



Traçage isotopique de la variabilité de la recharge des eaux souterraines

Alexandra Mattei

► To cite this version:

Alexandra Mattei. Traçage isotopique de la variabilité de la recharge des eaux souterraines. Ingénierie de l'environnement. Université Paris sciences et lettres; Université du Québec à Montréal, 2019. Français. NNT : 2019PSLEM071 . tel-02877081

HAL Id: tel-02877081

<https://pastel.hal.science/tel-02877081>

Submitted on 22 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.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Mines ParisTech

Dans le cadre d'une cotutelle avec l'Université du Québec à Montréal

**Traçage isotopique de la variabilité de la recharge des
eaux souterraines**

Using water stable isotopes to trace the variability of
groundwater recharge

Soutenue par

Alexandra MATTEI

Le 13 décembre 2019

Ecole doctorale n° 398

**Géosciences, ressources
naturelles et environnement**

Spécialité

Géosciences et Géoingénierie

Composition du jury :

Christelle, MARLIN Professeure, Université Paris Sud	<i>Présidente et Rapporteuse</i>
René, THERRIEN Professeur, Université Laval	<i>Rapporteur</i>
Nathalie, DÖRFLIGER Directrice de recherche, BRGM Orléans	<i>Examinatrice</i>
Patrick, LACHASSAGNE Directeur de recherche, IRD	<i>Examineur</i>
Christine, STUMPP Professeure, University of Natural Resources and Life Sciences	<i>Examinatrice</i>
Sophie, GUILLON Assistante de recherche, Mines ParisTech	<i>Co-encadrante</i>
Florent, BARBECOT Professeur, Université du Québec à Montréal	<i>Directeur de thèse</i>
Patrick, GOBLET Directeur de recherche, Mines ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>

« Si je devais recommencer ma vie, je n’y voudrais rien changer ;
seulement j’ouvrirais un peu plus grand les yeux. »

Jules Renard

REMERCIEMENTS

La thèse, cette aventure humaine que j'ai très (trop) souvent qualifiée de « tamanta strappata » à réaliser, s'est finalement avérée être après coup une « tamanda strada » parcourue. Je souhaite débiter ce manuscrit par l'essentiel : remercier sincèrement ces personnes qui par leurs conseils avisés, leurs connaissances scientifiques ou leur soutien ont contribué à ce projet.

Je remercie tout d'abord les membres du jury. Merci d'avoir accepté de lire et d'examiner mon travail. Un grand merci à Christelle Marlin pour sa sincérité, ses commentaires positifs et enrichissants. Merci d'avoir accepté, en plus du rôle d'examineur, celui de présidente du jury. Merci à René Therrien pour ses remarques pertinentes et cette discussion proposée autour des modèles. Merci à Christine Stumpp pour son intérêt, son enthousiasme et pour toutes ses remarques constructives. Je suis très honorée de son retour sur ce travail. Merci à Nathalie Dörflinger pour l'attention portée à ces travaux et l'apport de sa vision opérationnelle. J'adresse un remerciement particulier à Patrick Lachassagne avec qui j'ai eu le réel plaisir de collaborer durant ma thèse. Merci pour ses bons conseils, son écoute, son implication et sa bienveillance. Un grand merci pour l'aide apportée sur le terrain à Evian. Merci à mes co-directeurs Florent Barbecot et Patrick Goblet ainsi qu'à ma co-encadrante Sophie Guillon qui m'ont suivie et conseillée au cours de cette évolution scientifique et personnelle. Vous m'avez tous les trois apporté beaucoup par vos visions et connaissances complémentaires. Merci à toi Florent d'avoir toujours répondu à mes questions par d'autres questions lors de nos échanges scientifiques. Tu as ce petit plus qui me fait me lancer dans des recherches (parfois fructueuses, le plus souvent infructueuses) mais qui permettent toujours de discuter davantage. Ta vision des choses m'a apporté tant sur le fond scientifique que sur l'aspect relationnel. Merci pour la confiance que tu m'accordes. Merci à toi Patrick pour ton enthousiasme, ta curiosité et ton implication. Merci pour toutes ces astuces Goblet 3.0 développées qui m'ont sortie de bien des soucis. Merci pour ton oeil avisé et tes conseils judicieux. J'ai été très chanceuse d'être ta dernière

étudiante. Merci à toi Sophie pour ton implication, ton soutien et ta disponibilité, notamment avant les deadlines importantes. Merci pour ton aide sur le terrain et tous les échanges (scientifiques ou non) au cours de ces trois années. Tu as toujours réussi à me rassurer.

Ce travail de thèse a été réalisé en co-tutelle entre la France et le Québec. Je tiens à remercier toutes les équipes de recherche du GEOTOP et de l'Ecole des Mines de Paris pour leur support matériel et scientifique, leur sympathie et leur soutien. Un grand merci à toi Jean-François Hélie de m'avoir tout appris sur cette boîte noire qu'est le LGR. Je n'étais jamais rentrée dans un laboratoire en débutant cette aventure, c'est grâce à toi, ton écoute et ta compassion qu'il sort de ce travail un protocole analytique. Merci à André Poirier pour sa bonne humeur, sa tarte au sucre, et surtout l'utilisation de la hotte à flux laminaire. Merci d'avoir pris part au nettoyage des miroirs du LGR un jour de grand désarroi et d'avoir mené l'enquête sur l'origine des particules blanches. Merci à toi Marina Tcaci pour ta présence apaisante, ton aide précieuse, ton soutien et ton amitié. Merci d'avoir apporté avec toi chaque jour au laboratoire le soleil, même en période de tempête. Merci d'avoir pris aussi bien soin de moi. Merci à Viorel Horoi de m'avoir suivie sur le terrain. Ces moments difficiles, parfois chaotiques restent des moments forts dont on peut rire maintenant. Merci d'avoir créé l'indice du bonheur en fonction de la profondeur du profil de sol pour représenter tout ça de façon graphique. Merci à Agnès Rivière d'avoir été un véritable soutien en pleins moments de doutes. Merci à Pascal Viennot et à Nicolas Gallois, les « piliers » du bâtiment H, pour votre bonne humeur, votre aide, et votre soutien. Merci à Véronique Lachasse pour sa bienveillance et son aide extrêmement précieuse au moment du dépôt du manuscrit.

Un grand merci à tous les étudiants (mais pas que !) de l'UQAM, de Polytechnique Montréal et des Mines qui ont permis d'égayer le quotidien. Merci pour votre bonne humeur, votre disponibilité, votre soutien et votre accueil chaleureux au Québec et à Fontainebleau. Merci à toi Marina Alazard pour tes conseils et pour tous ces moments partagés au bureau et aussi en dehors. Merci à

Agnieszka d'avoir toujours trouver une solution à toutes mes problématiques plus ou moins scientifiques, du coton dans la ligne d'extraction cryogénique à la session photo. Merci à Valérie, Éponine et Gaspard de m'avoir accueillie chez eux de si nombreuses fois. Je vous attends à la maison. Merci Mounia pour ta bienveillance, tes conseils avisés, et nos sessions sucrées. Merci à Deniz, Aurélien B, Fulvia, Jacques, Pierre G, Pierre S, Aurélien S, Marine pour toutes ces rigolades Bellifontaines. Merci à Rémi pour ces trajets en train qui ont fait un bien fou à mon moral. Merci Shuaitao pour ta sérénité, tes bons conseils et ton aide (avec Python notamment). Merci Mathias d'avoir écouté durant ces trois ans toutes mes plaintes d'une oreille attentive et bienveillante. Ce fut un plaisir de débiter et d'achever cette aventure avec vous Dr Wang et Dr Maillot.

Un grand merci à Yves Coquet qui a accepté de prendre part à ces travaux. Merci pour ses conseils, son aide et son soutien dans le processus de publication du deuxième article. Un grand merci également à Anja Moritz. Sans son aide le LGR serait peut être probablement encore sous les flôts.

Merci à mes proches pour leur présence et leur soutien sans faille. Merci d'avoir écouté des heures durant, sans parfois même comprendre un piètre mot, mes tentatives infructueuses au laboratoire, sur le terrain et en modélisation. Merci à toi Maïa d'avoir rendu ces 6 années parisiennes incroyables (et toutes les autres au village depuis toujours). Merci à toi Amir de répondre toujours présent. Merci papa d'être (entre autre) venu en renfort sur le terrain à Evian. Merci maman d'avoir (entre autre) relu et corrigé l'intégralité orthographique de ce manuscrit en un temps record (avec la dream team). Merci mon frère d'avoir contribué (souvent !) sous la contrainte à ce travail. Merci à toi Ricardo de me supporter dans mes choix depuis tant d'années. Je vous suis très reconnaissante.

Merci à tous ceux qui étaient présents physiquement ou par la pensée le jour J. Soutenir un vendredi 13, jour de grève massive dans les transports en commun à Paris finalement c'était tout moi.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES FIGURES xiii

LISTE DES TABLEAUX..... xvi

LISTE DES ANNEXES xviii

RESUMÉ..... xx

ABSTRACT xxi

Chapitre 1: Introduction générale..... 1

1.1 La recharge 2

1.1.1 Définitions et concepts 2

1.1.2 Méthodes d'estimation de la recharge et échelles spatiotemporelles 4

1.1.2.1 Les méthodes physiques 5

1.1.2.2 Les méthodes numériques 6

1.1.2.3 Les méthodes géochimiques..... 11

1.1.3 Défis 12

1.2 Interprétation du signal isotopique au sein de la zone non saturée 13

1.2.1 Les isotopes stables de l'eau comme traceurs de la dynamique de l'eau..... 13

1.2.2 La mesure de la signature isotopique de l'eau porale 18

1.2.3 Défis 22

1.3 Modélisation déterministe de la recharge..... 23

1.3.1 Ecoulement de l'eau en milieu simple porosité 23

1.3.2 Transport de solutés..... 26

1.3.2.1 Milieu simple porosité 26

1.3.2.2 Milieu double porosité..... 27

1.3.3 Défis 29

1.4 Problématique de recherche et objectifs 32

Chapitre 2 : Mesure de la composition isotopique de l'eau porale..... 35

2.1. Introduction..... 35

2.2. Amélioration de la précision des mesures isotopiques réalisées par équilibration directe $H_2O_{(liquide)}-H_2O_{(vapeur)}$ 36

2.2.1 Introduction	38
2.2.2 Materials and methods	39
2.2.2.1 Instrument.....	39
2.2.2.2 Usual protocol	41
2.2.2.3 Modified protocol.....	41
2.2.2.3.1 Bag airtightness	41
2.2.2.3.2 Continuous flow versus discrete injection	42
2.2.2.3.3 Calibration	44
2.2.2.4 Soil samples	45
2.2.3 Results and discussion	46
2.2.3.1 Bag performance assessment	46
2.2.3.2 Precision of continuous water vapour measurement versus our modified liquid injection for equilibrated vapour.....	49
2.2.3.3 Calibration and accuracy.....	51
2.2.3.4 Soil tests	53
2.2.4 Conclusion	54
2.3 Type(s) d'eau impliqué(s) lors de la mesure par équilibration directe H ₂ O _(liquide) -H ₂ O _(vapeur)	56
2.4 Conclusion.....	64

Chapitre 3 : Les isotopes stables de l'eau comme outils pour la modélisation hydrogéologique 67

3.1. Introduction	67
3.2 Mise en place du code de calcul numérique.....	68
3.2.1 Concepts	68
3.2.2. Quantification des apports verticaux.....	70
3.2.3 Composition isotopique des apports verticaux.....	80
3.2.4 Evaporation et transpiration potentielles.....	82
3.3 Utilisation des isotopes stables de l'eau pour déterminer les paramètres hydrodynamiques du sol.....	84
3.2.1 Introduction.....	85
3.3.2 Materials and Methods	88
3.3.2.1 Sites description and data availability.....	88
3.3.2.2 Model description	89
3.3.2.2.1 Water flow	89
3.3.2.2.2 ² H transport	91
3.3.2.2.3 Initial and boundary conditions	93

3.3.2.3. Sensitivity analyses.....	93
3.3.2.3.1. The Morris method.....	94
3.3.2.3.2 The Sobol method	95
3.3.2.3.3. Implementation of the sensitivity analyses.....	96
3.3.2.4 Model calibration	97
3.3.2.4.1. Data types	97
3.3.2.4.2. Multi-objective optimization procedure.....	98
3.3.3 Results and discussion.....	99
3.3.3.1 Sensitivity analyses.....	99
3.3.3.2 Model parametrization.....	102
3.3.3.3 Field case study	106
3.3.4 Conclusions	112
3.4 Développement méthodologique pour le suivi temporel de la composition isotopique de l'eau porale.....	113
3.5 Conclusion	115

Chapitre 4 : Du profil de sol au bassin versant, jusqu'où est-il possible d'étudier la variabilité spatiotemporelle de la recharge à partir de la composition isotopique de l'eau porale ? 117

4.1. Introduction.....	117
4.2 Modélisation de la variabilité de la recharge à l'échelle du bassin versant à partir des outils isotopiques.....	118
4.2.1 Introduction	119
4.2.2 Material and methods	122
4.2.2.1 Study area and study site descriptions	122
4.2.2.2 Sampling and analysis	124
4.2.2.3 Soil flow and transport model.....	129
4.2.2.3.1 Water flow.....	129
4.2.2.3.2 $\delta^2\text{H}$ transport.....	130
4.2.2.3.3 Model setup.....	130
4.2.2.3.4 Model parameterization.....	131
4.2.2.4 Potential groundwater recharge estimation	132
4.2.2.4.1 Local scale potential recharge determination	132
4.2.2.4.2 Large scale potential recharge determination	132
4.2.3 Results and discussion.....	139
4.2.3.1 Local-scale approach.....	139
4.2.3.2 Large-scale approach.....	140
4.2.3.2.1 Runoff map.....	140

4.2.3.2.2 Soil hydrodynamic parameters	143
4.2.3.2.3 Potential recharge values	144
4.2.3.3 Scaling issues	147
4.2.4 Conclusion	149
4.3 Conclusion	150
Chapitre 5 : Conclusion générale et perspectives	151
BIBLIOGRAPHIE	157
ANNEXES	177

TABLE DES FIGURES

1.1-	Schéma représentatif du bilan hydrique. Encadrés en bleu les termes qui sont mesurés directement sur le site d'étude ou à proximité du site d'étude. Encadrés en rouge les termes qui sont estimés.	7
1.2-	Exemple schématique de détermination de la recharge à partir de l'injection d'un traceur au sein de la zone non saturée. La teneur en eau mesurée est représentée en trait noir et la concentration du traceur en gris (modifié d'après Koeniger et al., 2016).	11
1.3-	Schéma illustrant l'appauvrissement de la vapeur et des précipitations en ¹⁸ O (d'après Risi, 2009).	14
1.4-	Représentation schématique des compositions isotopiques des précipitations (cercles bleus) et de l'infiltration (triangles verts) (modifié d'après Sprenger et al., 2016a).	16
1.5-	Conceptualisation des processus hydrologiques affectant la composition isotopique de l'eau porale dans la zone non saturée. Le « + » indique un enrichissement en isotopes lourds, le « - » un appauvrissement en isotopes lourds, le « 0 » une absence de modification de la composition isotopique (modifié d'après Sprenger et al., 2016a).	16
1.6-	Représentation schématique de la méthodologie utilisée pour déterminer la recharge à partir de la méthode dite « pic à pic »	17
2.1-	Modified injection setup of the analyser in liquid mode, for discrete injection and analysis of water vapour from a bag using a syringe. Liquid samples from the autosampler can still be analysed by opening the valve 2 connection to it.	43
2.2-	Evolution of weight loss (a) and deviation from the liquid water $\delta^2\text{H}$ values (b left) and $\delta^{18}\text{O}$ values (b right) isotope standard value in a large volume reliance bag (black full squares) and Ziploc bag (grey empty squares from Hendry et al., 2015) over 30 days. The standard error of reference water isotope composition is represented by dashed horizontal lines (grey for Ziploc bags, black for reliance bags).	48
2.3-	(a) $\delta^2\text{H}$ measurement reproducibility for 10 injections in liquid mode (solid black squares), which corresponds to 720 s of data acquisition in the analyser vapour mode (empty grey circles). $\delta^2\text{H}$ values are not calibrated against VSMOW. An offset (35‰) was therefore applied to compare the average values of the two modes. The standard deviation was calculated for the last five measurements in liquid mode (black dotted lines) and for the last 360 s in vapour mode (grey dotted lines). For each measurement acquired in liquid mode, the associated standard error is smaller than the size of the symbol. (b) $\delta^2\text{H}$ measurements obtained in vapour mode were averaged every 72 s. Mean values are represented by solid black circles with their associated standard deviation.	50

2.4- $\delta^2\text{H}$ measurement standard deviation as a function of H_2O concentration standard deviation for vapour mode measurements. Values represented in 2.3.B were averaged from every 72 s, between 288 and 720 s of measurement. The linear regression model is represented by the dashed line ($\sigma \delta^2\text{H} = 2.1 \cdot 10^{-3} \sigma \text{H}_2\text{O} + 1.03$; $R^2 = 0.71$).	51
2.5- $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ composition of precipitation (empty squares; from Larocque et al., 2015), groundwater (solid blue triangles; from Larocque et al., 2015), and soil pore water (solid circles; this study) for a study site near Montreal. The dashed black line represents the local meteoric water line ($\delta^2\text{H} = 7.4 * \delta^{18}\text{O} + 5.2$, $R^2 = 0.99$).	55
2.6- Représentation schématique de la répartition entre réservoirs d'eau « mobile » (en bleu) et « immobile » (en jaune) selon la granulométrie et la teneur en eau.	57
2.7- Résultats obtenus par extraction cryogénique (symboles vides) et par équilibration directe (symboles pleins) lors de la première humidification des matrices T1 (sable grossier) et T2 (sable fin).	59
2.8- Modèle de fractionnement isotopique appliqué sur les données obtenues par équilibration directe sur les matrices T1 (sable grossier) et T2 (sable fin) lors de la 1 ^{ère} humidification. L'ensemble des paramètres des meilleures calibrations est reporté sur le graphique.	61
2.9- Résultats obtenus par extraction cryogénique (symboles vides) et par équilibration directe (symboles pleins) lors de la deuxième humidification des matrices T1, sable grossier et T2, sable fin (a). Modèle de fractionnement isotopique appliqué sur les données obtenues par équilibration directe (b). L'ensemble des paramètres des meilleures calibrations est reporté sur le graphique.	63
2.10- Schéma des processus impliqués lors de l'hydratation et la déshydratation des matrices (à l'échelle du grain).	64
3.1- Représentation schématique du code de calculs numérique.	68
3.2- Carte du réseau météorologique de la région de Vaudreuil-Soulanges, Québec, Canada où se situent les sites d'étude de Saint-Lazare. Les stations 1, 2 et 3 appartiennent au réseau du Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre le Changement Climatique et se nomment respectivement Rigaud, Les Cèdres et Coteau-du-Lac. Les stations 4 (ETS) et 5 (Saint Télésphore) font partie du réseau de suivi universitaire de l'Ecole des Techniques Supérieures et de l'Université du Québec à Montréal, respectivement.	71
3.3- Précipitations journalières aux stations Rigaud (a), les Cèdres (b) et Coteau-du-Lac (c) pour l'année 2016.	76
3.4- Comparaison du cumul des précipitations annuelles obtenues à partir des données Coteau-du-Lac (noir) et NARR (rouge).	77

3.5- Cumul des précipitations annuelles obtenu à partir des données NARR en fonction du cumul annuel des précipitations obtenu à partir des données Coteau-du-Lac. La droite rouge correspond à la droite d'équation $y=x$, la droite grise à celle de régression entre les données.	77
3.6- Comparaison du cumul des précipitations obtenu à partir des données Coteau-du-Lac (noir), NARR (rouge) et NARR corrigées (vert) pour les années 2016, 2017 et 2018 (hors données manquantes).....	77
3.7- Comparaison du bilan radiatif net journalier calculé à partir des données ETS et des données NARR sur la période 2016-2018. La droite rouge correspond à la droite d'équation $y=x$, la droite grise à celle de régression entre les données....	78
3.8- Comparaison des hauteurs de neige observées à la station Coteau-du-Lac et simulées par le modèle CEMANEIGE (Valéry, 2010) en bas sur la période de calibration et en haut sur la période de validation.	79
3.9- (a) Localisation du site d'étude et de celui de collecte des précipitations. (b) Photo du collecteur de précipitations. (c) Evolution temporelle de la composition isotopique des précipitations mesurées à Mont Saint-Bruno, Québec, Canada à partir d'échantillonneurs de précipitations conçus spécifiquement pour éviter l'évaporation (Gröning et al., 2012).....	81
3.10- Results of the Morris method sensitivity analysis for output groundwater recharge.....	100
3.11- Results of the Sobol method sensitivity analysis for different model output: (a) groundwater recharge ; (b) water content profile after 1044 days of simulation, and (c) pore water isotope profile after 1044 days of simulation. S_1 is in black and S_T is in grey. Parameters are ranked by decreasing influence.....	103
3.12- Annual cumulated groundwater recharge values for 2017 (a) and 2018 (b). Results of the synthetic case are presented as countinuous black lines. The five best sets of parameters results are presented as grey lines. KGE is calculated between the synthetic case results and the best set of parameters results (black dashed line).....	108
3.13- Observed (circles) and simulated (lines) water content (top) and pore water deuterium compositions (bottom) at site SLA, modelled with the best parameter set.	109
3.14- Observed (circles) and simulated (lines) water content (top) and pore water deuterium compositions (bottom) at site SLB modelled with the best parameter set.	110
3.15- Dispositifs à granulométrie contrôlée appelés « chaussettes » conçus pour être enterrés en subsurface dans l'objectif de pouvoir mesurer l'évolution temporelle de la composition isotopique de l'infiltration. (1-2-3) étapes d'installation des « chaussettes » en subsurfance.	114

4.1- Location of the Raquette River watershed in NAD 83 MNT Zone 8 coordinates. The colors show the elevation contours.	124
4.2- Soil texture (top) and permeability class (bottom) distributions within the Raquette River watershed.	126
4.3- Land cover class (top) and infiltration capacity (bottom) distributions in the Raquette River watershed.	127
4.4- Terrain slope map, with slopes of less than 2%, between 2 and 7%, and greater than 7% indicated.	142
4.5- Surface runoff map, resulting from the integration of permeability, land cover infiltration capacity, and terrain slope maps.	142
4.6- Annual cumulative potential recharge estimated for the years 2017 (a) and 2018 (b).....	146
4.7- Comparison of annual potential cumulative recharge obtained through local- scale estimation (solid black line) and large-scale estimation (dotted black line) for the year 2018 at study sites 1 through 10.	148
4.8- Comparison of potential annual cumulative values of recharge obtained for the same site using the local- and large-scale approaches. Values are presented as a percent of annual water input.	149

LISTE DES TABLEAUX

1.1- Les méthodes d’analyse isotopique de l’eau du sol (modifié d’après Sprenger et al., 2015a).21

2.1- δ2H and δ18O values of the water standards used in this study. For A and B, the δ2H and δ18O precision is 1‰ and 0.05‰, respectively. For C–F, the δ2H and δ18O precision is 1.1‰ and 0.08‰, respectively.....41

2.2- Characteristics of the studied soils. The soil texture was calculated according to Folk and Ward (1957).....46

2.3- Liquid water standard F δ²H values measured as a function of the calibration protocol (n = 2). The usual protocol proposed by Wassenaar et al. (2008) is highlighted in grey. Δ δ²H represents the difference between the measured composition after calibration and the expected composition. σ is the standard deviation of the measurement.52

2.4- Measured δ²H and δ¹⁸O of soil water samples rewetted with varying contents of liquid water standard E in liquid mode (n = 2). Δ δ²H represents the difference between the measured composition after calibration and the expected composition. σ is the standard deviation of the measurement.54

3.1- Données météorologiques disponibles sur les stations à proximité des sites d’étude. La fréquence des données est journalière.....70

3.2- Comparaison des données NARR aux données locales issues de la station Coteau-du-Lac pour la période 2010-2018 et pour la période 2016-2018 (données journalières).74

3.3- Characteristics of the two study sites.89

3.4- Comparison of soil hydraulic parameters obtained using different types of data in the optimization procedure. The set of reference parameters is the « synthetic case ». To calibrate the model the other cases rely on: one water content profile at a single time (case 1); one water content profile and one pore water isotope composition profile at a same single time (case 2); monthly monitoring of water content and pore water isotope composition at 15 cm depth, plus one water content and one pore water isotope composition profile at a single time (case 3); daily water content monitoring at 10, 20, 50 and 100 cm depths, plus one water content and pore water isotope composition profile at a single time (case 4)..104

3.5- Comparison of groundwater recharge values obtained for two simulation years (2017 and 2018) using different types of data in the optimization procedure. The set of reference parameters is the « synthetic case ». To calibrate the model, the other cases rely on: one water content profile at a single time (case 1); one water content profile and one pore water isotope composition profile at a same single time (case 2); monthly water content and pore water isotope composition monitoring at 15 cm depth, plus one water content and pore water isotope

composition profile at a single time (case 3); daily water content monitoring at 10, 20, 50 and 100 cm depths, plus one water content and pore water isotope composition profile at a single time (case 4). Results are in millimeters.	104
3.6- Best set of parameters obtained for sites SLA and SLB.....	111
3.7- Annual simulated groundwater recharge, evaporation and transpiration values for sites SLA and SLB.	111
4.1- Characteristics of the study sites.....	128
4.2.- Surface runoff coefficients and annual cumulative potential recharge values computed using a large-scale approach parameterization for each of the 54 map units.....	135
4.3. Runoff coefficient (C) values from the American Society of Civil Engineers (1969), adapted for the study area.	137
4.4. Land cover parameters used for modelling by infiltration capacity class. Leaf area index varies during the year. Only minimum and maximum values reached are presented.....	138
4 5. Annual recharge values and fit performances obtained at the local scale for each study site.	140

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Dépendance de la mesure isotopique ($\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$) à la concentration en H_2O de l'analyseur..... 178

Annexe 2 : $\sigma \delta^2\text{H}$ et $\sigma \delta^{18}\text{O}$ obtenus sur 228 échantillons de sol mesurés à partir du protocole de mesure par équilibration directe mis en place dans le cadre de ces travaux de thèse 180

Annexe 3 : Ligne d'extraction cryogénique mise en place au sein du laboratoire GEOTOP UQAM 183

Annexe 4 : Comparaisons mensuelles des précipitations mesurées à la station Coteau-du-Lac et estimées par le modèle de réanalyse NARR pour les années 2016, 2017 et 2018..... 184

Annexe 5 : Récapitulatif des coefficients de correction appliqués aux données de précipitation estimées par le modèle NARR pour les années 2016, 2017 et 2018..... 187

Annexe 6 : Apports verticaux calculés par le code de surface pour les années 2016, 2017 et 2018 non corrigés (gris) et corrigés de l'interception (noir)..... 188

Annexe 7 : Evapotranspiration calculée par le code de surface pour les années 2016, 2017 et 2018 sur deux sites d'étude aux couverts végétaux différents 189

Annexe 8 : Présentation des résultats préliminaires dans la région d'Evian-les-Bains (Février 2018-Juillet 2018). Les précipitations sont présentées en bleu et la composition isotopique de l'eau porale en marron. 191

Annexe 9 : Résultats de la campagne de terrain réalisée sur le bassin versant de la Raquette à l'automne 2018 192

Annexe 10 : Paramètres hydrodynamiques estimés à partir de l'approche locale sur les 11 sites d'étude du bassin versant de la Raquette..... 203

RESUMÉ

Face à l'augmentation actuelle des pressions anthropiques et climatiques sur les réserves d'eau douce, les ressources en eau souterraine sont amenées à être de plus en plus sollicitées. En conséquence, la gestion à long terme de ces ressources s'affiche aujourd'hui dans les défis majeurs que notre société doit relever. Évaluer l'impact des pressions actuelles et futures qui s'exercent ou s'exerceront sur ces ressources passe obligatoirement par une évaluation de leur renouvellement, à savoir la recharge. Les outils isotopiques, et plus précisément les isotopes stables de la molécule d'eau ont été utilisés, dans le cadre de ces travaux de thèse, afin de préciser les mécanismes de transport d'eau au sein de la zone non saturée et ainsi estimer la recharge.

Dans la première phase de ce travail, un nouveau protocole analytique pour la mesure de la signature isotopique de l'eau porale par spectroscopie laser a été développé. Ce protocole améliore la précision des résultats tout en diminuant le temps d'analyse nécessaire. Il a ainsi été possible, à l'échelle de la matrice de sol, de démontrer l'effet de la granulométrie sur la signature isotopique mesurée. Cet effet pouvant apporter une variabilité supérieure à celle associée à la saisonnalité du signal des précipitations observées, ces résultats soulignent la nécessité de prendre en compte l'analyse granulométrique lors de l'interprétation des profils isotopiques.

Un code de calcul numérique prenant en compte l'évolution des isotopes stables de la molécule d'eau, depuis les précipitations jusqu'aux eaux souterraines, incluant le fractionnement isotopique lié à l'évaporation a été développé pour quantifier la recharge. Il est basé sur l'utilisation, sur une colonne 1D, du modèle hydrogéologique déterministe Metis développé à MINES ParisTech. Les isotopes stables de la molécule d'eau se sont avérés être des outils puissants pour contraindre, par modélisation inverse, les valeurs des paramètres hydrodynamiques nécessaires pour décrire et prédire le transport d'eau et de solutés dans la zone non saturée. En effet, à partir d'un cas synthétique, ces travaux ont démontré qu'une estimation fiable de la recharge est possible à partir uniquement d'un profil de composition isotopique de l'eau porale et d'un profil de teneur en eau, i.e. en s'affranchissant de tout suivi temporel continu. L'approche a été validée sur deux sites d'étude au Québec. Aussi, l'étude du cas synthétique a permis de démontrer que l'ajout d'un suivi mensuel de la composition isotopique de l'eau porale à une seule profondeur apporte, pour l'inversion, autant d'informations qu'un suivi continu de la teneur en eau à différentes profondeurs et permet au modèle de mieux reproduire la recharge à un pas de temps journalier. Ainsi, le développement de nouvelles méthodes d'échantillonnage de la composition isotopique de l'eau au sein de la zone non saturée a été entrepris dans cet objectif, et testé sur l'impluvium d'Evian afin de préciser l'évolution de la recharge en fonction de l'altitude.

Enfin, l'étude d'un petit bassin versant situé au Sud du Québec a mis en évidence l'intérêt d'utiliser les isotopes stables de la molécule d'eau pour caractériser la variabilité des mécanismes de transport d'eau au sein de la zone non saturée dans les travaux de modélisation réalisés à plus large échelle que celle du profil de sol.

Mots clés : hydrogéologie, isotopes stables de l'eau, recharge, zone non saturée, modélisation numérique.

ABSTRACT

Due to modern increase in anthropogenic and climatic pressures on freshwater resources, groundwater resources are being more and more solicited. The long-term management of these resources is one of the major challenges facing our societies. Understanding the renewal of groundwater resources, i.e recharge, is necessary to ensure a sustainable water resources management. In order to identify the processes, seasonality and variability of recharge, this PhD project aims at understanding the mechanisms of water transport within the unsaturated zone using water stable isotopes.

A new analytical protocol for the measurement of the isotopic signature of pore water by laser spectroscopy was developed. This protocol improves the accuracy of the results while reducing the necessary analysis time. It was thus possible, at the scale of the soil matrix, to demonstrate the effect of the particle size on the measured isotopic signature. Since this effect may be greater than the seasonal variability of the observed signal in precipitation, these results underline the need to take granulometric analysis into account when interpreting isotopic composition profiles.

A numerical calculation code taking into account the evolution of stable isotopes of water, from precipitation to groundwater, including isotopic fractionation linked to evaporation, was developed in the framework of this project to estimate the recharge. It is based on the use, on a 1D column, of the Metis hydrogeological model developed at MINES ParisTech. Stable water isotopes were shown to be powerful tools for constraining, by inverse modeling, the values of hydrodynamic parameters needed to describe and predict the transport of water and solutes in the unsaturated zone. A realistic estimate of the recharge is thus possible from a single depth profile of both pore water isotopic composition and water content. The approach was validated on two study sites located in Quebec. Also, this work showed that the addition of a temporal monitoring, even discontinuous, of the isotopic composition of the pore water at a single depth, provides, for the inversion, as much information as a continuous monitoring of the water content at different depths and is helpful to improve the daily evolution of the recharge. The development of new methods for sampling the isotopic composition of water within the unsaturated zone was undertaken for this purpose and tested on the Evian impluvium in order to specify the evolution of the recharge as a function of elevation.

Finally, the study of a small watershed located in southern Quebec highlighted the interest of using stable isotopes of the water molecule to characterize the variability of water transport mechanisms within the vadose zone in soil models on a larger scale than that of the soil profile.

Keywords : hydrogeology, water stable isotopes, recharge, unsaturated zone, numerical modeling.

Chapitre 1

Introduction générale

Au cours du 20^{ème} siècle, les volumes d'eau prélevés pour satisfaire le besoin en eau potable et les activités industrielles et agricoles ont considérablement augmenté (Custodio, 2002 ; Petit, 2004). La croissance démographique, l'urbanisation, l'industrialisation, la hausse de la production et de la consommation, exercent une pression toujours plus importante sur la ressource en eau. Par ailleurs, la continuelle augmentation des concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère modifie considérablement les caractéristiques climatiques mondiales et locales, notamment la température et les précipitations (IPCC, 2007). Ces changements ont un rôle sur l'état quantitatif et qualitatif des ressources en eau déjà perceptible sur les eaux de surface (Velázquez et al., 2013 Kundzewicz and Döll, 2009, Delpla et al., 2009). L'eau souterraine offre souvent une alternative viable aux ressources de surface déjà fragilisées afin de subvenir à l'alimentation en eau domestique et à l'agriculture (Jakeman et al., 2016). En conséquence, la problématique de surexploitation des ressources en eau souterraine est un sujet prégnant (Kavalanekar et al., 1992; Esteller and Diaz-Delgado, 2002; Wada et al., 2010 ; Shamsudduha et al., 2012; Haacker et al., 2015) et la gestion durable des aquifères l'un des défis majeurs que notre société doit relever (Folke et al., 2005; Maimone, 2004; Taylor et al., 2013).

La notion de gestion durable d'un système naturel a été définie en 1987 par la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement (Brundtland, 1987) comme « un développement qui permet de répondre aux besoins du présent sans compromettre la possibilité pour les générations à venir de satisfaire les leurs ». L'exploitation des ressources en eau souterraine est qualifiée de durable lorsque la quantité d'eau prélevée pour répondre aux besoins actuels est réalisée en s'assurant que les conséquences liées à cette exploitation sont « acceptables » sur le long terme au regard de l'état quantitatif du stock et des milieux qui en dépendent

(Loáiciga, 2002). Prévoir la durée d'une exploitation et le débit à lui associer passe par une évaluation de la ressource renouvelable c'est-à-dire de la recharge. Cette connaissance est en effet indispensable pour définir une limite d'exploitation et garantir la pérennité de cette dernière (Filippi et al., 1990).

En raison de la complexité du milieu naturel et de la dynamique du système, la modélisation hydrodynamique est de plus en plus utilisée pour, d'une part, fournir non seulement le taux de recharge, mais aussi la répartition de la recharge au sein de la zone étudiée, et d'autre part, permettre grâce à sa capacité prédictive, de mener à bien des projets d'évaluation des ressources en eau. A l'heure actuelle, les modèles utilisés reposent souvent sur des hypothèses simplificatrices relatives à la variabilité spatiale de la recharge et aux processus d'écoulement et de transport au sein de la zone non saturée. Réalisant les limites de ces approches pour des applications opérationnelles complexes réelles, nous avons besoin de doter de meilleures assises physiques les modèles hydrodynamiques afin d'obtenir une meilleure caractérisation actuelle de la recharge. Cette meilleure caractérisation actuelle de la recharge est indispensable à l'anticipation de son évolution future dans un contexte de modification des conditions du milieu (climat, végétation). L'ensemble des travaux présentés ici est centré sur l'utilisation des isotopes stables de la molécule d'eau afin d'améliorer notre compréhension des flux d'eau dans le continuum atmosphère – plante – sol – eau souterraine, et ainsi préciser, dans les modèles hydrodynamiques déterministes, les mécanismes d'écoulement au sein de la zone non saturée utilisés pour déterminer la variabilité de la recharge.

1.1 La recharge

1.1.1 Définitions et concepts

Lerner, (1997) a défini la recharge comme un apport d'eau externe de toutes origines, à un aquifère. Cette définition comprend la recharge en tant qu'élément naturel du cycle hydrologique, appelée recharge « naturelle » et la recharge induite par l'homme, appelée recharge « artificielle », d'abord définie par Todd (1956)

comme la quantité d'eau bénéficiant aux réservoirs d'eau souterraine via les dispositifs artificiels, puis par Flint et al. (2002), comme l'introduction d'eaux extérieures dans une formation aquifère par leur transit dans la zone non saturée à travers des bassins d'infiltration, aménagements des cours d'eau etc.

La recharge naturelle peut être « diffuse » ou « locale ». La recharge « locale » (ou « indirecte ») s'effectue par l'infiltration des eaux de surface (lacs, cours d'eau) à travers la zone non saturée. La recharge « diffuse » s'effectue par infiltration des précipitations à travers la zone non saturée (Lerner et al., 1990). Cependant, la plus grande partie de l'eau provenant des précipitations qui s'infiltrent dans le sol est stockée en surface puis retournée dans l'atmosphère par évapotranspiration et, de ce fait, ne constitue pas de la recharge diffuse (Alley, 2009).

Le terme recharge est employé dans cette thèse pour désigner la notion de « recharge naturelle diffuse ». Plus précisément, la notion de « recharge naturelle potentielle diffuse » qui représente la quantité d'eau infiltrée ayant percolé au-delà du niveau racinaire. Ce terme « recharge potentielle » vient se rajouter en opposition au terme « recharge réelle » implicite dans la définition de Lerner (1977). Si le transfert d'eau au sein de la zone non saturée est conservatif et s'effectue essentiellement selon un mouvement descendant, i.e. depuis la surface du sol vers l'aquifère, la migration d'eau depuis l'aquifère vers l'atmosphère, pour les besoins évapotranspiratoires, est alors limitée ; « recharge potentielle » et « recharge réelle » sont identiques d'un point de vue quantitatif, et se distinguent seulement par le temps de transit dans la zone non saturée (Besbes et De Marsily, 1984). Néanmoins, certains dispositifs mis en place par l'Homme, comme par exemple les drains, peuvent limiter l'infiltration d'eau, et dans ce cas, « recharge potentielle » et « recharge réelle » ne peuvent être considérées comme équivalentes d'un point de vue quantitatif (De Vries et Simmers, 2002).

La recharge est considérée comme l'un des processus hydrologiques les plus difficiles, complexes et incertains à déterminer car elle dépend d'une grande variété de facteurs tels que le climat, la topographie, la végétation, et le type de sol (Dripps

and Bradbury, 2009) et présente ainsi une variabilité spatiotemporelle importante. L'objectif principal de ces travaux de thèse étant d'améliorer la compréhension de la variabilité spatiotemporelle de la recharge, il est important de préciser la notion d'échelle à laquelle on se réfère lorsque l'on emploie le terme variabilité. En effet, « échelle d'observation du processus », définie par la limite des contraintes techniques et logistiques de l'instrumentation (Blöschl et Sivapalan, 1995), et « échelle d'un processus », définie comme l'échelle à laquelle a lieu un phénomène naturel, sont différentes. Dans le cadre de ces travaux, la variabilité de la recharge est considérée à l'échelle d'observation du processus et s'étend ainsi spatialement de l'échelle locale à l'échelle du bassin versant ; temporellement de l'échelle saisonnière à pluriannuelle.

1.1.2 Méthodes d'estimation de la recharge et échelles spatiotemporelles

La recharge, telle que définie dans ces travaux, peut être mesurée in situ à partir d'appareils placés au sein de la zone non saturée appelés lysimètres. Ces dispositifs, cylindriques, collectent la totalité de l'eau s'infiltrant à travers leur surface, et permettent ainsi une mesure de la recharge à haute fréquence temporelle (à partir de la minute (Scanlon et al., 2002)) sur des surfaces allant de 100 cm^2 (Evetts et al., 1995) à environ 300 m^2 (Ward and Gee, 1997). Néanmoins, l'installation de lysimètres est coûteuse et nécessite un investissement en temps de maintenance conséquent. De ce fait, l'approche est utilisée afin d'obtenir des mesures de recharge très locales. Pourtant, l'échelle du bassin versant demeure incontournable pour la recharge ; elle constitue une emprise spatiale cohérente pour aborder les questions relatives à la gestion de l'eau et à la prise de décisions opérationnelles sur un territoire (Gril and Dorioz, 2004). Ainsi, depuis de nombreuses années, des méthodes, ne nécessitant que des données hydrologiques couramment disponibles, sont développées afin d'obtenir, de façon indirecte, les meilleures estimations possibles de la recharge (Scanlon et al., 2002). Ces méthodes peuvent être à base physique, numérique ou géochimique.

1.1.2.1 Les méthodes physiques

Les méthodes physiques d'évaluation indirecte de la recharge reposent sur la mesure ou l'estimation de paramètres physiques du sol. La « Water Table Fluctuations » (WTF), basée sur l'utilisation des fluctuations des niveaux piézométriques et la détermination de la porosité effective, i.e. le volume d'eau mobilisable par gravité, est la méthode physique la plus largement appliquée (Scanlon et al., 2002). La recharge R [$L.T^{-1}$] y est calculée comme suit (équation 1.1) sur plusieurs années grâce à la disponibilité de chroniques piézométriques relativement longues (50 ans et plus):

$$R = S_y \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad (1.1)$$

Avec : S_y : porosité effective équivalant en pratique au coefficient d'emmagasinement d'un aquifère à nappe libre [-]

h : hauteur piézométrique [L]

t : temps [T]

L'incertitude sur l'estimation de la recharge produite par cette méthode est liée d'une part à la précision limitée avec laquelle la porosité effective peut être déterminée, et d'autre part, à l'hypothèse principale qui la sous-tend : l'augmentation du niveau piézométrique est liée uniquement à la composante verticale de la recharge (et non e.g. à une différence de pression aux limites ou un arrêt de pompage). Aussi, cette méthode est capable d'estimer la recharge uniquement lorsqu'une élévation du niveau piézométrique se produit. Pourtant la recharge peut se produire même lorsque les chroniques piézométriques montrent que les niveaux d'eau sont en baisse. Cela signifie simplement que le taux de recharge est inférieur au taux de prélèvement dans la nappe phréatique. De même, si le taux de recharge est égal au taux de prélèvement, il n'y a aucun changement du niveau piézométrique et la méthode WTF ne prédit pas de recharge (Healy and Cook, 2002).

Des informations sur les autres méthodes physiques (e.g. décomposition des hydrogrammes) sont contenues dans des références telles que Sharma (1986), Simmers (1988), Lerner et al. (1990), De Vries and Simmers (2002) ou Scanlon et al. (2002) qui en proposent une synthèse. Ces méthodes fournissent une intégration spatiale et temporelle de la recharge mais ne permettent, actuellement, que d'identifier partiellement la variabilité spatiotemporelle de la recharge due aux hétérogénéités de sols, couverts végétaux et topographie de la zone étudiée (Scanlon et al., 2002). Pourtant, comprendre la variabilité spatiotemporelle des flux infiltrés est essentiel pour pouvoir prévoir l'évolution de la ressource en eau, en terme de quantité et aussi de qualité.

1.1.2.2 Les méthodes numériques

Les méthodes numériques, i.e. les modèles hydrodynamiques, sont utilisés de manière croissante pour la détermination de la recharge car ils s'appliquent à contraindre non seulement le taux de recharge, mais aussi la distribution de recharge au sein de la zone étudiée. L'évaluation de la variabilité spatiale et temporelle de la recharge par les modèles hydrodynamiques repose, d'une part sur l'identification des diverses entrées spatiales du modèle et d'autre part, sur des approches de calculs basées sur le bilan hydrique pour créer la dimension temporelle de la recharge. Les entrées spatiales sont les entités hydromorphologiques (Salama et al., 1993) définies, entre autres, par le type de sol, le type d'occupation du sol et la topographie, à partir de l'utilisation de Système d'Information Géographique (SIG).

L'équation du bilan hydrique (Thornthwaite and Mather, 1955) est présentée ci-dessous (équation 1.2) :

$$I = P - ET - R \pm \Delta S \quad (1.2)$$

Avec : P : précipitations et irrigation [L.T⁻¹]

ET : évapotranspiration réelle [L.T⁻¹]

I : recharge [L.T⁻¹]

ΔS : variation du réservoir d'eau du sol [$L.T^{-1}$]

R : ruissellement [$L.T^{-1}$]

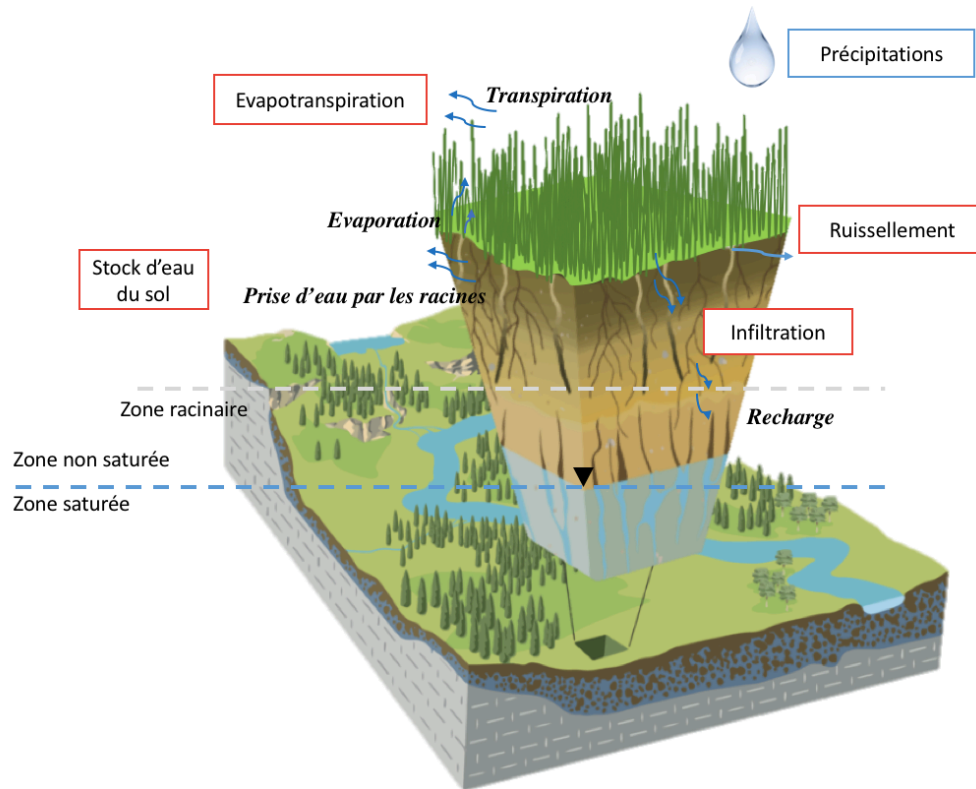


Figure 1.1- Schéma représentatif du bilan hydrique. Encadrés en bleu les termes qui sont mesurés directement sur le site d'étude ou à proximité du site d'étude. Encadrés en rouge les termes qui sont estimés (modifié d'après Chorover et al., 2007).

Si les pluies sont le plus souvent mesurées, ce n'est généralement pas le cas pour les autres termes du bilan (Figure 1.1):

- L'évapotranspiration, combinaison entre l'évaporation directe depuis une surface humide, et l'eau consommée ou transpirée par la végétation, n'est que très rarement directement mesurée. De ce fait, plusieurs modèles, plus ou moins complexes, ont été développés afin d'estimer l'évapotranspiration. Xu and Chen (2005) ont comparé l'évapotranspiration calculée à partir de 7 modèles différents : « CRAE » (Morton, 1983), « AA » (Brutsaert and Stricker, 1979), « GG » (Granger, 1989), Thornthwaite (Thornthwaite, 1948), Hargreaves (Hargreaves and Samani, 1982),

Makking (Makking, 1957), et Priestley–Taylor (Priestley and Taylor, 1972). Ils ont ensuite utilisé les valeurs obtenues dans un bilan hydrique de surface pour calculer la recharge. Leur étude montre que selon le modèle choisi, la recharge annuelle moyenne calculée varie jusqu’à 30%.

- Le ruissellement, défini par (Hillel, 1974) comme « la part de la pluie qui n’est pas absorbée par le sol et qui ne s’accumule pas à la surface mais qui s’écoule dans le sens de la pente », se déclenche lorsque l’intensité des pluies est supérieure aux capacités d’infiltration des sols, majorée des capacités de stockage des dépressions (détentions superficielles) (Martin et al., 1997). Il s’agit d’un processus extrêmement variable selon l’échelle spatiale considérée et les conditions locales (i.e. caractéristiques du sol de surface et d’une éventuelle litière végétale, abondance et intensité des pluies, type de couvert végétal, rugosité, longueur et inclinaison de la pente, etc. Fournier, 1960). A l’échelle de la parcelle, il est souvent négligé lors du calcul du bilan hydrique. Pourtant, sur des parcelles cultivées, il peut représenter jusqu’à 50% de la lame d’eau précipitée (Albergel et al., 1991). A l’échelle du bassin versant, le plus souvent, il est estimé à partir d’un coefficient de ruissellement défini en fonction du type de sol, du type d’occupation du sol et de la pente d’après des grilles de valeurs empiriques disponibles dans la littérature (e.g. American Society of Civil Engineers, 1969). Pour les bassins versants hétérogènes, il est possible de pondérer plusieurs coefficients de ruissellement par les surfaces correspondantes, afin d’obtenir le coefficient de ruissellement moyen du bassin versant (Galvão et al., 2018).

- Le stock d’eau, ou réserve d’eau, localisé dans la partie du sol colonisée par les racines, sert essentiellement à permettre l’évaporation et la transpiration des plantes en l’absence de précipitations (Cosanday, 1975). Là encore, ce terme n’est généralement pas directement mesuré mais évalué en fonction de la texture du sol (e.g. Appui technique aux irrigants d’Aquitaine).

Dans la littérature, coexistent deux approches de modélisation pour la recharge au sein des modèles numériques : l’approche paramétrique (dite boîte noire ou boîte

grise) et l'approche déterministe (dite boîte blanche) (Shaw, 1983). Les modèles paramétriques mettent en relation les sorties du système modélisé (e.g. niveau piézométrique, débit des rivières, concentration d'un traceur) avec une ou plusieurs variables d'entrée (e.g. pluie, évapotranspiration, concentration d'un traceur) par l'intermédiaire de fonctions paramétrées (Maloszewski 1994, 1996). Ces fonctions paramétrées peuvent être totalement empiriques (e.g. les modèles GR (Perrin et al., 2003, 2007) qui reproduisent la relation pluie-débit et fournissent ainsi une estimation de la recharge indirectement à partir de la mesure des débits), on parle alors de modèle « boîte noire » ; ou basées sur la réduction de l'ensemble des processus physiques du système à quelques lois mathématiques (e.g. les « piston-flow model », récemment utilisés par Barbecot et al. (2018) afin de simuler l'évolution spatiale (profils verticaux) de la composition isotopique de l'eau porale et ainsi estimer la recharge), on parle alors de « boîte grise ». Au sein de ces modèles les flux d'eau sont représentés de façon conceptuelle et la recharge obtenue indirectement. Les modèles déterministes sont basés sur le postulat que les réactions d'un système sont gouvernées par des lois physiques qu'il est possible de formuler explicitement (Kresic 2007). Ces modèles simulent le mouvement de l'eau, à travers la zone non saturée, depuis la surface du sol jusqu'à la nappe phréatique (e.g. modèles basés sur l'équation de Richards : logiciel Hydrus, Simunek et al., 2008 ; HydroGeoSphere, Therrien et al., 2010) et proposent donc une estimation directe de la recharge.

Dans le cas où l'estimation de la recharge est indirecte, l'équation du bilan hydrique est utilisée pour estimer, par approche résiduelle, la recharge : tous les termes du bilan hydrique à l'exception de la recharge (précipitation, interception, ruissellement, évaporation, transpiration), sont mesurés ou estimés, et la recharge est définie comme égale au résiduel. Cette approche présente donc pour inconvénient principal de proposer une quantification de la recharge dont la justesse dépend de la précision de l'estimation des autres composantes du bilan hydrique (Scanlon et al., 2002). Aussi, le ruissellement de subsurface, c'est à dire à l'ensemble des écoulements latéraux se produisant lorsqu'il y a infiltration peu profonde de l'eau dans le sol, ne

peut être pris en compte. Or, sur certaines zones des bassins versants, ce type d'écoulement, ne contribuant pas à la recharge, peut être prépondérant.

Dans le cas où l'estimation de la recharge est directe, les termes du bilan hydrique sont utilisés comme condition limite supérieure pour calculer la recharge. Comme les modèles utilisant cette approche permettent de simuler les flux d'eau au sein de la zone non saturée, ils s'affranchissent des problèmes inhérents à l'approche indirecte lors de l'estimation de la recharge tout en tenant compte des différents types d'écoulements (e.g. logiciels Hydrus, MODFLOW, FEFLOW, HydroGeoSphere). Néanmoins, une mauvaise définition des conditions limites (par exemple les précipitations) affecte la qualité de l'ajustement des paramètres du modèle et ainsi l'estimation de la recharge (Peters-Lidard et al., 2008).

En effet, les modèles s'adaptent aux particularités du comportement hydrologique de la zone étudiée au travers de leurs paramètres, plus ou moins nombreux selon leur degré de complexité. Pour pouvoir appliquer utilement ces modèles, il est donc indispensable d'avoir une très bonne connaissance de ces paramètres qui caractérisent le système (Martin and Frind, 1998). De la précision des estimations des paramètres dépend la qualité des modèles et des prédictions que l'on peut en attendre pour la recharge.

Ainsi, l'échelle spatiale et temporelle de l'application du modèle est conditionnée d'une part, par la disponibilité des données observées sur la zone d'étude considérée et d'autre part, par la complexité du modèle. En effet, plus le modèle est complexe, plus le nombre de paramètres nécessaires à estimer est important, plus la zone d'étude est restreinte en général. Les modèles basés sur l'approche directe, seuls proposant un calcul de la recharge, se limitent souvent à des simulations surfaciques à petite échelle (moins de 100 m^2) et à des écoulements unidimensionnels dans la zone non saturée, alors que les modèles qui proposent une estimation de la recharge indirecte sont utilisés à plus grande échelle (Scanlon et al., 2002).

