéressés à l'effet des sécheresses : celles de l'été 1976 et 2003, remarquables en Europe (Schär et Jendritzky, 2004). Ces deux sécheresses ont combiné des niveaux d'eau très bas et des températures très élevées. Il est maintenant reconnu que ces sécheresses ont contribué à détériorer la qualité de l'eau : soit au cours de l'été de la sécheresse pour certaines variables (température, selenium, nickel, barium) ou processus (eutrophisation), soit pendant l'hiver suivant, pour les éléments comme les métaux lourds ayant une forte affinité pour les particules de sol ou ceux comme les nitrates. Dans le cas des nitrates, l'été de la sécheresse, pendant lequel la minéralisation est forte et la croissance des plantes fortement ralentie, a conduit à des reliquats très élevés en sortie d'été, reliquats exportés durant la saison humide suivante.

Le second exemple porte sur des travaux réalisés sur Kervidy-Naizin, dans les premières années de l'échantillonnage journalier. Gruau et al. (2001) ont suggéré que la dynamique des éléments chimiques dans la zone humide était différente entre les années 1999-2000 et 2000-2001 à cause des facteurs hydro-climatiques. En effet, l'année 2000-2001 est extrêmement pluvieuse ce qui entraine une recharge constante en oxygène et nitrate de l'eau des sols de la zone humide et empêche l'établissement de conditions de réduction saisonnière observée lors de l'année 1999-2000.

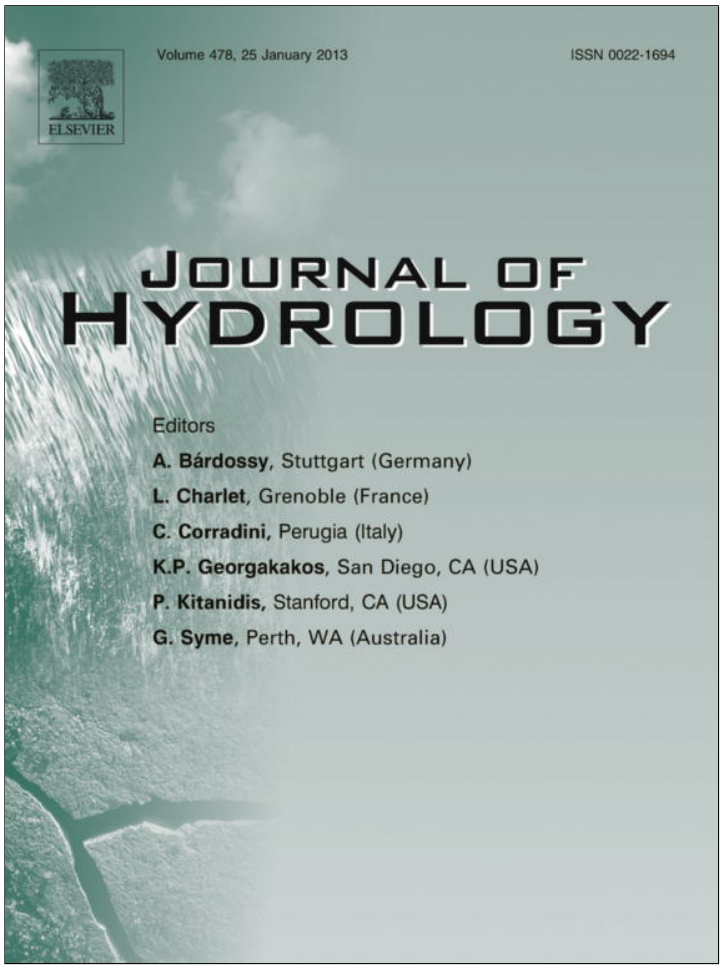
Aussi, comme recommandé par Gruau et al. (2001), et pour répondre au manque d'études identifié dans le chapitre introductif sur le rôle des conditions météorologiques sur la qualité de l'eau, nous étudions ici les variations interannuelles de la saisonnalité. Nos chroniques le permettent car, sur les 10 années qu'elles contiennent, il y a des années particulièrement contrastées. La décennie 2001-2010 est d'ailleurs qualifiée de « décennie d'extrêmes climatiques » dans le dernier rapport de l'Organisation Météorologique Mondial (OMM, 2013). Sur Kervidy-Naizin, la pluviométrie et le débit annuel à l'exutoire illustrent que l'année 2000-01 est particulièrement humide et l'année 2004-05 très sèche.

Les méthodes d'études de la qualité de l'eau et de son lien avec les conditions climatiques présentées dans le chapitre introductif, ne font pour la plupart pas directement le lien entre les paramètres chimiques et leur évolution au fur et à mesure de l'année hydrologique. Ici nous proposons une méthode qui tente d'analyser l'effet des conditions météorologiques sur les motifs saisonniers de qualité de l'eau, qui garde la dimension temporelle et permette de comparer les années entre elles.

Cette méthode consiste à représenter les moyennes mensuelles des concentrations dans la rivière en fonction des moyennes mensuelles d'un paramètre hydrométéorologique choisi. Le plus courant est le débit. Mais certains (Blakey (1966) repris par Webb et al. (2008)) suggèrent que la "température est probablement le plus important, mais le moins discuté, des paramètres déterminant la qualité de l'eau". L'influence de la température sur la qualité biologique ou physique de l'eau ne se discute pas, par contre elle est moins évidente pour la qualité chimique. Pourtant, un changement de température de l'eau joue sur les processus biogéochimiques dans les sols, la zone humide ou *in-stream* mais aussi sur la constitution des stocks d'éléments, comme pour le carbone du sol (Gruau et al., 2012). Le choix du paramètre température est plus longuement discuté dans l'article.

4.2. Article publié dans *Journal of Hydrology*

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

http://www.elsevier.com/copyright

Author's personal copy

Journal of Hydrology 478 (2013) 29–39

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Hydrology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhydrol

Annual hysteresis of water quality: A method to analyse the effect of intra- and inter-annual climatic conditions

Aubert Alice Helene *, Gascuel-Odoux Chantal, Merot Philippe

Inra, UMR 1069, Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, F-35000 Rennes, France
Agrocampus Ouest, UMR 1069, Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, F-35000 Rennes, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 May 2012
Received in revised form 4 November 2012
Accepted 12 November 2012
Available online 24 November 2012
This manuscript was handled by Konstantine P. Georgakakos, Editor-in-Chief, with the assistance of Ashish Sharma, Associate Editor

Keywords:
Water resources
Climate
Seasonal variation
Catchment hydrology
Time-series analysis

SUMMARY

Understanding annual patterns of stream water quality and the sensitivity of these patterns to climatic conditions is of great interest in the context of climate change. This paper proposes an alternative method to analyse the effect of climatic conditions on seasonal patterns of stream water chemistry. The method consists of plotting monthly means of stream concentrations against monthly means of the chosen hydro-climatic parameter. In our case, the monthly mean of the 30-day moving average of daily temperature behaved in the same way as discharge. This presentation enabled comparison of wet and dry years and cold and hot years, and a higher level of complexity was included by distinguishing storm from inter-storm concentrations. This method was applied to an original dataset from a long-term monitored agricultural catchment where samples have been taken daily from 2000 to 2010. Five elements were studied: nitrate, chloride, sulphate and dissolved organic and inorganic carbon. To construct the method, relations between two hydro-climatic parameters (discharge and air temperature) were studied. All elements displayed hysteretic loops, apparently due to the time needed to rewet catchment soils and connect the spatial source of elements to the stream. Temperature and discharge have equivalent relations with concentrations in this catchment because of its specific climatic conditions (temperate under oceanic influence), which makes evapotranspiration the main factor controlling seasonality. The proposed method could be used to study climate variability's effect and also to capture climate change effect over longer time-series.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Climatic conditions influence water quality, which results from the interaction of many environmental factors. Among them, hydrological processes (flow pathways) and water quantity (discharge) are the most studied in hydrology. They dilute, concentrate and indirectly transform elements in the water and control their transport. Another widely studied controlling factor is land use and human activity (Chow et al., 2011; Howden et al., 2010; Poor and McDonnell, 2007). Climatic conditions modify solute loads in-stream mainly because they influence hydrological processes. River-flow regimes, like agriculture and forestry, are sensitive to climatic conditions (Bower et al., 2004; Zhang et al., 2001). Climatic conditions also impact biotransformation, which influences nutrient availability (Harms and Grimm, 2010), and transfer of solutes by other means (e.g., for nitrate, due to seasonality, drought, freeze–thaw and snowmelt; Reynolds and Edwards, 1995). The main climatic drivers are rainfall, temperature, and solar radiation (Delpla et al., 2009), the first of which (e.g., annual effective rainfall) plays a strong role in catchments (Gascuel-Odoux et al., 2010). Climatic conditions affect both element-emitting compartments (e.g., soil, air) and element-receiving ones (e.g., streams, lakes). For instance, in soils, drying and wetting cycles impact N and C cycles (Borken and Matzner, 2009). In rivers, summer droughts deteriorate temperature- and element-related water quality (van Vliet and Zwolsman, 2008).

Various methods are used to study the impact of annual climate on water quality. Research using methods to identify trends or cycles and to link chemical dynamics to climatic conditions benefits from long-term time-series. Statistical modelling techniques such as Spearman rank correlation (Monteith et al., 2000), Mann–Kendall rank correlation, the Sen slope estimator (Khaliq et al., 2009), spectral analysis and variograms (Zhang and Schilling, 2005) focus on trends and cycles in a single time-series. Methods to link chemical dynamics to climatic conditions include linear regressions (Khaliq et al., 2009; Monteith et al., 2000), distributed-lag regressions (Benitez-Gilabert et al., 2010), autoregressive modelling (Burt and Worrall, 2009; Jones and Smart, 2005), comparison of variograms and crossed spectral analysis (Kirchner

* Corresponding author at: Agrocampus Ouest, UMR1069 SAS, 65 rue de Saint-Brieuc – CS84215, 35042 Rennes Cedex, France. Tel.: +33 2 23 48 54 26; fax: +33 2 23 48 54 30.
E-mail address: alice.aubert@rennes.inra.fr (A.H. Aubert).

0022-1694/$ - see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.11.027

Author's personal copy

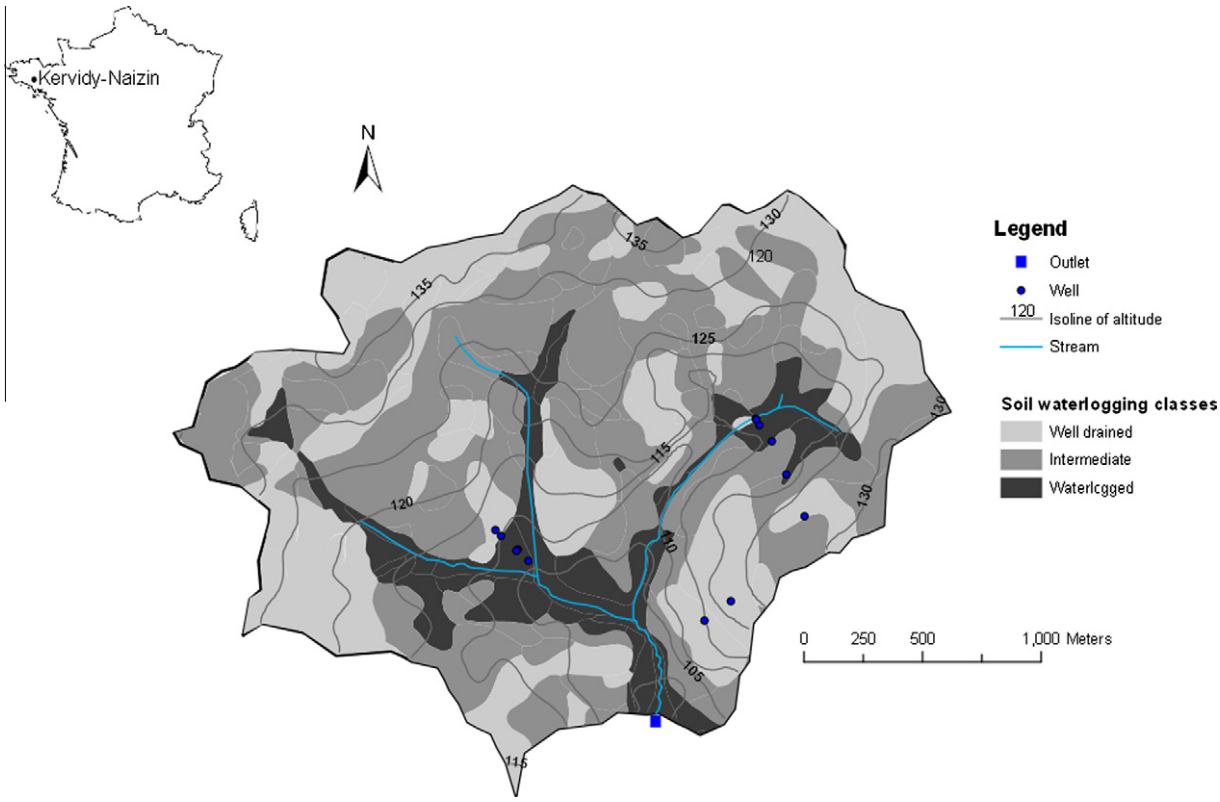


Fig. 1. Study-site map. (adapted from Molenat et al., 2008).

Table 1
Yearly cumulative rainfall, reference evapotranspiration, discharge and hydrological index for the 10 studied years (mm) and their means and standard deviations (SD).

Year	Rainfall	ET_0	Specific discharge	Hydrological index
2000–2001	1323.0	687.5	753.0	2.22
2001–2002	662.5	698.9	227.9	0.68
2002–2003	784.5	836.2	428.6	1.27
2003–2004	861.0	743.7	250.5	0.74
2004–2005	470.5	761.5	113.0	0.33
2005–2006	609.5	725.8	168.4	0.50
2006–2007	916.0	690.8	449.1	1.33
2007–2008	873.5	723.1	314.4	0.92
2008–2009	798.5	619.7	279.6	0.84
2009–2010	875.0	739.1	416.0	1.23
Mean	817.4	722.6	340.1	1.00
SD	226.7	56.3	183.2	0.50

et al., 2000; Zhang and Schilling, 2005) and comparisons of autocorrelation results with standardised climate medians (Jones and Smart, 2005). Mechanistic models are also used to study hypotheses (Ducharne, 2011; Gascuel-Odoux et al., 2010; Thodsen et al., 2008; Tu, 2009). Andermann et al. (2012) plotted monthly discharge against monthly rainfall and observed annual hysteresis. Annual hystereses have also been proposed from nutrient concentration measurements in stream water (Bhangu and Whitfield, 1997). Hysteresis loops are observed when a time lag exists between an event and its consequences, for instance, between a rainfall event and a peak in discharge (Andermann et al., 2012) or between a peak in discharge and one in concentration (Lefrançois et al., 2007; Seeger et al., 2004). Concentration-discharge hystereses have been intensively studied at the storm scale and for suspended sediment concentrations: Williams (1989) proposed a classification for five types of hysteresis: single-valued (linear or curved, also called "univocal"), clockwise, counter-clockwise, single-valued plus a loop, and figure-8-shaped. For single hydrological events, a clockwise loop is formed by the C–Q relation when discharge peaks before concentration. Conversely, a counter-clockwise loop occurs when concentration peaks before discharge. C–Q hysteresis loops have rarely been observed at the annual scale (Bhangu and Whitfield, 1997; MacLeod and Whitfield, 1996), leading to identification of "river" sites and "lake-fed" sites, evidence of loops increasing with downstream distance and discharge magnitude, and the relation of clockwise loops with erosion processes and counter-clockwise loops with conservative elements or groundwater-driven elements (Whitfield and Whitley, 1986); however, this latter relation is reversed in other catchments (Whitfield and Clark, 1992). Some elements are not related to discharge but still show seasonal patterns, most likely due to biological processes. These diagrams can be used to infer environmental controls (Whitfield and Clark, 1992). A unique annual concentration-temperature hysteresis, representing the monthly ammonia fluxes in Chesapeake Bay, USA, and bottom water temperature, was reviewed (Cowan and Boynton, 1996). Temperature is often studied for large water reservoirs such as lakes, bays and rivers of high Strahler order (Ducharne, 2008; van Vliet and Zwolsman, 2008) because it seems to be a controlling factor at these scales. Temperature variations are also considered when the focus is on climate change, as it is a global phenomenon and one factor modelled by the Intergovernmental Panel on Climate Change. Our results indicate that temperature also helps in understanding headwater catchment functioning and that chemical hysteresis can be used to analyse chemical production and dilution throughout the hydrological year.

As mentioned above, seasonal patterns of water quality have been clearly identified in the literature (Aubert et al., 2012; Cowan and Boynton, 1996; Mulholland and Hill, 1997; Ouyang et al., 2006; Reynolds et al., 1997; Webb and Walling, 1985). For instance, in an agricultural catchment, stream nitrate concentrations

Author's personal copy

Table 2
Summer conditions (June–August) preceding years with hydro-climatic extremes.

		Cumulated rainfall (mm)	Mean maximum temperature (°C)	Cumulated evapo-transpiration (mm)
2000	June	20.5	16	130.5
	July	85	16.2	116.1
	August	24	17.5	100.4
2002	June	39	20	118
	July	56.5	21.8	122.5
	August	31.5	22.3	100.1
2004	June	18	22.7	138.2
	July	120.5	22	110
	August	90	22.8	94.6
2009	June	47	21.4	117.3
	July	45.5	21	109
	August	38	21.8	84.5

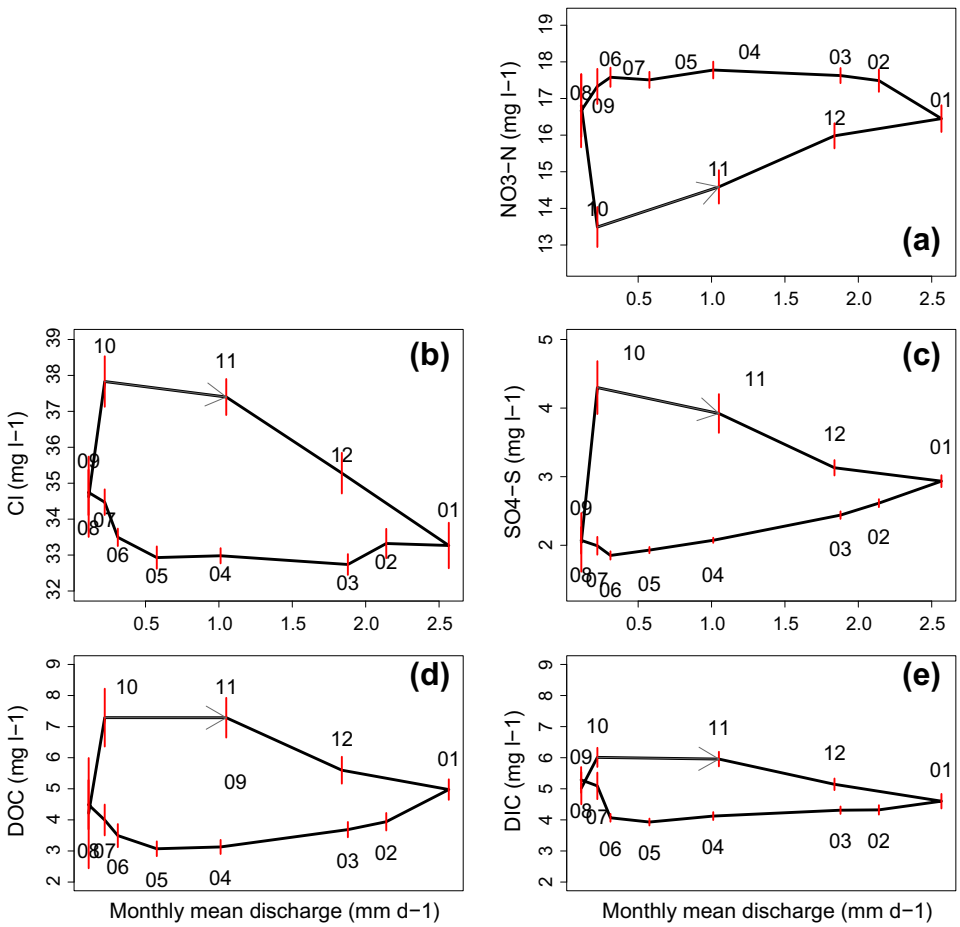


Fig. 2. Mean monthly concentrations of (a) nitrate, (b) chloride, (c) sulphate, (d) dissolved organic carbon (DOC), and (e) dissolved inorganic carbon (DIC) plotted against mean monthly specific discharge. Nitrate presents counter-clockwise loop, while other elements present clockwise loops. Error bars represent the 95% confidence interval, showing high variability in autumn and lower variability in spring.

were higher in winter than in summer (Lowrance et al., 1984). These seasonal variations are often site-specific; for example, not all catchments in the UK had maximum nitrate concentrations during the winter (Betton et al., 1991), and adjacent catchments in France studied intensively for 2 years displayed site specificity (Martin et al., 2004). Observations performed on dissolved organic carbon (DOC) also emphasise that cycles are site-dependent. In half of four catchments located in a climatic gradient in Scotland, increased stream DOC concentrations were observed during the summer, reaching a maximum in early autumn (Dawson et al., 2008). In general, these patterns are due to seasonality of both catchment processes (dominant hydrologic pathway) and in-stream processes (nutrient uptake).

Previous methods represented the main trends and links between water quality and climatic conditions, but they did not focus on describing variations during the hydrological year due to specific weather conditions (e.g. rainy, dry, hot, cold). This paper introduces a method to represent and compare annual variations in stream chemical concentrations. It emphasises the mean and variability of water-quality cycles and allows comparison of years with different hydro-climatic conditions. We applied it to the Kervidy-Naizin study site (France), which benefits from a 10-year time-series

Author's personal copy

of daily data on nitrate, DOC, chloride, sulphate and dissolved inorganic carbon (DIC) concentrations in stream water.

2. Data and methods

2.1. Study site and data collection

The study catchment, Kervidy-Naizin, is located in western France (Brittany), approximately 100 km west of Rennes. It is a 4.8 km^2 headwater catchment, out of which flows an intermittent stream of 2nd Strahler order. The catchment, instrumented in 1993, is part of the French network of catchments for environmental research (SOERE RBV, focused on the Critical Zone). Pedological, hydrological, agronomic and geological studies have been performed there (Carluer and De Marsily, 2004; Cheverry, 1998; Cognard et al., 1995; Dia et al., 2000; Molenat et al., 2008; Molenat and Gascuel-Odoux, 2002; Payraudeau et al., 2007; Pourret et al., 2007) and can be found online (http://www.inra.fr/ore_AgrHys). (see Fig. 1).

The catchment lies on Brioverian schist covered by an unconsolidated layer of weathered material up to 30 m thick, in which a shallow-groundwater table develops. Soils are silty loams, well-drained on the hillslopes and hydromorphic in the lowest zones, where they are often watered by shallow groundwater rising to ground level. Wetlands are found in these bottomlands. The topography is relatively flat, particularly in the northern part, with the southern part reaching slopes of 5% (elevation range: 98–140 m). The climate is temperate with oceanic influence. Mean maximum daily temperature over the last 10 years is 13.7 °C. Mean annual rainfall (overall: 817 mm) varied greatly during the 10-year study period (2000–2010): 470 mm in hydrological year 2004–2005 (considered as starting on 1 September) and 1323 mm in 2000–2001. Maximum mean monthly rainfall occurs in November (100 mm), and the minimum occurs in June (39 mm). It is an agricultural catchment with intensive animal production.

Daily stream discharge and chemistry monitoring began in 2000. The present study used data from September 2000 to August 2010 and therefore includes 10 hydrological years. The hydrological time series (mean, distribution, standard deviation; Table 1) is described in more detail in Aubert et al. (2012). Mean specific discharge for the study period was 0.9 mm d^{-1}. The 10-year means of annual rainfall, ET0 and discharge are 817, 722 and 340 mm $year^{-1}$, respectively.

Discharge was continuously monitored at the outlet with a gauging station including a float-operating sensor and a data logger (Thalimèdes OTT). The weather station (Cimel Enerco 516i) is located in the northern part of the catchment, approximately 1 km from the outlet. It recorded hourly rainfall, air and soil temperatures, air humidity, solar radiation and wind direction and speed, which allowed the calculation of Penman evapotranspiration. Stream water was manually sampled daily at approximately the same hour, regardless of the occurrence of storm flow. Samples were filtered (0.2 μm) and stored in the dark at 4 °C. During the hydrological year 2002–2003, sampling frequency was reduced to once every 2–4 days. Anion concentrations (nitrate, chloride and sulphate) were measured by ionic chromatography (DIONEX DX 100). DOC concentrations were obtained by a carbon analyser (Shimadzu TOC 5050A) (calculating the difference between measured total carbon and measured inorganic carbon). To distinguish storm-event samples from inter-storm samples, we implemented the following decision rule: if daily rainfall exceeded 1.5 mm, daily rainfall from the previous day exceeded 5 mm or daily discharge exceeded above 200 l s^{-1}, then the sample was considered as taken during storm flow.

2.2. Data analysis

2.2.1. Choosing the hydro-climatic indicator and time span

We plotted mean monthly concentrations of the five studied elements against mean monthly specific discharge over the 10-year period. We then selected daily maximum air temperature as a second hydro-climatic parameter because extreme conditions are more visible on extreme parameters and soil microbial activity increases with temperature. The relation between mean weekly air temperature and mean weekly stream temperature is S-shaped and is linear for air temperatures from 0 to 20 °C (Mohseni and Stefan, 1999). The slope of this linear part depends on catchment hydrological control (O'Driscoll and DeWalle, 2006). We calculated the relation for Kervidy-Naizin ($R^2 = 0.8$, $n = 49$, p-value = 4.8e−16):

$$\text{weekly mean water temperature} = \text{weekly mean maximum air temperature} \times 0.4 + 5.4 \quad (1)$$

To explore representation of seasonal patterns, we calculated three mean air temperatures for each month: (i) mean of daily temperature, (ii) mean of previous 30-day moving average of mean daily temperature and (iii) mean of previous 92-day moving average of mean daily temperature.

2.2.2. Data from contrasting hydro-climatic years

We selected hydrological years with "extreme" hydro-climatic conditions for comparison. "Wet" and "dry" years were those with the highest and lowest hydrological indices (defined as the division of a hydrological year mean discharge by mean discharge over the 10 years of study; the mean value of this hydrological index is 1), respectively (2.2 in 2000–2001 and 0.33 in 2004–2005; Table 1).

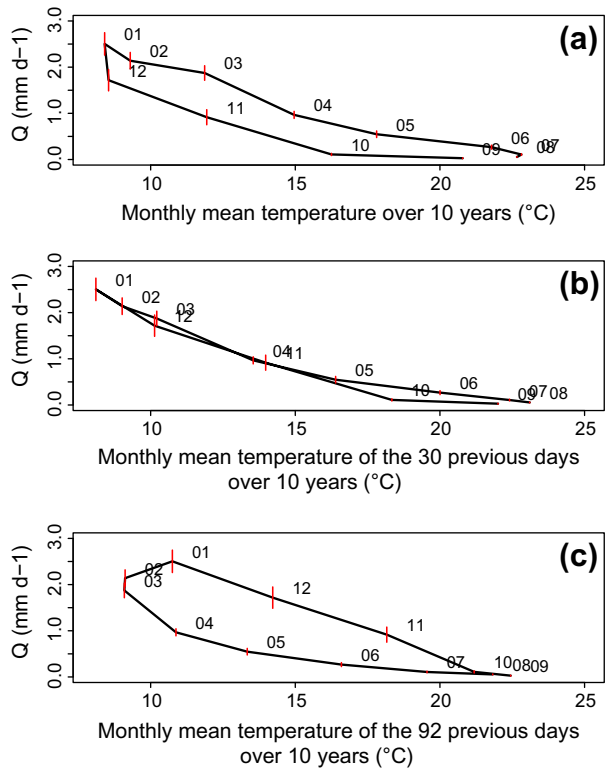


Fig. 3. Plotted against mean monthly discharge (Q), (a) monthly mean of daily maximum air temperature (clockwise loop), (b) monthly mean of the 30-day moving average of daily maximum air temperature, and (c) monthly mean of the 92-day moving average of daily maximum air temperature (counter-clockwise loop). Error bars represent the confidence interval.

Author's personal copy

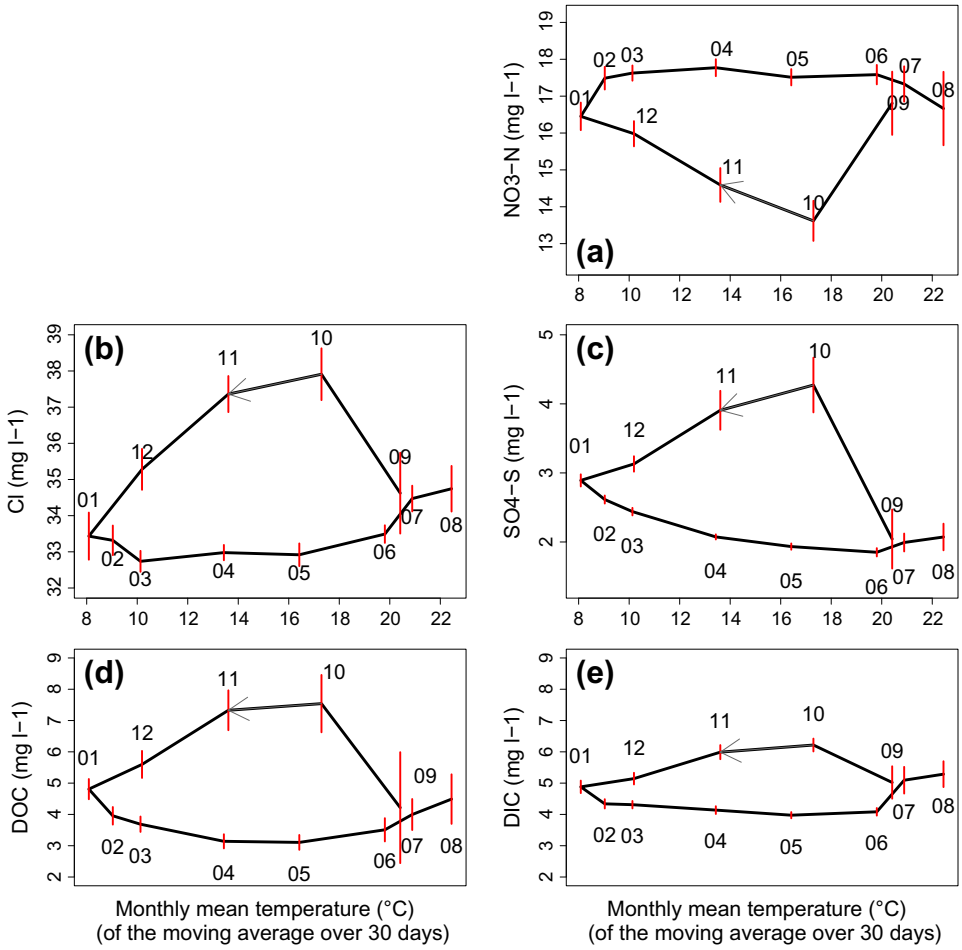


Fig. 4. Mean monthly concentrations of (a) nitrate, (b) chloride, (c) sulphate, (d) dissolved organic carbon (DOC), and (e) dissolved inorganic carbon (DIC) plotted against monthly mean of the 30-day moving average of daily maximum air temperature. Nitrate presents clockwise loop, while other elements present counter-clockwise loops. Error bars represent the confidence interval, showing high variability in autumn and lower variability in spring.

The "hot" year (2002–2003) had a mean maximum daily temperature in the summer (June–August, 25.4 °C) much higher than the corresponding 10-year mean (22.4 °C). In contrast, the "cold" year (2009–2010) had a mean maximum daily temperature in the winter (December–February, 6.7 °C) much lower than the corresponding 10-year mean (8.8 °C). The hydrological indices of hot and cold years were similar (1.27 in 2002–2003 and 1.23 in 2009–2010). These years followed summer conditions described in Table 2.

3. Results

3.1. Intra-annual variations

3.1.1. Relation between concentrations and discharge

Intra-annual hysteretic loops between mean monthly concentrations and mean monthly specific discharge were clearly identified (Fig. 2). The lowest nitrate concentration of the year (13.5 mg NO_3–N l^{-1}) occurred in October (Fig. 2a). It increased steadily (counter-clockwise) to 17.5 mg NO_3–N l^{-1} in February and remained stable until beginning to decrease in August. Its monthly variability peaked from August to October. Chloride concentration peaked in October (37.8 mg l^{-1}), decreased steeply (clockwise) until January, and then remained nearly stable until May, when it began to increase (Fig. 2b). Its monthly variability was low from February to July. Sulphate concentration peaked in October (4.3 mg SO_4–S l^{-1}), more than double that in September, then decreased (clockwise) until June (most steeply from October to December), when it began to increase (Fig. 2c). Its monthly variability peaked from September to November. DOC concentration peaked in October and November (7.3 mg l^{-1}), decreased (clockwise) until May (3.1 mg l^{-1}), when it began to increase (Fig. 2d). The DIC cycle had a similar clockwise pattern but at a narrower scale (ranging from 6.0 to 3.9 mg l^{-1} in October and May, respectively). These patterns were characterised by drastic changes in concentrations between the end of one hydrological year and the beginning of the next. In general, the highest concentrations (lowest, for nitrate) were observed in October, decreased (increased, for nitrate) until March, and remained relatively stable until increasing (decreasing, for nitrate) from summer to the end of the hydrological year. Monthly variability peaked in September and October for all elements, remained high during autumn–winter and greatly decreased in spring.

3.1.2. Relation between concentrations and temperature

We observed a clockwise cycle between specific discharge and the monthly mean of daily maximum air temperature (Fig. 3a) but a counter-clockwise cycle when using the monthly mean of the 92-day moving average of daily maximum air temperature (Fig. 3c). In contrast, the relation was nearly linear when using the monthly mean of 30-day moving average (Fig. 3b). For all mean temperatures, variability was higher from November to March. Given the near-linear relation, we selected the monthly mean of the 30-day moving average of temperature as a proxy for monthly mean discharge. Plotting mean monthly concentrations against it

Author's personal copy

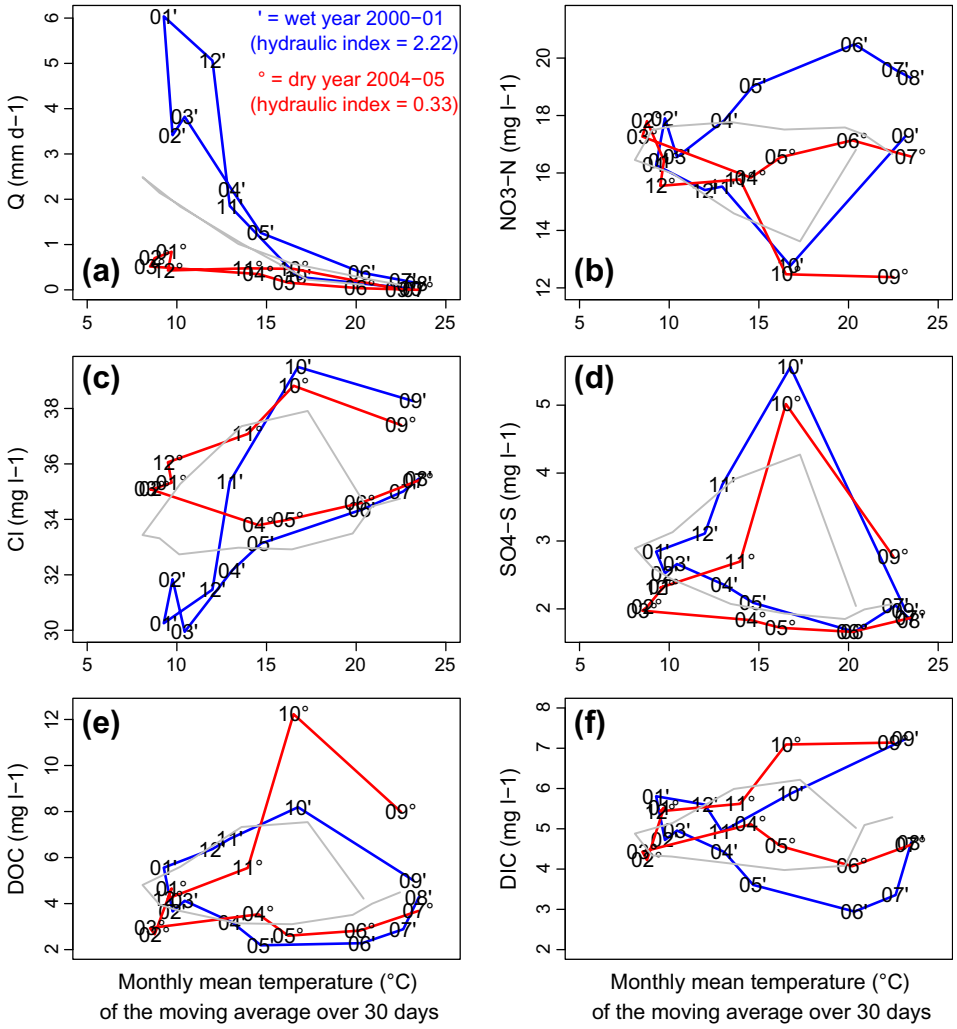


Fig. 5. Mean monthly (a) discharge (Q) and concentrations of (b) nitrate, (c) chloride, (d) sulphate, (e) dissolved organic carbon (DOC), and (e) dissolved inorganic carbon (DIC) plotted against monthly mean of the 30-day moving average of daily maximum air temperature. Grey lines represent 10-year averages (Fig. 4), blue lines represent a wet year (2000–2001) and red lines represent a dry year (2004–2005). August of the dry year is not displayed because the stream stopped flowing. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

showed hysteresis loops similar to those obtained with discharge, but which moved in the opposite direction and had axial symmetry (Fig. 4).

3.2. Inter-annual variations

3.2.1. Dry vs. wet year

The relation between discharge and the 30-day moving average of temperature in the dry year was weaker than the average (Fig. 5a). However, the autumn–winter and spring–summer periods had the same slope. Inversely, for the wet year, discharge changed greatly with temperature, but the winter period differed from the spring, discharge increasing faster than temperature decreases in winter and inversely in summer, creating a loop. Nitrate concentration in September of the dry year was unusually low (12.4 mg NO_3–N l^{-1} compared to the 10-year September average of 16.8; Fig. 5b). During autumn–winter, both years' concentrations increased as for the average curve, but they differed greatly from March until the end of the hydrological year: during the dry year, the average concentration for the period (16.7 mg NO_3–N l^{-1}) was lower than average (17.4), whereas the wet year peaked in June (20.5 mg NO_3–N l^{-1}, the 10-year average for June being 17.6). On the whole, this was confirmed by minimal concentrations overall and during interflow for the dry year (16.5 and 16.2 mg NO_3–N l^{-1}, respectively; Table 3). Mean chloride concentration differed greatly between dry and wet years, particularly from December to March (35.4 and 30.9 mg l^{-1}, respectively; Fig. 5c). Maximum chloride concentration during storms was observed in the dry year (Table 3). Sulphate concentration from December to March for the dry year lay below that of the wet year (2.2 and 2.8 mg SO_4–S l^{-1}, respectively; Fig. 5d). This difference was particularly noticeable in autumn. Mean sulphate concentration in the wet year was the highest (2.7 mg SO_4–S l^{-1}; Table 3). Conversely, the concentration was lowest (2.3 mg SO_4–S l^{-1}) in the dry year. The shape of the wet-year DOC curve closely followed the shape of the 10-year average (Fig. 5e). In contrast, its dry-year curve differed, with a higher peak in October and a steeper decreasing slope afterwards. From March onward, the DOC concentration was slightly higher in the dry year than the wet year. For DIC, concentration in the dry year was higher than in the wet year from April to July (4.6 and 3.6 mg l^{-1}, respectively; Fig. 5f). The lowest storm concentrations for DOC and DIC (5.4 and 3.8 mg l^{-1}, respectively) were reached in the dry year (compared to 10-year means of 6.0 and 5.0, respectively; Table 3). On the whole, the average hysteretic pattern was also observed for individual years in the dataset, whether dry or wet. The dry-year concentrations

Author's personal copy

Table 3
Annual mean concentrations for five elements for the whole dataset ("total"), samples during storms ("storm") and between storms ("inter-storm"). The coefficient of variation is also presented.