1.1.2.3 Les méthodes géochimiques

Les méthodes géochimiques utilisent la variation dans le temps et l'espace, d'éléments relativement inertes et solubles présents dans l'eau, appelés traceurs, afin de suivre, au sein de la zone non saturée, le déplacement de l'eau et ainsi déterminer la recharge (Figure 1.2). Les traceurs peuvent être soit naturels, i.e. naturellement présents dans l'eau (e.g. l'ion chlorure), soit artificiels, i.e. ajoutés artificiellement (e.g. le colorant uranine) pour rendre apparent et observable le déplacement de l'eau souterraine entre un point d'origine et un (ou plusieurs) point(s) de détection (Castany et Margat, 1977).

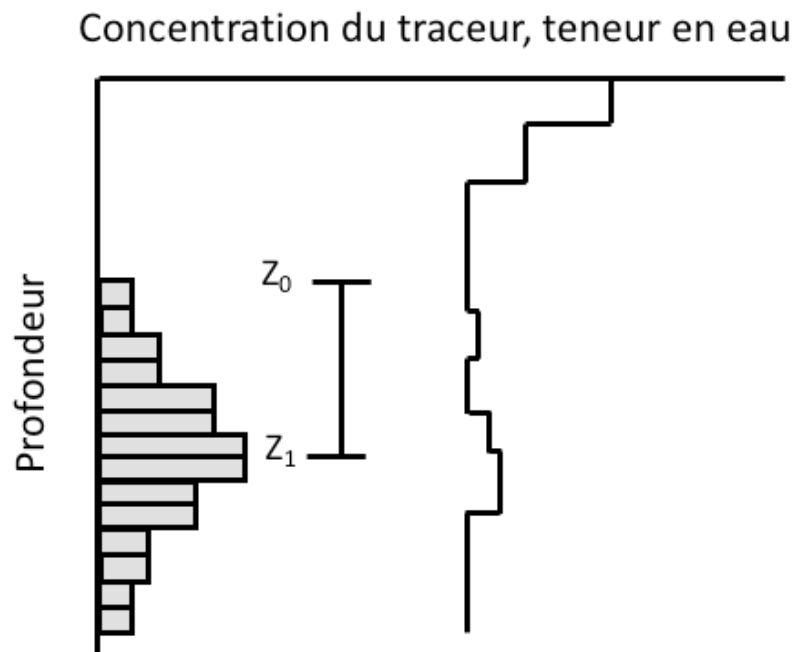


Figure 1.2- Exemple schématique de détermination de la recharge à partir de l'injection d'un traceur au sein de la zone non saturée. La teneur en eau mesurée est représentée en trait noir et la concentration du traceur en gris (modifié d'après Koeniger et al., 2016).

En supposant l'écoulement au sein de la zone non saturée vertical, et toute l'eau mobilisable, la recharge R [$L.T^{-1}$] peut être estimée, sur un intervalle de temps donné, en intégrant les variations de teneur en eau mesurée, sur la distance parcourue par le traceur durant cet intervalle de temps (Leibundgut et al. 2010) :

$$R = \frac{\int_{z_0}^{z_1} \theta(z) dz}{t} \quad (1.3)$$

Avec : θ : teneur en eau volumique [-]

z_0 : profondeur d'injection du traceur (Figure 1.2) [L]

z_1 : profondeur d'observation du pic de concentration (Figure 1.2) [L]

t : temps écoulé entre l'application du traceur et l'échantillonnage [T]

L'utilisation de traceurs a pour principaux avantages de mettre en évidence les processus hydrologiques de subsurface tels que le ruissellement (Muller et al., 2014), et de rendre compte de la variabilité spatiale de la recharge existante. Néanmoins, les estimations de recharge obtenues sont très locales (10 à 200 m² selon Scanlon et al., 2002) et l'investigation de la variabilité temporelle de la recharge limitée à quelques mois du fait de la dispersion du traceur au sein du milieu étudié (Scanlon et al., 2002). Aussi, l'existence de chemins d'écoulement préférentiels de l'eau au sein de la zone non saturée peut conduire à une surestimation de la recharge déterminée à partir de traceurs par rapport aux autres méthodes (Rice et al., 1986).

1.1.3 Défis

La recharge est un processus temporellement et spatialement variable donc complexe et difficile à appréhender par simple analyse. La modélisation s'impose comme outil indispensable pour la compréhension des processus hydrologiques, afin d'appliquer une politique de gestion adaptative, où la quantification des fluctuations de la recharge, et la variation des besoins guident une politique de gestion à court terme, qui, sur le long terme, tend à préserver le stock de l'aquifère, mais également les flux environnementaux des écosystèmes qui en dépendent (Delottier, 2017).

De cette analyse, il apparaît évident qu'une amélioration de l'estimation de la variabilité spatiotemporelle de la recharge passe nécessairement par une meilleure contrainte des termes du bilan hydrique. L'infiltration, la percolation de l'eau, l'évaporation, la transpiration et de façon plus générale, les échanges sol-végétation-atmosphère, fondement du bilan hydrique, sont contrôlés par les propriétés de la zone

non saturée (Horton, 1933 ; Lutz et Leamer, 1940 ; Penman, 1948 ; Penman, 1951). La prise en compte des processus hydrologiques se déroulant au sein de la zone non saturée est ainsi nécessaire afin de mieux contraindre le bilan hydrique. L'utilisation de traceurs géochimiques au sein des modèles hydrodynamiques déterministes s'impose alors comme l'approche phare pour comprendre et caractériser les processus d'écoulements au sein de la zone non saturée, depuis la surface du sol jusqu'à la nappe phréatique, et ainsi déterminer la recharge.

Aujourd'hui, les traceur géochimiques et plus particulièrement les isotopes stables de la molécule d'eau (^2H , ^{18}O) sont de plus en plus utilisés pour aider à contraindre les écoulements dans les modèles estimant la recharge par approche directe (Stumpp et al., 2012a, 2012b ; Sprenger et al., 2015a ; Koeninger et al., 2016 ; Groh et al., 2018). Cependant, jusqu'à présent, l'interprétation des données isotopiques de l'eau porale reste principalement limitée à l'échelle du profil de sol (Koeninger et al., 2016). Pourtant, comme déjà évoqué précédemment, l'échelle du bassin versant demeure incontournable. Le transfert d'échelle constitue donc un défi majeur qu'il est indispensable de relever.

1.2 Interprétation du signal isotopique au sein de la zone non saturée

1.2.1 Les isotopes stables de l'eau comme traceurs de la dynamique de l'eau

L'oxygène possède trois isotopes stables naturellement présents sur Terre : ^{16}O , le plus abondant (99.76 %), ^{17}O (0.04 %) et ^{18}O (0.2 %). L'hydrogène possède deux isotopes stables naturels, ^1H (99.984 %) et ^2H ou deutérium (0.016 %) ainsi qu'un isotope radiogénique, le ^3H . Dans le cas des isotopes stables, les mesures des rapports isotopiques d'un échantillon sont fréquemment rapportées à celles d'un standard et indiquées à l'aide d'une notation spécifique δ . Pour un élément chimique X (e.g. l'oxygène) possédant les isotopes ^aX et ^bX , avec ^bX majoritaire (e.g. $^b\text{X} = ^{16}\text{O}$ et $^a\text{X} = ^{18}\text{O}$ pour l'oxygène), cette notation s'exprime selon l'équation 1.4 ci-dessous.

$$\delta = \frac{\left(\frac{^aX}{^bX}\right)_{\text{éch}}}{\left(\frac{^aX}{^bX}\right)_{\text{std}}} - 1 \quad (1.4)$$

La référence généralement utilisée pour l'hydrogène et l'oxygène est le « Vienna Standard Mean Ocean Water » (VSMOW). Les valeurs sont exprimées en pour mille (‰).

La molécule d'eau possède ainsi une masse différente en fonction des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène qui la composent. Les ratios d'abondance $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^2\text{H}/^1\text{H}$ ont été identifiés comme traceurs privilégiés des circulations d'eau depuis les travaux pionniers de Craig (1961) et Dansgaard (1964). En hydrologie, les isotopes stables de la molécule d'eau sont utilisés, entre autres, pour tracer la dynamique de l'eau au sein de la zone non saturée et ainsi quantifier la recharge. Deux approches sont possibles pour cela : soit réaliser un traçage artificiel avec de l'eau lourde, i.e. enrichie en isotopes lourds (e.g. $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$) ; soit utiliser la variabilité saisonnière du signal isotopique des précipitations.

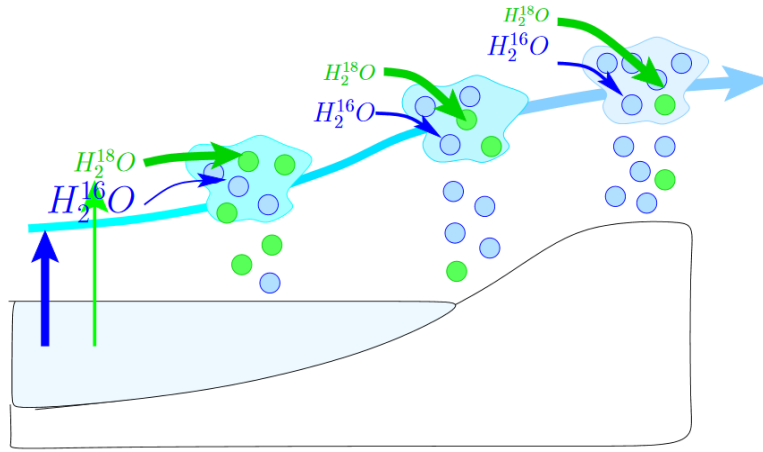


Figure 1.3- Schéma illustrant l'appauvrissement de la vapeur et des précipitations en ^{18}O (d'après Risi, 2009).

La composition isotopique des précipitations est le résultat d'une combinaison de processus multiples et complexes étudiés et décrits, par de nombreux auteurs (i.e. Dansgaard, 1964; Smith et al., 1979; Araguás-Araguás et al., 2000; Seeger and

Weiler, 2014). L'évaporation et la condensation sont les processus principaux responsables de la variation de la composition isotopique des précipitations. En effet, les molécules d'eau lourde sont moins volatiles et donc se condensent préférentiellement, appauvrissant ainsi en isotopes lourds la vapeur d'eau résiduelle au fur et à mesure des événements successifs de condensation et précipitation (Figure 1.3). Etant donné que la vapeur résiduelle nécessite une température de plus en plus basse pour condenser, une relation entre la température de condensation et la composition isotopique de la précipitation est observée : à mesure que la composition isotopique des précipitations s'appauvrit en isotopes lourds, la température de condensation diminue.

Cette dépendance à la température produit (i) une variabilité isotopique saisonnière des précipitations : les précipitations hivernales sont plus appauvries en isotopes lourds que les précipitations estivales, (ii) une variabilité isotopique en fonction de la latitude : les précipitations sous les hautes latitudes sont plus appauvries en isotopes lourds que les précipitations des basses altitudes et (iii) une variabilité isotopique en fonction de l'altitude : la composition isotopique des précipitations s'appauvrit avec l'altitude.

A l'échelle mondiale, la composition isotopique des précipitations présente une corrélation qui s'illustre graphiquement par la droite météorique moyenne mondiale (GMWL) décrite par l'équation 1.5 (Craig, 1961 ; Figure 1.4) :

$$\delta^2H = 8\delta^{18}O + 10 \quad (1.5)$$

A l'échelle locale, cette droite est légèrement modifiée et définit la droite météorique moyenne locale (LMWL) qui dépend de paramètres géographiques et climatiques (Clark et Fritz, 1997 ; Figure 1.4).

La composition isotopique de la recharge, de part le processus d'évaporation de l'eau dans le sol, diffère de la composition isotopique des précipitations (Figure 1.5). En effet, l'eau de surface s'enrichit en isotopes lourds durant le processus d'évaporation (Craig et Gordon 1965 ; Gonfiantini 1986) et les variations de la

composition isotopique de l’infiltration se regroupent alors le long de la droite locale d’évaporation (LEL ; Figure 1.4). De ce fait, des différences de signatures isotopiques de l’eau du sol sont également attendues en fonction des différents couverts végétaux.

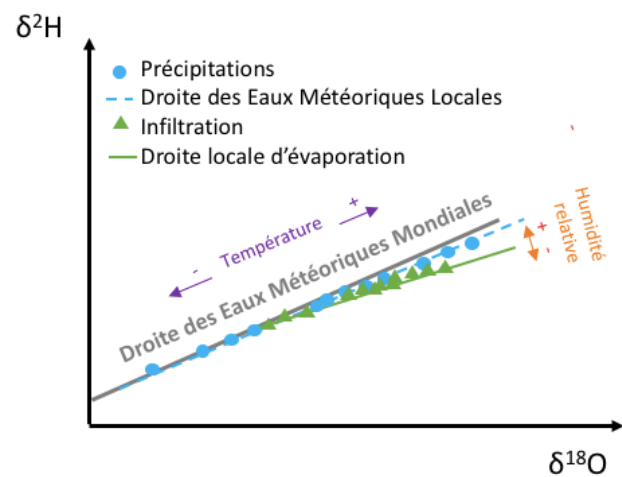


Figure 1.4- Représentation schématique des compositions isotopiques des précipitations (cercles bleus) et de l’infiltration (triangles verts) (modifié d’après Sprenger et al., 2016a).

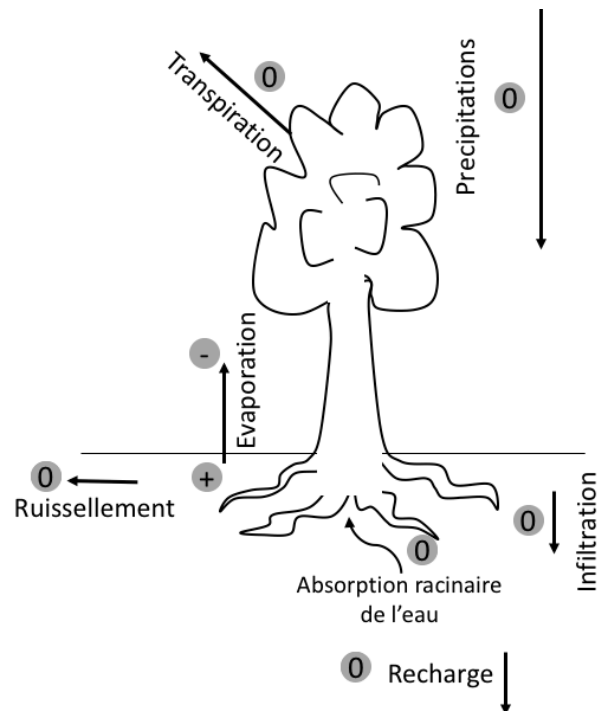


Figure 1.5- Conceptualisation des processus hydrologiques affectant la composition isotopique de l’eau poreuse dans la zone non saturée. Le « + » indique un enrichissement en isotopes lourds, le « - » un appauvrissement en isotopes lourds, le « 0 » une absence de modification de la composition isotopique (modifié d’après Sprenger et al., 2016a).

La cyclicité saisonnière de la composition isotopique des précipitations (Figure 1.6) est, en climat tempéré, souvent retrouvée dans l'évolution de la composition isotopique de l'eau du sol en profondeur, et peut être utilisée pour estimer la recharge à partir de la méthode dite « pic à pic » (Figure 1.6).

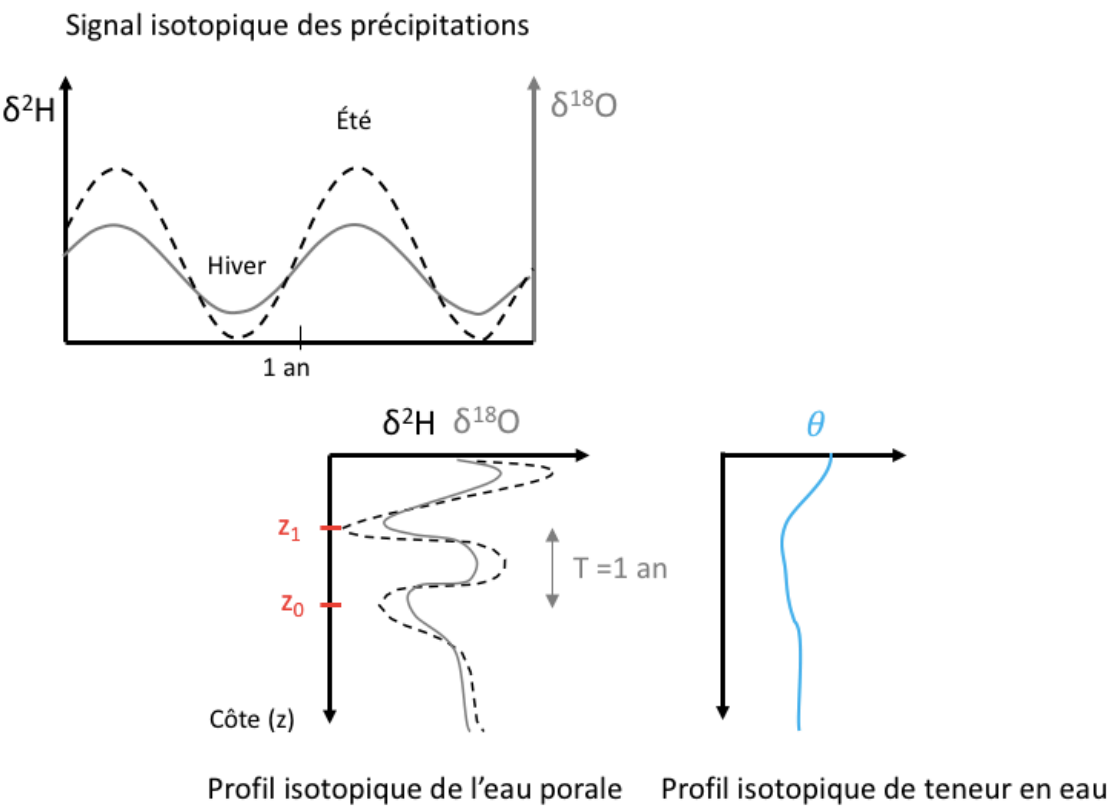


Figure 1.6- Représentation schématique de la méthodologie utilisée pour déterminer la recharge à partir de la méthode dite « pic à pic ».

Cette méthode, reprenant l'équation 1.3 présentée dans la partie 1.1.2.3, repose sur l'hypothèse que, dans un profil de composition isotopique de l'eau porale, deux pics successifs de composition isotopique appauvrie (respectivement enrichie) en isotopes lourds correspondent à deux hivers (respectivement étés) successifs. En supposant l'écoulement au sein de la zone non saturée vertical, et toute l'eau mobilisable, la recharge annuelle est alors obtenue en intégrant la teneur en eau du sol entre les profondeurs correspondantes aux pics (Figure 1.6 et équation 1.3) :

$$R = \frac{\int_{z_0}^{z_1} \theta(z) dz}{t} \quad (1.3)$$

Avec : θ : la teneur en eau volumique [-]

z_0 et z_1 : représentent les profondeurs où les valeurs les plus enrichies (respectivement appauvries) en isotopes lourds sont retrouvées [L]. Ces valeurs correspondent aux précipitations estivales (respectivement hivernales) successives.

t : l'intervalle de temps écoulé [T] équivaut à un an (Figure 1.6).

La méthode décrite ci-dessus ne peut être appliquée que si d'une part, une saisonnalité isotopique marquée des précipitations existe sur la zone d'étude, i.e. dans un contexte où le gradient de température local entre l'hiver et l'été est important, et d'autre part, les précipitations sont présentes tout au long de l'année. Les régions au climat continental, par exemple le Québec, sont donc des endroits propices. Aussi, comme il est nécessaire de réaliser un ou plusieurs profils verticaux de composition isotopique de l'eau porale au sein de la zone non saturée, le niveau piézométrique sur la zone d'étude doit être relativement profond.

1.2.2 La mesure de la signature isotopique de l'eau porale

La zone non saturée présente une complexité intrinsèque pour mesurer les compositions isotopiques du fait que l'eau est présente dans la porosité, en dépression, et n'est pas récupérable directement. L'installation de dispositifs au sein de la zone non saturée tels que des lysimètres ou des bougies poreuses permet de récupérer, ponctuellement, l'eau porale. Ces dispositifs, non destructifs, permettent un suivi temporel à haute résolution mais sont coûteux et délicats à mettre en œuvre, et ne permettent donc souvent pas d'avoir une résolution verticale fine. Pour obtenir des profils verticaux à haute résolution spatiale de composition de l'eau porale, il est nécessaire d'excaver le sol puis d'en extraire l'eau en laboratoire. L'analyse de la composition isotopique est ensuite réalisée sur l'eau liquide récupérée par spectrométrie de masse ou spectrométrie laser.

Plusieurs techniques ont été développées pour extraire l'eau présente dans les sédiments. Parmi elles, la centrifugation (Whelan and Barrow, 1980), la compression mécanique (Patterson et al., 1978), la distillation azéotropique (Revesz and Woods, 1990) et l'extraction cryogénique (Fontes et al., 1986 ; Orłowsky et al., 2013) sont les plus utilisées dans la littérature. Toutes ces méthodes sont difficiles à mettre en place, et l'extraction de l'eau porale requiert plusieurs heures par échantillon.

Récemment, grâce aux développements des spectromètres laser, l'analyse de la composition isotopique de la vapeur d'eau est devenue possible en routine. Des méthodes par équilibration liquide-vapeur ont été développées comme alternative aux différentes techniques d'extraction. Elles ne nécessitent pas la séparation physique de l'eau contenue dans la matrice, et tendent à être moins coûteuses en temps. Parmi ces nouvelles méthodes, la méthode par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$ mise en place par Wassenaar et al. 2008 est désormais très utilisée.

Le principe de cette méthode réside dans le fait que lorsqu'un sédiment est placé dans un système clos, l'eau interstitielle va rapidement se mettre à l'équilibre avec la vapeur d'eau, et saturer totalement le volume d'air. L'équilibre isotopique est ensuite atteint entre la composition isotopique de l'eau interstitielle et celle de la vapeur. La signature isotopique de la vapeur peut alors être mesurée par un spectromètre laser, pour lequel l'introduction directe d'une phase gaz est possible. Si la température d'équilibration est minutieusement contrôlée et constante, le fractionnement isotopique liquide-vapeur peut être calculé (Majoube, 1971) et la signature isotopique de l'eau porale déduite. Cette nouvelle méthode ne nécessite que quelques minutes d'analyse par échantillon et est de ce fait bien plus avantageuse que les méthodes extractives.

Cependant, le protocole proposé par Wassenaar et al. (2008) ne permet pas de conserver les échantillons plus de 5 jours entre le prélèvement et l'analyse (en raison du type de sac plastique utilisé pour le stockage), ce qui limite fortement l'application de la méthode à des échantillons de terrain (Hendry et al., 2015). De plus, la mesure de la composition isotopique est intrinsèquement associée à celle d'un

standard de composition isotopique connue, mais aucun protocole n'a été clairement déterminé pour les standards à utiliser pour des matrices de sol et pour cette méthode. Oerter et al. (2017) proposent d'utiliser comme standards des échantillons provenant directement du site d'étude, séchés à l'étuve puis réhumidifiés à différentes teneurs en eau avec de l'eau de signature isotopique connue. Cette méthodologie permet de respecter le principe de traitement identique du standard et de l'échantillon. Une droite de corrélation linéaire entre $\delta^2\text{H}_{\text{vap}}$, (resp $\delta^{18}\text{O}_{\text{vap}}$) et $\delta^2\text{H}_{\text{liq}}$, (resp $\delta^{18}\text{O}_{\text{liq}}$), paramétrée par la teneur en eau du sol et sa granulométrie est obtenue et appliquée ensuite comme correction sur les données en phase vapeur des échantillons. Orlowski et al. (2016) ont pourtant démontré que sur des échantillons naturels, séchés puis réhumidifiés avec une eau de signature isotopique connue, l'eau porale extraite par extraction cryogénique ou mesurée par équilibration directe avait une signature isotopique différente de celle utilisée pour la réhumidification. L'explication évoquée par les auteurs est la présence de différents réservoirs d'eau dans la porosité du sol, plus ou moins mobilisables selon les méthodes utilisées, et avec des compositions isotopiques différentes.

Landon et al. (1999) furent les premiers à proposer cette hypothèse après avoir testé différentes méthodes d'échantillonnage (lysimètres, bougies poreuses, extraction par distillation azéotropique) dans la zone non saturée et mis en évidence que la composition isotopique mesurée était différente selon la méthode d'échantillonnage appliquée. L'intensité des forces qui lient l'eau avec les grains, permet en effet de distinguer différents types/réservoirs d'eau au sein des milieux poreux (De Marsily, 1986) :

- **l'eau de constitution** qui entre dans la composition chimique/minéralogique de certains minéraux, typiquement les argiles ;
- **l'eau liée à la surface des grains** (hygroscopique), qui est solidaire des grains par le jeu des forces d'attraction moléculaire. Ces forces décroissent avec la distance de la molécule d'eau au grain ;

- **l’eau de rétention capillaire** qui est retenue par les pores les plus fins du sol ;
- **l’eau gravitaire** qui peut circuler dans les gros pores du sol sous l’effet des forces de pesanteur ;

En fonction de l’état de saturation du sol, l’eau de rétention capillaire et l’eau gravitaire circulent plus ou moins rapidement sous l’influence de différentes forces de pression ou pesanteur (De Marsily, 1986) et contribuent ainsi à la recharge. Ici, nous parlerons d’eau « mobile » pour les qualifier, par opposition à l’eau « immobile » qui ne circule pas quelle que soit la saturation du sol. Par la suite, les termes « réservoir d’eau mobile » et « réservoir d’eau immobile » seront donc employés pour les désigner. Toutefois, il est important de garder à l’esprit que le milieu considéré est continu et que l’existence de ces réservoirs est conceptuelle ainsi, leurs limites, discutables.

Sprenger et al. (2015a) proposent, dans le cadre d’une synthèse bibliographique, un tableau récapitulant le ou les types d’eau supposés être mesurés en fonction de la méthode de mesure de la signature isotopique de l’eau porale choisie (Tableau 1.1).

Tableau 1.1- Les méthodes d’analyse isotopique de l’eau du sol (d’après Sprenger et al., 2015a).

	Eau mobile	Eau immobile	Eau hygroscopique	Eau de constitution
Lysimètres	✓	✗	✗	✗
Bougies poreuses	✓	✗	✗	✗
Compression mécanique	✓	✗	✗	✗
Centrifugation	✓	✗	✗	✗
Distillation azéotropique	✓	✓	✓	?
Extraction cryogénique	✓	✓	✓	?
Equilibration directe H ₂ O _(liquide) -H ₂ O _(vapeur)	✓	✓	✗	✗

Cependant, ces résultats ne sont pas basés sur des expériences quantitatives et ne permettent pas de dissocier le fait que la méthode choisie mesure l’intégralité du

réservoir d'eau considéré ou seulement une partie. Il a d'ailleurs été démontré récemment que l'extraction cryogénique, telle qu'habituellement conduite (c'est à dire à 100°C, Araguás-Araguás et al., 1995), entraîne un fractionnement isotopique (Orlowski et al., 2016, 2018 ; Gaj et al., 2017). De ce fait cette méthode ne peut permettre la récupération de l'intégralité des réservoirs d'eau mobile, immobile et hygroscopique.

A une toute autre échelle, celle des grains de sol de la matrice, les fractionnements isotopiques induits par les interactions eau-surface minérale sont étudiés (Chen et al., 2016 ; Oerter et al., 2014 ; Richard et al., 2006). Evaluer dans les études d'hydrologie les processus occurants à l'échelle de la matrice de sol pourrait apporter des éléments de réponse à l'existence de ces différences isotopiques observées. Cependant, cette échelle de travail n'est que peu considérée actuellement.

1.2.3 Défis

Afin d'envisager d'utiliser la signature isotopique de l'eau porale comme outil pour comprendre les processus au sein de la zone non saturée et contraindre les écoulements au sein de modèles hydrodynamiques employés pour estimer la recharge, il est nécessaire d'avoir, au laboratoire, une méthode de mesure de la signature isotopique de l'eau porale qui soit d'une part rapide, et d'autre part efficace. Par efficace, il est entendu une méthode qui permet de mesurer précisément la composition isotopique du type d'eau représentatif de la recharge.

Compte tenu de ces critères, parmi les méthodes existantes, seule la méthode par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$ mise en place par Wassennar et al., 2008 peut être envisagée. D'ailleurs, depuis 2008 cette méthode est utilisée dans un nombre croissant d'études et pour diverses applications hydrogéologiques (e.g. Garvelmann et al., 2012; Stumpp et al., 2012; Mueller et al., 2014; Filippini et al., 2015; Sprenger et al., 2018). Cette méthode est néanmoins relativement nouvelle, et ses limites sont encore méconnues. Ainsi, il apparaît important, pour les objectifs de ces travaux de thèse, de comprendre quels réservoirs d'eau sont analysés avec la méthode par équilibration et quelle est l'influence des paramètres physico-chimiques

des sols sur la signature isotopique de l'eau porale mesurée, afin d'en déduire les limites d'interprétation de la méthode isotopique pour la recharge et pouvoir statuer sur le type de standard à employer.

Aussi, en termes de précision de mesure, Sprenger et al. (2015a) ont observé un écart-type moyen de 0,31 pour $\delta^{18}\text{O}$ et de 1,17 ‰ pour $\delta^2\text{H}$ basé sur 1600 analyses d'échantillons de sol avec la méthode d'équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$. Ces erreurs masquent des informations pertinentes pour la compréhension des interactions entre l'eau, les minéraux et la végétation dans le domaine de l'hydrologie, la pédologie et l'écologie (Sprenger et al., 2016a). Selon les spécifications des fabricants de spectromètre laser (Los Gatos Research Inc., par exemple, pour l'instrument utilisé dans cette thèse), la précision de la mesure isotopique de l'eau réalisée avec ce type d'instruments peut dépasser 0,03 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ et 0,2 ‰ pour $\delta^2\text{H}$. Une amélioration de la précision des mesures de la composition isotopique de l'eau devrait donc être possible.

1.3 Modélisation déterministe de la recharge

Dans cette partie, seule la description des mécanismes de transport d'eau et de solutés au sein de la zone non saturée dans les modèles déterministes est présentée et discutée.

1.3.1 Ecoulement de l'eau en milieu simple porosité

Buckingham en 1907 est l'un des premiers à tenter d'analyser l'écoulement à travers des milieux poreux partiellement saturés. Il suppose que l'attraction capillaire constitue un champ de force conservatif et définit le potentiel capillaire comme étant le gradient correspondant à la force capillaire (Buckingham, 1907). Il propose également une modification à la loi de Darcy, qui régit l'écoulement en milieu poreux saturé, pour décrire l'écoulement dans un milieu poreux non saturé (Jury and Roth, 1990) :

$$J_w = -K(\psi) \frac{\partial H}{\partial z} = -K(\psi) \frac{\partial}{\partial z} (\psi + z) = -K(\psi) \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1 \right) \quad (1.6)$$

où J_w : flux d'eau [$L.T^{-1}$]

K : perméabilité hydraulique [$L.T^{-1}$]

z : côte [L]

Ψ : succion [L]

$H = \Psi - z$, charge hydraulique [L]

Cette équation repose sur deux hypothèses principales :

- Dans un sol rigide, isotherme, non saturé, ne contenant aucun soluté, et ayant une pression d'air nulle (pression atmosphérique), la force motrice de l'écoulement de l'eau est la somme de la pression d'eau et du potentiel gravitationnel.
- La conductivité hydraulique d'un sol non saturé dépend du contenu en eau (θ) ou de la pression d'eau (Ψ).

Quelques années plus tard, Gardner (cité par Richards, 1931), affirme que le potentiel de Buckingham est relié à la pression de l'eau.

En 1931, Richards (Richards, 1931) décrit la relation entre la force capillaire et la pression de l'eau. Il présente des données expérimentales qui démontrent que si un matériel poreux est mouillé mais non saturé, la pression de l'eau est inférieure à la pression atmosphérique et dépend de la quantité d'eau présente dans le milieu. Dès qu'il y a une différence de pression d'eau entre deux points, l'eau se déplace dans la direction de la plus faible pression (à condition qu'il n'y ait pas de différence de potentiel gravitaire). Il arrive également à la conclusion que l'écoulement de liquides dans des milieux poreux est similaire à l'écoulement de liquides dans des tubes fins et que dans ces deux cas, l'écoulement doit être défini en termes de gravité et gradient de pression dans le liquide.

Richards (Richards, 1931) affirme que pour un écoulement dans un milieu poreux partiellement saturé, les plus grands pores contiennent de l'air ce qui réduit la section utile à l'écoulement de l'eau. Si ces espaces occupés par l'air étaient remplis par un

solide, l'écoulement resterait inchangé et la proportion entre l'écoulement et la force motrice du déplacement de l'eau demeurerait car la loi de Darcy est indépendante de la grosseur des particules et de la compaction du matériel (Richards, 1931). La principale différence entre l'écoulement dans un milieu poreux saturé et l'écoulement dans un milieu poreux non saturé est que dans ce dernier la pression est déterminée par des forces capillaires et que la conductivité hydraulique dépend du contenu en eau du milieu.

La Loi de Buckingham-Darcy (1.6) combinée à l'équation de conservation de la masse (également appelée équation de continuité) pour l'écoulement vertical de l'eau à travers un sol homogène et non saturé (Jury and Roth, 1990) s'écrit :

$$\frac{\partial J_w}{\partial z} + \frac{\partial \theta}{\partial t} \pm S = 0 \quad (1.7)$$

Où θ : teneur en eau [-]

t : temps [T]

S : perte (-) ou gain (+) en eau du système [L.T⁻¹]

Les équations (1.7) et (1.8) permettent d'obtenir l'équation de Richards:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] \pm S \quad (1.8)$$

où z : profondeur sous la surface du sol [L]

t : temps [T]

K(h) : perméabilité hydraulique [L.T⁻¹] qui est fonction de la pression traduite en hauteur d'eau (h) et de la teneur en eau volumique (θ)

Le comportement du milieu non saturé dépend alors de deux relations essentielles caractéristiques du matériau : la courbe de perméabilité relative K(h) et la courbe de succion $\theta(h)$. La courbe de perméabilité relative décrit la variation de celle-ci en

fonction de la teneur en eau, ou de la succion (ou du potentiel, de façon équivalente). De même pour la courbe de succion, qui exprime la variation de la teneur en eau (θ) en fonction de la succion (ou du potentiel, de façon équivalente). Différentes formulations sont proposées dans la littérature (Leij et al., 1997). Une des fonctions les plus utilisées est celle développée par Mualem (1976), modifié par Van Genuchten (1980) :

$$K(h) = K_s \frac{[1 - (\alpha h)^{n-1} [1 + (\alpha h)^n]^{-m}]^2}{[1 + (\alpha h)^n]^{\frac{m}{2}}} \quad (1.9)$$

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m} & h < 0 \\ \theta_s & h \geq 0 \end{cases}$$

Où α : le potentiel au point d'inflexion de la courbe [L^{-1}]

θ_s et θ_r : teneur en eau à saturation et résiduelle respectivement [-]

n et m : paramètres de forme de Van Genuchten (Van Genuchten, 1980) [-]

K_s : perméabilité hydraulique à saturation [$L.T^{-1}$]

1.3.2 Transport de solutés

1.3.2.1 Milieu simple porosité

L'équation du transport des solutés (convection-dispersion) dans un milieu poreux non saturé s'écrit :

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right] - q \frac{\partial C}{\partial z} - SC \quad (1.10)$$

où C : concentration du traceur [$N.L^{-3}$]

q : flux d'eau [$L.T^{-1}$]

θ : teneur en eau volumique [-]

D : coefficient de dispersion [$L^2.T^{-1}$] défini par Bear (1972) comme suit :

$$D = \frac{\lambda_L q}{\theta} + D_w \tau \quad (1.11)$$

Avec : λ_L : dispersivité longitudinale [L]

D_w : diffusion moléculaire dans l'eau [$L^2.T^{-1}$]

τ : coefficient de tortuosité [-]

Cette équation est par exemple utilisée dans le modèle HYDRUS-1D pour simuler le transport des isotopes stables de l'eau au sein de la zone non saturée (Stump et al., 2012b). Néanmoins, l'approche proposée dans HYDRUS-1D ne considère pas le fractionnement isotopique lié au processus d'évaporation et de ce fait ne modifie pas la composition isotopique de l'eau résiduelle qui s'infiltré.

La composition isotopique de l'eau évaporée peut être calculée grâce au modèle de Craig et Gordon (1965) qui dépend principalement de la composition isotopique de la vapeur atmosphérique (δ_a , qui dépend de la température de surface) et de l'humidité relative (Craig and Gordon, 1965; Gonfiantini, 1986, Gonfiantini et al., 2018). Initialement développé pour les lacs, ce modèle a été repris par Melayah et al., 1996, pour les sols puis simplifié par Gibson et al., 2008. Les incertitudes associées à ce modèle proviennent principalement de l'erreur sur l'estimation de l'humidité relative (Horita et al., 2008). En effet, Kumar et Nachiappan (1999), suite à une analyse de sensibilité du modèle, montrent que l'humidité relative est la plus grande source d'erreurs et que celles-ci deviennent particulièrement importantes si l'humidité relative est supérieure à 0,8. L'humidité relative n'est pas une donnée climatique mesurée de façon systématique et, alors qu'elle varie de façon importante au cours de la journée, cette donnée est souvent moyennée au pas de temps journalier pour les modèles numériques.

1.3.2.2 Milieu double porosité

Considérer que le milieu possède une simple porosité s'avère, dans certains cas, trop simpliste pour représenter les écoulements observés au sein de la zone non

saturée. Des modèles de double porosité ont ainsi été développés. Van Genuchten et Wierenga (1976) proposent un modèle de double porosité pour simuler le mouvement de solutés dans un matériel non-saturé et présentant des agrégats. La phase liquide est divisée en deux parties distinctes : la partie mobile et la partie immobile. Cette dernière reflète la portion de l'eau présente dans les agrégats. Le modèle se formule ainsi :

$$\begin{aligned}\theta_m R_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} R_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} &= \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m V_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \\ \theta_{im} R_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} &= \alpha (C_m - C_{im})\end{aligned}\tag{1.12}$$

où θ_m et θ_{im} : teneur en eau des parties mobile et immobile respectivement [-]

C_m et C_{im} : concentration du soluté des parties mobile et immobile [N.L⁻³]

V_m : vitesse moyenne de la partie mobile [L.T⁻¹]

D_m : coefficient de dispersion de la phase mobile [L².T⁻¹]

α : coefficient du transfert de masse entre les phases [T⁻¹]

R_m et R_{im} : facteur de retard des parties mobile et immobile [-]

En 1977, Van Genuchten et Wierenga ont fait des essais en colonne de sol avec un traceur (³H) afin d'évaluer les performances de leur modèle analytique (van Genuchten et Wierenga, 1976) et d'en estimer certains paramètres (van Genuchten et Wierenga, 1977). Plus précisément, ils ont voulu étudier l'impact de la vitesse d'écoulement, de la densité du matériel ainsi que de la grosseur des agrégats sur la proportion de la phase liquide appartenant à la partie immobile.

Cette approche a été récemment utilisée par Sprenger et al. (2018) afin de déterminer la recharge. Les auteurs ont démontré, à partir de données de terrain, que des différences isotopiques existaient entre l'eau mobile et l'eau immobile : l'eau mobile a une composition isotopique proche de la LMWL alors que l'eau immobile est plus enrichie en isotopes lourds. Ces résultats ont des implications directes pour la détermination des écoulements préférentiels au sein de la zone non saturée.

1.3.3 Défis

Les défis intrinsèques à l'élaboration de modèles numériques fiables et efficaces sont associés à la variabilité des paramètres, à la non-linéarité et aux effets d'échelle dans la dynamique des processus, aux conditions limites et aux états initiaux complexes ou mal connus du système. A cela s'ajoutent, aujourd'hui, de part la tournure hautement interdisciplinaire que prend la modélisation à l'échelle du bassin versant, de nouveaux défis. Ces défis sont liés au maintien de la cohérence physique et numérique dans la description de processus multiples qui interagissent sur une gamme d'échelles et à travers différents compartiments d'un système global (Paniconi and Putti, 2015).

L'utilisation de modèles déterministes, en phase de recherche conceptuelle comme c'est le cas dans cette thèse, est nécessaire pour décrire l'ensemble des processus. Néanmoins comme discuté précédemment (cf 1.1.2.2) cette approche implique de déterminer un grand nombre de paramètres. Ces paramètres peuvent être mesurés, plus ou moins directement, car ils représentent des grandeurs mesurables ou ont une signification physique. Cependant, les valeurs obtenues à partir de mesures en laboratoire sur échantillon de sol sont peu pertinentes pour décrire les processus d'écoulement d'eau et de transport de soluté dans des conditions naturelles à plus grande échelle. Ceci est dû d'une part à la variabilité spatiale qui n'est pas capturée par des volumes d'échantillonnage limités, et d'autre part, à des conditions limites spécifiques au laboratoire qui diffèrent des conditions réelles (Ritter et al., 2003 ; Mertens et al., 2006 ; Groh et al., 2018).

Au-delà de l'échelle de la matrice de sol, en ajustant les simulations du modèle aux données hydrologiques observées (e.g. teneur en eau du sol, succion, ...), l'approche par modélisation inverse est une méthode établie qui donne des paramètres efficaces qui intègrent l'hétérogénéité du système et décrivent son comportement à l'échelle visée (Pachepsky et al., 2004). Toutefois, ajuster, par modélisation inverse, un grand nombre de paramètres, pose le problème de l'équifinalité. Au sens large, l'équifinalité correspond au fait que des processus ou des jeux de paramètres

différents peuvent mener aux mêmes effets (Beven, 2006). Cela est lié à la faible quantité de données quantitatives qui ne permet pas de fermer mathématiquement le système d'équations utilisées pour décrire le fonctionnement du système (Flipo, 2013). Il apparaît donc primordial de s'assurer que les données hydrologiques observées utilisées pour déterminer les paramètres par modélisation inverse sont suffisamment précises et contiennent suffisamment d'informations pour estimer ces paramètres avec la précision requise.

Actuellement, la plupart des études sur la recharge utilisent uniquement des données de teneur en eau pour déterminer, par modélisation inverse, les paramètres des modèles déterministes reposant sur l'équation de Richards. Pourtant, il a été mis en évidence que les observations in situ de la teneur en eau ne fournissent pas nécessairement suffisamment d'informations pour paramétrer avec précision les modèles déterministes basés sur la résolution de l'équation de Richards (Vereecken et al., 2008; Scharnagl et al., 2011; Wöhling et Vrugt, 2011). Afin de mieux appréhender les erreurs internes au modèle, ainsi que les incertitudes relatives aux résultats de calcul, la mise en place d'une calibration multi-objectifs utilisant différents types d'observations est pertinente (Kool et al., 1985). L'enjeu est de définir quels types de données utiliser conjointement et d'évaluer les fréquences d'observations respectives adaptées.

Aussi, la plupart des bassins versants du monde restent encore effectivement non jaugés (c'est à dire non jaugés, mal jaugés, ou précédemment jaugés) (Loukas et Vasiliades, 2014) et de ce fait, ne disposent pas des données nécessaires pour l'estimation des paramètres hydrodynamiques. Déterminer la recharge sur les bassins versants effectivement non jaugés est identifié depuis plus d'une dizaine d'années comme une problématique majeure en hydrologie (Sivapalan et al., 2003).

Pour répondre à ce besoin, des approches par analogie ou méthodes de régionalisation, consistant à transférer les paramètres des modèles paramétriques des bassins versants effectivement jaugés vers des bassins non jaugés en fonction des caractéristiques physiques (superficie, pente, couverture végétale, etc) et climatiques,

ont été développées (Merz et Blöschl 2004, Oudin et al., 2008, Parajka et al., 2013, Ibrahim et al., 2015). La difficulté de ces approches réside dans le fait d'obtenir des descripteurs cohérents et représentatifs (Oudin et al., 2010). Aujourd'hui encore, il existe une lacune importante dans la capacité à prévoir les flux sur les bassins versants effectivement non jaugés par régionalisation des paramètres des modèles hydrodynamiques conceptuels (Wagner et Wheeler 2006, Hrachowitz et al., 2013, Arsenault et Brissette, 2016). Il n'est donc pas envisageable d'utiliser une approche par régionalisation pour déterminer les paramètres d'un modèle déterministe sur un bassin versant effectivement non jaugé afin d'en déterminer la recharge. Rendre la calibration du modèle déterministe possible à partir de données *in situ* observées au cours d'une campagne de terrain unique, et donc s'affranchir du suivi temporel jusque là inhérent, est un défi majeur qu'il est nécessaire de relever pour que la méthode suscite de l'intérêt. Ainsi, la mise en place d'une gestion durable des ressources en eau pourrait se faire plus facilement et sur un plus grand nombre de bassins versants avec un coût moins important.

L'utilisation de traceurs géochimiques, et plus particulièrement les isotopes stables de la molécule d'eau, pourrait s'avérer pertinent pour le développement d'approches de calibration alternatives. En effet, ces traceurs sont de plus en plus utilisés pour aider à contraindre les écoulements dans les modèles déterministes reposant sur l'équation de Richards (Stumpp et al., 2012a, 2012b ; Sprenger et al., 2015b ; Koeniger et al., 2016 ; Groh et al., 2018) et ils se sont révélés être des outils performants pour aider à la détermination des paramètres des modèles hydrodynamiques (Sprenger et al., 2015b). Néanmoins, jusqu'à lors, les données isotopiques sont toujours utilisées conjointement à des données de suivi journalier de la teneur en eau, et, principalement dans des études conduites à l'échelle du profil de sol. Or comme déjà évoqué précédemment à plusieurs reprises, l'échelle du bassin versant est indispensable. Le transfert d'échelle constitue un défi majeur qu'il est là encore indispensable de relever pour que la méthode suscite de l'intérêt, encore faut il démontrer au préalable que les isotopes stables de la molécule d'eau permettent, à partir d'une campagne de terrain unique, de fournir la calibration du modèle qui

permettra de calculer la recharge connaissant les données d'entrée.

Aussi, modéliser la variabilité de la composition isotopique de la molécule d'eau depuis les précipitations jusqu'aux eaux souterraines représente un défi. La plupart des études utilisant les isotopes stables de la molécule d'eau comme traceur de la dynamique de l'eau au sein de la zone non saturée ne considère par le fractionnement isotopique lié à l'évaporation et donc la modification de la composition isotopique de l'eau qui s'infiltre qui en découle (e.g. Stumpp et al., 2012b ; Sprenger et al., 2016b, Groh et al., 2018). Sprenger et al. (2018) ont démontré qu'une approche simple porosité sans prendre en compte le fractionnement isotopique lié à l'évaporation (tel que proposé dans HYDRUS-1D) conduit à une sous estimation des compositions isotopiques de la recharge, mais inclure l'enrichissement isotopique lié à l'évaporation dans les simulations a conduit à une surestimation des compositions isotopiques. La considération d'un milieu à double porosité a permis d'améliorer les simulations. Cela pourrait indiquer que l'enrichissement isotopique observé dans le sol peut ne pas être intégralement lié à de l'évaporation ou que les paramètres calibrés du modèle conduisent à une surestimation de l'évaporation. Préciser les conditions limites du modèle, et notamment l'évaporation et le fractionnement isotopique associé, par le développement de nouveaux dispositifs de mesure sur le terrain, est nécessaire.

1.4 Problématique de recherche et objectifs

C'est donc dans ce contexte scientifique que s'inscrit ce projet de recherche dont la problématique générale est d'identifier si les isotopes stables de la molécule d'eau peuvent être des indicateurs sensibles et univoques des processus de recharge, du profil de sol au bassin versant, pour la modélisation hydrogéologique. Afin de répondre à cette problématique de recherche, trois objectifs spécifiques ont été définis et sont décrits ci-dessous :

Le premier objectif concerne la mise en place d'un nouveau protocole analytique pour la mesure de la signature isotopique de l'eau porale par équilibration directe

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$ afin d'améliorer la précision de la mesure isotopique de l'eau porale tout en conservant le faible temps d'analyse requis pour pouvoir étudier les fractionnements isotopiques induits par les interactions eau-surface minérale et leurs implications lors de l'interprétation des profils isotopiques.

Le second objectif est de développer un code de calcul numérique, basé sur l'utilisation, sur une colonne 1D, du modèle hydrogéologique Metis développé à MINES ParisTech (Goblet, 2010), qui prenne en compte l'évolution des isotopes stables de l'eau, depuis les précipitations jusqu'aux eaux souterraines, en incluant le fractionnement isotopique lié à l'évaporation, pour estimer la recharge. Dans l'objectif de faciliter l'intégration du fractionnement isotopique lié à l'évaporation au sein du code de calcul numérique, Metis a été préféré à HYDRUS 1D pour simuler les écoulements au sein de la zone non saturée. Sur la base de ce code de calcul numérique, les isotopes stables de l'eau sont testés comme outils pour contraindre, par modélisation inverse, les valeurs des paramètres hydrodynamiques nécessaires pour décrire et prédire le transport d'eau et de solutés dans la zone non saturée. L'objectif est d'obtenir une estimation réaliste de la recharge à partir uniquement d'un profil de composition isotopique de l'eau porale et d'un profil de teneur en eau. Sur deux sites d'étude du réseau IRRES (Infrastructure de Recherche sur la Recharge des Eaux Souterraines, projet de Fond Canadien pour l'Innovation porté par Florent Barbecot), aux types de couverts végétaux différents, des profils de sols ont été réalisés lors de campagnes de terrain organisées à l'automne 2017 et à l'automne 2018 afin de pouvoir tester et valider l'approche proposée.

Le troisième objectif consiste à étendre l'approche précédemment décrite à l'échelle du bassin versant afin de pouvoir proposer une quantification de la variabilité spatiotemporelle de la recharge sur une zone où la modélisation hydrogéologique classique ne le permet pas. Pour cela, il est nécessaire d'une part de s'assurer qu'il est possible de relier hétérogénéités locales de type de couvert végétal, type de sol, ... et variabilité de la composition isotopique de l'eau porale mesurée, et, d'autre part, dans un premier temps, d'améliorer la caractérisation physique de

l'infiltration locale à l'aide des isotopes stables de l'eau, puis de développer une nouvelle approche pour la calibration du modèle qui permette d'étendre, de l'échelle du profil de sol à celle du bassin versant, la détermination des paramètres hydrodynamiques. Dans cet objectif, sur le bassin versant de la Raquette, une zone d'étude bien caractérisée au Sud de Montréal, plusieurs profils de la signature isotopique de l'eau porale ont été réalisés à l'automne 2018 dans différents contextes géologique et de couvert végétal.

Ces trois objectifs font l'objet des trois prochains chapitres. Les principaux résultats et conclusions sont présentés sous la forme d'articles scientifiques acceptés, soumis ou prêts à être soumis dans des revues scientifiques internationalement reconnues.

Chapitre 2

Mesure de la composition isotopique de l'eau porale

2.1. Introduction

Le premier chapitre a permis de définir les objectifs du projet de recherche dans le contexte scientifique actuel. En accord avec ces objectifs, le but principal de ce deuxième chapitre est de proposer un nouveau protocole permettant d'améliorer la précision analytique des mesures isotopiques réalisées par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$ (Wassenaar et al., 2008). Une telle amélioration est requise pour étudier, d'un point de vue isotopique, les interactions eau-surface minérale se produisant à l'échelle de la matrice de sol et leurs implications sur la justesse de la mesure, justesse évaluée par la représentativité par rapport à une valeur de référence. Cette étape est nécessaire pour statuer sur le type de standard à utiliser afin de normaliser les mesures réalisées par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$.

L'étude isotopique des interactions eau-surface-minérale se produisant à l'échelle de la matrice de sol semble de prime abord, bien éloignée des problématiques liées à la gestion des ressources en eau souterraines. Pourtant, la mesure isotopique est le fondement de ces travaux de thèse. Proposer un protocole analytique complet de mesure de la composition isotopique de l'eau porale, i.e. depuis le prélèvement des échantillons sur le terrain jusqu'à la standardisation des valeurs, et maîtrisé, i.e. dont on a pleinement conscience des limites, est indispensable pour pouvoir, d'une part envisager les travaux futurs de modélisation sereinement et d'autre part, garder un avis critique sur l'intégralité des étapes conduisant aux valeurs de recharge estimées par le modèle.

Ce deuxième chapitre décrit, dans une première partie, le protocole analytique mis en place au sein du laboratoire GEOTOP de l'Université du Québec à Montréal, tout d'abord pour des échantillons d'eau liquide puis pour des échantillons de sol. Les résultats principaux et les interprétations associées sont présentés sous la forme d'un article scientifique, publié en août 2019 dans *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. Ce chapitre met ensuite en avant, dans une seconde partie, un travail complémentaire sur l'influence des caractéristiques physicochimiques des sols sur la mesure isotopique réalisée par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$. Les résultats obtenus par équilibration directe ont été systématiquement comparés à ceux obtenus par extraction cryogénique qui est, historiquement, la méthode de référence pour l'analyse isotopique de l'eau porale.

2.2. Amélioration de la précision des mesures isotopiques réalisées par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$

Article publié dans *Rapid Communication in Mass Spectrometry* en août 2019.

Mattei, A, Barbecot, F, Guillon, S, Goblet, P, Hélie, JF, Meyzonnat, G. Improved accuracy and precision of water stable isotope measurements using the direct vapour equilibration method. *Rapid Commun Mass Spectrom.* **2019**; 33: 1613-1622.

<https://doi.org/10.1002/rcm.8494>

Improved accuracy and precision of water stable isotope measurements using the direct vapour equilibration method

Rationale: A method to measure the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ composition of pore water in soil samples using direct vapour equilibration and laser spectrometry was first described in 2008, and was rapidly adopted. Here, we describe an improved setup to measure pore water $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values through direct vapour equilibration with a laser spectrometer, combining a liquid and a vapour mode for water isotope analyses, and resulting in improved accuracy.

Methods: We first tested new gas sampling bags as part of the equilibration protocol. Then, to assess measurement accuracy, vapour samples from equilibrated liquid waters of known isotope composition were measured in the liquid mode of the analyser using the new setup as well as the manufacturer's vapour mode. Various modes of preparing liquid water standards, namely equilibration, nebulisation, and vapourisation, were tested to determine the best calibration in terms of accuracy. Finally, the proposed modified liquid setup was validated by analysing water vapour equilibrated from soil pore water of a known composition.

Results: The $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements were found to be more accurate by the modified liquid mode than by the factory-setup vapour mode. The strong and non-linear dependence of measured $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values on H_2O concentration in vapour mode, especially at concentrations equal to the vapour pressure saturation typically found in laboratories, is problematic for corrections. Regarding calibration and standards, the use of two equilibrated liquid water standards was found to best calibrate measurements in the modified liquid setup. Finally, the modified liquid mode setup and its calibration, as described here, were shown to be appropriate for soil pore water analysis.

Conclusions: The proposed modified setup results in more precise $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ soil pore water values than the usual protocols. An average standard deviation of 0.04 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ values and 0.3 ‰ for $\delta^2\text{H}$ values, based on 228 soil sample analyses, was obtained.

2.2.1 Introduction

Although water stable isotopes have traditionally been measured using isotope ratio mass spectrometry (IRMS), isotope ratio infrared spectrometry (IRIS) is growing in popularity. Several analysers are now available, based on various technologies (Crosson et al., 2002 ; Berman et al., 2013 ; Kerstel et al., 2006 ; Tremoy et al., 2011), all promising to provide fast, sensitive, and accurate $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements.

Water stable isotope ratios are widely used in hydrological studies to determine the sources and fluxes of water. Several methods to measure pore water $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in saturated and unsaturated geologic core samples have been developed using infrared spectrometry (Wassenaar et al., 2008 ; Herbstritt et al., 2012 ; Ignatev et al., 2013 ; Volkman et al., 2014). Wassenaar et al. (2008) were the first to propose the direct vapour equilibration method for soil pore water analysis using IRIS. This method is based on the fact that pore water in rock or soil samples placed in an isothermal closed-system container reach liquid-vapour and isotopic equilibria with the surrounding enclosed headspace. The equilibrated vapour in the headspace is then sampled and analysed by a laser spectrometer, which measures water vapour isotopic composition in continuous flow. Using the temperature-dependent isotopic equilibrium fractionation factors (Majoub, 1971), the pore water oxygen and hydrogen isotope compositions can then be calculated. Pore water isotope compositions can therefore be determined without extracting water from the soil or rock core samples.

Since 2008, a growing number of studies have used this direct equilibration method for various hydrogeological applications (Garvelmann et al., 2012 ; Stumpp et al., 2012b ; Mueller et al., 2014 ; Filippini et al., 2015 ; Sprenger et al., 2018). In terms of measurement precision, Sprenger et al. (2015a) observed an average standard deviation of 0.31 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ values and 1.17 ‰ for $\delta^2\text{H}$ values based on 1600 soil sample analyses following the protocol of Wassenaar et al. (2008) According to the manufacturer's (e.g. Los Gatos Research Inc., San Jose, CA, USA)

specifications, the precision of water (liquid or vapour) isotopic measurement can exceed 0.03 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ values and 0.2 ‰ for $\delta^2\text{H}$ values. Given this difference between manufacturer-reported and observed precision, improved measurement precision of the equilibrated water vapour isotopic composition is expected to be possible, and is needed to better understand interactions between water, minerals, and vegetation in hydrology, soil science, and ecology (Sprenger et al., 2016a).

A number of methodological improvements, as well as limitations, were encountered during the routine application of the method by Hendry et al. (2015). The gas sampling bags (Ziploc brand (Double Guard freezer bags with Double Zipper Seal; S. C. Johnson, Racine, WI, USA) in which water standards and sample cores were placed by Wassenaar et al. (2008) were shown to be a major limitation to field-based studies, due to their inability to store samples for long periods, i.e., more than 5 days (Hendry et al., 2015). Limited storage time is also a problem for soil samples generally, for which the equilibration time exceeds 5 days (Hendry et al., 2013).

The main objective of this study is to propose an improvement upon the usual equilibration protocol (Wassenaar et al., 2008) to obtain better $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ soil pore water measurement accuracy and precision. We first implement the direct vapour equilibration method on a Los Gatos Research (LGR) Triple Isotopic Water Analyser), which combines liquid water and water vapour isotope analyses within a single instrument. Then, we propose a different setup, using different bags, injection mode, and calibration procedure, in an attempt to increase the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurement accuracy and precision. Finally, we test the reliability of the modified setup for direct vapour equilibration on different soil samples.

2.2.2 Materials and methods

2.2.2.1 Instrument

In this study, we used a commercial IRIS analyser from LGR (model TIWA-DLT-EP (SN 912-0032)), which makes use of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS). The technology is described in detail in Baer et al. (2002). The TWIA-DLT-EP analyser allows the measurement of water in either liquid or

vapour form through a switch system. The internal temperature in the optical cavity is maintained constant at 44.37 ± 0.01 °C. In both modes, the sample gas is drawn through the optical cavity of the analyser by a membrane vacuum pump. In vapour mode, measurements are made under a continuous flow of dry air with a sample input flow rate of 0.17 L/min. In liquid mode, an autosampler (CTC LC-PAL; CTC Analytics, Zwingen, Switzerland) is used to automatically inject water samples using a 1.2 µL glass syringe. In this mode, approximately 600 nL of water are sampled from a septum-capped vial and injected into a heated block, where the water is then vapourised and statically expanded into the optical chamber, initially under vacuum. Laser diodes operating in the near infrared range are tuned to scan the absorption features of the different water isotopologues, namely $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^{16}\text{O}^2\text{H}$, and $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$, and determine their relative abundance every second in vapour mode and over 72 s per injection in liquid mode.

Six liquid water standards of known isotope composition were used for tests and developments (Table 2.1). The $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of water standards A and B were measured by IRMS using an Isoprime isotope ratio mass spectrometer (Elementar, Cheadle Hulme, UK) in dual-inlet mode coupled to an AquaPrep system (Elementar) and normalised on the VSMOW-SLAP scale. The precision of the resulting $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values is 1 ‰ and 0.05 ‰, respectively. The $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of standards C, D, E, and F were measured using a LWIA analyser (Los Gatos Research) and normalised to the VSMOW-SLAP scale using standards A and B following the recommendations of the manufacturer. The precision of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values is 1.1 ‰ and 0.08 ‰, respectively (Carter and Barwick, 2011).

Table 2.1- $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of the water standards used in this study. For A and B, the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ precision is 1 ‰ and 0.05 ‰, respectively. For C–F, the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ precision is 1.1 ‰ and 0.08 ‰, respectively.

	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
A	-51	-6.71
B	-155	-20.31
C	-58	-8.05
D	-100	-14.08
E	-76	-10.34
F	-79	-11.01

2.2.2.2 Usual protocol

The classical analytical protocol for direct vapour equilibration was first described by Wassenaar et al. (2008): soil samples are placed in a Ziploc bag (945 mL) at a constant temperature for 3–4 days. The Ziploc bags are considered to be closed systems during this time. Then, the equilibrated vapour in the headspace is sampled and measured by the analyser in the continuous vapour mode (see section 2.2.2.1). The water oxygen and hydrogen isotope compositions of the liquid water are calculated using the temperature-dependent isotopic equilibrium fractionation factors (Majoube, 1971).

We implemented this protocol in the vapour mode of the TIWA-DLT-EP analyser, as it is commonly used. The protocol was tested on liquid water samples of known isotopic composition (standards C, D, E, and F). Here, we propose to compare the results obtained using this classical protocol, in terms of accuracy and precision, with results obtained using the modified protocol described below.

2.2.2.3 Modified protocol

2.2.2.3.1 Bag airtightness

Hendry et al. (2015) pointed out that the gas sampling bags used in the usual equilibration protocol (Ziploc brand Double Guard freezer bags with Double Zipper

Seal) are the main limitation of the method, as they are not completely airtight for more than 5 days. We therefore propose to use Fold-A-Carrier RelianceTM bags (Reliance Products, Winnipeg, Canada) equipped with an on/off tap on the plug. These bags are more expensive (\$10/unit) than ZiplocTM bags, but have the advantage of being reusable from one experiment to another by simply cleaning them with distilled water. The size of these bags (ranging from 5 L to 20 L) allows the use of enough samples to capture field-scale processes caused by spatial variability at the field scale (De Marsily, 1986), as well as to measure the same sample several tens of times. This is quite useful for monitoring during the time needed for sample equilibration.

The airtightness of the Fold-A-Carrier II 5G/20 L RelianceTM bags was tested as follows. Six bags were filled with 20 mL of standard water E each, were immediately inflated with dry air, closed, and stored in isothermal conditions (23 ± 0.5 °C) for 1h, 1 day, 5 days, 7 days, 10 days, and 30 days. Water was then recovered and analysed in liquid mode using the LGR TIWA-DLT. The last bag was regularly weighed over the 30 days to monitor mass loss over time.

2.2.2.3.2 Continuous flow versus discrete injection

A dependence of both $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values on H_2O concentration is observed with laser spectrometers (Schmidt et al., 2010). In vapour mode, the H_2O concentration dependence is especially strong around 27 000 ppmv H_2O , which corresponds to the vapour pressure at saturation typically found in the laboratory (23°C; Annexe 1). During sample and standard measurement, the H_2O concentration varied by several tens of ppmv around the non-linearity domain of the dependence curve (Annexe 1). This complicates the application of any correction and affects measurement accuracy. To constrain measurements to within the H_2O concentration domain where the correction is linear and well defined, we propose to implement the protocol of the TIWA-DLT-EP analyser in liquid mode rather than in vapour mode (Annexe 1). Implementation of the modified protocol allows the reduction of the H_2O concentration variability to less than 5 ppmv during one sample measurement.

In order to facilitate vapour injection in liquid mode, we modified the analyser setup to bypass the autosampler, and used a constant gas volume injection system connected to the instrument (Figure 2.1). A first three-way valve was used to connect the bag to a 50 mL glass airtight syringe (model 1050; Hamilton, Reno, NV, USA), and to purge and rinse the tubing with the sample between two injections (valve 1; Figure 2.1). A second three-way valve allows the vapour to be injected into the instrument (valve 2; Figure 2.1). In this setup, vapour is sampled from the bag into the syringe by gently squeezing the bag with valve 1 open. Closing valve 1 and opening valve 2 then allows vapour to statically expand into the analyser chamber (initially under vacuum) for stable isotope analysis.

This setup is referred to as the modified liquid setup. For each equilibrated sample, ten replicates of 50 mL of vapour were injected using the glass syringe, and the isotope compositions were calculated using the average of the last five injections.

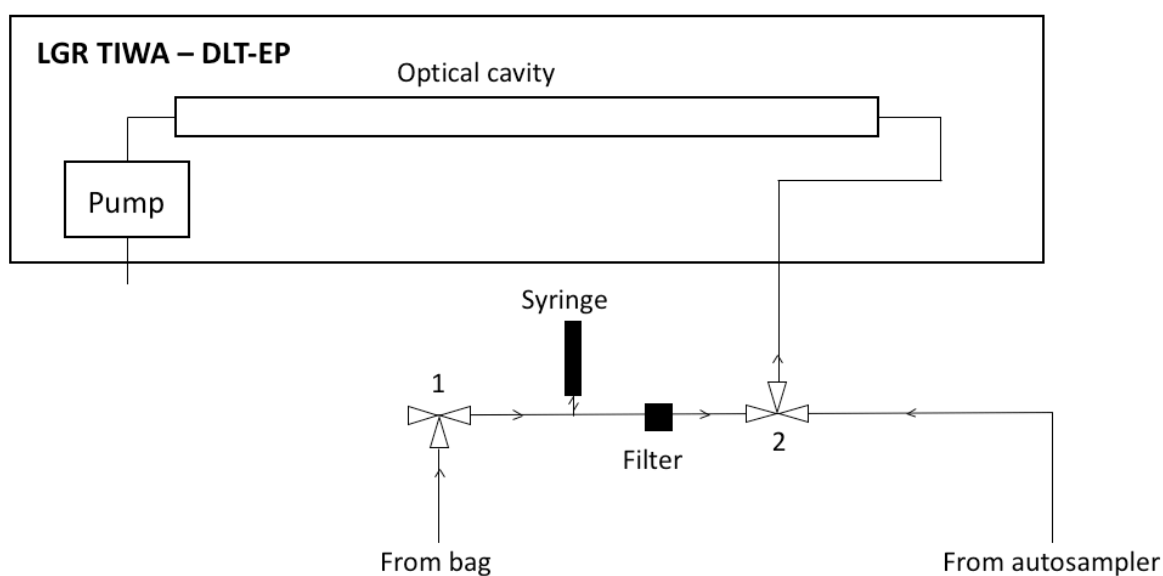


Figure 2.1- Modified injection setup of the analyser in liquid mode, for discrete injection and analysis of water vapour from a bag using a syringe. Liquid samples from the autosampler can still be analysed by opening the valve 2 connection to it.

2.2.2.3.3 Calibration

Because of instrumental drift and sensitivity to changes in environmental parameters, frequent analyser calibration is necessary. As suggested by Wassenaar et al. (2008) standards of known isotope compositions that span the expected range of sample compositions are measured during each analytical sequence, in order to calibrate the values on the VSMOW-SLAP scale. In their protocol, Wassenaar et al. (2008) prepared standards as liquid samples in the bags. If 1 L Ziploc bags are used, due to the significant flow rate needed for the instrument, 20 mL of liquid standard are required every 4 samples. Treating standards and samples in the same way thus requires large volumes of water standards. Fortunately, it has already been shown that vapour measurements can be reliably calibrated with a smaller amount of liquid standard (Schmidt et al., 2010 ; Kurita et al., 2012 ; Wang et al., 2009). We therefore propose to reduce the amount of water standard required by the analytical sequence. To do so, three different standard preparation protocols for data calibration have been tested using one (C) or two (C and D) water standards for liquid and vapour modes:

1-. Vaporisation using the autosampler in the analyser's liquid mode. The use of the autosampler remains possible by opening the valve 2 connection to it (Figure 2.1). Schmidt et al. (2010) have already shown that vapour measurements can be reliably calibrated with vapourised liquid standards. The implementation of this setup required very low amounts of standards C and D (1 mL) and was fully automated.

2-. Nebulisation using the Water Vapour Isotope Standard Source (WVISS) unit with standard C in vapour mode. The WVISS consists of a heated (75 °C) 1.1 L jar into which a constant stream of water droplets is injected by a nebuliser, leading to the immediate and total vapourisation of liquid water, and thus a water vapour with the same isotope composition as the liquid water. Here, the WVISS unit was configured to run with a single liquid water standard. This device, manufactured by Los Gatos Research, has already been used in previous studies to calibrate

continuous water vapour measurements (Kurita et al., 2012). The use of this setup requires very low amounts of liquid water standard and is fully automated.

3-. Equilibration standards C and D were prepared as liquid samples in the bags and measured using our modified liquid setup. The use of larger bags (20 L Reliance Bag) allows the measurement of approximately 44 samples with the same amount of standard (20 mL) as for 4 samples following the usual protocol. The above calibration routines were used to standardise the analysis of a known sample, water standard F, placed in a Reliance bag and analysed by our modified liquid setup. After the introduction of water standard F, the bag was inflated with dry air, immediately closed, and stored in isothermal conditions (23 ± 0.5 °C) for 24 h. For pure water, the time to reach liquid-vapour isotope equilibrium in the sampling bags was <1 h.

2.2.2.4 Soil samples

In order to test the accuracy and precision of the modified protocol on soil samples, spiking experiments were conducted in the laboratory on three soil types (see Table 2.2 for details). The samples were dried for 72 h at 120 °C. For each soil type, three sub-samples were prepared with 250, 100, and 40 g of soil, and all were rewetted with 20 mL of standard water E to obtain different soil water contents (8, 20, and 50 %wt). Each wet soil sample was placed in a Reliance bag. The bags were immediately inflated with dry air, closed, and stored in isothermal conditions (23 ± 0.5 °C) for several days to reach isotopic equilibrium between soil water and vapour. For soil samples, the time required to reach pore water–vapour equilibrium must be determined experimentally for each specific type and volume of geologic medium (Wassenaar et al., 2008). In order to constrain the time required to reach pore water–vapour equilibrium, the bag headspace vapour was measured for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values after 1, 3, 4, 6, and 10 days. The $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values reached a plateau for all the sub-samples after 6 days.

Table 2.2- Characteristics of the studied soils. The soil texture was calculated according to Folk and Ward (1957).

Sample	Textural class	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Organic matter (%)
1	Coarse Sand	100	0	0	0
2	Medium Sand	82	0.9	0.5	3
3	Coarse Silt	1.8	98.2	0	0

The modified protocol was tested on a total of 228 natural soil samples. Soil samples were taken from 5 to 200 cm depth, and from seven different sites, during a field campaign across Quebec in the fall of 2017. The collected soil types ranged from coarse gravel to medium silt, with water mass content ranging from 3 % to 27 %. Only 10 % of the samples contained organic matter, in proportions ranging from 3 % to 6 %. Approximately 600 g of these samples were placed in 500 mL glass Le Parfait™ jars (Le Parfait, Villeurbanne, France) to be transported from the field to the laboratory and stored prior to analysis. These glass jars are inexpensive (2 \$/unit), reusable, take up little space, and are perfectly airtight and watertight. In the laboratory, each soil sample was fully transferred to a 20 L Reliance™ bag. The bags were immediately inflated with dry air, closed, and stored in isothermal conditions ($23 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$) for 6 days to reach isotopic equilibrium between soil water and vapour.

Bags were reused from one experiment to another, and were carefully cleaned with distilled water and manually dried between each. Before any use, each Reliance bag was inflated with dry air, checked for leaks by gently squeezing, and flushed again with dry air.

2.2.3 Results and discussion

2.2.3.1 Bag performance assessment

ClearBags™ bags, BlackBag™ bags, silver™ pouches, Mylar™ bags, and IsoPaks™ have already been tested elsewhere (Hendry et al., 2015). Water loss reported for the ClearBags™ bags and the IsoPaks™ resulted in considerable

evaporitic water loss and isotope fractionation, starting after 10–15 days of storage, and this therefore limits the use of these bags for gas sampling. The presence of volatile organic contaminants found in the MylarTM bags, blackTM bags, and silverTM pouches caused isotopologue interferences with the laser analyser. The airtightness of the RelianceTM bags is presented in Figure 2.2.A. The total water loss of these bags over 30 days (Figure 2.2A) is negligible (less than 1 %) compared with that of the ZiplocTM bags, obtained by Hendry et al. (2015) (more than 3 %). After 30 days of storage, the isotope composition of the liquid water in the Reliance bag was not significantly enriched in heavy isotopes (less than $1.0 \pm 0.8 \text{ ‰}$ $\delta^2\text{H}$; $0.07 \pm 0.08 \text{ ‰}$ $\delta^{18}\text{O}$; Figure 2.2.B). Moreover, during this experiment, the standard deviation of the isotopic signature remained within the technical specification of the manufacturer (Figure 2.2.B). RelianceTM bags are therefore better suited to storing soil samples for pore water stable isotope measurement than other previously tested bags.

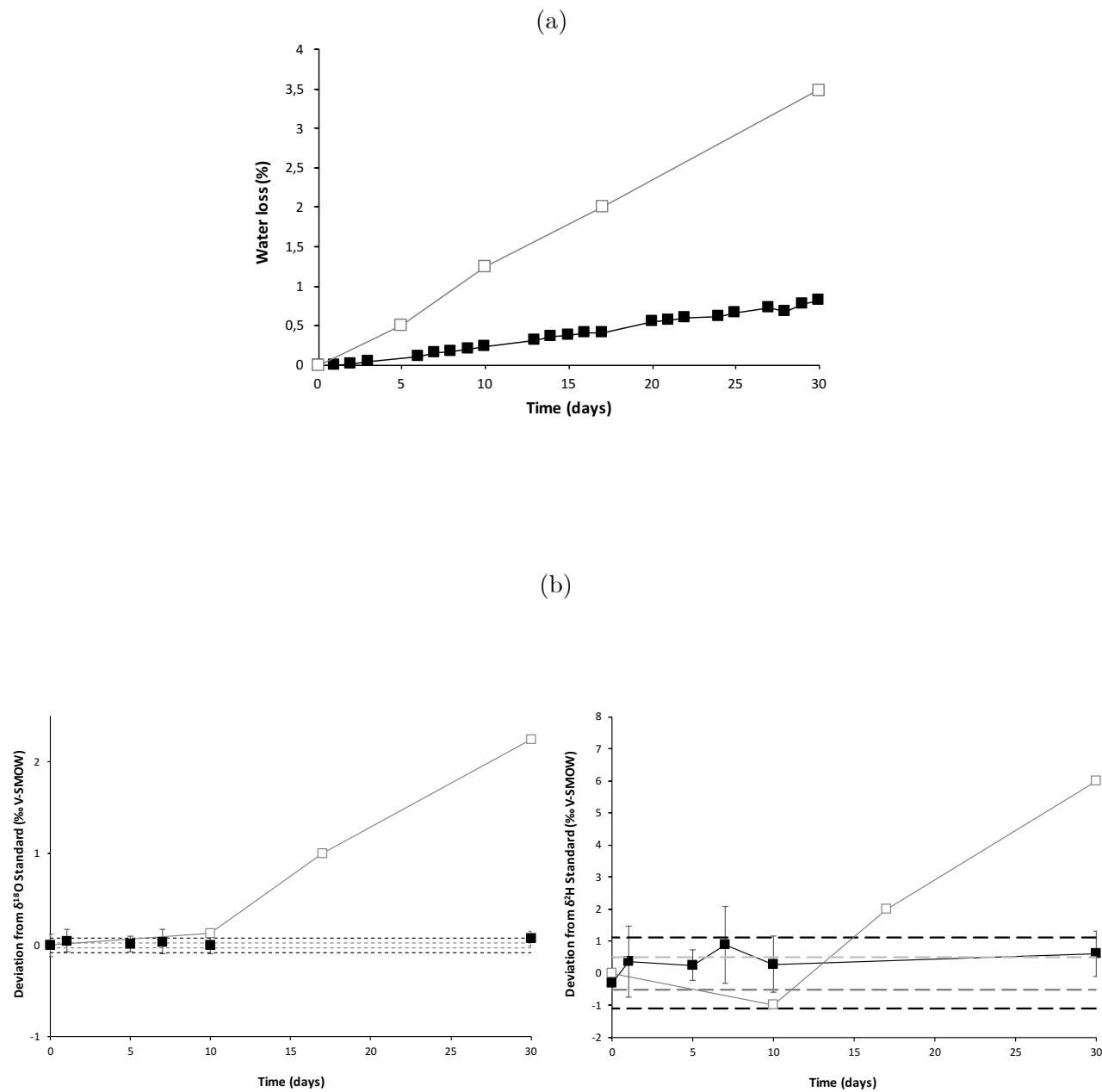


Figure 2.2- Evolution of weight loss (a) and deviation from the liquid water $\delta^2\text{H}$ values (b left) and $\delta^{18}\text{O}$ values (b right) isotope standard value in a large volume reliance bag (black full squares) and Ziploc bag (grey empty squares from Hendry et al., 2015) over 30 days. The standard error of reference water isotope composition is represented by dashed horizontal lines (grey for Ziploc bags, black for reliance bags).

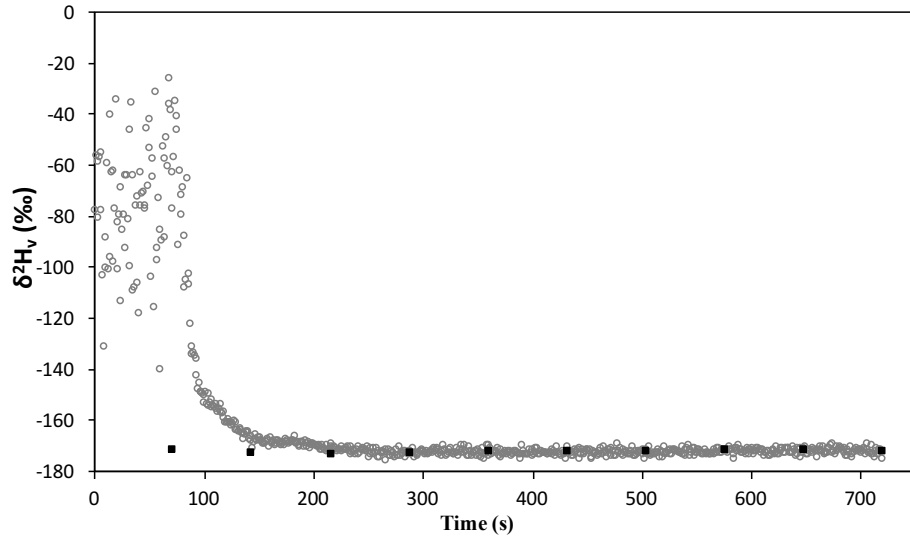
2.2.3.2 Precision of continuous water vapour measurement versus our modified liquid injection for equilibrated vapour

The reproducibility of equilibrated water vapour measurement was tested for both the classical vapour protocol and the modified liquid setup. As $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values lead to the same conclusion, only $\delta^2\text{H}$ data are presented and discussed here.

The mean values obtained by the two modes, before calibration, were very different; a $\delta^2\text{H}$ offset of 35 ‰ was observed. Corrections required in liquid mode are different from those needed in vapour mode. The standard deviation obtained in vapour mode was 1.3 ‰ (for 120 s averaging after the plateau value was reached), but was four times lower, 0.3 ‰, in the modified liquid setup mode (ten successive injections of the vapour; Figure 2.3). Increasing the post-plateau measurement time in vapour mode from 120 s to 520 s slightly reduced the standard deviation, from 1.3 ‰ to 1.2 ‰ (Figure 2.3).

First, averaging every 72 s subsamples of the data set obtained using the vapour mode led to standard deviations comparable with that of the liquid mode ($\sigma = 0.3$ ‰), which is consistent with the initial averaging performed by the analyser to report values in liquid mode. Nonetheless, the standard deviation of the isotope ratio for one 72 s subsample of the data is lower in liquid mode, of the order of 10^{-8} compared with 10^{-7} in the vapour mode. This can be explained by the variation in H_2O concentration during measurements in the vapour mode. The precision of the isotope measurement is linked to the stability of the H_2O concentration during the measurement (Figure 2.4). In liquid mode, from one injection to another, the standard deviation of H_2O concentration is less than 10 ppmv ($n = 220$). For the averaging automatically performed (cf. section 2.2.2.2), the standard deviation of H_2O concentration is about 1 ppmv. In vapour mode, 520 s after the plateau value was reached, the standard deviation of the H_2O concentration was approximately 40 ppmv when values were averaged for 72 s of measurements.

(a)



(b)

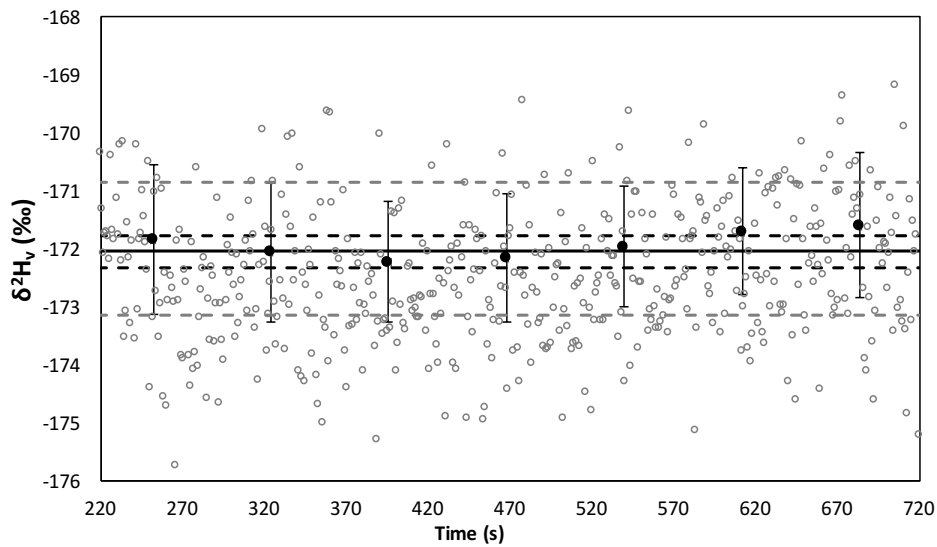


Figure 2.3- (a) $\delta^2\text{H}$ measurement reproducibility for 10 injections in liquid mode (solid black squares), which corresponds to 720 s of data acquisition in the analyser vapour mode (empty grey circles). $\delta^2\text{H}$ values are not calibrated against VSMOW. An offset (35 ‰) was therefore applied to compare the average values of the two modes. The standard deviation was calculated for the last five measurements in liquid mode (black dotted lines) and for the last 360 s in vapour mode (grey dotted lines). For each measurement acquired in liquid mode, the associated standard error is smaller than the size of the symbol. (b) $\delta^2\text{H}$ measurements obtained in vapour mode were averaged every 72 s. Mean values are represented by solid black circles with their associated standard deviation.

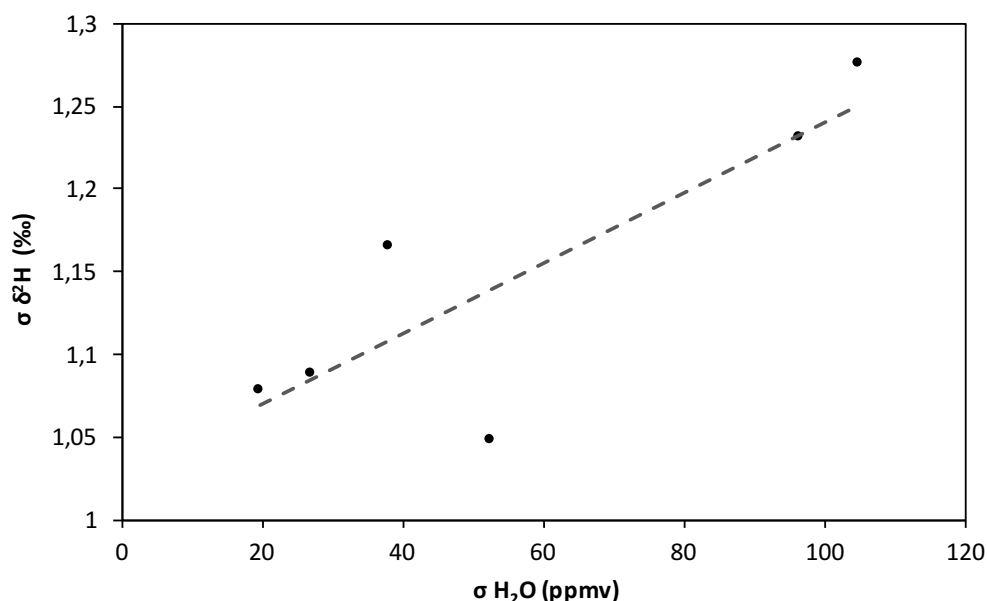


Figure 2.4- $\delta^2\text{H}$ measurement standard deviation as a function of H_2O concentration standard deviation for vapour mode measurements. Values represented in Figure 2.3.B were averaged from every 72 s, between 288 and 720 s of measurement. The linear regression model is represented by the dashed line ($\sigma \delta^2\text{H} = 2.1 \cdot 10^{-3} \sigma \text{H}_2\text{O} + 1.03$; $R^2 = 0.71$).

2.2.3.3 Calibration and accuracy

In order to test the accuracy of the measurements, liquid samples equilibrated in bags were analysed in the modified liquid setup and in the vapour mode. Liquid standards prepared following the protocols described in section 2.2.2.3 were interspersed in each analytical sequence for calibration (i.e., to correct for instrumental drift and changes in environmental conditions), and to normalise data to the VSMOW-SLAP scale. Three calibration methods were tested depending on the instrumental mode used to measure the standard water and on the number of standards measured, described in section 2.2.2.3 (Table 2.3): vaporisation using liquid mode, nebulisation using vapour mode, and equilibration using liquid mode with the modified liquid setup. As the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values lead to the same conclusion, only $\delta^2\text{H}$ data are presented and discussed here.

In the liquid mode of the analyser, the injection of liquid water by the autosampler requires the smallest amounts of water standards and is the fastest.

Using the autosampler, the liquid water is fully vapourised, resulting in a vapour with the same isotope composition as the liquid water, and therefore producing values over a higher range than those of the equilibrated vapour. Standardisation through vapourisation and using the liquid mode of the analyser would require liquid standards depleted in heavy isotopes, and these are not readily available. For example, with this calibration method, to measure waters with isotopic compositions ranging from -40 ‰ to -100 ‰ in $\delta^2\text{H}$ values and from -6.25 ‰ to -13.75 ‰ in $\delta^{18}\text{O}$ values, standards with isotopic composition from -118 ‰ to -178 ‰ in $\delta^2\text{H}$ values and from -15.75 ‰ to -23.25 ‰ in $\delta^{18}\text{O}$ values are required. Another potential cause of drift is the existence of a matrix effect (Gralher et al., 2016), given that water is injected into a vacuum when vapourised in the liquid mode, while water vapour is mixed with dry air for the equilibration method.

In vapour mode, the WVISS fully nebulises the water standards and leads to a vapour with the same isotope composition as the liquid water. As the WVISS and the equilibration methods use the same matrix (dry air), there is no matrix effect. However, this calibration method would require standards depleted in heavy isotopes, which are not readily available, and would reduce the overall measurement precision due to higher error on the standards measurement.

Table 2.3- Liquid water standard F $\delta^2\text{H}$ values measured as a function of the calibration protocol (n = 2). The usual protocol proposed by Wassenaar et al. (2008) is highlighted in grey. $\Delta \delta^2\text{H}$ represents the difference between the measured composition after calibration and the expected composition. σ is the standard deviation of the measurement.

Water calibration protocol	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\Delta^2\text{H}$ (‰)	$\sigma \delta^2\text{H}$ (‰)
Vapour mode using equilibrated standards C and D	-80.7	-1.6	0.9
Vapour mode using nebulized standard C	-36.6	42.5	1.3
Liquid mode using vapourized standards C and D	-102.5	-23.4	1.3
Liquid mode using vapourized standards C	-103.6	-24.5	1.3
Liquid mode using equilibrated standards C and D	-79.5	-0.4	0.3
Liquid mode using equilibrated standards C	-64.9	14.2	0.3

The use of bag vapour-equilibrated liquid standards analysed using the modified liquid setup was the most accurate protocol developed for LGR measurements. Respecting the identical treatment principle between standards and samples allows data to be normalised on the VSMOW-SLAP scale using the usual internal standards of our laboratory.

For soil samples, Garvelmann et al. (2012) proposed to use dry soils wetted with standard water for calibration. However, some recent studies conducted on silt and clay soils (Orlowski et al., 2016, Oerter et al., 2014) have shown that this method does not allow the isotope composition of the water standard to be recovered, due to interactions with the soil grains. Orlowski et al. (2016) likewise do not recommend using this approach for soil pore water calibration. Therefore, only the equilibrated protocol (with liquid water standards) was retained for the calibration of the soil or liquid water measurement.

2.2.3.4 Soil tests

The ability of the proposed protocol to measure pore water isotope composition was first tested by running spiking experiments (Table 2.4). Very good accuracy was obtained for sandy soil samples 1 and 2, with a standard deviation of less than 1 ‰ ($n = 2$) for mass water contents ranging from 8 to 50 %. For the coarse silt, the isotopic composition was systematically lower than that of the water used to spike the soil. This result is consistent with previous spike experiments carried out by Orlowski et al., (2016) on silt and clay soil types, and confirms that this approach is inappropriate for such materials.

Considering all the spiked soil samples, the averaged precision obtained for $\delta^2\text{H}$ values was 0.3 ‰ and 0.05 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ values ($n=9$), which was four times better than that reported for the classical protocol (Sprenger et al., 2015). To confirm this result, the proposed modified protocol was applied to measure the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of 228 field soil samples. Average standard deviations of 0.04 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ values and 0.3 ‰ for $\delta^2\text{H}$ values were obtained for these measurements (Annexe 2). The maximum standard deviation was 0.15 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ values and 1.13 ‰ for $\delta^2\text{H}$

values. The minimum was 0.005 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ values and 0.03 ‰ for $\delta^2\text{H}$ values. We did not observe an influence of the soil texture on the precision of this protocol.

Table 2.4- Measured $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of soil water samples rewetted with varying contents of liquid water standard E in liquid mode ($n = 2$). $\Delta \delta^2\text{H}$ represents the difference between the measured composition after calibration and the expected composition. σ is the standard deviation of the measurement.

	Water content (%)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\Delta \delta^2\text{H}$ (‰)	$\sigma \delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\Delta \delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\sigma \delta^{18}\text{O}$ (‰)
Sample 1 <i>Coarse Sand</i>	8	-75.9	-0.1	0.1	-10.36	-0.02	0.07
	20	-75.3	0.5	0.2	-10.33	0.01	0.02
	50	-75.1	0.6	0.1	-10.39	-0.05	0.08
Sample 2 <i>Medium Sand</i>	8	-75.9	-0.1	0.2	-10.25	0.09	0.02
	20	-75.3	0.5	0.2	-10.30	0.04	0.02
	50	-75.2	0.6	0.3	-10.36	-0.02	0.10
Sample 3 <i>Coarse Silt</i>	8	-88.5	-12.8	0.5	-12.00	-1.66	0.05
	20	-82.8	-7.0	0.5	-12.03	-1.69	0.08
	50	-79.4	-3.6	0.2	-11.4	-1.06	0.05

A second test was carried out on 30 soil samples taken near Montreal, Canada. The pore water isotopic compositions are plotted in a dual $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ plot (Figure 2.5) and are compared with the isotopic composition of local groundwater, as well as of precipitation, which were investigated in a previous study (Larocque et al., 2015). Since the evaporation rate in Quebec is low, soil samples plot along the Local Meteoric Water (Figure 2.5). As none of the soil samples present an evaporated signature compared with groundwater or precipitation, no fractionation was found to occur during the conservation and equilibration of the samples in the proposed protocol.

2.2.4 Conclusion

We propose a modified liquid setup to introduce and analyse equilibrated liquid water isotope composition with significantly better accuracy and precision than that obtained when using the LGR factory-designed vapour mode. The use of liquid water standards in equilibrium with their respective vapours remains the best way to

calibrate equilibrated liquid water measurements, even if larger standard volumes are consumed. The calibration of equilibrated water isotope composition cannot be carried out with vapourised or nebulised liquid water standards unless new standards depleted in heavy isotopes, which are currently not available, are calibrated.

Finally, we demonstrate that the modified liquid setup and the proposed calibration allow soil pore water isotope composition analysis. For pore water analyses, we also recommend the use of equilibrated liquid waters for calibration, even if it means that the sample and standard are not treated identically. This proposed modified setup yields more precise $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements of soil pore water than the usual protocols. Indeed, an average standard deviation of 0.04 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ values and 0.3 ‰ for $\delta^2\text{H}$ values was obtained based on 228 soil sample analyses.

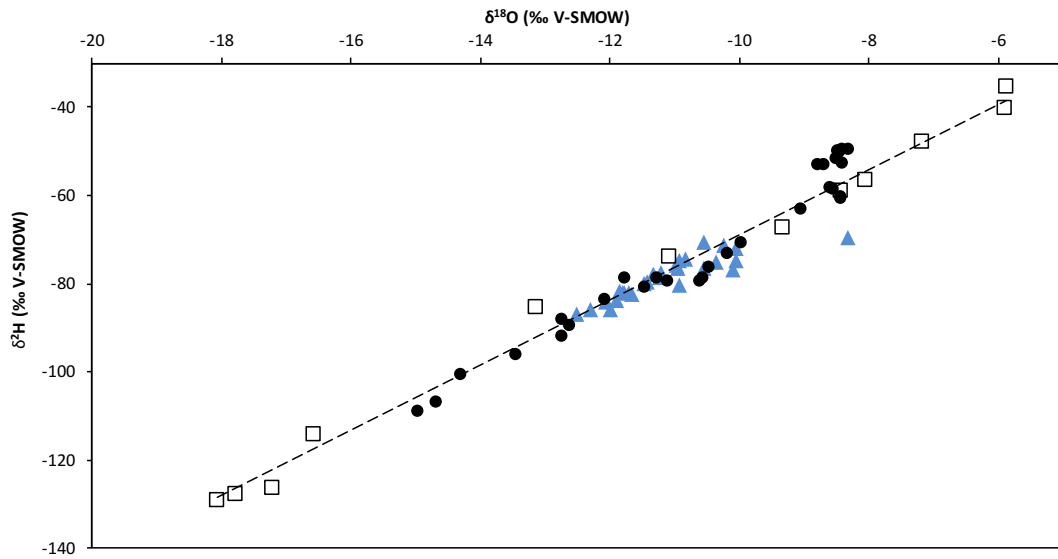


Figure 2.5- $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ composition of precipitation (empty black squares; from Larocque et al., 2015), groundwater (solid blue triangles; from Larocque et al., 2015), and soil pore water (solid black circles; this study) for a study site near Montreal. The dashed black line represents the local meteoric water line ($\delta^2\text{H} = 7.4 * \delta^{18}\text{O} + 5.2$, $R^2 = 0.99$).

2.3 Type(s) d'eau impliqué(s) lors de la mesure par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$

Si le nombre de méthodes d'analyse de la signature isotopique de l'eau porale a considérablement augmenté ces dernières années, peu d'études proposent une inter-comparaison des résultats isotopiques obtenus par les différentes méthodes. Pourtant, les études le proposant mettent clairement en évidence l'existence de différences significatives de compositions isotopiques mesurées. Par exemple, Orlowski et al. (2016), à partir de matrices de sol naturelles de type limons et argiles, séchées à l'étuve puis humidifiées avec des eaux standards de composition isotopique connue, ont démontré que les mesures réalisées par cinq méthodes analytiques différentes (extraction cryogénique, distillation azéotropique, centrifugation, compression mécanique et équilibration directe) mènent à cinq résultats différents et, dans la majorité des cas, éloignés de la valeur du standard utilisé. De plus, pour une même méthode, selon le type de sol considéré (limon ou argile dans le cadre des travaux d'Orlowski et al., 2016), des différences isotopiques ont également été constatées. Pour expliquer ces différences, comme déjà abordé au chapitre 1 (cf 1.2.2), Orlowski et al. (2016), évoquent l'hypothèse que les différentes méthodes d'analyse de la signature isotopique de l'eau porale, selon le principe sur lequel elles reposent, s'intéressent à des réservoirs d'eau différents : le réservoir « mobile » et/ou le réservoir « immobile », aux compositions isotopiques différentes du fait de l'action des forces qui lient l'eau aux grains de la matrice. Comprendre les types d'eau impliqués lors de l'analyse de la composition isotopique de l'eau porale par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$ est une étape indispensable pour statuer sur le type de standard à utiliser afin de normaliser les mesures. Cette étape est également nécessaire afin de pouvoir avoir pleinement conscience de la justesse de la méthode et ainsi des limites du protocole analytique, mais aussi, plus largement, des limites de l'utilisation des mesures isotopiques de l'eau porale pour quantifier les flux d'eau au sein du cycle hydrologique.

Pour cela, et dans l'objectif de pouvoir mettre en évidence l'analyse du réservoir d'eau « immobile » et/ou « mobile » par la méthode par équilibration directe, la méthodologie proposée par Orłowski et al. (2016) a été reprise. En effet, si on suppose (1) la taille du réservoir d'eau « immobile » fixe et dépendant uniquement de la granulométrie (ou plus précisément de la surface d'échange spécifique (De Marsily, 1986)) et (2) la taille du réservoir d'eau « mobile » dépendant uniquement de la teneur en eau de l'échantillon, alors humidifier des matrices de sol de granulométries différentes à des teneurs en eau différentes permet de modifier la proportion d'eau mobile/immobile au sein de l'échantillon (Figure 2.6). Pour une matrice de sol n'ayant jamais été en contact avec de l'eau liquide, i.e. parfaitement sèche, et humidifiée avec un standard eau de composition isotopique connue, si la méthode analytique choisie permet d'analyser l'intégralité des deux réservoirs, la signature isotopique de l'eau porale mesurée est égale, quelles que soient la granulométrie et la teneur en eau de l'échantillon, à celle du standard utilisé. Sinon, des différences sont attendues.

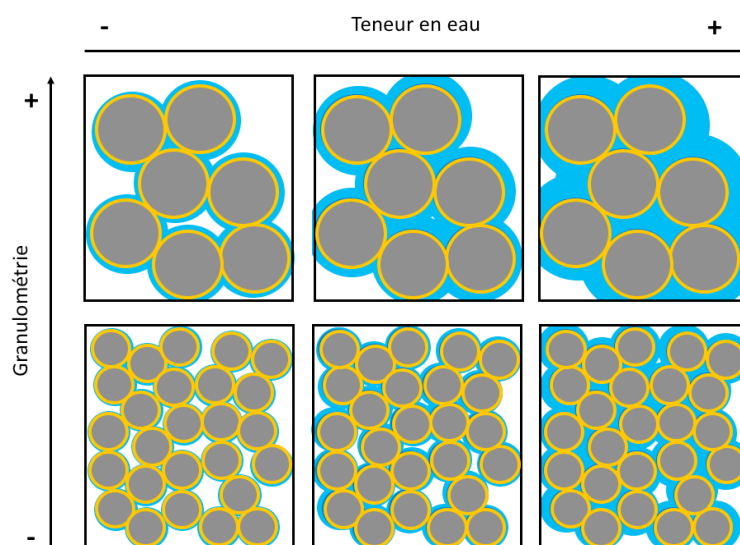


Figure 2.6- Représentation schématique de la répartition entre réservoirs d'eau « mobile » (en bleu) et « immobile » (en jaune) selon la granulométrie et la teneur en eau.

A la différence des études précédentes, les expériences réalisées au cours de cette thèse ont été conduites sur des matrices synthétiques, i.e. à la granulométrie homogène, sans matière organique et qui n'ont jamais été en contact avec de l'eau

liquide avant l'expérience. Afin de pouvoir mettre en évidence les processus se produisant à l'interface eau-surface minérale, nous avons procédé à une double humidification des matrices synthétiques dont les caractéristiques ont été choisies en fonction des sites d'études envisagés pour estimer la recharge.

Ainsi, des matrices de type sable grossier (T1 : diamètre moyen des grains 1-0,5 mm) et sable fin (T2 : diamètre moyen des grains 0,063-0,045 mm), ont été, dans un premier temps, séchées à l'étuve à 120 °C durant 72 heures, conservées au dessiccateur le temps de leur refroidissement puis humidifiées avec un standard d'eau liquide de composition isotopique connue ($\delta D = -75 \text{ ‰}$) à différentes teneurs en eau massiques : 3, 8, 20, 50 wt%. Dans le but de pouvoir comparer la méthode par équilibration directe qui est relativement nouvelle, à l'approche plus classique par extraction cryogénique (Annexe 3), les analyses isotopiques des échantillons ont été réalisées, par ces deux méthodes.

Les résultats de ces expériences sont présentés en Figure 2.7 et mettent clairement en évidence, pour les deux méthodes, (i) l'effet de la granulométrie sur l'analyse isotopique : plus la granulométrie est fine plus la valeur de la composition isotopique mesurée est appauvrie en isotopes lourds (ii) l'effet de la teneur en eau sur l'analyse isotopique : plus la teneur en eau est faible plus la composition isotopique mesurée est appauvrie en isotopes lourds. Ces effets de la granulométrie et de la teneur en eau sur l'analyse apparaissent plus importants pour la méthode par extraction cryogénique que pour la méthode par équilibration directe.

Ces premières expériences montrent des différences de compositions isotopiques significatives entre les valeurs mesurées par les deux méthodes et les valeurs du standard utilisé pour humidifier les matrices : jusqu'à -30 ‰ pour la méthode par extraction cryogénique à 8% teneur en eau et -15 ‰ pour la méthode par équilibration directe à 8% teneur en eau (Figure 2.7). Ainsi, il est déjà possible de conclure que la méthode par extraction cryogénique et la méthode par équilibration ne permettent pas de mesurer l'intégralité des réservoirs d'eau « mobile » et d'eau « immobile ».

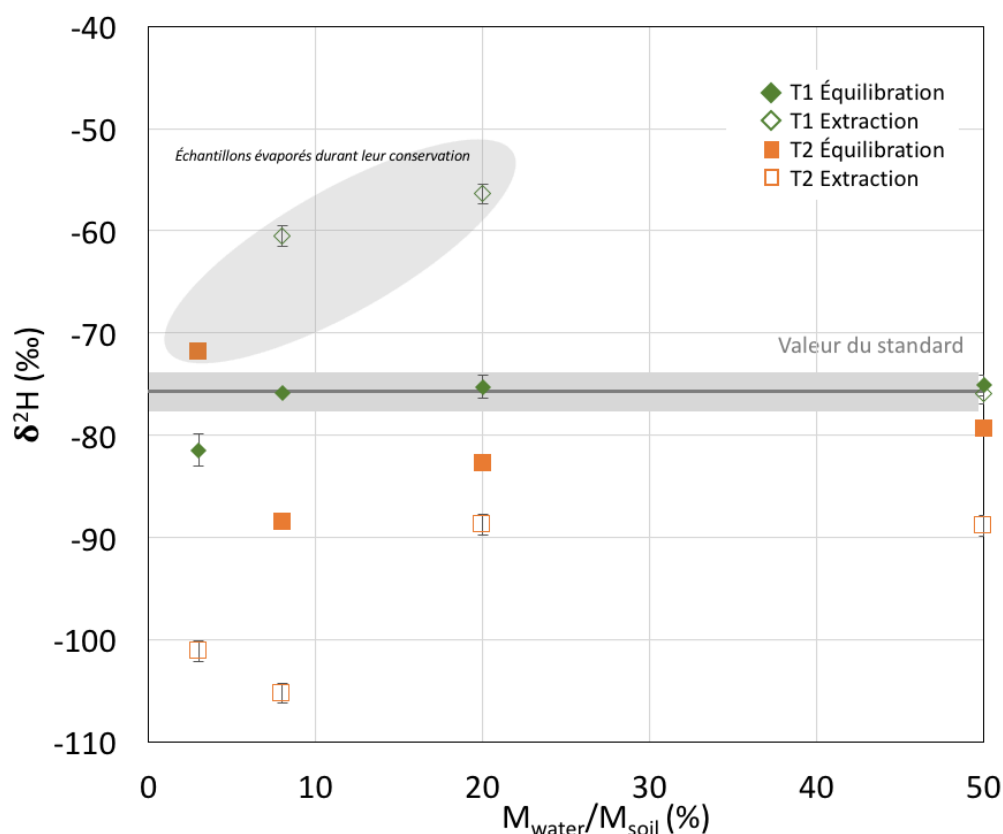


Figure 2.7- Résultats obtenus par extraction cryogénique (symboles vides) et par équilibration directe (symboles pleins) lors de la première humidification des matrices T1 (sable grossier) et T2 (sable fin).

A faible teneur en eau, l'eau présente constitue majoritairement le réservoir d'eau « immobile » (Figure 2.6). La surface du solide retenant principalement les isotopes lourds (O'Neil et Truesdell, 1991), la répartition des isotopes entre le réservoir d'eau « mobile » et « immobile » est inégale, i.e. il y a un fractionnement isotopique entre les deux réservoirs. Le réservoir d'eau « mobile », se trouve très appauvri en isotopes lourds comparativement au réservoir d'eau « immobile ». Plus la teneur en eau augmente, plus la quantité d'eau constituant le réservoir d'eau « mobile » augmente (Figure 2.6). Cet apport d'eau, ne subissant plus le fractionnement isotopique lié au remplissage du réservoir d'eau « immobile », permet, par mélange, d'estomper le fractionnement isotopique existant entre l'eau « immobile » et l'eau « mobile » lors de la mesure isotopique. Les résultats présentés ci-dessus (Figure 2.7) peuvent donc être expliqués en considérant le mélange de deux réservoirs : le réservoir d'eau « mobile » et le réservoir d'eau « immobile » et la présence d'un fractionnement

isotopique entre les deux lié aux forces de rétention de la surface du solide (équation 2.1).

$$f \times \delta^2 H = f_1 \times \delta^2 H_1 + f_2 \times \delta^2 H_2 \quad (2.1)$$

Avec : $\delta^2 H$: signature isotopique du standard utilisé [-]

$\delta^2 H_1$: signature isotopique de l'eau immobile [-]

$\delta^2 H_2$: signature isotopique de l'eau mobile [-]

f_1 : $M_{\text{eau}}/M_{\text{sol}}$ d'eau immobile [-]

f_2 : $M_{\text{eau}}/M_{\text{sol}}$ d'eau mobile [-]

f : $M_{\text{eau}}/M_{\text{sol}}$ totale ($f = f_1 + f_2$) [-]

La composition isotopique de l'eau « mobile » peut s'exprimer en fonction de la composition isotopique de l'eau « immobile » et du coefficient de fractionnement entre l'eau immobile et l'eau mobile :

$$\delta^2 H_1 = \delta^2 H_2 + \Delta_{1-2} \quad (2.2)$$

Avec : Δ_{1-2} le coefficient de fractionnement entre l'eau immobile et l'eau mobile

Ainsi, on a :

$$\delta^2 H_2 = \frac{\delta^2 H \times f - f_1 \times \Delta_{1-2}}{f} \quad (2.3)$$

Le modèle décrit ci-dessus a été testé sur les données obtenues avec la méthode par équilibration directe (Figure 2.8). Le test du χ^2 a été utilisé pour vérifier l'adéquation entre le modèle et les résultats observés. Les résultats obtenus sont très satisfaisants ($\chi^2 < 2$). Le coefficient de fractionnement isotopique entre l'eau « immobile » et l'eau « mobile » obtenu pour la matrice fine T2 vaut 54 ‰, et

29 ‰ pour la matrice grossière T1 (Figure 2.8). Ce coefficient apparaît donc être granulo-dépendant: plus la granulométrie est fine plus le coefficient de fractionnement est important. Ce résultat est cohérent avec un fractionnement qui serait lié à la taille du réservoir d'eau mobile.

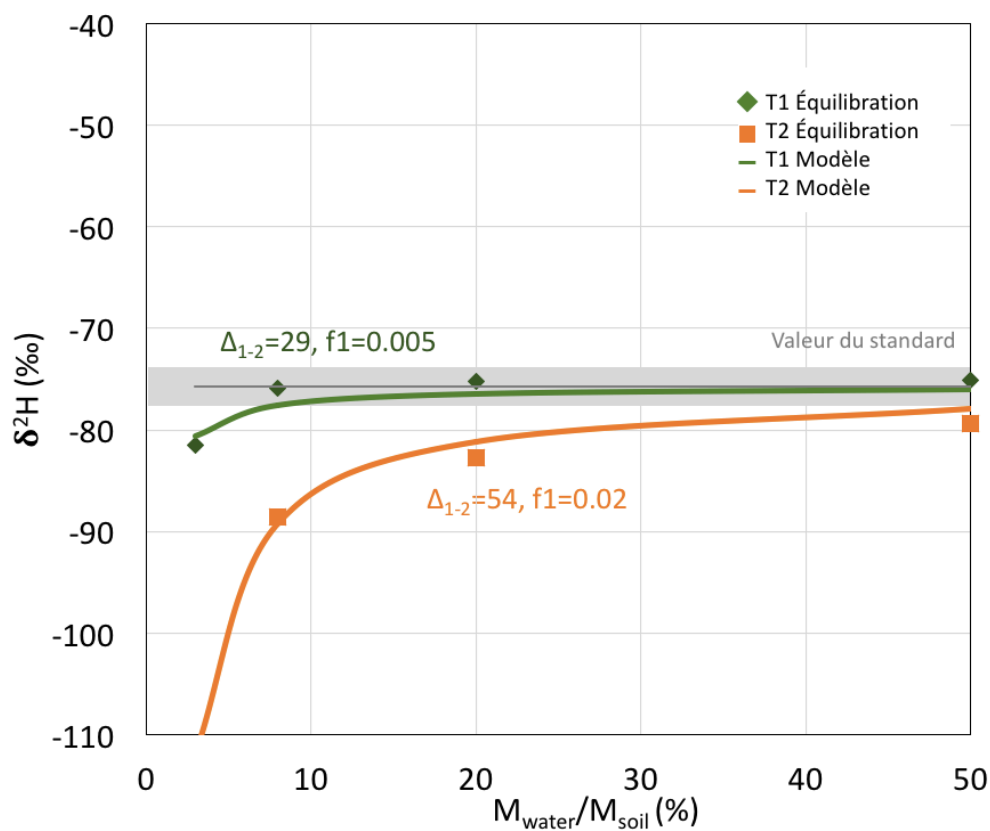


Figure 2.8- Modèle de fractionnement isotopique appliqué sur les données obtenues par équilibration directe sur les matrices T1 (sable grossier) et T2 (sable fin) lors de la 1^{ère} humidification. L'ensemble des paramètres des meilleures calibrations est reporté sur le graphique.