Concentration (mg l^{-1})		[Nitrate-N]		[Chloride]		[Sulphate-S]		[DOC]		[DIC]	
Index	Year	Mean	CV%	Mean	CV%	Mean	CV%	Mean	CV%	Mean	CV%
total	2000–2001	17.2	19.0	33.2	11.3	2.8	42.8	4.6	64.9	4.7	34.2
	2001–2002	16.3	16.3	35.7	8.8	2.6	39.5	4.0	76.6	4.7	34.9
	2002–2003	17.1	17.8	33.0	15.1	2.3	38.4	3.8	87.0	3.4	44.3
	2003–2004	16.9	12.5	34.1	9.1	2.6	45.6	4.7	67.5	4.1	44.4
	2004–2005	16.2	12.3	35.4	4.9	2.3	40.6	4.2	74.5	5.0	23.9
	2005–2006	17.3	12.9	34.9	8.1	2.6	58.8	4.3	54.6	4.1	22.1
	2006–2007	17.5	14.8	34.1	9.6	2.7	38.4	5.2	72.2	4.9	32.4
	2007–2008	17.3	12.6	34.5	10.5	2.5	35.9	4.0	64.1	4.8	28.1
	2008–2009	16.7	17.9	33.0	13.0	2.5	30.6	4.1	77.1	4.6	27.5
	2009–2010	16.4	16.2	31.8	7.2	2.8	41.7	4.5	67.3	4.8	24.3
storm	2000–2001	15.6	20.6	32.1	14.4	3.3	40.4	6.1	52.9	5.4	31.8
	2001–2002	15.5	18.8	35.2	9.8	2.8	42.0	5.6	69.6	5.0	35.3
	2002–2003	15.9	20.3	33.1	17.4	2.8	42.0	5.4	73.5	3.8	36.0
	2003–2004	15.9	15.3	33.2	14.1	3.2	48.8	6.8	64.6	4.2	53.8
	2004–2005	14.9	15.4	35.6	6.6	2.8	47.7	6.1	78.2	5.5	31.0
	2005–2006	16.8	14.6	35.0	8.6	3.3	68.5	6.3	53.3	4.6	20.2
	2006–2007	16.3	16.5	33.8	12.1	3.0	39.0	7.0	67.3	5.5	24.0
	2007–2008	16.2	14.8	34.6	13.6	3.0	38.1	6.1	51.2	5.5	27.3
	2008–2009	15.0	21.2	32.9	12.0	2.9	32.9	6.5	64.4	5.4	24.3
	2009–2010	14.4	21.0	31.0	10.2	3.2	44.2	6.6	54.8	5.7	21.4
Inter-storm	2000–2001	18.8	13.1	34.3	6.0	2.3	34.9	2.9	42.8	3.9	25.8
	2001–2002	16.7	14.6	35.9	8.2	2.5	37.6	3.3	69.9	4.5	34.0
	2002–2003	17.9	14.8	33.0	13.3	2.0	23.8	2.7	80.7	3.2	49.6
	2003–2004	17.4	10.0	34.6	5.2	2.4	36.9	3.6	39.2	4.0	38.6
	2004–2005	16.6	10.0	35.3	4.2	2.1	31.4	3.5	50.4	4.8	18.5
	2005–2006	17.4	12.2	34.9	8.0	2.3	43.8	3.6	34.0	3.9	21.5
	2006–2007	18.4	11.7	34.3	7.4	2.5	34.9	3.9	53.6	4.5	36.8
	2007–2008	17.9	10.1	34.5	8.4	2.2	25.4	2.8	30.7	4.5	25.1
	2008–2009	17.6	14.0	33.0	13.6	2.3	23.7	2.8	36.5	4.1	22.6
	2009–2010	17.7	6.4	32.3	3.7	2.5	32.7	3.1	40.1	4.3	17.2
Total	10 years	16.9	15.7	34.0	10.6	2.6	42.0	4.3	71.8	4.5	33.1
Storm		15.6	18.5	33.7	12.8	3.0	44.4	6.3	63.2	5.1	32.9
Inter-storm		17.6	12.3	34.2	8.5	2.3	34.5	3.2	51.0	4.2	30.6
CV% among years											
Total		2.8		3.6		6.6		9.7		11.0	
Storm		4.6		4.4		6.9		7.9		12.7	
Inter-storm		3.8		3.3		6.8		13.1		10.7	

varied in a narrower range than those in the wet year, except for DOC at the beginning of the hydrological year. For the wet year, nitrate and sulphate concentrations were higher throughout the year, unlike those of other elements. Chloride spring concentrations in the wet year were particularly low.

3.2.2. Hot vs. cold year

The relation between discharge and the 30-day moving average of temperature followed the average 10-year pattern, but only for the spring–summer period for both the cold and hot years (Fig. 6a). Low nitrate concentrations occurred in November in the cold year (11.3 mg NO_3–N l^{-1} compared to the 10-year mean of 14.6 mg NO_3–N l^{-1}; Fig. 6b). Conversely, nitrate concentrations in spring–summer of the hot year were higher than average. The other months followed the average cycle. Storm concentrations were minimal for the cold year (14.9; Table 3). Chloride concentrations in hot and cold years differed from March to June (Fig. 6c), and mean concentrations in the hot year were 2.3 mg l^{-1} higher than those in the cold year (Table 3). The sulphate concentration peak when the hydrological year resumed was particularly high in the cold year (5.5 mg SO_4–S l^{-1}, compared to the 10-year mean of 4.3 SO_4–S l^{-1}; Fig. 6d). The difference between cold and hot years remained until March and then decreased. On the whole, without considering the flow regime, sulphate concentrations were higher during the cold year (2.9 mg SO_4–S l-1, compared to the 10-year mean of 2.6 SO_4–S l^{-1}; Table 3). DOC concentration followed the same pattern as sulphate (Fig. 6e). In contrast, DIC concentration in the cold year closely followed the average pattern, whereas the hot year had below-average concentrations (1.4 mg l^{-1} lower than average from January to June; Fig. 6f). For nitrate, sulphate, DOC and DIC, loops were stable and had similar shapes whether in a hot or cold year, but with a shift in concentrations (hot years having higher nitrate concentrations and lower concentrations of other elements). Only chloride concentration did not show a clear shift.

Distinguishing storm and inter-storm periods emphasised the role of storm conditions. For example, DOC was more concentrated during storms than during inter-storm periods (Fig. 7). Hot and cold years differed little in inter-storm concentration loops, but after April the storm concentration cycle in the hot year was higher than that in the cold year.

4. Discussion

4.1. Construction of the method

In the present work, a 30-day moving average of temperature appeared equivalent to discharge for studying intra-annual concentration dynamics in this temperate catchment. This indicates a month-long delay between discharge and temperature, which are strongly linked by an inverse relation, with an increasing discharge and a decreasing temperature until early spring, and then

Author's personal copy

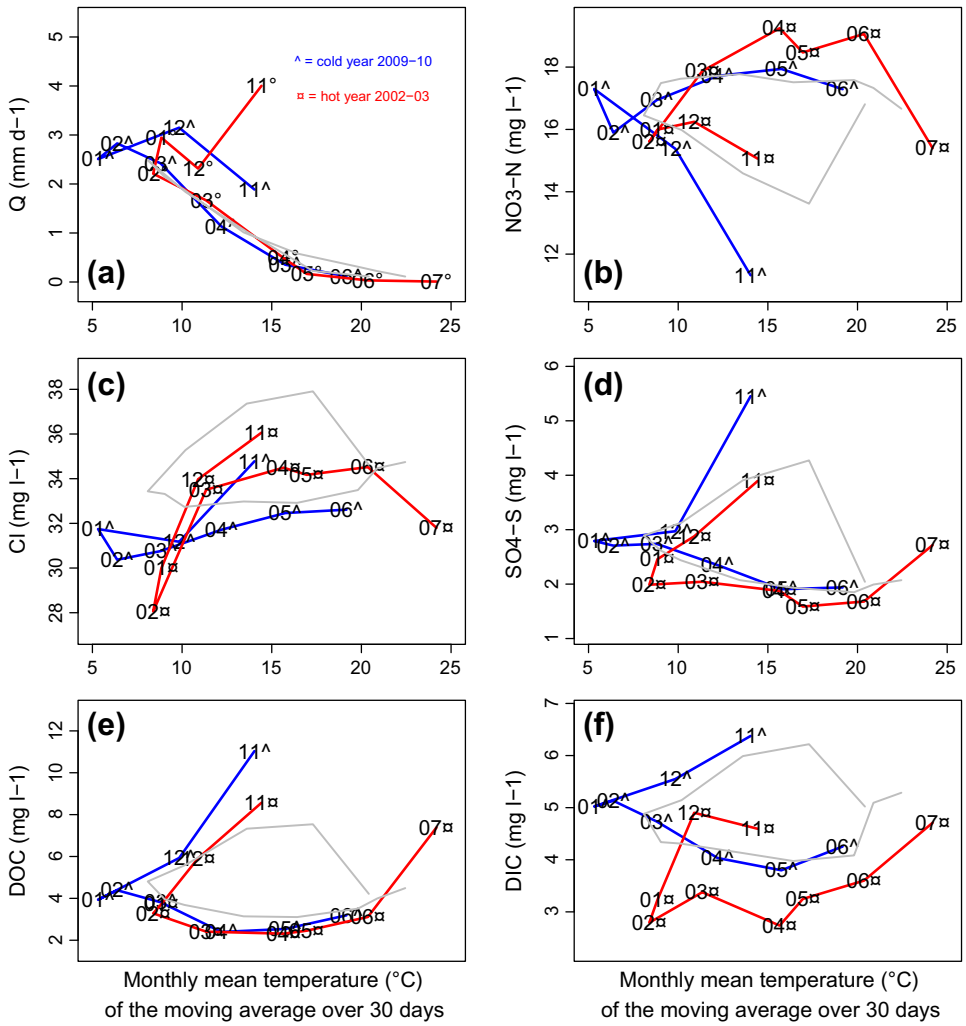


Fig. 6. Mean monthly (a) discharge (Q) and concentrations of (b) nitrate, (c) chloride, (d) sulphate, (e) dissolved organic carbon (DOC), and (e) dissolved inorganic carbon (DIC) plotted against monthly mean of the 30-day moving average of daily maximum air temperature. Grey lines represent 10-year averages (Fig. 4), blue lines represent a cold year (2009–2010) and red lines represent a hot year (2002–2003). Flow in the hot and cold years resumed in November and stopped in the summer thus creating open-loops. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the opposite. One month corresponds to the time needed to rewet soils of Kervidy-Naizin catchment and for runoff to gather on saturated surfaces (Molenat et al., 2008), i.e. for groundwater to connect to the stream. Other hydro-climatic parameters such as shallow groundwater depth and effective rainfall showed the same symmetric hysteretic patterns (results not shown), confirming this interpretation. Therefore, temperature appeared an appropriate indicator of seasonality in this temperate catchment. Evapotranspiration had strong seasonal variations and controlled wetting and drying of the catchment (Fig. 8). Seasonality was clearly seen in discharge and temperature, but the latter is easier to monitor than other hydro-climatic parameters. The discharge-temperature relation varied among years because rainfall and evapotranspiration vary independently in an oceanic climate. This pattern may differ from site to site. Indeed, the Q–T relation depended on the time needed to rewet the catchment and therefore the relation between active storage and rainfall, which are two site-dependent parameters.

4.2. Concentration-temperature hysteresis

The hysteretic pattern emphasised the importance of seasonality (Reynolds and Edwards, 1995). The observed mean seasonal patterns (Table 4) are consistent with others observed in the Kervidy-Naizin catchment by Aubert et al. (2012). All elements had clockwise or counter-clockwise loop patterns. During the spring, concentrations had low variability and were stable or not linked with either discharge or temperature. The most rapid changes occurred in autumn, after a period of low/no flow, and the autumn–winter period showed the highest variability. For example, unexpectedly high nitrate concentrations have been observed elsewhere at the beginning of autumn (Creed et al., 1996; Webb and Walling, 1985), possibly due to the release of a quickly available stock of elements built up during the summer when transport was not possible. The higher variability during September and October could be due to more storms or could be an artefact created by the sample size, which is lower in summer if there is no flow. Nitrate's loop always moved in the opposite direction of those of other elements, indicating that it was controlled by upland groundwater, whereas the others were controlled by a bottomland wetland. Nitrate is in excess in the shallow groundwater due to intensive farming over the 30 past years, and specifically, the over-fertilization (Cann, 1998; Pauwels et al., 2000), and is transferred to the stream when the water table is high upland (Aubert et al., 2012; Johnes and Burt, 1993). On the contrary, other elements seemed controlled by wetland connection.

Author's personal copy

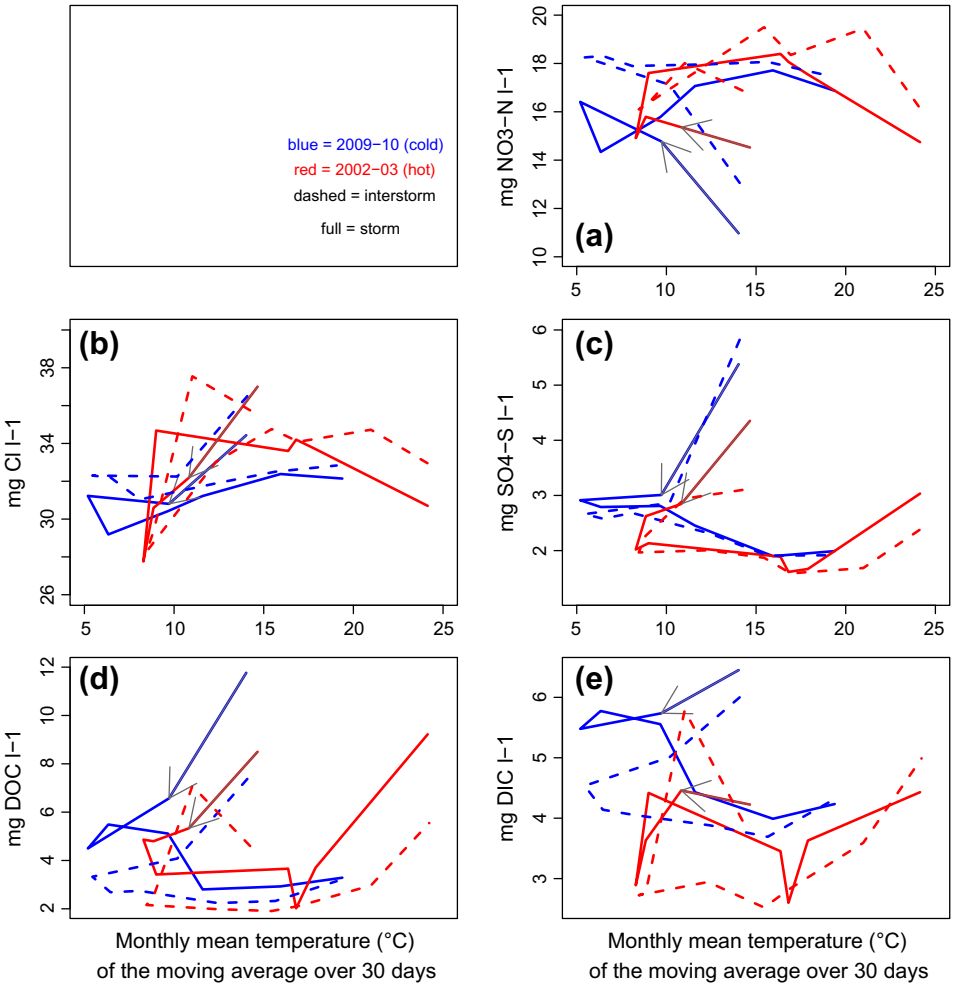


Fig. 7. Mean monthly concentrations of (a) nitrate, (b) chloride, (c) sulphate, (d) dissolved organic carbon (DOC), and (e) dissolved inorganic carbon (DIC) plotted against monthly mean of the 30-day moving average of daily maximum air temperature in hot (red line) or cold (blue line) years during storm (solid line) or inter-storm (dashed line) periods. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

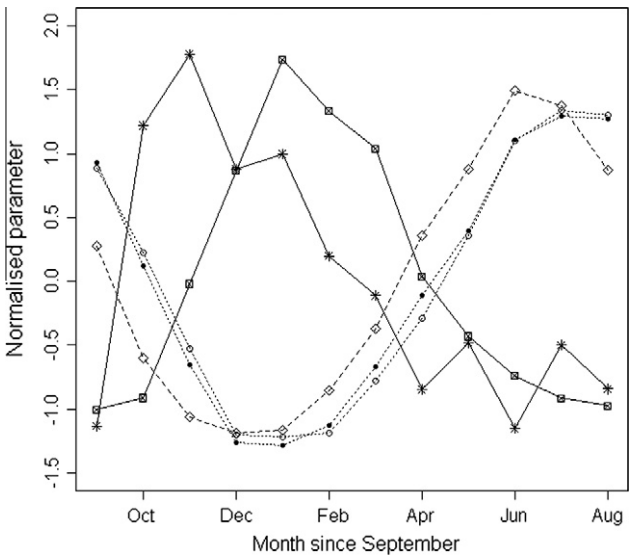


Fig. 8. Monthly normalised hydro-climatic parameters from September to August. Solid line with stars represents rainfall. Solid line with squares represents discharge. Dashed line with diamonds represents ET. Dotted line with plain circles represents maximum air temperature. Dotted line with open circle represents mean air temperature.

Nitrate concentrations were particularly high during the wet year and low during the dry year, emphasising the role of contribution from the upland water table. A wet year may drive higher water table and more leaching from nitrogen inputs of the year (Anderson and Burt, 1982) as well as transporting leached nitrate from soil to stream. During a dry year, the upland water table disconnects from the stream earlier; thus, low concentrations in the bottomland water table, where denitrification occurs at given depth, contribute more to the stream (Molenat et al., 2008). The hot year had higher spring–summer concentrations, possibly due to increased mineralisation by microbial activity. As for chloride, winter decrease in concentration observed during the wet year can be explained by the high dilution caused by rainfall that year.

DOC, DIC and sulphate had similar 10-year average patterns. Sulphate concentration behaved uniquely during extreme years, however, with cold year leading to higher concentrations and hot year leading to lower concentrations, and wet year leading to higher concentrations and dry year leading to lower concentrations which agrees with Borken and Matzner (2009). Hot years also led to lower DIC concentrations and, to a lesser extent, DOC concentrations. The highest concentration for DIC was recorded in the dry year, explained by low microbial activity: carbon was not assimilated and remained in its inorganic forms. DIC reacted in exactly the opposite way to nitrate. On the whole, periods of production and release from storage remained visible during hot and cold

Author's personal copy

Table 4
Summary of the observed seasonal patterns. Based on the patterns observed for temperature, the upper part of the table represents the variations from one month to the next. The percentage of variation was calculated. Changes comprised between −120% and −90%, −90% and −30%, −30% and −15%, −15% and −2%, −2% and 2%, 2% and 15%, 15% and 30%, 30% and 90%, 90% and 120% are respectively represented by "----", "---", "--", "-", "=", "+", "++", "+++" and "++++". The symbol "∗+∗" stand for a 353% of variation. Shaded cells indicate changes in directions. The bottom part of the table represents the variability for one month (subtraction of the higher minus the lower bound of the confidence interval ($p = 0.95$). Values included between 0 and 0.4, 0.5 and 0.9, 1 and 1.4, 1.5 and 1.8, 2 and 2.4, 2.5 and 2.9, 3 and 3.4, 3.5 and 3.9 are represented by "+", "++", "+++", "++++", "+++++", "++++++", "+++++++". Only temperature variability did not appear in the previous figures.

Variation/month	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8
Discharge	=	++++	∗+∗	+++	+++	-	-	---	---	---	--	---
Temperature	--	--	--	--	--	+	+	+++	++	++	+	+
Nitrate	=	--	+	+	+	+	=	=	=	=	=	-
Chloride	=	+	=	-	-	=	=	=	=	=	+	=
Sulphate	-	++++	-	--	-	-	-	--	-	-	+	+
DOC	-	+++	-	--	-	--	-	-	=	+	+	+
DIC	-	++	-	-	-	-	=	-	-	+	++	+
Q variability	+	+	+	++	++	+	+	+	+	+	+	+
T variability*	+++	++	++	+	++	+	+	+	+	+	++	++
[NO_3] variability	++++	+++	++	++	++	++	+	++	+	++	++	++++
[Cl] variability	+++++	+++	+++	+++	+++	++	++	+	++	++	++	+++
[SO_4] variability	++	++	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+
[DOC] variability	+++++++	++++	+++	++	++	++	++	++	++	++	+++	++++
[DIC] variability	+++	+	++	+	+	+	+	+	+	+	++	++

Not shown in the previous figures.

years, but summer storms increased concentrations in the hot year but not during the cold year (as flow stopped). This emphasised the effect of temperature on production processes in the study catchment. Because evapotranspiration is a driver of both temperature and hydrological processes there, it becomes difficult to differentiate the influence of temperature from that of discharge.

5. Conclusion

In this study, seasonality was observed by focusing on two hydro-climatic parameters: temperature and discharge. Both the time needed to connect groundwater to the stream (which is similar to the rewetting period) and the spatial distribution of chemicals in the catchment result in hysteretic loops created when plotting concentrations against discharge. All elements showed loops, even those whose availability relies on catchment production. Discharge and temperature varied in parallel, with a 1-month lag. Since temperature in this temperate oceanic-influenced headwater catchment appeared equivalent to discharge, it can represent average element concentration seasonal patterns well. Both allow representation of element concentration annual variations under extreme climate conditions. The direction of the hysteretic loop depends on the spatial control for each element. Differences between hot vs. cold years and wet vs. dry years were observed mainly during the autumn–winter period, which had the highest variations in rainfall and temperature. However, identifying the specific role of temperature and discharge is difficult. It would be interesting to verify these findings in other catchments. The proposed method could also be useful over a longer time-series to capture the effect of climate change. Wider application of the method is advisable.

References

Andermann, C. et al., 2012. Impact of transient groundwater storage on the discharge of Himalayan rivers. Nat. Geosci. 5 (2), 127–132.

Aubert, A.H. et al., 2012. The chemical signature of a livestock farming catchment: synthesis from a high-frequency multi-element long term monitoring. Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss. 9, 9715–9741.

Anderson, M.G. Burt, T.P., 1982. The role of throughflow in storm runoff generation: an evaluation of a chemical mixing model. Earth Surf. Process. Landforms, vol. 7, pp. 565–574.

Benitez-Gilabert, M., Alvarez-Cobelas, M., Angeler, D.G., 2010. Effects of climatic change on stream water quality in Spain. Clim. Change 103 (3–4), 339–352.

Betton, C., Webb, B.W., Walling, D.E., 1991. Recent trends in NO_3–N concentration and loads in British rivers, Vienna Symposium, August 1991. IAHS, pp. 169–180.

Bhangu, I., Whitfield, P.H., 1997. Seasonal and long-term variations in water quality of the Skeena River at Usk, British Columbia. Water Res. 31 (9), 2187–2194.

Borken, W., Matzner, E., 2009. Reappraisal of drying and wetting effects on C and N mineralization and fluxes in soils. Glob. Change Biol. 15 (4), 808–824.

Bower, D., Hannah, D.M., McGregor, G.R., 2004. Techniques for assessing the climatic sensitivity of river flow regimes. Hydrol. Process. 18 (13), 2515–2543.

Burt, T.P., Worrall, F., 2009. Stream nitrate levels in a small catchment in south west England over a period of 35 years (1970–2005). Hydrol. Process. 23 (14), 2056–2068.

Cann, C., 1998. Evolution de l'agriculture et de sa pression polluante sur le bassin du Coët Dan et en Bretagne, in C. Cheverry (Ed.), Agriculture Intensive et Qualité des Eaux (1998), INRA éditions, pp. 25–39.

Carluer, N., De Marsily, G., 2004. Assessment and modelling of the influence of man-made networks on the hydrology of a small watershed: implications for fast flow components, water quality and landscape management. J. Hydrol. 285 (1–4), 76–95.

Cheverry, C. 1998. Agriculture Intensive et qualité des eaux. INRA Editions, 297 pp.

Chow, L. et al., 2011. Hydrology and water quality across gradients of agricultural intensity in the Little River watershed area, New Brunswick, Canada. J. Soil Water Conserv. 66 (1), 71–84.

Cognard, A.L., Loumagne, C., Normand, M., Olivier, P., Ottle, C., Vidalmadjar, D., Louahala, S., Vidal, A., 1995. Evaluation of the ERS-1 synthetic aperture radar capacity to estimate surface soil-moisture – 2-year results over the Naizin watershed. Water Resour. Res. 31 (4), 975–982.

Cowan, J., Boynton, W., 1996. Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along the longitudinal axis of Chesapeake Bay: seasonal patterns, controlling factors and ecological significance. Estuaries Coasts 19 (3), 562–580.

Creed, I.F. et al., 1996. Regulation of nitrate-N release from temperate forests: a test of the N flushing hypothesis. Water Resour. Res. 32 (11), 3337–3354.

Dawson, J.J.C. et al., 2008. Influence of hydrology and seasonality on DOC exports from three contrasting upland catchments. Biogeochemistry 90 (1), 93–113.

Delpla, I., Jung, A.V., Baures, E., Clement, M., Thomas, O., 2009. Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production. Environ. Int. 35 (8), 1225–1233.

Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molenat, J., Curmi, P., 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. Geochim. Cosmochim. Acta 64 (24), 4131–4151.

Ducharne, A., 2008. Importance of stream temperature to climate change impact on water quality. Hydrol. Earth Syst. Sci. 12 (3), 797–810.

Ducharne, A., 2011. Apports de la modélisation pour comprendre le milieu physique et les impacts de l'anthropisation. Université Pierre et Marie Curie, Paris.

Gascuel-Odoux, C., Aurousseau, P., Durand, P., Ruiz, L., Molenat, J., 2010. The role of climate on inter-annual variation in stream nitrate fluxes and concentrations. Sci. Total Environ. 408 (23), 5657–5666.

Harms, T.K., Grimm, N.B., 2010. Influence of the hydrologic regime on resource availability in a semi-arid stream-riparian corridor. Ecohydrology 3 (3), 349–359.

Howden, N.J.K., Burt, T.P., Worrall, F., Whelan, M.J., Bieroza, M., 2010. Nitrate concentrations and fluxes in the River Thames over 140 years (1868–2008): are increases irreversible? Hydrol. Process. 24 (18), 2657–2662.

Johnes, P.J., Burt, T.P., 1993. Nitrate in surface waters. In: Burt, T.P., Heathwaite, A.L., Trudgill, S.T. (Eds.), Nitrate: Processes, Patterns and Management. Wiley, pp. 269–317.

Author's personal copy

Jones, A.L., Smart, P.L., 2005. Spatial and temporal changes in the structure of groundwater nitrate concentration time-series (1935–1999) as demonstrated by autoregressive modelling. J. Hydrol. 310 (1–4), 201–215.
Khaliq, M.N., Ouarda, T., Gachon, P., Sushama, L., St-Hilaire, A., 2009. Identification of hydrological trends in the presence of serial and cross correlations: a review of selected methods and their application to annual flow regimes of Canadian rivers. J. Hydrol. 368 (1–4), 117–130.
Kirchner, J.W., Feng, X.H., Neal, C., 2000. Fractal stream chemistry and its implications for contaminant transport in catchments. Nature 403, 524–527.
Lefrançois, J., Grimaldi, C., Gascuel-Odoux, C., Gilliet, N., 2007. Suspended sediment and discharge relationships to identify bank degradation as a main sediment source on small agricultural catchments. Hydrol. Process. 21 (21), 2923–2933.
Lowrance, R.R., Todd, R.L., Asmussen, L.E., 1984. Nutrient cycling in an agricultural watershed: II. Streamflow and artificial drainage. J. Environ. Qual. 13 (1), 27–32.
MacLeod, C., Whitfield, P.H., 1996. Seasonal and long-term variations in water quality of the Columbian River at Revelstoke, B.C. Northwest Sci. 70 (1), 55–65.
Martin, C. et al., 2004. Seasonal and interannual variations of nitrate and chloride in stream waters related to spatial and temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments. Hydrol. Process. 18 (7), 1237–1254.
Mohseni, O., Stefan, H.G., 1999. Stream temperature air temperature relationship: a physical interpretation. J. Hydrol. 218 (3–4), 128–141.
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). J. Hydrol. 348 (3–4), 363–378.
Molenat, J., Gascuel-Odoux, C., 2002. Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water quality. Hydrol. Process. 16 (2), 479–492.
Monteith, D.T., Evans, C.D., Reynolds, B., 2000. Are temporal variations in the nitrate content of UK upland freshwaters linked to the North Atlantic Oscillation? Hydrol. Process. 14 (10), 1745–1749.
Mulholland, P.J., Hill, W.R., 1997. Seasonal patterns in streamwater nutrient and dissolved organic carbon concentrations: separating catchment flow path and in-stream effects. Water Resour. Res. 33 (6), 1297–1306.
O'Driscoll, M.A., DeWalle, D.R., 2006. Stream-air temperature relations to classify stream-ground water interactions. J. Hydrol. 329 (1–2), 140–153.
Ouyang, Y., Nkedi-Kizza, P., Wu, Q.T., Shinde, D., Huang, C.H., 2006. Assessment of seasonal variations in surface water quality. Water Res. 40 (20), 3800–3810.
Pauwels, H., Foucher, J.-C., Kloppmann, W., 2000. Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes. Chem. Geol. 168 (3–4), 307–324.
Payraudeau, S., van der Werf, H.M.G., Vertes, F., 2007. Analysis of the uncertainty associated with the estimation of nitrogen losses from farming systems. Agric. Syst. 94 (2), 416–430.
Poor, C.J., McDonnell, J.J., 2007. The effects of land use on stream nitrate dynamics. J. Hydrol. 332 (1–2), 54–68.
Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., 2007. Organic complexation of rare earth elements in natural waters: evaluating model calculations from ultrafiltration data. Geochim. Cosmochim. Acta 71 (11), 2718–2735.
Reynolds, B., Edwards, A., 1995. Factors influencing dissolved nitrogen concentrations and loadings in upland streams of the UK. Agric. Water Manag. 27, 181–202.
Reynolds, B. et al., 1997. Trends and seasonality in stream water chemistry in two moorland catchments of Upper River Wye, Plynlimon. Hydrol. Earth Syst. Sci. 1, 571–581.
Seeger, M. et al., 2004. Catchment soil moisture and rainfall characteristics as determinant factors for discharge/suspended sediment hysteretic loops in a small headwater catchment in the Spanish pyrenees. J. Hydrol. 288 (3–4), 299–311.
Thodsen, H., Hasholt, B., Kjarsgaard, J.H., 2008. The influence of climate change on suspended sediment transport in Danish rivers. Hydrol. Process. 22 (6), 764–774.
Tu, J., 2009. Combined impact of climate and land use changes on streamflow and water quality in eastern Massachusetts, USA. J. Hydrol. 379 (3–4), 268–283.
van Vliet, M.T.H., Zwolsman, J.J.G., 2008. Impact of summer droughts on the water quality of the Meuse River. J. Hydrol. 353 (1–2), 1–17.
Webb, B.W., Walling, D.E., 1985. Nitrate behaviour in streamflow from a grassland catchment in Devon, U.K. Water Res. 19 (8), 1005–1016.
Whitfield, P.H., Clark, M.J.R., 1992. Patterns of water quality in the Rocky Montains of British Columbia. In: Willison, J.H.M.e.a. (Ed.), Science and the Management of Protected Areas, Nova Scotia, Canada, pp. 391–409.
Whitfield, P.H., Whitley, W.G., 1986. Water quality-discharge relationships in the Yukon River Basin, Canada. In: association, A.w.r. (Ed.), Cold Regions Hydrology, Symposium, pp. 149–156.
Williams, G.P., 1989. Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers. J. Hydrol. 111 (1–4), 89–106.
Zhang, L., Dawes, W.R., Walker, G.R., 2001. Response of mean annual evapotranspiration to vegetation changes at catchment scale. Water Resour. Res. 37 (3), 701–708.
Zhang, Y.K., Schilling, K., 2005. Temporal variations and scaling of streamflow and baseflow and their nitrate-nitrogen concentrations and loads. Adv. Water Resour. 28 (7), 701–710.

4.3. Conclusion

La méthode proposée qui représente les concentrations mensuelles moyennes en fonction des moyennes mensuelles d'un paramètre hydrométéorologique, nécessite d'identifier le paramètre hydrométéorologique d'intérêt. Pour cela, nous avons étudié au préalable les relations entre le débit et la température de l'air (linéairement corrélée à la température de la rivière sous notre climat). Cette relation constitue une signature hydrométéorologique du bassin versant. Une agrégation des températures, selon une moyenne mensuelle des moyennes glissantes sur 30 jours des températures journalières, conduit à une relation linéaire avec le débit. Ceci souligne le rôle de l'évapotranspiration comme facteur contrôlant la saisonnalité hydrologique dans notre bassin versant.

Une seconde observation est que représenter les concentrations en solutés en fonction du paramètre hydrométéorologique conduit dans tous les cas à la formation d'hystérèses. Ceci traduit un décalage temporel entre les variations des solutés et celles des conditions hydrométéorologiques. Ce décalage temporel, ou retard, est inversé dans le cas des nitrates : c'est le seul soluté dont le sens de l'hystérèse diffère. Le sens de l'hystérèse peut s'expliquer par le fonctionnement hydrologique du bassin versant : les solutés dont le compartiment de stockage (stocks se constituant ou régénérant au cours de l'été) est proche de la rivière et rapidement connecté à la reprise des écoulements présentent des hystérèses dans un sens (anti-horaire avec les températures), alors que les solutés dont le compartiment le plus concentré a besoin de temps pour se connecter (temps d'humectation du bassin) (nitrate) présentent des hystérèses dans l'autre sens (horaire dans la représentation avec les températures). On remarque aussi trois domaines dans ces hystérèses qui confirment l'existence de trois périodes hydrologiques.

Ce mode de représentation permet d'étudier l'effet des conditions hydrométéorologiques sur les concentrations en solutés. Nous avons pu comparer une année sèche et une humide (définies comme les années où la lame d'eau écoulée est le moins important et le plus important respectivement), ainsi qu'une année chaude et froide (définies comme les années où l'été est le plus chaud et l'hiver le plus froid, respectivement). Un degré supplémentaire de complexité est abordé et différencie le comportement en crue et hors crue. Les conclusions sont reportées dans un schéma de synthèse (Fig.4.1.). Cette méthode permet de mettre en évidence la variabilité. Pour l'expliquer, un travail bibliographique sur les cycles des solutés a été nécessaire.

L'analyse des hystérèses de solutés constitue une méthode pour faire des hypothèses sur les zones de production et de dilution des solutés, et leur mobilisation au cours de l'année hydrologique. C'est aussi dans ce but qu'elles ont déjà été utilisées dans le passé. C'est aussi un outil intéressant pour

comprendre la sensibilité de la qualité de l'eau aux variations des conditions hydrométéorologiques. Cette utilisation est originale. Cette méthode pourrait être utilisée pour étudier l'impact de changements (climatique ou usage des sols) sur des séries chronologiques longues, en analysant l'évolution des cycles comme fait par Gascuel-Odoux et al. (2010).

Il est intéressant de noter, qu'au même moment, dans un champ très différent de l'hydrologie, en écologie, Kumar et Ruddell (2010) ont aussi utilisé des représentations en hystérèses annuelles pour définir des motifs temporel de variabilité.

Figure 4.1. (Page suivante) Schéma illustrant le fonctionnement hydrologique du bassin versant, accentuant sur les effets des conditions hydrométéorologiques.

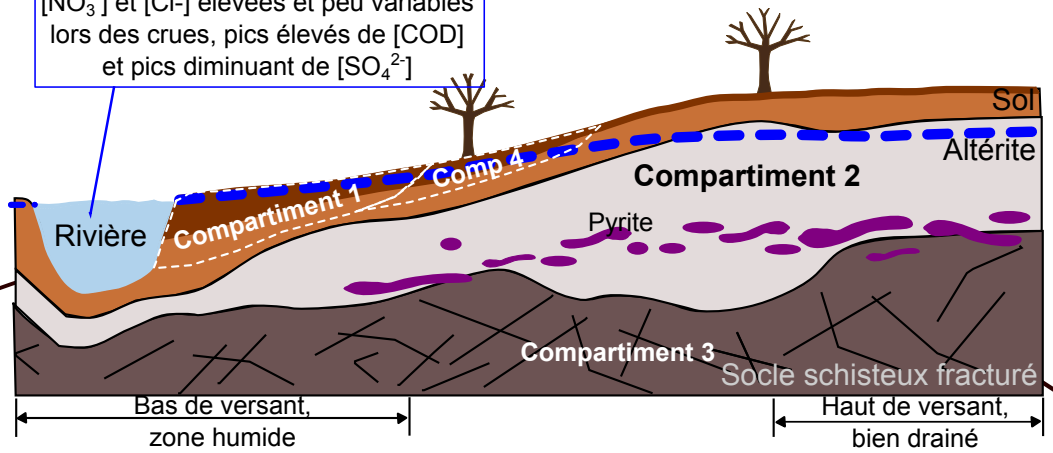
Compartiments hydrologiques

1- Nappe superficielle riparienne + eau du sol, concentrations variables, présente temporairement des conditions propices à la réduction.
2- Nappe superficielle de versant, située dans l'altérite, pauvre en MO et SO_4^{2-} et riche en NO_3^- et Cl^- recharge récente, eau oxidée.
3- Nappe profonde, située dans le socle fracturé, très pauvre en MO, Cl^- et en NO_3^- et riche en sulfate, eau réduite.
4- Eau des horizons superficiels du sol de bas de versant, stock limité de MO.

Les solutés concentrés dans le comp. 1 en été, et directement disponibles à la reprise des écoulements, présentent un cycle annuel horaire, sinon, ils présentent un cycle anti-horaire.

Année sèche [Cl^-] > et [SO_4^{2-}] <
Année humide [Cl^-] << et [SO_4^{2-}] >

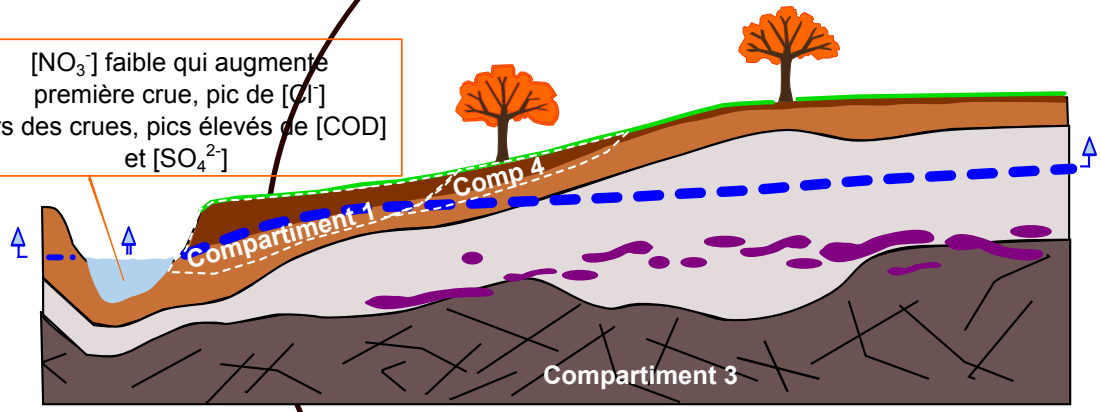
[NO_3^-] et [Cl-] élevées et peu variables lors des crues, pics élevés de [COD] et pics diminuant de [SO_4^{2-}]



HIVER: période de hautes eaux

Il existe un délai entre les variations des concentrations et celles des paramètres hydro-météorologiques.
Ce délai est le temps nécessaire pour humecter le bassin, ou connecter les compartiments à la rivière.
L'évapotranspiration apparait comme le facteur contrôlant la saisonnalité.
Les années humides, l'amplitude du cycle est plus grande que les années sèches.