Suite à ces premières expériences, les échantillons ont été récupérés, et de nouveau passés à l'étuve à 120 °C durant 72 heures, conservés au dessiccateur le temps de leur refroidissement, puis humidifiés, aux mêmes teneurs en eau, avec un nouveau standard d'eau liquide de composition isotopique très différente de celui utilisé précédemment ($\delta^2\text{H} = +677$ ‰). Ces nouveaux résultats sont présentés en figure 2.9.

Les résultats obtenus lors de la seconde humidification (Figure 2.9.a) sont très similaires à ceux de la première (Figure 2.7) et permettent une nouvelle fois, de mettre clairement en évidence, pour les deux méthodes, (i) l'effet de la granulométrie sur l'analyse isotopique : plus la granulométrie est fine plus la valeur de la composition isotopique mesurée est appauvrie en isotopes lourds et (ii) l'effet de la teneur en eau sur l'analyse isotopique : plus la teneur en eau est faible plus la composition isotopique mesurée est appauvrie en isotopes lourds (Figure 2.9.a). Néanmoins, les résultats obtenus par la méthode par équilibration directe présentent cette fois ci un appauvrissement en isotopes lourds plus important que les résultats obtenus par extraction cryogénique (environ -600 ‰ et -500 ‰ respectivement). L'application du modèle précédemment présenté, avec la même paramétrisation, ($f_1=0,001$ $\Delta_{1-2}=29$ ‰ et $f_1=0,02$ $\Delta_{1-2}=54$ ‰ pour T1 et T2 respectivement) conduit à des résultats très éloignés de la solution la plus satisfaisante (Figure 2.9.b). Ces deux dernières constatations laissent à penser qu'un troisième réservoir d'eau est impliqué. En effet, si toute l'eau avait été évaporée lors du passage des échantillons à l'étuve, les résultats auraient présenté le même fractionnement isotopique que lors de la première humidification, or, ce n'est pas le cas (Figure 2.9.b). La présence d'« ancienne » eau, à la signature isotopique plus appauvrie en isotopes lourds, et en différentes proportions explique ces résultats. La figure 2.10 propose un schéma simplifié des processus impliqués lors de l'hydratation et la déshydratation des matrices.

La mise en évidence de l'existence de ce troisième réservoir d'eau, appelé « ancienne » eau, qui a un impact considérable sur la signature isotopique mesurée, que ce soit par équilibration directe ou par extraction cryogénique, démontre que l'utilisation de matrices de sol naturelles, séchées à l'étuve puis humidifiées avec un standard d'eau liquide de composition isotopique connue, n'est pas une approche fiable pour standardiser les mesures isotopiques de l'eau porale.

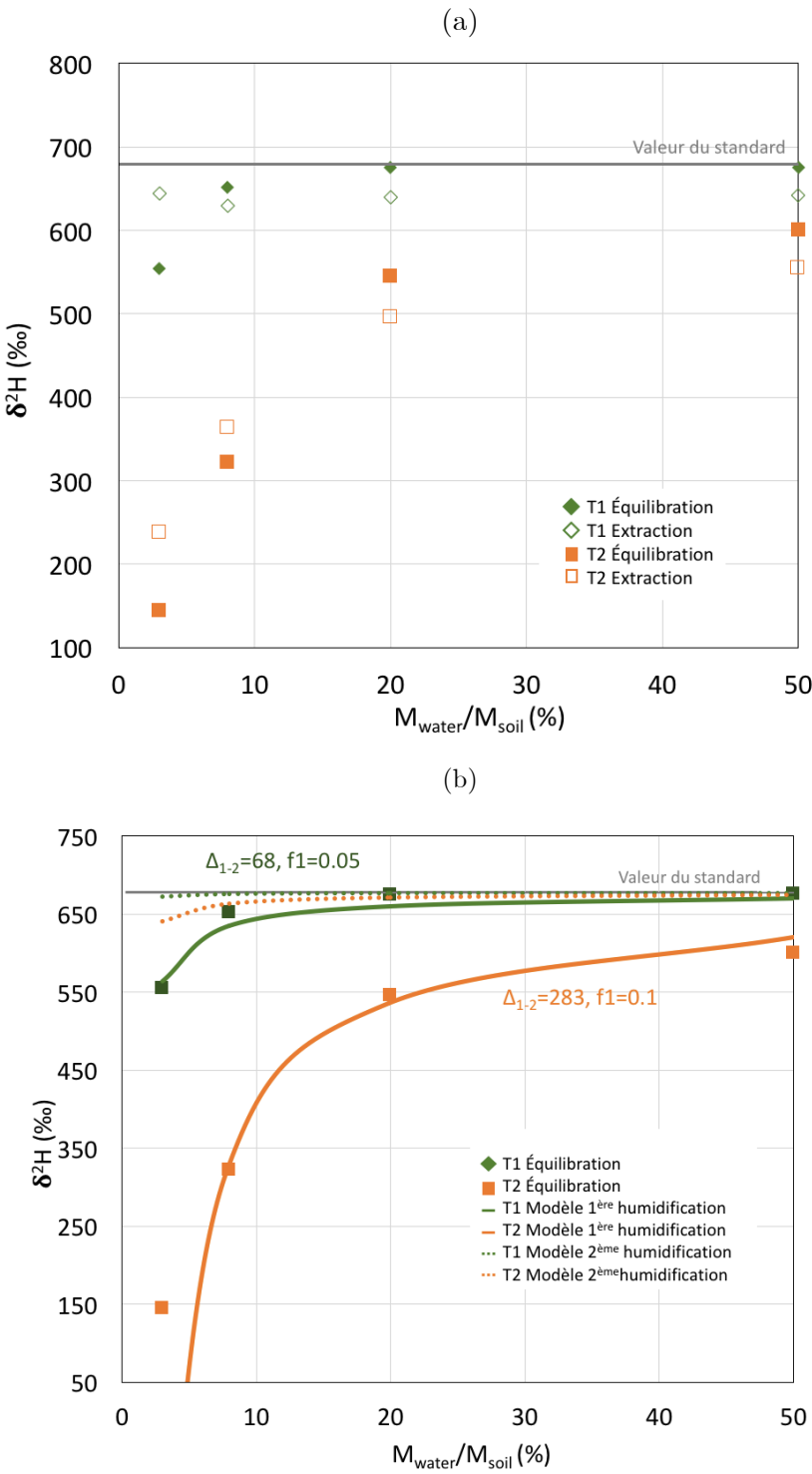


Figure 2.9- Résultats obtenus par extraction cryogénique (symboles vides) et par équilibration directe (symboles pleins) lors de la deuxième humidification des matrices T1, sable grossier et T2, sable fin (a). Modèle de fractionnement isotopique appliqué sur les données obtenues par équilibration directe (b). L'ensemble des paramètres des meilleures calibrations est reporté sur le graphique.

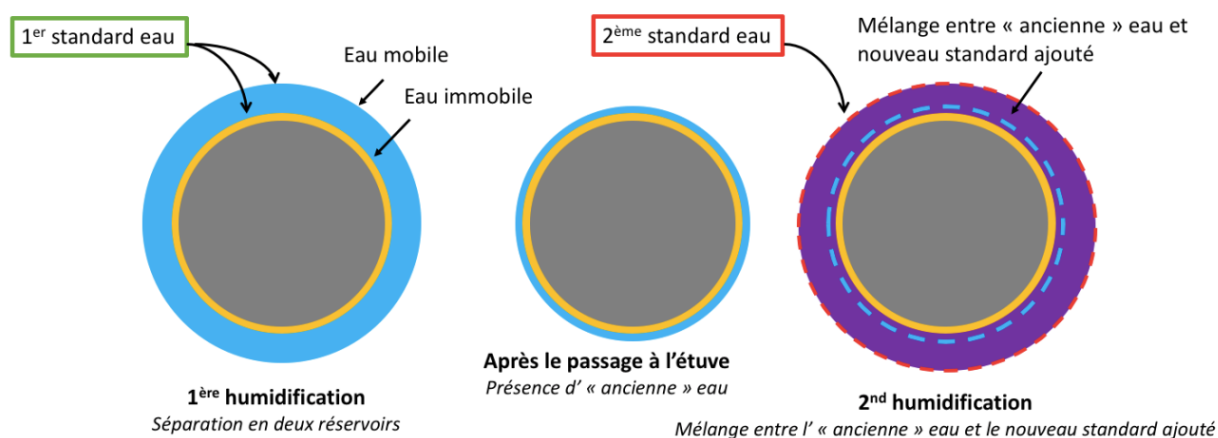


Figure 2.10- Schéma des processus impliqués lors de l'hydratation et la déshydratation des matrices (à l'échelle du grain).

2.4 Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre était de proposer un protocole analytique de mesure de la composition isotopique de l'eau porale par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$, depuis le prélèvement des échantillons sur le terrain jusqu'à la standardisation des valeurs, en ayant pleinement conscience de ses limites. Tout d'abord, et dans l'objectif d'améliorer la précision analytique des mesures, un nouveau dispositif a été mis en place. Les échantillons analysés par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$, indépendamment de leur nature, offrent désormais une précision de 0,04 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ et de 0,3 ‰ pour $\delta^2\text{H}$ (contre, précédemment, 0,31 ‰ et 1,17 ‰ respectivement Sprenger et al., 2015a). Puis, des expériences de double humidification ont été conduites afin d'étudier la justesse, i.e. la représentativité, de la mesure isotopique réalisée par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$. A partir de ces expériences, la granulométrie et la teneur en eau se sont avérées être des propriétés physico-chimiques du sol qui influent très clairement sur la mesure isotopique, qu'elle soit réalisée par équilibration directe ou par extraction cryogénique. Cependant, et contrairement à ce qui était pressenti (Sprenger et al.,

2015a), la méthode par équilibration directe a permis l'analyse d'eau « immobile » ou plutôt plus difficilement mobilisable, en plus grande proportion que la méthode par extraction cryogénique. Elle est donc moins « sélective » que la méthode par extraction cryogénique. Les effets de la granulométrie et de la teneur en eau sur la signature isotopique mesurée, démontrés ici sur des sables, est à considérer lors de l'interprétation des profils de signature isotopique de l'eau porale. En effet, les biais analytiques liés aux propriétés physico-chimiques des sols peuvent être nettement supérieurs à la variabilité saisonnière du signal isotopique enregistré dans les précipitations. Ainsi, il est nécessaire de s'assurer que la variabilité de la composition isotopique de l'eau porale mesurée au sein des profils de sol n'est pas uniquement liée à des variations des paramètres physico-chimiques du sol. Pour cela, une analyse conjointe de la granulométrie et de la teneur en eau des échantillons a ainsi été systématiquement réalisée dans le cadre de ce projet. Ces résultats ont également des implications concernant la comparaison inter sites et notamment pour la quantification des flux à partir des outils isotopiques (e.g. évaporation). Enfin, ces expériences de double humidification ont mis en évidence l'existence d'un réservoir d'eau, persistant au passage à l'étuve, et impliqué dans la mesure de la signature isotopique (qu'elle soit réalisée par équilibration directe ou par extraction cryogénique). Ainsi, l'utilisation de matrices de sol naturelles, séchées à l'étuve puis humidifiées avec un standard d'eau liquide de composition isotopique connue, n'est pas une approche fiable pour standardiser les mesures isotopiques de l'eau porale.

Chapitre 3

Les isotopes stables de l'eau comme outils pour la modélisation hydrogéologique

3.1. Introduction

Le chapitre précédent a permis de proposer, comme outil pour la modélisation, des mesures de composition isotopique de l'eau porale précises, rapides et dont les limites de justesse sont sans équivoque. Ce troisième chapitre a pour objectif de démontrer l'intérêt de ces outils isotopiques pour la modélisation des processus hydrologiques au sein de la zone non saturée et l'estimation de la recharge.

Ce chapitre présente tout d'abord les concepts du code de calcul numérique couplé surface souterrain mis en place dans le cadre de ces travaux de thèse pour estimer la recharge à partir des outils isotopiques, ainsi que les conditions limites qui lui sont appliquées. Puis les équations permettant de simuler le transport d'eau et d'isotopes au sein de la zone non saturée sont détaillées. Une nouvelle approche pour déterminer de manière réaliste, par modélisation inverse, les paramètres intervenant dans ces équations est par la suite proposée. Cette approche, basée uniquement sur l'utilisation de profils de composition isotopique de l'eau porale et de teneurs en eau, s'affranchit des coûts relatifs à l'instrumentation et au suivi temporel continu des variables hydrologiques nécessaires sur les sites d'étude pour la calibration du modèle. Enfin, afin de tester et valider les performances de cette nouvelle approche, un cas synthétique a été conçu et des profils de composition isotopique de l'eau porale ont été réalisés, en 2017 puis en 2018, sur deux sites d'études aux couverts végétaux différents, se trouvant sur la commune de Saint-Lazare dans la région de Vaudreuil-Soulanges, Québec, Canada. Aussi, à partir du cas synthétique, des tests

concernant l’échantillonnage optimum de la composition isotopique de l’eau porale pour la calibration du modèle ont été également réalisés. Un article soumis à *Water* en septembre 2019 et présentant l’ensemble de ces résultats constitue le corps de ce chapitre. En complément de cet article, de nouveaux dispositifs d’échantillonnage pour le suivi temporel discontinu de la composition isotopique de l’eau porale sont proposés.

3.2 Mise en place du code de calcul numérique

3.2.1 Concepts

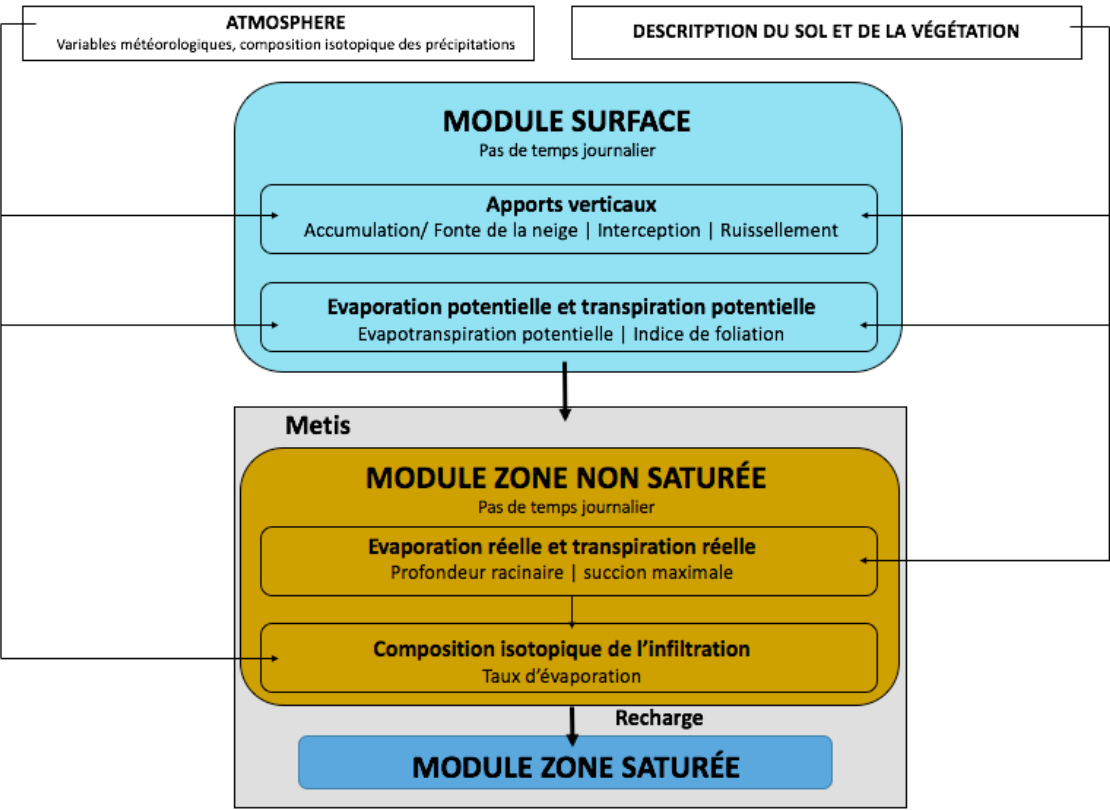


Figure 3.1- Représentation schématique du code de calculs numériques.

Un code de calcul numérique prenant en compte l’évolution des isotopes stables de l’eau, depuis les précipitations jusqu’aux eaux souterraines, en incluant le fractionnement isotopique lié à l’évaporation, a été mis en place afin de pouvoir estimer la recharge à partir des outils isotopiques. Ce code couplé surface souterrain

est basé sur l'utilisation, sur une colonne 1D, du modèle hydrogéologique déterministe Metis (Goblet, 2010) pour simuler le transport d'eau et d'isotopes, depuis la surface du sol jusqu'à l'aquifère (Figure 3.1).

Le module de surface, à partir des variables météorologiques, permet de calculer, au pas de temps journalier, les apports verticaux, i.e. la somme des précipitations liquides et de la fonte des neiges (Huet et al., 2015). Puis, le descriptif du sol et de la végétation permet de corriger les apports verticaux de l'interception et du ruissellement de surface. À partir des variables atmosphériques, le module de surface permet aussi de calculer l'évapotranspiration potentielle. L'évaporation est un processus qui induit un fractionnement isotopique et donc un marquage de l'eau résiduelle qui s'infiltre alors que la transpiration est un processus non fractionnant (Souchez et al., 2002). Il est donc nécessaire de distinguer, à partir du descriptif du sol et de la végétation, évaporation potentielle et transpiration potentielle.

Les sorties du module de surface (i.e. les apports verticaux, l'évaporation potentielle et la transpiration potentielle) et la composition isotopique des précipitations servent de conditions limites supérieures au modèle Metis pour simuler l'écoulement d'eau et le transport d'isotopes au sein de la zone non saturée. Certaines variables météorologiques sont également utilisées pour déterminer la composition isotopique de l'infiltration en fonction de la quantité d'eau réellement évaporée. Les équations régissant le transport d'isotopes au sein de la zone non saturée ainsi que le fractionnement isotopique lié à l'évaporation sont explicitées en partie 3.3. La description du sol et de la végétation sous forme de paramètres hydrodynamiques au sein du modèle Metis permet d'estimer l'évaporation réelle, la transpiration réelle et la recharge. L'aquifère représente la condition limite inférieure du modèle Metis.

L'influence de l'estimation des conditions limites du modèle hydrogéologique sur l'estimation de la recharge a été démontrée par de nombreux auteurs (e.g. Peters-Lidard et al., 2008, Batalha et al., 2018). De ce fait, et toujours dans l'objectif de posséder une vision critique de la représentativité de la recharge estimée par le

modèle, la quantification des apports verticaux, leur composition isotopique et l’estimation de l’évapotranspiration potentielle sont explicitées ci-dessous.

Table 3.1- Données météorologiques disponibles sur les stations à proximité des sites d’étude. La fréquence des données est journalière.

	1	2	3	4	5
	Rigaud	Les Cèdres	Coteau-du-Lac	ETS	Saint-Télésphore
Température	✓	✓	✓	✓	✓
Précipitations	✓	✓	✓	✓	✓
Humidité relative				✓	✓
Radiation				✓	✓
Vent				✓	✓
Hauteur de neige au sol	✓		✓	✓	
Période	2010-2018	2010-2018	2010-2018	2016-2018	2016-2018

3.2.2. Quantification des apports verticaux

Au Québec, l’influence de la neige sur les apports verticaux est importante. Il est ainsi nécessaire, en plus des données de précipitations, d’acquérir d’autres données météorologiques pour pouvoir, dans un premier temps, différencier les précipitations liquides (pluie) des précipitations solides (neige, grêle), puis, simuler correctement le comportement du manteau neigeux, i.e. les périodes d’accumulation et de fonte de neige. Pour cela, différents types d’approches existent, depuis l’approche « degré jour » (e.g. OMM, 1986), nécessitant peu de données d’entrées, jusqu’à l’approche physique complète par bilan d’énergie (e.g. Kustas and Rango, 1994).

Posséder une vision critique de la représentativité des données météorologiques est important avant d’entreprendre des travaux de modélisation, d’autant plus lorsque, comme c’est le cas ici, les sites d’études ne sont pas directement dotés de stations météorologiques (Figure 3.2) et que l’estimation des données météorologiques nécessaires à la détermination des conditions limites du modèle se fait à partir de la valorisation du réseau de mesures disponibles.

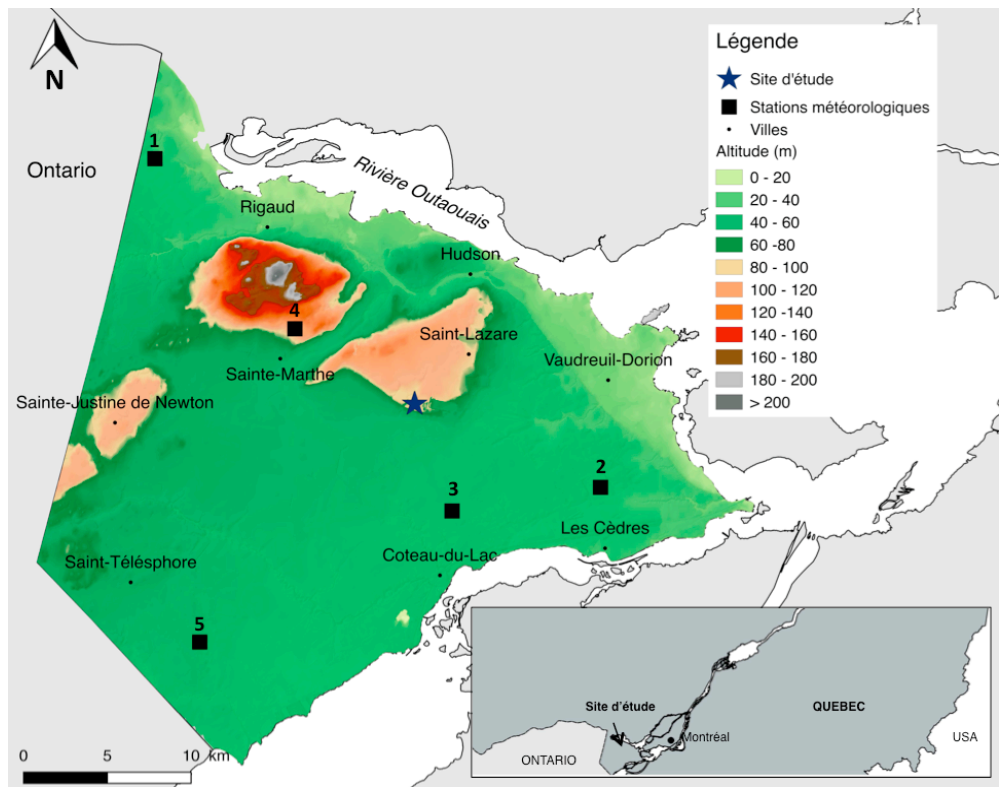


Figure 3.2- Carte du réseau météorologique de la région de Vaudreuil-Soulanges, Québec, Canada où se situent les sites d'étude de Saint-Lazare. Les stations 1, 2 et 3 appartiennent au réseau du Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre le Changement Climatique et se nomment respectivement Rigaud, Les Cèdres et Coteau-du-Lac. Les stations 4 (ETS) et 5 (Saint Télésphore) font partie du réseau de suivi universitaire de l'Ecole des Techniques Supérieures et de l'Université du Québec à Montréal, respectivement.

La carte présentée en figure 3.2 rend compte du réseau de mesures météorologiques disponibles dans la région de Vaudreuil-Soulanges, Québec, Canada où se situent les deux sites d'étude. Les stations Rigaud (1), les Cèdres (2) et Coteau-du-Lac (3) font partie du réseau du Ministère de l'Environnement et de la Lutte Contre les changements Climatiques (MELCC). Les valeurs des températures minimales, maximales, moyennes ; pluie et neige y sont mesurées quotidiennement (Tableau 3.1). Les stations Rigaud et Coteau-du-Lac disposent en plus de mesures de hauteurs de neige hebdomadaires ou quotidiennes selon la période. Les stations ETS (4) et Saint-Télésphore (5) mesurent les radiations, la vitesse du vent et l'humidité relative, en plus des températures et des précipitations.

La période d'intérêt pour les simulations étant 2016-2018, l'évaluation de la stratégie d'estimation des conditions limites du modèle est basée sur la disponibilité de mesures météorologiques aux différentes stations durant cette période. Le suivi des données météorologiques sur les stations ETS et Saint-Télésphore ne couvre pas l'intégralité de la période d'intérêt. En effet, la station ETS a été installée le 27 mai 2016 et les données de Saint-Télésphore ne sont disponibles que jusqu'au 5 octobre 2018. Par ailleurs, entre 2016 et 2018, sur l'ensemble des stations, de nombreuses lacunes sont présentes dans les données de précipitations et nécessitent d'être comblées pour la modélisation : Saint-Télésphore environ 11 % de lacunes (entre le 01/01/2016 et le 05/10/2018), ETS environ 7 % (entre le 27/05/2016 et le 31/12/2018), Coteau-du-lac, les Cèdres et Rigaud environ 20 %. Cependant, au cours de l'année 2016 par exemple, 69 jours sans données météorologiques sont communs aux trois stations du réseau MELCC (Figure 3.3). Il n'est donc pas possible de combler l'intégralité des lacunes en utilisant les données des stations voisines.

Face à ce problème, les données issues de réanalyses, i.e. obtenues à partir de modèles de prévisions à court terme et d'observations assimilées, peuvent être envisagées comme source alternative d'informations météorologiques pour la modélisation car elles présentent l'avantage d'être continues dans le temps. Pour le Québec, et plus généralement l'Amérique du Nord, le module d'analyse « North American Regional Reanalysis » (NARR) (Mesinger et al., 2006) permet de disposer gratuitement de données météorologiques complètes issues de réanalyse au pas de temps journalier avec une résolution spatiale horizontale de 32km (<http://www.cdc.noaa.gov/index.html>). L'applicabilité des données de température et précipitation du NARR pour la modélisation hydrologique au Canada a déjà été démontrée par Choi et al., 2009. Dans leur étude, basée au Manitoba, les auteurs ont également constaté que les données de température et précipitations du NARR concordent beaucoup mieux avec les observations que d'autres données issues de réanalyse (e.g. le module NNGR mis en place par le « National Centers for Environmental Prediction–National Center for Atmospheric Research » (NCEP–NCAR)). Toutefois, Bukovsky et Karoly (2007) invitent les utilisateurs du NARR à

prendre des précautions lors de l'utilisation des données. Leur étude a par exemple démontré la présence d'un biais significatif dans les données de précipitations le long de la frontière entre le Canada et les Etats-Unis.

Ainsi, afin de s'assurer de la représentativité des données météorologiques fournies par le NARR, nous les avons comparées aux données locales observées sur les périodes 2010-2018 et 2016-2018. La station Coteau-du-Lac a été choisie comme référence car c'est la plus proche des sites d'étude. Plusieurs critères ont été retenus pour évaluer la qualité de l'ajustement obtenu entre les données NARR et les données observées à la station Coteau-du-Lac: le R^2 , la somme des carrés des résidus (SCR) et le Kling-Gupta Efficiency (KGE) (Gupta et al., 2009). Ce troisième critère, moins connu que les deux autres, fait intervenir trois composantes : le biais (β), le rapport des écarts-types (α) et le coefficient de corrélation (r) :

$$KGE = 1 - \sqrt{(r - 1)^2 + (\alpha - 1)^2 + (\beta - 1)^2} \quad (3.1)$$

Où $r = \frac{1}{n} \sum \frac{(Q_i^{obs} - \mu_{obs})(Q_i^{sim} - \mu_{sim})}{\sigma_{obs}\sigma_{sim}}$, coefficient de corrélation entre les données observées (Q^{obs}) et simulées (Q^{sim})

$\alpha = \frac{\sigma_{sim}}{\sigma_{obs}}$, rapport des écarts-types observés σ_{obs} et simulés σ_{sim}

$\beta = \frac{\mu_{sim}}{\mu_{obs}}$, biais du modèle μ_{obs} et μ_{sim} étant les moyennes des teneurs en eau (ou compositions isotopiques) observées et simulées respectivement

Les données NARR reproduisent de façon très satisfaisante les données locales de températures (moyennes, maximales et minimales journalières) observées à la station Coteau-du-Lac (Tableau 3.2 ; $R^2 > 0,9$; $SCR < 4^\circ C$). Elles pourront donc être utilisées telles quelles en données d'entrée des modèles permettant de calculer la fonte de la neige. En revanche, sur la base d'une comparaison journalière, les données de précipitations issues du NARR ne reproduisent pas de façon satisfaisante les

données locales observées ($R^2 < 0,3$). La comparaison des trois stations météorologiques du réseau MELCC entre elles (i.e. Coteau-du-Lac, Rigaud et les Cèdres) a conduit cependant à des résultats similaires ($R^2 < 0,2$). Ainsi, le pas de temps de comparaison journalier choisi s’avère ne pas être adapté. Il est également important de garder à l’esprit que la plus grande source d'erreur liée aux relevés pluviométriques est de supposer qu'ils représentent les précipitations réelles du site (Court, 1960).

Table 3.2- Comparaison des données NARR aux données locales issues de la station Coteau-du-Lac pour la période 2010-2018 et pour la période 2016-2018 (données journalières).

	2010-2018		2016-2018	
	R ²	SCR	R ²	SCR
Température maximale	0,94	3,19	0,91	3,97
Température minimale	0,94	2,95	0,93	3,29
Précipitations	0,25	5,3	0,22	5,52

A la suite de ces premières constatations, afin de juger des performances du modèle NARR à reproduire les données de précipitations locales observées dans la région de Vaudreuil-Soulanges, le cumul annuel des précipitations a été choisi comme nouvel indicateur. En effet, pour les trois stations MELCC, i.e. Coteau-du-Lac, Rigaud et Les Cèdres, les cumuls annuels de précipitations calculés pour l’année 2017: 1222, 1189 et 1206 mm, respectivement, sont très similaires. La comparaison du cumul annuel des précipitations de Coteau-du-lac et des données NARR met clairement en évidence une sous estimation systématique des précipitations sur la zone d’étude par NARR de l’ordre de 40% sur la période 2016-2018 (Figure 3.4 ; $KGE < 0.1$). Cependant, les courbes de cumuls présentent la même dynamique (Figure 3.5) : les cumuls calculés au cours de l’année 2016, 2017 et 2018 à partir des données NARR et Coteau-du-Lac s’alignent tous sur des droites de coefficient

inférieur à 1 et avec un coefficient de régression proche de 1 ($R^2 > 0,97$). Cette observation est valable sur l'ensemble de la période 2010-2018 y compris au pas de temps mensuel (Annexe 4). Il existe donc un biais systématique significatif dans les données NARR au sud de Montréal qu'il est nécessaire de corriger pour les besoins de la modélisation hydrogéologique.

Au vu des résultats précédents, et afin d'obtenir des chroniques de données météorologiques continues et réalistes, nous avons fait le choix de corriger les données de précipitations NARR à partir des données locales de la station Coteau-du-Lac. Pour cela, sur la période 2016-2018, la pente de la droite de régression linéaire entre le cumul des données NARR et le cumul des données Coteau-du-lac a été calculée pour chaque mois (soit sur un échantillon de 30, 31, 28 ou 29 valeurs selon le mois ; Annexe 5). Puis, les données NARR journalières du mois correspondant ont été corrigées par un coefficient équivalent à cette pente. L'écart existant entre les cumuls de précipitations obtenus à partir des données NARR et à partir des mesures à la station Coteau-du-Lac a donc été considérablement réduit (Figure 3.6). Ainsi, les quantités de précipitations des données NARR et les données locales peuvent maintenant être considérées comme similaires ($KGE > 0.8$; 8, 3 et 1 % de différence pour 2016, 2017 et 2018 respectivement) (Figure 3.6).

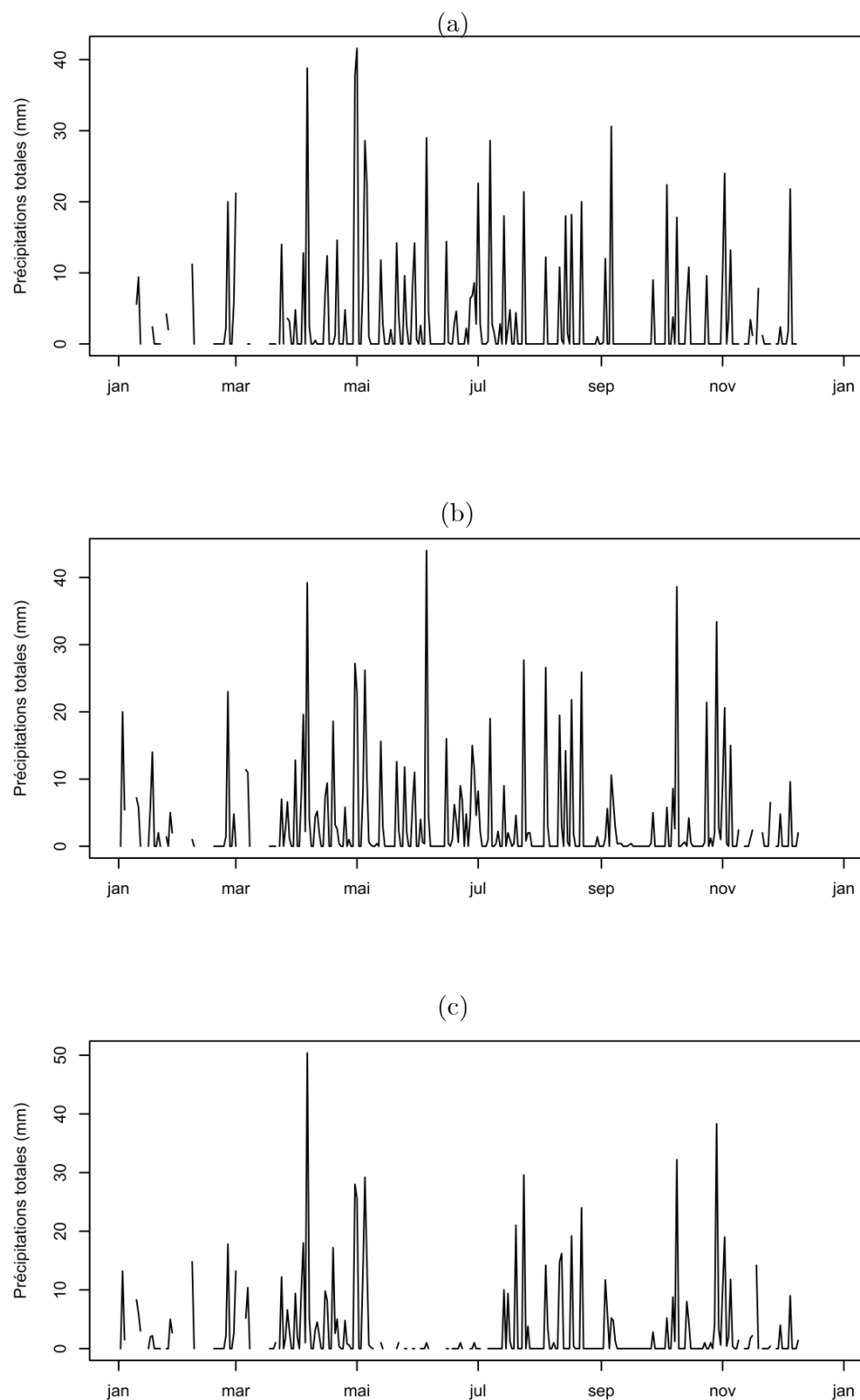


Figure 3.3- Précipitations journalières aux stations Rigaud (a), les Cèdres (b) et Coteau-du-Lac (c) pour l'année 2016.

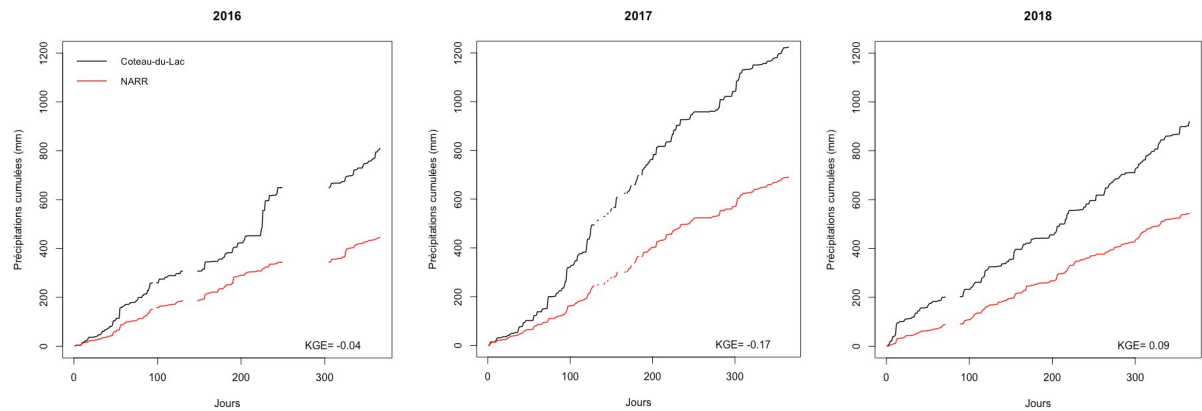


Figure 3.4- Comparaison du cumul des précipitations annuelles obtenues à partir des données Coteau-du-Lac (noir) et NARR (rouge).

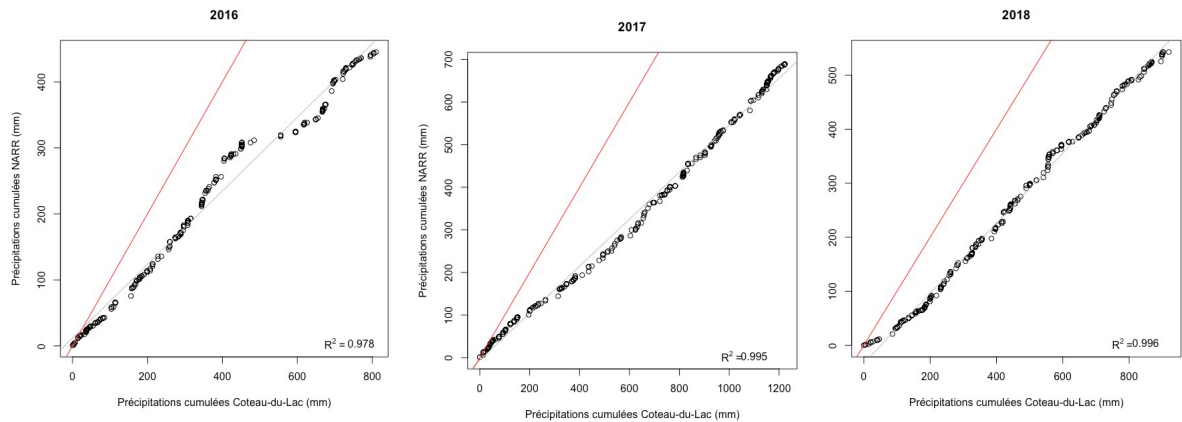


Figure 3.5- Cumul des précipitations annuelles obtenu à partir des données NARR en fonction du cumul annuel des précipitations obtenu à partir des données Coteau-du-Lac. La droite rouge correspond à la droite d'équation $y=x$, la droite grise à celle de régression entre les données.

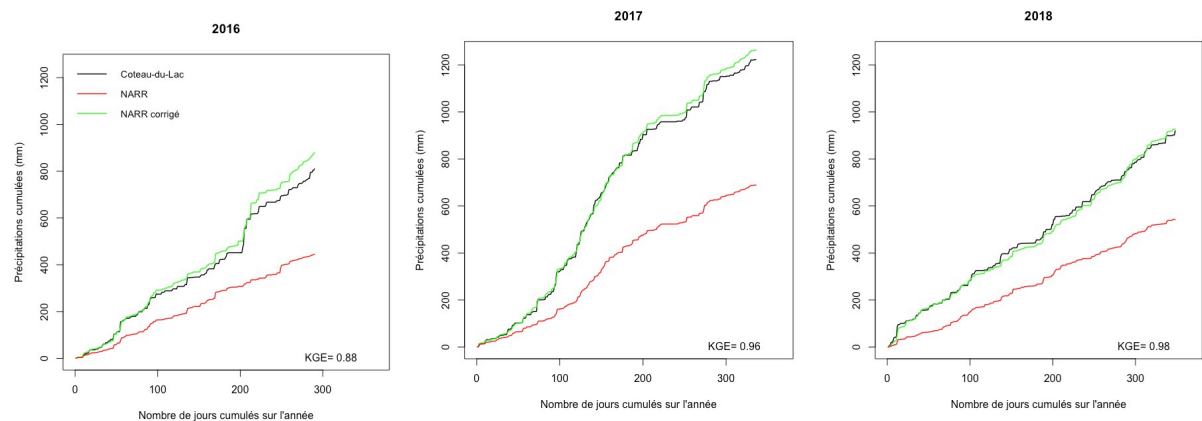


Figure 3.6- Comparaison du cumul des précipitations obtenu à partir des données Coteau-du-Lac (noir), NARR (rouge) et NARR corrigées (vert) pour les années 2016, 2017 et 2018 (hors données manquantes).

Les mesures de radiations ne sont pas effectuées par les stations du réseau MELCC. Une rapide comparaison des données de la station ETS aux données NARR sur la période 2017-2018 a mis en évidence l'existence d'une surestimation du bilan radiatif par les données NARR (Figure 3.7). Ces données ne peuvent donc pas être considérées comme fiables.

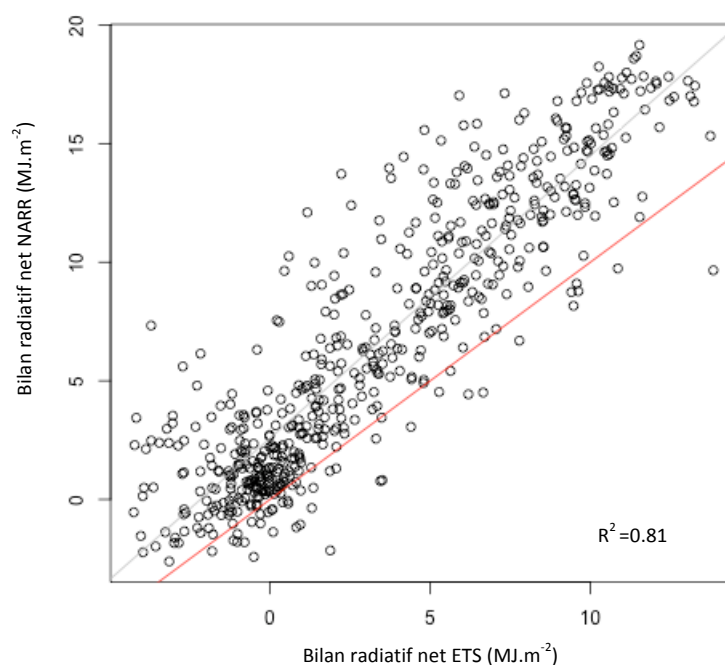


Figure 3.7- Comparaison du bilan radiatif net journalier calculé à partir des données ETS et des données NARR sur la période 2016-2018. La droite rouge correspond à la droite d'équation $y=x$, la droite grise à celle de régression entre les données.

La non disponibilité des mesures des termes du bilan radiatif sur les sites d'études et la faible représentativité des données NARR vis-à-vis des données locales observées dans la région, nous ont conduits à privilégier les approches « degré jour », i.e. uniquement basées sur la température, pour simuler les périodes d'accumulation et de fonte de neige et en déduire les apports verticaux. Ainsi, le modèle CEMANEIGE (Valéry, 2010), un modèle de fonte de type degré jour basé sur les mesures de température et l'estimation de deux paramètres libres : le facteur de fonte K_f [$\text{mm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$], et le coefficient de pondération de l'état thermique du manteau, C_t [-] a

été retenu dans le cadre de ces travaux. Le modèle CEMANEIGE permet ainsi de calculer l'accumulation et l'ablation de neige au pas de temps journalier.

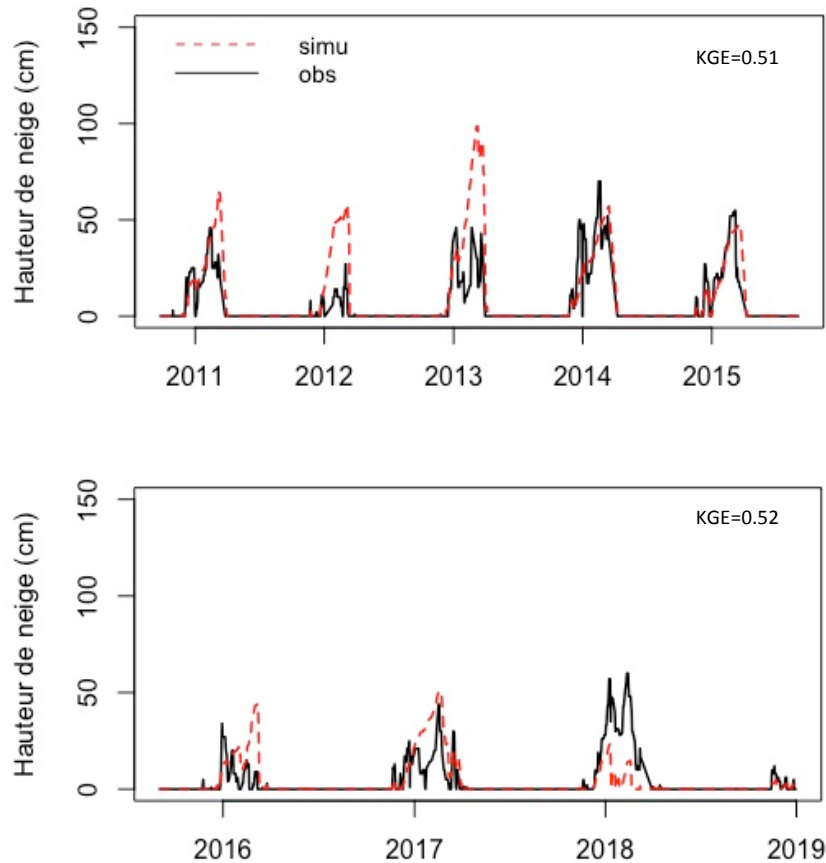


Figure 3.8- Comparaison des hauteurs de neige observées à la station Coteau-du-Lac et simulées par le modèle CEMANEIGE (Valéry, 2010) en bas sur la période de calibration et en haut sur la période de validation.

Les données hebdomadaires de hauteur de neige mesurées à la station Coteau-du-Lac (sur la période allant du 1^{er} septembre 2015 au 31 décembre 2018) ont été utilisées afin de déterminer les valeurs des paramètres $K_f = 5 \text{ mm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ et $C_t = 0.1$. Avec ces valeurs, le modèle reproduit de façon satisfaisante l'ensemble des périodes d'accumulation et de fonte de neige ainsi que l'évolution temporelle des hauteurs de neige (Figure 3.8 bas; KGE= 0.52). L'application de ces paramètres sur la période s'étendant du 1^{er} septembre 2010 au 31 août 2015, i.e. la période de validation, a également conduit à une reproduction satisfaisante par le modèle de l'évolution temporelle des hauteurs de neige mesurées (Figure 3.8 haut; KGE= 0.51).

Néanmoins, pour certaines années, le modèle reproduit moins bien les hauteurs de neige. Par exemple, l'accumulation maximale de neige au cours de l'hiver 2017-2018 est sous estimée par le modèle. En étudiant les données en détail, cela est lié uniquement à un seul événement neigeux mesuré à la station Coteau-du-Lac le 1^{er} janvier 2018. Cet épisode de 29 cm n'est pas présent dans les données NARR, la valeur renseignée pour ce jour là est 0 mm.

Ainsi, la méthode de correction des données NARR appliquée dans le cadre de ces travaux présente des faiblesses et certaines imprécisions à l'échelle journalière demeurent. De ce fait, envisager une estimation de la recharge à un pas de temps journalier dans le cadre de ces travaux n'apparaît pas raisonnable.

Les apports verticaux estimés sont ensuite corrigés de l'interception par la méthode de Sutanto et al., 2012, i.e. en utilisant une valeur de seuil en fonction du type de couvert végétal, puis sont utilisés comme condition limite du modèle hydrogéologique Metis. Les résultats sont présentés en Annexe 6.

3.2.3 Composition isotopique des apports verticaux

Dans l'objectif d'étudier, à partir des outils isotopiques, la dynamique spatio-temporelle des processus responsables de la recharge des aquifères, un réseau de suivi de la composition isotopique des précipitations a été initié à travers le Québec en 2016 dans le cadre du projet de mise en place d'une Infrastructure de recherche sur la recharge des eaux souterraines (IRRES). Cinq sites ont ainsi été dotés de collecteurs de précipitations conçus spécifiquement pour éviter l'évaporation (Gröning et al., 2012, Figure 3.9b). Depuis 2016, les précipitations y sont récoltées mensuellement ou bi mensuellement. La région de Vaudreuil-Soulanges ne dispose pas de suivi de la composition isotopique des précipitations (Figure 3.9a). Basé uniquement sur un critère de proximité géographique, les données de composition isotopique mesurées dans les précipitations à la station Mont Saint-Bruno ont donc été utilisées pour représenter la composition isotopique des apports verticaux sur les sites d'études de la région Vaudreuil-Soulanges. La figure 3.9c présente l'évolution temporelle de la composition isotopique des précipitations à Mont Saint-Bruno.

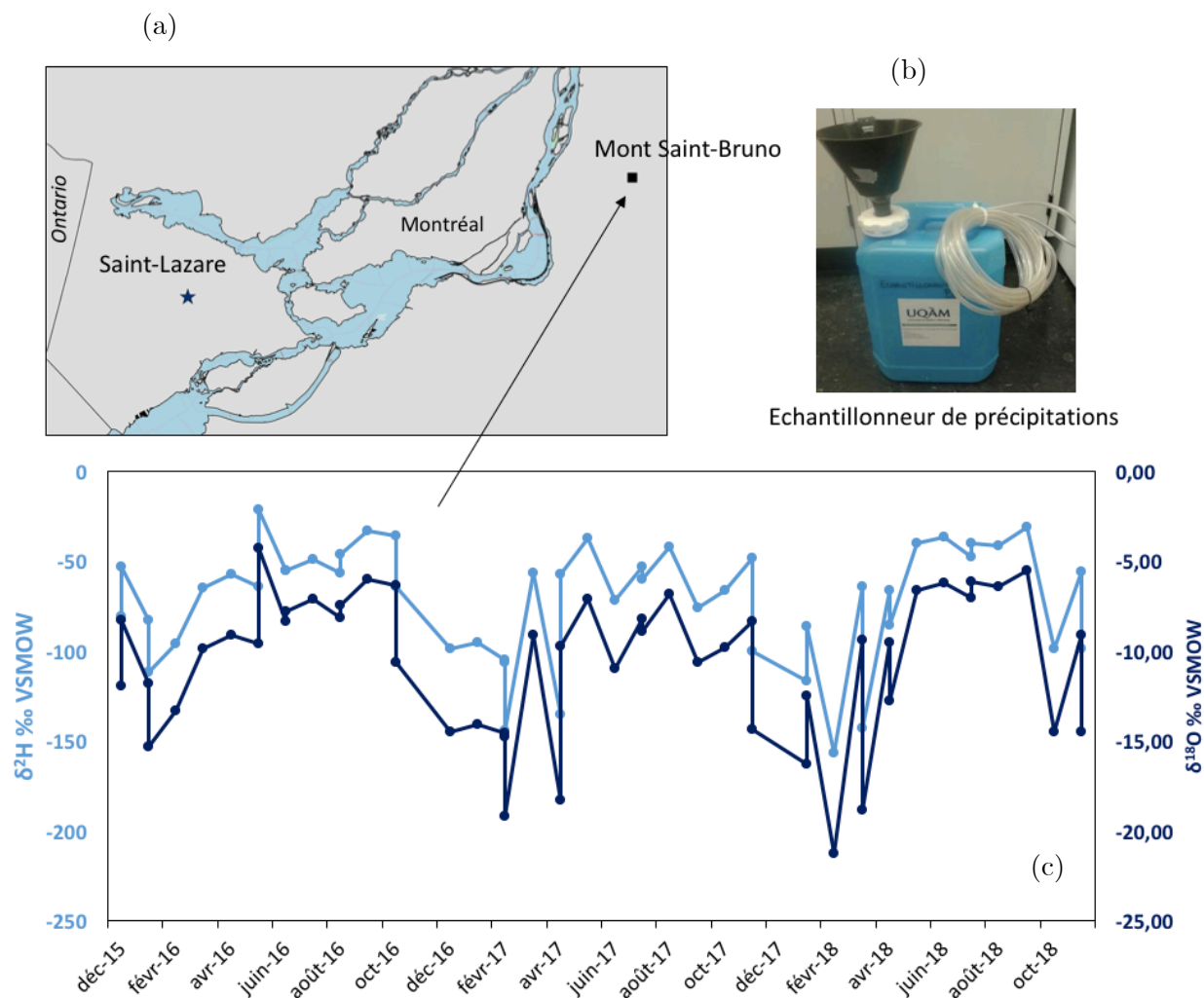


Figure 3.9- (a) Localisation du site d'étude et de celui de collecte des précipitations. (b) Photo du collecteur de précipitations. (c) Evolution temporelle de la composition isotopique des précipitations mesurées à Mont Saint-Bruno, Québec, Canada à partir d'échantillonneurs de précipitations conçus spécifiquement pour éviter l'évaporation (Gröning et al., 2012).

Les collecteurs de précipitations étant relevés et échantillonnés au minimum mensuellement, les valeurs isotopiques des précipitations utilisées comme conditions limites du modèle Metis sont donc représentatives de la moyenne pondérée des événements de précipitation survenus sur la période de récolte. Ainsi, la composition isotopique de chaque événement de la période considérée n'est pas connue. Cela peut avoir une influence, d'un point de vue du modèle, sur la reproduction des valeurs de composition isotopique de l'eau porale dans les premiers centimètres du profil de sol, représentatives du (ou des) dernier(s) événement(s) de précipitation survenu(s). Cependant, plus bas dans le profil de sol, la moyenne pondérée des événements

devrait permettre de correctement reproduire la composition isotopique de l'eau porale mesurée qui est issue du mélange successif de plusieurs événements. Par ailleurs, l'évolution de la composition isotopique du couvert neigeux depuis le début de la période d'accumulation jusqu'à la période de fonte n'est pas suivie de façon continue. La valeur de la composition isotopique de l'infiltration d'eau liée à la fonte de la neige, ne pourra de ce fait, pas être reproduite par le modèle.

3.2.4 Evaporation et transpiration potentielles

Suite à l'étude détaillée des données météorologiques disponibles sur la zone d'étude, il a été mis en évidence que les données météorologiques réanalysées (NARR) ne permettaient pas de reproduire correctement les données radiatives observées à proximité de la zone d'étude. Les données radiatives observées sur la zone d'étude, quant à elles, ne couvrent pas l'intégralité de la période d'intérêt. Les modèles basés sur les approches par bilan de flux pour déterminer l'évapotranspiration potentielle, qui requièrent des données radiatives, n'ont ainsi pas été retenus.

Parmi les modèles ne nécessitant que la température comme données d'entrées afin de simuler l'évapotranspiration potentielle, le modèle d'Hargeaves et Samani (1982) s'est avéré être le plus performant (Xu and Chen, 2005). C'est donc avec ce modèle que l'évapotranspiration potentielle a été déterminée. Les équations sont présentées ci-dessous :

$$ET_p = 0.0023 R_a TD^{\frac{1}{2}} (T_a + 17.8) \quad (3.2)$$

Avec : TD : différence entre la température journalière maximale et minimale [°C]

T_a : température moyenne journalière [°C]

R_a : coefficient de radiation solaire. [$\text{MJ m}^{-2} \text{j}^{-1}$]

Pour chaque jour de l'année et chaque latitude, le coefficient de radiation solaire peut être déterminé à partir de l'équation 3.3 (Allen, 1997) :

$$R_a = \frac{24(60)}{\pi} G_{sc} d_r [\omega_s \sin(\varphi) \sin(\delta) + \cos(\varphi) \cos(\delta) \sin(\omega_s)] \quad (3.3)$$

Avec : G_{sc} : constante solaire = 0.0820 [MJ m⁻² min⁻¹]

d_r : inverse de la distance relative Terre-Soleil qui dépend du jour de l'année J (avec J=1 le 1^{er} janvier et J=365 ou 366 le 31 décembre) [-]

$$d_r = 1 + 0.033 \cos\left(\frac{2\pi}{365} J\right) \quad (3.4)$$

Où: ω_s : angle du coucher de soleil [rad]:

$$\omega_s = \arccos [-\tan(j)\tan(d)] \quad (3.5)$$

j : latitude (positive pour l'hémisphère nord et négative pour l'hémisphère sud) [rad]

δ : déclinaison solaire [rad] :

$$\delta = 0.409 \sin\left(\frac{2\pi}{365} J - 1.39\right) \quad (3.6)$$

Dans les équations (3.3) à (3.6), R_a s'exprime en MJ m⁻² J⁻¹. L'évapotranspiration potentielle équivalente correspondante en mm.jour⁻¹ est obtenue en multipliant R_a par 0,408 (Allen, 1997).

Evaporation potentielle (E_t) et transpiration potentielle (E_s) sont ensuite distinguées à partir de l'indice de foliation (LAI) et du coefficient d'extinction k fixé à 0.043 (Sutanto et al., 2012) :

$$E_s = ET_p (1 - e^{-kLAI}) \quad (3.7)$$

$$E_t = ET_p - E_s \quad (3.8)$$

Les résultats pour les deux sites d'études, aux couverts végétaux différents, se trouvant à Saint-Lazare dans la région de Vaudreuil Soulanges, Québec, Canada, sont présentés en Annexe 7.

3.3 Utilisation des isotopes stables de l'eau pour déterminer les paramètres hydrodynamiques du sol

Article soumis à *Water* en septembre 2019.

Mattei, A., Goblet, P., Barbecot, F., Guillon, S., Coquet, Y., Wang, S., Can soil hydraulic parameters be estimated from the stable isotope composition of pore water from a single soil profile? Submitted in *Water* (Manuscript ID : water-621435).

Can soil hydraulic parameters be estimated from the stable isotope composition of pore water from a single soil profile?

Abstract: Modelling water and solute transport in the vadose zone for groundwater resources management requires the accurate determination of soil hydraulic parameters. Estimating these parameters by inverse modeling using *in situ* observations is very common. However, little attention has been given to the potential of pore water isotope information to parameterize soil water transport models. By conducting a Morris and Sobol sensitivity analysis, we highlight the interest of combining water content and pore water isotope composition data in a multi-objective calibration approach to constrain soil hydraulic properties parameterization. We then investigate the effect of sampling frequency of the observed data used for model calibration on a synthetic case. When modelling is employed in order to estimate the annual groundwater recharge of a sandy aquifer, it is possible to calibrate the model without continuous monitoring data, using only water content and pore water isotopic composition profiles from a single sampling time. However, even if not continuous, multi-temporal data improve model calibration, especially pore water isotope data. The proposed calibration method was validated on field data. For groundwater recharge estimate studies, these results imply a significant reduction in the time and effort required, by avoiding long term monitoring, since only one sampling campaign is needed to extract soil samples.

3.2.1 Introduction

Understanding water and solute movement in the vadose zone is fundamental to many environmental and natural resources issues. This includes the protection of groundwater, which is the main source of drinking water in many regions of the world (Aeschbach et al., 2012 ; Taylor et al., 2013 ; Famiglietti, 2014), in terms of both quantity and quality. Numerical physically-based models are widely used to explore and predict water flow and solute transport in the vadose zone. The governing flow and transport equations are well established, and a large number of analytical or numerical solutions have been published over the last four decades

(Farthing and Ogden, 2017). However, a number of numerical and conceptual difficulties remain to be solved, especially for field-scale processes subject to natural boundary conditions. This is typically the case for the estimation of transport parameters, because of the pronounced spatial heterogeneity of the vadose zone (Corwin et al., 2006).

Some of these parameters can be measured directly on soil samples in the laboratory. However, measured laboratory-scale properties have little relevance to describing field-scale water flow and transport processes under natural conditions (Mermoud et al., 2006 ; Isch et al., 2019). This is due to spatial variability at the field scale which is not captured by limited sampling volumes, and to specific boundary conditions in the laboratory that differ from real world conditions (Ritter et al., 2003 ; Mertens et al., 2006 ; Groh et al., 2018). The inverse modelling approach is an established method that fits model simulations to observed data and results in effective parametrization, which lumps the subscale heterogeneity of the system and describes its behaviour at the targeted scale (Pachepsky, 2004). A key question regarding the inverse modelling approach is whether the measurements are accurate enough and contain enough information to estimate the effective hydraulic parameters with the required accuracy.

The majority of field-scale inverse modelling studies have only used information on water content (e.g. Lu et al., 2011 ; Wang et al., 2016). However, *in situ* observations of water content do not necessarily provide sufficient information to accurately parameterize field-scale hydraulic properties (Wohling et al., 2008). Combining different types of observed variables to calibrate water flow and transport models (e.g. water content and matric potential (Groh et al., 2013); bromide concentration and water content (Abbasi et al., 2003); water content and oxygen isotope composition (Stumpp et al., 2012b); water content and hydrogen isotope composition (Sprenger et al., 2015b); water content, oxygen isotope composition, and matric potential (Groh et al., 2018)) has been found to improve parameterization.

Particularly, water stable isotope (deuterium (^2H) and oxygen-18 (^{18}O)) profiles

have been shown to provide valuable insights into hydrological processes in the vadose zone since several hydrological processes such as infiltration (Koeniger et al., 2010), evaporation (Zimmermann et al., 2013) and root water uptake (Gehrels et al., 1998), control the shape of the pore water stable isotope profiles. The fact that stable isotopes are part of the water molecule, and are therefore extracted (without fractionation (Souchez et al., 2002) via root water uptake, is particularly helpful to constrain transpiration, which would not be possible with an artificial tracer. Sprenger et al., (2015b), demonstrated that water stable isotope profiles in combination with soil moisture time series, allow soil models to be calibrated and time-varying site-specific transit time distributions in the vadose zone to be derived.

To date, water content and pore water isotope composition profiles from a single sampling time have not been rigorously tested for their potential to calibrate soil hydraulic properties in the vadose zone in a humid climate. If possible, such an approach would reduce the time and effort required for long-term soil water content measurements, since only one sampling campaign would be necessary to obtain the needed soil samples. The main objective of this study is to determine whether the inclusion of pore water isotope data allows a realistic parameterization of soil water transport models without the need for continuous monitoring data.

The METIS code (Goblet, 2010), a vadose zone unsaturated/saturated transport model including isotope transport and isotopic fractionation due to evaporation, was used in this study to simulate soil water content and isotope data. A sensitivity analysis based on the methods of Morris (Campolongo et al., 2007) and Sobol (Sobol, 2001) was performed to understand the interactions between parameters and their impacts on modelled water content, isotopes profiles, and groundwater recharge calculation, and to highlight the interest of combining different observation types in model calibration. A synthetic case permitted insight into and discussion of the performances of the calibration methods proposed here, compared with a calibration carried out using continuous monitoring data. Finally, the proposed calibration method was tested on field data. Using soil moisture and isotope profiles from a

unique field campaign in a multi-objective approach to optimize model parameterization, a best set of parameters was determined for two sites in southern Quebec, Canada. The accuracy of the parameterization for each site was assessed based on its ability to reproduce soil moisture and isotope profiles measured during a second campaign, one year later.

3.3.2 Materials and Methods

3.3.2.1 Sites description and data availability

The two sampling sites (SLA and SLB) were located in the Saint-Lawrence Lowlands, 60 km southwest of Montreal, in the Vaudreuil-Soulanges area (eastern Quebec, Canada). Study area has a humid climate with short, hot and humid summers, cold and snowy winters, and rainy springs and autumns. Average annual precipitation in this area is 960 mm, with average monthly temperature ranging from -11 to 23°C (Larocque et al., 2015). Sites were located in a flat area in the southern part of Saint-Lazare (45°23'5.388"N / 74°11'50.316"W), in the medium sands of the Saint-Lazare glacio-fluvial complex, which is a locally unconfined aquifer. Larocque et al., (2015) provides a detailed description of the aquifer. Site SLA is located in grasslands 55 m from site SLB, which is located in a pine forest. Further site characteristics are presented in Table 3.3.

At both sites, the unsaturated zone was sampled on November 23, 2017 and November 9, 2018. Approximately 800 g of soil samples were taken with a spatula, with a spacing of 5 cm between soil surface to 30 cm depth, and then of 10 cm down to 200 cm depth. Soil samples were stored in air-tight glass jars until water stable isotope measurements were performed by laser spectrometry (TIWA-DLP-EP) at GEOTOP-UQAM using the direct vapor equilibration method (Mattei et al., 2019). Gravimetric water content and solid phase density were measured in the laboratory on the bulk samples.

Daily weather data (minimum and maximum temperature, precipitation and relative humidity) with a 32 km grid spacing were obtained from the North American Regional Reanalysis (NARR) (Mesinger et al., 2006). Monthly

precipitation isotope composition values were measured at Mont-Saint Bruno (75 km from the study site) from January 2015 to November 2018.

A piezometer was installed in 2015 between the SLA and the SLB sites. During the studied period (01-01-16 to 12-31-18), the water table level fluctuated between 6.5 m depth and 4.5 m depth.

Table 3.3- Characteristics of the two study sites.

		SLA	SLB
Location		45°23'5.388"N / 74°11'50.316"W	45°23'5.390"N / 74°11'50.320"W
Elevation [m]		104	104
Geology		Cambrian formation	Cambrian formation
Soil depth [cm]	Horizon 1	0 - 20	0 – 30
	Horizon 2	20 - 200	30 - 200
Soil texture*	Horizon 1	Medium sand	Medium sand
	Horizon 2	Medium sand	Medium sand
Organic matter [%] **	Horizon 1	3	6
	Horizon 2	0	< 1
Solid particule density [g.cm ⁻³]	Horizon 1	2.1	1.2
	Horizon 2	2.4	2.4
Land use		Grassland	Pine forest
Maximum rooting depth [cm]		10	20

* Texture classification system of Folk and Ward (1957).

** Large uncertainty is existing.

3.3.2.2 Model description

3.3.2.2.1 Water flow

Transient water flow within the unsaturated soil profile was simulated by

numerically solving the Richards equation using the finite-element code, METIS (1D), developed by the Geosciences Department of MINES ParisTech (Goblet, 2010):

$$\text{div}(K_s K_r \text{grad } H) = (FC(h)) \frac{\partial H}{\partial t} \quad (3.9)$$

where K_s is the saturated hydraulic conductivity, K_r is the relative hydraulic conductivity [-], H is the hydraulic head [L], F is the porosity [$L^3 L^{-3}$], and $C(h)$ is the specific retention capacity specified by S the saturation ratio [$L^3 L^{-3}$] and h the matric head [L] :

$$C(h) = \frac{\partial S}{\partial h} \quad (3.10)$$

The behaviour of the unsaturated medium depends on two essential characteristics of the material: the relative permeability curve and the suction curve. These relationships are determined by the residual and maximal saturation ratio ($S_{\min}$ [$L^3 L^{-3}$] and $S_{\max}$ [$L^3 L^{-3}$], respectively); three empirical parameters defining the shape of the retention curves : α [L^{-1}], n [-], and m [-] (with $m = 1 - 1/n$), and K_s the saturated hydraulic conductivity [$L T^{-1}$], following the Mualem–van Genuchten (MvG) model (Mualem, 1976 ; Van Genuchten 1980):

$$K_r(h) = K_s \sqrt{\frac{S(h) - S_{\min}}{S_{\max} - S_{\min}}} \left[1 - \left(1 - \left(\sqrt{\frac{S(h) - S_{\min}}{S_{\max} - S_{\min}}} \right)^{\frac{1}{n}} \right)^n \right]^2 \quad (3.11)$$

$$\frac{S(h) - S_{\min}}{S_{\max} - S_{\min}} = \frac{1}{[1 + (\alpha|h|)^n]^m} \quad (3.12)$$

In order to account for root water uptake, a sink term was defined according to Feddes et al. (1976). The required matric potential that describes the minimal pressure head for the root water uptake was set to -1000 cm. Root water uptake was parameterized by the site-specific rooting depth (Table 3.3) and a uniform root distribution.

Potential evapotranspiration (PET) was estimated using the Hargreaves and Samani (1982) formula as a function of extraterrestrial radiation and daily maximum and minimum air temperature. As evaporation changes the isotopic composition of the pore water remaining in the soil by fractionation, whereas transpiration does not (Souchez, 2002), potential evaporation and potential transpiration must be considered separately in the model. PET is therefore split into potential evaporation and potential transpiration according to Beer's law (Ritchie, 1972), which is a function of the leaf area index (LAI) and the canopy radiation extinction factor (set to 0.463, as per to Sutanto et al. (2012)).

Snow is typical during the winter season in the study area. Snow cover was modeled using the two-parameter semi-distributed Snow Accounting Routine model, CEMANEIGE (Valéry, 2010). Precipitation during periods with temperatures of less than 0°C was assumed to take the form of snow, and did not immediately infiltrate the soil. Snow melt was then simulated by assuming it to be proportional to the air temperature above 0°C, using a degree-day snow melting constant of 0.5 cm d⁻¹ C⁻¹ and a cold content factor of 0.1. Groundwater recharge was calculated as downward water flux [L T⁻¹] at the bottom of the profile.

3.3.2.2.2 ²H transport

In the METIS code, ²H transport in soil is calculated according to the widely used advection–dispersion model, with dispersivity (λ [L]) as only parameter (Vanderborght et al., 2007). The absolute value of δ (in parts per thousand Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)) is used to stand for isotopic concentration. Isotopic enrichment due to fractionation processes during evaporation was included in the model based on the formulation introduced by Gonfiantini (1986) for isotope mass balance as follows:

$$\delta_s = \delta^* + (\delta_p - \delta^*)(1 - f)^m \quad (3.13)$$

where δ_s is the isotopic signal of the soil water in the upper centimeter, f is the

fraction of evaporated water, δ_p is the isotopic signal of the water at the previous time step, δ^* the limiting isotopic enrichment factor, and m is the enrichment slope, as described below. For more details, see Skrzypek et al. 2015.

δ^* is a function of air humidity, a , the isotopic composition of the ambient air, δ_A , and a total enrichment factor, ϵ (Gat and Levy, 1978):

$$\delta^* = \frac{a \delta_A + \epsilon}{a - \frac{\epsilon}{100}} \quad (3.14)$$

δ_A is calculated based on the stable isotopic signal of precipitation, δ_{rain} and the isotope fractionation factor, ϵ^+ , according to Gibson et al., (2008):

$$\delta_A = \frac{\delta_{rain} + \epsilon^+}{\alpha^+} \quad (3.15)$$

with α^+ being equilibrium isotope fractionation factor defined by Horita and Wesolowski (1994).

The temperature dependent equilibrium isotope fractionation factor, ϵ^+ , is defined as:

$$\epsilon^+ = (\alpha^+ - 1) \times 1000 \quad (3.16)$$

The total fractionation factor, ϵ , is equal to the sum of the equilibrium isotope fractionation factor ϵ^+ , determined above (eq. 8), and the kinetic isotope fractionation factor, ϵ_K , defined by Gat (1995):

$$\epsilon_k = (1 - a) C_k \quad (3.17)$$

where C_k is the kinetic fractionation constant equal to 12.5‰ for δ^2H .

The enrichment slope m is given by:

$$m = \frac{a - \frac{\varepsilon}{1000}}{1 - a + \frac{\varepsilon_k}{1000}} \quad (3.18)$$

3.3.2.2.3 Initial and boundary conditions

For all study sites, the depth of the soil profiles was set to 600 cm and discretized into 601 nodes. The profiles were divided into two different horizons (horizon 1 and horizon 2) according to the field observations (Table 3.3). Results of steady state simulations of water content and a constant pore water isotope composition, representing the weighted average concentration in precipitation (-85‰ for $\delta^2\text{H}$), were used as site-specific initial conditions. The modelled period extended from January 1, 2016 to December 31, 2018. The influence of the initial conditions on the calibration can be neglected, as a spin-up period of almost 2 years (01-01-2016 to 11-23-2017) was simulated prior to calibration.

The upper boundary condition was defined by variable atmospheric conditions that govern the loss of water and deuterium by evaporation, and the input of water due to infiltration and the accompanying flux concentrations of $\delta^2\text{H}$. The bottom boundary condition was set to zero-potential to represent the average water table level observed on field.

3.3.2.3. Sensitivity analyses

Environmental optimization studies are often affected by the equifinality problem (Beven, 2006), whereby multiple sets of parameters can produce similar results. This problem is exacerbated with large numbers of parameters and when only limited information about their interactions and their effects on the output is available. In our models, six parameters have to be optimized for each horizon of the soil profiles to simulate water flow in the unsaturated zone: $S_{\min}$, $S_{\max}$, α , n , and K_s describing the water retention and hydraulic conductivity characteristics in

accordance with the MvG model, and, F soil porosity. The dispersivity, λ , also has to be optimized to simulate $\delta^2\text{H}$ values dispersion in soil. The same dispersivity value was assumed for both horizons (Vanderborght and Vereecken, 2007).

Water and $\delta^2\text{H}$ transport equations are known to be highly non-linear, however little attention has been given to quantifying the influence of each parameter, individually and through interaction, on groundwater recharge estimate. To fill this gap, sensitivity analyses were performed in order to identify the most influential parameters and their interactions, and to determine how these parameters affect groundwater recharge estimation. Also, in order to demonstrate if information contained in the isotope and water content profiles from a single sampling time are complementary in their abilities to optimize soil hydraulic parameters by inverse modeling, sensitivity analyses were performed to understand how soil hydraulic parameters affect modeled water content and isotopes profiles at a specific time.

Sensitivity analyses presented below were performed on a synthetic case. Simulated water content and isotope profiles were obtained using the boundary conditions described above (section 3.3.2.2.3) and the soil hydraulic parameters presented in Table 3.4, for a period of 3 years (1-1-2016 to 12-31-2018).

3.3.2.3.1. The Morris method

In this study, the modified version of the Morris method proposed by Campolongo et al. (2007) was used to investigate input parameters to which groundwater recharge is most sensitive. The Morris method performs “One-At-a-Time” (OAT) analyses, whereby each parameter is varied one after another and the relative variation in model output (referred to as the Elementary Effect, E) is measured. Each parameter, X , is randomly selected in the input space, and the variation direction is also random. The repetition (r times) of OAT analyses allows the full input parameter space to be scanned. Along each trajectory, the so-called elementary effect of parameter X_j for the i -th repetition is defined as:

$$E_j^i = \frac{Y(X + \Delta e_j) - Y(X)}{\Delta} \quad (3.19)$$

where Y is the model output with parameter set X , Δ is a value chosen in the range of $\{1/(p-1), \dots, 1/(p-1)\}$ by the user, p is the number of discretization levels, e_j is a vector of the canonical basis. Campolongo et al. (2007) recommend that Δ equals $p/2(p-1)$. For any X_j selected in the input space, $X + \Delta e_j$ is always in the input space.

To assess the sensitivity of the input factors, two indices, σ and μ^* , are computed as follows :

$$\mu_j^* = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r |E_j^i| \quad (3.20)$$

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \left(E_j^i - \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r E_j^i \right)^2} \quad (3.21)$$

μ_j^* estimates the overall impact of the parameter X_j on the model output, and σ_j measures the non-linear and/or interaction effects with other parameters.

3.3.2.3.2 The Sobol method

A modified version of the Sobol sensitivity analysis (Saltelli, 2002) was performed on the most influent input parameters identified by the Morris method in order to quantify the amount of variance that each parameter contributes to the unconditional variance of the model output. These amounts are represented by Sobol's sensitivity indices (SIs). The SIs give quantitative information on the variance associated with a single parameter or related to interactions of multiple parameters. For a more complete explanation about of the Sobol method, please refer to Sobol (2001). Sobol's sensitivity indices are expressed as follow:

- First order indice:

$$S_{1,i} = \frac{V_i}{V} \quad (3.22)$$

- Second order indice:

$$S_{i,j} = \frac{V_{ij}}{V} \quad (3.23)$$

- Total indice:

$$S_{Ti} = S_{1,i} + \sum_{j \neq i} S_{ij} \quad (3.24)$$

where V_i is the variance associated with the i th parameter, and V is the total variance.

The first order index, $S_{1,i}$, represents the individual variance contribution of the parameter X_i to the total unconditional variance, also referred to as the “main effect”. The second order index, $S_{i,j}$, explains the interaction effect between parameters X_i and X_j . The overall impact of parameter X_i including the main effect and all its interactions with other parameters, is given by the total index S_{Ti} . If the sum of all first order indices is less than 1, the model is non-additive.

Sobol sensitivity analysis was performed on groundwater recharge, which is ultimately the targeted output variable, as well as on soil water content and pore water isotope profiles simulated at a single sampling time in order to investigate the benefit of combining soil water content and tracer data in the optimization procedure.

3.3.2.3.3. Implementation of the sensitivity analyses

The Python programming language and the Sensitivity Analysis Library (SALib) (Usher et al., 2015) in particular were used to conduct the sensitivity analyses. Sensitivity indices are calculated for scalar outputs obtained from objective functions. Here, the modified Kling–Gupta efficiency (KGE) index, as defined by Kling et al. (2012), was used as the objective function (Equation 3.25). This dimensionless index compares simulated and observed data with regards to their correlation, r , the ratio of their mean values (bias ratio, β), and the ratio of their coefficient of variation

(variability ratio, γ) as follows:

$$KGE = 1 - \left[(1 - r)^2 + (1 - \beta)^2 + (1 - \gamma)^2 \right]^{0.5} \quad (3.25)$$

Values of the objective function are stored in a one-dimensional array for the subsequent computation of the sensitivity indices. If the METIS code needs to reduce the computation step to less than one second, it is considered to be non-convergent; the script then terminates the simulation and attributes a large negative value to the objective function (-100). The same negative value is attributed when the duration of the modeled groundwater recharge is shorter than one year, which indicates that the run was unsuccessful.

3.3.2.4 Model calibration

3.3.2.4.1. Data types

This study focuses on the type of data used for model calibration and the implications when using the model to predict groundwater recharge. Four data types have been tested here using different approaches:

- The **one profile approach** uses a single depth profile of water content at a single sampling time (case 1) or one depth profile of both water content and pore water isotope composition at a given time (case 2) to calibrate the soil hydraulic parameters. This approach does not require continuous monitoring data as it is based only on profiles at a given sampling time. Such a method facilitates models calibration by avoiding the time, cost and effort for associated with long-term soil water content measurements, since only one sampling campaign would be needed to obtain the soil samples.
- The **monthly approach** (case 3) uses monthly water content and pore water isotope composition at the 15cm depth, plus one depth profile of both water content and pore water isotope composition at a given time (as in case 2) to calibrate the soil hydraulic parameters.
- The **daily approach** (case 4) uses daily monitoring of water content

at four different depths (10, 20, 50 and 100 cm), and one depth profile of both water content and pore water isotope composition at single time to calibrate the soil hydraulic parameters. Sprenger et al. (2015) used this approach.

As neither monthly water content or pore water isotope composition monitoring data from 15cm depth nor daily water content monitoring data from 10, 20, 50 and 100 cm depths were available for our study sites, we used a synthetic case to discuss the performances of the optimization procedures. Simulated water content and isotope profiles were obtained using the boundary conditions described above (section 3.3.2.2.3) and the soil hydraulic parameters presented in Table 3.4, for a period of 3 years. These simulated data were subsampled with a spacing of 5 cm between soil surface to 30 cm depth, and then of 10 cm down to 200 cm depth. These subsampled data were used in place of observed data. The realism of the parameterization obtained with the different calibration approaches was assessed based on their abilities to reproduce observed groundwater recharge, both in term of quantity and dynamics.

3.3.2.4.2. Multi-objective optimization procedure

An optimization procedure was developed to calibrate soil hydraulic parameters based on the difference between measured and simulated soil moisture and pore water isotope composition. The Latin Hypercube Sampling (LHS) method (McKay et al., 1979) was used to sample parameters in the 13-dimensions parameter space. The range (min, max) for each parameter was chosen according to expert knowledge (Gehrels and al., 1998) and 5000 values were randomly chosen from within this range (Table 3.2). The LHS method ensures that parameter ranges are equally sampled and fully explored. Each computation is initiated with a different set of parameters, and soil moisture and pore water isotope data are computed with these different parameter combinations. For each simulation, three KGE were calculated: for soil moisture (KGE_{θ}), isotope data (KGE_c) and the average of both (KGE_{tot}). Sequential and simultaneous multi-objective approaches have already been tested elsewhere

(Sprenger et al., 2015b ; Groh et al., 2018) and the simultaneous multi-objective approach was shown to be a time-efficient calibration procedure, resulting in a good representation of water flow and isotope transport. The set of parameters leading to the best KGE_{tot} was retained.

3.3.3 Results and discussion

3.3.3.1 Sensitivity analyses

Morris sensitivity analysis method results carried out on groundwater recharge (obtained from the synthetic case) are reported in Figure 3.10. To interpret the results by simultaneously taking into account both sensitivity measures, we used representation in the $(\mu^*-\sigma)$ plane, which allows parameters to be classified into three types: parameters having negligible effects, with small μ^* and σ , parameters having non-linear effects and/or interactions with other parameters, with large μ^* and σ , and parameters having linear and additive effects with large μ^* and small σ . Parameters α_1 and n_1 present particularly strong non-linear effects and/or interactions with other parameters. All factors with high μ^* value also have a high σ value, indicating that none of the parameters has a purely linear effect. λ is the only parameter exhibiting small μ^* and σ values, meaning that it has a very limited effect on output, and therefore can be fixed. Since all other soil hydraulic parameters exhibit significant μ^* and σ values, it was not possible to fix these and thereby reduce the dimensionality of the problem without affecting the quality of the simulation. Five parameters therefore had to be optimized for each horizon of the soil profiles. λ was set to 1 cm (Vanderborght and Vereenck, 2007).

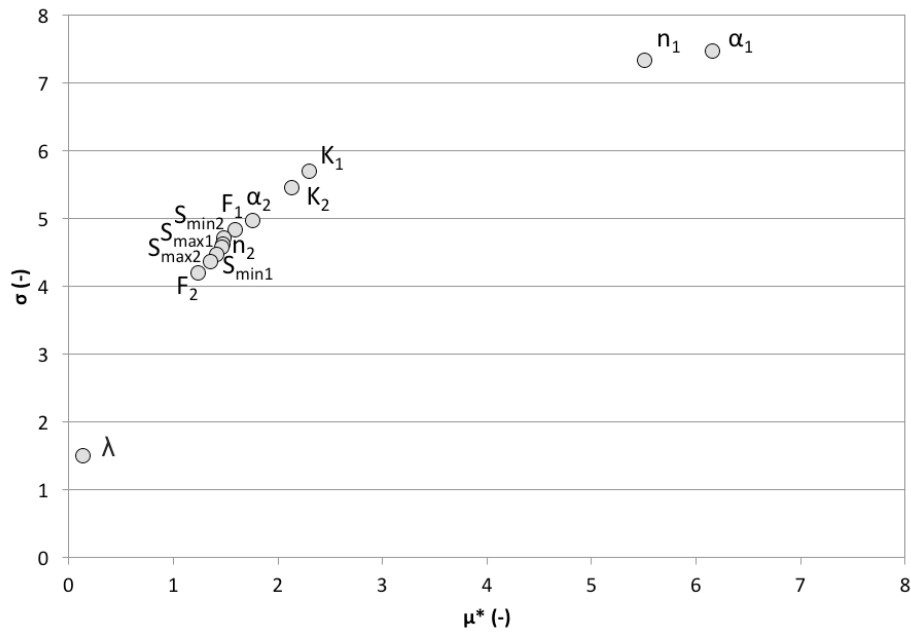


Figure 3.10- Results of the Morris method sensitivity analysis for output groundwater recharge.

Sobol's first-order index, S_1 , which represents the individual variance contribution of a given parameter to the total unconditional variance, and Sobol's total index, S_T , which represents the total impact of a given parameter, including its main effect and all its interaction effects with other parameters, have been calculated for the groundwater recharge (obtained from the synthetic case) (Figure 2a). Only the retention curve shape parameters n_1 and α_1 exhibit a high S_1 value, and thus have a significant direct influence on groundwater recharge variance. All the other parameters have a first-order index of less than 1%, which indicates that their main effect on the output variance is negligible. The sum of all first-order indices is less than one, which means that the model is non-additive. Only 62% of the variance is attributable to the first-order effects, interactions between parameters playing a fundamental role. Almost 86% of the variance in simulated groundwater recharge is caused by n_1 , either by the variation in the parameter itself (49%) or by its interactions with other parameters. The effect of the second most influential parameter, α_1 , is only half of the n_1 effect (47%). It can be noted that all the other parameters have a very low main effect, but a relatively high total effect. This

indicates that they have a limited direct effect on the variance of the objective function, but an interaction effect with other parameters. All parameters therefore influence the output variance either directly or through their interactions. No parameter other than dispersivity can be fixed without affecting the uncertainty of the output.

The sensitivity analysis of the model reveals that the effect of horizon 1, the surface layer, strongly impacts the output. Within this layer, precipitation are partitioned into a vapor flux back into the atmosphere through evaporation. Accuracy of the upper boundary (e.g. precipitations, actual evaporation) and initial (e.g. water content, isotope content) conditions are therefore of great importance. However, these data are often not available or are associated with high uncertainties in outdoor experiments (Vrugt et al., 2008 ; Mannschatz et al., 2017). For example, various studies have shown that standard devices for precipitation measurement frequently underestimate the amount of rainfall (Gebler et al., 2015 ; Hoffmann et al., 2016), affecting the soil hydraulic properties estimates (Peters-Lidard et al., 2008). Groh et al. (2018) studied the impact of a less accurately defined upper boundary condition on simulated state variables (water content, matric potential, and $\delta^{18}\text{O}$) by comparing simulations that used daily precipitation measured with a rain gauge (tipping bucket method) with simulations in which precipitation was derived from lysimeter weights. The authors demonstrated that using less accurately defined boundary conditions clearly decreased the ability of the calibrated vadose zone model to simulate water content, matric potential, and drainage. Efforts are therefore needed to understand to what extent the collected records are consistent and representative of real field conditions.

Sobol's indices were calculated for one water content (Figure 2b) and pore water isotope composition (Figure 2c) depth profile collected at a single time (obtained from the synthetic case). The Sobol sensitivity analysis performed on water content profile (Figure 3.11b) and groundwater recharge (Figure 3.11a) showed similar result in terms of the order of the most influential parameters, main and total effects.

Sobol's sensitivity analysis results for the isotope profile (Figure 3.11c) are significantly different. Even if n_1 remains the most influent parameter, S_{min_2} , which plays a very minor role for the water content profile, is the second most influent parameter here. Inversely, Ks_1 , which was the third most influent parameter for the water content profile, has only a minor influence on the isotope profile. Information contained in the isotope and water content profiles are therefore complementary in their abilities to optimize soil hydraulic parameters.

3.3.3.2 Model parametrization

The synthetic case was used in order to test four data types for model calibration: one water content profile at a single sampling time (case 1), one water content profile and one pore water isotope composition profile at a single sampling time (case 2), monthly water content and pore water isotope composition monitoring at 15 cm depth, plus one depth profile of both water content and pore water isotope composition at a single time (case 3), and daily water content monitoring at 10, 20, 50 and 100 cm depths plus one depth profile of both water content and pore water isotope composition at a given time (case 4). Table 3.4 presents the best set of parameters obtained for each calibration procedure, depending on the type of data used. n_1 appears to be well estimated, which is consistent with the Sobol sensitivity analysis results. However, if we compare each set of parameters with those of the "synthetic case", we observe that no approach allows it to be accurately simulated, even if KGE_{tot} is superior to 0.9 in each case. This result is not surprising considering on the one hand the poor main effect of the parameters and their high interactions and on the other hand the relatively low number of sets of parameters tested (5000). Nonetheless, this highlights the existence of local minima and the difficulty of accurately calibrating soil models through a local inversion approach.

Cases 3 and 4 lead to the same best set of parameters. Daily values of water content at different depths do not contain more information for the inversion procedure than one monthly measurement of water content and pore water isotope composition in the first horizon.

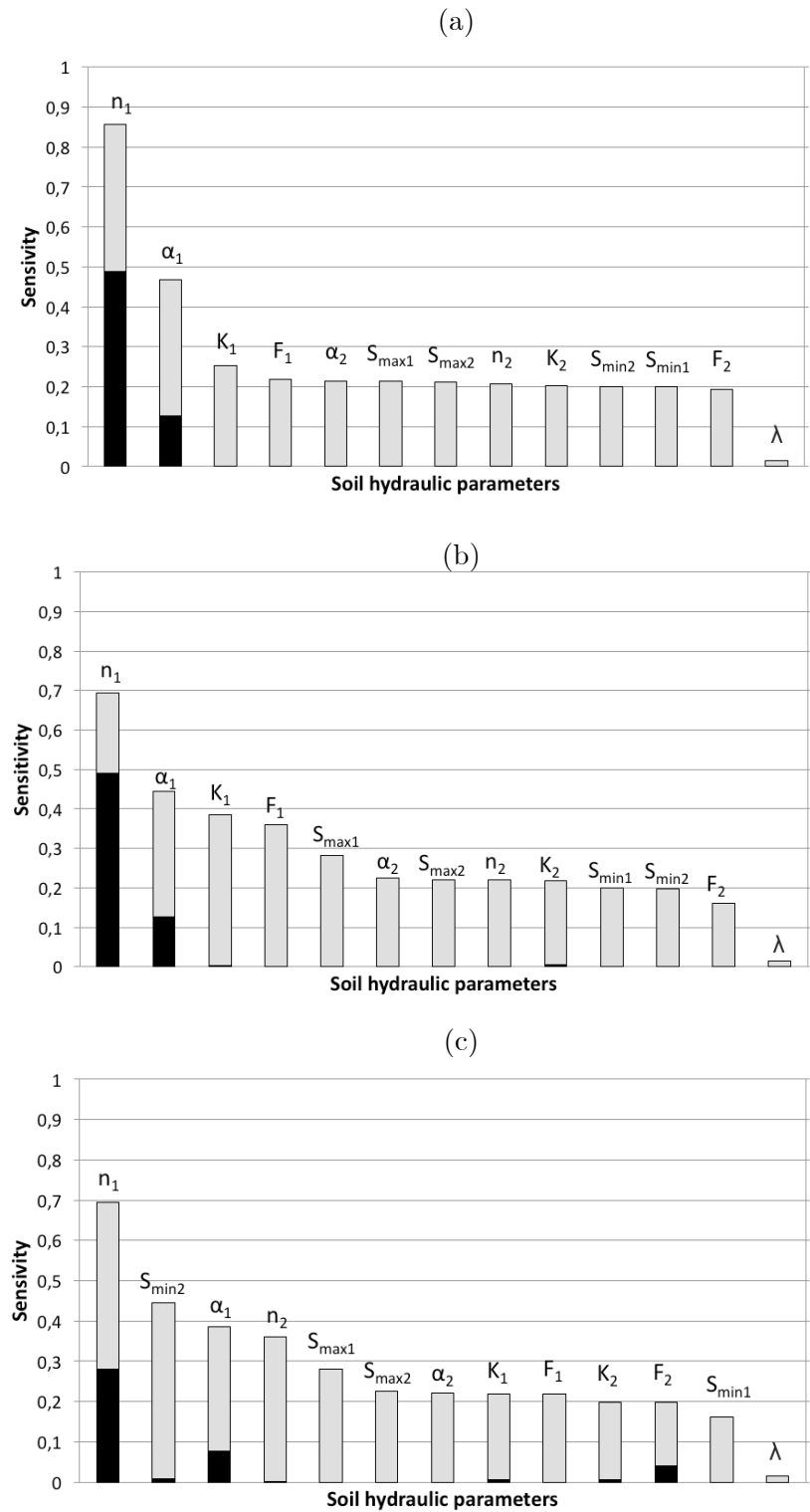


Figure 3.11- Results of the Sobol method sensitivity analysis for different model output: (a) groundwater recharge (1096 days of simulation); (b) water content profile after 1044 days of simulation*, and (c) pore water isotope profile after 1044 days of simulation*. S1 is in black and ST is in grey. Soil hydraulic parameters are ranked by decreasing influence.

* 1044 days of simulation correspond to November 9, 2018. Results were checked to be independent of the chosen day.

Table 3.4- Comparison of soil hydraulic parameters obtained using different types of data in the optimization procedure. The set of reference parameters is the « synthetic case ». To calibrate the model the other cases rely on: one water content profile at a single time (case 1); one water content profile and one pore water isotope composition profile at a same single time (case 2); monthly monitoring of water content and pore water isotope composition at 15 cm depth, plus one water content and one pore water isotope composition profile at a single time (case 3); daily water content monitoring at 10, 20, 50 and 100 cm depths, plus one water content and pore water isotope composition profile at a single time (case 4).

		n [-]	α [m ⁻¹]	K_s [m.s ⁻¹]	F [-]	S_{min} [-]	S_{max} [-]	λ [m]
Synthetic case	Horizon 1	2	5	1,00E-03	0,4	0,02	0,6	0,01
	Horizon 2	3	10	1,00E-04	0,35	0,05	0,55	0,01
Case 1	Horizon 1	1,78	4,97	2,33E-03	0,32	0,12	0,54	0,01
	Horizon 2	2,37	21,36	8,63E-03	0,23	0,09	0,29	0,01
Case 2	Horizon 1	1,31	8,91	2,94E-03	0,37	0,05	0,51	0,01
	Horizon 2	2,12	27,48	7,61E-03	0,37	0,08	0,6	0,01
Case 3	Horizon 1	1,46	10,49	2,69E-04	0,39	0,01	0,5	0,01
	Horizon 2	2,37	23,8	1,25E-04	0,2	0,04	0,54	0,01
Case 4	Horizon 1	1,46	10,49	2,69E-04	0,39	0,01	0,5	0,01
	Horizon 2	2,37	23,8	1,25E-04	0,2	0,04	0,54	0,01

Table 3.5- Comparison of groundwater recharge values obtained for two simulation years (2017 and 2018) using different types of data in the optimization procedure. The set of reference parameters is the « synthetic case ». To calibrate the model, the other cases rely on: one water content profile at a single time (case 1); one water content profile and one pore water isotope composition profile at a same single time (case 2); monthly water content and pore water isotope composition monitoring at 15 cm depth, plus one water content and pore water isotope composition profile at a single time (case 3); daily water content monitoring at 10, 20, 50 and 100 cm depths, plus one water content and pore water isotope composition profile at a single time (case 4). Results are in millimeters.

	Synthetic case	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
2017	278	319	298	302	302
2018	152	201	177	166	166

It is difficult to determine which data type is most appropriate for groundwater recharge estimates when looking only at parameter values. In Table 3.5, we compare the annual groundwater recharge values obtained through the different approaches for two simulation years (2017 and 2018) to the value obtained in the synthetic case. The use of pore water isotopic composition profile measurements for the calibration significantly improves the estimate accuracy. Comparing cases 1 and 2, the error on the annual value is reduced from 15% to 7% in 2017 and from 32% to 16% in 2018. The use of temporal data for calibration also improves the accuracy of the groundwater recharge estimates, but less so; error is reduced from 10% to 9% in 2018 and from 16% to 9% in 2017 based on cases 2 and 3 respectively. However, we observe an overestimation of groundwater recharge for each case. If modelling is undertaken with the objective of estimating annual recharge values, using only water content profile and pore water isotopic composition profile data to calibrate the model leads to consistent results, even if the use of temporal data still remains the best approach.

We were also interested in the dynamics of groundwater recharge. As the annual time step is most relevant for groundwater recharge studies, we present annual cumulative curves in Figure 3.12. For each case, the annual groundwater recharge cumulative curve obtained is compared with the target curve (i.e, obtained with the set of parameters from the synthetic case). The groundwater recharge dynamics is well reproduced in all the tested cases ($KGE > 0.7$). The two groundwater recharge periods (spring and autumn) can be clearly identified. However, groundwater recharge always appears to be overestimated in autumn, especially in 2017. This might be caused by two important precipitations events (40 mm and 32 mm) occurring in October and only 21 days apart. The use of pore water isotopic composition profile measurements for the calibration significantly improves the accuracy of the simulated dynamics (from 0.90 to 0.97 in 2017 and from 0.71 to 0.83 in 2018 based on cases 1 and 2). The use of temporal data for calibration does not systematically improve the accuracy of groundwater recharge dynamics. If modelling is undertaken with the objective of estimating annual recharge values and identifying

the seasonality of groundwater recharge, using only water content and pore water isotopic composition profiles to calibrate the model is a reliable approach. Nonetheless, if a daily groundwater recharge dynamics is needed for the study, the situation is different: only calibration methods including temporal data lead to reliable results. This highlights the need to select the data used for calibration based on the specific modelling objective.

In order to quantify the spread of groundwater recharge values around the optimal value (i.e, that obtained using the set of parameters leading to the greatest KGE_{tot}), we also present groundwater recharge curves obtained with the five best sets of parameters (all KGE_{tot} are above 0.9) in Figure 3. The narrowest spread of groundwater recharge estimates is obtained for case 2, which means that the model response is constrained enough and strengthens the argument that this approach is suitable for calibrating soil models.

3.3.3.3 Field case study

Under real conditions, using one water content and pore water isotope composition depth profile from a single time to calibrate the model was also found to be a reliable approach. Water content profiles (KGE_{θ} from 0.56 to 0.77) and δ^2H profiles (KGE_c from 0.57 to 0.71) were satisfactorily reproduced (Figures 3.13 and 3.14). The KGE_{tot} values that were obtained for the validation model period (i.e 2018) are of the same order of magnitude as those for the calibration period (i.e 2017), for sites SLA and SLB. For SLA, if the first three measurements (which represent the first 15 cm below the surface level) are not considered, the KGE_{tot} increases from 0.57 to 0.75 in 2017 and from 0.69 to 0.83 in 2018, mainly due to KGE_c increase. We suspect that the depleted values measured at 5 and 15 cm depth corresponds to two small snowfall events (the first totally melted and the second partially melted on SLA), which occurred on November 19 and 16 2017 respectively, a few days before soil profile sampling. The monthly collection of precipitation isotope data does not allow the conditions in the top centimeters of the soil profile to be accurately reproduced. With increasing infiltration depth, water gets mixed with

the pore water previously present in the soil, leading to the successive loss of it is initial isotopic signal and the convergence toward a mean value, which explains the better results obtained at greater depth. For SLB, we do not observe this increase in KGE_c . If we look more closely at the pore water isotope profile (Figure 5), the two snowfall events mentioned above are not evident; rather, measurements in the upper 15 cm are very close to the average precipitation composition in November ($\delta^2H = -75 \text{ ‰}$). SLB is located in a pine forest. Interception by the trees, and the needle and biomass cover on the soil could explain these results, by their not allowing small precipitation events to directly infiltrate into the soil.

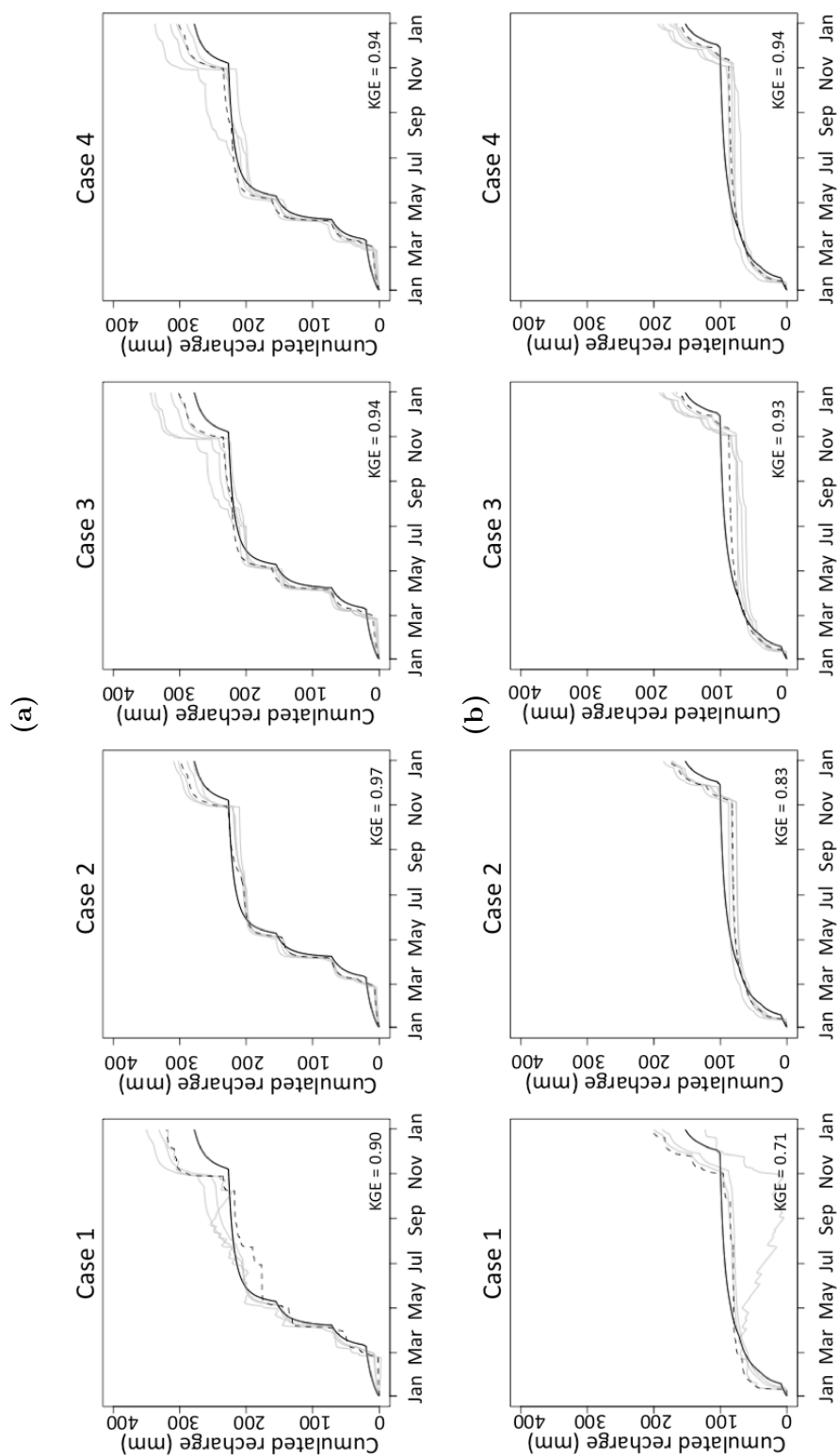


Figure 3.12- Annual cumulated groundwater recharge values for 2017 (a) and 2018 (b). Results of the synthetic case are presented as countinuuous black lines. The five best sets of parameters results are presented as grey lines. KGE is calculated between the synthetic case results and the best set of parameters results (black dashed line).

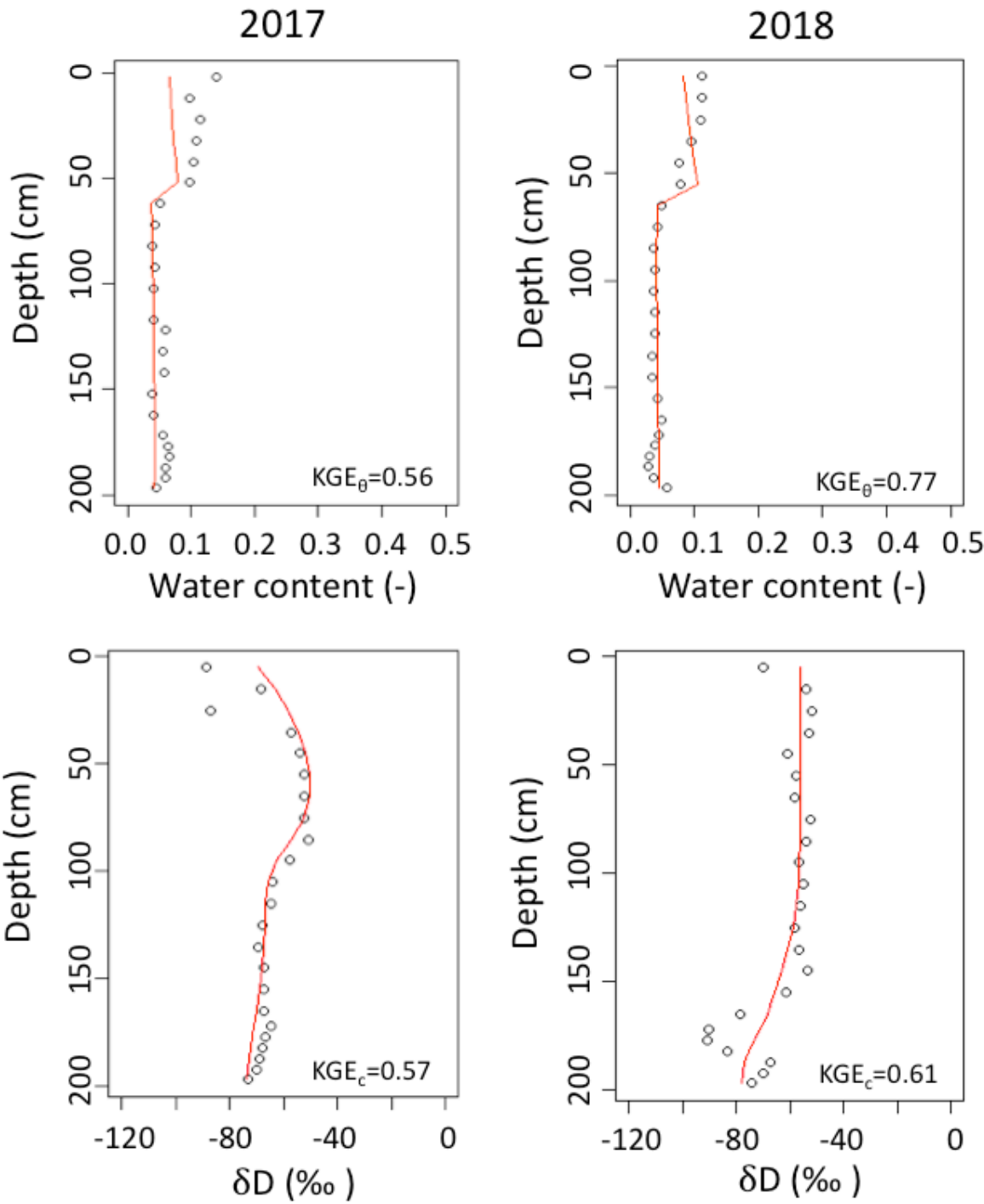


Figure 3.13- Observed (circles) and simulated (lines) water content (top) and δ^2H (bottom) soil profiles at site SLA modelled with the best parameter set.