[NO_3^-] faible qui augmente première crue, pic de [Cl^-] lors des crues, pics élevés de [COD] et [SO_4^{2-}]

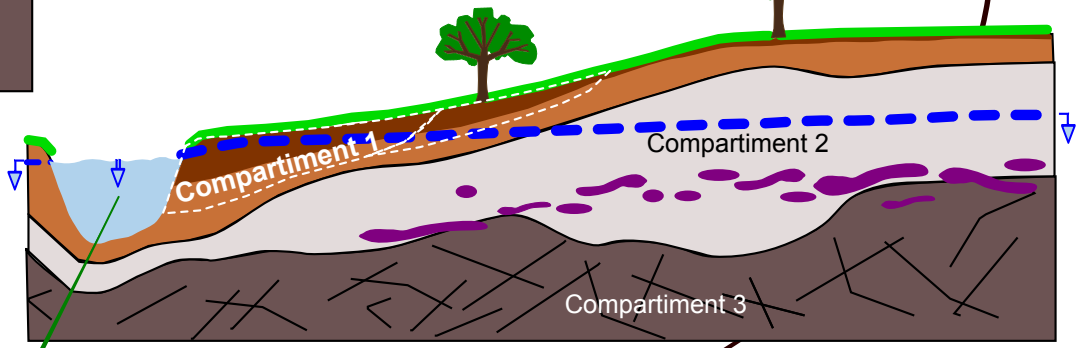


AUTOMNE - DEBUT d'HIVER: reprise des écoulements

Année sèche [COD] >
Année froide [NO_3^-] <

Période présentant la plus forte variabilité

FIN de PRINTEMPS - DEBUT d'ETE: vers l'étiage estival



[NO_3^-] très variable, diminuant
[Cl^-] stable
faibles pics de [COD] lors des crues
faible [SO_4^{2-}] stable

Année sèche [NO_3^-] <
Année humide [NO_3^-] >
Année chaude [NO3-] >
Année froide [COD] < et [SO_4^{2-}] <

Période d'arrêt des écoulements, le plus souvent septembre, se traduit par une variation rapide et de grande amplitude dans les cycles et une très forte variabilité interannuelle.

5.

La variabilité évènementielle : une distribution temporelle des motifs de crues

Cette partie fait l'objet d'un article soumis à *Water Resources Research* (en cours de révision) intitulé :

Clustering flood events from water quality time-series with a probabilistic method newly applied in hydrology

Ou

Partitionnement par une méthode probabiliste nouvellement appliquée à l'hydrologie : typologie de crues issues de chroniques de qualité de l'eau

A l'occasion d'un événement de pluie, qui provoque une crue, c'est à dire une augmentation des débits dans le cours d'eau, la chimie de l'eau change fortement.

La variation de la chimie de l'eau pendant la crue diffère selon les trois périodes hydrologiques que nous avons identifiées. Une année particulièrement différente semble également avoir sa propre signature de crue.

5.1. Introduction

Dans cette partie, nous changeons de niveau d'analyse de la variabilité temporelle : nous nous intéressons à la variabilité évènementielle. Dans le chapitre introductif, plusieurs méthodes d'étude des crues ont été présentées. Souvent, les typologies de crues ne se font que sous l'angle de l'hydrologie quantitative (Merz et Bloschl, 2003), et non sous celui de la qualité de l'eau au cours des crues. Or, dans une chronique, les crues sont des périodes particulières qui requièrent des méthodes spécifiques pour construire des typologies sur des grands nombres de crues, sans définition de paramètres descriptifs de la crue au préalable tout en conservant la temporalité de l'évènement.

Ce chapitre propose une méthode d'exploration de données (*data mining*), comme encouragé par Babovic (2005) pour l'étude des riches jeux de données. La méthode que nous proposons ici utilise le modèle probabiliste basé sur le formalisme *Latent Dirichlet Allocation* (LDA). A notre connaissance, c'est sa première utilisation dans le domaine de l'hydrologie. L'algorithme LDA permet de rechercher les co-occurrences de données les plus probables sur autant de variables que souhaité. Le résultat obtenu est un ensemble de motifs (autant que demandés) qui traduisent les co-occurrences les plus probables, c'est-à-dire l'observation de telle donnée en même temps que telle autre. Avec cette méthode, il n'y a pas besoin de définir des descripteurs de crues : il n'y a pas d'hypothèse de départ forte. Il faut simplement définir des classes de valeurs pour les variables étudiées.

Nous utilisons ici l'algorithme LDA pour partitionner les crues sur la base des variations de la chimie de l'eau. Il est connu que l'exportation de COD a lieu pendant les crues produisant un pic de concentration et qu'à l'inverse, les fortes concentrations en nitrate sont diluées lors des crues (chapitre introductif). De plus, les deux parties précédentes ont conduit à formuler des hypothèses sur les variations au cours des crues. En effet, dans le chapitre 3, nous avons suggéré que les variations de crues diffèrent en fonction de leur position dans le cycle hydrologique annuel. Par exemple, il y a un flush de chlorure (pic positif de concentrations), lors des premières crues à la reprise des écoulements, puis, une fois le niveau de base atteint, les chlorures sont dilués lors des crues. Nous avons également suggéré que le maximum des pics de concentrations diminue au cours de l'année hydrologique pour le sulfate et dans une moindre mesure pour le COD, sans avoir pu le montrer statistiquement. La saisonnalité des types de crues a aussi été reportée dans des papiers d'hydrologie quantitative (Merz et Bloschl, 2003). Puis, dans le chapitre 4, nous avons suggéré que les variations en crue diffèrent en fonction des conditions hydrométéorologiques de l'année, comme par exemple, une dilution plus forte des nitrates l'hiver de l'année froide que l'hiver de l'année chaude (Fig.7 du papier du chapitre 4).

En partitionnant les crues sans définir de paramètres descriptifs de la crue au préalable tout en conservant la temporalité de l'évènement, nous cherchons à réfuter les observations formulées précédemment, ou à les généraliser.

5.2. Article publié dans *Water Resources Research*

Clustering flood events from water quality time series using Latent Dirichlet Allocation model

A. H. Aubert,[1,2] R. Tavenard,[3] R. Emonet,[3] A. de Lavenne,[1,2] S. Malinowski,[4] T. Guyet,[4] R. Quiniou,[5] J.-M. Odobez,[3] P. Merot,[1,2] and C. Gascuel-Odoux[1,2]

Received 6 May 2013; revised 4 November 2013; accepted 6 November 2013.

[1] To improve hydro-chemical modeling and forecasting, there is a need to better understand flood-induced variability in water chemistry and the processes controlling it in watersheds. In the literature, assumptions are often made, for instance, that stream chemistry reacts differently to rainfall events depending on the season; however, methods to verify such assumptions are not well developed. Often, few floods are studied at a time and chemicals are used as tracers. Grouping similar events from large multivariate data sets using principal component analysis and clustering methods helps to explain hydrological processes; however, these methods currently have some limits (definition of flood descriptors, linear assumption, for instance). Most clustering methods have been used in the context of regionalization, focusing more on mapping results than on understanding processes. In this study, we extracted flood patterns using the probabilistic Latent Dirichlet Allocation (LDA) model, its first use in hydrology, to our knowledge. The LDA method allows multivariate temporal data sets to be considered without having to define explanatory factors beforehand or select representative floods. We analyzed a multivariate data set from a long-term observatory (Kervidy-Naizin, western France) containing data for four solutes monitored daily for 12 years: nitrate, chloride, dissolved organic carbon, and sulfate. The LDA method extracted three different patterns that were distributed by season. Each pattern can be explained by seasonal hydrological processes. Hydro-meteorological parameters help explain the processes leading to these patterns, which increases understanding of flood-induced variability in water quality. Thus, the LDA method appears useful for analyzing long-term data sets.

Citation: Aubert, A. H., R. Tavenard, R. Emonet, A. de Lavenne, S. Malinowski, T. Guyet, R. Quiniou, J.-M. Odobez, P. Merot, C. Gascuel-Odoux (2013), Clustering flood events from water quality time series using Latent Dirichlet Allocation model, *Water Resour. Res.*, *49*, doi:10.1002/2013WR014086.

1. Introduction

[2] Studying floods has been a major issue in hydrological research for years. Given climate change implications, it will probably remain a hot topic for scientists [*IPCC*, 2012]. Floods are often considered as an unusual amount of water that places a vulnerable environment at risk, but they also induce changes in water quality (e.g., suspended sediments, sediment-bound chemicals). A pulse of rainfall transmits a signal in rivers that is visible in both water level and chemistry.

[3] Numerous studies have focused on linking water quality and hydrological processes, both at base flow and during floods [e.g., *Chen et al.*, 2002; *Creed et al.*, 1996; *Dawson et al.*, 2008; *Hornberger et al.*, 1994; *Molenat et al.*, 2008; *Morel et al.*, 2009], but only a few have studied several solutes at a time [e.g., *Burns et al.*, 1998; *Mulholland et al.*, 1997; *Schnabel et al.*, 1993] and analyze long-term time series. The present study follows previous multisolute research in which base flow processes are well described [*Aubert et al.*, 2013a, 2013b], but flood processes are only hypothesized. There is a need to better understand flood-induced variability in water chemistry; therefore, developing new methods is a current research topic.

[4] More specifically, we aimed to test the assumption that stream chemistry reacts differently to rainfall events according to the season [*Aubert et al.*, 2013a; *Lambert et al.*, 2011; *Molenat et al.*, 2002; *Morel et al.*, 2009] and the weather of the hydrological year [*Aubert et al.*, 2013b; *Molenat et al.*, 2008]. This assumption is made frequently, since few methods have been developed to identify chemical patterns and analyze when in the hydrological cycle they occur. Until now, researchers studying flood-induced variability in water chemistry have used a variety of

[1]INRA, UMR 1069, Soil Agro and HydroSystem, Rennes, France.
[2]Agrocampus Ouest, UMR 1069, Soil Agro and HydroSystem, Rennes, France.
[3]IDIAP Research Institute, Martigny, Switzerland.
[4]Agrocampus Ouest, UMR 6074, IRISA, Rennes, France.
[5]INRIA, UMR 6074, IRISA, Rennes, France.

Corresponding author: A. H. Aubert, INRA, UMR 1069, Soil Agro and HydroSystems, 65, rue de Saint Brieuc – CS 84215, FR-35042 Rennes CEDEX, France. (alice.helene.aubert@gmail.com)

©2013. American Geophysical Union. All Rights Reserved.
0043-1397/13/10.1002/2013WR014086

methods, adapting them to the available data (e.g., number of flood events, solutes monitored, sampling rate).

[5] In some flood studies, water composition is seen as a hydrological marker that can reveal water transfers in a watershed [*Durand and Torres*, 1996; *Lefrançois et al*., 2007]. Discharge data are usually measured continuously, while chemistry data are usually collected automatically given a time lag or a discharge variation rate. Three methods have been developed. First, the hysteresis method, a common way to study water chemistry dynamics during floods [*Williams*, 1989; *Lefrançois et al*., 2007], consists of a discharge-concentration plot that can be used to identify floods pattern. The hystereses are translated into transport processes, i.e., chemical availability and spatial origins. Second, temporal graphs are used (e.g., discharge and concentrations over time). Qualitative statistics such as mode, spread and skewness result from these studies. These two methods are often used when a single element is known to be exported during flood events (e.g., dissolved organic carbon (DOC), but more often suspended sediments or a chemical element bound to them, such as phosphorus). Third, end-member mixing analysis is another valuable tool for studying water pathways in a watershed [*Durand and Torres*, 1996]. By selecting certain water compartments and tracers and then monitoring tracer dynamics during a few storms, the contribution of the water compartments to stream water composition during storms can be estimated. To date, only a small number of flood events have been studied at once (in 1996, *Durand and Torres* focused on two events, in 2007, *Lefrançois et al*. studied 142 floods from two catchments). To draw more general conclusions, it would be interesting to study more floods at the same time. The development of automated probes, generating large water chemistry data sets, will enable that and increase the need for automated methods to deal with large numbers of floods easily.

[6] Other flood studies aim to group similar events, which are then explained in terms of hydrological processes. To this end, hydrologists analyze large multivariate data sets using principal component analysis (PCA), canonical discriminant analysis (CDA) and various clustering methods (CMs). Initially, these methods are used to reduce the volume of data (either by shrinking dimensionality or by representing observations with a smaller representative set) to make data sets more interpretable [*Rogerson*, 2001]. In papers focusing on flood-induced variability in water chemistry, PCA or CDA are most often used after defining a set of variables describing phenomena thought to be important. For instance, to use CDA, *Seeger et al*. [2004] identified four variables defining the weather (e.g., total rainfall, average rainfall intensity), four hydrological variables describing the floods (e.g., average discharge), three variables describing sediment transport (e.g., maximum concentration during the flood, mean concentration) and seven explanatory factors describing conditions prior to floods (e.g., rainfall and discharge prior to floods, interpolated soil moisture) as factors potentially influencing suspended-sediment dynamics during floods. *Vongvixay* [2012] identified 24 descriptive variables for a PCA. In these studies, these variables describe flood events statically causing the loss of time dimension: instead of time series, a set of descriptive variable is used. PCA and CDA group variables by linearly combining them and then use the principal components to explain the cloud of observations. Correlations between factors are used to explain processes and lead to physically based interpretations [*Orwin et al*., 2004]. Observations governed by the same factors can themselves constitute a group. PCA, based on many data, enables floods to be studied without considering solutes as a hydrological tracer. However, defining descriptive variables that seem to influence floods before analyzing the data may bias the results. Note that in completely different contexts, PCA can be run on temporal data sets, as *Astel et al*. [2007] did when looking for spatial long-term water quality classification. Another limit of PCA is its assumption of linearity. In quantitative hydrology, input variable selection algorithms are also used to select the most relevant input variables with respect to one, or more, output variables over pass the limits of PCA [*Sharma*, 2000; *Galelli and Castelletti*, 2013]. To better understand flood-process dynamics, grouping methods are needed that retain the time dimension within results and do not require users to select potentially influential variables beforehand.

[7] CMs are one solution to overcome this limitation, but an initial literature search revealed little use of CMs in studies of floods and water quality. Therefore, we widened the review to studies of qualitative and quantitative hydrology and found that clustering methods are used to regionalize models [*Merz and Bloschl*, 2003; *Toth*, 2013]. CMs create groups of observations that are based on temporal data sets with minimum within-group and maximum between-group differences and are diverse; examples include *K*-means cluster analysis, hierarchical clustering, artificial neural networks (such as self-organizing maps) and interval clustering [*Astel et al*., 2007; *Hannah et al*., 2000; *Harris et al*., 2000; *Kalteh et al*., 2008; *Orwin et al*., 2004; *Toth*, 2009; *Wong and Hu*, 2013] and are sometimes based on PCA axes [*Snelder et al*., 2009]. In these studies, however, results do not show the dynamics of the processes.

[8] Another solution is to group temporal data sets without using descriptive variables, providing results in which dynamics can be observed based on pattern recognition [*Panu et al*., 1978]. This method has been used to generate synthetic streamflows [*Panu and Unny*, 1980]. In the present study, we used the probabilistic Latent Dirichlet Allocation (LDA) model [*Blei et al*., 2003], which also groups temporal data into patterns without using descriptive variables and provides results that retain the dynamics of processes. To our knowledge, this is its first use in hydrology. The LDA method analyses multivariate data sets without the need to define explanatory factors beforehand or select representative floods. The common *K*-means algorithm, applied to the temporal data set, was used to assess the performance of the LDA method. By clustering floods from an environmental observatory, we aimed to test the assumption that stream chemistry reacts differently to rainfall events according to the season [*Aubert et al*., 2013a; *Lambert et al*., 2011; *Molenat et al*., 2002; *Morel et al*., 2009] and the weather of the hydrological year [*Aubert et al*., 2013b; *Molenat et al*., 2008].

[9] After describing the long-term observatory of Kervidy-Naizin and the available multivariate data set collected over 12 years on this study site, we present methods in detail for the LDA model and briefly for the *K*-means

algorithm. Results of LDA runs are presented in the section 3. One run (four patterns based on solute concentration only) is described in detail and its results are compared with those from *K*-means clustering. Then, we focus the discussion on what the resulting flood patterns indicate about the link between water chemistry and hydrological processes. We finish by discussing the new application of the LDA method to hydrology.

2. Materials and Methods

2.1. Study Site and Available Data

[10] The Kervidy-Naizin watershed, located in western France (Brittany: 48°N, 3°W), is a critical-zone observatory (ORE-AgrHys). This headwater watershed of approximately 5 km^2 is drained by a second-order stream that occasionally dries in summer (Figure 1). Data, metadata, and scientific articles about the watershed are available on the ORE-AgrHys website (http://www7.inra.fr/ore_agrhys_eng).

[11] Watershed topography is fairly flat (maximum slope = 5%) and its elevation ranges from 98 to 140 m above sea level. Kervidy-Naizin is an agricultural watershed with intensive animal farming. In 2010, 20% of its surface area was covered by cereals, 30% by maize and 20% by temporary or permanent pastures. The climate is temperate with oceanic influence, with a mean maximum daily temperature of 15.1°C (2000–2012). Mean annual rainfall is 818.5 mm, with the maximum and minimum monthly mean reached in November (~100 mm) and in June (~40 mm), respectively. The annual stream-specific discharge is approximately 350 mm yr^{-1}. Shallow groundwater, the main contributor to discharge, develops in an unconsolidated layer of weathered material up to 30 m thick, covering Upper Proterozoic schist. Soils are silty loams, and those on hillslopes are well drained (Dystric Cambisols and Luvisols). Conversely, soils in the lowest zones are often saturated by groundwater rising to the surface (Epistagnic Luvisols and Epistagnic Albeluvisols) and constitute wetlands.

[12] This study analyses data from January 2000 to August 2012 (slightly more than 12 hydrological years with highly variable hydrology and weather (Table 1)). Discharge was monitored once per minute at the outlet with a gauging station including a float-operated sensor and a data logger (Thalimèdes OTT). The weather station at Kervidy (Cimel Enerco 516i) is located approximately 1 km from the outlet. It records, among other things, hourly rainfall and air temperatures. Groundwater level (measured every 15 min) from one hillslope well monitored with pressure probes was also used. Raw discharge data were used to detect flood dates. To keep the same time step as water chemistry data, daily mean discharge, groundwater depth and cumulative rainfall were used to explain patterns.

[13] Stream water was manually sampled daily at approximately the same hour (5 P.M. local time), without specific sampling during floods. These instantaneous grab samples were immediately filtered (0.2 µm) and stored in the dark at 4°C in propylene bottles filled to the top. Samples were analyzed at most 2 weeks after collection. During one hydrological year only (2002–2003), sampling frequency was decreased to once every 2–4 days. Nitrate, chloride, and sulfate concentrations were measured by ionic chromatography (DIONEX DX 100). DOC concentrations were measured with a total organic carbon analyzer (Shimadzu TOC 5050A).

Table 1. Hydro-Meteorological Conditions of the 12 Years of Study, Showing High Variability

	Hydrological Index	Yearly Rainfall (mm)	Yearly Mean Temperature (°C)
2000–2001	2.4	1323.0	15.7
2001–2002	0.7	662.5	14.1
2002–2003	1.4	784.5	15.2
2003–2004	0.9	864.0	16.0
2004–2005	0.3	471.5	15.9
2005–2006	0.5	609.5	15.9
2006–2007	1.4	916.0	17.1
2007–2008	1.0	873.5	13.7
2008–2009	0.9	798.5	12.9
2009–2010	1.3	877.0	14.6
2010–2011	0.7	829.5	14.1
2011–2012	0.5	812.0	16.0

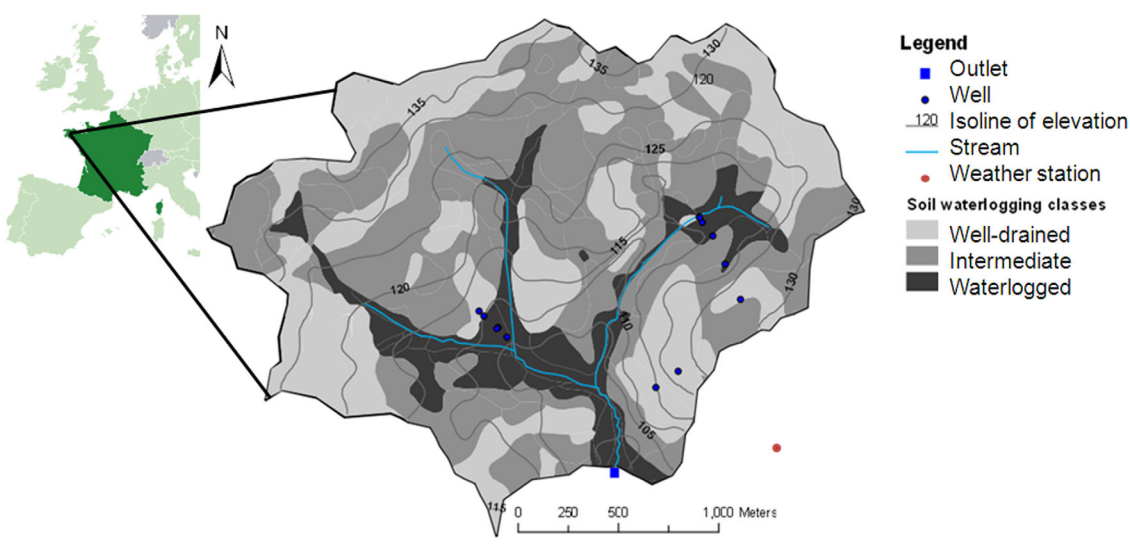


Figure 1. Map of the study site (Kervidy-Naizin, France).

Table 2. Parameters Used to Detect Floods in the Kervidy-Naizin Data Set

Name	Threshold	Unit	Definition
To Search For Potential Events			
PARAM_Speed1	0.0075/60	$\%Q\ \mathrm{min}^{-1}$	Rate/speed (relative increase in discharge between two consecutive measurements) to initiate flood rising limb
PARAM_Speed2	0.001/60	$\%Q\ \mathrm{min}^{-1}$	Rate/speed during flood rising limb
PARAM_NbLook	6		Number of measurements considered at each iteration
PARAM_deltaTdim1	72×60	min	Minimum time necessary to start a new rising limb
To Test Potential Flood Events			
PARAM_deltaEvent	1.2	$\%Q$	Minimum increase in discharge during the rising limb of the potential flood event (peak Q value/first Q value)
PARAM_Volume	0.005	mm	Minimum flow volume during the rising limb of the flood event, approximated by the area under the rising limb
PARAM_Intensity	0.004	$\mathrm{mm\ min}^{-1}$	Flow volume divided by the duration of the rising limb

2.2. Flood Detection Method

[14] In keeping with the choice of fully automated data treatment, flood events were detected automatically and defined as a rapid increase in discharge (Table 2). Each data point was considered along with the following six data points. When these seven measures agreed with the definition of a flood (increase over seven points with rate thresholds), the next measure was considered and the same test is applied. This continued until the definition was no longer satisfied. The potential flood event was then tested to determine whether its increases in speed and volume were sufficiently large. If so, the event was registered [*de Lavenne and Cudennec*, 2012]. The threshold parameters were adjusted manually, using graphical validation.

[15] We then extracted data from the solute concentration time series for a 12 day period that included the 2 days before the day that each flood event began (identified during the automated treatment described previously) and the 9 days after. Therefore, the present work considered floods within their hydrological context, including initial conditions (preevent context), the flood signal, and the return to a stable state (postevent context) whose length varies greatly. Hereafter, these 12 day long periods are referred to simply as "floods."

2.3. LDA and Clustering Methods

2.3.1. LDA Method

[16] We used the generative model LDA [*Blei et al.*, 2003] to mine recurrent sequential patterns from the flood data set (Figure 2). Generative models are probabilistic models that mimic the way data arise in observed data (documents). LDA is one such model and explains observations by hidden groups (latent topics). LDA was first introduced in the text-mining community, in which observations are words that occur in documents and depend on a small number of topics attached to the document. The aim of the method is to exhibit latent topics, which are distributions of word frequency, among all documents.

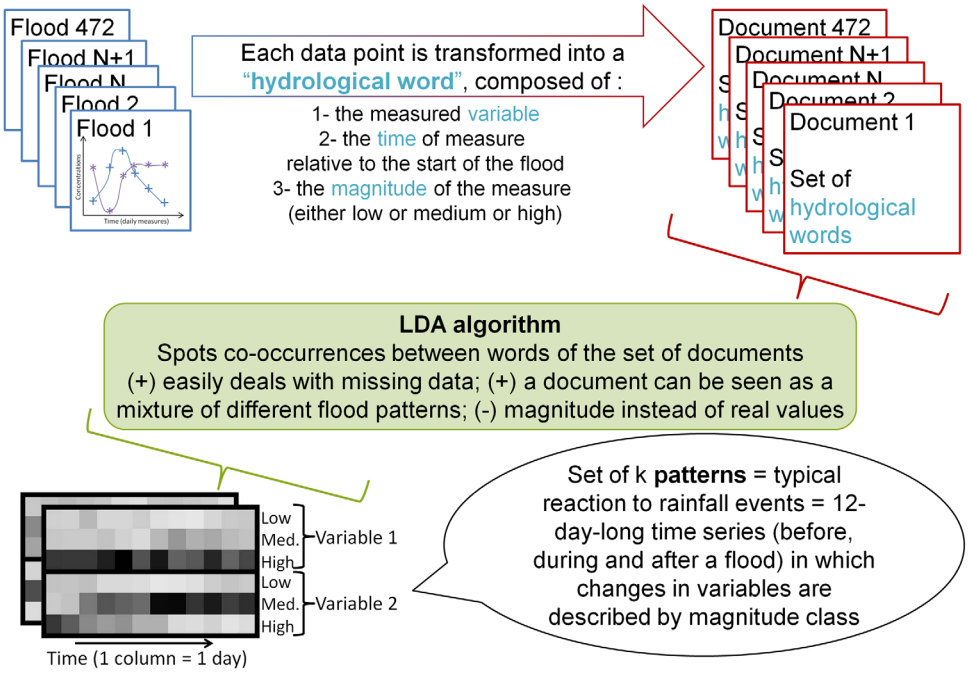


Figure 2. Diagram of the Latent Dirichlet Allocation (LDA) method.

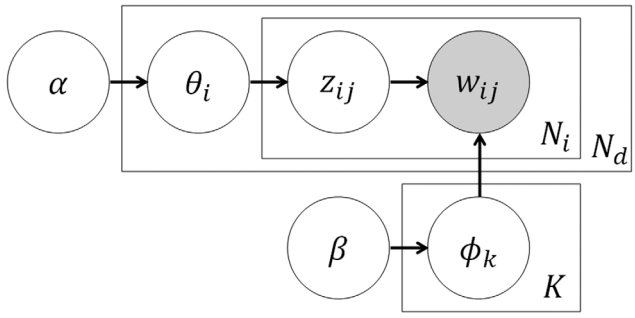


Figure 3. Diagram of the Latent Dirichlet Allocation generative process. α: vector of prior weights of topics in documents; θ: matrix describing the distribution of topics in documents; z: topic associated to an observation in a document; β: vector of prior weights of words in topics; Φ: matrix describing the distribution of words in topics; and w: word associated to an observation in a document.

[17] Given a collection of documents, LDA performs the following generative process (Figure 3; variables in Table 3):

1. For each topic k $(1 \leq k \leq K)$:
   Draw a distribution ϕ_k of words in topic k from a Dirichlet distribution of parameter β
2. For each document i $(1 \leq i \leq N_d)$:
   2.a. Draw a distribution θ_i of topics in document i from a Dirichlet distribution of parameter α
   2.b. For each observation j $(1 \leq j \leq N_i)$ in document i:
   Draw a topic z_{ij} from a K-dimensional categorical distribution with probabilities θ_i
   Draw a word w_{ij} from a W-dimensional categorical distribution with probabilities $\phi_{z_{ij}}$

[18] Among these variables, only words w_{ij} are observed. Thus, parameters θ, ϕ and z have to be learned during inference. For the sake of simplicity, we chose to use the well-known variational inference algorithm, as in the original application of LDA to text mining [*Blei et al*., 2003]. For detailed information on this point, see *Fox and Roberts* [2012].

[19] To study floods with this model, we first defined what data to use as documents and words. From each event, a "flood document" was generated (Figure 2). It contained a set of "hydrological words," each of which was composed of (i) the variable under consideration, (ii) the day on which the variable was measured (relative to the beginning of the flood), and (iii) the quantized measurement (i.e., low, medium or high magnitude). Unlike *Blei et al*. [2003], who ignored word order, we chose to include the time dimension in words to identify temporal dynamics in floods. To distinguish our topics from those in other studies in which no time information is embedded, we refer to them as "patterns."

[20] Flood documents (i.e., lists of hydrological words containing quantized variables sampled around the flood date) were used as input data to the LDA algorithm along with the required number of patterns to be extracted (K) (see Appendix A for a simplified example). LDA returned a set of K patterns that represented the most common flood behaviors mined from the flood documents. Patterns are thus distributions of hydrological words by class. We represented them as 2-D images in which the shade of gray represents the probability of the word occurring in the topic, denoted as $\phi_{k,\ w}$ (darker = higher). The x axis in these images corresponds to the day within the 12 day period, while the y axis represents variables and their magnitude classes.

[21] Quantization boundaries (Table 4) were set to encapsulate semantics in the observations when possible. For example, for the "Rainfall" variable, the "low" class was defined as no rainfall at all to separate out observations with a small amount of rain ("medium" class). When no measurement was available for a given variable on a given day (missing data), no word was generated. Thus, documents had different lengths, which posed no problem for LDA, which treats documents as word-frequency vectors (i.e., all N_i do not have to be equal). Note also that, running on quantized version of the data, LDA makes no assumption about linearity of the processes to be observed.

[22] We first performed LDA requesting two patterns ($K=2$) and using both solute-concentration and hydrometeorological variables; however, model parameters specialized on the latter, giving little information about the former. Thus, we repeated the LDA but considered only solute-concentration variables. It identified a pattern (pattern 1) that was dominant for 8 months of the year,

Table 3. Variables Used to Describe the Generative Latent Dirichlet Allocation Algorithm

Name	Type	Definition
K	Integer	Number of topics (or patterns)
W	Integer	Number of words in the dictionary
N_d	Integer	Number of documents
N_i	Integer	Number of observations in the i-th document
ϕ	$K \times W$ matrix of probabilities (each row sums to 1)	Matrix whose k^{th} row corresponds to distribution of words in topic K
θ	$N_d \times K$ matrix of probabilities (each row sums to 1)	Matrix whose ith row corresponds to distribution of topics in document d_i
$\alpha=\{\alpha_1, \ldots, \alpha_K\}$	Vector of positive real values	Vector of prior weights of topics in documents (all α_k are set to 0.1 in our experiments). The lower these values, the sparser θ
$\beta=\{\beta_1, \ldots, \beta_W\}$	Vector of positive real values	Vector of prior weights of words in topics (all β_w are set to 0.01 in our experiments). The lower these values, the sparser ϕ
z_{ij}	Integer between 1 and K	Topic associated with the jth observation in document i
w_{ij}	Integer between 1 and W	Word associated with the jth observation in document i

Table 4. Boundaries of Magnitude Classes of Hydrological Parameters and Solute Concentrations (mg L^{-1}) Used in Latent Dirichlet Allocation Runs

Class	Low	Medium	High
Rainfall (mm)	$<1e^{-6}$	$1e^{-6}-5$	>5
Specific discharge (mm d^{-1})	$<1e^{-6}$	$1e^{-6}-3.58$	>3.58
Hillslope water table depth (m)	<1.86	1.86–3.86	>3.86
Mean temperature (°C)	<11	11–19	>19
Chloride	<25	25–35	>35
Sulfate	<7	7–11	>11
Dissolved organic carbon	<2.8	2.8–8.3	>8.3
Nitrate	<45	45–69	>69

suggesting that this pattern was overrepresented. This motivated our last LDA run, in which four patterns were requested ($K=4$) considering only solute-concentration variables. Results of this run confirmed our previous concern, since the 8 month period was covered by two patterns (Patterns 1 and 3).

2.3.2. Clustering Method

[23] For comparison, we also analyzed the flood time series using a well-known clustering algorithm: the *K*-means algorithm [*MacQueen*, 1967]. This algorithm aims to find groups (clusters) of similar elements from a data set. In our case, the elements of the data set were the 12 day solute time series, and similarity between elements was calculated as the Euclidean distance. To deal with missing data, we used a modified version of the Euclidean distance that compared only the data that were present in both time series and averaged their distances. Input for the *K*-means algorithm is the number of clusters desired. The *K*-means algorithm iteratively assigns elements to clusters until it converges to a stable solution. The elements in a cluster are averaged to extract the cluster's "centroid." One difference between *K*-means and LDA is that the former uses real values of the series, whereas LDA uses magnitude classes.

[24] We applied the *K*-means algorithm by requesting four clusters. Discarding floods with too many missing data left 364 for analysis. The four cluster mean behaviors were presented in a solute graphs (Figure 7). To consider one cluster, one needs to check the lines of the same colors for the four solutes, because with CM, the real values of the parameters are used: they are not processed into classes. As solute concentrations were of different order of magnitude, we could not plot them in a single graph.

[25] Since the output of the *K*-means algorithm depends strongly on initial settings, 100 *K*-means algorithms with random initializations were run on the data set, and we selected the clustering result that minimized the sum of squared (SSQ) distances. The SSQ is a classical index to evaluate the quality of clustering. Low SSQ values ensure that the clusters formed are compact around their centroids.

3. Results and Discussion

3.1. The Data Set

[26] Automatic flood-detection identified 472 12 day periods over the 152 months of the time series. As a reminder, "floods" in this study are 12 day periods in which the flood event occurs the 3rd day. When a flood is receding, another flood event can occur, causing overlaps. Flood frequency (Figure 4) was seasonal, with $\geq$50 floods per month from November to March (maximum = 85 in January) and $\leq$20 floods per month from June to September (minimum = 3 in September). Only 38 months of the time series had no floods, when the stream dried up: March (3 times), April and May (once each), June and July (5 times each), August (8 times), September (10 times), October (five times) and November (once). Drying of the stream was also the main reason for missing data.

3.2. Patterns Obtained When Applying LDA to Hydrological Time Series to Cluster Floods

3.2.1. LDA Application

3.2.1.1. Two Patterns Based on Solute Concentrations and Hydro-Meteorological Conditions

[27] The rainfall causing the flood events is easily visible on days 3 and 4. Temperature and midslope groundwater level strongly influenced differences in patterns, being

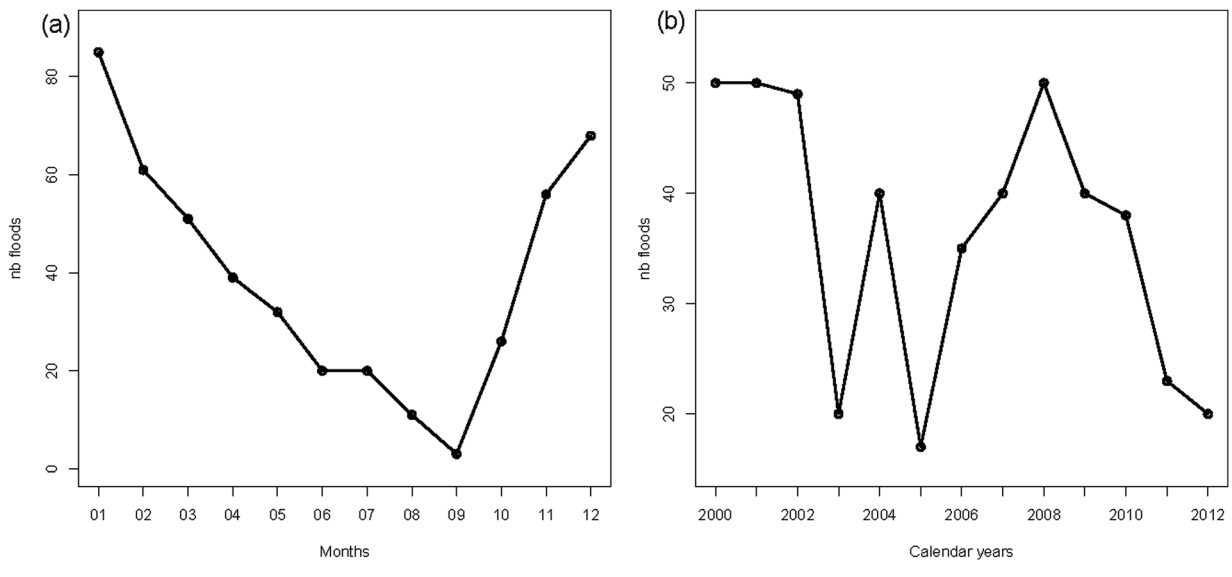


Figure 4. Flood frequency (n = 472) (a) monthly, (b) yearly.

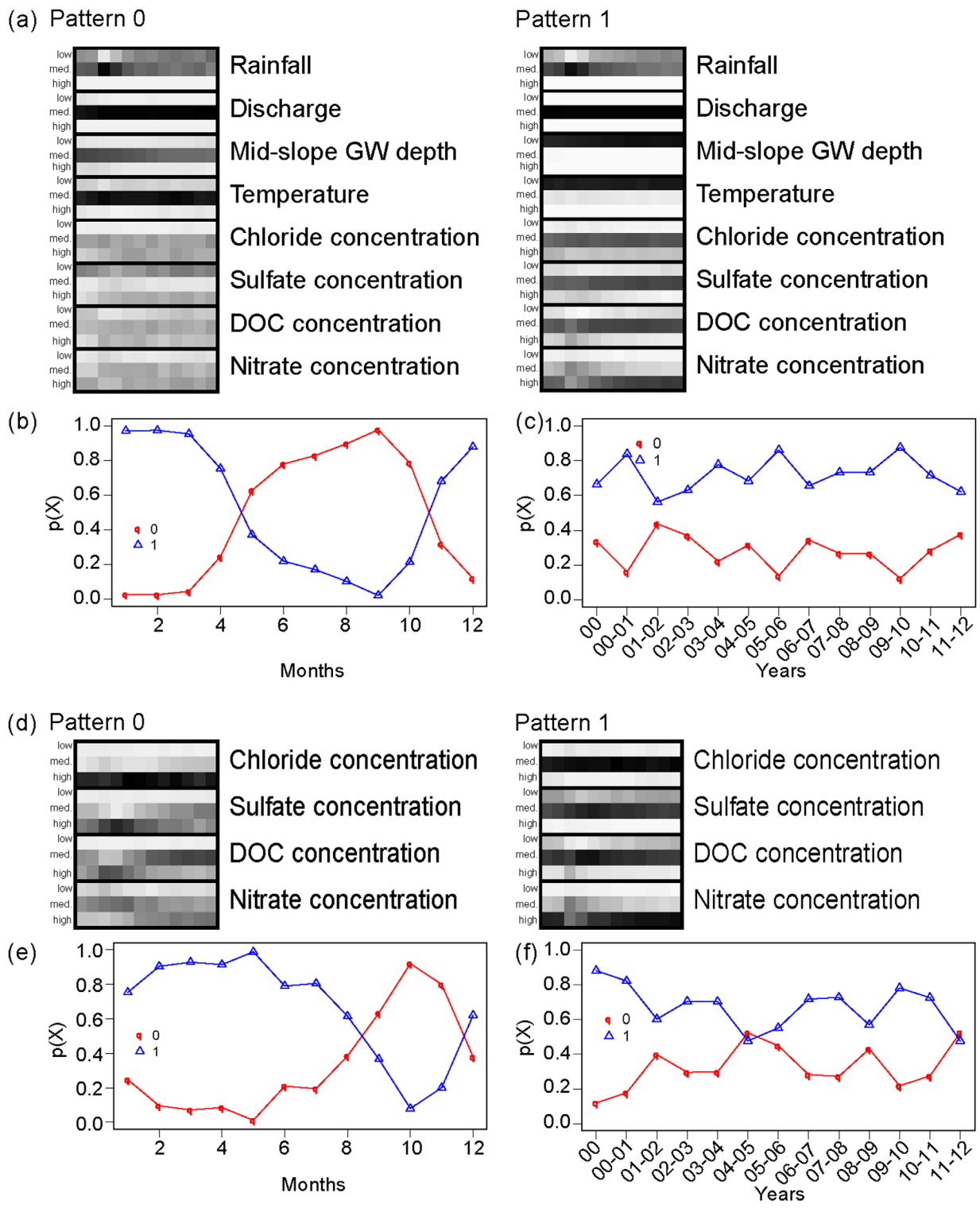


Figure 5. Patterns obtained with $k = 2$ and solute-concentration parameters (a) with or (d) without hydro-meteorological parameters and (b and e) their associated monthly and (c and f) yearly distributions. The x axis in the pattern images corresponds to the day within the 12 day period, while the y axis represents variables and their magnitude classes. DOC: dissolved organic carbon; GW: groundwater.

medium for pattern 0 and low for pattern 1 (Figure 5a). Given the marked seasonality of these two variables, LDA may have focused on them, giving little information about other variables.