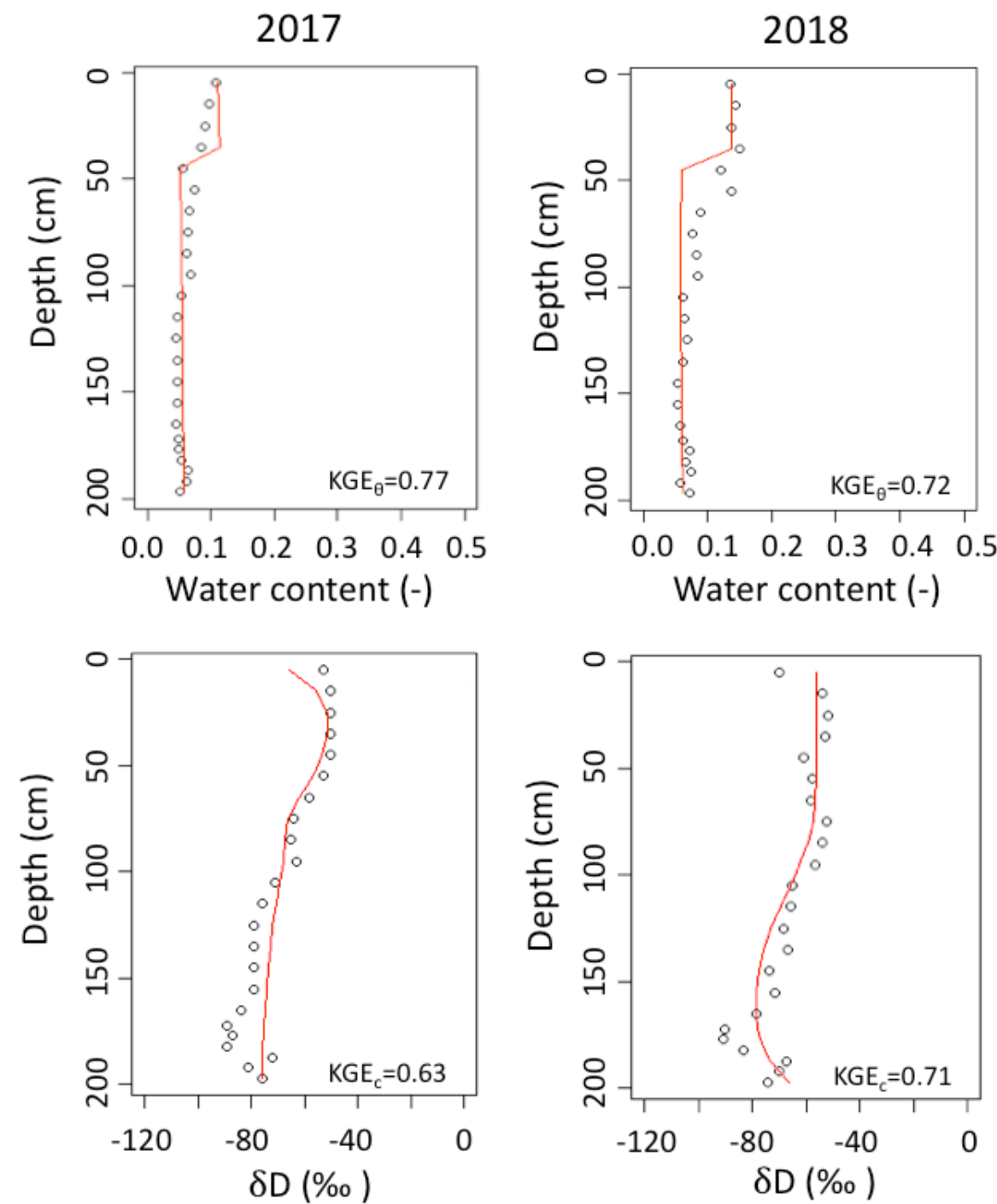


Figure 3.14- Observed (circles) and simulated (lines) water content (top) and $\delta^2\text{H}$ (bottom) soil profiles at site SLB modelled with the best parameter set.

Soil hydraulic parameters obtained for site SLA and SLB are different for the two horizons considered (Table 3.6), even if, for both sites, horizon 2 had no organic matter and the same granulometry. Vegetation affects the soil structure and its stability at different scales and through various direct and indirect mechanisms (Angers and Caron, 1998). By penetrating the soil, roots form macropores which favor fluid transport. They also create failure zones, which contribute to fragmenting the soil and the formation of aggregates, thus modifying soil hydraulic properties.

Table 3.6- Best set of parameters obtained for sites SLA and SLB.

		n [-]	α [m ⁻¹]	K_s [m.s ⁻¹]	F [-]	S_{min} [-]	S_{max} [-]	λ [m]
SLA	Horizon 1	1,87	11,32	5,46E-03	0,21	0,02	0,44	0,01
	Horizon 2	1,89	26,3	2,74E-03	0,36	0,02	0,24	0,01
SLB	Horizon 1	1,51	20,35	8,26E-03	0,28	0,04	0,54	0,01
	Horizon 2	2,16	10,61	9,49E-03	0,39	0,04	0,37	0,01

Mean annual groundwater recharge values obtained for sites SLA and SLB using the proposed method (Table 3.7), 345 mm and 357 mm respectively, are consistent with previous studies (Larocque et al., 2015). As expected, recharge values and the repartition between evaporation and transpiration between the sites due to differences in vegetation. The role of evaporation is greater at site SLA, which is located in a grassland, and the role of transpiration is greater at site SLB, which is located in a pine forest.

Table 3.7- Annual simulated groundwater recharge, evaporation and transpiration values for sites SLA and SLB.

		Recharge [mm]	Evaporation [mm]	Transpiration [mm]
SLA	2017	429	307	117
	2018	261	220	75
SLB	2017	456	215	217
	2018	257	181	118

3.3.4 Conclusions

In this study, we investigated the possibility of calibrating a soil water transport model to estimate groundwater recharge using only one water content and pore water isotope composition depth profile from a single sampling time. By conducting sensitivity analyses, we highlighted the difficulties in accurately calibrating soil model. Indeed, the interactions between soil hydraulic parameters plays a fundamental role, and various combinations can lead to similar groundwater recharge simulations. Combining water content and tracer data in a multi-objective calibration approach helped to constrain soil hydraulic properties determination, as the influence of soil hydraulic parameters to the two types of data were found to differ. The value of pore water isotope information for appropriate soil water transport models parameterization was demonstrated. For sandy soils, accurate calibration is possible without temporally-continuous monitoring data, using only water content and pore water isotopic composition profiles measured on a single date. However, even if not continuous, multi-temporal data improve model calibration, especially pore water isotope data. Indeed, monthly water content and pore water isotope composition monitoring in the first horizon provides as much information as a daily water content monitoring in both horizons. We therefore encourage field monitoring methods to develop in this direction. More generally, it is important that the choice of the data used for soil hydraulic parameters calibration be made in accordance with the objectives of the model.

3.4 Développement méthodologique pour le suivi temporel de la composition isotopique de l'eau porale

L'article soumis à *Water* (cf 3.2) souligne la nécessité de disposer d'un suivi temporel de la composition isotopique de l'eau porale afin d'affiner la dynamique temporelle des processus hydrologiques au sein de la zone non saturée. En effet, l'utilisation de profils de composition isotopique de l'eau porale et de teneur en eau du sol, couplés à des données mensuelles de composition isotopique de l'eau porale prélevée au sein du premier horizon de sol, s'est avérée être pertinente afin d'améliorer la calibration des modèles hydrodynamiques. Cependant, jusqu'à présent, les dispositifs permettant un suivi temporel de la composition isotopique de l'eau porale, i.e. les bougies poreuses et les lysimètres, récupèrent directement l'eau interstitielle, et ne permettent que l'échantillonnage du réservoir d'eau « mobile » (Landon et al, 1999 ; Sprenger et al., 2018). De ce fait, la composition isotopique de l'eau porale mesurée à partir d'échantillons d'eau extraits par le biais de bougies poreuses ou de lysimètres n'est pas représentative de la composition isotopique de l'eau porale de la matrice de sol dont cette eau est extraite. Prélever des échantillons de sol directement sur le site, tous les mois, pour suivre l'évolution de la composition isotopique de l'eau porale serait une démarche plus adaptée. Néanmoins, d'un échantillon à l'autre, s'il est certain que la teneur en eau diffèrera, il n'est pas à exclure que d'autres paramètres physicochimiques tels que la granulométrie varient également. Or comme démontré au chapitre 2 (cf 2.3) les paramètres physicochimiques des sols influent significativement sur la mesure isotopique.

Ainsi, afin de pouvoir échantillonner à plusieurs reprises au cours du temps la composition isotopique de l'eau porale avec le même support granulométrique et donc de s'affranchir des effets liés à la granulométrie sur la mesure isotopique, des dispositifs implantés en subsurface appelés « chaussettes » ont été imaginés (Figure 3.15). Ces dispositifs sont inspirés d'un travail initié au sein de l'UMR IDES par Florent Barbecot (Ferrieu, 2012). Composées d'une bande de feutre en polyester non tissé de 15 cm de côté, les chaussettes sont remplies avec environ 700g d'une matrice

de sol dont la granulométrie est connue avant d’être fermées aux extrémités avec du fil de fer et enterrées en subsurface. Ainsi, il suffit de déterrer, chaque mois, l’un de ces dispositifs, pour pouvoir réaliser le suivi temporel de la composition isotopique de l’eau porale.

Ces nouveaux dispositifs, à granulométrie contrôlée et constante, peuvent être utilisés dans le cadre d’études comparatives cherchant à préciser les flux d’eau à partir des outils isotopiques. Dans la région d’Evian-les-Bains, un travail de ce type a été initié au cours de cette thèse : 11 sites ont été instrumentés, selon un gradient altitudinale et latéral, afin d’une part de préciser le gradient isotopique spatial et altitudinal de la recharge et d’autre part de quantifier les flux évaporatoires. Les résultats préliminaires de ces travaux sont présentés dans l’Annexe 8.



Figure 3.15- Dispositifs à granulométrie contrôlée appelés « chaussettes » conçus pour être enterrés en subsurface dans l’objectif de pouvoir mesurer l’évolution temporelle de la composition isotopique de l’infiltration. (1-2-3) étapes d’installation des « chaussettes » en subsurface.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, le code de calcul numérique permettant d'estimer la recharge a été présenté. Basé sur l'utilisation sur une colonne 1D, du modèle hydrogéologique Metis, ce code de calcul numérique prend en compte l'évolution des isotopes stables de l'eau depuis les précipitations jusqu'aux eaux souterraines, en incluant le fractionnement isotopique lié à l'évaporation, et permet de simuler les flux d'eau et le transport de soluté au sein de la zone non saturée. Une méthode de détermination des paramètres hydrodynamiques du sol à partir des outils isotopiques a été proposée. Tout d'abord, à partir d'une analyse de sensibilité réalisée grâce à la méthode de Sobol', l'intérêt de combiner des données de teneur en eau et de composition isotopique pour déterminer, par modélisation inverse, les paramètres hydrodynamiques du sol a été mis en lumière. Ensuite, il a été démontré, sur un cas synthétique, que l'utilisation de profils de composition isotopique de l'eau porale et de teneur en eau, i.e. sans suivi temporel, permettait une calibration réaliste du modèle. Enfin, la méthode a été testée sur deux cas réels : deux sites d'études dans la région de Vaudreuil Soulanges Québec, Canada. Les résultats de recharge obtenus sur les sites d'étude avec la méthode développée dans le cadre de cette thèse sont cohérents avec les résultats obtenus par d'autres études utilisant d'autres approches plus classiques. Cependant, il est important de garder à l'esprit que l'utilisation de données temporelles pour la détermination, par modélisation inverse, des paramètres hydrodynamiques conduit à une meilleure reproduction de la relation apports verticaux-recharge et est de ce fait nécessaire dans le cadre d'études prospectives, i.e qui s'intéressent à quantifier les variations de recharge en fonction des variations de l'intensité des précipitations par exemple. Les données mensuelles de composition isotopique de l'eau porale à une seule profondeur apportent tout autant d'information pour l'inversion que le suivi journalier des teneurs en eau à 4 profondeurs différentes. De ce fait, il faut encourager le développement de nouvelles méthodes d'échantillonnage temporel de la composition isotopique de l'eau porale. Dans ce sens, de nouveaux dispositifs permettant de travailler à support contrôlé

sont testés dans la Région d'Evian-les-Bains dans le cadre de cette thèse. Les résultats préliminaires sont présentés en Annexe 8.

Chapitre 4

Du profil de sol au bassin versant, jusqu'où est-il possible d'étudier la variabilité spatiotemporelle de la recharge à partir de la composition isotopique de l'eau porale ?

4.1. Introduction

Le chapitre précédent a mis en lumière la possibilité de paramétrer de manière réaliste, à partir de profils ponctuels de composition isotopique de l'eau porale et de teneurs en eau, les équations des modèles déterministes qui régissent les phénomènes de transfert au sein de la zone non saturée, et ainsi, à l'échelle du profil de sol, d'estimer la recharge connaissant les apports verticaux. S'il s'avère possible d'étendre l'approche proposée à plus grande échelle (e.g. l'échelle du bassin versant), les outils isotopiques ouvriraient de nouvelles opportunités pour la modélisation de la variabilité spatiotemporelle de la recharge sur les bassins versants effectivement non jaugés.

Dans ce quatrième chapitre, nous proposons de discuter dans quelle mesure, lorsqu'il s'agit d'étudier la variabilité spatiotemporelle de la recharge, la composition isotopique de l'eau porale permet de relier l'échelle locale de détermination de la recharge, induite par le choix d'une approche de modélisation déterministe, et l'échelle du bassin versant, utilisée pour la gestion des ressources en eau souterraine. En d'autres termes, nous proposons de déterminer s'il est possible de relier, sur une zone d'étude étendue, la variabilité de la composition isotopique de l'eau porale aux hétérogénéités locales de texture de sol et d'occupation du sol rencontrées. Pour cela, une nouvelle approche de mise à l'échelle ascendante des paramètres

hydrodynamiques, depuis l'échelle locale jusqu'à l'échelle du bassin versant, toujours basée sur l'acquisition ponctuelle de profils de composition isotopique de l'eau porale et de teneur en eau, est proposée. Cette approche est testée sur un petit bassin versant jaugé de la région de Vaudreuil-Soulanges, Québec, Canada où une étude de caractérisation de la recharge a déjà été conduite en 2015 (Larocque et al., 2015) via une approche par bilan hydrique spatialisé, calibré à partir de mesures temporelles continues des débits en rivière. Il est ainsi possible de comparer la variabilité spatiotemporelle de la recharge estimée à partir de cette nouvelle approche à celle obtenue par des méthodes déjà établies. Aussi, dans l'objectif d'identifier les effets du changement d'échelle sur la quantification de la recharge, pour chaque site d'étude, les valeurs de recharges obtenues sont également comparées aux valeurs de recharges déterminées à partir de l'approche locale, i.e avec la méthodologie présentée dans le chapitre précédent.

Les différents profils de sols acquis sur la zone d'étude sont présentés en Annexe 9. Les résultats principaux de chapitre et les interprétations associées sont présentés sous la forme d'un article scientifique préparé pour *Vadose Zone Journal*.

4.2 Modélisation de la variabilité de la recharge à l'échelle du bassin versant à partir des outils isotopiques

Article préparé pour soumission dans *Vadose zone journal*.

Mattei, A, Goblet, P, Barbecot, F, Guillon, S. Pore water isotope fingerprints to understand the spatiotemporal groundwater recharge variability in ungauged watershed.

Pore water isotope fingerprints to understand the spatiotemporal groundwater recharge variability in ungauged watersheds

Abstract: Reliable groundwater recharge quantification at the regional scale (e.g. watershed or sub-watershed) is fundamental to sustainable water resource management. While modelling at the watershed scale is gaining wide support, the long-term monitoring needed for model calibration is often not readily available, as many watersheds worldwide remain ungauged. In response to this situation, we propose a new approach to estimate groundwater recharge at the watershed scale. This approach is fast and accurate, and takes into account the existing variability without requiring long-term monitoring. Only a single field campaign to acquire soil water content and pore water isotopic composition depth profiles is needed. The principle is to extend a physically-based, one-dimensional unsaturated zone flow model from the local- (i.e., profile) to the watershed-scale, using an index method for distributed recharge based on a Geographical Information System. The methodology was validated in a gauged watershed, where previous studies have estimated recharge using a spatialized water balance model calibrated using long-term discharge monitoring data. Scaling was investigated by comparing recharge values obtained using the local-scale approach at ten study sites within the watershed with coinciding values obtained at the watershed scale. Recharge values were similar in terms of both dynamics and quantity. Using the pore water isotopic fingerprint of ungauged watersheds is therefore confirmed to be a suitable approach for understanding spatiotemporal recharge variability.

4.2.1 Introduction

Groundwater recharge is usually considered to be the downward movement of water through the unsaturated zone (Simmers, 1988). The quantification of aquifer

recharge is fundamental to the appropriate management and protection of valuable groundwater resources (Famiglietti, 2014). A major concern for groundwater resource management is understanding recharge variation induced by differences in soil, vegetation, and climate conditions encountered over extended areas (e.g. at the watershed scale).

Scanlon et al. (2002) and Healy (2010) reviewed and compared multiple methods to estimate recharge for a wide range of temporal and spatial scales, ranging from local (e.g. seepage tests, lysimeter tests) to watershed (e.g. water table fluctuation, baseflow analysis), some of which may be combined with numerical modelling. Numerical methods to estimate groundwater recharge vary from simple water balance models, where water stores and fluxes are represented conceptually and related with adjustable parameters (Thorntwaite and Mather, 1955 ; Perrin et al., 2003), to physically-based models using Richards equation to solve water fluxes through the unsaturated zone (Simunek et al., 2008 ; Therrien et al., 2010). Numerical models solving the Richards equation are often limited to small-scale simulations (i.e., less than 100 m²) and to one-dimensional (1-D) flow in the shallow unsaturated zone (Scanlon et al., 2002), whereas other types of models may be used to assess the spatial and temporal variability of groundwater recharge at larger scales if the main hydrological variables, water table level and discharge, are known with sufficient accuracy (Scanlon et al., 2002). Commonly, large-scale models (i.e., watershed, aquifer, or regional scale) rely on a spatial representation within a Geographic Information System (GIS) platform, which is used to generate the various spatial inputs to the model (e.g. land cover, slope, soil type), and then on water balance calculations to create the temporal dimension of recharge (Croteau et al., 2010; Dripps and Bradbury, 2007; Jyrkama et al., 2007; Sophocleous, 2000; Westenbroeck et al., 2009). To be calibrated, even the simplest model requires at least sufficiently long-term discharge monitoring (e.g. GR models Perrin et al., 2003). However, many watersheds worldwide remain effectively ungauged (i.e., ungauged, poorly gauged, or not recently gauged) (Loukas and Vasiliades, 2014). Predicting

hydrological variables in ungauged catchments has been singled out as one of the major issues in the hydrological sciences (Sivapalan et al., 2003).

Regionalization approaches, which consist of transferring model parameters from monitored watersheds to ungauged basins based on the physical (area, slope, land cover, etc.) and climatic (rainfall, potential evapotranspiration) characteristics of the watersheds, have been developed to determine the conceptual parameters of hydrological modelling for ungauged watersheds (Merz and Blöschl 2004, Oudin et al., 2008, Hongxia et al., 2009, Parajka et al., 2013, Ibrahim et al., 2015). However, it remains difficult to obtain consistent and representative catchment descriptors using such methods (Oudin et al., 2010). A substantial gap exists in the ability to predict flow in ungauged locations with regionalization approaches (Wagner and Wheeler 2006, Hrachowitz et al., 2013, Arsenault et Brissette, 2016).

At the profile scale, and based on a single field campaign, pore water stable isotopes have been shown to be valuable tools to obtain insights into vertical water flow under various climatic, geological, and land cover conditions (Stumpp et al., 2007, 2012b; Sprenger et al., 2016b; Barbecot et al., 2018). Easy to sample in the field, and fast to measure in the laboratory, thanks to the development of H₂Oliquid – H₂Ovapour equilibration methods (Wassenaar et al., 2008, Mattei et al 2019), pore water isotopes are also relevant to calibrating unsaturated zone models (Sprenger et al., 2015b) even without temporal monitoring (Mattei et al., 2019 submitted in Water). In ungauged watersheds, pore water stable isotope fingerprints can provide valuable information to accurately and quickly estimate soil hydraulic parameters, and hence recharge, at a lower cost when meteorological conditions are known.

Here, we propose to extend the application of physically-based, 1-D unsaturated zone flow modelling from the profile scale to the watershed scale using an index method for distributed recharge based on a GIS. A new methodology based on the acquisition of both water content and pore water stable isotope composition along vertical soil profiles was developed to determine soil hydraulic parameters using

inverse modelling at large scales. We applied this methodology to the Raquette River watershed (150 km²), located in southern Quebec, Canada. To validate this approach, the resulting recharge map was compared with that obtained in a previous study, using a spatialized water balance model calibrated using measured discharge (Larocque et al., 2015). Also, comparisons of recharge values obtained using the local approach (i.e., at the profile scale) and the previous watershed-scale approach were performed in terms of both quantity and dynamics in order to investigate issues linked to the transfer of information across scales, known as scaling (Bierkens et al., 2001)

The proposed methodology allows the potential natural diffuse recharge, defined as the amount of effective rainfall that percolates and infiltrates under the root zone in the vadose zone, to be estimated. Indeed, flow processes were investigated only in the first meter depth of the vadose zone, and not down to the water table. Besbes and De Marsily (1984) demonstrated that actual and potential recharge are identical on average, and can be distinguished only by the transit time in the unsaturated zone, except if infiltrated water is blocked or diverted by semi-impervious materials and drains (De Vries and Simmers, 2002). Therefore, we did not distinguish between potential and actual recharge.

4.2.2 Material and methods

4.2.2.1 Study area and study site descriptions

The Raquette River watershed is located 50 km west of Montreal, in the Vaudreuil-Soulanges area (Quebec, Canada) (Figure 4.1). It contains eight municipalities, and has an estimated population of more than 76,000 inhabitants over an area of 133 km². The current water supply is principally groundwater from public and private wells (Larocque et al., 2015).

The Raquette River watershed is within the St. Lawrence Lowlands geological region. Like the rest of Quebec, the geomorphology of the study area is marked by glaciation-deglaciation phases, with unconsolidated sediments of glacial and

postglacial origin overlying the fractured bedrock. These unconsolidated sediments largely control the hydrogeological response of the underlying fractured bedrock aquifers. A detailed description of the sediment stratigraphy is available in Larocque et al. (2015).

The studied soils in the Raquette River watershed are classified by texture (gravel, sand loam, till, clay) and by drainage (from well- to poorly-drained) (Larocque et al., 2015). Clayey soils are dominant (63%) and are found everywhere in the plain (Figure 4.2). Sandy soils also represent a major coverage, and are present on the Hudson and Saint-Lazare hills, as well as in the area of Sainte-Justine-de-Newton. Till deposits are mostly on the flanks of Mount Rigaud. Along the Raquette River, bedrock outcrops in only a few locations ($< 1\%$).

The majority of the watershed consists of agricultural lands (51%), located in the clay plains (Figure 4.3). Cereal agriculture dominates (75%) (Larocque et al., 2015). Urban areas represent less than 5% of the watershed, and are also mostly located in the clay plains. As soon as the topography increases, forested area dominates (43%). Forest areas are mainly hardwoods (72%) composed of maples and birches (Larocque et al., 2015). Mixed forests occupy 23% of the forest area, while conifers make up 5% of the forest cover. Less than 3% of the study area is occupied by grassland. There are very few wetlands in the watershed.

Average annual precipitation in this area is 960 mm (Larocque et al., 2015), with average monthly temperature ranging from -11 to 23°C . The period of snow cover usually lasts from November to April.

Eleven study sites throughout Raquette River watershed were identified for soil sampling. Of these, seven are located in soils with a sandy texture (1 through 7), three are in silt soils (8 through 10), and one is in clay soil (11) (Figure 4.2). Two sites are located in grassland (4 and 6), four in hardwood forest (1, 5, 7, and 10), three in mixed forest (2, 8, and 9), one in softwood forest (3) and one in cultivated land (11) (Figure 4.3). Site specific characteristics, including location, altitude, slope, land use, and root depth are summarized in Table 4.1.

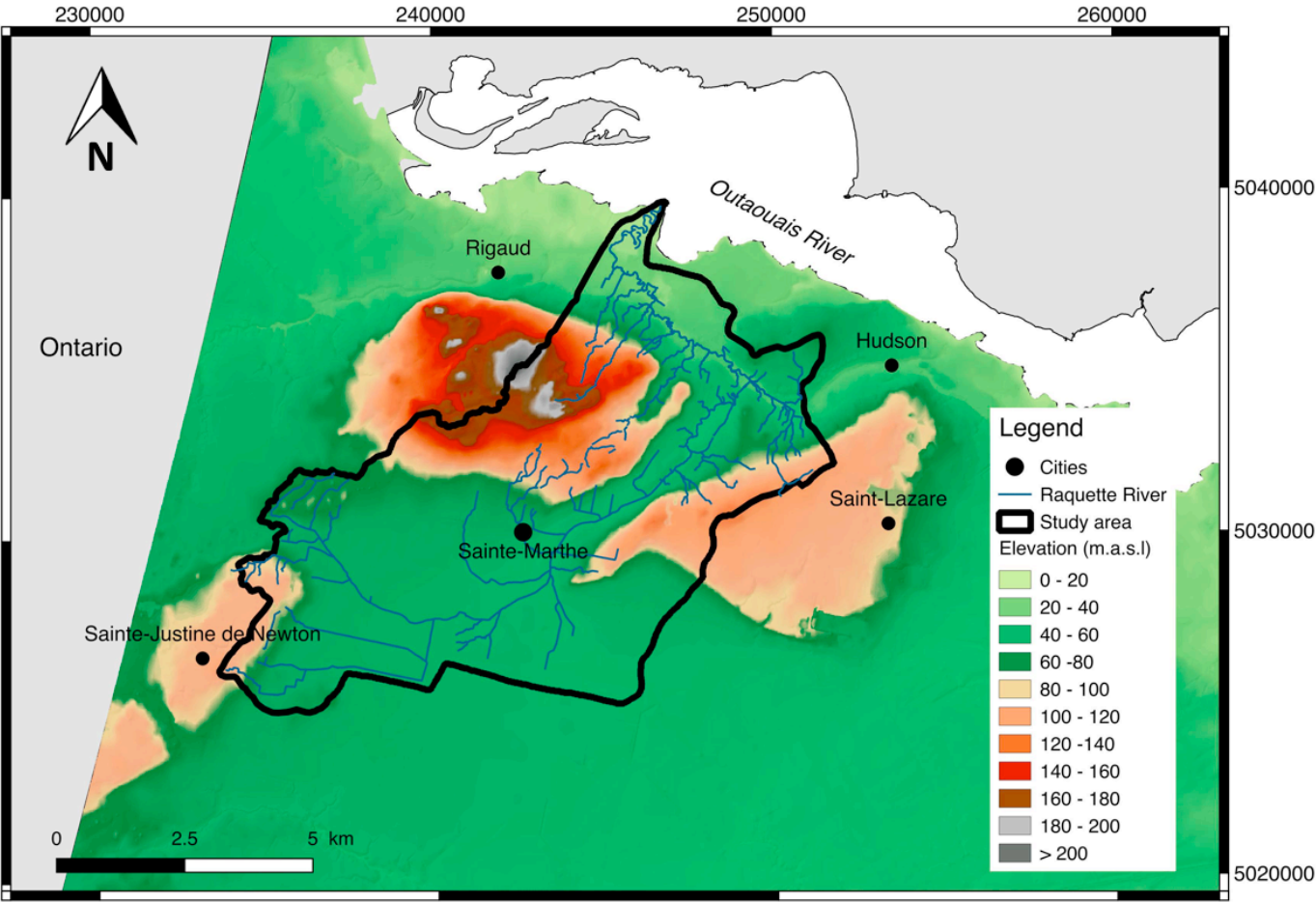


Figure 4.1- Location of the Raquette River watershed in NAD 83 MNT Zone 8 coordinates. The colours show the elevation contours.

4.2.2.2 Sampling and analysis

Eleven vertical soil profiles were sampled in the study area between October 12th, 2018 and November 1st, 2018, one at each of the sites described above, for water content and pore water isotope composition measurements. Soil samples were taken with a spatula, from between 5 cm from the soil surface to 30 cm depth, and then from 10 cm to 200 cm maximum depth (see Table 4.1 for details). Soil samples were stored in air-tight glass jars until stable isotope analysis in the laboratory by direct equilibration (Wassenaar et al., 2008) with an improved set-up (Mattei et al., 2019)

on a Triple Isotopic Water Analyzer (Los Gatos Research). Gravimetric water content was measured on the unconsolidated samples and converted into volumetric water content, assuming a bulk density of 1500 kg m^{-3} .

From January 2015 to December 2018, the isotopic composition of precipitation was monitored at Mont-Saint Bruno (75 km from the study area). Rain was sampled twice a month with a rain gauge consisting of a funnel (16 cm diameter) connected to a plastic bottle (5 L) with a permanent connection to the outside air via a 15 m long soft polypropylene plastic tube (5 mm inner diameter) (Gröning et al., 2012). Snow was collected on a monthly basis using a bucket. Precipitation $\delta^2\text{H}$ values (snow was melted) were measured with a Triple Isotopic Water Analyzer (Los Gatos Research, Inc. (LGR)). Results are reported as $\delta^2\text{H}$ in ‰ versus the Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) standard. Based on the long-term performance of the Triple Isotopic Water Analyser, measurement precision for $\delta^2\text{H}$ was 0.2‰ for liquid water samples and 0.3‰ for pore water samples.

Daily weather data (minimum and maximum temperature, precipitation, relative humidity) were obtained from North American Regional Reanalysis (NARR), with a 32 km grid spacing (Mesinger et al., 2006). Since the distance between the different study sites is less than 32 km, the atmospheric conditions are considered to be similar for all of them.

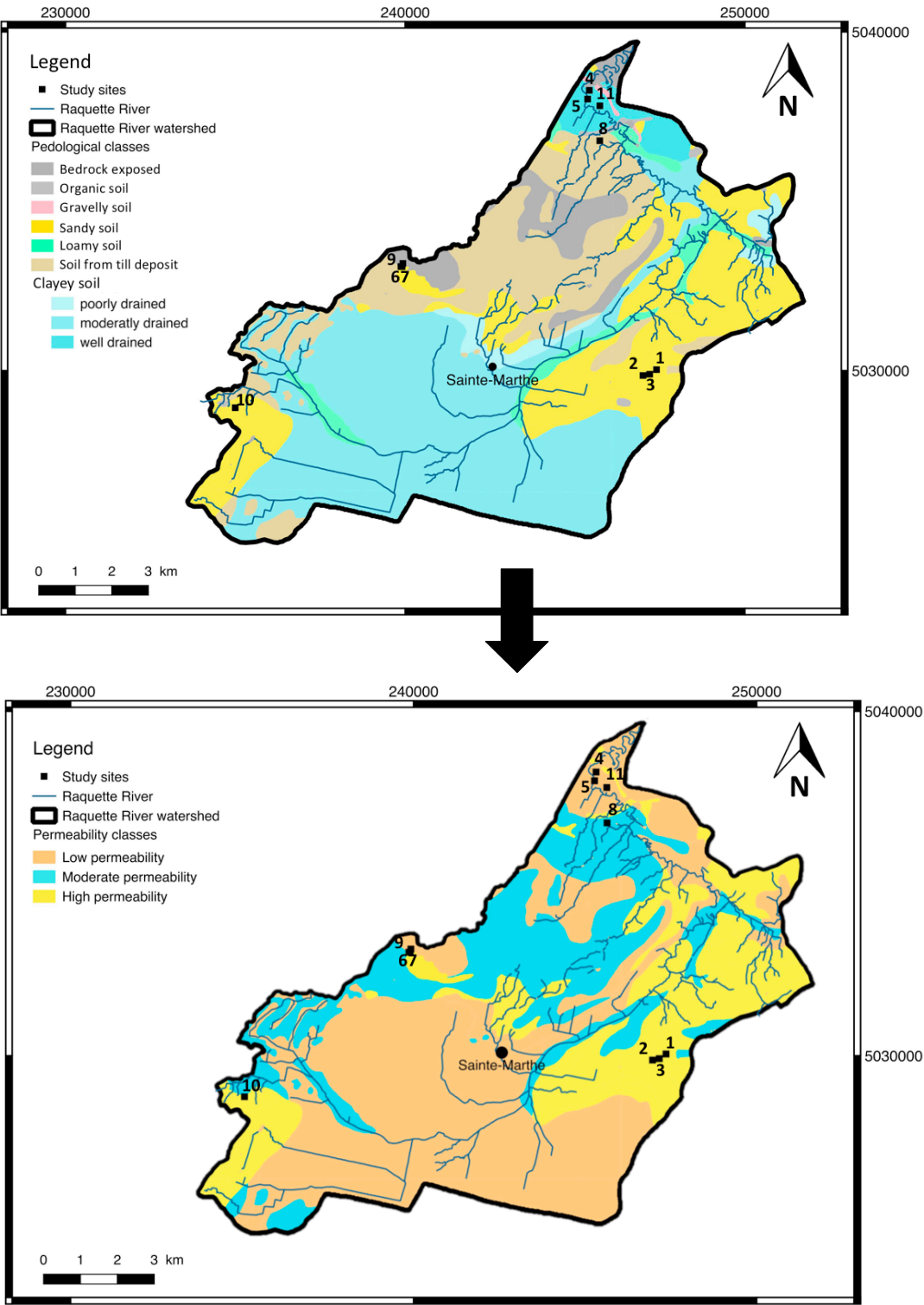


Figure 4.2- Soil texture (top) and permeability class (bottom) distributions within the Raquette River watershed.

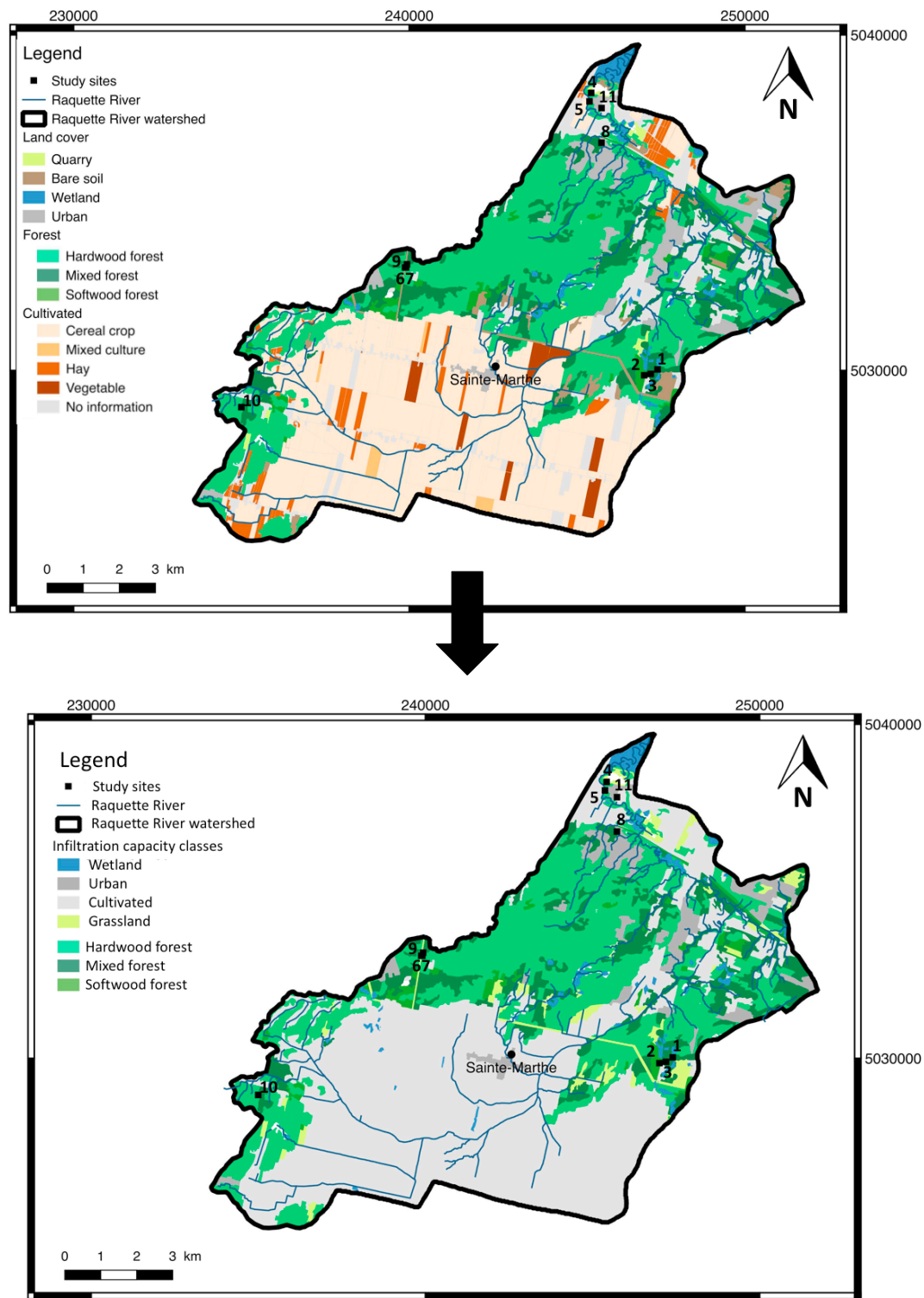


Figure 4.3- Land cover class (top) and infiltration capacity (bottom) distributions in the Raquette River watershed.

Table 4.1- Characteristics of the study sites.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Location											
Latitude	45° 24' 28.311" N	45° 24' 22.556" N	45° 24' 23.895" N	45° 28' 54.796" N	45° 28' 46.513" N	74° 19' 47.38" W	45° 26' 4.433" N	45° 28' 6.719" N	45° 26' 7.468" N	45° 23' 47.804" N	45° 28' 40.148" N
Longitude	74° 13' 59.834" W	74° 14' 18.071" W	74° 14' 8.993" W	74° 15' 34.38" W	74° 15' 36.504" W	45° 26' 4.439" N	74° 19' 45.76" W	74° 15' 10.559" W	74° 19' 44.707" W	74° 23' 29.638" W	74° 15' 19.833" W
Elevation [m a.s.l]	108	107	107	26	25	154	155	44	163	99	31
Soil depth [cm]											
Horizon 1	0 - 20	0 - 20	0 - 10	0 - 40	0 - 30	0 - 20	0 - 25	0 - 20	0 - 30	0 - 40	0 - 60
Horizon 2	20 - 200	20 - 200	10 - 200	40 - 120	30 - 180	20 - 90	25 - 80	20 - 50	30 - 90	40 - 120	60 - 130
Organic matter [%]											
Horizon 1	2.9	4.5	4.3	3.9	3.2	3.0	5.2	5.0	5.2	4.9	36
Horizon 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9
Land use	Hardwood forest	Mixed forest	Softwood forest	Grassland	Hardwood forest	Grassland	Hardwood forest	Mixed forest	Mixed forest	Hardwood forest	Cultivated land
Maximum rooting depth [cm]	30	25	30	10	20	40	40	20	30	70	5
Leaf Area Index values range	0 - 7	0 - 7	0 - 7	0 - 6.8	0 - 5.9	0 - 7	0 - 7	0 - 7	0 - 7	0 - 7	0 - 7
Soil moisture and isotope profiles sampling date	2018-10-19	2018-10-19	2018-10-19	2018-10-12	2018-10-12	2018-10-25	2018-10-25	2018-10-12	2018-10-25	2018-11-01	2018-10-12
Permeability class	High permeability	High permeability	High permeability	High permeability	High permeability	High permeability	High permeability	Moderate permeability	Moderate permeability	Moderate permeability	Low permeability

4.2.2.3 Soil flow and transport model

Water flow and $\delta^2\text{H}$ transport were modelled using the flow and mass transport code, METIS (1D), developed by the Geosciences Department of MINES ParisTech (Goblet, 2010). A detailed description of the model setup and parameterization is available in Mattei et al., submitted in Water. The following sections will provide a brief overview.

4.2.2.3.1 Water flow

Transient water flow within the unsaturated soil profile was simulated by numerically solving the Richards equation using the finite-element code, METIS (1D), developed by the Geosciences Department of MINES ParisTech (Goblet, 2010):

$$\text{div}(K_s K_r \text{grad } H) = (FC(h)) \frac{\partial H}{\partial t} \quad (4.1)$$

where K_s is the saturated hydraulic conductivity [L.T^{-1}], K_r is the relative hydraulic conductivity [-], H is the hydraulic head [L], F is the porosity [$\text{L}^3 \text{L}^{-3}$], and $C(h)$ is the specific retention capacity specified by S the saturation ratio [$\text{L}^3 \text{L}^{-3}$] and h the matric head [L] :

$$C(h) = \frac{\partial S}{\partial h} \quad (4.2)$$

The behaviour of the unsaturated medium depends on two essential characteristics of the material: the relative permeability curve and the suction curve. These relationships are determined by the residual and maximal saturation ratio ($S_{\min}$ [$\text{L}^3 \text{L}^{-3}$] and $S_{\max}$ [$\text{L}^3 \text{L}^{-3}$], respectively); three empirical parameters defining the shape of the retention curves : a [L^{-1}], n [-], and m [-] (with $m = 1 - 1/n$), and K_s the saturated hydraulic conductivity [L T^{-1}], following the Mualem–van Genuchten (MvG) model (Mualem, 1976; Van Genuchten, 1980):

$$K_r(h) = K_s \sqrt{\frac{S(h) - S_{\min}}{S_{\max} - S_{\min}}} \left[1 - \left(1 - \left(\sqrt{\frac{S(h) - S_{\min}}{S_{\max} - S_{\min}}} \right)^{\frac{1}{n}} \right)^n \right]^2 \quad (4.3)$$

$$\frac{S(h) - S_{min}}{S_{max} - S_{min}} = \frac{1}{[1 + (\alpha|h|)^n]^m} \quad (4.4)$$

In order to account for root water uptake, a sink term was defined according to Feddes et al. (1978). The required matric potential that describes the minimal pressure head for the root water uptake was set to -1000 cm. Root water uptake was parameterized by the site-specific rooting depth and assuming an uniform root distribution.

4.2.2.3.2 $\delta^2\text{H}$ transport

$\delta^2\text{H}$ transport through the soil profile was simulated according to a modified version of the widely-used advection–dispersion model (assuming a single porous medium), in order to account for isotopic enrichment due to fractionation during evaporation (Mattei et al., 2019 submitted in *Water*). Dispersivity, λ [L], is the only parameter describing the advection-dispersion equation.

4.2.2.3.3 Model setup

The upper boundary condition for water flow was defined by atmospheric conditions at a daily time step. Air temperature measurements were used to estimate the potential evapotranspiration (PET) via the Hargreaves and Samani (1982) formula. The leaf area index (LAI) obtained from MODIS (Myneni et al., 2015) at a 500 meter grid spacing and a canopy radiation extinction factor of 0.463 were used to divide potential evapotranspiration into potential evaporation and potential transpiration according to Sutanto et al. (2012), since evaporation modifies the isotopic composition of infiltrated water while transpiration does not (Souchez et al., 2002). Snow accumulation and snowmelt were accounted for using the two-parameter semi-distributed Snow Accounting Routine model, CemaNeige (Valéry, 2010), calibrated on snow depth data from Coteau-du-Lac (20 km from the study site and supplied by Ministère de l'Environnement et Lutte contre les changements climatiques Québec). A degree-day snow melting constant of $0.5 \text{ cm d}^{-1} \text{ C}^{\circ-1}$ and a

cold content factor of 0.1 were determined through this calibration. A zero-potential condition was assumed at the bottom of the model. Boundary conditions for $\delta^2\text{H}$ transport were defined as prescribed concentrations at the surface at a monthly time step. Initial conditions were defined through a steady state simulation with a given surface water isotope composition, representing the weighted average precipitation composition (-85‰ for $\delta^2\text{H}$). Absolute $\delta^2\text{H}$ values were used for the calculations. The modelled period extends from January 1st, 2016 to December 31st, 2018. The influence of the initial conditions on the calibration are minimized, as a spin-up period of almost two years was simulated (January, 2016 to December, 2017) prior to the start of the calibration period. For all study sites, the depth of the soil profiles was set to 600 cm and discretized into 600 elements of 1 cm length (i.e., 601 nodes). Each profile was divided into two horizons according to the field observations (horizon 1 and horizon 2; Table 4.1).

4.2.2.3.4 Model parameterization

The model parameters were determined through inverse modelling with a global optimization procedure using soil moisture and pore water isotope composition profiles simultaneously as a fitting target. The best combination of parameters $S_{\min}$, $S_{\max}$, α , n , K_s , λ , and F (porosity) was searched within the boundaries of the parameter space, determined by expert knowledge (Sprenger et al., 2015b). Each soil horizon was represented by its individual parameter combination, but to reduce the number of parameters, a single value of λ was calibrated over the entire profile. Even though a F value was determined for each horizon, we assumed a unique value of bulk density for all horizons, set to 1500 kg.m^{-3} . Thirteen parameters were therefore calibrated for each study site to describe their soil hydraulic and transport properties.

The objective function for the inverse modelling procedure was based on the Kling-Gupta-Efficiency (KGE) (Kling et al., 2012). For each site, in order to simultaneously take both the soil moisture profile (KGE_θ) and the $\delta^2\text{H}$ profile (KGE_c) into account, a multi-objective function (KGE_{tot}) was defined as the

average of KGE_{θ} and KGE_c . For parameter combinations that did not lead to a numerical convergence of the METIS code, a low value of the objective function was assigned (-100). The set of parameters leading to the best KGE_{tot} was retained.

4.2.2.4 Potential groundwater recharge estimation

In order to investigate the effects of scaling, potential recharge was evaluated at two scales: the local (i.e., profile), and the large (i.e., watershed) scales. For both, potential groundwater recharge is defined here as the downward water flux [$L\ T^{-1}$] at 100 cm depth.

4.2.2.4.1 Local scale potential recharge determination

The application of physically-based, 1-D unsaturated zone flow models, such as the model described above, is classically performed to locally determine potential groundwater recharge (Sprenger et al., 2016b ; Stumpp et al., 2012a, Mattei et al., submitted in Water). In such a local-scale approach, all physical and geographical data required by the model (LAI, root zone depth, horizons depth) are derived from site observations and are site-dependent. Soil hydrodynamic parameters are also site-specific, and were determined using the measured depth profiles of both pore water isotope composition and water content through the inverse modelling approach described above.

4.2.2.4.2 Large scale potential recharge determination

To expand recharge estimation from the local to the large scale (e.g. watershed proposed here), an index method based on a GIS was used to identify soil map units, which are areas homogeneous in terms of soil properties and effective infiltration. In each of these units, a physically-based, 1-D unsaturated zone flow model was developed to estimate recharge.

First, following Galvão et al. (2018), the soil types and land cover maps were reclassified to permeability and capacity for infiltration maps respectively. A slope map was generated and used to derive the effective infiltration capacity. Second, hydrodynamic parameters were determined for each permeability class (i.e., soil

profiles belonging to a given permeability class were aggregated). Soil hydraulic parameters obtained using the large-scale approach are independent of those of the soil profiles of the same permeability class obtained using the local scale approach. Third, modelling was performed at the scale of the identified spatial units, using the capacity of infiltration class and permeability class parameters. With scaling, the assumption of zero surface runoff made at the local scale, because no runoff was observed in the field, is no longer valid at the large scale. The amount of precipitation that flows on the surface was therefore determined, for each soil map unit, using permeability, capacity for infiltration, and slope maps, following the methodology proposed by the American Society of Civil Engineers (1969). Finally, a potential recharge map was generated. These methods will be described in further detail below.

- **Soil map unit definition**

The study area was discretized into 25x25 m² cells, corresponding to the soil map units. Following Galvão et al. (2018), map units were defined as a function of three criteria:

-Permeability: Soil permeability is the soil property that permits water flow. It is primarily controlled by soil texture and soil organic matter content (Leeper and Uren 1993). Usually, the finer the soil texture, the lower the permeability. The permeability map was obtained by reclassifying the soil type map of the Raquette River watershed (Figure 4.2) into three different types: low- (clayey soils and bedrock outcrop), moderate- (silty soils and till), and high-permeability (sandy soils and gravelly soils).

-Infiltration capacity: Soil infiltration capacity is the capacity of a soil, under given conditions, to absorb water. Several studies have pointed out the link between land cover and use and infiltration capacity (e.g. Cameron et al., 1981; Wood and Blackburn, 1981; Trombles et al., 1974 ; Fu et al., 2000 ; Benavides et al., 2018). Indeed, vegetation can slow

runoff, allowing more time for water to seep into the ground (Allen, 1997). Impervious surfaces, such as urban areas, act as a shortcut for rainfall, draining the water directly into streams (Fetter, 1994). Agriculture and tillage also change the infiltration patterns of a landscape. Water that, under natural conditions would infiltrate directly into the soil, now runs into streams. An infiltration capacity map was obtained by reclassifying the land cover map of the Raquette River watershed (Figure 4.3) into five major types: cultivated, urban, forest, grassland (including all of bare soil, wild land, quarry), wetland, with three sub-types for forest: hardwood, mixed, and softwood.

-Slope: The slope map was generated using elevation data extracted from the Digital Elevation Model (Figure 4.1). Three slope intervals were defined: $< 2\%$ were considered to be low slopes; $2-7\%$ to be moderate slopes, and $> 7\%$ to be high slopes.

Combining permeability, infiltration capacity, and slope maps, but excluding wetlands, where recharge processes are different, potential groundwater recharge estimates were carried out for 54 map unit types (Table 4.2)

Table 4.2.- Surface runoff coefficients and annual cumulative potential recharge values computed using a large-scale approach parameterization for each of the 54 map units.

Soil permeability C1'	Infiltration capacity C2'	Slope C3'	Runoff coefficient C	Potential recharge 2017 (mm)	Potential recharge 2018 (mm)
High-permeability	Cultivated	< 2 %	$1-(0.4+0.1+0.3) = 0.2$	332	208
		2 % - 7 %	$1-(0.4+0.1+0.2) = 0.3$	264	165
		> 7 %	$1-(0.4+0.1+0.1) = 0.4$	200	126
	Urban	< 2 %	$1-(0.4+0.1+0.3) = 0.2$	334	209
		2 % - 7 %	$1-(0.4+0.1+0.2) = 0.3$	267	167
		> 7 %	$1-(0.4+0.1+0.1) = 0.4$	202	127
	Grassland	< 2 %	$1-(0.4+0.2+0.3) = 0.1$	401	252
		2 % - 7 %	$1-(0.4+0.2+0.2) = 0.2$	332	208
		> 7 %	$1-(0.4+0.2+0.1) = 0.3$	264	165
	Softwood forest	< 2 %	$1-(0.4+0.2+0.3) = 0.1$	387	245
		2 % - 7 %	$1-(0.4+0.2+0.2) = 0.2$	321	202
		> 7 %	$1-(0.4+0.2+0.1) = 0.3$	256	161
	Hardwood forest	< 2 %	$1-(0.4+0.2+0.3) = 0.1$	392	247
		2 % - 7 %	$1-(0.4+0.2+0.2) = 0.2$	324	203
		> 7 %	$1-(0.4+0.2+0.1) = 0.3$	257	161
	Mixed forest	< 2 %	$1-(0.4+0.2+0.3) = 0.1$	388	245
		2 % - 7 %	$1-(0.4+0.2+0.2) = 0.2$	322	202
		> 7 %	$1-(0.4+0.2+0.1) = 0.3$	257	161
Moderate-permeability	Cultivated	< 2 %	$1-(0.2+0.1+0.3) = 0.4$	218	142
		2 % - 7 %	$1-(0.2+0.1+0.2) = 0.5$	158	106
		> 7 %	$1-(0.2+0.1+0.1) = 0.6$	108	74
	Urban	< 2 %	$1-(0.2+0.1+0.3) = 0.4$	216	143
		2 % - 7 %	$1-(0.2+0.1+0.2) = 0.5$	158	107
		> 7 %	$1-(0.2+0.1+0.1) = 0.6$	109	74
	Grassland	< 2 %	$1-(0.2+0.2+0.3) = 0.3$	279	181
		2 % - 7 %	$1-(0.2+0.2+0.2) = 0.4$	214	142
		> 7 %	$1-(0.2+0.2+0.1) = 0.5$	158	106
	Softwood forest	< 2 %	$1-(0.2+0.2+0.3) = 0.3$	278	182
		2 % - 7 %	$1-(0.2+0.2+0.2) = 0.4$	213	143
		> 7 %	$1-(0.2+0.2+0.1) = 0.5$	156	106
	Hardwood forest	< 2 %	$1-(0.2+0.2+0.3) = 0.3$	276	181
		2 % - 7 %	$1-(0.2+0.2+0.2) = 0.4$	212	142
		> 7 %	$1-(0.2+0.2+0.1) = 0.5$	156	106

Table 4.2. (continued)- Surface runoff coefficients and annual cumulative potential recharge values computed using a large-scale approach parameterization for each of the 54 map units (suite).

Soil permeability C1'	Infiltration capacity C2'	Slope C3'	Runoff coefficient C	Potential recharge 2017 (mm)	Potential recharge 2018 (mm)
Moderate - permeability	Mixed forest	< 2 %	$1-(0.2+0.2+0.3) = 0.3$	279	182
		2 % - 7 %	$1-(0.2+0.2+0.2) = 0.4$	214	143
		> 7 %	$1-(0.2+0.2+0.1) = 0.5$	156	107
Low-permeability	Cultivated	< 2 %	$1-(0.1+0.1+0.3) = 0.5$	86	60
		2 % - 7 %	$1-(0.1+0.1+0.2) = 0.6$	53	36
		> 7 %	$1-(0.1+0.1+0.1) = 0.7$	24	15
	Urban	< 2 %	$1-(0.1+0.1+0.3) = 0.5$	86	60
		2 % - 7 %	$1-(0.1+0.1+0.2) = 0.6$	53	36
		> 7 %	$1-(0.1+0.1+0.1) = 0.7$	24	15
	Grassland	< 2 %	$1-(0.1+0.2+0.3) = 0.4$	98	85
		2 % - 7 %	$1-(0.1+0.2+0.2) = 0.5$	86	60
		> 7 %	$1-(0.1+0.2+0.1) = 0.6$	53	36
	Softwood forest	< 2 %	$1-(0.1+0.2+0.3) = 0.4$	104	93
		2 % - 7 %	$1-(0.1+0.2+0.2) = 0.5$	96	64
		> 7 %	$1-(0.1+0.2+0.1) = 0.6$	59	41
	Hardwood forest	< 2 %	$1-(0.1+0.2+0.3) = 0.4$	95	88
		2 % - 7 %	$1-(0.1+0.2+0.2) = 0.5$	84	61
		> 7 %	$1-(0.1+0.2+0.1) = 0.6$	53	38
	Mixed forest	< 2 %	$1-(0.1+0.2+0.3) = 0.4$	107	94
		2 % - 7 %	$1-(0.1+0.2+0.2) = 0.5$	95	63
		> 7 %	$1-(0.1+0.2+0.1) = 0.6$	59	40

- **Runoff coefficient determination**

The runoff coefficient, C , is a dimensionless ratio that represents the fraction of rainfall converted to runoff. In practice, C can be calculated from tables found in the literature. One of the most used is that proposed by the American Society of Civil Engineers (1969) (Table 4.3). The C values for each type of map unit were determined according to the equation $C=1 - (C_1' + C_2' + C_3')$ and C_1 , C_2 , and C_3 values presented in Table 3. A runoff coefficient was thusly calculated for each of the 54 map units considered (Table 4.2). We assumed that the amount of effective precipitation that runs off does not infiltrate into the soil (never, nowhere in the study area). This is equivalent to removing this amount of water from the water input to the model.