3.2.1.2. Two Patterns Based on Solute Concentrations Only

[28] The patterns obtained clearly differed for all solutes (Figure 5d). Pattern 0 showed slight dilution of high

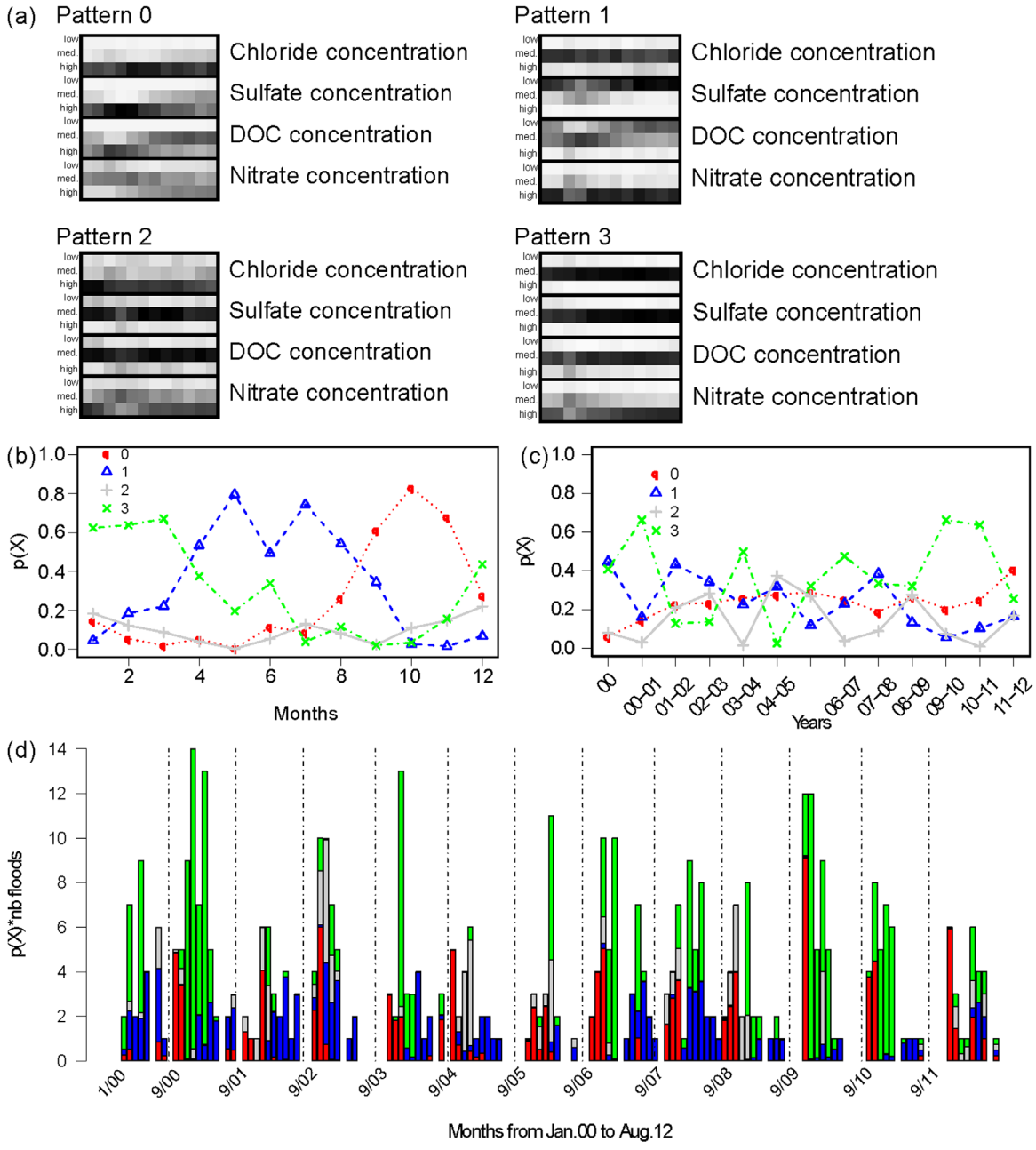


Figure 6. Patterns obtained (a) with $k = 4$ with solute-concentration parameters alone and their associated, (b) monthly and (c) yearly distributions, and (d) monthly distribution over the 12 years weighted by the number of floods. The x axis in pattern images corresponds to the day within the 12 day period, while the y axis represents variables and their magnitude classes.

chloride concentration and marked increase in DOC and sulfate concentrations lasting about 2 days following the event, and slight dilution of nitrate concentration in a context of gradually increasing concentrations. In theory, such patterns correspond to reactions observed at the start of the hydrological year. The occurrence of pattern 0 mainly in October and November confirmed this (Figure 5e). Pattern 1 showed slight dilution of medium chloride concentration, slight increase in sulfate concentration, a peak in DOC concentration on the day of the event, and clear dilution of high nitrate concentration. This pattern, occurring during the 8 months of the year when flow was high (winter and spring), was complementary to pattern 0. The driest of the 12 years (2004–2005) behaved differently (Figure 5f). Having only one group representative of 8 months of the year seemed poor, so we requested four groups.

3.2.1.3. Four Patterns Based on Solute Concentrations Only

[29] When we requested four groups, the LDA method satisfactorily extracted patterns from the multivariate chemical signature of floods within their contexts (Figure 6). Pattern 0 showed slight dilution of high chloride concentration, marked increase in DOC and medium sulfate concentrations lasting about 2 days following the event,

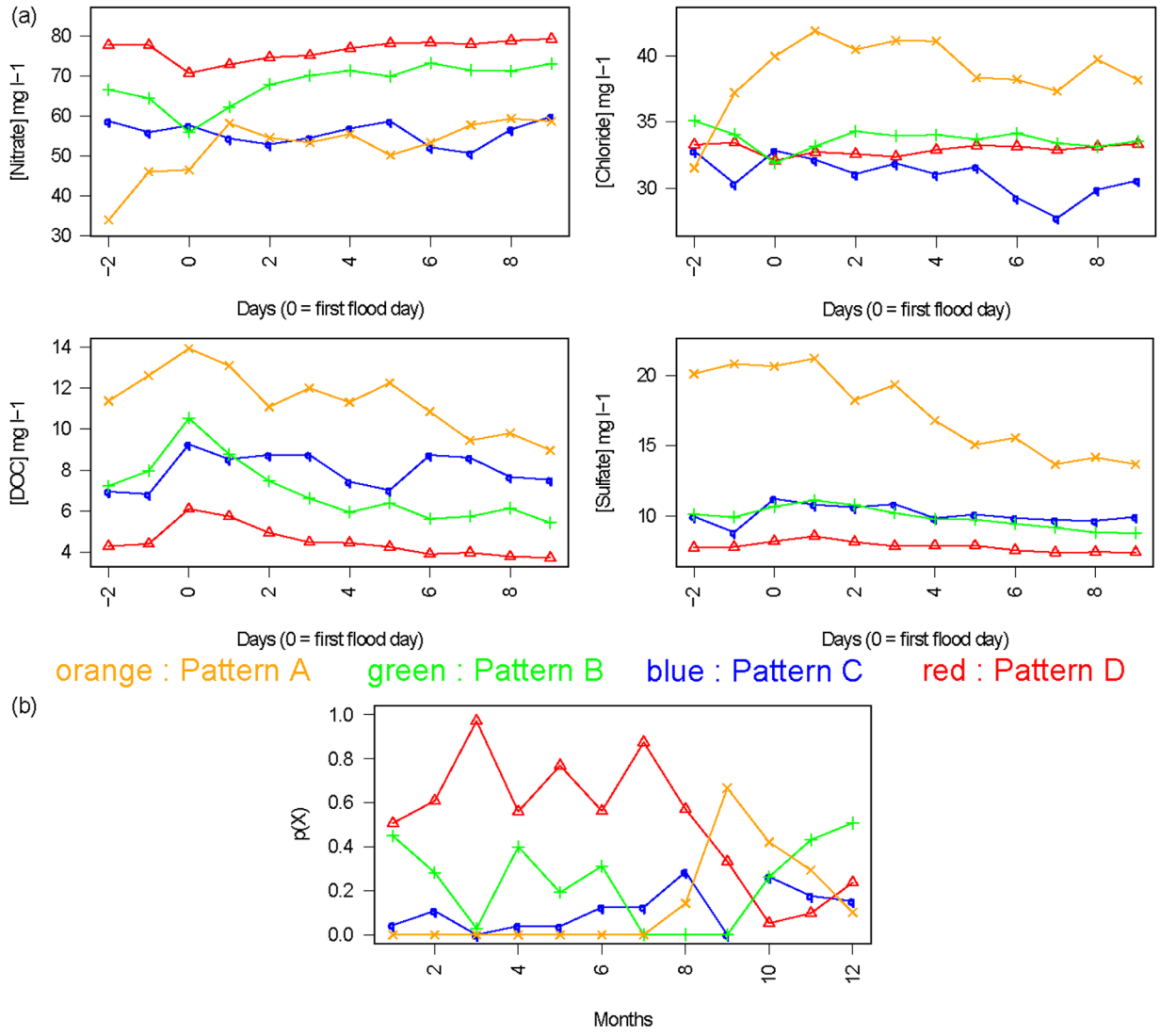


Figure 7. Clusters obtained (a) with *K*-means clustering algorithm and (b) their associated monthly distributions.

and slight dilution of nitrate concentration in a context of gradually increasing concentrations. Defining a 12 day window around floods enabled us to study short-term variation during the core of flood events, as well as differences between initial and final conditions over the 12 days. These conditions defined the contexts of floods, which in this pattern were stable concentrations of chloride, sulfate, and DOC, but increasing concentration of nitrate. In theory [*Aubert et al*., 2013a], such pattern corresponds to reactions observed at the start of the hydrological year. The occurrence of pattern 0 mainly in October and November confirmed this (Figure 6b).

[30] Pattern 1 showed no clear change in medium chloride concentration, increase in low sulfate concentration, a peak in DOC concentration on the day of the event, taking several days to return to low concentration, and clear dilution of high nitrate concentration. In theory, pattern 1 corresponds to high flow periods when the chloride stock was empty. The occurrence of pattern 1 predominantly from April to August confirmed this (Figure 6b).

[31] Pattern 2 showed dilution of high chloride concentration, slight increases in medium sulfate and DOC concentrations, and clear dilution of high nitrate concentration lasting several days. In theory, pattern 2 corresponds to high flow periods when chloride, DOC and sulfate stocks remain high. The occurrence of pattern 2 mostly from October to January confirmed this, even if it was not the predominant pattern (Figure 6b).

[32] Pattern 3 showed slight dilution of medium chloride concentration, almost no change in medium sulfate concentration, a peak in medium DOC concentration, and clear dilution of high nitrate concentration lasting several days, in a context of increasing concentration. In theory, pattern 3 corresponds to the start of high-flow periods. The occurrence of pattern 3 predominantly from January to March confirmed this (Figure 6b).

3.2.2. Comparison With the Clustering Method

[33] The flood clustering results, obtained using the *K*-means algorithm asking for four clusters, are given in Figure 7. Cluster A showed a lasting concentration (bell curve)

of high chloride concentration, a peak in high DOC concentration, a peak in decreasing sulfate concentration, and continuous increase in nitrate concentration (which did not react to the flood). In theory, cluster A corresponds to the reaction observed at the start of the hydrological year. Cluster B showed no change in high chloride concentration, a peak in medium DOC concentration, no change in medium sulfate concentration and slight dilution of medium increasing nitrate concentration. In theory, Cluster B corresponds to a period when chloride is high and nitrate increases, which appears, like Cluster A, at the start of the hydrological year. Cluster C showed clear dilution of high chloride concentration, a peak in DOC concentration, a relatively clear peak in sulfate concentration, and clear dilution of high nitrate concentration. In theory, cluster C corresponds to floods that occur during high flow periods when the watershed is already rewetted. Cluster D showed no change in high chloride concentration, a slight peak in relatively low DOC concentration, no change in low sulfate concentration, and slight dilution of high nitrate concentration. In theory, cluster D corresponds to the end of high-flow periods. The monthly occurrence of cluster D from August to December confirmed this (Figure 7).

[34] Both methods were consistent in the sense that one LDA pattern corresponded to one CM cluster: pattern 0/cluster A, pattern 1/cluster B (particularly for DOC and sulfate), pattern 2/cluster C and pattern 3/cluster D.

3.3. Hydrological Interpretation

[35] First, the monthly distribution of patterns showed a clear seasonality of floods. The hydro-meteorological statistics for each pattern detailed the conditions in which the patterns occurred (Figure 8). A pattern was linked to a set of hydrological conditions that influenced various hydrological processes.

[36] Pattern 0 showed conditions occurring at the start of a hydrological year, i.e., increase in water-level depth at midslope, increase in discharge (on average, no falling limb is observed at a daily rate) and rainfall causing floods were higher, on average. Monthly pattern distribution over the 12 years also showed that pattern 0 occurred at the beginning of the hydrological year and was stronger after complete drying of the stream (Figure 6d). Therefore, the flood patterns were explained by the following points: (i) nitrate gradually increased while upland groundwater connected with the stream; (ii) concentration peaks for DOC and sulfate were brief but high: after regenerating the previous summer, stocks were exported by the first connection of wetland groundwater with the stream; and (iii) chloride concentration is high and more likely to be higher after the flood: summer evapotranspiration concentrated chloride, creating a stock.

[37] Pattern 1 occurred when water level at midslope was approximately 1.5 m deep and discharge increase was smooth, in other words, after the high-flow period. Monthly pattern distribution over the 12 years also showed that pattern 1 occurred when the watershed was rewetted (after pattern 3) (Figure 6d). Base concentrations of DOC and sulfate were low: stocks were depleted by previous floods but were still sufficient to provide solutes for export. Even though the upland groundwater table was lower, it remained connected and provided nitrate to the stream. The flood diluted high base concentrations: during floods, wetland groundwater, where nitrate was less concentrated, contributed more to the stream.

[38] Pattern 3 was typical of high flow, showing the highest water-level depth and discharge. Monthly pattern distribution over the 12 years also showed that pattern 3 occurred in winters following a dry summer, in other words, following periods of high occurrence of pattern 0 (Figure 5d). This could explain why chloride and sulfate dynamics were rather flat: most of the stock was already depleted by the first floods of the hydrological year.

[39] Pattern 2 was less specific and showed the lowest probability of occurrence. Discharge and rainfall varied, and small rainfall amounts led to floods. Monthly pattern distribution over the 12 years (Figure 5d) showed that pattern 2 looked like the counterpart of pattern 3: low when pattern 3 was high and vice versa (Figure 5c). Therefore, pattern 2 must occur in an already wet watershed and include overlapping floods in the 9 days following the first flood. Pattern 2 could be called an opportunistic pattern lying between patterns 3 and 0. It was probably created because we requested four patterns. An additional LDA run asking for three patterns supported this hypothesis (not presented).

[40] These analyses, focused on floods, support a previous study performed on the same watershed [*Aubert et al.*, 2013a] and quantify several observations. For instance, the probability of chloride dilution occurring late in a high-

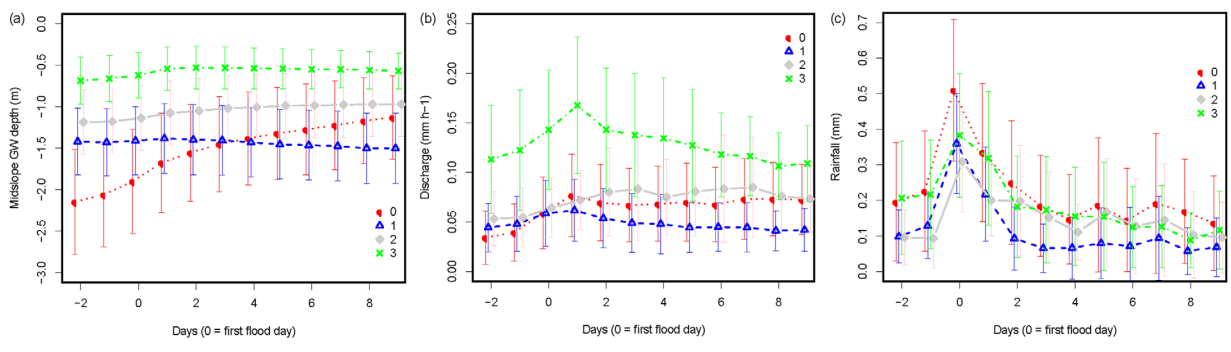


Figure 8. Statistics of the hydro-meteorological parameters corresponding to LDA pattern extraction with $k = 4$ and solute-concentration parameters alone: (a) midslope groundwater (GW) depth, (b) discharge, and (c) rainfall. Error bars equal 1 standard deviation.

flow period (pattern 3) appeared low. We highlight that such chloride dilution late in a high-flow period could occur in wet years but is less probable in years following a dry summer. Indeed, in wet years, summer chloride concentration in the wetland is not high and its stock is quickly exported, but in a dry summer, higher evapotranspiration increases chloride concentration, creating a large stock that requires more time to export when flow resumes. These latter years lead to increased sulfate and chloride export at the beginning of the hydrological year, since their stocks built up during the summer.

[41] The yearly distribution of patterns (Figure 6c), raised two questions: first, whether the increasing frequency of pattern 0 during the time series indicated increasing contrast between summer and autumn, and second, whether pattern 2 predominated in 2004–2005 because it was the driest year. The first question can be answered by a longer time series or comparison with other sites. For the second, yearly distribution of patterns for $K = 2$ (Figure 5f) supports an affirmative response, confirming the assumed importance of annual meteorological conditions on flood patterns. As mentioned above, however, pattern 2 is an opportunistic pattern; it is possible that 2004–2005 had unique characteristics among the 12 years monitored.

[42] We wondered how grouping the solutes in the manner suggested by *Aubert et al*. [2013a] would influence results: nitrate and chloride, originating mostly from anthropogenic inputs creating excess within the watershed, versus DOC and sulfate, originating from biogeochemical processes creating internal patches of production within the watershed. We ran LDA twice with two solutes. Monthly distribution of the patterns showed that nitrate and chloride were dominated by two patterns (one October–December, the other February–June) while DOC and sulfate were dominated by three patterns (one September–November, another December–March, and the last April–August) (Figure 9). Monthly distribution of patterns obtained with only DOC and sulfate was similar to that obtained with all four solutes. DOC and sulfate appeared to have a stronger weight than nitrate and chloride when running LDA for the four solutes. This makes sense, since DOC and sulfate exports depended more on flood events, i.e., when a flood temporarily connected the stock in wetland groundwater with the stream.

[43] Interesting points emerged to increase hydrological understanding. Knowing that the number of long-term watershed observatories is increasing and new probes develop quickly, longer time series awaiting efficient analysis methods are becoming available. The LDA method could be one of them.

3.4. Methodological Perspective

[44] It is interesting to know when one or two LDA patterns explained nearly all (80–90%) floods of a document. We defined an "extrapure" document as one for which only one pattern explained 90% of floods, and a "pure" document as one for which one pattern explained at least 50% and a second explained at least 30% of floods. Thus, an extrapure document is, by definition, also considered pure. Most documents were pure, explained by two dominant patterns (Figure 10a). Throughout the year, at least half of the documents were extrapure, except in June, July, and August. These 3 months had relatively few floods (20, 20, and 11, respectively) and were months of transition from high-flow to low or no-flow periods (June, July, and August were dry, respectively, 5, 5, and 7 times out of 12 years). These reasons could explain why several patterns were needed to explain the floods of these months. However, September, also a transition month, was extrapure, but this can be explained by specific conditions at the start of a hydrological year that induce a specific pattern. In addition, September was often dry (10 times) and had only three floods. LDA's ability to mix patterns within a document might explain the better monthly flood distribution obtained with LDA than with CM.

[45] Another advantage of LDA versus the *K*-means algorithm, besides the ability to obtain mixed documents, is output stability. Indeed, we observed that results of LDA runs are more stable across runs than those of *K*-means.

[46] Data quantization (i.e., the action of turning continuous data into categorical one) is a useful feature, even though precision decreases and the choice of thresholds has a large influence. Quantization decreases the importance of outliers and can add semantics to "hydrological words." Thus, the LDA method could be applied in studies of water quality by creating classes below or above the legal threshold. Spatial information can also be added to the word, making it possible to use LDA in regionalization studies.

[47] In sum, (i) chemistry parameters alone were sufficient to obtain meaningful patterns with LDA; (ii) hydrometeorological parameters were useful afterward, however, to give hydrological meaning to patterns; (iii) defining

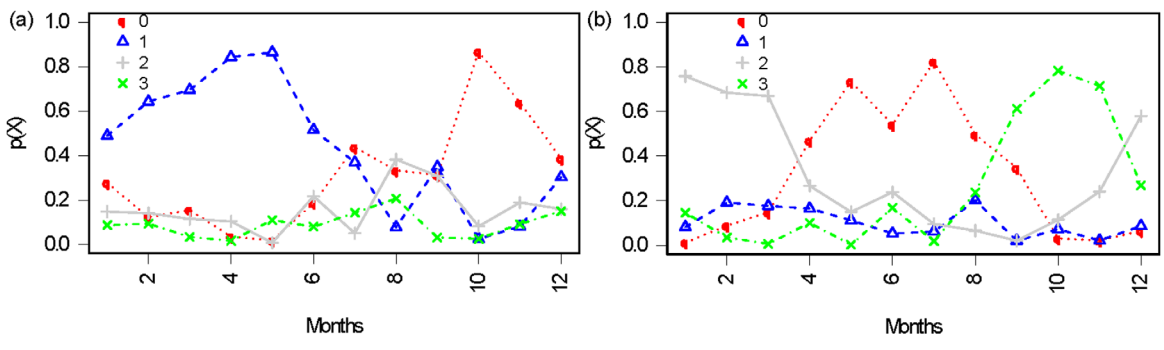


Figure 9. Monthly distribution of patterns obtained when applying LDA on groups of solutes known to be similar: (a) nitrate and chloride and (b) dissolved organic carbon (DOC) and sulfate.

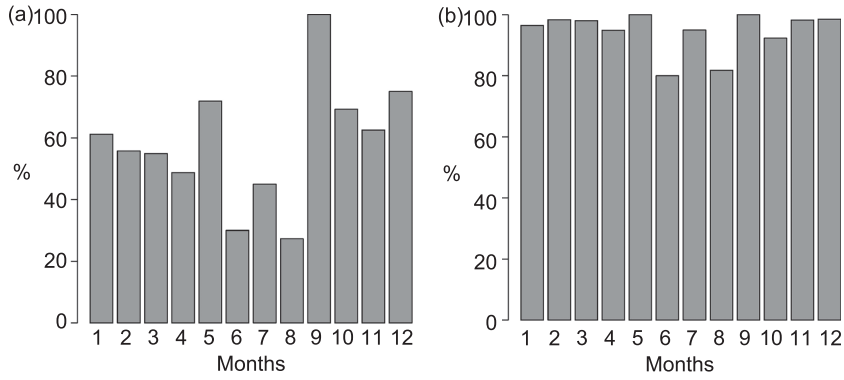


Figure 10. Histograms showing the percentage of (a) extrapure and (b) pure documents per month. An "extrapure" document is one explained ≥90% by one pattern. A "pure" document is one explained ≥50% by one pattern and ≥30% by a second pattern. "Extrapure" documents are included in "pure" documents.

limits to magnitude classes was important for obtaining clear patterns; (iv) LDA deals with missing data and overlapping events; (v) a pattern with poor ability to explain clusters can be easily identified and discarded; (vi) solutes whose export is strongly related to floods seemed more influential; (vii) by using mixed documents, LDA provides a finer time distribution than CM; and (viii) LDA patterns were more easily readable than CM patterns.

[48] In general, LDA enables accurate flood study and pattern extraction even if water chemistry is not specifically sampled during flood events, which is the case for most long-term hydrological observatories. Thus, it would be an interesting method for long-term data sets not focused on floods. The LDA method can be applied easily to data from large watersheds. Classes should be defined with special care according to the watershed, especially if the stream chemistry is dampened. Another strength of this method is that, unlike methods focusing on flood-induced water quality dynamics that have describe the event with statistics (time of rising limb, maximum and minimum values of variables thought to be of interest), the temporal dimension is maintained throughout the clustering, enabling dynamic processes to be studied.

4. Conclusion

[49] We extracted flood patterns using the probabilistic LDA model, its first use in hydrology, to our knowledge. One major advantage of LDA is that it can cluster multivariate data sets without having to define explanatory factors beforehand or select representative floods. It would be particularly useful in watersheds where little is known about their hydrological functioning. LDA accurately extracted flood patterns that had a seasonal distribution, even though water chemistry was not specifically sampled during flood events. Objectively establishing links between water quality variations and hydrological processes improves understanding of variability induced by floods. Knowing that the number of long-term watershed observatories is increasing and new probes develop quickly, longer time series awaiting efficient analysis methods are becoming available. The LDA method is one of them. It would also be a useful method for comparing and classifying watersheds based on their water quality and for evaluating whether water-quality meets regulations.

Appendix A: Running Latent Dirichlet Allocation on Three Simple Flood Documents

[50] Let us consider a set of hydrological words defined as:

w_1 = "Low value for variable 'Rainfall' on second day after the flood,"

w_2 = "High value for variable 'DOC concentration' on the day before the flood,"

w_3 = "Low value for variable 'Temperature' on fourth day after the flood,"

w_4 = "Medium value for variable 'Sulfate concentration' on the flood day."

[51] Given a collection of 3 flood documents defined as (variables are given in Table 3): $D_1=\{w_1, w_3\}$, $D_2=\{w_2, w_4\}$, $D_3=\{w_1, w_2, w_3, w_4\}$.

[52] We run Latent Dirichlet Allocation (LDA) asking for $K=2$ topics. After optimizing on parameters θ, ϕ and z, the algorithm returns:

ϕ_1 = [0.45, 0.05, 0.45, 0.05], which is the pattern corresponding to words w_1 and w_3

ϕ_2 = [0.05, 0.45, 0.05, 0.45], which is the pattern corresponding to words w_2 and w_4.

[53] Here residuals corresponding to words w_2 and w_4 in pattern 1 and words w_1 and w_3 in pattern 2 come from prior knowledge (input parameter β, set to 0.1 for each word in each topic) used in the model.

[54] The same is true for θ, for which sparsity is controlled by parameter α, set to 0.01 for each pattern in each document:

θ_1 = [0.99, 0.01], which means that document 1 is explained mostly by pattern 1

θ_2 = [0.01, 0.99], which means that document 2 is explained mostly by pattern 2

θ_3 = [0.50, 0.50], which means that document 3 is explained equally by both patterns.

[55] The θ parameters are closely related to the following topic assignments for observations:

$z_{1,1}$ = 1, which means "first observation in document 1 is generated by pattern 1"

$z_{1,2}$ = 1, which means "second observation in document 1 is generated by pattern 1"

$z_{2,1}$ = 2, which means "first observation in document 2 is generated by pattern 2"

$z_{2,2}$ = 2, which means "second observation in document 2 is generated by pattern 2"

$z_{3,1}$ = 1, which means "first observation in document 3 is generated by pattern 1"

$z_{3,2}$ = 2, which means "second observation in document 3 is generated by pattern 2"

$z_{3,3}$ = 1, which means "third observation in document 3 is generated by pattern 1"

$z_{3,4}$ = 2, which means "fourth observation in document 3 is generated by pattern 2."

References

Astel, A., S. Tsakouski, P. Barbieri, and V. Simeonov (2007), Comparison of self-organizing maps classification approach with cluster and principal components analysis for large environmental data sets, *Water Res.*, *41*(19), 4566–4578.

Aubert, A. H., et al. (2013a), Solute transport dynamics in small, shallow groundwater-dominated agricultural catchments: Insights from a high-frequency, multisolute 10 yr-long monitoring study, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, *17*(4), 1379–1391.

Aubert, A. H., C. Gascuel-Odoux, and P. Merot (2013b), Annual hysteresis of water quality: A method to analyse the effect of intra- and inter-annual climatic conditions, *J. Hydrol.*, *478*(2013), 29–39.

Blei, D. M., A. Y. Ng, and M. I. Jordan (2003), Latent Dirichlet allocation, *J. Mach. Learn. Res.*, *3*(4–5), 993–1022.

Burns, D. A., R. P. Hooper, J. J. McDonnell, J. E. Freer, C. Kendall, and K. Beven (1998), Base cation concentrations in subsurface flow from a forested hillslope: The role of flushing frequency, *Water Resour. Res.*, *34*(12), 3535–3544.

Chen, J., H. S. Wheater, and M. J. Lees (2002), Identification of processes affecting stream chloride response in the Hafren catchment, mid-Wales, *J. Hydrol.*, *264*(1–4), 12–33.

Creed, I. F., L. E. Band, N. W. Foster, I. K. Morrison, J. A. Nicolson, R. S. Semkin, and D. S. Jeffries (1996), Regulation of nitrate-N release from temperate forests: A test of the N flushing hypothesis, *Water Resour. Res.*, *32*(11), 3337–3354.

Dawson, J. J. C., C. Soulsby, D. Tetzlaff, M. Hrachowitz, S. M. Dunn, and I. A. Malcolm (2008), Influence of hydrology and seasonality on DOC exports from three contrasting upland catchments, *Biogeochemistry*, *90*(1), 93–113.

de Lavenne, A., and C. Cudennec (2012), *Streamflow velocity estimation in GIUH-type approach: What can neighbouring basins tell us?, poster presented at the EGU General Assembly*, EGU2012-8042, Vienna, Austria, 22–27 Apr.

Durand, P., and J. L. J. Torres (1996), Solute transfer in agricultural catchments: The interest and limits of mixing models, *J. Hydrol.*, *181*(1–4), 1–22.

Fox, C. W., and S. J. Roberts (2012), A tutorial on variational Bayesian inference, *Artif. Intell. Rev.*, *38*(2), 85–95.

Galelli, S., and A. Castelletti (2013), Tree-based iterative input variable selection for hydrological modeling, *Water Resour. Res.*, *49*, 4295–4310, doi:10.1002/wrcr.20339.

Hannah, D. M., B. P. G. Smith, A. M. Gurnell, and G. R. McGregor (2000), An approach to hydrograph classification, *Hydrol. Processes*, *14*(2), 317–338.

Harris, N. M., A. M. Gurnell, D. M. Hannah, and G. E. Petts (2000), Classification of river regimes: A context for hydroecology, *Hydrol. Processes*, *14*(16–17), 2831–2848.

Hornberger, G. M., K. E. Bencala, and D. M. McKnight (1994), Hydrological controls on dissolved organic carbon during snowmelt in the Snake River near Montezuma, Colorado, *Biogeochemistry*, *25*(3), 147–165.

IPCC (2012), Summary for policymakers, in *Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation, A Special Report of Working Groups I and II of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by C. B. Field et al., pp. 3–21, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K.

Kalteh, A. M., P. Hjorth, and R. Berndtsson (2008), Review of the self-organizing map (SOM) approach in water resources: Analysis, modelling and application, *Environ. Modell. Software*, *23*(7), 835–845.

Lambert, T., A.-C. Pierson-Wickmann, G. Gruau, J.-N. Thibault, and A. Jaffrezic (2011), Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments, *J. Hydrol.*, *402*(3–4), 228–238.

Lefrançois, J., C. Grimaldi, C. Gascuel-Odoux, and N. Gilliet (2007), Suspended sediment and discharge relationships to identify bank degradation as a main sediment source on small agricultural catchments, *Hydrol. Processes*, *21*(21), 2923–2933.

MacQueen, J. B. (1967), Some methods for classification and analysis of multivariate observations, in *Proceedings of 5th Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, i*, 281–297, Univ. of Calif. Press, Berkeley, Calif.

Merz, R., and G. Bloschl (2003), A process typology of regional floods, *Water Resour. Res.*, *39*(12), 1340, doi:10.1029/2002WR001952.

Molenat, J., and C. Gascuel-Odoux (2002), Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water quality, *Hydrol. Processes*, *16*(2), 479–492.

Molenat, J., C. Gascuel-Odoux, L. Ruiz, and G. Gruau (2008), Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration in agricultural headwater catchment (France), *J. Hydrol.*, *348*(3–4), 363–378.

Morel, B., P. Durand, A. Jaffrezic, G. Gruau, and J. Molenat (2009), Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment, *Hydrol. Processes*, *23*(20), 2888–2901.

Mulholland, P. J., and W. R. Hill (1997), Seasonal patterns in streamwater nutrient and dissolved organic carbon concentrations: Separating catchment flow path and in-stream effects, *Water Resour. Res.*, *33*(6), 1297–1306.

Orwin, J. F., and C. C. Smart (2004), Short-term spatial and temporal patterns of suspended sediment transfer in proglacial channels, small River Glacier, Canada, *Hydrol. Processes*, *18*(9), 1099–1085.

Panu, U. S., and T. E. Unny (1980), Stochastic synthesis of hydrologic data based on concepts of pattern recognition: II. Application of natural watersheds, *J. Hydrol.*, *46*(3–4), 197–217.

Panu, U. S., T. E. Unny, and R. K. Ragade (1978), Feature prediction model in synthetic hydrology based on concepts of pattern-recognition, *Water Resour. Res.*, *14*(2), 335–344.

Rogerson, P. A. (2001), Statistical Methods for Geography, 236 pp., Sage Publ., London.

Schnabel, R. R., J. B. Urban, and W. J. Gburek (1993), Hydrologic controls in nitrate, sulfate, and chloride concentrations, *J. Environ. Qual.*, *22*(3), 589–596.

Sharma, A. (2000), Seasonal to interannual rainfall probabilistic forecasts for improved water supply management: Part 1.A strategy for system predictor identification, *J. Hydrol.*, *239*(1–4), 232–239.

Seeger, M. et al. (2004), Catchment soil moisture and rainfall characteristics as determinant factors for discharge/suspended sediment hysteretic loops in a small headwater catchment in the Spanish Pyrenees, *J. Hydrol.*, *288*(3–4), 299–311.

Snelder, T. H. et al. (2009), Predictive mapping of the natural flow regimes of France, *J. Hydrol.*, *373*(1–2), 57–67.

Toth, E. (2009), Classification of hydro-meteorological conditions and multiple artificial neural networks for streamflow forecasting, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, *13*, 1555–1566.

Toth, E. (2013), Catchment classification based on characterisation of streamflow and precipitation time series, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, *17*(3), 1149–1159.

Vongvixay, A. (2012). Analyse statistique de la variabilité temporelle des crues sur le Moulinet, Relations entre pluie, débit et matières en suspension (chap. 7), in *Mesure et analyse de la dynamique temporelle des flux solides dans les petits bassins versants*, 205 pp., UEB éd. (Université Européenne de Bretagne) INSA de Rennes, Rennes, France.

Williams, G. P. (1989), Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers, *J. Hydrol.*, *111*(1–4), 89–106.

Wong, H., and B. Q. Hu (2013), Application of interval clustering approach to water quality evaluation, *J. Hydrol.*, *491*, 1–12.

5.3. Conclusion

L'algorithme LDA a créé une typologie des crues qui permet d'analyser leur variabilité. Nous avons obtenu trois motifs de crue, basés sur les co-occurrences des données les plus fréquentes. Ces motifs sont très clairement distribués dans le temps : chaque motif correspond à une période hydrologique. Par exemple, le motif de crue qui est caractérisé par une faible dilution des concentrations élevées en chlorure, un pic positif des concentrations en COD et sulfate et une légère dilution des concentrations en nitrate dans un contexte d'augmentation est plus fréquent en octobre et novembre, période de reprise des écoulements. Nous remarquons également, même si cela est moins marqué, que les conditions hydrométéorologiques de l'année ont un effet sur la distribution interannuelle des motifs de crues ou, dans le cas d'une année très atypique (2004-05), conduisent à la création d'un motif particulier. Ces résultats, dont la description des motifs, sont reportés dans un schéma de synthèse (Fig.5.1).

Les points forts de la méthode sont les suivants : la temporalité de la donnée est conservée ; les crues ne sont pas décrites par des facteurs définis au préalable ; le nombre de crues considéré doit être assez grand et il n'y a pas à sélectionner de crues « représentatives » ; de nombreux paramètres peuvent être étudiés simultanément. Ces arguments rendent la méthode applicable à des observatoires qui disposent de peu de connaissances préalables, à condition d'avoir un nombre important de données. La méthode permet aussi de travailler s'il y a des données manquantes, puisque les données observées sont transformées en vecteur de fréquence. La méthode pourrait être utilisée dans le cas d'un échantillonnage irrégulier des données.

Un autre argument justifiant une large diffusion de la méthode proposée ici est que l'étude des crues a été possible alors même que l'échantillonnage de la rivière n'est pas asservi aux crues, comme souvent pour les observatoires long-terme. Pour cela nous avons dû (i) détecter les mesures en crues et (ii) définir une fenêtre temporelle autour de la crue. Cette fenêtre temporelle a été choisie arbitrairement pour permettre de situer la crue dans son contexte : quelques jours avant et après (suffisamment longtemps après pour les cas où la récession de crue dure). Un choix de fenêtre temporelle différent permettrait d'étudier. Les chroniques à une autre échelle de temps.

Le point discutable de la méthode réside dans le choix d'une distribution des valeurs des variables étudiées (ici concentrations) en classe. Cette discrétisation des données a une réelle influence sur les résultats. Par contre, cette difficulté peut être vue comme un atout si on souhaite discrétiser les variables en fonction de valeurs seuils. Par exemple, les normes de potabilité de l'eau définissent des

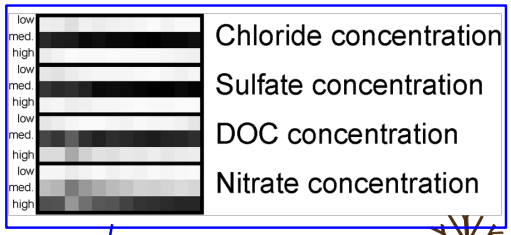
seuils de concentration à ne pas dépasser. On pourrait imaginer appliquer la méthode LDA en définissant deux classes avec une valeur de coupure égale à ce seuil.

Figure 5.1. (Page suivante) Schéma illustrant le fonctionnement hydrologique du bassin versant et les variations lors d'évènements de crue.

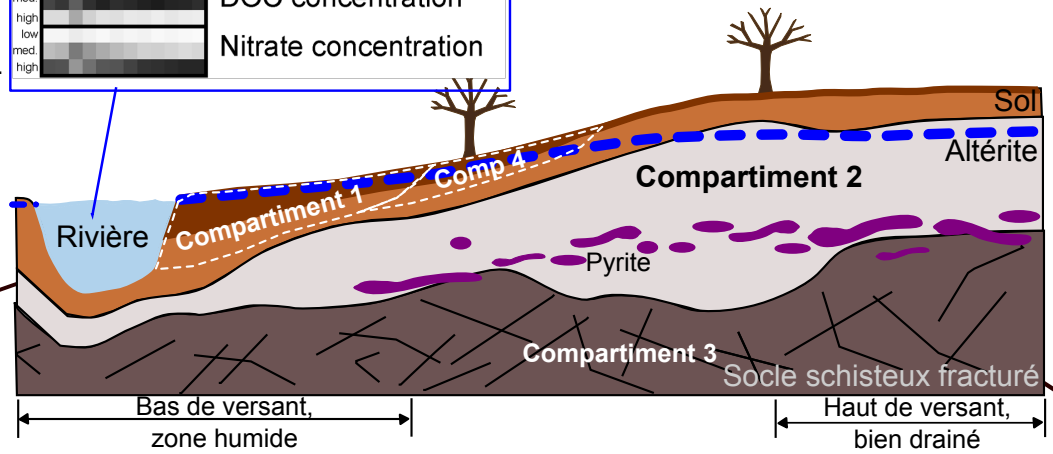
Compartiments hydrologiques

1- Nappe superficielle riparienne + eau du sol, concentrations variables, présente temporairement des conditions propices à la réduction.
2- Nappe superficielle de versant, située dans l'altérite, pauvre en MO et SO_4^{2-} et riche en NO_3^- et Cl^- recharge récente, eau oxidée.
3- Nappe profonde, située dans le socle fracturé, très pauvre en MO, Cl^- et en NO_3^- et riche en sulfate, eau réduite.
4- Eau des horizons superficiels du sol de bas de versant, stock limité de MO.

COD et SO_4^{2-} sont les éléments ayant une plus forte influence sur la définition des patterns.

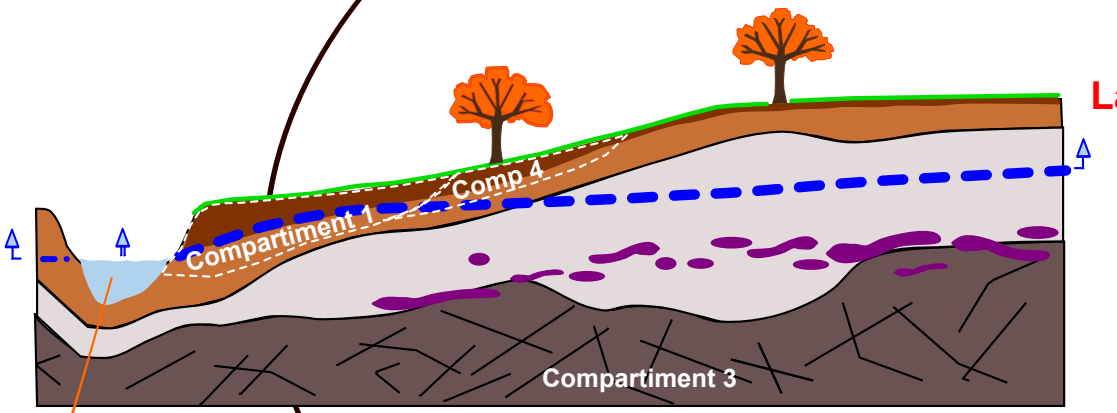


Est d'autant plus marqué que le contraste entre l'été et la reprise des écoulements est fort. Un motif opportuniste est apparu à cette période pour les années extrêmes (avec une plus forte dilution des [Cl-] si l'année est humide après un été très sec).



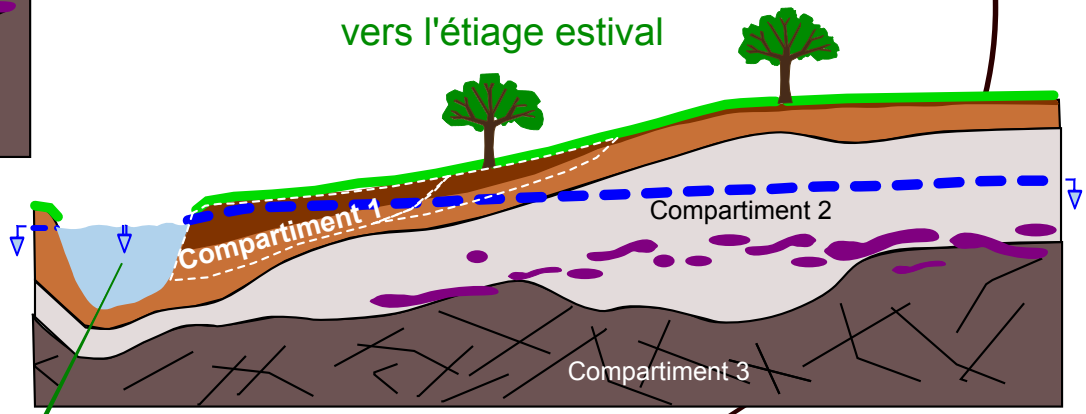
HIVER: période de hautes eaux

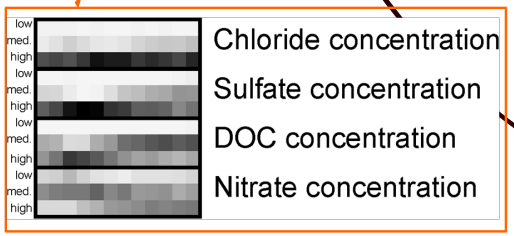
La saisonnalité des crues



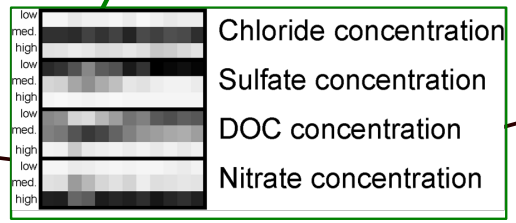
AUTOMNE - DEBUT d'HIVER:
reprise des écoulements

FIN de PRINTEMPS - DEBUT d'ETE:
vers l'étiage estival





Motif d'autant plus présent que l'été précédent était sec.
Si été sec, export de COD et SO_4^{2-} d'autant plus marqué.



6.

Analyse de la structure des chroniques temporelles à différentes échelles de temps

Cette partie fait l'objet d'un article soumis à *Environmental Science & Technology* intitulé :

Fractal water quality fluctuations spanning the periodic table in an intensively farmed watershed

Ou

Variations fractales de la qualité de l'eau couvrant le tableau périodique des éléments dans un bassin versant d'élevage intensif

Les chroniques temporelles peuvent être transposées dans le domaine fréquentiel, si l'on considère qu'elles sont une combinaison de cycles de périodes différentes, l'inverse de la période étant la fréquence.

La structure des chroniques de concentrations dans le domaine fréquentiel confirme l'importance de la saisonnalité et renseigne sur l'existence de processus de transport advectif (lié au mouvement de l'eau) et dispersif (à différentes vitesses) des solutés en bas de versant. Ces phénomènes atténuent l'importance des hautes fréquences, c'est-à-dire des évènements courts.

6.1. Introduction

Après avoir défini les variations de la qualité de l'eau à deux niveaux de temporalité (celui de la saison et de l'évènement), en utilisant des méthodes permettant de faire le lien avec les processus hydrométéorologiques, nous utilisons ici une méthode d'analyse du signal, l'analyse spectrale, comme suggéré par Souslby et al. (2008).

Cette méthode permet de prendre du recul, car comme le dit Gunnerson (1966) : l'analyse spectrale est une « condensation de longues courbes sinueuses dans le domaine temporel en des simples traces dans le domaine fréquentiel ».

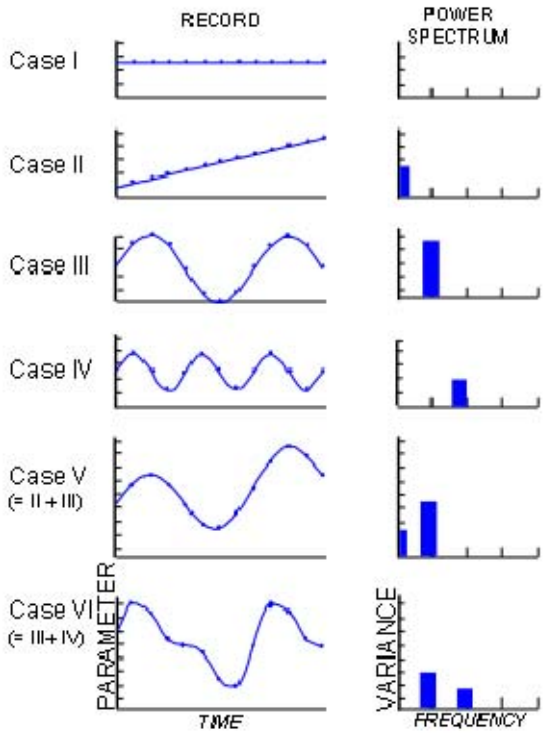


Figure 6.1. L'arithmétique de l'analyse spectrale (d'après Gunnerson, 1966), illustration du passage du domaine temporel au domaine fréquentiel. L'estimation de la puissance spectrale est proportionnelle à l'amplitude des cycles et est représenté en fonction de l'inverse de la période des cycles (fréquence).

L'analyse spectrale caractérise la variabilité du signal pour différentes échelles temporelles du signal, ou en d'autres termes, donne une mesure de la variance d'une chronique dans un continuum d'échelles de temps (temps exprimé dans le domaine fréquentiel) (Gunnerson, 1966). L'analyse spectrale est utilisée dès les années 60 (Gunnerson, 1966 ; James, 1976 ; Shastry et al., 1972 ; Thomann, 1967) pour (i) identifier les périodicités d'un signal et estimer la variance pour les cycles de

la période identifiée (Fig.6.1) ; (ii) caractériser la structure d'un signal moins périodique (le signal est-il de type bruit blanc, bruit Brownien ou fractal ?) ; (iii) valider un modèle en comparant la structure du signal simulé à celle du signal observé et (iv) calculer des fonctions de transfert, à condition d'avoir un signal d'entrée et un signal de sortie.

Les points (iii) et (iv) ont déjà fait l'objet d'études sur le bassin versant de Kervidy-Naizin (Molenat et al., 2000 ; Molenat et al., 2013). Ici, nous utilisons l'analyse spectrale pour caractériser la structure du signal sur un vaste ensemble d'éléments chimiques, dans le but de détecter des propriétés sous-jacentes aux signaux, pour approfondir nos connaissances de la périodicité annuelle et aborder la variabilité sub-journalière. Le jeu de données initial est enrichi de trois années d'échantillonnage journalier pour une trentaine d'éléments et d'une année d'échantillonnage très haute-fréquence (toutes les 20 minutes) pour nitrate et carbone organique dissous.

Notons que par ailleurs, l'analyse spectrale est couramment utilisée en climatologie. Par exemple, les spectres obtenus à partir de chroniques climatique ou paléo-climatique sont comparés aux spectres obtenus avec les caractéristiques des forçages climatiques. Cela a permis de comprendre certaines facettes de la dynamique interne du climat. Notamment, le forçage orbital (influence de la modification de l'orbite terrestre sur l'insolation, et donc le climat) a été déduit d'une analyse spectrale de séries isotopiques longues (Yiou, 2011).

6.2. Article publié dans *Environmental Science & Technology*

Environmental Science & Technology

Article

pubs.acs.org/est

Fractal Water Quality Fluctuations Spanning the Periodic Table in an Intensively Farmed Watershed

Alice H. Aubert,*[,†,‡,⊗] James W. Kirchner,[§,⊥] Chantal Gascuel-Odoux,[†,‡] Mikael Faucheux,[†,‡] Gérard Gruau,[∥] and Philippe Mérot[†,‡]

[†]Inra, UMR1069, Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, FR-35000 Rennes, France

[‡]Agrocampus Ouest, UMR1069, Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, FR-35000 Rennes, France

[§]Department of Environmental Systems Science, ETH Zürich, CH-8092 Zürich, Switzerland

[⊥]Swiss Federal Research Institute WSL, CH-8903 Birmensdorf, Switzerland

[∥]Géosciences Rennes, Université de Rennes I, UMR6118, CNRS, FR-35000 Rennes, France

Supporting Information

ABSTRACT: Recently developed measurement technologies can monitor surface water quality almost continuously, creating high-frequency multiparameter time series and raising the question of how best to extract insights from such rich data sets. Here we use spectral analysis to characterize the variability of water quality at the AgrHys observatory (Western France) over time scales ranging from 20 min to 12 years. Three years of daily sampling at the intensively farmed Kervidy-Naizin watershed reveal universal $1/f$ scaling for all 36 solutes, yielding spectral slopes of 1.05 ± 0.11 (mean ± standard deviation). These 36 solute concentrations show varying degrees of annual cycling, suggesting different controls on watershed export processes. Twelve years of daily samples of SO_4, NO_3, and dissolved organic carbon (DOC) show that $1/f$ scaling does not continue at frequencies below 1/year in those constituents, whereas a 12-year daily record of Cl shows a general $1/f$ trend down to the lowest measurable frequencies. Conversely, approximately 12 months of 20 min NO_3 and DOC measurements show that at frequencies higher than 1/day, the spectra of these solutes steepen to slopes of roughly 3, and at time scales shorter than 2−3 h, the spectra flatten to slopes near zero, reflecting analytical noise. These results confirm and extend the recent discovery of universal fractal $1/f$ scaling in water quality at the relatively pristine Plynlimon watershed in Wales, further demonstrating the importance of advective-dispersive transport mixing in catchments. However, the steeper scaling at subdaily time scales suggests additional short-term damping of solute concentrations, potentially due to in-stream or riparian processes.

1. INTRODUCTION

Ever-longer water quality time series have become available in recent decades, both as a result of governmental mandates for environmental monitoring, and from long-term scientific studies. Although environmental managers are mainly interested in determining trends for particular pollutants,[1] researchers use these same data to help in understanding watershed functioning.[2−5] Long-term, high-resolution and multiparameter water quality data are offering new perspectives on watershed processes and their changes over time, including process descriptions at finer time scales.[6,7]

The sampling frequency is a key issue in the design and operation of water quality environmental observatories. The sampling rate creates a temporal filter that highlights some time scales and processes and de-emphasizes others.[7,8] A recent high-frequency sampling campaign at the Plynlimon watershed (Wales) illustrates the impact of sampling rates on hydrological and biogeochemical interpretations of water quality time series. For the past 30 years, the Plynlimon watershed was sampled weekly, but between 2007 and 2009 one of its streams was also sampled every 7 h, revealing a wide range of complex temporal patterns that would not have been expected from the weekly samples.[9−11] Solute concentrations are controlled by different processes operating at different temporal and spatial scales, leading to water quality variations over a range of frequencies. Emerging online measurement technologies can monitor surface water quality almost continuously, with the result that high-frequency water quality time series are becoming available at unprecedented levels of detail.[7]

Those rich data sets enable the use of analyzing tools mining greater information from the data, such as spectral analysis.

Received: August 26, 2013
Revised: December 12, 2013
Accepted: December 13, 2013
Published: December 13, 2013

ACS Publications © 2013 American Chemical Society

Spectral analysis has been used in different ways to more precisely characterize hydrological processes: estimating travel time distribution functions,[12−17] identifying periodic signals,[18] and defining the structure of chemical signals to detect underlying properties of the signal.[19,20] Most recently, combined high- and low-frequency sampling at the Plynlimon watershed revealed $1/f$ spectral scaling of streamwater concentrations clear across the periodic table.[19]

The present paper discusses results for spectral analysis of an original data set from the Kervidy-Naizin headwater watershed (France). In contrast to the relatively pristine Plynlimon catchment, Kervidy-Naizin is intensively farmed, with high loadings of nutrients from fertilizers. Here we analyze 3 years of daily concentration data for 36 solutes, 12 years of daily data for nitrate, sulfate, chloride, and dissolved organic carbon (DOC), and about 12 months of 20 min measurements for nitrate and DOC. Our purpose is 2-fold: to determine whether the universal $1/f$ scaling observed at Plynlimon also applies to the intensively farmed Kervidy-Naizin watershed, and to assess the value of quasi-continuous monitoring data for spectral analyses of water quality.

2. STUDY SITE AND METHOD

2.1. Study Site. The Kervidy-Naizin watershed is part of the AgrHys environmental research observatory (references and data are available at http://www7.inra.fr/ore_agrhys_eng/), located in western France (central Brittany; Figure S1, Supporting Information). Water chemistry, hydrology, and meteorology have been intensively monitored since September 1999. In this study, we focus on chemical time series.

The 5 km^2 watershed is drained by a second Strahler order stream, which dries up during some summers. From 2000 to 2012, specific discharge averaged 378 mm/yr and precipitation averaged 815.5 mm/yr, implying mean evapotranspiration (ET) rates of roughly 440 mm/yr or approximately 54% of precipitation; for comparison, annual potential evapotranspiration averaged 705.1 mm/yr. The climate is temperate, with a seasonal pattern such that rainfall is highest in autumn and lowest in late spring.

The watershed's topography is gentle, with maximum slopes of 5% in the Southern part. The watershed is underlain by Brioverian schist, which is considered to be impervious, although it is locally fractured. The schist is capped by up to several meters of unconsolidated weathered material, in which a shallow groundwater table develops, and this weathered material is in turn capped by silty loam soils. The groundwater table varies with position along the hillslope. Wetlands occur near the stream channel, with the water table remaining near the surface most of the year, whereas the water table in the uplands varies seasonally from <1m to ∼3−5m in depth. The groundwater flows from upland to the wetland, contributing to stream discharge[21] and nutrient export.[3,22]

Land use is mostly agricultural, with intensive animal husbandry (in 2010, livestock equivalent units = 13 LSU ha^{-1}). In 2010, the dominant land uses were (in percent of the land surface): 20% cereals, 30% maize, and 20% temporary or permanent pastures. The remaining 30% included minor agricultural crops, wooded plots and hedges, and infrastructure (including roads, pig and hen houses, and other buildings, totaling less than 5% of the land area). The intensive animal husbandry leads to an annual estimated total N surplus of 200 kg N ha^{-1} over the usable agricultural area on average (data from 2010; note that there is great variability among farms).[23] Land use imparts a strong chemical signature in the watershed, with high levels of nitrate (∼74 mg L^{-1}) and chloride (∼34 mg L^{-1}), both in groundwater and streamwater,[24,25] arising mainly from fertilizer applications.

The analysis presented here is based on stream solute concentrations measured at the outlet of the watershed. Anion (NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-) and dissolved organic carbon (DOC) concentrations have been measured daily since 1999 (12 years), and for 3 years (Sep. 1999−Aug. 2002), alkali metals (Na, K, Rb), alkaline earths (Mg, Ca, Sr, Ba), transition metals (Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb), nonmetals (Si), lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), and actinides (Th, U) were also analyzed. Manual grab samples were collected each day at the same hour (5−6 p.m.), filtered (0.2 μm) immediately on site, stored in the dark at 4 °C, and analyzed within 15 days for trace elements by ICP-MS (Agilent series 4500), for anions by ion chromatography (Dionex DX100) and for DOC using a Shimadzu 5050A carbon analyzer. The sampling frequency was reduced to 2−4 times per week during the single hydrologic year of 2002−2003.

To compare these daily measurements with higher frequency monitoring, an in situ UV-spectrometry probe (Spectrolyser, produced by Scan Messtechnik GmbH, Austria) has measured NO_3^- and DOC every 20 min since October 2010. This new device was calibrated in the lab before being installed in stream at the same place where the daily manual samples were collected. The data can thus be continuously cross-checked with the daily manual sampling. This cross-validation led to the culling of 4 months of DOC data, due to biofouling, which caused drift in the UV absorbance.

2.2. Spectral Analysis. Fourier transform power spectra were calculated for each of the time series using the methods of Kirchner and Neal.[19] Any time-domain function $x(t)$ can be converted to an equivalent frequency-domain Fourier transform $X(f)$ (eq 1):

$$X(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)e^{-i2\pi ft}\,dt = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)\cos(2\pi ft)\,dt + \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)\sin(2\pi ft)\,dt \quad (1)$$

The complex-valued function $X(f)$ contains both amplitude and phase information. When the phase information can be ignored and only the amplitude information is desired, the Fourier transform is typically multiplied by its complex conjugate, yielding the real-valued spectral power $S_X(f)$ (eq 2).

$$S_X(f) = |X(f)|^2 = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} x(t)\cos(2\pi ft)\,dt\right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{+\infty} x(t)\sin(2\pi ft)\,dt\right)^2 \quad (2)$$

Spectral power expresses the fluctuation intensity per unit frequency (the power spectral density) and is proportional to the square of the amplitude of the best-fit wave at a given frequency multiplied by record length. Note that many spectral analysis algorithms instead give the square of the amplitude (the so-called periodogram), which is often mistaken for the spectral density but is dimensionally and numerically different. A plot of spectral power against frequency, usually on log−log axes, is termed the power spectrum.

Peaks in the power spectrum indicate periodic cycles, whereas the log−log slope of the power spectrum expresses

the relative strength of short and long wavelengths in the time series, and thus is useful for characterizing the persistence (loosely, the "memory") in the underlying natural processes.[19] Time series with no persistence are characterized by a spectral slope near 0 (termed "white noise", by analogy with the flat spectrum of white light), whereas spectral slopes between 0 and 1 describe weakly persistent (but stationary) time series, and spectral slopes steeper than 1 indicate strongly persistent, nonstationary time series.[19] Therefore, spectral slopes of 1 define the boundary between stationary and nonstationary domains.[19] Time series with spectral slopes of 1 are referred to as $1/f$ noises because their spectral power is inversely proportional to frequency.

All of the time series were visually inspected before analysis, and obvious outliers were removed. Two time series (Al and Pb) were strongly skewed, with a few very high peaks obscuring the rest of the variability (Figure S2, Supporting Information). Those two time series were transformed using the hyperbolic arcsine,[19] which approximates a log transform for high values and a linear transform for smaller values. Special Fourier transform techniques were required for spectral estimation because our time-series were gapped (long summer gaps when the stream dried up and a few intermittent gaps where unreliable measurements were removed) and unevenly spaced (water year 2002−2003 was sampled less intensively). We used an adaptation of Foster's weighted wavelet transform, as described by Kirchner and Neal,[19] to suppress the spectral artifacts associated with the irregular sampling. The highest frequency that can be captured (the Nyquist frequency) for our daily sampling is 0.5/day, and any real-world variability above that frequency will lead to aliasing, and thus to artificial flattening in the measured spectrum. These aliasing artifacts can be severe in $1/f$ noises; to correct for them, we used Kirchner's alias-filtering method,[26] with cutoff and corner frequencies of 2/year and 1460/year, respectively, for the daily data. We did not alias-filter the 20 min data, because the high-frequency tails of those spectra are dominated by measurement noise rather than aliasing.

Kirchner and Neal's [19] spectral methods yield power spectra that are intrinsically averaged over equal intervals of log(frequency), and we estimated the spectral slope by linear regression of these smoothed log−log spectra. The correlations between adjacent estimates of spectral power are accounted for[19] in the standard errors of the spectral slopes (Table 1). Annual cycles were quantified by multiple regression of each time series against $\sin(2\pi\cdot\text{year})$ and $\cos(2\pi\cdot\text{year})$. The R^2 of this multiple regression quantifies the fraction of the total variance that is accounted for by the annual sinusoidal cycle.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Universal Signal Structure vs Diverse Temporal Dynamics. *3.1.1. Diversity vs Similarity of Temporal Dynamics Across the Periodic Table.* From the raw time-series (Figure S2, Supporting Information), several observations can be made. The water year 2000−2001 was extremely wet, whereas the summer/fall of 2001 was characterized by a long dry period. The Lanthanide rare earths (La to Lu) all had similar time-series because the chemical reactivities of these elements are virtually identical (owing to the identical structure of the outer two electron shells), whereas the Actinide rare earths (Th and U) did not show the same concentration peak (particularly the second year). Mn had a temporal pattern somewhat similar to the rare earth elements (REE's) with the same pronounced convex curvature during water year 2000−2001. Na, Mg, Sr, and Ba, along with Si, Cl, and NO_3 (Figure S3 (Supporting Information) and Figure 1), were diluted at high flow, whereas K, Ca, and Rb exhibited peaks associated with both the highest and lowest flows. Most trace metals and the REE's, along with DOC and SO_4 (Figure S3 (Supporting Information) and Figure 1), exhibit positive peaks at high flow.

A further search for signal similarities in the time domain could be the topic of another entire paper and would complement the mechanistic explanations proposed in previous work.[3,24,25,27]

3.1.2. Signal Structure Across the Periodic Table: Universal 1/f Fractal Scaling and Diverse Annual Cycles. The power spectra of the daily sampled solutes are shown in Figure 2. Unsurprisingly, solutes with similar dynamics in the time domain exhibited similar power spectra in the frequency domain. Thus, for example, the spectra of the lanthanide rare earths were visually indistinguishable. All of the power spectra exhibited fractal $1/f$ scaling overall, with spectral slopes averaging 1.05 ± 0.11 (mean ± standard deviation, Table 1). Al and Pb had flatter spectral slopes because the time series were strongly skewed by outliers, but when the time series were hyperbolic arcsine transformed (as shown in Figure 2), their spectral slopes steepened to close to −1. At frequencies below 1/year in the 12-year monitored solutes, the DOC and sulfate spectra flattened, the chloride spectrum continued to exhibit $1/f$ scaling, and the nitrate spectrum reversed slope (indicating markedly lower variability at longer time scales). However, these low-frequency behaviors should be interpreted cautiously, because the uncertainties in this part of the spectrum are relatively large.

The strength of the annual spectral peak varied substantially, reflecting both differences in record length (12 years for SO_4, NO_3, Cl, and DOC vs 3 years for the other analytes) and in the seasonal dynamics of the various solutes. The fraction of the variance explained by an annual sinusoidal cycle varied from 0 to 46% (mean = 20%). Solutes having a less important annual cycle included Pb, Cd, Fe, and Th. The lack of an annual cycle for Pb can be explained by the fact that this element, like Cd, is a constituent of sewage plant sludge and animal manures,[28] both of which are episodically spread onto soils of the study site. Pb, Cd, and Th are also known to be strongly absorbed onto soil particles, leading to possible concentration pulses during intense rainfall events when fine particle transport occurs. This property may contribute to irregular patterns in these elements, because intense rainfall events are rare and episodic. The lack of an annual cycle for Fe can potentially be attributed to the fact that Fe concentrations depend on the redox state of the watershed soils and the redox state varies strongly from year to year, depending on the rainfall distribution and groundwater hydraulic gradient. Conversely, Mn and Si showed the strongest annual cycles. Both elements originate mostly from alteration of bedrock and their export depends strongly on the water table dynamics, which show clear seasonality. Across the periodic table, the strength of the annual cycles is very diverse. No statistically significant cycles were observed other than annual frequencies in the daily Kervidy-Naizin data.

Annual cycles and $1/f$ scaling were also observed in the Plynlimon watershed by Kirchner and Neal (Table 1), although the two watersheds differ markedly, from at least four perspectives. First, although Plynlimon is relatively pristine forest plantation and moorland, Kervidy-Naizin is heavily farmed, with significant impacts on the biogeochemical cycles (particularly of N) via fertilization, plowing, pasture rotation, etc. Second, partly owing to this difference in land use, the two watersheds have

Table 1. Best-Fit Power Law Spectral Slopes (α) and Their Standard Errors (SE) for Kervidy-Naizin Watershed, Compared to Those Reported for the Upper and Lower Hafren at Plynlimon, Wales[a]

	Kervidy-Naizin, daily			Plynlimon, weekly and 7-hourly			
				Upper Hafren		Lower Hafren	
analyte	α	SE (α)	annual cycle (%)	α	SE (α)	α	SE (α)
DOC	1.061	0.035	16	1.177	0.047	1.250	0.073
Cl^-	0.892	0.022	9	1.294	0.054	1.399	0.060
NO_3^-	0.931	0.012	12	1.275	0.074	1.289	0.111
SO_4^{2-}	1.297	0.057	29	1.199	0.035	1.160	0.041
Na	1.082	0.051	16	1.228	0.031	1.347	0.051
K	1.049	0.089	25	1.014	0.032	0.997	0.029
Rb	0.993	0.104	17	0.942	0.021	1.168	0.030
Mg	1.125	0.069	14	1.067	0.060	1.347	0.114
Ca	1.103	0.048	11	0.926	0.063	1.056	0.043
Sr	1.005	0.070	13	0.990	0.064	1.073	0.047
Ba	1.141	0.057	26	0.978	0.034	0.897	0.043
Al	1.108*	0.069*	14*	1.086*	0.042*	0.961*	0.028*
Cr	0.848	0.045	12	1.016	0.030	0.922	0.028
Mn	1.189	0.068	46	1.045	0.027	1.091	0.028
Fe	0.889	0.066	5	1.064	0.044	1.153	0.085
Cu	0.935	0.044	11	1.212	0.060	0.989	0.028
Zn	0.977	0.253	17	0.980	0.025	0.939	0.016
Cd	0.925	0.023	1	0.847	0.034	0.795	0.044
Pb	0.742*	0.046*	0*	0.918	0.015	0.852	0.029
Si	1.140	0.087	40	1.189	0.020	1.288	0.055
La	1.046	0.072	25	1.073	0.037	0.897	0.043
Ce	1.026	0.062	20	1.170	0.049	1.188	0.050
Pr	1.087	0.068	27	1.083	0.055	1.097	0.040
Nd	1.100	0.067	27	NA	NA	NA	NA
Sm	1.097	0.064	27	NA	NA	NA	NA
Eu	1.096	0.071	28	NA	NA	NA	NA
Gd	1.085	0.077	28	NA	NA	NA	NA
Tb	1.087	0.081	27	NA	NA	NA	NA
Dy	1.092	0.073	27	NA	NA	NA	NA
Ho	1.111	0.080	28	NA	NA	NA	NA
Er	1.113	0.077	29	NA	NA	NA	NA
Tm	1.127	0.083	28	NA	NA	NA	NA
Yb	1.131	0.080	31	NA	NA	NA	NA
Lu	1.142	0.074	32	NA	NA	NA	NA
Th	0.994	0.071	5	NA	NA	NA	NA
U	0.944	0.094	11	1.086	0.028	1.133	0.040

[a]Strength of annual cycles for the Kervidy-Naizin time series (% of total variance). Time series that were transformed using the hyperbolic arcsine are denoted by an asterisk.

markedly different baseline chemistry; for example, stream nitrate and chloride concentrations are about 17 and 4 times higher, respectively, at Kervidy-Naizin than at Plynlimon. Third, although the hydrologic cycle at Plynlimon exhibits only weak seasonality (with ET comprising only 20% of the water balance), Kervidy-Naizin has roughly 3-fold less precipitation and a strong seasonal cycle driven by ET (which is roughly 60% of precipitation on an annual basis). Fourth, the topography of Kervidy-Naizin is quite flat, with slopes averaging 5% (compared to 10−20% at Plynlimon) and much more extensive riparian wetlands. Fifth, whereas Kervidy-Naizin is underlain by silty loam soils and relatively impervious metamorphic rocks, Plynlimon is underlain by peats and podzolic soils and deeply fractured metasedimentary rocks with an active fracture flow system. The fractal scaling we have observed at Kervidy-Naizin therefore reinforces the universality of $1/f$ fractal scaling in water quality time series.[13,19] The dominant spectral slopes appear to vary surprisingly little among diverse solutes characterized by different export processes, widely varying chemical reactivity and widely differing natural and anthropogenic sources. Likewise, the spectral slopes appear to be broadly consistent among these two very different watersheds although, of course, they do share some characteristics such as a temperate climate and dominance of subsurface processes in runoff generation.

This occurrence of universal fractal scaling demands a mechanistic explanation. The mechanisms involved must be general across watersheds as diverse as Kervidy-Naizin and Plynlimon, as well as the range of sites analyzed by Godsey et al.[13] It has been previously shown[15,19] that random chemical fluctuations occurring across a landscape can be transformed by downslope advection and dispersion acting across a range of transport length scales to yield $1/f$ time series in streamwater. Downslope advection and dispersion are clearly dominant transport processes in a wide range of watersheds, including Kervidy-Naizin and Plynlimon and also for a wide range of solutes except, perhaps, for those that are very strongly retained

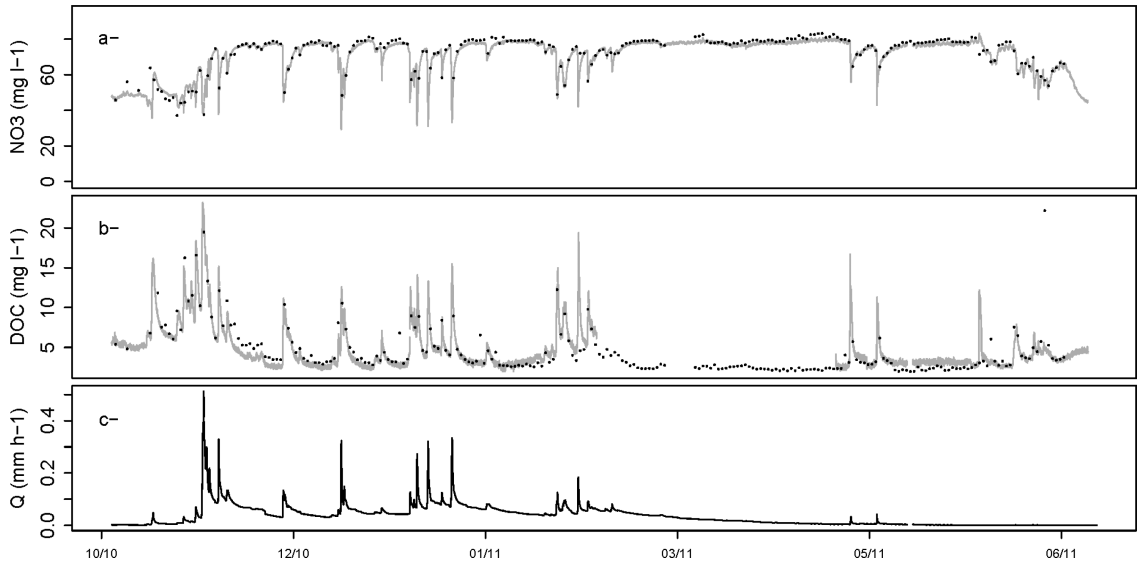


Figure 1. One year (2010–2011) of the 12-year-long daily time series in Kervidy-Naizin for nitrate (a) and dissolved organic carbon (DOC) (b) (instantaneous daily grab samples, black dots) superimposed on 20 min UV-spectrometry measurements (gray lines). In (c), high-frequency discharge measurements are shown for the same period. Hydrologic events shift the relative proportions of shallow and deep groundwater reaching the stream, resulting in enrichment of DOC and dilution of NO_3.

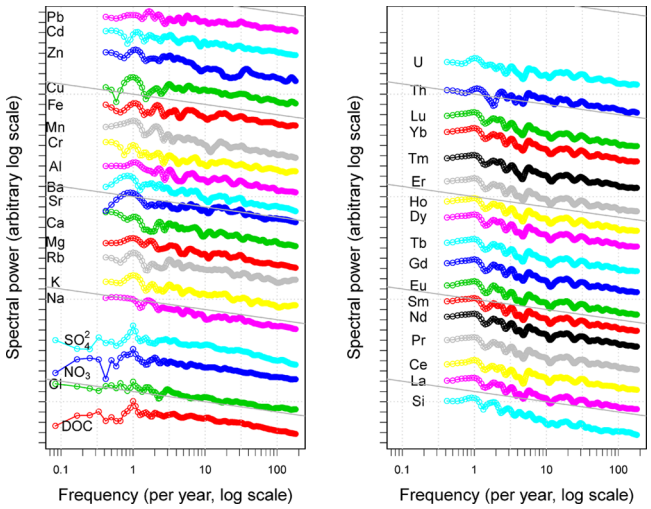


Figure 2. Power for the solutes analyzed in Kervidy-Naizin. Nitrate, chloride, sulfate, and DOC spectra were calculated from 12 years of daily measurements, whereas spectra for all other solutes were calculated from 3 years of daily data. Aluminum and lead time-series were hyperbolic arcsine transformed prior to spectral analysis. The gray lines have a slope of −1 (1/*f* noise scaling).

by adsorption onto soil particles, or those that are dominantly controlled by in-stream processes. Thus, this mechanism is a plausible candidate for the origin of widespread fractal scaling in stream chemistry time series. As summarized by Kirchner and Neal,[19] other models have also been proposed, which also incorporate various forms of advective-dispersive transport.

Time series that exhibit 1/*f* scaling, like those observed here and at Plynlimon, are "nonself-averaging"; that is, measurements averaged over longer and longer periods of time do not converge to stable averages [ref 19 and references cited therein]. An important implication is that averages and trends in such time series are not nearly as reliable as conventional statistics would suggest.[19,21]

However, it is noteworthy that among the four solutes for which long-term (12-year) time series are available, three (SO_4, NO_3, and DOC) show roughly white-noise scaling at frequencies below about 1/yr, once the obvious annual peaks corresponding to seasonal cycles are factored out (Figures 2 and 3).

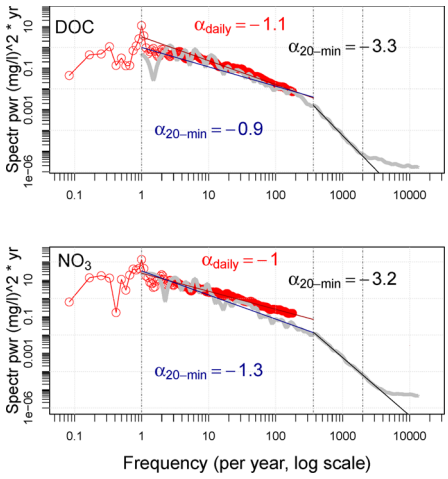


Figure 3. Power spectral density of DOC (upper panel) and nitrate (lower panel) analyzed in Kervidy Naizin on a log–log scale, calculated over a 12-year period from daily time series (red curve) and over one year from 20 min time series (gray curve). The vertical dot-dashed lines mark frequencies of once per year, once per day, and once every 3 h.

This observation suggests that these three solutes should exhibit conventional self-averaging behavior, with more stable means and reliable trends, over time scales much longer than 1 year. For the fourth solute, Cl, 1/*f* scaling extends to the lowest measured frequencies (and thus the longest measured time scales), suggesting that there is no end in sight to its nonself-averaging behavior, even on decadal time scales. The behavior of the other solutes on such long time scales is unknown, because only three years of time series data are available. At Plynlimon,

dx.doi.org/10.1021/es403723r | Environ. Sci. Technol. 2014, 48, 930–937

there is no general trend toward white-noise scaling at the lowest frequencies across 45 elements at two sampling sites [Figure S6 of ref 19], although the authors note that the spectra must become shallower than $1/f$ below some low-frequency limit; otherwise, the variances of the time series would become infinite.

3.2. Insights from the Spectra Obtained from the High Frequency Data. The 20 min time series for NO_3 and DOC showed close agreement with the daily records of the same solutes (Figure 1f–g). The two different sampling frequencies also produce overlapping power spectra, as shown in Figure 3. The fit was remarkably good for DOC, except at frequencies of 1–3/yr where some offset is observed. This can be explained by the fact that (i) a single year was sampled at high frequency (so the power spectrum at frequencies close to 1/yr is highly uncertain) and (ii) the sampled year was characterized by a particularly dry winter. For nitrate, the two spectra exhibit slightly different slopes between frequencies of 10 and 180/yr. This could again reflect the drier-than-normal conditions during the high-frequency sampling, because when rainfall events are scarce, so are the dilution pulses that generate a lot of short-term variation (and hence high-frequency spectral power) in the nitrate time series. Despite these discrepancies, both the daily and 20 min time series show similar $1/f$ scaling in the frequency ranges where they overlap.

However, the 20 min NO_3 and DOC time series show that between time scales of 1 day and 2–3 h, the power spectra steepen from slopes near 1 to slopes near 3. This steepening of the spectrum was anticipated by Kirchner and Neal [19] on theoretical grounds, but was not clearly observable in their spectra, which extended only to time scales of 14 h. This steepening of the spectrum means that at these time scales, the time series is becoming much smoother, with markedly less short-term variability in relation to the longer wavelength fluctuations. Steepening of spectral slopes by 2 (i.e., from 1 to 3) is characteristic of processes that integrate over time. We hypothesize that retention, production, and mixing in the riparian zone or stream could introduce additional fluctuation damping at short time scales (and thus high frequencies), in addition to the $1/f$ damping caused by advection and dispersion during transport to the stream. However, because NO_3 and DOC also respond strongly to stream discharge fluctuations (Figure 1), one must also consider the alternative hypothesis that the shift in spectral slope is driven by steepening of the stream discharge spectrum at similar frequencies. The similarities in the shapes of the NO_3, DOC and discharge spectra lend credibility to this hypothesis (Figure 4).

Both of these hypotheses could be tested using high-frequency sampling of a wider range of solutes. If similar spectral steepening is observed in solutes that respond strongly to stream discharge and those that do not, this would support the first hypothesis over the second. Alternatively, if the spectral steepening is observed only in solutes that are strongly correlated with stream discharge, this would support the second hypothesis over the first. And if spectral steepening occurs in all of the solutes but occurs differently in those that are strongly linked to discharge and those that are not (the steepening occurs in different frequency ranges, for example), this would argue for a combination of both mechanisms.

At time scales shorter than 2–3 h (frequencies of 3000–4000/year), the DOC and NO_3 spectra flatten markedly (Figure 5). This spectral flattening is expected to occur at any frequencies that are high enough that the spectral power of

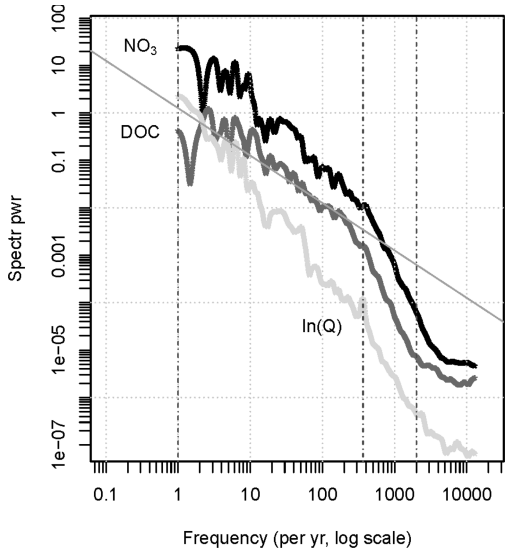


Figure 4. Power spectra of DOC, NO_3 ($(mg/L)^2 \cdot yr$) and ln(Q) ($\log((mm \cdot hr)^2 \cdot yr)$) compared. Vertical dot-dashed lines mark frequencies of once per year, once per day and once every 3 h, to facilitate comparison with Figure 5. Straight gray line indicates slope of −1 ($1/f$ scaling).