Table 4.3- Runoff coefficient (C) values from the American Society of Civil Engineers (1969), adapted for the study area.

Type of area	C'
Soil (C1')	
Clay	0.1
Silt	0.2
Sand	0.4
Land cover (C2')	
Cultivated	0.1
Urban	0.1
Grassland	0.2
Forest	0.2
Slope (C3')	
< 2 %	0.3
2 % - 7 %	0.2
> 7 %	0.1

- **Potential recharge computation**

To compute potential recharge, soil hydrodynamic parameters, root zone depth, soil horizon depths, and LAI are required.

At the soil map unit scale, root zone depth, 1st soil horizon depth, and LAI were estimated for each infiltration capacity class by averaging observed data from the field. For urban areas, we did not have any field observations. However, since urban areas consist mostly of lawns in the study area, we assumed that the soil horizon depths and root zone depth were identical to those for grassland. LAI was estimated following Sutanto et al. (2012), assuming a crop height of 0.10 m when snow is totally melted. For each infiltration capacity class, Table 4.4 summarizes the root zone depth, 1st soil horizon depth, and LAI range applied to compute groundwater recharge.

Table 4.4- Land cover parameters used for modelling by infiltration capacity class. Leaf area index varies during the year. Only minimum and maximum values reached are presented.

	Horizon 1 depth [cm]	Maximum rooting depth [cm]	Leaf Area Index [-]
Cultivated land	60	5	0 - 7
Urban	30	25	-
Grassland	30	25	0 - 6.9
Hardwood forest	29	40	0 - 6.7
Mixed forest	23	25	0 - 7
Softwood forest	10	30	0 - 7

Soil hydrodynamic parameters were determined for each permeability class through inverse modelling by aggregating, respectively, soil water content and $\delta^2\text{H}$ depth profiles observed over the study area by permeability class. This aggregation approach consists of grouping several soil profiles within the same objective function. For the high-permeability class, seven soil profiles were aggregated (1 through 7), for the moderate-permeability class, three (8 through 10), and, as only one depth profile was made in the low-permeability class area (11), the soil hydrodynamic parameters were directly estimated from it (see Table 4.1 for details). Map unit hydrodynamic parameters were attributed as a function of their permeability class. Aggregation of the data by permeability class was chosen because hydraulic parameters are directly

linked with soil textural classes through pedotransfer functions (Vereecken et al., 2010). However, Gribb et al. (2009) found that hydraulic properties estimated by inversion from *in situ* measurements provided better descriptions of the soil water dynamics than pedotransfer functions. We therefore estimated soil hydrodynamic parameters by inverse modelling and not using pedotransfer functions. The methodology used for inverse modelling is the same as that described in the model parameterization section.

Finally, daily potential recharge was calculated for each map unit using METIS according to the parameters thereof (soil hydrodynamic properties, root depth, 1st horizon depth, LAI range, runoff coefficient), and an annual cumulative potential recharge map was generated by taking the sum of the calculated daily values.

4.2.3 Results and discussion

4.2.3.1 Local-scale approach

Annual cumulative potential recharge estimation was carried out at 11 locations across the study area through inverse modelling using a calibration based on both pore water content and $\delta^2\text{H}$ depth profiles (see Annexe 10 for values). Water content profiles (KGE_θ values ranging from 0.5 to 0.9) and $\delta^2\text{H}$ profiles (KGE_c values ranging from 0.4 to 0.8) were satisfactorily reproduced (Table 4.5). KGE_{tot} values obtained ranged from 0.5 to 0.8. The poorer fit of the $\delta^2\text{H}$ profiles could be explained, on the one hand, by the fact that precipitation samples for isotope measurements were not taken from the study site itself, but at a distance of almost 75 km, and, on the other hand, by the fact that sampling was carried out monthly. Field $\delta^2\text{H}$ values were therefore representative of a monthly mean value. It was therefore not possible to reproduce $\delta^2\text{H}$ values of the first centimetres of the soil profile, which correspond to the last precipitation episode. Below that, the isotopic composition is the result of the mixing of several precipitation events. Thus, a monthly precipitation sampling would be representative of the measured value in vadose zone.

Table 4 5- Annual recharge values and fit performances obtained at the local scale for each study site.

Study site	2017 Recharge [mm]	2018 Recharge [mm]	KGE _θ	KGE _c	KGE _{tot}
1	395	214	0.87	0.73	0.81
2	380	158	0.72	0.43	0.57
3	382	169	0.87	0.81	0.84
4	385	213	0.81	0.8	0.81
5	365	194	0.93	0.73	0.83
6	487	291	0.49	0.57	0.53
7	429	272	0.69	0.63	0.66
8	392	226	0.85	0.58	0.71
9	402	304	0.53	0.51	0.52
10	281	100	0.84	0.85	0.85
11	361	213	0.80	0.75	0.77

Simulated annual cumulative potential recharge values ranged from 281 mm to 487 mm in 2017 and from 100 mm to 304 mm in 2018 Table 4.5. As expected, the mean recharge values obtained for the high-permeability class (study sites 1 through 7) are the highest: 403 mm for 2017 and 216 mm for 2018. Annual cumulative potential recharge values obtained for the moderate-permeability (study sites 8 through 10) and low-permeability (study sites 11) classes are similar : 358 mm and 361 mm for 2017 and 210 and 213 mm for 2018 respectively. However, as there is only one soil profile belonging to the low-permeability class, caution must be taken when interpreting the results.

4.2.3.2 Large-scale approach

4.2.3.2.1 Runoff map

First, the permeability map (Figure 4.2, bottom) was generated based on the soil texture map (Figure 4.2, top). The majority of the study area (64%) is covered by low-permeability soils (predominantly clayey soils) found throughout the plain. High-permeability soils (predominantly sandy and gravelly soils) also cover a major part (28%) of the area and are present on the Hudson and Saint-Lazare hills, as well as in

the area of Sainte-Justine-de-Newton. Moderate-permeability soils (predominantly silty soils and till) are mainly found on the flanks of Mount Rigaud (8%).

Next, the land cover map (Figure 4.3, top) was reclassified based on the associated capacities for infiltration to obtain the infiltration capacity map (Figure 4.3, bottom). The distribution of potential high-permeability areas correspond to forested areas, which cover 42% of the study area, while low-permeability areas correspond to anthropic and cultural land covers, which span 51% and 4% of the study area respectively (Figure 4.2). Less than 3% of the study area is occupied by grassland.

The slope map was generated and is presented in Figure 4. More than half of the Raquette River watershed is characterized by low slopes ($< 2\%$; 55%), 33% by moderate slopes (2-7%), and only 12% by high slopes ($> 7\%$) (Figure 4.4).

Finally, the surface runoff map was obtained by integrating permeability, infiltration capacity, and terrain slope maps (Figure 4.5). For the 54 map units considered, the runoff coefficient, C , ranges from 0.1 to 0.7, depending on the combination of soils features, land cover, and terrain slope (Table 4.2, column 7).

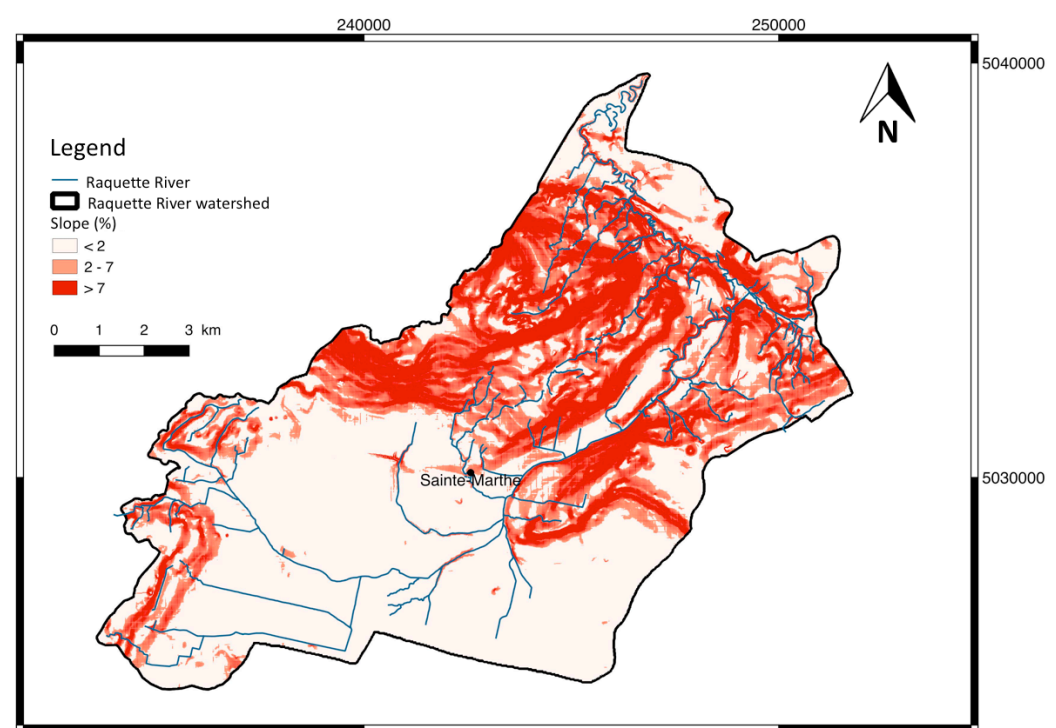


Figure 4.4- Terrain slope map, with slopes of less than 2%, between 2 and 7%, and greater than 7% indicated.

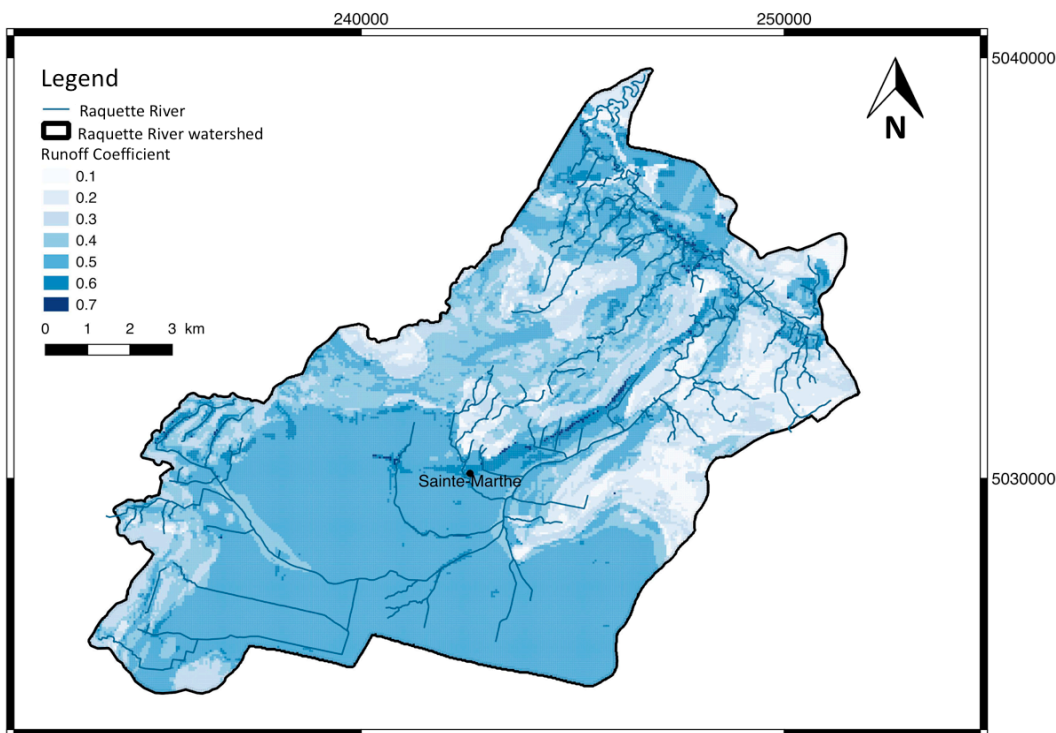


Figure 4.5. Surface runoff map, resulting from the integration of permeability, land cover infiltration capacity, and terrain slope maps.

4.2.3.2.2 Soil hydrodynamic parameters

According to Table 4.1, soil profiles 1 through 7 were grouped in a single objective function to determine the soil hydrodynamic parameters relevant for the low-permeability context through inverse modelling. Soil profiles 8 through 10 were similarly used for the moderate-permeability context. Soil profile 11 was the only profile used to determine the soil hydrodynamic parameters relevant for the low-permeability context in this way. For all three permeability contexts, it was possible to identify a unique set of parameters that satisfactorily reproduces all aggregated soil profiles, both in terms of water content and $\delta^2\text{H}$ composition. Indeed, values obtained for KGE_{tot} range from 0.61 to 0.77, with values for KGE_{θ} ranging from 0.5 to 0.8, and values for KGE_c ranging from 0.72 to 0.75 (Table 4.6).

Table 4.6- Soil hydrodynamic parameters estimated at the large scale by permeability class.

		n	α	Ks	F	S _{min}	S _{max}	λ			
		[-]	[m ⁻¹]	[m.s ⁻¹]	[-]	[-]	[-]	[m]	KGE _θ	KGE _c	KGE _{tot}
Low-permeability class	Horizon 1	1.18	17.28	9.95E-03	0.25	0.02	0.53	0.01	0.8	0.75	0.77
	Horizon 2	1.64	20.74	2.33E-03	0.22	0.05	0.42	0.01			
Moderate-permeability class	Horizon 1	1.15	27.86	5.64E-03	0.22	0.16	0.49	0.01	0.50	0.72	0.61
	Horizon 2	2.00	2.40	3.88E-03	0.21	0.06	0.63	0.01			
High-permeability class	Horizon 1	1.24	21.95	1.99E-03	0.34	0.18	0.47	0.01	0.72	0.75	0.74
	Horizon 2	1.95	4.23	5.11E-03	0.24	0.01	0.55	0.01			

Contrary to what was expected, the soil saturated permeability values obtained for the three permeability classes were quite similar (Table 4.6). The presence of substantial organic matter in the low-permeability profile could explain the high fitted hydraulic conductivity value obtained there. Many reports have shown that high soil organic matter content results in increased water holding capacity, porosity, infiltration capacity, and hydraulic conductivity (Haynes and Naidu, 1998). However, values for the Mualem-Van Genuchten parameters α and n obtained for the three permeability classes differ greatly (Table 4.6). These two parameters were identified as the being most influential parameters in the sensitivity analysis previously carried

out for the model (Mattei et al., 2019 submitted in Water). Only a slight modification of these two parameters could lead to very different infiltration profiles. Moreover, the sensitivity analysis highlighted the high degree of interaction between the parameters. It is therefore possible that this lack of contrast between the soil permeability values could be due only to interactions between parameters. Consequently, the values obtained for individual parameters are not relevant for calibrating another model (e.g. the soil hydraulic conductivity values are not useful to calibrate a hydrogeological model). Soil hydraulic parameters obtained through the local-scale parameterization were similar to those obtained through the large-scale approach, and permeability values are also quite similar (Table S1). This could reveal that the model mostly characterized a superficial horizon, the properties of which are less contrasted than those of the deeper horizons.

4.2.3.2.3 Potential recharge values

Annual cumulative potential recharge values were calculated for the years 2017 and 2018 for each of the 54 map units. Results are summarized in Table 4.2. Soil map units belonging to the high-permeability class present the highest annual cumulative potential recharge values, ranging from 200 mm for cultivated land to 401 mm for grassland in 2017 and from 126 mm to 252 mm in 2018 respectively. Soil map units belonging to the low-permeability class present the lowest annual cumulative potential recharge values, ranging from 24 mm for cultivated lands to 107 mm for mixed forest in 2017 and from 15 mm to 94 mm in 2018 respectively. Soil map units belonging to the moderate-permeability class present intermediate values for annual cumulative potential recharge, ranging from 108 mm for cultivated land to 279 mm in 2017 and from 74 to 182 mm in 2018 respectively.

Annual cumulated potential recharge maps are presented in Figure 4.6 for 2017 and 2018. The mean annual cumulative potential recharge for the Raquette River watershed is 163 mm for 2017 and 115 mm for 2018, which represents 18% and 20% of the water input respectively. Maximum annual cumulative potential recharge values for the study area are obtained for Saint-Lazare and Hudson Hill, Mont-

Rigaud, and Saint-Justine-de-Newton. These results are in agreement with a previous study aimed at determining preferential recharge areas and the amount recharge of the Vaudreuil-Soulangue zone, using a spatial water budget calibrated on baseflow (HydroBudget) (Larocque et al., 2015). Indeed, Saint-Lazare and Hudson Hill, Mont-Rigaud, and Saint-Justine-de-Newton were also identified as preferential recharge areas. Mean recharge for the period 1989-2009 was estimated at 183 mm for the Raquette River watershed, which is 19% of the water input. The main difference observed between the two studies is the amount of recharge estimated for the cultivated clay plains. In this area, the presence of agricultural drains explains the difference in potential recharge and recharge mean values. In our study, we estimated the potential recharge values, while Larocque et al. (2015) estimated actual recharge values.

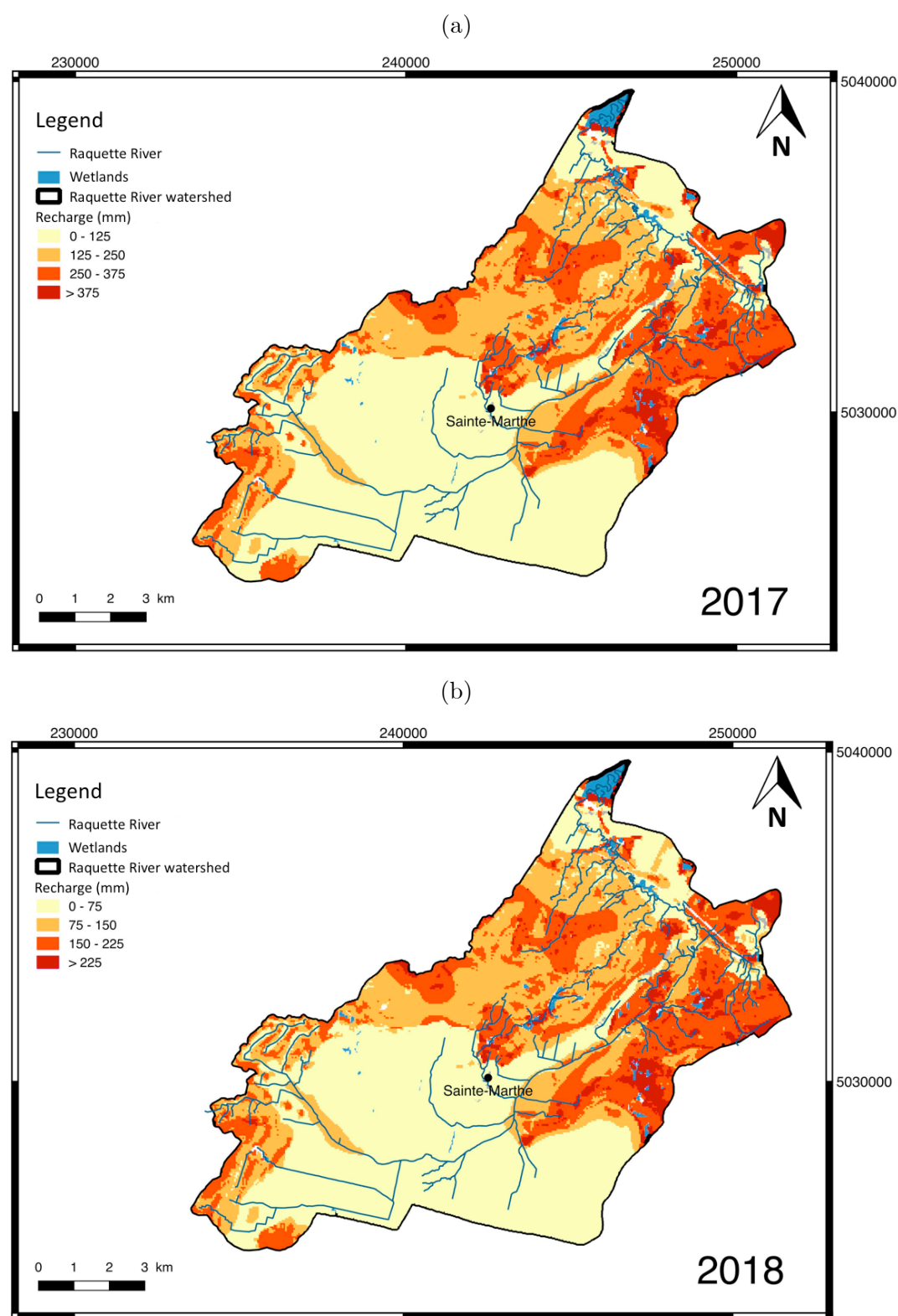


Figure 4.6- Annual cumulative potential recharge estimated for the years 2017 (a) and 2018 (b)

4.2.3.3 Scaling issues

In order to investigate issues linked to the transfer of information across scales, we compared potential recharge values obtained using local- and large-scale approaches in the study sites, both in terms of dynamics and quantity. As profile 11 was the only observation data used to determine potential recharge through the large-scale approach for the corresponding map unit, the comparison of local- and large-scale approaches was not performed for this study site.

Figure 4.7 presents the cumulative potential recharge obtained using local- and large-scale approaches for the year 2018. In order to be able to compare the amount of recharge estimated through the two approaches, the upper boundary condition was modified in the local-scale approach to consider runoff. The results obtained using the large-scale approach fit well those obtained using a local-scale approach. Indeed, the two major recharge events that occurred in the spring and autumn were able to be correctly identified. KGE values obtained for study sites belonging to high-permeability class map units ranged from 0.56 to 0.92. For study sites belonging to medium-permeability class map units, KGE values ranged from 0.43 to 0.62. However, comparing cumulative recharge curves, we observed an overestimation of evapotranspiration using the large-scale approach at study sites 1 through 3, whereas it is underestimated at study sites 8 through 11. The averaging of vegetation properties (root zone depth and LAI) performed by infiltration capacity class and used in the large-scale approach could explain such results. The large-scale approach could be improved by considering, for example, root zone depth by both infiltration capacity class and permeability class, since root zone depth is also influenced by soil texture class (Kim and Jackson, 2012). However, more soil depth profiles would be needed.

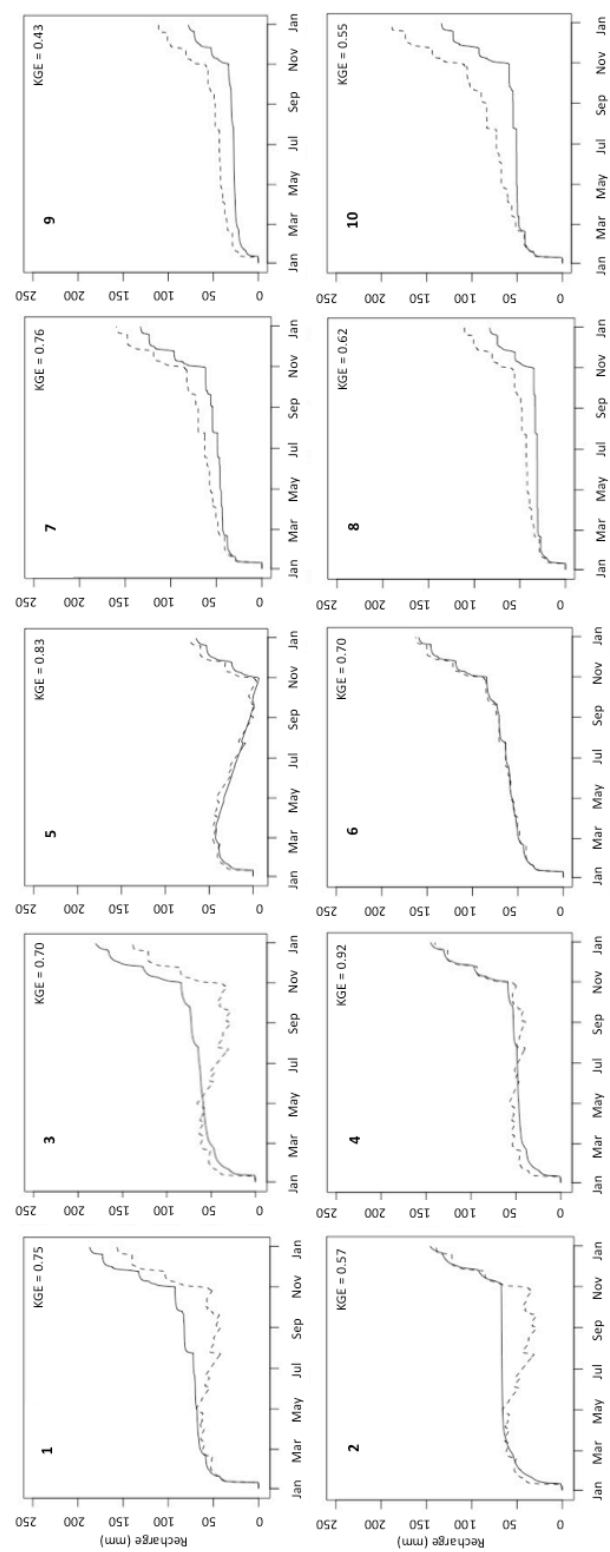


Figure 4.7- Comparison of annual potential cumulative recharge obtained through local-scale estimation (solid black line) and large-scale estimation (dotted black line) for the year 2018 at study sites 1 through 10.

Figure 4.8 compares annual potential cumulative recharge estimated through the local- and large-scale approaches for the ten high- and moderate-permeability study sites for both 2017 and 2018. Potential recharge is shown as a percent of water input. Amounts estimated are very similar ($R^2 = 0.87$; $y=1.00\ x + 1.89$). The maximum difference observed between estimates at the two scales is less than 10 % (Figure 4.8). Large-scale estimation can therefore be considered to be reliable.

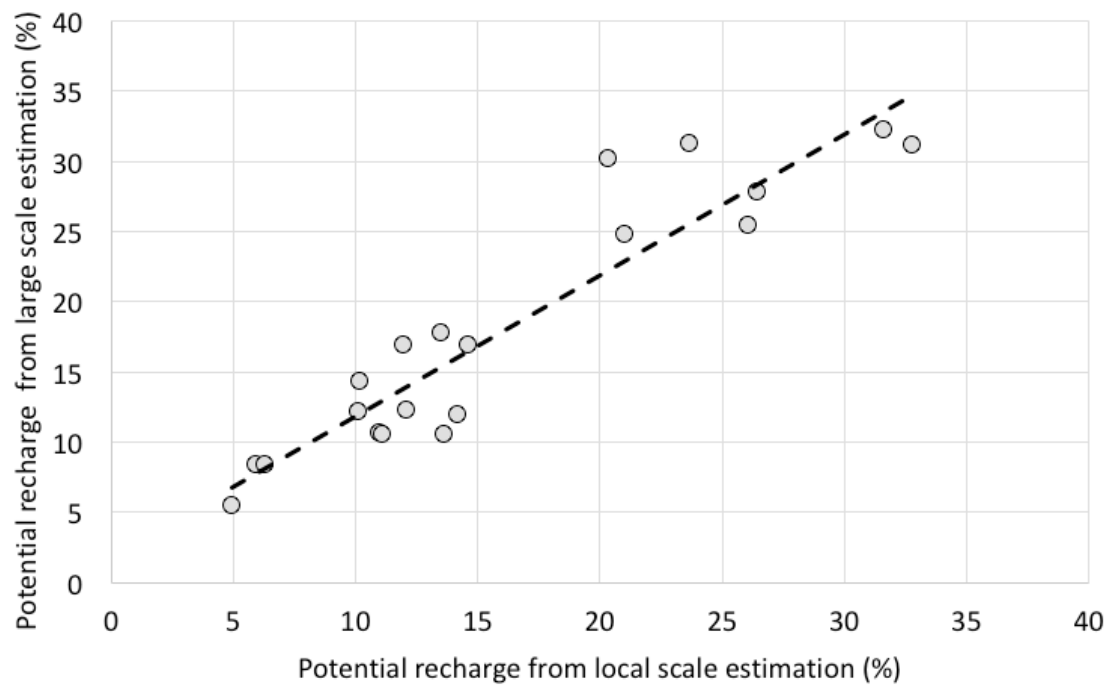


Figure 4.8- Comparison of potential annual cumulative values of recharge obtained for the same site using the local- and large-scale approaches. Values are presented as a percent of annual water input.

4.2.4 Conclusion

We propose a new methodology to allow the application of physically-based, 1-D unsaturated zone flow modelling to be extended from the profile scale to the watershed scale using an index method for distributed recharge based on GIS. This methodology, based on a single field campaign to acquire vertical soil depth profiles of both water content and pore water stable isotope composition, provided valuable estimations of potential annual cumulative recharge. These estimations compare well with results from a spatial water balance model calibrated using long-term discharge monitoring. Moreover, annual cumulative potential recharge values obtained using

the local- and large-scale approaches for 10 study sites were similar in terms of both dynamics and quantity. A better description of root zone processes, and more generally vegetation characteristics, at the large scale could further improve the already successful results. Pore water isotopic fingerprints of previously ungauged watersheds can therefore be considered to be suitable for understanding the spatiotemporal variability of natural diffuse potential recharge. As the 1D model approach does not consider subsurface lateral flows it would be interesting to test the calibration approach developed here in a 3D deterministic hydrogeological model to improve accuracy of recharge estimations.

4.3 Conclusion

A l'échelle du bassin versant, ces travaux ont mis en avant la possibilité de relier la variabilité de la composition isotopique de l'eau porale et les hétérogénéités locales de texture et d'occupation du sol. Ainsi, par agrégation de données de composition isotopique de l'eau porale et de teneur en eau issues de profils de sols appartenant à la même classe texturale, une approche de mise à l'échelle ascendante des paramètres hydrodynamiques a pu être mise en place pour estimer la recharge. Cette approche permet d'élargir, de l'échelle du profil de sol à l'échelle du bassin, l'application de la modélisation déterministe 1D des processus hydrologiques au sein de la zone non saturée. La validation de l'approche proposée repose d'une part sur le fait qu'elle permet de reproduire très convenablement les valeurs de recharge estimées par approche locale et d'autre part le fait que ces estimations de recharge obtenues sont similaires à celles obtenues par d'autres approches de modélisation telles que l'approche par bilan hydrique spatialisé calibré sur le suivi temporel continu des débits en rivière.

Cette nouvelle méthode basée uniquement sur l'acquisition au cours d'une seule campagne de terrain de profils de composition isotopique de l'eau porale et de teneur en eau apparaît particulièrement prometteuse pour estimer la variabilité spatiotemporelle de la recharge sur les bassins versants effectivement non jaugés.

Chapitre 5

Conclusion générale et perspectives

Une population mondiale grandissante associée à une agriculture plus intensive et un besoin industriel croissant exercent une pression toujours plus importante sur les ressources en eau douce, et notamment les eaux souterraines. Ce problème est exacerbé par les menaces liées aux modifications du climat. En conséquence, la gestion durable des ressources en eaux souterraines est au cœur des problématiques sociétales. Évaluer l'impact des pressions actuelles et futures qui s'exercent ou s'exerceront sur ces ressources passe obligatoirement par une évaluation de la part de la ressource qui est renouvelable, à savoir la recharge. Du fait qu'elle ne peut être envisagée sans la quantification conjointe des autres processus du cycle hydrologique et qu'elle est intrinsèquement liée aux caractéristiques du milieu étudié, la recharge est complexe et difficile à appréhender par simple analyse.

La modélisation hydrodynamique est de plus en plus utilisée pour d'une part, fournir non seulement le taux de recharge, mais aussi la répartition de la recharge au sein de la zone étudiée, et d'autre part, permettre grâce à sa capacité prédictive, de mener à bien des projets d'évaluation des ressources en eau. A l'heure actuelle les modèles utilisés reposent souvent sur des hypothèses simplificatrices relatives à la variabilité spatiale de la recharge et aux processus d'écoulement et de transport au sein de la zone non saturée. Réalisant les limites de ces approches pour des applications opérationnelles complexes réelles, nous avons besoin de doter de meilleures assises physiques les modèles hydrodynamiques afin d'obtenir une meilleure caractérisation actuelle de la recharge et de son évolution future. Il est également nécessaire de faire évoluer les méthodes de calibration de ces modèles, qui représentent la principale limite à leur applicabilité. Ces travaux de thèse interviennent donc particulièrement dans ce contexte de volonté de mieux

appréhender la variabilité spatiotemporelle de la recharge, en utilisant des modèles dotés d'assises physiques solides tout en simplifiant le suivi de données hydrologiques nécessaires à leur calibration.

La problématique générale de cette thèse était d'identifier si les isotopes stables de la molécule d'eau pouvaient être des indicateurs sensibles et univoques des processus de recharge, de l'échelle du profil de sol à celle du bassin versant, pour la modélisation hydrogéologique. Pour répondre à cette problématique, trois objectifs principaux ont été atteints : (1) mettre en place un protocole de mesure analytique de la composition isotopique de l'eau porale permettant de proposer, comme outil pour la modélisation, des valeurs précises, obtenues rapidement et dont les limites de justesse sont sans équivoque, (2) Développer une approche de calibration des modèles déterministes uniquement basée sur l'acquisition ponctuelle de données de composition isotopique de l'eau porale, afin de pouvoir estimer localement la recharge, connaissant les conditions atmosphériques et, (3) discuter de la possibilité d'étendre cette approche à l'échelle du bassin versant, afin de pouvoir proposer une quantification de la variabilité spatiotemporelle de la recharge sur une zone où la modélisation hydrogéologique classique ne le permet pas.

Ces dernières années, de nouveaux développements analytiques et techniques ont transformé le domaine de l'hydrologie isotopique. En particulier l'arrivée des spectromètres laser, plus simples d'utilisation et moins onéreux que les spectromètres de masse, a élargi les domaines d'application de l'hydrologie isotopique. Grâce à la possibilité d'analyser les isotopes stables de la molécule d'eau en phase vapeur, de nouvelles approches pour la mesure de la composition isotopique de l'eau porale ont pu être développées, notamment la méthode par équilibration directe $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}$ (Wassenaar et al., 2008) aujourd'hui très couramment utilisée par la communauté. Néanmoins, en 2018, Stumpp et al. (2018), soulevaient, à la lumière de près de 10 ans d'utilisation de cette méthode, la nécessité de proposer un protocole qui permettrait l'homogénéisation de sa mise en place au sein des différents laboratoires dans le monde et le besoin de maîtriser les incertitudes analytiques

inhérentes. Dans cette thèse, un protocole de mesure de la composition isotopique par équilibration directe complet, depuis le prélèvement des échantillons sur le terrain jusqu'à la standardisation des mesures a été mis en place. De plus, l'influence significative de la granulométrie et de la teneur en eau sur la mesure isotopique a été clairement mise en évidence. Ainsi, il est possible de disposer de mesures précises, rapides et dont les limites de justesse sont sans équivoque. Ces nouvelles avancées analytiques devraient permettre d'améliorer notre compréhension des flux d'eau dans le continuum atmosphère – plante – sol – eau souterraine. L'étape suivante, à savoir l'automatisation du protocole, redimensionnera les perspectives.

Pour la résolution de nombreux problèmes environnementaux, incluant l'estimation de la recharge, la compréhension des processus d'écoulement d'eau et de transport de solutés au sein de la zone non saturée est fondamentale. A ces fins, l'utilisation de modèles déterministes (e.g. Metis) est commune. Toutefois, l'utilisation de ces modèles exige un important travail de détermination des paramètres hydrodynamiques. Ces paramètres sont le plus souvent déterminés par modélisation inverse à partir de mesures continues de teneur en eau à différentes profondeurs au sein de la zone non saturée. Cependant, de plus en plus d'études recommandent de combiner différents types de données pour améliorer la représentativité des paramètres estimés. Quelques études se sont intéressées à combiner données de teneur en eau et composition isotopique de l'eau porale pour contraindre la détermination des paramètres par modélisation inverse mais l'intérêt de cette combinaison plutôt qu'une autre restait à démontrer. Dans cet objectif, une analyse de sensibilité a été conduite sur le code de calcul numérique mis en place dans le cadre de cette thèse. D'une part, le caractère hautement non linéaire des interactions entre les paramètres a été observé. D'autre part, des différences significatives de l'impact de la variabilité des paramètres sur la simulation des teneurs en eau et des compositions isotopiques de l'eau porale ont été mises en évidence, justifiant la complémentarité de ce type de données pour la calibration du modèle. Par ailleurs, les profils de composition isotopique de l'eau porale ont toujours été utilisés conjointement à des données de teneurs en eau journalières pour

calibrer les modèles de la littérature. Ici, la possibilité de calibrer de façon réaliste les paramètres hydrodynamiques à partir uniquement de données ponctuelles de teneur en eau et composition isotopique de l'eau porale issues de profils de sol, et ainsi d'estimer la recharge connaissant les conditions atmosphériques, a été démontrée. Toutefois, l'ajout d'un suivi temporel reste bénéfique. Le suivi mensuel de la composition isotopique de l'eau porale à une seule profondeur s'est ainsi avéré tout aussi pertinent que le suivi journalier de la teneur en eau à différentes profondeurs pour la calibration du modèle. Compte tenu de l'influence des paramètres physico-chimiques du sol sur la mesure isotopique, de nouveaux dispositifs à granulométrie contrôlée ont été imaginés pour l'échantillonnage mensuel de la composition isotopique de l'eau porale et sont actuellement testés dans la région d'Evian en France. Les outils isotopiques, lorsqu'ils sont utilisés pour la calibration, permettent, si le modèle est doté des assises physiques nécessaires, de contraindre le taux d'évaporation. Dans cet objectif, le code de calcul numérique mis en place prend en compte l'évolution de la composition isotopique depuis les précipitations jusqu'aux eaux souterraines, en incluant le fractionnement isotopique lié à l'évaporation.

En utilisant l'approche proposée dans ces travaux de thèse, des différences quantitatives de recharge, d'évaporation et de transpiration ont pu être mises en évidence en fonction du type de couvert végétal. Les résultats coïncidant avec ceux obtenus par d'autres méthodes ont permis de valider la démarche. Ainsi, à l'échelle du profil de sol, les outils isotopiques se sont avérés être pertinents pour la modélisation hydrogéologique. Néanmoins, pour les besoins opérationnels, l'échelle du bassin versant demeure indispensable. Discuter dans quelles mesures, lorsqu'il s'agit d'étudier la variabilité spatiotemporelle de la recharge, la composition isotopique de l'eau porale permet de combler le fossé entre l'échelle locale de détermination de la recharge, induite par le choix d'une approche de modélisation déterministe, et l'échelle du bassin versant, utilisée pour la gestion des ressources en eau souterraine, est apparu primordial. Afin d'étendre l'estimation de la recharge de l'échelle locale du profil de sol à l'échelle du bassin versant, une méthode d'indexation basée sur un Système d'Information Géographique a été utilisée pour identifier des zones

homogènes en termes de propriétés du sol et de végétation. Puis sur chaque zone, le code de calcul numérique développé pour estimer la recharge a été appliqué. Pour la calibration, une approche de mise à l'échelle ascendante des paramètres hydrodynamiques, basée sur le principe de l'agrégation, et nécessitant uniquement l'acquisition ponctuelle de profils de composition isotopique de l'eau porale et teneur en eau, a été proposée. Grâce à cette nouvelle approche, la variabilité spatiotemporelle de la recharge a été estimée sur un petit bassin versant de la région de Vaudreuil-Soulanges, Québec, Canada. Les résultats obtenus coïncident d'une part avec ceux obtenus via une approche par bilan hydrique spatialisé calibré à partir de mesures temporelles des débits en rivière et d'autre part, localement, avec ceux obtenus directement à partir des profils de sols considérés individuellement. En conséquence, il est possible d'imaginer estimer la variabilité de la recharge sur les bassins versants non effectivement jaugés à partir de cette nouvelle approche. Ces travaux de thèse ont ainsi permis de démontrer la pertinence des outils isotopiques pour la modélisation hydrogéologique, du profil de sol au bassin versant.

Pour aller plus loin, une meilleure caractérisation de la végétation au sein du modèle de bassin versant par zone homogène améliorerait la correspondance entre les recharges estimées à partir de l'approche par calibration locale (i.e. directement à partir des profils de sols considérés individuellement) et globale (i.e. à partir de l'agrégation des profils de sol correspondant à la classe de perméabilité considérée). Dans l'objectif d'utiliser la modélisation à des fins prospectives, il est nécessaire également de mieux caractériser la relation entre l'intensité de pluies et la recharge en fonction du type d'occupation du sol au sein du modèle. Cela implique de disposer d'une part, de données météorologiques représentatives de l'intensité des pluies au pas de temps journalier, et d'autre part, d'un suivi mensuel des compositions isotopiques de l'eau porale en subsurface, en plus du profil de composition isotopique de l'eau porale et de teneur en eau pour la calibration du modèle. Plus généralement, l'approche développée dans ces travaux pour travailler à l'échelle du bassin versant pourrait être testée au sein de modèles déterministes 3D prenant en compte l'évolution de la composition isotopique depuis les précipitations jusqu'aux eaux

souterraines, en incluant le fractionnement isotopique lié à l'évaporation. Il serait alors possible de considérer non seulement la recharge diffuse mais également la recharge locale liée aux échanges nappe-rivière. Les isotopes stables de l'eau pourraient également être envisagés comme outils pour une modélisation multi-échelle, dans le but ambitieux de pouvoir simuler la complexité des processus se produisant à l'échelle locale dans des modèles à plus grande échelle c'est-à-dire l'échelle régionale pour les décideurs des grands bassins mais aussi l'échelle continentale, qui constitue l'intérêt principal pour l'évaluation de l'effet du changement climatique sur les hydrosystèmes. A des fins plus opérationnelles, une simplification des modèles déterministes par approche modulaire pourrait être proposée : différents niveaux de complexité pour représenter un même processus pourraient être envisagés au sein du modèle, et pour chaque niveau de simplification, l'incertitude associée sur la quantification finale de la recharge intégrée. Ainsi l'opérateur, en fonction des données dont il dispose, choisirait l'approche la plus adéquate et connaîtrait le niveau de fiabilité de son outil. Ce type d'approche permettrait également de comprendre directement là où les efforts d'échantillonnage sont à réaliser pour une meilleure caractérisation de la recharge et de sa variabilité spatiotemporelle.

BIBLIOGRAPHIE

- Abbasi, F., Simunek Jirka, J., Feyen, J., J. Shouse, P., 2003. Simultaneous Inverse Estimation of Soil Hydraulic and Solute Transport Parameters from Transient Field Experiments: Homogeneous Soil, Transactions of the ASAE. <https://doi.org/10.13031/2013.13960>
- Aeschbach, W., Gleeson, T., 2012. Regional strategies for the accelerating global problem of groundwater depletion. *Nat. Geosci* 5, 853–861. <https://doi.org/10.1038/ngeo1617>
- Albergel J., Perez P., Vaksman M., 1991. Amélioration des modèles du bilan hydrique sur parcelle par la prise en considération des états de surface. In : Sivakumar M.V.K. (ed.), Wallace J.S. (ed.), Renard C. (ed.), Giroux C. (ed.) Soil water balance in the sudano-sahelian zone. Wallingford : IAHS, (199), 483-496. (IAHS Publication ; 199). Soil Water Balance in the Sudano-Sahelian Zone : International Workshop, Niamey (NER), 1991/02/18-23. ISBN 0-947571-87-6
- Allen, P.A., 1997. Earth surface processes. Blackwell Sciences, Oxford, 404 p
- Alley, W.M., 2009. Encyclopedia of Inland Waters.
- Angers, D.A., Caron, J., 1998. Plant-induced Changes in Soil Structure: Processes and Feedbacks. *Biogeochemistry* 42, 55–72. <https://doi.org/10.1023/A:1005944025343>
- Araguás-Araguás, L., Froehlich, K., Rozanski, K., 2000. Deuterium and Oxygen-18 Isotope Composition of Precipitation and Atmospheric Moisture. *Hydrol. Process.* 14, 1341–1355. [https://doi.org/10.1002/1099-1085\(20000615\)14:8](https://doi.org/10.1002/1099-1085(20000615)14:8)
- Araguás-Araguás, L., Rozanski, K., Gonfiantini, R., Louvat, D., 1995. Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses. *J. Hydrol.* 168, 159–171. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)02636-P](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)02636-P)
- Arsenault, R., Brissette, F., 2016. Multi-model averaging for continuous streamflow prediction in ungauged basins. *Hydrol. Sci. J.* 61, 2443–2454. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1117088>
- ASCE—American Society of Civil Engineers, 1969. Task force on effect of urban development on flood discharges, committee on flood control, “effect of urban development on flood discharges— current knowledge and future needs”, J Hydraul Division, 95 (HY1), 287–309
- Baer, D., Paul, J.B., Gupta, M., O’Keefe, A., 2002. Sensitive Absorption Measurements in the Near-infrared Region using Off-axis Integrated-cavity-output Spectroscopy, *Applied Physics B.* <https://doi.org/10.1007/s00340-002-0971-z>

- Barbecot, F., Guillon, S., Pili, E., Larocque, M., Gibert-Brunet, E., Hélie, J.-F., Noret, A., Plain, C., Schneider, V., Mattei, A., Meyzonnat, G., 2018. Using Water Stable Isotopes in the Unsaturated Zone to Quantify Recharge in Two Contrasted Infiltration Regimes. *Vadose Zo. J.* 17. <https://doi.org/10.2136/vzj2017.09.0170>
- Batalha, M.S., Barbosa, M.C., Faybishenko, B., Genuchten, M.T. van, 2018. Effect of temporal averaging of meteorological data on predictions of groundwater recharge. *J. Hydrol. Hydromechanics* 66, 143–152. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/johh-2017-0051>
- Benavides, F., Solarte, M.E., Pabón, V., Ordoñez, A., Beltrán, E., Rosero, S., Torres, C., 2018. The variation of infiltration rates and physical-chemical soil properties across a land cover and land use gradient in a Paramo of southwestern Colombia. *J. Soil Water Conserv.* 73, 400–410. <https://doi.org/10.2489/jswc.73.4.400>
- Bear, J., 1972. Dynamics of Fluids In Porous Media, Volume 1. Front Cover. American Elsevier Publishing Company, Science - 764 pages
- Berman, E.S.F., Levin, N.E., Landais, A., Li, S., Owano, T., 2013. Measurement of delta18O, delta17O, and 17O-excess in water by off-axis integrated cavity output spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry. *Anal. Chem.* 85, 10392–10398. <https://doi.org/10.1021/ac402366t>
- Besbes, M., De Marsily, G., 1984. From infiltration to recharge: use of a parametric transfer function. *J. Hydrol.* 74, 271–293. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-1694\(84\)90019-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-1694(84)90019-2)
- Beven, K., 2006. A manifesto for the equifinality thesis. *J. Hydrol.* 320, 18–36. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.07.007>
- Bierkens, M.F.P., Finke, P., Willigen, P., 2001. Upscaling and Downscaling Methods for Environmental Research. Dordr. etc., Kluwer, 2000. *Dev. Plant Soil Sci.* 88, 190 pp 88.
- Blöschl, G., Sivapalan, M., 1995. Scale issues in hydrological modelling: A review. *Hydrol. Process.* 9, 251–290. <https://doi.org/10.1002/hyp.3360090305>
- Brundtland, G., 1987. Notre Avenir à Tous - Rapport de la commission mondiale sur l'Environnement et le Développement, Les Editions du Fleuve, Paris (traduction française de Our Common Future)
- Brutsaert, W., Stricker, H., 1979. Advection-aridity approach to estimate actual regional evapotranspiration. *Water Resour. Res.* 15, 443–450. <https://doi.org/10.1029/WR015i002p00443>
- Buckingham, E., 1907. Studies on the Movement of Soil Moisture. USDepartment of Agriculture, Bureau of Soils No. 38
- Bukovsky, M., Karoly, D., 2007. A Brief Evaluation of Precipitation from the North American Regional Reanalysis. *J. Hydrometeorol. - J HYDROMETEOROL* 8.

<https://doi.org/10.1175/JHM595.1>

- Campolongo, F., Cariboni, J., Saltelli, A., 2007. An effective screening design for sensitivity analysis of large models. *Environ. Model. Softw.* 22, 1509–1518. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2006.10.004>
- Cameron, D.R., Shaykewich, C., DeJong, E., Chanasyk, D., Green, M., Read, D.W.L., 1981. Physical aspects of soil degradation In: *Agricultural land – our disappearing heritage – a symposium*. Proceedings of the 18th annual Alberta Soil Science workshop, pp. 186–255. Alberta Soil and Feed Testing Laboratory, Edmonton, Canada.
- Carter J.F., Barwick V., 2011. Good Practice Guide for Isotope Ratio Mass Spectrometry. FIRMS.
- Castany, G. and Margat, J., 1977. Dictionnaire français d'hydro-géologie BRGM, Orléans, 249p.
- Chen, G., Auerswald, K., Schnyder, H., 2016. 2H and 18O depletion of water close to organic surfaces. *Biogeosciences* 13, 3175–3186. <https://doi.org/10.5194/bg-13-3175-2016>
- Choi, W., Kim, S.J., Rasmussen, P., Moore, A., 2009. Use of the North American Regional Reanalysis for Hydrological Modelling in Manitoba. *Can. Water Resour. J.* 34, 17–36. <https://doi.org/10.4296/cwrj3401017>
- Chorover, J., Kretzschmar, R., Garica-Pichel, F., Sparks, D.L., 2007. Soil biogeochemical processes within the critical zone. *Elements*, 3(5), 321–326. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.5.321>
- Clark, I., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology* Lewis.
- Corwin, D.L., Hopmans, J., de Rooij, G.H., 2006. From Field- to Landscape-Scale Vadose Zone Processes: Scale Issues, Modelling, and Monitoring. *Vadose Zo. J.* 5, 129–139. <https://doi.org/10.2136/vzj2006.0004>
- Cosandey, C., 1975. Le bilan d'eau des sols. Une méthode d'étude de la réserve agricole par humidimètre à neutrons. *Rev. Géographique l'Est*, tome 15, n°1-2, Janvier-juin 1975. Modalités l'écoulement étiages fluviaux en milieux tempérés. <https://doi.org/10.3406/rgest.1975.1309>
- Court, A., 1960. Reliability of hourly precipitation data. *J. Geophys. Res.* 65, 4017–4024. <https://doi.org/10.1029/JZ065i012p04017>
- Craig, H., 1961. Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science* (80-.). 133, 1702–1703.
- Craig H., Gordon L.I., 1965. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In E Tongiorgi, ed, *Proceedings of a Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Spoleto, Italy. 9–130
- Crosson, E., Ricci, K., Richman, B., Chilesse, F., Owano, T., Provencal, R., W Todd,

- M., Glasser, J., Kachanov, A., A Paldus, B., G Spence, T., Zare, R., 2002. Stable Isotope Ratios Using Cavity Ring-Down Spectroscopy: Determination of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ for Carbon Dioxide in Human Breath, *Analytical chemistry*. <https://doi.org/10.1021/ac025511d>
- Croteau, A., Nastev, M., Lefebvre, R., 2010. Groundwater Recharge Assessment in the Chateauguay River Watershed. *Can. Water Resour. J. / Rev. Can. des ressources hydriques* 35, 451–468. <https://doi.org/10.4296/cwrj3504451>
- Custodio, E., 2002. Aquifer overexploitation: what does it mean? *Hydrogeol. J.* 10, 254–277. <https://doi.org/10.1007/s10040-002-0188-6>
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436–468. <https://doi.org/doi:10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x>
- Delottier H., 2017. Quantification et réduction des incertitudes associées aux modèles hydrodynamiques de gestion quantitative des eaux souterraines. *Sciences de la Terre*. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III.
- De Marsily G., 1986. Quantitative hydrogeology. Paris School of Mines, Fontainebleau: Academic Press;
- De Vries, J., Simmers, I., 2002. Groundwater recharge: An overview of process and challenges, *Hydrogeology Journal*. <https://doi.org/10.1007/s10040-001-0171-7>
- 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, 1225–1233. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.07.001>
- Dripps, W.R., Bradbury, K.R., 2007. A simple daily soil-water balance model for estimating the spatial and temporal distribution of groundwater recharge in temperate humid areas. *Hydrogeol. J.* 15, 433–444. <https://doi.org/10.1007/s10040-007-0160-6>
- Dripps, W., Bradbury, K.R., 2009. The spatial and temporal variability of groundwater recharge in a forested basin in northern Wisconsin. *Hydrological Processes*. 24, 383–392. [10.1002/hyp.7497](https://doi.org/10.1002/hyp.7497).
- Esteller, M., Díaz Delgado, C., 2002. Environmental Effects of Aquifer Overexploitation: A Case Study in the Highlands of Mexico. *Environ. Manage.* 29, 266–278. <https://doi.org/10.1007/s00267-001-0024-0>
- Evelt, S., Warrick, A., Matthias, A.D., 1995. Wall Material and Capping Effects on Microlysimeter Temperatures and Evaporation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59. <https://doi.org/10.2136/sssaj1995.03615995005900020009x>
- Famiglietti, S.J., 2014. The global groundwater crisis. *Nat. Clim. Chang.* 4, 945–948. <https://doi.org/10.1038/nclimate2425>
- Farthing, M.W., Ogden, F.L., 2017. Numerical Solution of Richards' Equation: A Review of Advances and Challenges. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 81, 1257–1269.