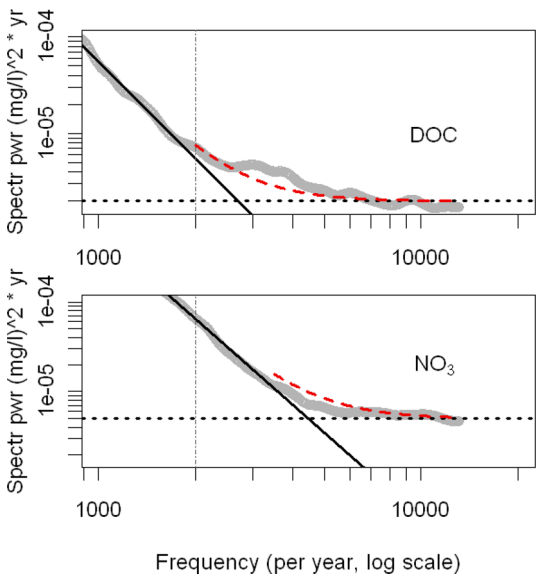


Figure 5. Power spectra of 20 min time series of DOC and nitrate at Kervidy-Naizin, showing only the high-frequency tails. The wide gray line is measured power spectrum. The solid black line is a power-law model fitted to frequencies between 365/year (1 day) and 2000/year (~4 h). The dotted black line is the hypothesized noise floor. The dashed red line is a model for the measured spectrum, obtained by adding the fitted power-law spectrum and the noise floor.

DOC or NO_3 signal becomes small compared to the spectral power of the measurement noise. The slope in the noise tail suggests that the measurement noise may not be spectrally white (i.e., may not have a flat spectrum), but the visible range of frequencies is too small to be sure. The measured spectrum will combine the true real-world signal and the measurement noise, and it will combine them additively if the noise and the real-world signal are uncorrelated with one another.[26] In Figure 5, we model this process by adding a power-law model for the real-world signal (the gray line, fitted to the measured

spectrum between frequencies of 365/year and 2000/year to a white-noise model for the measurement noise (the dotted line). The sum of these two models (the dashed curve) roughly corresponds to the measured spectrum (which, again, will always contain both the signal and noise). The fitted white-noise floors of 5×10^{-6} and 2×10^{-6} ppm^2·yr for nitrate and DOC, respectively, correspond to random measurement errors with standard deviations of ~0.25 and ~0.15 ppm, respectively, broadly comparable to the measurement precision specified by the manufacturer (±0.15 and ±1 for NO_3 and DOC, respectively).

Without measuring the noise floor of the sensor system, we cannot definitively exclude the alternative hypothesis that the real-world signal itself exhibits a white-noise tail, although this would be implausible on physical grounds.[19] To our knowledge, the measurement noise power spectra of these sensor systems have not been measured, but we should not necessarily expect them to exhibit white-noise scaling. As long as the real-world signal has a much steeper spectral slope than the instrument noise, there will be a clear separation of scales; in our example, signals at frequencies much higher than 3000−4000/yr (time scales much shorter than 2−3 h) are dominated by noise, whereas at frequencies much lower than this (and therefore time scales much longer than 2−3 h), instrument noise makes a negligible contribution to the measured signal. The separation between these two time scales, however, would be less clear if the real-world signal and the measurement noise exhibited more similar scaling. This points to the importance of knowing the power spectrum of the instrument noise itself, but to our knowledge this is rarely measured (for example, by repeated measurements of blanks and standards).

If measurements at time scales shorter than 2−3 h are dominated by measurement noise, is there any sense in taking measurements at much finer time scales? (Of course the results in any particular case will depend on the frequency at which the signal and noise spectra cross over; we are using 2−3 h just as an example for our data). If the measurement error has a white-noise spectrum, and if higher measurement frequencies do not entail significant additional costs, an optimal strategy would be to measure at the highest possible frequency, and then average these measurements together until the measurement noise (which will tend to average out according to the Central Limit Theorem) has become small compared to the real-world signal. The optimal averaging time scale can be determined from the assumed spectra of the real-world signal and the measurement noise. This approach mimics what already occurs inside many measurement systems, which integrate many noisy instantaneous measurements over a defined time interval when analyzing an individual sample. The benefits of such a strategy, however, will be limited if the measurement noise itself exhibits serial correlation, and thus has a reddened spectrum. This again points to the importance of knowing the spectrum of the measurement noise.

In conclusion, our results demonstrate universal $1/f$ fractal scaling across all the analyzed solutes at Kervidy-Naizin, for frequencies up to 0.5 per day (the Nyquist frequency of our daily sampling). However, the annual cycling differed significantly among the solutes, reflecting differences in their dominant export processes, particularly the strength of their dependence on water table fluctuations or runoff variations. The similarity of the spectral slopes among such diverse solutes (and between catchments as different as Kervidy-Naizin and Plynlimon) emphasizes the need for a general explanation for this phenomenon, such as the advection-dispersion mechanism described by Kirchner et al. [29] and Kirchner and Neal.[19] In-situ UV-spectrometer measurements of DOC and NO_3 at a 20 min frequency gave time series and spectra that were consistent with those from daily sampling but also revealed new information: the spectral slopes steepened markedly between frequencies of once per day and every 3h, and above frequencies of 1/3h, the signal was dominated by measurement noise. A 12-year daily Cl time series showed $1/f$ scaling throughout its entire range, whereas similar long-term records for DOC, NO_3, and SO_4 exhibited white-noise scaling at frequencies below roughly 1/year. Thus, although our results argue for the generality of fractal $1/f$ scaling of stream chemistry at time scales of years to days, they also point to deviations from $1/f$ scaling for some solutes at both long and short wavelengths.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

A figure of Kervidy-Naizin study site (S1) as well as figures of the raw time series of all 3-year monitored solutes (S2) and all 12-year monitored solutes (S3). The chemistry and discharge data set are also made available. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*A. H. Aubert. E-mail: alice.aubert@rennes.inra.fr.

Present Address

⊗Alice H. Aubert.; INRA-Agrocampus Ouest; UMR SAS 1069; 65, rue de Saint Brieuc CS84215; FR-35042 Rennes Cedex, France

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank all the persons performing the analysis and the field work from both Géosciences (University of Rennes1) and Sol Agro et Hydrosystème Spatialisation (Inra−Agrocampus Ouest): Patricia Madec, Patrice Petitjean, Mikael Faucheux, Yannick Fauvel, Yannick Hamon, and Martine Lecoz-Boutnik, as well as our daily sampler Jean-Paul Guillard. We thank all the Plynlimon team for making their data available, and thank Inra and CNRS for funding the Kervidy-Naizin observatory watershed. We thank the SOERE-RBV network for supporting critical zone research in France.

■ ABBREVIATIONS

DOC dissolved organic carbon
UV ultraviolet
REE rare earth elements
ET evapotranspiration

■ REFERENCES

(1) Bouraoui, F.; Grizzetti, B. Long term change of nutrient concentrations of rivers discharging in European seas. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409* (23), 4899−4916.

(2) Gascuel-Odoux, C.; Aurousseau, P.; Durand, P.; Ruiz, L.; Molenat, J. The role of climate on inter-annual variation in stream nitrate fluxes and concentrations. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408* (23), 5657−66.

(3) Molenat, J.; Gascuel-Odoux, C.; Ruiz, L.; Gruau, G. Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration. in agricultural headwater catchment (France). *J. Hydrol.* **2008**, *348* (3−4), 363−378.

(4) Mulholland, P. J.; Hill, W. R. Seasonal patterns in streamwater nutrient and dissolved organic carbon concentrations: Separating catchment flow path and in-stream effects. *Water Resour. Res.* **1997**, *33* (6), 1297−1306.

(5) Zhang, Y. K.; Schilling, K. Temporal variations and scaling of streamflow and baseflow and their nitrate-nitrogen concentrations and loads. *Adv. Water Resour.* **2005**, *28* (7), 701−710.

(6) Schwientek, M.; Osenbruck, K.; Fleischer, M. Investigating hydrological drivers of nitrate export dynamics in two agricultural catchments in Germany using high-frequency data series. *Environ. Earth Sci.* **2013**, *69* (2), 381−393.

(7) Gunnerson, C. G. Optimizing sampling intervals in tidal estuaries. *J. Sanit. Eng. Div., Am. Soc. Civ. Eng.* **1966**, *92* (SA2), 103−125.

(8) Kirchner, J. W.; Feng, X.; Neal, C.; Robson, A. J. The fine structure of water-quality dynamics: the (high-frequency) wave of the future. *Hydrol. Processes* **2004**, *18* (7), 1353−1359.

(9) Neal, C.; Reynolds, B.; Norris, D.; Kirchner, J. W.; Neal, M.; Rowland, P.; Wickham, H.; Harman, S.; Armstrong, L.; Sleep, D.; Lawlor, A.; Woods, C.; Williams, B.; Fry, M.; Newton, G.; Wright, D. Three decades of water quality measurements from the Upper Severn experimental catchments at Plynlimon, Wales: an openly accessible data resource for research, modelling, environmental management and education. *Hydrol. Processes* **2011**, *25* (24), 3818−3830.

(10) Halliday, S. J.; Wade, A. J.; Skeffington, R. A.; Neal, C.; Reynolds, B.; Rowland, P.; Neal, M.; Norris, D. An analysis of long-term trends, seasonality and short-term dynamics in water quality data from Plynlimon, Wales. *Sci. Total Environ.* **2012**, *434* (0), 186−200.

(11) Neal, C.; Reynolds, B.; Rowland, P.; Norris, D.; Kirchner, J. W.; Neal, M.; Sleep, D.; Lawlor, A.; Woods, C.; Thacker, S.; Guyatt, H.; Vincent, C.; Hockenhull, K.; Wickham, H.; Harman, S.; Armstrong, L. High-frequency water quality time series in precipitation and streamflow: From fragmentary signals to scientific challenge. *Sci. Total Environ.* **2012**, *434*, 3−12.

(12) Feng, X.; Kirchner, J. W.; Neal, C. Spectral Analysis of Chemical Time Series from Long-Term Catchment Monitoring Studies: Hydrochemical Insights and Data Requirements. *Water, Air, Soil Pollut.: Focus* **2004**, *4* (2), 221−235.

(13) Godsey, S. E.; Aas, W.; Clair, T. A.; de Wit, H. A.; Fernandez, I. J.; Kahl, J. S.; Malcolm, I. A.; Neal, C.; Neal, M.; Nelson, S. J.; Norton, S. A.; Palucis, M. C.; Skjelkvale, B. L.; Soulsby, C.; Tetzlaff, D.; Kirchner, J. W. Generality of fractal 1/f scaling in catchment tracer time series, and its implications for catchment travel time distributions. *Hydrol. Processes* **2010**, *24* (12), 1660−1671.

(14) Hrachowitz, M.; Soulsby, C.; Tetzlaff, D.; Dawson, J. J. C.; Dunn, S. M.; Malcolm, I. A. Using long-term data sets to understand transit times in contrasting headwater catchments. *J. Hydrol.* **2009**, *367* (3−4), 237−248.

(15) Kirchner, J. W.; Feng, X. H.; Neal, C. Fractal stream chemistry and its implications for contaminant transport in catchments. *Nature* **2000**, *403*, 524−527.

(16) Molenat, J.; Davy, P.; Gascuel-Odoux, C.; Durand, P. Spectral and cross-spectral analysis of three hydrological systems. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere* **2000**, *25* (4), 391−397.

(17) Molenat, J.; Gascuel-Odoux, C.; Aquilina, L.; Ruiz, L. Use of gaseous tracers (CFCs and SF6) and transit-time distribution spectrum to validate a shallow groundwater transport model. *J. Hydrol.* **2013**, *480*, 1−9.

(18) Luque-Espinar, J. A.; Chica-Olmo, M.; Pardo-Igúzquiza, E.; García-Soldado, M. J. Influence of climatological cycles on hydraulic heads across a Spanish aquifer. *J. Hydrol.* **2008**, *354* (1−4), 33−52.

(19) Kirchner, J. W.; Neal, C. Universal fractal scaling in stream chemistry and its implications for water quality trend detection. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110* (30), 12213−12218.

(20) Shaw, S. B.; Harpold, A. A.; Taylor, J. C.; Walter, M. T. Investigating a high resolution, stream chloride time series from the Biscuit Brook catchment, Catskills, NY. *J. Hydrol.* **2008**, *348* (3−4), 245−256.

(21) Molénat, J.; Gascuel-Odoux, C.; Davy, P.; Durand, P. How to model shallow water-table depth variations: the case of the Kervidy-Naizin catchment, France. *Hydrol. Processes* **2005**, *19* (4), 901−920.

(22) Molenat, J.; Gascuel-Odoux, C. Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water quality. *Hydrol. Processes* **2002**, *16* (2), 479−492.

(23) Akkal, N., Description des systèmes d'exploitation du bassin versant de Kervidy-Naizin. *NitroEurope IP* internal report, 2010; p 71.

(24) Aubert, A. H.; Gascuel-Odoux, C.; Gruau, G.; Akkal, N.; Faucheux, M.; Fauvel, Y.; Grimaldi, C.; Hamon, Y.; Jaffrezic, A.; Lecoz Boutnik, M.; Molenat, J.; Petitjean, P.; Ruiz, L.; Merot, P. Solute transport dynamics in small, shallow groundwater-dominated agricultural catchments: insights from a high-frequency, multisolute 10 yr-long monitoring study. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2013**, *17* (4), 1379−1391.

(25) Dia, A.; Gruau, G.; Olivie-Lauquet, G.; Riou, C.; Molenat, J.; Curmi, P. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64* (24), 4131−4151.

(26) Kirchner, J. W. Aliasing in 1/f(alpha) noise spectra: origins, consequences, and remedies. *Phys. Rev. E* **2005**, *71* (066110), 1−16.

(27) Lambert, T.; Pierson-Wickmann, A.-C.; Gruau, G.; Thibault, J.-N.; Jaffrezic, A. Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments. *J. Hydrol.* **2011**, *402* (3−4), 228−238.

(28) Nicholson, F. A.; Chambers, B. J.; Williams, J. R.; Unwin, R. J. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70* (1), 23−31.

(29) Kirchner, J. W.; Feng, X.; Neal, C. Catchment-scale advection and dispersion as a mechanism for fractal scaling in stream tracer concentrations. *J. Hydrol.* **2001**, *254*, 82−101.

Supporting Information to "Fractal water quality fluctuations spanning the periodic table in an intensively farmed watershed"

Alice H. Aubert, [†μ]* *James W. Kirchner,* [‡#] *Chantal Gascuel-Odoux,* [†μ] *Mikael Faucheux,* [†μ] *Gerard Gruau,* [§] *Philippe Merot* [†μ]

[†] Inra, UMR1069, Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, FR-35000 Rennes, France

[μ] Agrocampus Ouest, UMR1069, Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, FR-35000 Rennes, France

[‡] Dept. of Environmental Systems Science, ETH Zürich, CH-8092 Zürich, Switzerland

[#] Swiss Federal Research Institute WSL, CH-8903 Birmensdorf, Switzerland

[§] CNRS, UMR6118, Université de Rennes I, Géosciences Rennes, FR-35000 Rennes, France

(3 Figures)

Content:

1. Sketched map of Kervidy-Naizin and localization of hydro-climatic measurement devices, as well as topography and soil map……S1
2. Raw three-year long daily time-series of the elements analyzed in Kervidy Naizin. Y-axis starts at 0, the labels give parameters range. precip: precipation in mm h^{-1}; Q: discharge in mm h^{-1}; all concentrations in ppb……..S2
3. Raw 12-year long daily time-series of the elements analyzed in Kervidy Naizin: chloride (a), sulfate (b), nitrate (c) and dissolved organic carbon (DOC) (d). Discharge is shown for the same period. Records depicted in the shaded interval are the one plotted in Fig.1 …….S3

*Corresponding author's e-mail: alice.aubert@rennes.inra.fr

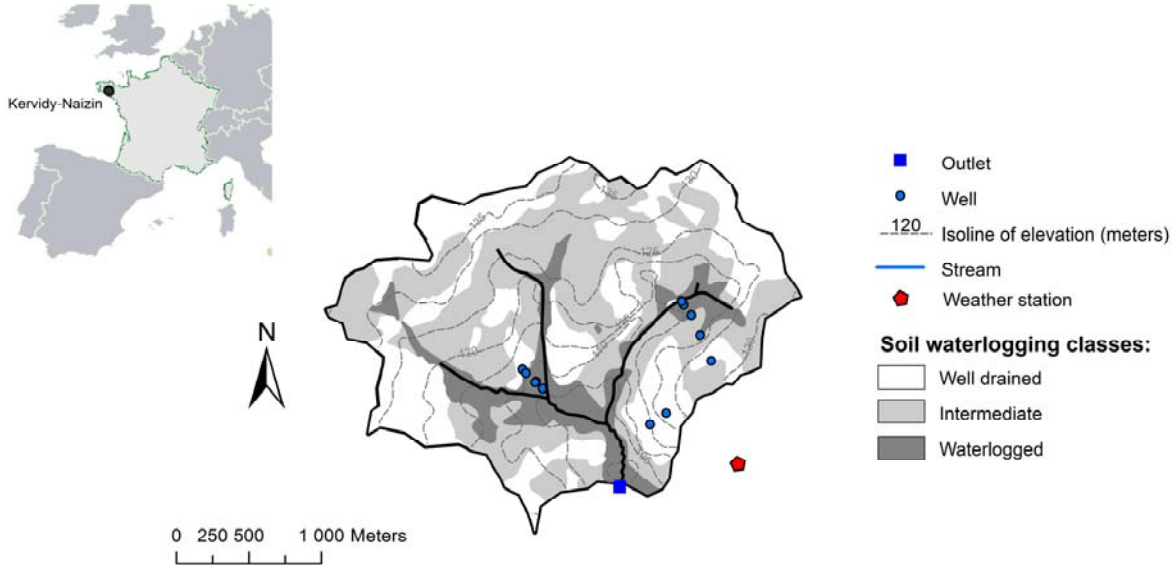


Figure S1. Sketched map of Kervidy-Naizin and localization of hydro-climatic measurement devices, as well as topography and soil map.

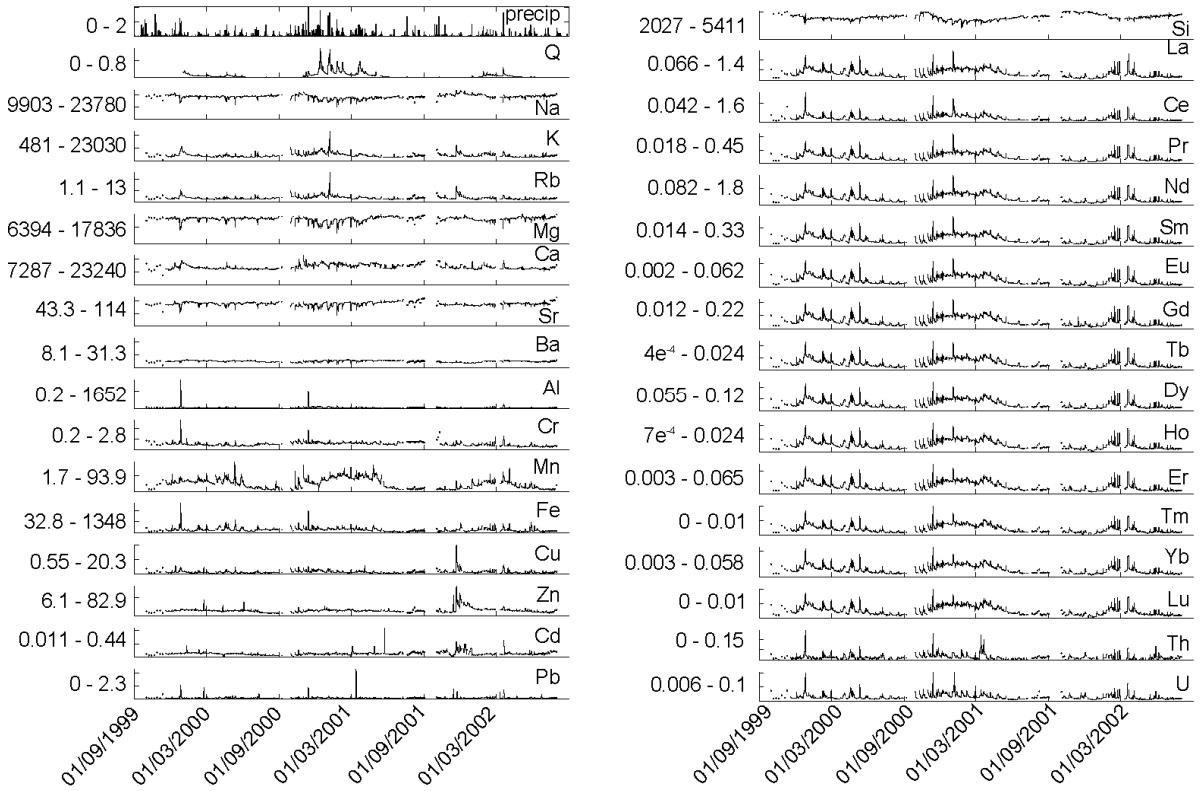


Figure S2. Raw three-year long daily time-series of the elements analyzed in Kervidy Naizin. Y-axis starts at 0, the labels give parameters range. precip: precipation in mm h^{-1}; Q: discharge in mm h^{-1}; all concentrations in ppb.

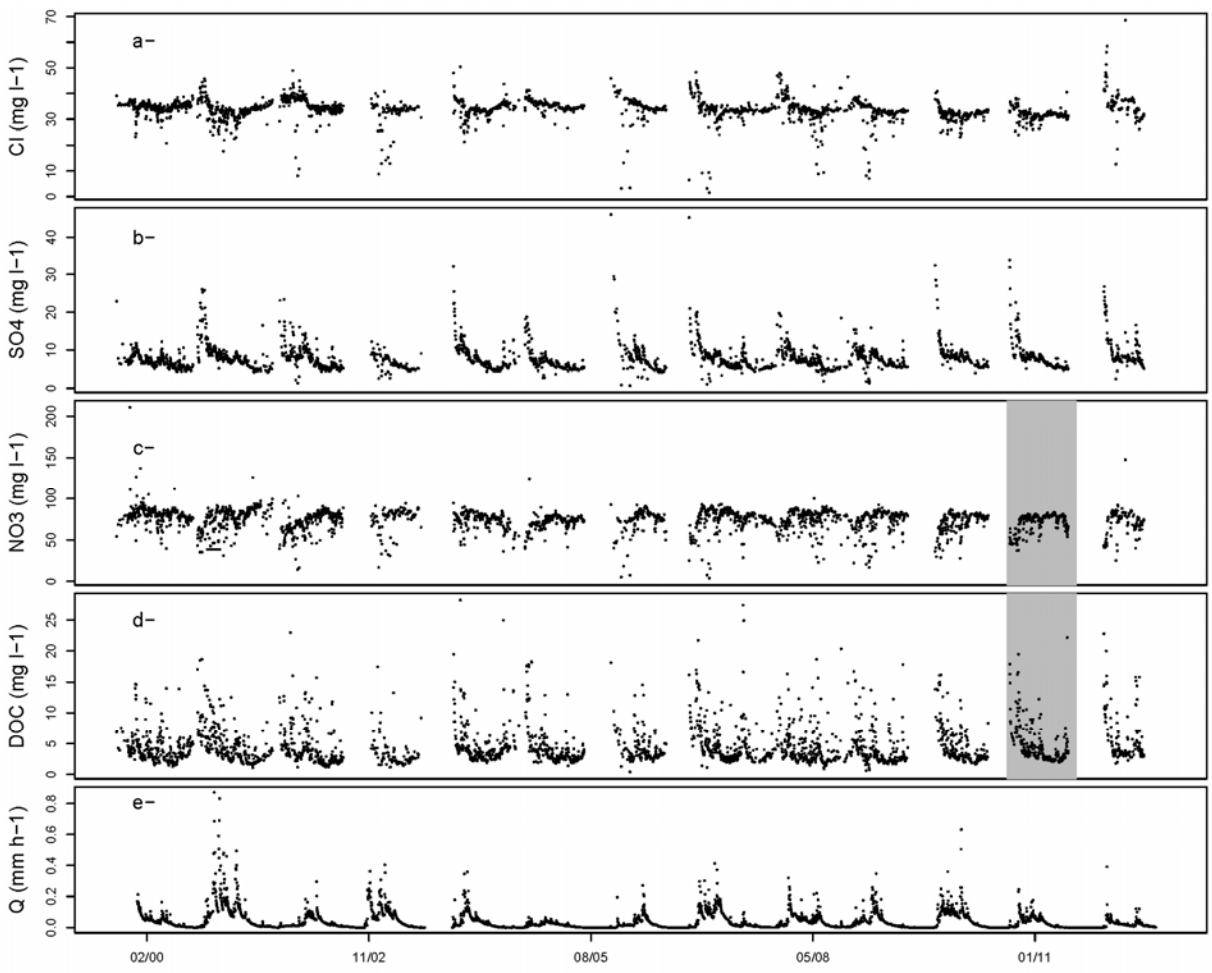


Figure S3. Raw 12-year long daily time-series of the elements analyzed in Kervidy Naizin: chloride (a), sulfate (b), nitrate (c) and dissolved organic carbon (DOC) (d). Discharge is shown for the same period. Records depicted in the shaded interval are the one plotted in Fig.1.

6.3. Conclusion

Comme le disait Thomann (1967) à propos de l'analyse spectrale et des techniques d'analyses de chronique dans le domaine fréquentiel en général, ces méthodes ne remplacent pas les descriptions simples et pertinentes de l'environnement mais elles apportent des informations théoriques complémentaires. « Elle nous indique où le plus d'information (ou variance) est contenu ».

D'un point de vue de la structure du signal nous retrouvons le fait que les processus les plus longs (basses fréquences) présentent une puissance spectrale (variance) plus élevée que les processus plus brefs, ce que Bloschl et Sivapalan (1995) qualifient de typique pour de nombreux phénomènes hydrologiques. Nos acquis spécifiques sont les suivants (Fig.6.2.) :

- Pour les cycles longs supérieurs aux cycles journaliers, et ce quels que soient les éléments étudiés, le signal est de type fractal alors que les dynamiques de transfert des éléments étudiés sont de deux types dominants bien distincts. Soit l'exportation est contrôlée par la dynamique saisonnière de la nappe de versant, soit l'exportation est contrôlée par une dynamique évènementielle, les éléments étant dans l'horizon superficiel du sol. Ces deux types sont confirmés par la périodicité annuelle, seul cycle observé dans les données. Le cycle annuel est très marqué pour les éléments dont l'exportation et/ou la production sont contrôlées par la nappe de versant et quasi inexistante pour les éléments dont la production a lieu dans le bas de versant et l'exportation est contrôlée par les évènements de crue. Ce résultat confirme et complète les résultats des chapitres précédents. L'universalité du signal fractal doit alors être expliquée par un phénomène qui dépasse ces différences entre éléments et bassins versants. Une hypothèse avancée, et vérifiée d'un point de vue théorique, est celle de l'existence de processus d'advection et de dispersion en bas de versant, voire dans le cours d'eau. Ces phénomènes atténuent la puissance spectrale des variations les plus brèves.
- Pour les très hautes fréquences (cycles inférieurs à 3 heures), le signal tend vers du bruit blanc, identifié comme du bruit de mesure, bien que cela soit à vérifier avec les caractéristiques spectrales de l'appareil de mesure. Alors qu'en 1966, Gunnerson préconise l'analyse spectrale du signal pour identifier la fréquence d'échantillonnage la plus pertinente, pour trouver le bon équilibre entre variation du signal et coût du traitement statistique (les moyens informatiques de l'époque n'étant pas ceux d'aujourd'hui), nous préconisons l'analyse spectrale pour identifier la fréquence d'échantillonnage la plus pertinente pour agréger les données sans perdre d'information et ne stocker que celles qui ont un sens.

- Etant donnée l'importance de la variance contenue dans les cycles annuels, il semble particulièrement important d'adapter l'échantillonnage pour bien décrire cette variabilité. Par contre, la variabilité des crues semble moins importante, on peut alors penser qu'il n'y a pas besoin d'échantillonner la chimie de toutes les crues, mais qu'un plus petit nombre, bien réparti au cours de l'année hydrologique, pourrait suffire.

Maintenant que la signature spectrale du signal observé est bien définie, il serait intéressant d'analyser les signaux issus des modèles mécanistes agro-hydrologiques développés au sein de l'UMR SAS sur le bassin versant de Kervidy-Naizin (pour les exports d'azote, mais aussi de carbone) afin de vérifier que les modèles reproduisent bien la structure des données réelles.

Figure 6.2. (Page suivante) Schéma illustrant les conclusions de ce chapitre sur l'analyse spectrale des chroniques de Kervidy-Naizin site de l'ORE AgrHys.

pic marquant la saisonnalité

Absent pour les éléments Pb, Cd, Fe, Th dont une partie des entrées dans le bassin est épisodique et l'export lié aux évènements pluvieux.

Marqué pour les éléments Mn, Si dont l'origine est l'altération de la roche-mère et l'export lié à la dynamique de la nappe.

Ces deux propriétés sont également observées dans un bassin versant beaucoup moins anthropisé (Plynlimon, au pays de Galle).

pallier de bruit

Aux échelles de temps les plus longues, supérieures à une fois par an, les signaux de COD et SO_4^{2-} sont non persistants les moyennes y seront stables et les tendances fiables.

Aux échelles de temps comprises entre une fois par an et une fois par jour, toutes les chroniques sont fractales (les moyennes ne convergent pas une valeur stable).
Dans des conditions plus sèches que normale, une moindre variabilité est observée.

Entre 1 jour et 2 ou 3 heures, les chroniques sont plus lissées, traduisant une plus faible variabilité court terme.

En deça de 2 ou 3 heures, la puissance spectrale du bruit de mesure dépasse celle des chroniques de concentrations.

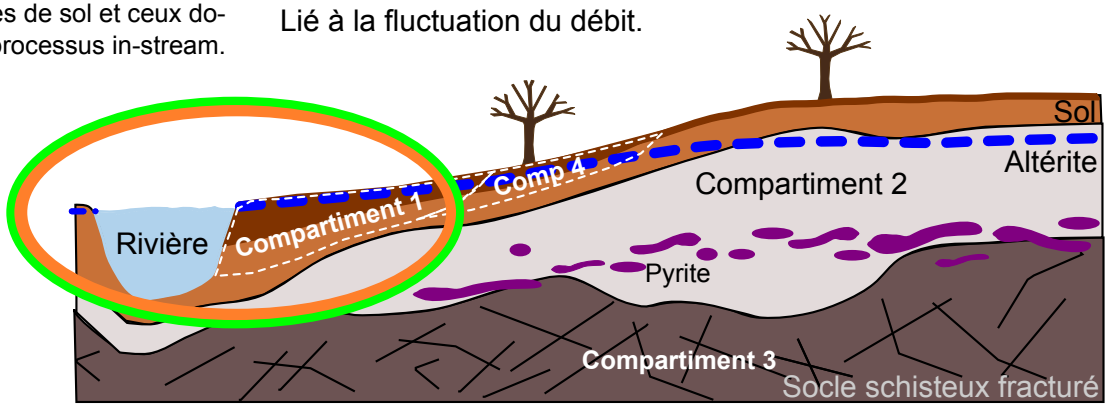
0.1 1 10 100 1000 10000 Fréquence par an (échelle logarithmique)

Explication possible:
Advection et dispersion en bas de versant sur une gamme de longueur de transport.
Sauf peut être pour les éléments fortement adsorbés aux particules de sol et ceux dominés par les processus in-stream.

+

Explication possible:
Rétention, production et mélange dans la zone riparienne et la rivière
ou
Lié à la fluctuation du débit.

Implication possible:
Agrégation des mesures au pallier de bruit
Si le spectre de l'appareil de mesure valide notre hypothèse



Compartiments hydrologiques

1- Nappe superficielle riparienne + eau du sol, concentrations variables, présente temporairement des conditions propices à la réduction.
2- Nappe superficielle de versant, située dans l'altérite, pauvre en MO et sulfate et riche en nitrate (NO3-) et chlorure (Cl^-) recharge récente, eau oxidée.
3- Nappe profonde, située dans le socle fracturé, très pauvre en MO, Cl^- et en NO_3^- et riche en sulfate, eau réduite.
4- Eau des horizons superficiels du sol de bas de versant, stock limité de MO.

7.

Conclusion générale

7.1. Rappel des objectifs

Au cours de l'introduction, nous avons identifié trois objectifs de recherche rappelés ci-après :

- Objectif 1a – Extraire plus d'informations des données long terme, haute fréquence et multiéléments de qualité chimique de l'eau par une approche fonctionnelle et statistique, à partir de l'ORE AgrHys, site de Kervidy-Naizin.
- Objectif 1b – Définir des signatures (motifs, dynamiques de réponse) à partir des données multiéléments de qualité chimique de l'eau à l'exutoire de Kervidy-Naizin pour aider à la compréhension du système bassin versant ; proposer des méthodes génériques pour l'identification de signatures chimiques.
- Objectif 2 – Compléter (apporter sa pierre à l'édifice) les connaissances de la variabilité temporelle de la qualité chimique de l'eau à l'exutoire de Kervidy-Naizin, bassin versant agricole sur socle.
- Objectif 3 – Caractériser les conditions hydrométéorologiques qui contribuent à la variabilité de la qualité de l'eau.

Le travail valorise les données long terme de l'ORE AgrHys, représentatif des bassins versants sur socle imperméable, en milieu tempéré, dont l'hydrologie est dominée par la fluctuation de la nappe, dans un contexte où l'activité agricole - notamment l'élevage - est intensive. Les méthodes proposées se veulent génériques et transposables dans d'autres contextes.

Le chapitre 3 a conduit à définir une signature s'appuyant sur des critères spatio-temporels du bassin versant. Les chapitres 4 et 5 ont étudié la variabilité temporelle saisonnière et interannuelle, et la variabilité des crues, respectivement. Le chapitre 6 a considéré toute la variabilité temporelle en étudiant les chroniques dans le domaine fréquentiel.

Dans un premier temps, nous évaluerons dans quelle mesure ces objectifs ont été atteints. Puis, comme cette thèse a nécessité une immersion dans les données d'un ORE pour passer des observations à une information plus théorique, une seconde partie propose quelques pistes d'amélioration pour la gestion d'observatoires de recherche de environnement, basées sur cette expérience. Enfin, dans la dernière partie, nous discutons la dimension sociétale des ORE, qui n'a pas été traitée dans ce mémoire et est assez peu visible dans les ORE de manière générale.

7.2. Synthèse des résultats

7.2.1. Que savons-nous de plus sur le fonctionnement du bassin versant ?

Tout au long de cette thèse, nous avons illustré les différents acquis concernant le fonctionnement du bassin versant. Ces apports sur les processus hydrologiques ont été possibles grâce à l'étude de la saisonnalité (Chap.3), de ses variations interannuelles (Chap.4), de la typologie des crues (Chap.5) et de l'analyse de la structure des chroniques dans le domaine fréquentiel (Chap.6). Nitrates et carbone organique dissous faisaient déjà l'objet de recherches antérieures, mais sur des courtes durées qui ont été ici étendues. Sulfates et chlorures ont été inclus dans l'analyse. Nous soulevons notamment l'existence d'une cyclicité des concentrations de chlorure dans la rivière.

En quelques mots, nous avons montré que le signal des concentrations des solutés est dominé par la saisonnalité. Les variations évènementielles (crues) sont elles-mêmes étroitement liées à la saisonnalité. Cette saisonnalité du signal de qualité de l'eau varie sensiblement selon les conditions hydrométéorologiques de l'année, aussi bien en écoulement de base que pendant les crues.

Cette saisonnalité se caractérise par trois périodes hydrologiques : la période de reprise des écoulements, la période de hautes eaux et la période « transition vers l'étiage estival et étiage estival ». Ce cycle hydrologique est parfois interrompu par une période sans écoulement. Il semble que dans notre système, le paramètre contrôlant cette saisonnalité soit l'évapotranspiration potentielle. L'évapotranspiration joue sur le dessèchement estival, et donc sur la dynamique de réhumectation du bassin versant à l'automne. Les deux paramètres que sont les pluies efficaces à l'automne et le dessèchement estival contrôlent la connexion des quatre compartiments hydrologiques contributeurs aux écoulements, chacun ayant une chimie particulière.

Ce motif de distribution spatiale des concentrations est lié à la géologie et à la pédologie du bassin versant (distribution des horizons organiques dans les sols, profondeur du socle imperméable, présence de pyrite dénitrifiante), à l'activité agricole intensive (dont la fertilisation qui conduit à des concentrations en nitrate et chlorure élevées) et aux structures du paysage (zone humide riparienne pouvant être dénitrifiante).

L'ensemble de ces résultats montrent une réelle structuration spatio-temporelle du signal de qualité de l'eau.

7.2.2. Contributions méthodologiques

L'aspect méthodologique, consistant à proposer des typologies de motifs temporels, est un point central de ce travail. Quatre approches complémentaires ont été abordées. Elles sont reprises ici une à une. Après un bref rappel sur la méthode (paragraphe commençant par le symbole (?)), les points positifs (+) et les limites (–) de chacune sont discutés, puis quelques pistes d'approfondissement sont suggérées (paragraphe commençant par le symbole (…)).

Méthode pour définir la signature saisonnière moyenne (Chap.3)

(?) La méthode est basée sur le motif de distribution spatiale des concentrations dans le bassin versant entre les quatre compartiments hydrologiques et sur le motif des variations temporelles : variation annuelle au cours de l'écoulement de base et des crues, et variation interannuelle. Elle permet de définir la saisonnalité moyenne pour chacun des solutés et de l'expliquer par le fonctionnement hydrologique du bassin versant.

(+) La méthode répond à l'objectif fixé : définir des signatures. Nous avons obtenu une typologie des éléments et en croisant nos observations aux connaissances préalables sur le bassin, nous avons relié cette typologie aux processus hydrologiques explicatifs. Une originalité de la méthode est qu'elle associe les dimensions spatiale et temporelle, qui sont en fait complémentaires : la dimension spatiale explique en partie les signatures temporelles. La simplicité de la méthode, basée sur des statistiques très simples (moyennes mensuelles, boites à moustaches, variogramme à une dimension) la rend largement reproductible. Moyenner mensuellement les données (sauf pour le variogramme) rend la méthode utilisable aussi sur des sites où l'échantillonnage est moins fréquent que journalier. Dans notre cas, de longues chroniques journalières permettent de bien estimer les variances.

(–) La méthode peut paraître simpliste d'un point de vue statistique. Dans notre cas, la typologie complète la proposition de processus explicatifs, en s'appuyant sur des connaissances préalables du bassin. Or, sur d'autres sites, ces connaissances ne sont pas forcément disponibles. L'agrégation mensuelle des données, qui rend la méthode applicable à des bassins où l'échantillonnage est peu fréquent, conduit dans notre cas, où échantillonnage est beaucoup plus fin, à perdre de la donnée et donc de l'information (bien que cela permette de décrire la variabilité du système).

(…) La typologie proposée, ou un corpus de typologies obtenues après application de cette méthode à des bassins versants dont le fonctionnement hydrologique serait différent, pourrait servir d'hypothèses pour d'autres bassins versants moins connus. Pour l'étude de ces bassins versants, il

faudrait proposer un échantillonnage « allégé » qui permette juste de construire les graphes mensuels puis de les rapprocher de tel ou tel autre dans un corpus de typologie. On pourrait ainsi proposer à moindre coût un schéma de fonctionnement hydrologique du bassin versant.

Méthode pour étudier les variations interannuelles de la signature saisonnière en fonction du climat, dite méthode des « hystérèses annuelles » (Chap.4)

(?) La méthode est basée sur l'analyse des relations entre des moyennes mensuelles des concentrations et un paramètre hydrométéorologique. Dans notre cas, une agrégation des températures de l'air (moyenne mensuelle de moyenne glissante sur 30 jours) a donné une relation linéaire avec les moyennes mensuelles de débit. Ces deux paramètres sont dans notre cas équivalents. Cette représentation a permis d'illustrer le cycle annuel moyen, l'existence d'un décalage entre les variations de concentration et les variations de la température créant ainsi une hystérèse. Les cycles des années extrêmes (par exemple, année très sèche ou très humide) montrent l'effet du climat sur les concentrations en solutés.

(+) Cette méthode nous donne des signatures du bassin versant de deux niveaux : d'une part, une signature hydrométéorologique, et d'autre part, une signature chimique. La première donne une information sur le temps nécessaire à la réhumectation du bassin versant, en d'autres termes à la mise en charge du bassin, dépendant de la réserve hydrique du bassin versant et de la pluie efficace. La seconde nous donne des informations sur la source des éléments : si l'hystérèse avec la température est horaire, le compartiment est rapidement mis à contribution ; si l'hystérèse est antihoraire, le compartiment met un certain temps à être connecté à la rivière ; il est également possible de voir si un stock d'élément s'épuise (augmentation rapide suivie d'une diminution le reste du cycle) ou si le stock est non épuisable (observation d'un plateau à un niveau élevé de concentration). Cette méthode permet de décrire le cycle annuel, mais également d'aborder sa variabilité interannuelle, et ainsi de mettre en évidence l'effet de conditions hydrométéorologiques extrêmes sur le cycle saisonnier. Pouvoir travailler avec les températures de l'air est aussi un avantage de la méthode : les températures sont plus souvent disponibles que les débits ; donc il est possible d'utiliser cette méthode pour construire les signatures chimiques. Enfin, tout comme la méthode précédente, elle est simple, basée sur des moyennes mensuelles, ce qui la rend largement reproductible.

(–) Alors que les variations à la reprise des écoulements dépendent pour beaucoup des conditions estivales, nous aurions aimé représenter les hystérèses d'années spécifiques en incluant quelques mois de l'été précédent. Or, l'assèchement du cours d'eau (lors des années extrêmes notamment) se

traduit par des discontinuités dans les courbes, rendant le graphique difficilement lisible. On peut regretter également que certains comportements particuliers des hystérèses d'années spécifiques n'aient pas vraiment d'interprétation hydrologique (cas du chlorure par exemple). Cette méthode semble intéressante pour comparer les années extrêmes, mais il est nécessaire, pour pouvoir l'appliquer, d'avoir dans son jeu de données des années contrastées. Enfin, comme pour la méthode précédente, l'agrégation mensuelle des données, qui rend la méthode applicable à des bassins où l'échantillonnage est peu fréquent, conduit dans notre cas, où l'échantillonnage est beaucoup plus fin, à perdre de la donnée et donc de l'information. Notons que quelques tests de transposition de la méthode ont mis en évidence le besoin d'un nombre assez important de points pour obtenir des hystérèses significatives. En effet, les essais réalisés sur les bassins versants de l'ORE Petits Fleuves Côtiers où l'échantillonnage commencé en 1999 est mensuel, n'ont pas été concluants.

(…) Afin de tester notre hypothèse pour expliquer la signature hydrométéorologique, il faudrait appliquer la méthode à d'autres bassins versants, de taille, géologie et pédologie variées, mais aussi dans des aires climatiques différentes. Sur ce point, le premier essai de transposition de la méthode aux bassins versants de l'ORE Petits Fleuves Côtiers ont été encourageants. Une comparaison d'ORE agro-hydrologiques utilisant cette méthode est en cours. Cette méthode pourrait aussi être utilisée dans l'étude de tendance : des signatures chimiques moyennes pourraient être réalisées pour des périodes longues et comparées entre elles : on verrait alors les effets du changement dans la saisonnalité.

Méthode LDA (Chap.5)

(?) La méthode est basée sur un modèle probabiliste et calcule les probabilités de co-occurrence de « mots ». Un mot est un point de mesure d'un paramètre donné pris un jour donné dont la valeur est discrétisée. C'est une méthode de partitionnement dont le résultat est un ensemble de « QR » codes de crue (autant que souhaité) qui traduisent des motifs de crues les plus probables. Ensuite, une analyse des conditions hydrométéorologiques pour chacun des motifs permet de relier les motifs aux processus.

(+) Cette méthode nous donne des motifs de crues en valorisant la haute fréquence d'acquisition des données. Analyser les crues avec cette méthode, sans hypothèses de départ forte, notamment sans avoir à choisir de paramètres pour décrire l'évènement, permet de garder toute l'information, y compris la temporalité de la donnée. Ici, elle a été utilisée au pas de temps de l'acquisition des données, mais la recherche de motif peut se faire avec n'importe quel pas de temps. Par rapport aux autres méthodes utilisées dans cette thèse, c'est finalement la seule qui soit vraiment

multiéléments : l'algorithme considère l'ensemble des paramètres pour établir les probabilités de co-occurrences. Le traitement postérieur des données des paramètres hydrologiques et météorologiques permet ensuite de définir les conditions dans lesquelles apparaissent les motifs, et ainsi d'obtenir des explications sur les processus hydrométéorologiques à leur origine. Un autre avantage technique de la méthode est que tous les évènements n'ont pas besoin d'avoir le même nombre de mots ; autrement dit, la méthode gère les données manquantes et les échantillonnages irréguliers.

(–) Seule la phase de découpage en classe (ici : faible, moyen et élevé) des variables d'entrée se fait par la personne qui traite les données. En effet, elle implique une connaissance des données avant traitement ou, au mieux, se base sur un découpage par quantile. Ce découpage a un impact important sur la qualité des motifs. Dans notre cas, il n'a peut-être pas été si pertinent pour les chlorures. D'autre part, comme notre échantillonnage est quotidien, il a fallu isoler les crues et définir la durée des chroniques à utiliser : nous avons ici choisi 12 jours (deux avant, le jour de la crue et neuf jours après la crue). Nous sommes alors confrontés dans notre analyse à des « trains de crues » lorsque d'autres crues interviennent dans la fenêtre de neuf jours. Enfin, dans notre bassin versant, en période de basses eaux, nous avons très peu de crues, en raison de l'assèchement du ruisseau : un motif spécifique a pu être omis car pas suffisamment représenté.

(…) C'est à notre connaissance la première utilisation de cette méthode en hydrologie. Il serait intéressant de la voir appliquée à tout autre besoin de partitionnement ou de recherche de motifs, afin que son utilisation ne se limite pas seulement aux crues.

Méthode d'analyse de variance : l'analyse spectrale (Chap.6)

(?) La méthode est basée sur les méthodes d'analyse du signal comme l'analyse de Fourier et produit un graphe représentant une estimation de la puissance spectrale (grandeur proportionnelle à l'amplitude de variance d'un signal périodique) dans le domaine fréquentiel (en fonction de l'inverse de la période du signal périodique). Ici, nous avons observé que les éléments présentent la même signature spectrale alors qu'ils sont gouvernés par des processus hydrologiques très différents.

(+) L'analyse spectrale a plusieurs utilisations : ici nous avons défini la structure du signal ou signature spectrale de qualité de l'eau pour différents éléments : un signal 1/f, qui est observé quels que soient la dynamique des éléments et le contexte géo-pédo-climatique. Une explication donnée est l'existence de processus d'advection et de dispersion en bas de versant. La variance expliquée par les cycles annuels, seuls cycles observés, est quantifiée. En-deçà d'une fois par jour et jusqu'à une fréquence de quelques heures, les pentes deviennent plus fortes. Deux explications sont possibles :

l'influence du débit ou l'atténuation des fluctuations haute-fréquence par rétention, production ou mélange dans la zone riparienne. Cette méthode permet aussi d'aborder la très haute fréquence. Elle donne des informations sur les domaines de fréquences où il y a le plus de variabilité et ceux où il y en a moins. Elle informe également si la variabilité est du bruit ou traduit une variation réelle. En ce sens, elle peut aider à définir des fréquences d'échantillonnage. C'est une méthode d'analyse des données sans a priori.

(–) L'analyse spectrale est une méthode complexe. Utilisée telle qu'elle, il n'est pas immédiat de relier nos observations avec les processus hydrométéorologiques ; bien que des hypothèses aient été avancées, elles restent à vérifier. Enfin, c'est une méthode qui nécessite de nombreux points, soit des chroniques longues, soit, si elles ne sont pas si longues, des fréquences d'échantillonnage élevées.

(…) Il serait intéressant, pour faire un lien avec les variables hydrométéorologiques, d'utiliser une méthode dérivée : l'analyse co-spectrale ; et aussi de vérifier ce que donnent les signaux issus de modèles construits sur le bassin versant de Kervidy-Naizin (pour les exports d'azote, mais aussi de carbone).

Bilan sur la comparaison des méthodes

Tableau 7.1. Tableau comparatif des méthodes proposées dans cette thèse.

	Saisonnalité moyenne	Hystérèses annuelles	LDA	Analyse spectrale
Fréquence d'échantillonnage	Minimum mensuel	Minimum mensuel	Variable	Dépend de la longueur de la chronique
Longueur de chronique nécessaire	Plusieurs années	Plusieurs années (idéalement contenant des années extrêmes)	Variable	Dépend de la fréquence d'échantillonnage
Multiéléments	Traitement en parallèle de plusieurs éléments	Traitement en parallèle de plusieurs éléments	Oui	Traitement en parallèle de plusieurs éléments
Relation possible avec les processus	Oui	Oui	Non immédiat, mais possible	Non immédiat, mais possible
Niveau de complexité	Simple	Simple	Complexe	Complexe
Variabilité abordée ici	Saisonnalité	Saisonnalité et variation interannuelle	Evènementielle	Tous les niveaux
Transposable à d'autres niveaux de variabilité	Non	Oui	Oui	Oui

7.2.3. Limites et perspectives de nos contributions

Ce travail contribue à identifier des signatures de bassin versant, répondant à l'incitation de Gupta et al (2008). Une originalité de ces signatures est qu'elles portent sur la qualité de l'eau, alors que le plus souvent, ces signatures sont définies sur des données quantitatives (débit, niveau de nappe,…).

Ce travail a été influencé par les filtres de notre questionnement. Notre premier angle d'approche reposait sur l'étude des variabilités du signal de qualité de l'eau, et le second sur le lien entre cette variabilité et la variabilité hydrométéorologique. Le jeu de données dont nous disposions nous a permis de proposer des signatures, et les méthodes pour les construire, centrées sur les variations saisonnières (et leurs variations interannuelles) et évènementielles. Ces signatures ont contribué à extraire de l'information mais surtout, à approfondir la théorie sur le fonctionnement hydro-chimique des bassins versants et les relations entre la qualité de l'eau et les conditions

hydrométéorologiques. Ce cadre nouveau pourra désormais être assimilé dans le modèle agro-hydrologique de bassin versant (TNT2) développé dans mon unité d'accueil (Beaujouan et al., 2002). D'après notre schéma bilan, pour traduire notre théorie en modèle, il faudrait : (i) trois sous-modèles utilisés en dérivation, chacun lié à la charge du bassin, c'est-à-dire un modèle pour chacune des trois périodes hydrologiques ; (ii) inclure quatre compartiments hydrologiques communiquant les uns avec les autres, mais aussi n'ayant pas la même importance selon la période hydrologique.

Notons également qu'à ce stade, ces signatures sont temporelles et non spatialisées. La spatialisation des signatures est fréquemment observée pour régionaliser des modèles dans le cadre de la problématique du changement d'échelle. Les signatures proposées ici pourraient servir de base à des travaux de régionalisation : les méthodes proposées ici seraient alors des outils permettant d'obtenir des typologies hydro-chimiques de bassins versants. Pour pouvoir procéder à ces comparaisons, il faut un partage des grands jeux de données, partage dont la nécessité est soulignée dans la synthèse de la décennie PUB, qui appelle à travailler aussi sur la qualité de l'eau.

Une phase préalable à la régionalisation des signatures proposées dans ce travail serait de tester l'application des méthodes à d'autres observatoires hydrologiques. Il faudrait rechercher dans quelle mesure les typologies obtenues sur l'ORE AgrHys sont transposables à d'autres bassins versants, de tailles et de contextes géo-pédo-climatiques différents, et ayant bénéficiés ou non d'études fonctionnelles préalables.

Enfin, il y a certainement encore beaucoup à apprendre des données de l'observatoire AgrHys, en plus du fait que ces données ne cessent d'être acquises et donc d'être toujours plus nombreuses. Ci-après quelques pistes sont suggérées. Tout d'abord, pour continuer dans la logique de la thèse, la variabilité climatique permet de faire ressortir des processus « cachés » (Gruau, 2013, communication personnelle). En effet, la variabilité de la reprise des écoulements permet de comparer des années où la reprise est tardive et donc les processus associés visibles, aux années où cette reprise est très rapide, et les processus absents. Ceci entraine les remarques suivantes. Il serait intéressant de considérer les années hydrologiques non pas en fonction de la date calendaire mais en fonction des évènements, comme cela est couramment fait en écologie (temps écoulé depuis une perturbation extrême (Moss et al., 2009)). Par exemple, considérer le début d'une année hydrologique quand les écoulements reprennent. Le temps écoulé pourrait être exprimé par un cumul sur une variable fonctionnelle, comme cela est couramment fait dans d'autres disciplines comme en agronomie (somme des degrés-jour). Par exemple, exprimer le temps en flux cumulés d'eau ou de solutés exportés du bassin versant. On comparerait alors entre années, des moments comparables en termes hydrologiques.

D'autres pistes pourraient se tourner vers des méthodes d'analyses multi variées, dont l'objectif est de trouver les relations entre variables, par exemple, des corrélations croisées ou l'analyse co-spectrale, comme évoqué précédemment, mais aussi des méthodes de régression pas à pas.

Il serait intéressant de s'intéresser plus spécifiquement au CID (carbone inorganique dissous). Pris en compte en début de thèse, il a été mis de côté lors des dernières analyses pour plusieurs raisons. Nous n'étions pas vraiment sûr de ce qu'il représente (dioxyde de carbone et autres gaz) ni de ces sources. Dans un tout autre contexte, au sud-est de la France, Lambs et al. (2009) suggèrent qu'il provient de la dissolution des carbonates, mais le substrat schisteux de Kervidy-Naizin rend le bassin pauvre en éléments carbonatés. Aussi, nous ne pouvions pas vraiment interpréter les résultats concernant ce soluté.

7.3. Enseignements généraux pour les ORE

L'immersion dans les données de l'ORE et le travail réalisé sur ces données, à l'interface entre observations de terrain et modèles théoriques, me permet de proposer quelques pistes d'améliorations pour l'observation et la gestion des données des observatoires de recherche en environnement. Ces remarques sont basées sur mon expérience personnelle sur l'ORE AgrHys, mais elles peuvent être généralisées.

- De nombreux scientifiques appellent à collaborer plus fortement entre bassins versants, afin de vérifier la généricité des connaissances, mais aussi pour tester et évaluer des techniques instrumentales. C'est notamment l'un des buts de la création des réseaux d'observatoires. La grande difficulté à laquelle les scientifiques font face dans ces réseaux est le manque d'homogénéité des prélèvements (paramètres, fréquence, etc.) et des mesures (méthodes analytiques différentes, effets manipulateurs, etc.), parfois aussi un manque de description précise de l'occupation des sols.
    - Au sein même de l'ORE AgrHys, entre le site de Kervidy-Naizin et celui du Finistère, cette homogénéité, qui serait un plus, n'est pas non plus respectée. On comprend que tous les paramètres n'ont pas besoin d'être suivis de façon aussi intense sur les deux sites, mais pour le suivi de « fond » de certains paramètres, il serait intéressant d'utiliser les mêmes méthodes, par exemple pour le prélèvement de chimie de la nappe. Dans le Finistère, on connait le niveau d'eau à laquelle on prélève, ce qui n'est pas le cas à Kervidy-Naizin.
    - La recherche instrumentale pourrait être plus mise en avant sur le site de Kervidy-Naizin. Cela a déjà commencé avec les capteurs spectrométriques de chimie de l'eau. Il faudrait garder cette dynamique, et que cette dynamique soit intégrée dans l'activité des scientifiques.

- Une des faiblesses du site de Kervidy-Naizin est que la description de l'occupation du sol n'est pas continue. Une enquête a été réalisée en 2008, renouvelée au printemps 2013. Il serait intéressant d'avoir une description annuelle des parcellaires, réalisée par un agent permanent Inra, de façon à créer ou maintenir un lien avec les agriculteurs du bassin et avoir cette information bien suivie. Une autre solution, qui peut être complémentaire, pourrait être de mieux utiliser les méthodes de télédétection, mais le lien avec les acteurs du territoire serait alors plus lâche.

- La disponibilité des données est un point essentiel pour répondre aux obligations des observatoires de recherche en environnement. Ces bases de données doivent être accessibles, les plus complètes possibles (à jour, contenant toute la donnée historique, associant des métadonnées qui incluent une notion de fiabilité de la donnée, etc.). Hamilton (2013) a écrit spécifiquement un papier sur ce sujet. Les remarques suivantes sont des déclinaisons spécifiques pour Kervidy-Naizin.
  - Les données de chimie de l'eau ne sont pas renseignées dans la base de données avec l'heure de prélèvement. Apparemment, il suffirait de modifier la structure de la base de données et de renseigner le champ heure pour qu'elles puissent être vraiment des données temporelles. Ceci pourrait aider à la définition des conditions d'écoulement lors de prélèvement (en crue ou hors crue) donc permettre un traitement plus précis et de calculer plus exactement des flux notamment.
  - A l'heure actuelle, les premières données mesurées sur l'observatoire ne sont pas encore dans la base de données (entre 1993 et 2000). Les données existent, mais pas les métadonnées associées, ce qui a longtemps freiné leur incorporation dans la base. La décision a été prise de les y ajouter, en spécifiant que leur fiabilité n'est pas garantie. On disposera alors d'une vingtaine d'années de données (à pas de temps variable). Ceci permettra d'étudier un troisième niveau de variabilité : les tendances.
  - Pour continuer sur le point de la qualification des données : aujourd'hui, lorsque l'on extrait des données agrégées automatiquement par la base de donnée *AgrHys DataBase* à un pas de temps supérieur au pas de temps d'acquisition, elles ne sont plus qualifiées. Il faudrait signaler si des données moins fiables ont été prises en compte dans les moyennes ou non, c'est-à-dire qualifier les résultats d'agrégation.
  - Pour finir sur le stockage des données : comme suggéré par l'analyse spectrale, lorsque l'on mesure des variations à pas de temps très fins, on suppose que l'on arrive aux limites de mesure de l'appareil. Si cela est vérifié par exemple par mesure du palier de bruit du capteur, les variations mesurées n'auraient pas de sens réel, mais résulteraient de la précision de l'appareil. Il ne serait alors pas forcément nécessaire de garder toute la donnée (une partie n'étant que du bruit de mesure) mais il pourrait être envisagé d'agréger cette donnée à la fréquence où l'on observe des variations réelles du signal.

- Dès 1966, Gunnerson a souligné l'importance d'« un équilibre entre les activités de collection de la donnée et celles d'évaluation de la donnée ou son traitement statistique ». Etudier en continu

les données permet tout simplement de vérifier qu'il n'y ait pas d'incident de mesure par exemple, et de motiver la continuité de l'acquisition.

- Je suggère alors de ne pas attendre de nouveau 10 ans avant de reprendre le jeu de donnée en main, d'autant plus que de nombreuses autres méthodes existent et permettraient certainement d'approfondir les connaissances (voir partie précédente de la conclusion).
- Enfin, je suggère que la prochaine personne qui prendra en charge le traitement des données, puisse investir dans un logiciel de type JMP de SAS car il permet le traitement des données tout en visualisant la table et les graphiques. C'est un outil de traitement statistique bien adapté aux données temporelles, non limité par le nombre de lignes, avec interface graphique qui permet de sélectionner des points dans les tables et les graphiques simultanément, ou encore de jouer sur les axes des graphiques en les « étirant » par exemple. Il n'est pas évident à prendre en main, mais l'investissement dans sa prise en main en vaut certainement la peine car il facilite la visualisation des données temporelles et leur traitement au fur et à mesure.

- Quelques autres remarques spécifiques au site de Kervidy-Naizin découlent des conclusions de mon travail :
  - Il faudrait remédier à la difficulté d'échantillonner la chimie à la reprise des écoulements, puisqu'il semble que c'est une période riche d'enseignements.
  - Au vu de l'importance potentiellement jouée par l'évapotranspiration, il serait intéressant d'inclure la mesure des paramètres permettant de calculer de meilleures estimations de l'ETP que celle aujourd'hui calculée par Météo France, à savoir Penman et de disposer d'un suivi de la réserve en eau des sols dans le versant.

7.4. Contribution aux enjeux de société

La tendance en hydrologie aujourd'hui

Dans la synthèse de la décennie *Prediction in Ungauged Basin* (prédiction en bassins non instrumentés), Hrachowitz et al. (2013b) soulignent le besoin d'un lien plus fort entre scientifiques et gestionnaires de bassin versant. C'est-à-dire qu'il faut que la science élaborée sur des observatoires de recherche en environnement puisse atteindre le monde des gestionnaires de l'eau (en France, on pense aux Agences de l'eau, ou plus localement aux Comités Locaux de l'Eau, aux syndicats de bassins et autres EPTB (établissements public territoriaux de bassins). Montanari et al. (2013) annoncent les objectifs de la prochaine décennie sous la bannière suivante « *Panta Rhei*, changement hydrologique et sociétal ». L'hydrologie est donc bien à l'heure d'un rapprochement des scientifiques avec les enjeux et les besoins de la société. Montanari et al. (2013) souhaitent orienter la science hydrologique vers la conception de « schémas théoriques innovants pour représenter les processus et leur évolution » et le développement de « techniques avancées d'observation et

d'analyse de données ». Le traitement de données, notamment d'ORE, est bien remis au goût de la prochaine décennie. Ajoutons que pour bien identifier les changements, il faut bien définir les systèmes au temps initial et en incluant leur variabilité intrinsèque. C'est ce que nous avons tenté de faire dans cette thèse. Ensuite, une fois le système hydrologique et sa variabilité bien compris, il est possible de les modéliser plus finement et de tester des hypothèses de changements en lien avec la société, c'est-à-dire de prévoir les changements hydrologiques par rapport aux enjeux sociétaux (changement climatique, changement d'occupation des sols, risque de crue et d'inondation, disponibilité de l'eau potable, salinisation des nappes phréatiques, etc.).

L'ORE AgrHys et la société

En France, l'essentiel de la ressource en eau provient du milieu rural (nappes et rivières), où l'agriculture est présente. Il est donc important de comprendre le fonctionnement des bassins versants en milieu rural. D'autant plus, qu'un certain nombre de pollutions de nappes et rivières par les pesticides ou les nitrates sont liées à une activité agricole intensive et des modifications des structures du paysage (remembrement, couverture et usage du sol, pouvant produire de l'érosion). L'histoire de l'ORE AgrHys (Chap.2) montre que, dès sa création, l'ORE AgrHys avait vocation à servir de support aux chercheurs pour pouvoir répondre aux questions sur la qualité de l'eau soulevées par la société.

Cet engagement perdure à ce jour mais de façon moins visible. En effet, aujourd'hui, les chercheurs sollicités pour évaluer les plans d'actions des bassins versants à algues vertes, ou ceux questionnés sur les impacts du changement climatique présentent des résultats de modélisations. Ces modélisations font ombre au travail d'observation du bassin versant. Or sans observer, sans comprendre le fonctionnement hydrologique d'un site, il n'est pas possible de créer et caler un modèle. L'ORE AgrHys a permis de développer un modèle hydrologique à base physique, inspiré de TOPMODEL (Beven, 1997), qui couplé au modèle agronomique STICS (Brisson et al., 1998), constitue un modèle agro-hydrologique TNT2 (Beaujouan et al., 2002). L'observatoire AgrHys a permis de définir la théorie utile pour construire le modèle. Il permet aujourd'hui de le complexifier par ajout de modules, par exemple un module pour prendre en compte l'influence des haies sur les transferts de nitrate (Benhamou, 2012). Les données de l'observatoire ont permis de caler le modèle : l'ORE fournit aussi l'information utilisée par le modèle. TNT2 est ensuite transposé dans les bassins dont le fonctionnement hydrologique est similaire (bassins sur socle imperméable dont l'hydrologie est dominée par les fluctuations de la nappe superficielle). Ces transpositions sont le support de diagnostiques environnementaux (Durand et al., 2006) et d'évaluation de l'impact de différents scénarios agronomiques sur la qualité de l'eau (Moreau, 2012). TNT2 est aussi extrapolé : pour faire

des analyses de tendance sur le long terme (Gascuel-Odoux et al., 2010), sans ou avec scénarii climatiques (Salmon-Monviola et al., 2013). Ces travaux convergent tous vers un même résultat : il faudra beaucoup de temps (plusieurs dizaines d'années) pour que les nappes concentrées en nitrate soient diluées. Ces travaux de modélisations, qui répondent aux enjeux de société sur la qualité de l'eau, n'auraient pas été réalisables sans le suivi long terme et haute fréquence du bassin versant de Kervidy-Naizin. Aussi, l'ORE AgrHys, peut-être un peu plus caché par les modèles que par le passé, reste bien à la base un outil nécessaire pour répondre aux questions de société : c'est véritablement le support et le catalyseur des approches de modélisation.

Le cœur de ce travail de thèse porte sur la définition de la variabilité de la qualité de l'eau en lien avec les conditions hydrométéorologiques. La recherche sur ce sujet bénéficie du soutien financier de l'Union Européenne, via les programmes EuroLimpacs puis Refresh (http://www.refresh.ucl.ac.uk). Dans la présente thèse, les principaux résultats obtenus sur l'impact du climat sur la qualité de l'eau, deux enjeux de société, sont rappelés ci-après. Tout d'abord, il y a une forte variabilité annuelle de la qualité de l'eau. Ce cycle annuel de la qualité de l'eau est dû au climat local qui présente des saisons contrastées notamment en termes d'évapotranspiration, paramètre qui combine l'effet de la température et de la pluviosité. Les éléments fortement concentrés dans la nappe (nitrate et chlorure) dépendent directement de l'hydrologie de versant. Leur cycle annuel est très marqué. Mais ceux provenant du bas de versant (COD et sulfate) ont aussi un cycle annuel, très visible dans les signaux de crues. Le cycle annuel est modifié quand les conditions météorologiques de l'année sont particulières ou extrêmes.

L'ORE AgrHys, un observatoire de l'eau parmi d'autres

L'ORE AgrHys est, comme son nom l'indique, un observatoire de recherche hydrologique. Alors que Gunnerson (1966) affirme qu'il « est axiomatique que l'utilisation prévue des données devrait gouverner la stratégie d'échantillonnage », nous pouvons rappeler ici la question posée sur ce type d'observatoire de recherche : que se passe-t-il sur le long terme dans un bassin versant, système connu pour être largement non linéaire (Ambroise, 1999), une fois l'hypothèse de la stationnarité rejetée (Milly et al., 2008) ? C'est pour répondre à cette vaste question que l'ORE AgrHys a la chance, comme quelques autres observatoires de recherche, de bénéficier de financements pour acquérir de la donnée régulière, long-terme et sans hypothèses de fond, prédéfinies et figées, à tester. Ambroise (1999) résume bien les quatre fonctions qu'ont les ORE long-terme : (i) ce sont des laboratoires de terrain puisque les mesures fournissent des données (certains observatoires sont même des bassins expérimentaux où l'acquisition de données est alors guidé par une hypothèse forte, le plus souvent sur l'occupation et l'usage des sols du bassin versant et cette hypothèse est testée grandeur nature) ;

(ii) ce sont des sites de validation de méthodes ou de modèles, ils servent de support de construction de théories ; (iii) ce sont des observatoires du milieu qui permettent de connaître des tendances sur le long terme du milieu (évolution d'une pollution par exemple) ; et (iv) ce sont des lieux de formation technique ou universitaire.

Complémentaires aux ORE, il y a les observatoires opérationnels. Ces observatoires opérationnels de l'eau sont extrêmement divers : ils produisent ou non de la donnée, la rendent disponible sous une forme élaborée ou non, réalisent des analyses synthétiques et produisent des indicateurs pour le grand public ou les gestionnaires (Grandgirard et Barbier, 2010). Dans tous les cas, les observatoires opérationnels sont des lieux de rencontres et d'échanges entre acteurs institutionnels et gestionnaires.

Une analyse, même rapide, de ces deux types d'observatoires montre la grande distance qui les sépare ainsi que, souvent, leur méconnaissance mutuelle. Ceci est paradoxal, d'autant plus que les observatoires opérationnels s'appuient nécessairement à un moment ou à un autre sur la connaissance élaborée sur les observatoires de recherche. L'expérience de mon unité de recherche d'accueil montre également que lorsque les questions sociétales ou environnementales sont complexes, il y a un détour nécessaire par le couple observation-modélisation sur les observatoires de recherche. Sur l'ORE AgrHys, comme plus généralement (Hrachowitz et al., 2013), il faudra que les scientifiques affichent mieux les observatoires de recherche et diffusent les théories et résultats obtenus sur ces sites. L'hydrologie est sûrement un domaine où ce passage de la connaissance devrait être facilité, tant les enjeux sont importants et sensibles. Mais cette restitution auprès d'acteurs locaux et grand public, au-delà des supports techniques et pédagogiques comme des schémas ou des maquettes hydrologiques passe par une réelle compétence dans la médiation scientifique. Les médiateurs savent s'adapter au niveau de connaissance de l'interlocuteur et répondre à ses questionnements.

Bibliographie générale

Akkal, N., 2008. Description des systèmes d'exploitation du bassin versant de Kervidy-Naizin. NitroEurope IP, pp. 71.

Ambroise, B. (Ed.), 1999. La dynamique du cycle de l'eau dans un bassin versant - Processus, facteurs, modèles. Tempus, Bucarest, 1-200 pp.

Aquilina, L., Vergnaud-Ayraud, V., Labasque, T., Bour, O., Molenat, J., Ruiz, L., de Montety, V., De Ridder, J., Roques, C., Longuevergne, L., 2012. Nitrate dynamics in agricultural catchments deduced from groundwater dating and long-term nitrate monitoring in surface- and groundwaters. Science of the Total Environment, 435: 167-178.

Babovic, V., 2005. Data mining in hydrology. Hydrological Processes, 19(7): 1511-1515.

Barthold, F.K., Tyralla, C., Schneider, K., Vaché, K.B., Frede, H.-G., Breuer, L., 2011. How many tracers do we need for end member mixing analysis (EMMA)? A sensitivity analysis. Water Resources Research, 47(8): W08519.

Beaujouan, V., Durand, P., Ruiz, L., Aurousseau, P., Cotteret, G., 2002. A hydrological model dedicated to topography-based simulation of nitrogen transfer and transformation: rationale and application to the geomorphology-denitrification relationship. hydrological Processes, 162: 493-507.

Benhamou, C., 2012. Modélisation de l'effet des interactions haies-cultures sur les transferts d'eau et d'azote à l'échelle d'un petit bassin versant agricole., INRA-Agrocampus Ouest, Rennes, 206 pp.

Benitez-Gilabert, M., Alvarez-Cobelas, M., Angeler, D.G., 2010. Effects of climatic change on stream water quality in Spain. Clim. Change, 103(3-4): 339-352.

Beven, K. (Ed.), 1997. Distributed modelling in hydrology: applications of the TOPMODEL Concept. . Advances in Hydrological Processes. . Wiley, Chichester, 350 pp.

Bloschl, G., Sivapalan, M., 1995. Scale issues in hydrological modeling - a review. Hydrological Processes, 9(3-4): 251-290.

Bordenave, P., Merceron, M., 1999. Présentation des bassins versants ateliers (Coët-Dan et Kerharo) et de la baie de Douarnenez. Bassins versants, Pollutions diffuses: du bassin versant au littoral: 107-124.

Borken, W., Matzner, E., 2009. Reappraisal of drying and wetting effects on C and N mineralization and fluxes in soils. Global Change Biology, 15(4): 808-824.

Bower, D., Hannah, D.M., McGregor, G.R., 2004. Techniques for assessing the climatic sensitivity of river flow regimes. Hydrological Processes, 18(13): 2515-2543.

BRGM/RP, R.d.s., Juin 2000. Qualité des eaux en Bretagne - Ruissellement - Infiltration - Temps de réponse, Bassins versants : le Yar (22), l'Horn (29) et le Coët Dan (56). Rapport d'étape (année 2). BRGM/RP-50262-FR, BRGM.

Brisson, N., Mary, B., Ripoche, D., Jeuffroy, M.H., Ruget, F., Nicoullaud, B., Gate, P., Devienne-Barret, F., Antonioletti, R., Durr, C., Richard, G., Beaudoin, N., Recous, S., Tayot, X., Plenet, D., Cellier, P., Machet, J.M., Meynard, J.M., Delecolle, R., 1998. STICS: a generic model for the simulation of crops and their water and nitrogen balances. I. Theory and parameterization applied to wheat and corn. Agronomie, 18: 311-346.

Burt, T., Butcher, D.P., Coles, N., Thomas, A.D., 1983. The natural history of Slapton Ley nature reserve XV: hydrological processes in the Slapton Wood catchment. Field Studies, 5: 731-752.

Burt, T.P., Howden, N.J.K., Worrall, F., Whelan, M.J., 2010. Long-term monitoring of river water nitrate: how much data do we need? J. Environ. Monit., 12(1): 71-79.

Burt, T.P., Worrall, F., 2009. Stream nitrate levels in a small catchment in south west England over a period of 35 years (1970-2005). Hydrological Processes, 23(14): 2056-2068.

Cann, C., 1990. Transfert du phosphore d'une zone d'élevage intensif vers les eaux. http://cemadoc.irstea.fr/cemoa/PUB00002135, Cemagref, Rennes GERE.

Cann, C., Villebonnet, C., 1994. Suivi de la qualité des eaux: étude menée sur le bassin versant expérimental du Coët Dan (Morbihan), 2ème année. http://cemadoc.irstea.fr/cemoa/PUB00000562, Cemagref Rennes, déchets solides.

Cappus, P., 1960. Bassin expérimental d'Alrance - Etude des lois de l'écoulement - Application au calcul et à la prévision des débits. La houille Blanche, A: 493-520.

Carluer, N., 1998. Vers une modélisation hydrologique adaptée à l'évaluation des pollutions diffuses: prise en compte du réseau anthropique. Application au bassin versant de Naizin (Morbihan). Université Pierre et Marie Curie.

Carluer, N., De Marsily, G., 2004. Assessment and modelling of the influence of man-made networks on the hydrology of a small watershed: implications for fast flow components, water quality and landscape management. Journal of Hydrology, 285(1-4): 76-95.

Cheverry, C. (Ed.), 1998. Agriculture intensive et qualité des eaux. INRA Editions, 297 pp.

Cognard, A.L., Loumagne, C., Normand, M., Olivier, P., Ottle, C., Vidalmadjar, D., Louahala, S., Vidal, A., 1995. Evaluation of the ERS-1 synthetic aperture radar capacity to estimate surface soil-moisture - 2-year results over the Naizin watershed. Water Resources Research, 31(4): 975-982.

Dawson, J.J.C., Soulsby, C., Tetzlaff, D., Hrachowitz, M., Dunn, S.M., Malcolm, I.A., 2008. Influence of hydrology and seasonality on DOC exports from three contrasting upland catchments. Biogeochemistry, 90(1): 93-113.

Delpla, I., Jung, A.V., Baures, E., Clement, M., Thomas, O., 2009. Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production. Environment International, 35(8): 1225-1233.

Dettling, M., 2012. Applied time series analysis, Zürich.

Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molenat, J., Curmi, P., 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 64(24): 4131-4151.

Dubreuil, P., 2003. Hydrologie: la naissance d'une science, La science hydrologique, du service des colonies à l'aide au développement, essai historique. L'Harmattan, pp. 35-47.

Ducharne, A., 2011. Apports de la modélisation pour comprendre le milieu physique et les impacts de l'anthropisation, Université Pierre et Marie Curie, Paris.

Dunne, T., Black, R.D., 1970. An experimental investigation of runoff production in permeable soils. Water Resour. Res., 6(2): 478-490.

Durand, P., Ferchaud, F., Salmon-Monviola, J., Goetschel, F., Martin, C., 2006. Etude sur l'évolution des paramètres nitrates dans les eaux brutes des bassins versants Bretagne Eau Pure et des autres bassins versant bretons, UMR SAS INRA-Agrocampus Ouest, Rennes.

Durand, P., Torres, J.L.J., 1996. Solute transfer in agricultural catchments: The interest and limits of mixing models. Journal of Hydrology, 181(1-4): 1-22.

Faucheux, M., Fovet, O., Gruau, G., Jaffrezic, A., Petitjean, P., Gascuel-Odoux, C., Ruiz, L., 2013. Real time high frequency monitoring of water quality in river streams using a UV-visible spectrometer: interest, limits and consequences for monitoring strategies. In: Abstract, G.R. (Ed.), EGU General Assembly 2013. EGU, Vienna, Austria.

Gascuel-Odoux, C., 2000. Le cycle de l'eau au siècle des lumières. Aperçu à partir d'un texte historique et prétexte à un certain regard sur l'hydrologie. Adaptation et commentaire. Natures Sciences Sociétés, 8(2): 39-51.

Gascuel-Odoux, C., Aurousseau, P., Durand, P., Ruiz, L., Molenat, J., 2010. The role of climate on inter-annual variation in stream nitrate fluxes and concentrations. Science of the Total Environment, 408(23): 5657-66.

Grandgirard, A., Barbier, R., 2010 Les Observatoires de l’eau, des outils au service de l’évaluation ? In: Développement durable et territoires [En ligne] (Ed.), Dossier 8 : Méthodologies et pratiques territoriales de l’évaluation en matière de développement durable. Réseau « Développement durable et territoires fragiles ».

Gruau, G., Viaud, V., Denès, J., Durand, P., Jaffrezic, A., Panaget, T., Pierson-Wickmann, A.C., Rouxel, M., 2012. Matière organique des eaux et des sols. In: Merot, P., Dubreuil, P., Delahaye, D., Desnos, P. (Eds.), Changement climatique dans l'Ouest - Evolution, impacts, perceptions. Presses Universitaires de Rennes, Rennes, pp. 229-238.

Gruau, G., Vidy, A., Dia, A., Molenat, J., Jaffrezic, A., Petitjean, P., Henin, O., Lecoz Boutnik, M., 2001. Role of seasonal and interannual variability on the cycling and transport of DOC and trace metals across the wetland-stream transition, AGU 2001 Fall Meeting, San Francisco, California, USA.

Gunnerson, C.G., 1966. Optimizing sampling intervals in tidal estuaries. J. Sanit. Eng. Div. ASCE, 92(SA2): 103-125.

Gupta, H.V., Wagener, T., Liu, Y.Q., 2008. Reconciling theory with observations: elements of a diagnostic approach to model evaluation. Hydrological Processes, 22(18): 3802-3813.

Hamilton, S., 2013. The best water data possible! 5 key requirements for modern systems, Whitepaper, Aquatic Informatics, pp. 10.

Harms, T.K., Grimm, N.B., 2010. Influence of the hydrologic regime on resource availability in a semi-arid stream-riparian corridor. Ecohydrology, 3(3): 349-359.

Howden, N.J.K., Burt, T.P., Worrall, F., Whelan, M.J., Bieroza, M., 2010. Nitrate concentrations and fluxes in the River Thames over 140 years (1868-2008): are increases irreversible? Hydrological Processes, 24(18): 2657-2662.

Hrachowitz, M., Savenije, H., Bogaard, T.A., Tetzlaff, D., Soulsby, C., 2013a. What can flux tracking teach us about water age distribution patterns and their temporal dynamics? Hydrol. Earth Syst. Sci., 17(2): 533-564.

Hrachowitz, M., Savenije, H.H.G., Blöschl, G., McDonnell, J.J., Sivapalan, M., Pomeroy, J.W., Arheimer, B., Blume, T., Clark, M.P., Ehret, U., Fenicia, F., Freer, J.E., Gelfan, A., Gupta, H.V., Hughes, D.A., Hut, R.W., Montanari, A., Pande, S., Tetzlaff, D., Troch, P.A., Uhlenbrook, S., Wagener, T., Winsemius, H.C., Woods, R.A., Zehe, E., Cudennec, C., 2013b. A decade of Predictions in Ungauged Basins (PUB) - a review. Hydrological Sciences Journal.

IAHS/AISH, 2000. IAHS Handbook / Livret de l'AISH, Wallingford (Royaume Uni).

James, A., 1976. Water quality. In: Rodda, J.C. (Ed.), Facets of hydrology. John Wiley & sons, pp. 177-198.

Jones, A.L., Smart, P.L., 2005. Spatial and temporal changes in the structure of groundwater nitrate concentration time series (1935-1999) as demonstrated by autoregressive modelling. Journal of Hydrology, 310(1-4): 201-215.

Keller, H.M., 1972. Factors affecting water quality of small mountain streams. In: IASH (Ed.), Symposium of Wellington: Results of research on representative and experimental basins, pp. 162-169.

Khaliq, M.N., Ouarda, T., Gachon, P., Sushama, L., St-Hilaire, A., 2009. Identification of hydrological trends in the presence of serial and cross correlations: A review of selected methods and their application to annual flow regimes of Canadian rivers. Journal of Hydrology, 368(1-4): 117-130.

Kirchner, J.W., Feng, X.H., Neal, C., 2000. Fractal stream chemistry and its implications for contaminant transport in catchments. Nature, 403: 524-527.

Kumar, P., Ruddell, B.L., 2010. Information driven ecohydrologic self-oragnization. Entropy, 12(10): 2085-2096.

Lambert, T., Pierson-Wickmann, A.-C., Gruau, G., Thibault, J.-N., Jaffrezic, A., 2011. Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments. Journal of Hydrology, 402(3–4): 228-238.

Lambs, L., Brunet, F., Probst, J.L., 2009. Isotopic characteristics of the Garonne River and its tributaries. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 23(16): 2543-2550.

Martin, C., Aquilina, L., Gascuel-Odoux, C., Molenat, J., Faucheux, M., Ruiz, L., 2004. Seasonal and interannual variations of nitrate and chloride in stream waters related to spatial and

temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments. Hydrological Processes, 18(7): 1237-1254.
Merot, P., Bourguet, M., Le Leuch, M., 1981. Analyse d'une crue à l'aide du traçage naturel par l'oxygène 18, mesuré dans les pluies, le sol, le ruisseau. CATENA, 8: 69-81.
Merz, R., Bloschl, G., 2003. A process typology of regional floods. Water Resources Research, 39(12).
Milly, P.C.D., Betancourt, J., Falkenmark, M., Hirsch, R.M., Kundzewicz, Z.W., Lettenmaier, D.P., Stouffer, R.J., 2008. Stationarity is dead: whither water management? Science, 319(1 February 2008): 573-574.
Molenat, J., Davy, P., Gascuel-Odoux, C., Durand, P., 2000. Spectral and cross-spectral analysis of three hydrological systems. Physics and Chemistry of the Earth Part B-Hydrology Oceans and Atmosphere, 25(4): 391-397.
Molenat, J., Gascuel-Odoux, C., 2002. Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water quality. Hydrological Processes, 16(2): 479-492.
Molenat, J., Gascuel-Odoux, C., Aquilina, L., Ruiz, L., 2013. Use of gaseous tracers (CFCs and SF6) and transit-time distribution spectrum to validate a shallow groundwater transport model. Journal of Hydrology, 480: 1-9.
Molénat, J., Gascuel-Odoux, C., Davy, P., Durand, P., 2005. How to model shallow water-table depth variations: the case of the Kervidy-Naizin catchment, France. Hydrological Processes, 19(4): 901-920.
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.
Monchy, A., Merot, P., 2012. Rapport final - Réflexion sur la mise en réseau des observatoires agro-hydrologiques pour la construction de mesures de gestion vis-à-vis des pollutions diffuses, INRA, UMR1069, Rennes.
Montanari, A., Young, G., Savenije, H.H.G., Hughes, D., Wagener, T., Ren, L.L., Koutsoyiannis, D., Cudennec, C., Toth, E., Grimaldi, S., Blöschl, G., Sivapalan, M., Beven, K., Gupta, H., Hipsey, M., Schaefli, B., Arheimer, B., Boegh, E., Schymanski, S.J., Di Baldassarre, G., Yu, B., Hubert, P., Huang, Y., Schumann, A., Post, D., Srinivasan, V., Harman, C., Thompson, S., Rogger, M., Viglione, A., McMillan, H., Characklis, G., Pang, Z., Belyaev, V., 2013. "Panta Rhei – Everything Flows": Change in hydrology and society – The IAHS Scientific Decade 2013–2022. Hydrological Sciences Journal.
Monteith, D.T., Evans, C.D., Reynolds, B., 2000. Are temporal variations in the nitrate content of UK upland freshwaters linked to the North Atlantic Oscillation? Hydrological Processes, 14(10): 1745-1749.
Moran, M.S., Peters, D.P.C., McClaran, M.P., Nichols, M.H., Adams, M.B., 2008. Long-term data collection at USDA experimental sites for studies of ecohydrology. Ecohydrology, 1(4): 377-393.
Moreau, P., 2012. Modélisation intégrée des systèmes agricoles et de la dynamique de l'azote dans les bassins versants : de la conception du modèle au test de scénarios., INRA-Agrocampus Ouest, Rennes, 272 pp.
Morel, B., 2009. Transport de carbone organique dissous dans un bassin versant agricole à nappe superficielle, Agrocampus Ouest, Rennes, 208 pp.
Morel, B., Durand, P., Jaffrezic, A., Gruau, G., Molenat, J., 2009. Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment. Hydrological Processes, 23(20): 2888-2901.
Moss, B., Hering, D., Green, A.J., Aidoud, A., Becares, E., Beklioglu, M., Bennion, H., Boix, D., Brucet, S., Carvalho, L., Clement, B., Davidson, T., Declerck, S., Dobson, M., van Donk, E., Dudley, B., Feuchtmayr, H., Friberg, N., Grenouillet, G., Hillebrand, H., Hobaek, A., Irvine, K., Jeppesen, E., Johnson, R., Jones, I., Kernan, M., Lauridsen, T.L., Manca, M., Meerhoff, M., Olafsson, J., Ormerod, S., Papastergiadou, E., Penning, W.E., Ptacnik, R., Quintana, X., Sandin, L., Seferlis,

M., Simpson, G., Trigal, C., Verdonschot, P., Verschoor, A.M., Weyhenmeyer, G.A., 2009. Climate change and the future of freshwater biodiversity in Europe: a primer for policy-makers. Freshwater Reviews, 2: 103-130.

Mulholland, P.J., Hill, W.R., 1997. Seasonal patterns in streamwater nutrient and dissolved organic carbon concentrations: Separating catchment flow path and in-stream effects. Water Resources Research, 33(6): 1297-1306.

Neal, C., 1997. A view of water quality from the Plynlimon watershed. Hydrology & Earth System Sciences, 1(3): 743-753.

Neal, C., Reynolds, B., Norris, D., Kirchner, J.W., Neal, M., Rowland, P., Wickham, H., Harman, S., Armstrong, L., Sleep, D., Lawlor, A., Woods, C., Williams, B., Fry, M., Newton, G., Wright, D., 2011. Three decades of water quality measurements from the Upper Severn experimental catchments at Plynlimon, Wales: an openly accessible data resource for research, modelling, environmental management and education. Hydrological Processes, 25(24): 3818-3830.

Neal, C., Reynolds, B., Rowland, P., Norris, D., Kirchner, J.W., Neal, M., Sleep, D., Lawlor, A., Woods, C., Thacker, S., Guyatt, H., Vincent, C., Hockenhull, K., Wickham, H., Harman, S., Armstrong, L., 2012. High-frequency water quality time series in precipitation and streamflow: From fragmentary signals to scientific challenge. Science of the Total Environment, 434: 3-12.

OMM, 2013. Le climat dans le monde 2001-2010 - une décennie d'extrêmes climatiques: rapport de synthèse. 978-92-63-21119-4, Organisation Météorologique Mondiale, Genève.

Orwin, J.F., Smart, C.C., 2004. Short-term spatial and temporal patterns of suspended sediment transfer in proglacial channels, small River Glacier, Canada. Hydrological Processes, 18(9): 1099-1085.

Oygarden, L., 2013. Future challenges of agricultural monitoring. In: Bechmann, M., Deelstra, J. (Eds.), Agriculture and Environment - Long term Monitoring in Norway. Akademika publishing, Trondheim, pp. 363-379.

Panu, U.S., Unny, T.E., Ragade, R.K., 1978. Feature prediction model in synthetic hydrology based on concepts of pattern-recognition. Water Resources Research, 14(2): 335-344.

Payraudeau, S., van der Werf, H.M.G., Vertes, F., 2007. Analysis of the uncertainty associated with the estimation of nitrogen losses from farming systems. Agricultural Systems, 94(2): 416-430.

Pierce, R.S., Hornbeck, J.K., Likens, G.E., Borman, F.H., 1970. Effect of elimination of vegetation on stream water quantity and quality. In: IASH (Ed.), Symposium of Wellington: Results of research on representative and experimental basins, pp. 311-328.

Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., 2007. Organic complexation of rare earth elements in natural waters: Evaluating model calculations from ultrafiltration data. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 71(11): 2718-2735.

Probst, A., Fritz, B., Viville, D., 1995. Midterm trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the Strengbach Catchment (Vosges Mountains, France). Water Air Soil Pollut., 79(1-4): 39-59.

Reynolds, B., Edwards, A., 1995. Factors influencing dissolved nitrogen concentrations and loadings in upland streams of the UK. Agricultural Water Management, 27: 181-202.

Rodda, J.C., 1976. Basin studies. In: Rodda, J.C. (Ed.), Facets of hydrology. John Wiley & sons, pp. 257-297.

Salmon-Monviola, J., Moreau, P., Benhamou, C., Durand, P., Merot, P., Oehler, F., Gascuel-Odoux, C., 2013. Effect of climate change and increased atmospheric CO2 on hydrological and nitrogen cycling in an intensive agricultural headwater catchment in western France. Clim. Change(120): 433-447.

Schär, C., Jendritzky, G., 2004. Hot news from summer 2003. Nature, 432(2 december 2004): 559-560.

Seeger, M., Errea, M.P., Begueria, S., Arnaez, J., Marti, C., Garcia-Ruiz, J.M., 2004. Catchment soil moisture and rainfall characteristics as determinant factors for discharge/suspended sediment hysteretic loops in a small headwater catchment in the Spanish pyrenees. Journal of Hydrology, 288(3-4): 299-311.

Shastry, J.S., Fan, L.T., Erickson, L.E., 1972. Analysis of water quality data using spectral analysis. Water Air Soil Pollut, 1(3): 233-256.
Soulsby, C., Neal, C., Laudon, H., Burns, D.A., Merot, P., Bonell, M., Dunn, S.M., Tetzlaff, D., 2008. Catchment data for process conceptualization: simply not enough? Hydrological Processes, 22(12): 2057-2061.
Thodsen, H., Hasholt, B., Kjarsgaard, J.H., 2008. The influence of climate change on suspended sediment transport in Danish rivers. Hydrological Processes, 22(6): 764-774.
Thomann, R.V., 1967. Time series analysis of water quality data. J. Sanit. Eng. Div. ASCE, 93(SA1): 1-23.
Vagstad, N., Bechmann, M., 2013. Long term monitoring data and its role in society decision making. In: Bechmann, M., Deelstra, J. (Eds.), Agriculture and Environment - Long term Monitoring in Norway. Akademika publishing, Trondheim, pp. 11-18.
van Vliet, M.T.H., Zwolsman, J.J.G., 2008. Impact of summer droughts on the water quality of the Meuse river. Journal of Hydrology, 353(1-2): 1-17.
Vegas-Vilarrúbia, T., Sigró, J., Giralt, S., 2012. Connection between El Niño-Southern Oscillation events and river nitrate concentrations in a Mediterranean river. Science of the Total Environment, 426(0): 446-453.
Viaud, V., Merot, P., Baudry, J., 2004. Hydrochemical buffer assessment in agricultural landscapes: From local to catchment scale. Environ. Manage., 34(4): 559-573.
Walling, D.E., Foster, I.D.L., 1978. The 1976 drought and the nitrate levels in the River Exe basin. Journal of the Institution of Water Engineers and Scientists, 32(4): 341-352.
Webb, B.W., Hannah, D.M., Moore, R.D., Brown, L.E., Nobilis, F., 2008. Recent advances in stream and river temperature research. Hydrological Processes, 22(7): 902-918.
Webb, B.W., Walling, D.E., 1985. Nitrate behaviour in streamflow from a grassland catchment in Devon, U.K. . Water Research, 19(8): 1005-1016.
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. Hydrological Sciences Journal, 54(1): 101-123.
Whitfield, P.H., Whitley, W.G., 1986. Water quality-discharge relationships in the Yukon River Basin, Canada. In: association, A.w.r. (Ed.), Cold regiions hydrology symposium, pp. 149-156.
Widiatmaka, 1994. Analyse structurale et fonctionnement hydrique d'un système pédologique limoneux acide sur granite et sur schiste du massif armoricain, France, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, Rennes.
Williams, G.P., 1989. Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers. Journal of Hydrology, 111(1-4): 89-106.
Yiou, P., 2011. L'analyse des données climatiques. In: Jeandel, C., Mosseri, R. (Eds.), Le climat à découvert. CNRS Editions, Paris, pp. 136-137.
Zhang, L., Dawes, W.R., Walker, G.R., 2001. Response of mean annual evapotranspiration to vegetation changes at catchment scale. Water Resources Research, 37(3): 701-708.
Zhang, Y.K., Schilling, K., 2005. Temporal variations and scaling of streamflow and baseflow and their nitrate-nitrogen concentrations and loads. Advances in Water Resources, 28(7): 701-710.

Liste des tableaux

Tableau 2.1. Dénomination et profondeur des piézomètres instrumentés et toujours suivis sur le bassin versant de Kervidy-Naizin. 29
Tableau 7.1. Tableau comparatif des méthodes proposées dans cette thèse. 128

Table des figures

Figure 1.1. Hétérogénéité (variabilité) des processus hydrologiques pour une gamme d'échelles temporelles (D'après Bloschl et Sivapalan (1995)) 6
Figure 1.2. Décomposition d'une chronique temporelle en appliquant la fonction « decompose » dans R. Par défaut, trois niveaux sont détectés : la tendance, la saisonnalité et les résidus, qui traduisent des variations évènementielles. (Adaptée de (Dettling, 2012)) 7
Figure 1.3. Transcription graphique de la base du papier de Gupta et al. (2008). Les modèles sont une mise en code de la théorie. L'information est issue d'un traitement de données orienté par le questionnement. Alors que les informations sont couramment utilisées pour faire fonctionner les modèles, ils souhaitent qu'une attention plus grande soit portée sur l'utilisation des données pour construire les théories. 13
Figure 1.4. Les trois niveaux d'informations utiles pour contraindre un modèle prédictif (d'après Gupta et al., 2008 ; © 2008 John Wiley and Sons, Ltd.) Dans cette thèse, l'accent est mis sur l'identification de signatures. 14
Figure 2.1. Le bassin de Naizin-Stimoës (grisé) de 12 km² est remplacé par le bassin de Kervidy-Naizin (rouge) suite au développement du bourg de Naizin (d'après GéoSAS). 20
Figure 2.2. Localisation géographique de la commune de Naizin, en Europe, en Bretagne. Contexte climatique dans lequel se situe Naizin (hivers plus frais, été plus chaud, pluies modérées). (d'après © Bretagne Environnement, données Météo France) 22
Figure 2.3. Moyennes mensuelles de la profondeur du toit de la nappe, illustrant le battement de nappe intra- et interannuel. 23
Figure 2.4. Carte pédologique (classes d'hydromorphie) et localisation des instruments de mesure sur Kervidy-Naizin. (d'après Geosas) 24
Figure 2.5. Diversité des sols du bassin versant de Kervidy-Naizin. (d'après Walter et Curmi dans Cheverry (1998)) 24
Figure 2.6. Chronique des paramètres hydrométéorologiques a) des cumuls mensuels de pluie, débit spécifique et évapotranspiration potentielle ; b) moyennes mensuelles des températures journalières moyennes (noir), maxima (rouge) et minima (bleu). 25
Figure 2.7. Carte du parcellaire sur Kervidy-Naizin et occupation du sol en 2010. Localisation de l'instrumentation. (d'après Geosas) 26
Figure 2.8. Schéma de situation de la station de jaugeage à l'exutoire de Kervidy Naizin et photo du seuil à deux largeurs. 27
Figure 2.9. Photo de la station de mesure météorologique, dite « Le Toullo ». Les pluviomètres à augets et manuel ne figurent pas sur cette photo. 28

Figure 2.10. (Page suivante) Schéma illustrant le fonctionnement hydrologique du bassin versant de Kervidy-Naizin, construit à partir des travaux de Dia et al. (2000), Lambert et al. (2011), Molenat et al. (2005, 2008) et Morel et al. (2009). 31
Figure 3.1. (Page suivante) Schéma illustrant le fonctionnement hydrologique du bassin versant complété par les acquis sur chlorure et sulfate. 54
Figure 4.1. (Page suivante) Schéma illustrant le fonctionnement hydrologique du bassin versant, accentuant sur les effets des conditions hydrométéorologiques. 74
Figure 5.1. (Page suivante) Schéma illustrant le fonctionnement hydrologique du bassin versant et les variations lors d'évènements de crue. 96
Figure 6.1. L'arithmétique de l'analyse spectrale (d'après Gunnerson, 1966), illustration du passage du domaine temporel au domaine fréquentiel. L'estimation de la puissance spectrale est proportionnelle à l'amplitude des cycles et est représenté en fonction de l'inverse de la période des cycles (fréquence). 101
Figure 6.2. (Page suivante) Schéma illustrant les conclusions de ce chapitre sur l'analyse spectrale des chroniques de Kervidy-Naizin site de l'ORE AgrHys. 116

Annexe

Quelques questions-réponses pour tous autour du sujet de la thèse

Cette annexe est destinée au grand public. Elle répond à douze questions autour du sujet de thèse. Les questions pourraient être celles que se pose le grand public après la lecture du résumé de la thèse.

Le format est inspiré de l'émission radiophonique « La science en question » diffusée sur France Bleu Armorique. Il y a une question et une relance. La réponse doit être concise.

Liste des questions

1. La qualité de l'eau, qu'est-ce que c'est ?
2. Qu'est-ce qu'une eau de bonne qualité ?
3. De la source au fleuve, la qualité de l'eau change-t-elle ?
4. La qualité de l'eau change-t-elle avec la météo ?
5. On dit que l'agriculture impacte la qualité de l'eau, est-ce bien vrai ?
6. Nous disions que l'agriculture impacte la qualité de l'eau, pouvez-vous faire un bref rappel avant de nous dire ce qui est fait pour lutter contre cela ?
7. Peut-on boire l'eau de la rivière ?
8. Pourquoi parle-t-on de réchauffement climatique alors qu'il a fait si moche au printemps dernier ?
9. Le changement climatique a-t-il un effet sur la qualité des eaux ?
10. Un observatoire de recherche sur l'eau, qu'est-ce que c'est ?
11. Comment mesure-t-on la qualité chimique de l'eau ?
12. Qu'est-ce que l'analyse spectrale ?

1

« La qualité de l'eau, qu'est-ce que c'est ? »

« Pour définir la qualité de l'eau, il faut d'abord savoir de quelle eau on parle. Les critères de qualité diffèrent selon l'usage de l'eau : ils ne sont pas les mêmes pour l'eau libre qui coule dans les cours d'eau que pour l'eau potable. Et si certains critères sont partagés, alors ce sont les objectifs de qualité qui changent. Par exemple, la qualité de l'eau potable doit répondre à trois critères : l'absence de microbes pathogènes, la qualité organoleptique - c'est-à-dire la couleur, l'odeur et le goût de l'eau - et la composition chimique de l'eau. Les valeurs seuils de qualité ou références sont établies par les instances internationales qui se basent sur un grand nombre de données expérimentales ou d'études sanitaires. »

« Et qu'en est-il de la qualité de l'eau des cours d'eau ? »

« La qualité des cours d'eau est encadrée par une directive européenne appelée la Directive cadre sur l'eau. Ce texte requière l'atteinte d'objectifs relatifs à l'état écologique et chimique des eaux.

L'état écologique des cours d'eau se définit par des indicateurs de qualité de trois niveaux. Le premier niveau est le niveau biologique ou écologique : il porte sur la biodiversité dans l'eau, prenant en compte les micro-organismes, algues, plantes supérieures et poissons. Le second niveau est la qualité physico-chimique, en particulier des paramètres qui sont garants de la vie dans le cours d'eau comme la température, la teneur en oxygène dissous, en nutriments et la turbidité. Le troisième niveau est l'hydro-morphologie du cours d'eau, par exemple, profondeur, courant, l'existence de frayère, la continuité écologique du cours d'eau, etc. qui conditionne les conditions d'habitat et de circulation des espèces animales (poissons).

L'état chimique des cours d'eau est défini par des limites de concentrations pour 41 substances prioritaires suivies dans l'eau, dont 8 dangereuses. Les métaux lourds et micro polluants organiques comme certains pesticides sont réglementés.

En 2009, en France, près de 45% des cours d'eau sont en très bon ou bon état écologique et la même proportion en bon état chimique (mais à cette date, près d'un tiers des états chimiques était encore indéterminé). »

2

« Qu’est-ce qu’une eau de bonne qualité ? »

« Dans l’environnement, une eau de bonne qualité c’est une eau en qualité et en quantité suffisante pour assurer un fonctionnement durable des écosystèmes et satisfaire les usages. Autrement dit, c’est une eau qui doit permettre d’être milieu de vie pour les organismes aquatiques, mais aussi de subvenir aux besoins de l’alimentation des populations ou des productions agricoles et industrielles. »

« Mais qui définit si une eau remplit ces conditions ? »

« C’est une directive européenne, la DCE pour Directive cadre sur l’eau, qui définit le "bon état" des **masses d’eau**. Les masses d‘eau de surface, comme les cours d’eau, les lacs, les retenues, sont en bon état quand l’état écologique et l’état chimique de celle-ci sont au moins de niveau “bons“. L’état écologique peut être de cinq niveaux : très bon, bon, moyen, médiocre et mauvais. Pour les indicateurs chimiques, soit on est en dessous de la norme et l’eau est de bonne qualité chimique ; soit au dessus de la norme, et l’eau est de mauvaise qualité chimique. Il suffit d’un paramètre en mauvaise état pour déclasser la masse d’eau. Aussi, un cours d’eau est de bonne qualité quand son état écologique est très bon ou bon ET son état chimique bon. Notons que la qualité des masses d’eau de surface est très variable, selon la saison, les activités humaines, le temps qu’il fait. La qualité des masses d’eaux souterraines dépend de leur état quantitatif et chimique. Ajoutons que les normes de qualité changent avec l’évolution des techniques de mesures : aujourd’hui, on décèle dans l’eau des molécules que l’on ne savait pas mesurer avant, à des concentrations très faibles. Une eau estimée de bonne qualité dans le passé serait peut-être déclassée aujourd’hui. »

3

« De la source au fleuve, la qualité de l'eau change-t-elle ? »

« Un cours d'eau s'écoule de l'amont, soit d'un point d'altitude élevé, à l'aval, un point d'altitude plus basse, sous l'action de la gravité. La morphologie du cours d'eau et le paysage qu'il traverse se transforment de l'amont à l'aval. A l'amont, l'écoulement est souvent turbulent, le lit du cours d'eau étroit et chaotique : rappelez-vous un ruisseau de montagne. Alors qu'à l'aval, pensez à la Vilaine par exemple, l'écoulement est plus lent, le lit plus large. Peut être vous figurez vous dans vos têtes des eaux de couleurs différentes. Ce n'est pas complètement faux. La turbidité, ou la charge en particules, qui donne sa couleur à l'eau, marque visuellement un changement de qualité de l'eau. Mais, notons qu'une eau claire peut-être de mauvaise qualité. »

« Y a-t-il d'autres paramètres qui changent ? »

« Oui, bien sûr. Pour n'en citer que quelques uns, mentionnons d'abord la teneur en dioxygène dissous : en amont, sous l'effet de l'agitation de l'eau, ou de l'écoulement turbulent, l'oxygène de l'air est plus en contact avec l'eau et se dissout dans celle-ci, alors qu'en aval, l'eau à un écoulement plus lent, et les échanges gazeux ne sont pas aussi importants. Un autre paramètre facilement mesurable est la température de l'eau : en amont, elle est souvent bien inférieure à celle en aval. Ces changements physico-chimiques ont des conséquences sur la qualité biologique des cours d'eau : on ne trouve pas toujours les mêmes espèces aquatiques en amont et en aval. Par exemple, la truite fario se trouvera plutôt en amont, dans des eaux fraiches et oxygénées alors que le brème commun préfèrera des eaux moins oxygénés, donc en aval. »

4

« La qualité de l'eau change-t-elle avec la météo ? »

« Avant de parler de l'effet de la météo sur la qualité de l'eau, il semble important de rappeler quelques notions du cycle de l'eau. Grâce à l'énergie solaire, l'eau liquide des océans et de la surface des continents s'évapore, puis se condense pour former les nuages. Puis, l'eau retombe sur les continents, sous forme de pluie ou de neige. En traversant l'atmosphère, l'eau déminéralisée des nuages se charge en sels minéraux. Cet enrichissement en sels minéraux continue au contact du sol et des plantes pour l'eau de ruissellement, qui glisse à la surface des continents, mais aussi au contact du sol et des roches pour l'eau de nappe, qui s'infiltre en profondeur. Ces eaux de compositions chimiques différentes alimentent toutes les rivières qui s'écoulent vers la mer. »

« Et alors, quel effet a la météo sur la qualité de l'eau ? »

« Prenons d'abord l'exemple d'une pluie en plein hiver, quand la nappe de surface affleure. Les proportions des différentes eaux qui alimentent la rivière changent : plus d'eau ruisselle à la rivière ; et par conséquent, la composition chimique de la rivière change aussi puisque l'eau qui ruisselle est riche en éléments particulaires et certaines molécules adsorbées à ces particules. Aussi, en réponse à une crue, l'eau de rivière est plus trouble et sa chimie est momentanément différente. Mais, dans d'autres circonstances, la contribution de l'eau de pluie, pauvre en sels minéraux, dilue l'eau de rivière.

Prenons aussi comme exemple l'effet important, mais différé, des sécheresses sur la teneur en nitrate des rivières. Lorsqu'un été est très sec, il y a un stockage temporaire de l'azote dans le sol sous forme de nitrate, provenant de la minéralisation de la matière organique du sol, et surtout des fertilisants apportés aux plantes qui n'ont pas été consommés puisque leur croissance a été ralentie voire stoppée par la sécheresse. A la fin de l'été, il reste alors beaucoup plus d'azote dans les sols, on dit que le « reliquat » est important, et cet excès est exporté dès que les conditions hydrologiques le permettent. Ainsi, l'hiver suivant une sécheresse estivale, les concentrations en nitrate dans la rivière sont plus importantes. En Bretagne, et ailleurs en Europe, cela a été très visible en 1976. »

5

« On dit que l'agriculture impacte la qualité de l'eau, est-ce bien vrai ? »

« Oui. En fait, toutes les activités humaines modifient notre environnement, et la qualité de l'eau en particulier. Que ce soit les stations d'épuration, les usines, les voiries ou l'agriculture, toutes ont un impact sur la qualité de l'eau. Les premières parce qu'elles rejettent de l'eau de qualité variable (bien que respectant les normes) directement dans les rivières. La voirie, elle, est « nettoyée » par l'eau de pluie qui parfois ruisselle jusqu'au cours d'eau. Enfin, l'effet de l'agriculture peut être aussi direct, lors de manipulation malheureuse d'une cuve de pesticide par exemple, mais aussi moins direct, on parle alors de pollution diffuse agricole, avec l'idée que l'ensemble du territoire agricole contribue à la pollution des eaux.»

« Mais alors comment l'agriculture a un effet sur la qualité de l'eau ? »

« Les pratiques de fertilisation et de protection des cultures ont longtemps été, et sont encore majoritairement chimiques. C'est-à-dire que des molécules, comme de l'azote minéral ou organique et des pesticides sont apportées sur les cultures. Normalement, elles sont utilisées par les plantes ou stockées et dégradées par les sols. Cependant, s'il y en a trop ou si les conditions lors de leur application ne sont pas bonnes (pluie, vent) ou selon leurs propriétés, ces molécules restent peu ou prou présentes dans l'environnement. Soit elles sont emportées vers les nappes avec l'eau qui s'infiltre, on parle alors de lixiviation ; soit elles sont emportées avec les eaux qui ruissellent à la surface des sols. Les masses d'eau sont alors contaminées de façon diffuse par l'agriculture. C'est souvent l'excédent qui est en cause, plus que la nature des produits. Les fumiers apportés sur les sols peuvent aussi être la source de pollutions microbiologiques ponctuelles. Et d'une façon plus générale, les rotations courtes et les conduites de culture comme le labour profond modifient les états de surface du sol et ainsi favorisent indirectement l'érosion des sols et avec lui le transport d'éléments adsorbés comme des métaux lourds et du phosphore par exemple. »

6

« Nous disions que l'agriculture impacte la qualité de l'eau, pouvez-vous faire un bref rappel avant de nous dire ce qui est fait pour lutter contre cela ? »

« L'effet de l'agriculture peut être direct, lors de manipulation malheureuse d'une cuve de pesticide par exemple, mais aussi moins direct, on parle alors de pollution diffuse agricole, avec l'idée que l'ensemble du territoire agricole contribue à la pollution des eaux. Ces pollutions diffuses sont liées au système agricole : intrants important, rotations courtes ou non adaptées aux conditions pédoclimatiques, conduites de cultures, distribution des cultures dans le paysage, etc.»

« Et alors qu'est-ce qui est fait aujourd'hui contre cela ? »

« Aujourd'hui, de nombreuses mesures tentent de résoudre ces problèmes de pollutions ponctuelles et diffuses. Autant les premières peuvent facilement être évitées par des actions de prévention, autant les secondes sont plus difficiles à traiter puisque c'est le système de culture qui doit changer ! Souvent il doit être mieux raisonné, mais dans certains cas, il faut envisager de nouveaux systèmes de production. Un autre point qui complique le problème de la pollution diffuse, c'est la durée que met une molécule pour atteindre la rivière après son application sur les cultures. Dans certaines régions, il faut plusieurs dizaines d'années ! Aussi, la contamination des rivières observée aujourd'hui est en partie liée aux pratiques du passé…Et nos pratiques actuelles déterminent la qualité de l'eau de demain. Prendre conscience du problème est un premier pas vers sa résolution, mais la route est encore longue… »

7

« Peut-on boire l'eau de la rivière ? »

« Oui. En fait, en France, on boit l'eau de la rivière au robinet ! Environ 40% de l'eau du robinet provient de prises d'eau en rivières et 60% des eaux souterraines. En Bretagne, c'est 80% des prises d'eau qui sont en cours d'eau. Les eaux souterraines sont préférées pour l'alimentation car elles sont souvent de meilleure qualité et plus protégées des pollutions que les eaux de surface. La composition des eaux de surface, dont les cours d'eau, est très changeante : quand le ruissellement est important, il apporte des particules de sol dans la rivière et les molécules adsorbées à ces particules de sols. Les eaux de surface sont plus sensibles aux contaminations microbiologiques et aux substances issues de la chimie de synthèse, aussi bien ponctuellement ou de façon accidentelle que de façon diffuse. »

« Mais alors, est-ce l'eau brute des rivières qui arrive au robinet ? »

« Non, bien sûr. L'eau prélevée dans le milieu est traitée pour être rendue potable, c'est-à-dire pour répondre aux objectifs de qualité des eaux destinées à la consommation humaine comme indiqué dans l' arrêté du 11 janvier 2007 du Code de la santé publique. Le traitement est réalisé en trois étapes. Il y a d'abord la clarification, qui débarrasse l'eau des éléments particulaires, puis l'affinage, qui vise à éliminer les composés organiques indésirables dissous notamment grâce à du charbon actif qui adsorbe ces éléments, et enfin la désinfection qui inactive ou tue les micro-organismes.

Il est amusant de noter que les eaux minérales conditionnées, prélevées directement aux sources ou dans les nappes, sont souvent plus riches en certains éléments minéraux que la réglementation et ne sont donc pas « potables » au sens de l'arrêté. Cette richesse en quelques éléments chimiques particuliers leur confère des vertus thérapeutiques. Ces eaux minérales bénéficient d'autorisations spéciales pour être commercialisées. »

8

« Pourquoi parle-t-on de réchauffement climatique alors qu'il a fait si moche au printemps dernier ? »

« Parce qu'il y a là, deux notions qui sont mélangées. Il faut distinguer deux niveaux de changements : la tendance, qui se décrit sur le long terme, plus de 20 ans, et la variabilité autour de cette tendance, qui s'observe à des pas de temps plus courts. »

« Alors le climat se réchauffe bien, même s'il fait moche et froid ? »

« En effet, le climat est bien en train de se réchauffer globalement. Cela est reconnu par la communauté scientifique, notamment par le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. Ils se basent sur les données de température, précipitation et vent du réseau mondial de stations météorologiques mis en place à la fin du 19ème siècle par l'Organisation Mondiale de la Météorologie. Depuis une trentaine d'années, des données satellites complètent ces mesures au sol. De plus, la paléoclimatologie, qui étudie les roches, les pollens, les cernes des arbres ou encore la composition de la neige, renseigne sur les climats passés, à l'échelle des temps géologiques. Certes, l'augmentation des températures n'a pas lieu partout, mais en moyenne, sur Terre, les températures augmentent.

D'ailleurs, on ne parle plus vraiment de réchauffement climatique, mais plutôt de changement climatique. Les changements plus courts ont toujours lieu : la saisonnalité est toujours observée, tout comme les évènements ponctuels. Et cette variabilité est même parfois accentuée puisque le changement climatique conduit aussi à une augmentation des évènements extrêmes d'une façon générale, et à des changements de la saisonnalité. Aussi, ça n'est pas parce que, une année, une saison est très différente des années précédentes qu'il faut oublier l'existence d'une tendance sur le long terme. Il faut au contraire mieux intégrer le caractère sans doute plus variable du climat. »

9

« Le changement climatique a-t-il un effet sur la qualité des eaux ? »

« Oui. Le changement climatique se traduit de nombreuses façons à la surface du globe. A certains endroits, les températures augmentent, à d'autres, la saisonnalité est modifiée, ou il y a plus d'évènements extrêmes ou la pluviosité augmentera ici alors qu'ailleurs les sécheresses seront plus fréquentes… Et tous ces changements ont une influence, plus ou moins directe, positive ou négative, sur la qualité de l'eau. En effet, il est difficile de prévoir l'impact du changement climatique sur la qualité de l'eau puisqu'il joue sur tous les stades du cycle biogéochimique des éléments. Il modifie aussi le cycle de l'eau, ce qui a plusieurs effets. Cela change les conditions de transport des éléments, mais aussi la croissance et donc les besoins des plantes, l'occupation des sols et les activités humaines. »

« Comment fait-on alors pour avoir une idée de l'impact du changement climatique sur la qualité de l'eau ? »

« Tout d'abord, les études doivent être locales, puisque le changement climatique se traduit différemment en fonction du lieu où l'on est. Ensuite, il existe deux approches complémentaires : l'analyse de données passées et la modélisation. La première cherche à partir des historiques de données les impacts des changements qui ont déjà eu lieu. La seconde utilise d'une part des modèles qui décrivent le fonctionnement de l'environnement et d'autre part des données climatiques appelées scénarios climatiques pour étudier les impacts modélisés. Autant nous sommes sûres que le climat, et donc le changement de climat, a un impact sur la qualité de l'eau, autant les estimations sont entachées de nombreuses incertitudes. »

10

« Un observatoire de recherche sur l'eau, qu'est-ce que c'est ? »

« Tout scientifique a un objet d'étude. Celui de l'hydrologue, le scientifique qui s'intéresse à l'eau de surface, s'appelle un bassin versant. C'est une portion de territoire qui contribue à l'écoulement d'un ou plusieurs cours d'eau. Il est défini à partir d'un exutoire, point situé sur un cours d'eau, et est délimité par la ligne de crête. En général, les précipitations tombées sur cette surface alimenteront les cours d'eau qui coulent en son sein. Les bassins versants choisis par les hydrologues pour être les supports de leurs recherches s'appellent des observatoires de recherche sur l'eau. »

« Des expériences y sont alors réalisées ? »

« Oui, ce sont alors des bassins expérimentaux. Les expériences consistent par exemple à implanter des bandes enherbées, à changer les systèmes de cultures, les modes de désherbage, … Mais le plus souvent ces portions de territoires sont auscultées très finement en l'état par les hydrologues pour comprendre comment l'eau et les solutés circulent. Le niveau d'eau dans la rivière et celui de la nappe en différents points du bassin versant sont mesurés régulièrement, tout comme la composition chimique de ces eaux.

L'hydrologue décrypte alors les données temporelles acquises sur ces observatoires de recherche. Ces données traduisent les variations des variables étudiées sur plusieurs échelles de temps. Il y a la tendance sur le long terme, les cycles saisonniers et leur variabilité sur le moyen terme, la réponse aux pluies sur le court terme. Les variations de ces données sur l'eau ne peuvent être dissociées des variations météorologiques ou climatiques et de l'utilisation du sol. »

11

« Comment mesure-t-on la qualité chimique de l'eau ? »

« D'abord, des échantillons d'eau sont prélevés dans le milieu à des fréquences variables selon l'objectif du suivi. Ces échantillons sont filtrés pour mesurer la phase dissoute, les particules et les éléments qui y sont liés étant retenues par le filtre utilisé. Si les échantillons ne sont pas analysés directement après le prélèvement, ils sont gardés à l'obscurité et au froid (4°C) pour qu'ils ne se dégradent pas. Les analyses sont ensuite réalisées au laboratoire avec des techniques de haute sensibilité. Un type de solutés se détecte avec une technique donnée. Ainsi, un échantillon est analysé plusieurs fois pour couvrir le spectre des éléments recherchés. »

« Et pouvez-vous nous donner des exemples de méthodes de mesure ? »

« Oui, par exemple, pour mesurer les ions, ces particules chargées électriquement qui sont dans l'eau, on utilise la chromatographie ionique. L'eau à analyser, ou analyte, est un mélange de cations, ions chargés positivement, et d'anions, ions chargés négativement. L'analyte parcourt une colonne échangeuse d'ions souvent en résine à l'aide d'un solvant. Les ions d'intérêt sont alors retenus par la colonne plus ou moins longtemps en fonction de leurs propriétés, et à la sortie de la colonne des « fractions » sont récupérées : à un temps donné, chaque fraction correspondra à un type d'ion. La teneur en ions de ces fractions est ensuite souvent mesurée par un conductimètre, appareil qui mesure la facilité avec laquelle un courant électrique se déplace dans l'eau : plus il y a de molécules chargées, plus la solution conduit le courant. D'autres méthodes permettent de doser quasi-simultanément un ensemble d'éléments comme la spectrométrie torche à plasma, mais c'est une autre histoire.

Dans le cas des eaux destinées à la consommation humaine, ce sont les laboratoires agréés qui réalisent les analyses de potabilité, par des méthodes qui sont soit définies par le ministre chargé de la santé soit prouvées comme équivalentes. »

12

« Qu’est-ce que l’analyse spectrale ? »

« L’analyse spectrale est une méthode qui permet d’étudier des chroniques temporelles avec de nombreux points, c’est-à dire soit des chroniques très longues, soit des chroniques avec des mesures très fréquentes. C’est une technique numérique empruntée à la physique. Dans ce domaine, les données temporelles sont appelées signaux. L’analyse spectrale décompose un signal pour en extraire les composantes régulières les plus importantes. Un signal qui semble présenter des motifs répétitifs sera avantageusement décomposé par une analyse de Fourier. C’est un peu comme, en musique, si l’on cherchait à décomposer un accord complexe en notes élémentaires qui le composent, chaque note élémentaire étant caractérisées par une amplitude. »

« Et à quoi ça sert ? Ou quels types de conclusion tire-t-on des résultats obtenus par analyse spectrale ? »

« L’analyse spectrale peut servir à rechercher des périodicités, par exemple c’est grâce à des analyses spectrales de chroniques isotopiques très longues qu’a été découvert le forçage orbital dans la dynamique du climat, c'est-à-dire, l’importance des répartitions et variations de l’énergie solaire qui arrive dans les couches supérieures de l’atmosphère. Elle peut aussi servir à définir des temps de transfert au sein des bassins versant en comparant les spectres de signaux d’entrées et de sorties. Par comparaison de spectres, on peut aussi valider un modèle. Enfin, l’étude de la structure des spectres eux-mêmes peut conduire à des résultats intéressants : comme l’universalité de l’atténuation de la variabilité haute-fréquence de la chimie des rivières dans les bassins versants, qui doit être dû à des processus largement répandus, comme l’advection, c'est-à-dire le transport des solutés par un solvant, ou la dispersion, c'est-à-dire des vitesses de propagations différentes. »