<https://doi.org/10.2136/sssaj2017.02.0058>

- Feddes, R.A., Kowalik, P., Kolinska-Malinka, K., Zaradny, H., 1976. Simulation of field water uptake by plants using a soil water dependent root extraction function. *J. Hydrol.* 31, 13–26. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(76\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0022-1694(76)90017-2)
- Ferrieu, E., 2012. Variabilité des gradients altitudinaux de la signature isotopique des eaux de pluie à l'échelle de la France Métropolitaine. Master thesis, Université Paris-Sud.
- Fetter, C.W., 1994. *Applied Hydrogeology*. 3rd Edition, Macmillan College Publishing Company, New York.
- Filippi, C., Milville, F., Thiéry, D., 1990. Evaluation de la recharge naturelle des aquifères en climat Soudano-Sahélien par modélisation hydrologique globale: Application a dix sites au Burkina Faso. *Hydrol. Sci. J.* 35, 29–48. <https://doi.org/10.1080/02626669009492403>
- Filippini, M., Stumpp, C., Nijenhuis, I., Richnow, H.H., Gargini, A., 2015. Evaluation of aquifer recharge and vulnerability in an alluvial lowland using environmental tracers. *J. Hydrol.* 529, 1657–1668.
- Flint, A.L., Flint, L.E., Kwicklis, E.M., Fabryka-Martin, J.T., Bodvarsson, G.S., 2002. Estimating recharge at Yucca Mountain, Nevada, USA: comparison of methods. *Hydrogeol. J.* 10, 180–204. <https://doi.org/10.1007/s10040-001-0169-1>
- Flipo, N., 2013. Modélisation des hydrosystèmes continentaux pour une gestion durable de la ressource en eau, HDR Mines ParisTech
- Folke, C., Hahn, T., Olsson, P., Norberg, J., 2005. Adaptive Governance of Social-Ecological Systems. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 15, 441–473. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.30.050504.144511>
- Folk, R.L., Ward, W.C., 1957. A Study in the Significance of Grain-Size Parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 3–26. <https://doi.org/10.1306/74D70646-2B21-11D7-8648000102C1865D>
- Fontes, J.C., Yousfi, M., Allison, G.B., 1986. Estimation of long-term, diffuse groundwater discharge in the northern Sahara using stable isotope profiles in soil water. *J. Hydrol.* 86, 315–327. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(86\)90170-8](https://doi.org/10.1016/0022-1694(86)90170-8)
- Fournier, F., 1960, *Climat et érosion*, PUF, Paris, 194 p.
- Fu, B., Chen, L., Ma, K., Zhou, H., Wang, J., 2000. The relationships between land use and soil conditions in the hilly area of the loess plateau in northern Shaanxi, China. *CATENA* 39, 69–78. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(99\)00084-3](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(99)00084-3)
- Gaj, M., Kaufhold, S., McDonnell, J.J., 2017. Potential limitation of cryogenic

- vacuum extractions and spiked experiments. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 31, 821–823. <https://doi.org/10.1002/rcm.7850>
- Galvão, P., Hirata, R., Conicelli, B., 2018. Estimating groundwater recharge using GIS-based distributed water balance model in an environmental protection area in the city of Sete Lagoas (MG), Brazil. *Environ. Earth Sci.* 77. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7579-z>
- Garvelmann, J., Külls, C., Weiler, M., 2012. A porewater-based stable isotope approach for the investigation of subsurface hydrological processes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 16, 631–640.
- Gat, J R, 1995. Stable Isotopes of Fresh and Saline Lakes BT - Physics and Chemistry of Lakes, in: Lerman, A., Imboden, D.M., Gat, Joel R (Eds.), . Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 139–165. https://doi.org/10.1007/978-3-642-85132-2_5
- Gebler, S., Franssen, H.-J., Pütz, T., Post, H., Schmidt, M., Vereecken, H., 2015. Actual evapotranspiration and precipitation measured by lysimeters: A comparison with eddy covariance and tipping bucket, *Hydrology and Earth System Sciences*. <https://doi.org/10.5194/hess-19-2145-2015>
- Gehrels, J.C., Peeters, J.E.M., Vries, J.J.D.E., Dekkers, M., 1998. The mechanism of soil water movement as inferred from ^{18}O stable isotope studies. *Hydrol. Sci. J.* 43, 579–594. <https://doi.org/10.1080/02626669809492154>
- Gibson, J.J., Birks, S.J., Edwards, T.W.D., 2008. Global prediction of δA and $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ evaporation slopes for lakes and soil water accounting for seasonality. *Global Biogeochem. Cycles* 22. <https://doi.org/doi:10.1029/2007GB002997>
- Goblet, P., 2010. Simulation d'écoulement et de transport miscible en milieu poreux et fracturé.
- Gonfiantini, R., 1986. Chapter 3 - ENVIRONMENTAL ISOTOPES IN LAKE STUDIES, in: FRITZ, P., FONTES, J.C. (Eds.), *The Terrestrial Environment*, B, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp. 113–168. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42225-5.50008-5>
- Gonfiantini, R., Wassenaar, L.I., Araguas-Araguas, L., Aggarwal, P.K., 2018. A unified Craig-Gordon isotope model of stable hydrogen and oxygen isotope fractionation during fresh or saltwater evaporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 235, 224–236. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.05.020>
- Gralher, B., Herbstritt, B., Weiler, M., Wassenaar, L., Stumpp, C., 2016. Correcting Laser-Based Water Stable Isotope Readings Biased by Carrier Gas Changes, *Environmental science & technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01124>
- Granger, R.J., 1989. An examination of the concept of potential evaporation. *J. Hydrol.* 111, 9–19. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(89\)90248-5](https://doi.org/10.1016/0022-1694(89)90248-5)
- Gribb, M.M., Forkutsa, I., Hansen, A., Chandler, D.G., McNamara, J.P., 2009. The

- Effect of Various Soil Hydraulic Property Estimates on Soil Moisture Simulations All rights reserved. No part of this periodical may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, . Vadose Zo. J. 8, 321–331. <https://doi.org/10.2136/vzj2008.0088>
- Gril, J.J., Dorioz, J., 2004. Des bassins versants de recherche aux bassins opérationnels: quels bassins versants pour connaître et maîtriser les pollutions diffuses agricoles? *Ingénieries - E A T*.
- Groh, J., Puhlmann, H., Wilpert, K., 2013. Calibration of a soil-water balance model with a combined objective function for the optimization of the water retention curve, *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung*. <https://doi.org/10.5675/HyWa-2013,4-1>
- Groh, J., Stumpp, C., Lücke, A., Pütz, T., Vanderborght, J., Vereecken, H., 2018. Inverse Estimation of Soil Hydraulic and Transport Parameters of Layered Soils from Water Stable Isotope and Lysimeter Data. *Vadose Zo. J.* 17. <https://doi.org/10.2136/vzj2017.09.0168>
- Gröning, M., Lutz, H.O., Roller-Lutz, Z., Kralik, M., Gourcy, L., Pöltenstein, L., 2012. A simple rain collector preventing water re-evaporation dedicated for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis of cumulative precipitation samples. *J. Hydrol.* s 448–449, 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.04.041>
- Gupta, H. V, Kling, H., Yilmaz, K.K., Martinez, G.F., 2009. Decomposition of the mean squared error and NSE performance criteria: Implications for improving hydrological modelling. *J. Hydrol.* 377, 80–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.08.003>
- Haacker, E.M.K., Kendall, A.D., Hyndman, D.W., 2016. Water Level Declines in the High Plains Aquifer: Predevelopment to Resource Senescence. *Groundwater* 54, 231–242. <https://doi.org/10.1111/gwat.12350>
- Hargreaves, H.G., Samani, Z.A., 1982. Estimating Potential Evapotranspiration, *Journal of the Irrigation & Drainage Division - ASCE*.
- Haynes, R.J., Naidu, R., 1998. Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions: a review. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* 51, 123–137. <https://doi.org/10.1023/A:1009738307837>
- Healy, R.W., 2010. *Estimating Groundwater Recharge*. Cambridge University Press, Cambridge. [https://doi.org/DOI: 10.1017/CBO9780511780745](https://doi.org/DOI:10.1017/CBO9780511780745)
- Healy, R.W., Cook, P.G., 2002. Using groundwater levels to estimate recharge. *Hydrogeol. J.* 10, 91–109. <https://doi.org/10.1007/s10040-001-0178-0>
- Hendry, M.J., Barbour, S.L., Novakowski, K., Wassenaar, L.I., 2013. Paleohydrogeology of the Cretaceous sediments of the Williston Basin using stable isotopes of water. *Water Resour. Res.* 49, 4580–4592. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20321>

- Hendry, M. J., Schmeling, E., Wassenaar, L.I., Barbour, S.L., Pratt, D., 2015. Determining the stable isotope composition of pore water from saturated and unsaturated zone core: improvements to the direct vapour equilibration laser spectrometry method. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 19, 4427–4440. <https://doi.org/10.5194/hess-19-4427-2015>
- Herbstritt, B., Gralher, B., Weiler, M., 2012. Continuous in situ measurements of stable isotopes in liquid water. *Water Resour. Res.* 48, n/a---n/a. <https://doi.org/10.1029/2011WR011369>
- Hillel, D., 1974. Infiltration and runoff as affected by soil conditions. Hebrew University Faculty of Agriculture Report
- Hoffmann, M., Schwartengraber, R., Wessolek, G., Peters, A., 2016. Comparison of simple rain gauge measurements with precision lysimeter data. *Atmos. Res.* 174–175, 120–123. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.01.016>
- Hongxia, L., Yongqiang, Z., Francis H.S., Shiguo, C.X., 2009. Predicting runoff in ungauged catchments by using Xinanjiang model with MODIS leaf area index. *J. Hydrol.* 370, 155–162
- Horita, J., Rozanski, K., Cohen, S., 2008. Isotope effects in the evaporation of water: a status report of the Craig–Gordon model. *Isotopes Environ. Health Stud.* 44, 23–49. <https://doi.org/10.1080/10256010801887174>
- Horita, J., Wesolowski, D.J., 1994. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3425–3437. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90096-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90096-5)
- Horton, R. E., 1933. The Rôle of infiltration in the hydrologic cycle, *Eos Trans. AGU*, 14(1), 446– 460, <https://doi.org/10.1029/TR014i001p00446>.
- 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., 2013. A decade of Predictions in Ungauged Basins (PUB)—a review. *Hydrol. Sci. J.* 58, 1198–1255. <https://doi.org/10.1080/02626667.2013.803183>
- Huet, M., Chesnaux, R., Boucher, M.-A., Poirier, C., 2015. Comparing various approaches for assessing groundwater recharge at a regional scale in the Canadian Shield. *Hydrol. Sci. J.* 61, 2267–2283. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1106544>
- Ibrahim, B., wissner, D., Fowe, T., Barry, B., Aduna, A., 2015. Hydrological predictions for small ungauged watersheds in the Sudanian zone of the Volta basin in West Africa. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 4, 386–397.

<https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2015.07.007>

- Ignatev, A., Velivetchkaia, T., Sugimoto, A., Ueta, A., 2013. A soil water distillation technique using He-purging for stable isotope analysis, *Journal of Hydrology*. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.032>
- IPCC. 2007. The Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Isch, A., Montenach, D., Hammel, F., Ackerer, P., Coquet, Y., 2019. A Comparative Study of Water and Bromide Transport in a Bare Loam Soil Using Lysimeters and Field Plots. *Water*. 11, 1199.
- Jakeman, A.J., Barreteau, O., Hunt, R.J., Rinaudo, J.-D., Ross, A., Arshad, M., Hamilton, S., 2016. Integrated Groundwater Management: An Overview of Concepts and Challenges, in: Jakeman, A.J., Barreteau, O., Hunt, R.J., Rinaudo, J.-D., Ross, A. (Eds.), *Integrated Groundwater Management: Concepts, Approaches and Challenges*. Springer International Publishing, Cham, pp. 3–20. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23576-9_1
- Jury, W.A., Roth, K., 1990. Transfer functions and solute movement through soil: theory and applications. Birkhäuser Verlag AG..226 p.
- Jyrkama, I., Sykes, F., 2007. The impact of climate change on spatially varying groundwater recharge in the Grand River watershed (Ontario), *Journal of Hydrology*. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.02.036>
- Kavalanekar, N.B., Sharma, S.C., Rushton, K.R., 1992. Over-exploitation of an alluvial aquifer in Gujarat, India. *Hydrol. Sci. J.* 37, 329–346. <https://doi.org/10.1080/02626669209492599>
- Kerstel, E.R.T., Iannone, R.Q., Chenevier, M., Kass, S., Jost, H., Romanini, D., 2006. A water isotope (^2H , ^{17}O , and ^{18}O) spectrometer based on optical feedback cavity-enhanced absorption for in situ airborne applications. *Appl Phys B*. 85(2), 397–406. <https://doi.org/10.1007/s00340-006-2356-1>
- Kim, J., Jackson, R., 2012. A Global Analysis of Groundwater Recharge for Vegetation, Climate, and Soils. *Vadose Zo. J.* 11, 0. <https://doi.org/10.2136/vzj2011.0021RA>
- Kling, H., Fuchs, M., Paulin, M., 2012. Runoff conditions in the upper Danube basin under an ensemble of climate change scenarios. *J. Hydrol.* 424–425, 264–277. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.01.011>
- Koeniger, P., Gaj, M., Beyer, M., Himmelsbach, T., 2016. Review on soil water isotope-based groundwater recharge estimations. *Hydrol. Process.* 30, 2817–2834. <https://doi.org/10.1002/hyp.10775>
- Koeniger, P., Leibundgut, C., Link, T., Marshall, J.D., 2010. Stable isotopes applied as water tracers in column and field studies. *Org. Geochem.* 41, 31–40. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.07.006>

- Kool, J., Parker, J., Van Genuchten, M., 1985. Determining Soil Hydraulic Properties from One-step Outflow Experiments by Parameter Estimation: I. Theory and Numerical Studies1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 1348–1354. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900060004x>
- Kresic N., 2007. Hydrogeology and groundwater modelling. Second Edition, CRC Presse, 828 p
- Kumar, B., Nachiappan, R.P., 1999. On the sensitivity of Craig and Gordon Model for the estimation of the isotopic composition of lake evaporates. *Water Resour. Res.* 35, 1689–1691. <https://doi.org/10.1029/1999WR900011>
- Kundzewicz, Z.W., Döll, P., 2009. Will groundwater ease freshwater stress under climate change? *Hydrol. Sci. J.* 54, 665–675. <https://doi.org/10.1623/hysj.54.4.665>
- Kurita, N., Newman, B.D., Araguas-Araguas, L.J., Aggarwal, P., 2012. On the calibration of continuous, high-precision $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ measurements using an off-axis integrated cavity output spectrometer. *Atmos. Meas. Tech.* 5, 2069–2080. <https://doi.org/10.5194/amt-5-2069-2012>
- Kustas, W.P., Rango, A., Uijlenhoet, R., 1994. A simple energy budget algorithm for the snowmelt runoff model. *Water Resour. Res.* 30, 1515–1527. <https://doi.org/10.1029/94WR00152>
- Landon, M.K., Delin, G.N., Komor, S.C., Regan, C.P., 1999. Comparison of the stable-isotopic composition of soil water collected from suction lysimeters, wick samplers, and cores in a sandy unsaturated zone. *J. Hydrol.* 224, 45–54. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(99\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(99)00120-1)
- Larocque, M., Meyzonnat, G., Ouellet, M. A., Graveline, M. H., Gagné, S., Barnetche, D. et Dorner, S., 2015. Projet de connaissance des eaux souterraines de la zone de VaudreuilSoulanges - Rapport scientifique. Rapport déposé au ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques. 202 p
- Leeper, G.W., Uren, N.C., 1993. Soil Science, an Introduction. 5th Edition, Melbourne University Press, Melbourne.
- Leibundgut, C., Maloszewski, P., Külls, C., 2010. Tracers in Hydrology. Wiley.
- Leij, F.J., Russel, W.B., Lesch, S.M., 1997. Closed form expressions for water retention conductivity data. *Ground Water* 35, 848–858.
- Lerner, D.N., 1990. Groundwater recharge in urban areas. *Atmos. Environ. Part B. Urban Atmos.* 24, 29–33. [https://doi.org/10.1016/0957-1272\(90\)90006-G](https://doi.org/10.1016/0957-1272(90)90006-G)
- Lerner, D.N., Saether, O.M. and Caritat, P.D., 1997. Groundwater Recharge. In: Saether, O.M. and de Caritat, P., Eds., *Geochemical Processes, Weathering and Groundwater Recharge in Catchments*, Balkema, Rotterdam, 109–150.
- Li, H., Zhang, Y., Chiew, F., Xu, S., 2009. Predicting runoff in ungauged catchments

-
- by using Xinanjiang model with MODIS leaf area index. *J. Hydrol.* 370, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.03.003>
- Loáiciga, H., 2002. Sustainable ground-water exploitation, *International Geology Review*, 44 (12), 1115–1121.
- Loukas, A., Vasiliades, L., 2014. Streamflow simulation methods for ungauged and poorly gauged watersheds. *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.* 14, 1641–1661. <https://doi.org/10.5194/nhess-14-1641-2014>
- Lu, X., Jin, M., van Genuchten, M.T., Wang, B., 2011. Groundwater Recharge at Five Representative Sites in the Hebei Plain, China. *Groundwater* 49, 286–294. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2009.00667.x>
- Lutz, J.F., Leamer R.W., 1940. Pore-size distribution as related to the permeability of soils, *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 1939(4), 28–31.
- Maimone, M., 2004. Defining and Managing Sustainable Yield. *Groundwater* 42, 809–814. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2004.tb02739.x>
- Majoube, M., 1971. Fractionnement en oxygène 18 et en deutérium entre l’eau et sa vapeur. *J. Chim. Phys.* 68, 1423–1436. <https://doi.org/10.1051/jcp/1971681423>
- Makking, G.F., 1957. Testing the Penman formula by means of lysimeters. *J. Inst. Water Eng.* 11, 277–288.
- Maloszewski P., Zuber A., 1994. Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data, User’s guide of Flowpc program, GSF-Inst. Für Hydrol., Oberschleissheim, D-85764 Germany, 52 p.
- Maloszewski P., Zuber A., 1996. Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data. *Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrogeology*, IAEA-TECDOC-910, Vienna, Austria, 9-58.
- Mannschatz, T., Dietrich, P., 2017. Model Input Data Uncertainty and Its Potential Impact on Soil Properties, in: *Sensitivity Analysis in Earth Observation Modelling*. pp. 25–52. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803011-0.00002-1>
- Martin, P., Frind, E., 1998. Modelling a complex multi aquifer system: the Waterloo moraine. *Groundwater* 36, 679–690.
- Martin, P., Le Bissonnais, Y., Benkhadra, H., Ligneau, L., Ouvry, J.-F., 1997. Mesures du ruissellement et de l’érosion diffuse engendrés par les pratiques culturales en Pays de Caux (Normandie)/Measurement of runoff and interrill erosion generated by cultivation practices in the Pays de Caux (Normandie). *Géomorphologie Reli. Process. environnement*, Juin 1997, vol. 3, n°2. <https://doi.org/10.3406/morfo.1997.911>
- Mattei, A., Barbecot, F., Guillon, S., Goblet, P., Hélie, J.-F., Meyzonnat, G., 2019. Improved accuracy and precision of water stable isotope measurements using the direct vapour equilibration method, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. <https://doi.org/10.1002/rcm.8494>

- McKay, M.D., Beckman, R.J., Conover, W.J., 1979. A Comparison of Three Methods for Selecting Values of Input Variables in the Analysis of Output from a Computer Code. *Technometrics* 21, 239–245. <https://doi.org/10.2307/1268522>
- Melayah, A., Bruckler, L., Bariac, T. 1996. Modeling the Transport of Water Stable Isotopes in Unsaturated Soils Under Natural Conditions: 1. Theory, *Water Resour. Res.* 32(7), 2047– 2054. doi:10.1029/96WR00674
- Mermoud, A., Xu, D., 2006. Comparative Analysis of Three Methods to Generate Soil Hydraulic Functions. *Soil Tillage Res.* 87, 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.still.2005.02.034>
- Mertens, J., Stenger, R., Barkle, G.F., 2006. Multiobjective Inverse Modelling for Soil Parameter Estimation and Model Verification. *Vadose Zo. J.* 5, 917–933. <https://doi.org/10.2136/vzj2005.0117>
- Merz, R., Blöschl, G., 2004. Regionalisation of Catchment Model Parameters. *J. Hydrol.* 287, 95–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2003.09.028>
- Mesinger, F., DiMego, G., Kalnay, E., Mitchell, K., Shafran, P.C., Ebisuzaki, W., Jović, D., Woollen, J., Rogers, E., Berbery, E.H., Ek, M.B., Fan, Y., Grumbine, R., Higgins, W., Li, H., Lin, Y., Manikin, G., Parrish, D., Shi, W., 2006. North American Regional Reanalysis. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 87, 343–360. <https://doi.org/10.1175/BAMS-87-3-343>
- Morton, F.I., 1983. Operational estimates of areal evapo-transpiration and their significance to the science and practice of hydrology. *J. Hydrol.* 66, 1–76. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(83\)90177-4](https://doi.org/10.1016/0022-1694(83)90177-4)
- Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 12, 513–522. <https://doi.org/doi:10.1029/WR012i003p00513>
- Mueller, M.H., Alaoui, A., Kuells, C., Leistert, H., Meusburger, K., Stumpp, C., Weiler, M., Alewell, C., 2014. Tracking water pathways in steep hillslopes by $\delta^{18}\text{O}$ depth profiles of soil water. *J. Hydrol.* 519, 340–352.
- Myneni, R., Knyazikhin, Y., Park, T., 2015. MCD15A3H MODIS/Terra+Aqua Leaf Area Index/FPAR 4-day L4 Global 500m SIN Grid V006. NASA EOSDIS Land Processes DAAC. <http://doi.org/10.5067/MODIS/MCD15A3H.006>
- Oerter, E., Finstad, K., Schaefer, J., Goldsmith, G.R., Dawson, T., Amundson, R., 2014. Oxygen isotope fractionation effects in soil water via interaction with cations (Mg, Ca, K, Na) adsorbed to phyllosilicate clay minerals. *J. Hydrol.* 515, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.04.029>
- Oerter, E.J., Perelet, A., Pardyjak, E., Bowen, G., 2017. Membrane inlet laser spectroscopy to measure H and O stable isotope compositions of soil and sediment pore water with high sample throughput. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 31, 75–84. <https://doi.org/10.1002/rcm.7768>

-
- OMM, 1986. Intercomparison of models of snowmelt runoff. Operational Hydrology Report No 23. World Meteorological Organisation, Genève.
- O'Neil, J.R., Truesdell, A.H., 1991. Oxygen isotope fractionation studies of solute-water interactions. *Stable Isotope Geochem.: A Tribute Samuel Epstein* 3, 17.
- Orlowski, N., Frede, H.-G., Brüggemann, N., Breuer, L., 2013. Validation and application of a cryogenic vacuum extraction system for soil and plant water extraction for isotope analysis. *J. Sens. Sens. Syst.* 2, 179–193. <https://doi.org/10.5194/jsss-2-179-2013>
- Orlowski, N., Pratt, D., McDonnell, J., 2016. Intercomparison of soil pore water extraction methods for stable isotope analysis. *Hydrological Processes*. <https://doi.org/10.1002/hyp.10870>
- Orlowski, N., Breuer, L., Angeli, N., Boeckx, P., Brumbt, C., Cook, C. S., Dubbert, M., Dyckmans, J., Gallagher, B., Gralher, B., Herbstritt, B., Hervé-Fernández, P., Hissler, C., Koeniger, P., Legout, A., Macdonald, C. J., Oyarzún, C., Redelstein, R., Seidler, C., Siegwolf, R., Stumpp, C., Thomsen, S., Weiler, M., Werner, C., and McDonnell, J.J., 2018. Inter-laboratory comparison of cryogenic water extraction systems for stable isotope analysis of soil water. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 22, 3619–3637, <https://doi.org/10.5194/hess-22-3619-2018>
- Oudin, L., Andréassian, V., Perrin, C., Michel, C., Le Moine, N., 2008. Spatial proximity, physical similarity, regression and ungaged catchments: A comparison of regionalization approaches based on 913 French catchments. *Water Resour. Res.* 44. <https://doi.org/10.1029/2007WR006240>
- Oudin, L., Kay, A., Andréassian, V., Perrin, C., 2010. Are seemingly physically similar catchments truly hydrologically similar? *Water Resour. Res.* 46. <https://doi.org/10.1029/2009WR008887>
- Pachepsky, Y., Smettem, K., Vanderborght, J., Herbst, M., Vereecken, H., Wösten, H., 2004. Reality and fiction of models and data in soil hydrology.
- Paniconi, C., Putti, M., 2015. Physically based modelling in catchment hydrology at 50: Survey and outlook. *Water Resour. Res.* 51, 7090–7129. <https://doi.org/10.1002/2015WR017780>
- Parajka, J., Viglione, A., Rogger, M., Salinas, J.L., Sivapalan, M., Blöschl, G., 2013. Comparative assessment of predictions in ungauged basins – Part 1: Runoff-hydrograph studies. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 17, 1783–1795. <https://doi.org/10.5194/hess-17-1783-2013>
- Patterson, R.J., Frape, S.K., Dykes, L.S., McLeod, R.A., 1978. A coring and squeezing technique for the detailed study of subsurface water chemistry. *Can. J. Earth Sci.* 15, 162–169. <https://doi.org/10.1139/e78-014>
- Penman, H., 1951. The role of vegetation in meteorology, soil mechanics and hydrology. *Br. J. Appl. Phys.* 2, 145.

3443/2/6/301

- Penman, H.L., 1948. Natural evaporation from open water, bare soil and grass. *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* 193, 120–145. <https://doi.org/10.1098/rspa.1948.0037>
- Perrin, C., Michel, C., Andréassian, V., 2003. Improvement of a Parsimonious Model for Streamflow Simulation. *J. Hydrol.* 279, 275–289. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(03\)00225-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(03)00225-7)
- Perrin, C., Michel, C., Andréassian, V., 2007. Modèles hydrologiques du Génie Rural (GR), rapport, Cemagref, 16 p
- Peters-Lidard, C., M. Mocko, D., Garcia, M., Santanello, J., A. Tischler, M., Susan Moran, M., Wu, Y., 2008. Role of precipitation uncertainty in the estimation of hydrologic soil properties using remotely sensed soil moisture in a semiarid environment, *Water Resource Research.* <https://doi.org/10.1029/2007WR005884>
- Petit, O., 2004. La surexploitation des eaux souterraines : enjeux et gouvernance. *Natures Sci. Sociétés* 12, 146–156.
- Priestley, C.H., Taylor, R.J., 1972. On the Assessment of Surface Heat Flux and Evaporation Using Large-Scale Parameters. *Mon. Weather Rev.* 100, 81–92.
- Revesz, K., Woods, P.H., 1990. A method to extract soil water for stable isotope analysis. *J. Hydrol.* 115, 397–406. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(90\)90217-L](https://doi.org/10.1016/0022-1694(90)90217-L)
- Rice, R.C., Bowman, R.S., Jaynes, D.B., 1986. Percolation of Water Below an Irrigated Field1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 855–859. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000040005x>
- Richard, T., Mercury, L., Massault, M., Michelot, J.-L., 2006. Experimental study of D/H isotopic fractionation factor of water adsorbed on porous silica tubes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1159–1169. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.028>
- Richards, L.A., 1931. CAPILLARY CONDUCTION OF LIQUIDS THROUGH POROUS MEDIUMS. *Physics (College. Park. Md).* 1, 318–333. <https://doi.org/10.1063/1.1745010>
- Risi, C., 2009. Les isotopes stables de l'eau: Applications à l'étude du cycle de l'eau et des variations du climat, PhD thesis, Univ. Pierre Marie Curie.
- Ritchie, J., 1972. A Model for Predicting Evaporation From a Low Crop With Incomplete Cover. *Water Resour. Res. - WATER RESOUR RES* 8. <https://doi.org/10.1029/WR008i005p01204>
- Ritter, A., Hupet, F., Muñoz-Carpena, R., Lambot, S., Vanclooster, M., 2003. Using inverse methods for estimating soil hydraulic properties from field data as an alternative to direct methods. *Agric. Water Manag.* 59, 77–96.

- [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-3774\(02\)00160-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-3774(02)00160-9)
- Salama, R.B., Farrington, P., Bartle, G.A., Watson, G.D., 1993. Distribution of recharge and discharge areas in a first-order catchment as interpreted from water level patterns. *J. Hydrol.* 143, 259–277. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-1694\(93\)90195-F](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-1694(93)90195-F)
- Saltelli, A., 2002. Sensitivity Analysis for Importance Assessment. *Risk Anal.* 22, 579–590. <https://doi.org/10.1111/0272-4332.00040>
- Scanlon, B.R., Healy, R.W., Cook, P.G., 2002. Choosing appropriate techniques for quantifying groundwater recharge. *Hydrogeol. J.* 10, 18–39. <https://doi.org/10.1007/s10040-001-0176-2>
- Scharnagl, B., Vrugt, J.A., Vereecken, H., Herbst, M., 2011. Inverse modelling of in situ soil water dynamics: investigating the effect of different prior distributions of the soil hydraulic parameters. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 15, 3043–3059. <https://doi.org/10.5194/hess-15-3043-2011>
- Schmidt, M., Maseyk, K., Lett, C., Biron, P., Richard, P., Bariac, T., Seibt, U., 2010. Concentration effects on laser-based ^{18}O and ^2H measurements and implications for the calibration of vapour data with liquid standards. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 24, 3553–3561. <https://doi.org/10.1002/rcm.4813>
- Seeger, S., Weiler, M., 2014. Reevaluation of transit time distributions, mean transit times and their relation to catchment topography. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 18, 4751–4771. <https://doi.org/10.5194/hess-18-4751-2014>
- Shamsudduha, M., Taylor, R.G., Longuevergne, L., 2012. Monitoring groundwater storage changes in the highly seasonal humid tropics: Validation of GRACE measurements in the Bengal Basin. *Water Resour. Res.* 48. <https://doi.org/10.1029/2011WR010993>
- Sharma, M.L., 1986. Measurement and prediction of natural groundwater recharge an overview. *J. Hydrol. (New Zealand)* 25, 49–56.
- Shaw, E.M., 1983. *Hydrology in Practice*. Chapman and Hall, London, UK., 569p.
- Simmers, I., 1988. *Estimation of Natural Groundwater Recharge*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-7780-9>.
- Simunek Jirka, J., Saito, H., Sakai, M., Van Genuchten, M., 2008. The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media.
- Sivapalan, M., Takeuchi, K., Franks, S.W., Gupta, V.K., Karambiri, H., Lakshmi, V., Liang, X., McDonnell, J.J., Mendiondo, E.M., O’Connell, P.E., Oki, T., Pomeroy, J.W., Schertzer, D., Uhlenbrook, S., Zehe, E., 2003. IAHS Decade on Predictions in Ungauged Basins (PUB), 2003–2012: Shaping an exciting future for the hydrological sciences. *Hydrol. Sci. J.* 48, 857–880. <https://doi.org/10.1623/hysj.48.6.857.51421>

- Skrzypek, G., Mydlowski, A., Dogramaci, S., Hedley, P., Gibson, J.J., Grierson, P.F., 2015. Estimation of evaporative loss based on the stable isotope composition of water using Hydrocalculator. *J. Hydrol.* 523, 781–789. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.02.010>
- Smith, G.I., Friedman, I., Klieforth, H., Hardcastle, K., 1979. Areal Distribution of Deuterium in Eastern California Precipitation, 1968–1969. *J. Appl. Meteorol.* 18, 172–188. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1979\)018<0172:ADODIE>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1979)018<0172:ADODIE>2.0.CO;2)
- Sobol', I.M., 2001. Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their Monte Carlo estimates. *Math. Comput. Simul.* 55, 271–280. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-4754\(00\)00270-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-4754(00)00270-6)
- Sophocleous, M., 2000. The Origin and Evolution of Safe-Yield Policies in the Kansas Groundwater Management Districts. *Nat. Resour. Res.* 9, 99–110. <https://doi.org/10.1023/A:1010139325667>
- Souchez, R., Lorrain r., Tison J.L., 2002. Stable water isotopes and the physical environment. *Belgeo.* 2, 133–144.
- Sprenger, M., Herbstritt, B., Weiler, M., 2015a. Established methods and new opportunities for pore water stable isotope analysis. *Hydrol. Process.* 29, 5174–5192. <https://doi.org/10.1002/hyp.10643>
- Sprenger, M., Leistert, H., Gimbel, K., Weiler, M., 2016a. Illuminating hydrological processes at the soil-vegetation-atmosphere interface with water stable isotopes. *Rev. Geophys.* 54, 674–704. <https://doi.org/10.1002/2015RG000515>
- Sprenger, M., Seeger, S., Blume, T., Weiler, M., 2016b. Travel times in the vadose zone: Variability in space and time. *Water Resour. Res.* 52, 5727–5754. <https://doi.org/10.1002/2015WR018077>
- Sprenger, M., Tetzlaff, D., Buttle, J., Laudon, H., Leistert, H., Mitchell, C.P.J., Snelgrove, J., Weiler, M., Soulsby, C., 2018. Measuring and Modelling Stable Isotopes of Mobile and Bulk Soil Water. *Vadose Zo. J.* 17.
- Sprenger, M., Volkmann, T.H.M., Blume, T., Weiler, M., 2015b. Estimating flow and transport parameters in the unsaturated zone with pore water stable isotopes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 19, 2617–2635. <https://doi.org/https://doi.org/10.5194/hess-19-2617-2015>
- Stumpp, C., Brüggemann, N., Wingate, L., 2018. Stable Isotope Approaches in Vadose Zone Research. *Vadose Zo. J.* 17. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.05.0096>
- Stumpp, C., Hendry, M.J., 2012b. Spatial and temporal dynamics of water flow and solute transport in a heterogeneous glacial till: The application of high-resolution profiles of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in pore waters. *J. Hydrol.* 438, 203–214.
- Stumpp, C., Maloszewski, P., Stichler, W., Maciejewski, S., 2007. Quantification of the heterogeneity of the unsaturated zone based on environmental deuterium

- observed in lysimeter experiments. *Hydrol. Sci. J.* 52, 748–762. <https://doi.org/10.1623/hysj.52.4.748>
- Stump, C., Stichler, W., Kandolf, M., Šimůnek, J., 2012a. Effects of Land Cover and Fertilization Method on Water Flow and Solute Transport in Five Lysimeters: A Long-Term Study Using Stable Water Isotopes. *Vadose Zo. J.* 11. <https://doi.org/10.2136/vzj2011.0075>
- Sutanto, S., Wenninger, J., Coenders-Gerrits, M., Uhlenbrook, S., 2012. Partitioning of evaporation into transpiration, soil evaporation and interception: A comparison between isotope measurements and a HYDRUS-1D model, *Hydrology and Earth System Sciences*. <https://doi.org/10.5194/hess-16-2605-2012>
- Taylor, R., Scanlon, B., Doell, P., Rodell, M., van Beek, R., Wada, Y., Longuevergne, L., Leblanc, M., S. Famiglietti, J., Edmunds, M., Konikow, L., Green, T., Chen, J., Taniguchi, M., Bierkens, M.F.P., Macdonald, A., Fan, Y., Maxwell, R., Yechieli, Y., Treidel, H., 2013. Ground water and climate change. *Nat. Clim. Chang.* 3, 322–329. <https://doi.org/10.1038/nclimate1744>
- Therrien R., McLaren R.G., Sudicky E.A., Panday S.M., 2010. HydroGeoSphere: a three-dimensional numerical model describing fully-integrated subsurface and surface flow and solute transport (draft edition 23 July 2010). Groundwater Simulations Group, University of Waterloo, Waterloo, ON. <http://hydrogeosphere.org/>.
- Thorntwaite, C.W. Mather, J.R., 1955. Water balance publication in climatology. Drexel Ins. of Tech., 8(1).
- Thorntwaite, C. W., 1948. An Approach toward a Rational Classification of Climate. *Geographical Review*, 38(1), 55–94. <https://doi.org/10.2307/210739>.
- Todd, D., 1956. Ground water hydrology. New York. <https://doi.org/10.1002/qj.49708737126>
- Tremoy, G., Vimeux, F., Cattani, O., Mayaki, S., Souley, I., Favreau, G., 2011. Measurements of water vapor isotope ratios with wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy technology: New insights and important caveats for deuterium excess measurements in tropical areas in comparison with isotope-ratio mass spectrometry, *Rapid communications in mass spectrometry: RCM*. <https://doi.org/10.1002/rcm.5252>
- Tromble, J.J., Renard, K.G., Thatcher, A.P., 1974. Infiltration for three rangeland soil- vegetation complexes. *Journal of Range Management*, 27, 318–321.
- Usher, W., Herman, J., Mutel, C., 2015. SALib: Sensitivity Analysis Library in Python (Numpy). Contains Sobol, Morris, Fractional Factorial and FAST methods. <http://SALib.github.io/SALib/>. <https://doi.org/10.5281/zenodo.29323>
- Valéry, A., 2010. Modélisation précipitations – débit sous influence nivale

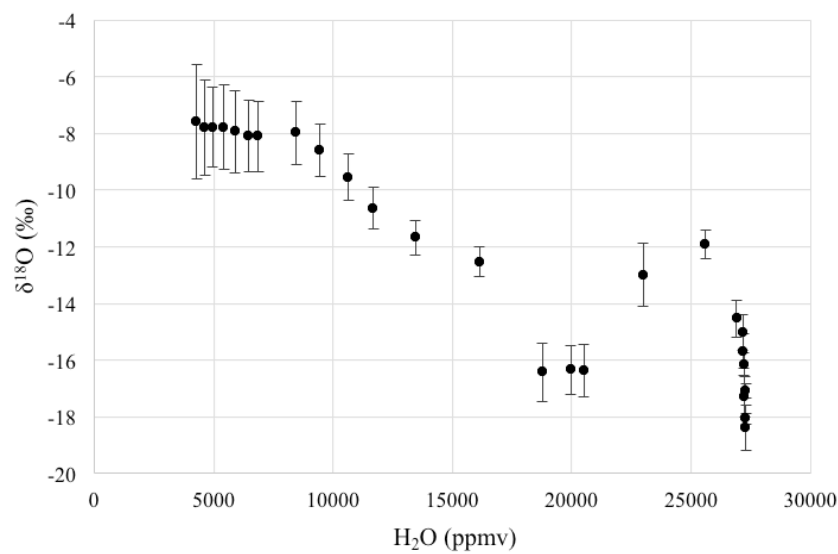
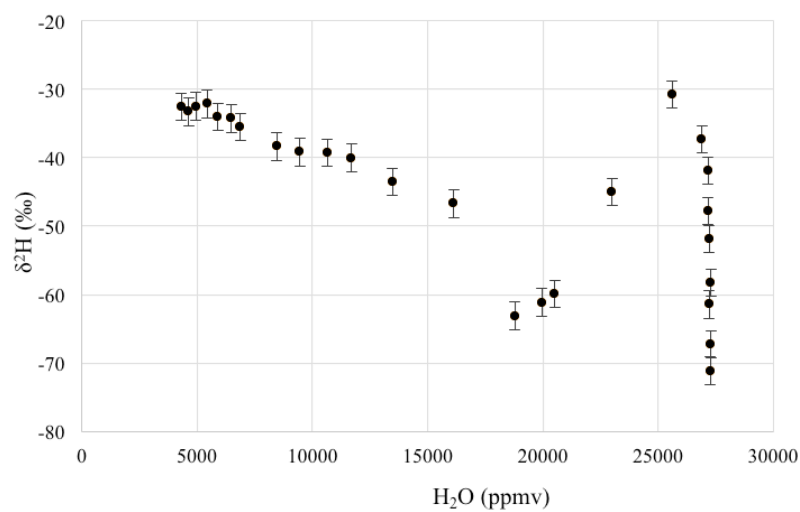
- Elaboration d'un module neige et évaluation sur 380 bassins versants, pHD AgroParisTech 405p.
- Van Genuchten, M., 1980. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils¹, Soil Science Society of America Journal. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x>
- Van Genuchten, M., Wierenga, P.J., 1976. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, 473–480. <https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000040011x>
- Van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J., 1977. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media: II. Experimental Evaluation with Tritium (³H₂O)¹. Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 272–278. <https://doi.org/10.2136/sssaj1977.03615995004100020022x>
- Vanderborght, J., Vereecken, H., 2007. One-Dimensional Modelling of Transport in Soils with Depth-Dependent Dispersion, Sorption and Decay. Vadose Zo. J. 6, 140–148. <https://doi.org/10.2136/vzj2006.0103>
- Velázquez, J.A., Schmid, J., Ricard, S., Muerth, M.J., Gauvin St-Denis, B., Minville, M., Chaumont, D., Caya, D., Ludwig, R., Turcotte, R., 2013. An ensemble approach to assess hydrological models' contribution to uncertainties in the analysis of climate change impact on water resources. Hydrol. Earth Syst. Sci. 17, 565–578. <https://doi.org/10.5194/hess-17-565-2013>
- Vereecken, H., Huisman, J.A., Bogena, H., Vanderborght, J., Vrugt, J.A., Hopmans, J.W., 2008. On the value of soil moisture measurements in vadose zone hydrology: A review. Water Resour. Res. 44. <https://doi.org/10.1029/2008WR006829>
- Vereecken, H., Weynants, M., Javaux, M., Pachepsky, Y., G. Schaap, M., Van Genuchten, M., 2010. Using Pedotransfer Functions to Estimate the van Genuchten–Mualem Soil Hydraulic Properties: A Review. Vadose Zo. J. 9, 795–820. <https://doi.org/10.2136/vzj2010.0045>
- Volkman, T.H.M., Weiler, M., 2014. Continual in situ monitoring of pore water stable isotopes in the subsurface. Hydrol. Earth Syst. Sci. 18, 1819–1833. <https://doi.org/10.5194/hess-18-1819-2014>
- Vrugt, J.A., ter Braak, C.J.F., Clark, M.P., Hyman, J.M., Robinson, B.A., 2008. Treatment of input uncertainty in hydrologic modelling: Doing hydrology backward with Markov chain Monte Carlo simulation. Water Resour. Res. 44. <https://doi.org/10.1029/2007WR006720>
- Wada, Y., van Beek, L.P.H., van Kempen, C.M., Reckman, J.W.T.M., Vasak, S., Bierkens, M.F.P., 2010. Global depletion of groundwater resources. Geophys. Res. Lett. 37. <https://doi.org/10.1029/2010GL044571>
- Wagner, T., S. Wheeler, H., 2006. Parameter Estimation and Regionalization for Continuous Rainfall-Runoff Models Including Uncertainty. J. Hydrol. 320, 132–

154. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.07.015>
- Wang, L., Caylor, K.K., Dragoni, D., 2009. On the calibration of continuous, high-precision $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ measurements using an off-axis integrated cavity output spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23, 530–536. <https://doi.org/10.1002/rcm.3905>
- Wang, T., Franz, T.E., Yue, W., Szilagyi, J., Zlotnik, V.A., You, J., Chen, X., Shulski, M.D., Young, A., 2016. Feasibility analysis of using inverse modelling for estimating natural groundwater recharge from a large-scale soil moisture monitoring network. *J. Hydrol.* 533, 250–265. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.12.019>
- Ward, A.L., Gee, G.W., 1997. Performance Evaluation of a Field-Scale Surface Barrier. *J. Environ. Qual.* 26, 694–705. <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600030015x>
- Wassenaar, L., Hendry, M., Chostner, V., Lis, G., 2008. High resolution pore water $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements by $\text{H}_2\text{O}(\text{liquid})\text{-H}_2\text{O}(\text{vapor})$ equilibration laser spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9262–9267.
- Westenbroek, S., Kelson, V., Dripps, W., Hunt, R., Bradbury, K., 2009. SWB--a Modified Thornthwaite-Mather Soil-Water-Balance Code for Estimating Groundwater Recharge. US Geol. Surv. Tech. Methods Rep. 79.
- Whelan, B.R., Barrow, N.J., 1980. A Study of a Method for Displacing Soil Solution by Centrifuging with an Immiscible Liquid1. *J. Environ. Qual.* 9, 315–319. <https://doi.org/10.2134/jeq1980.00472425000900020031x>
- Wöhling T. A4 - Vrugt, J.A. A4 - Barkle, G.F., T.A.-W., 2008. Comparison of Three Multiobjective Optimization Algorithms for Inverse Modelling of Vadose Zone Hydraulic Properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v. 72, 305-319–2008 v.72 no.2. <https://doi.org/10.2136/sssaj2007.0176>
- Wöhling, T., Vrugt, J.A., 2011. Multiresponse multilayer vadose zone model calibration using Markov chain Monte Carlo simulation and field water retention data. *Water Resour. Res.* 47. <https://doi.org/10.1029/2010WR009265>
- Wood, M.K., Blackburn, W., 1981. Grazing systems: their influence on infiltration rates in the rolling Plains of Texas. *Journal of Range Management.* 34, 331–335.
- Xu, C.-Y., Chen, D., 2005. Comparison of seven models for estimation of evapotranspiration and groundwater recharge using lysimeter measurement data in Germany. *Hydrol. Process.* 19, 3717–3734. <https://doi.org/10.1002/hyp.5853>
- Zimmermann, U., MüNnich, K.O., Roether, W., 2013. Downward Movement of Soil Moisture Traced by Means of Hydrogen Isotopes, in: *Isotope Techniques in the Hydrologic Cycle*. American Geophysical Union (AGU), pp. 28–36. <https://doi.org/10.1029/GM011p0028>

ANNEXES

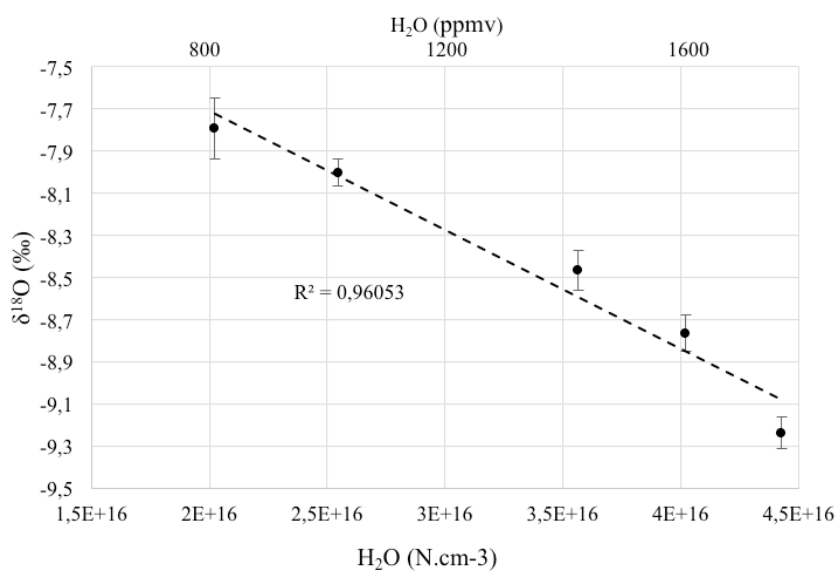
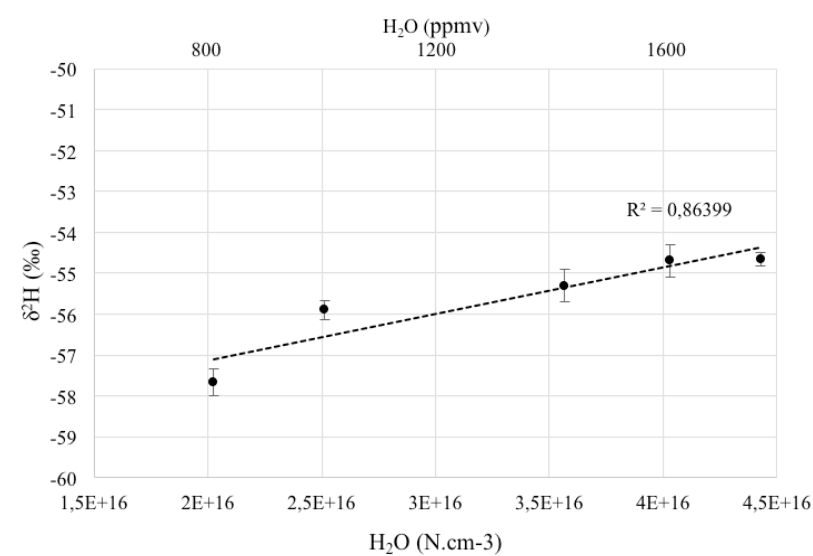
Annexe 1 : Dépendance de la mesure isotopique ($\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$) à la concentration en H_2O de l'analyseur

Mode vapeur



*Les mesures moyennées toutes les 300s sont présentées ici.

Mode liquide



**10 injections ont été réalisées pour chaque concentration en H2O testés. Ici la moyenne des 5 dernières injections est présentée.*

**Annexe 2 : $\sigma \delta^2\text{H}$ et $\sigma \delta^{18}\text{O}$ obtenus sur 228 échantillons
de sol mesurés à partir du protocole de mesure par
équilibration directe mis en place dans le cadre de ces
travaux de thèse**

Textural class	$\sigma \delta^2\text{H} (\text{‰})$	$\sigma \delta^{18}\text{O} (\text{‰})$	Textural class	$\sigma \delta^2\text{H} (\text{‰})$	$\sigma \delta^{18}\text{O} (\text{‰})$
Coarse Sand	0,41	0,05	Medium Silt	0,13	0,03
Coarse Sand	0,39	0,05	Medium Silt	0,34	0,02
Coarse Sand	0,2	0,02	Medium Silt	0,42	0,06
Coarse Sand	0,79	0,04	Medium Silt	0,42	0,02
Coarse Sand	0,74	0,03	Medium Silt	0,08	0,05
Coarse Sand	0,09	0,04	Medium Silt	0,42	0,04
Coarse Sand	0,2	0,05	Medium Silt	0,2	0,04
Coarse Sand	0,6	0,04	Medium Silt	0,05	0,02
Coarse Sand	0,36	0,03	Medium Silt	0,41	0,04
Coarse Sand	0,08	0,15	Medium Silt	0,7	0,01
Coarse Sand	0,43	0,03	Medium Silt	0,11	0,02
Coarse Sand	0,08	0,03	Medium Sand	0,21	0,03
Coarse Sand	0,41	0,04	Medium Sand	0,11	0,02
Coarse Sand	0,43	0,06	Medium Sand	0,41	0,03
Coarse Sand	0,12	0,05	Medium Sand	0,3	0,05
Coarse Sand	0,32	0,02	Medium Sand	0,46	0,03
Coarse Sand	0,23	0,04	Medium Sand	0,37	0,01
Coarse Sand	0,26	0,01	Medium Sand	0,59	0,05
Coarse Sand	0,12	0,04	Medium Sand	0,39	0,07
Coarse Sand	0,42	0,06	Medium Sand	0,39	0,02
Coarse Sand	0,2	0,05	Medium Sand	0,54	0,04
Coarse Sand	0,24	0,04	Medium Sand	0,05	0,05
Coarse Sand	0,51	0,06	Medium Sand	0,41	0,03
Coarse Sand	0,68	0,03	Medium Sand	0,13	0,02
Coarse Sand	0,2	0,05	Medium Sand	0,13	0,03
Coarse Sand	0,63	0,02	Medium Sand	0,46	0,01
Medium Silt	0,38	0,01	Medium Sand	0,37	0,01
Medium Silt	0,38	0,01	Medium Sand	0,03	0,03
Medium Silt	0,16	0,02	Medium Sand	0,16	0,07
Medium Silt	0,2	0,05	Medium Sand	0,59	0,06
Medium Silt	0,33	0,01	Medium Sand	0,22	0,07
Medium Silt	0,29	0,07	Medium Sand	0,15	0,03

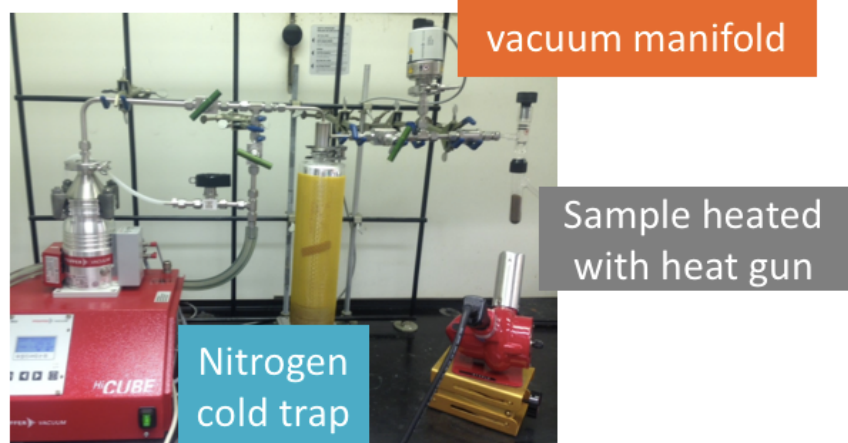
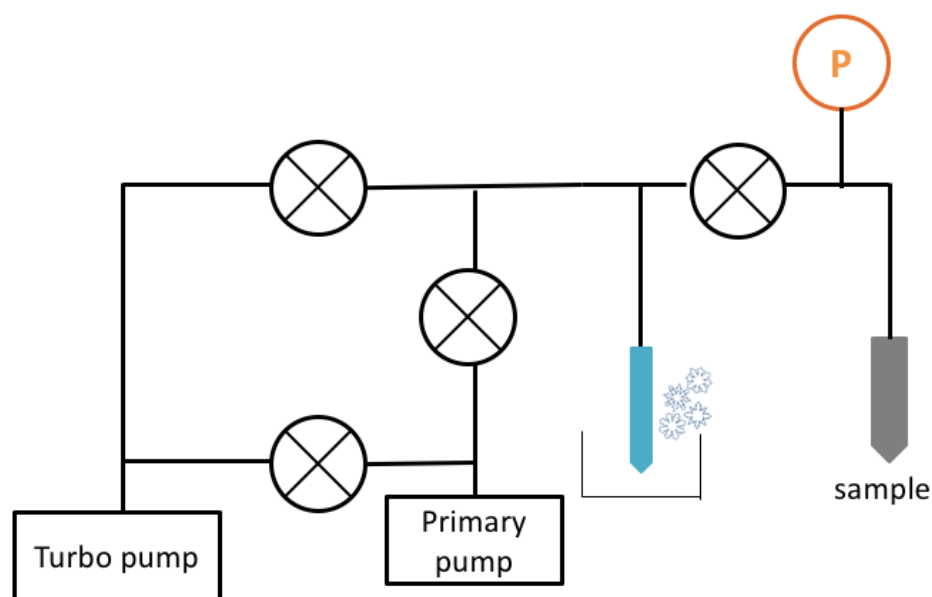
Textural class	$\sigma \delta^2\text{H} (\text{‰})$	$\sigma \delta^{18}\text{O} (\text{‰})$	Textural class	$\sigma \delta^2\text{H} (\text{‰})$	$\sigma \delta^{18}\text{O} (\text{‰})$
Medium Sand	0,15	0,02	Medium Sand	0,61	0,05
Medium Sand	0,23	0,06	Medium Sand	0,29	0,01
Medium Sand	0,09	0,06	Medium Sand	0,32	0,06
Medium Sand	0,47	0,03	Medium Sand	0,39	0,02
Medium Sand	0,47	0,01	Medium Sand	0,36	0,03
Medium Sand	0,53	0,02	Medium Sand	0,26	0,02
Medium Sand	0,25	0,03	Medium Sand	0,34	0,06
Medium Sand	0,23	0,02	Medium Sand	0,30	0,03
Medium Sand	0,19	0,03	Medium Sand	0,37	0,01
Medium Sand	0,23	0,06	Medium Sand	0,41	0,05
Medium Sand	0,16	0,07	Medium Sand	0,27	0,08
Medium Sand	0,39	0,02	Medium Sand	0,45	0,03
Medium Sand	0,13	0,03	Medium Sand	0,62	0,05
Medium Sand	0,38	0,03	Medium Sand	0,42	0,04
Medium Sand	0,20	0,05	Medium Sand	0,29	0,06
Medium Sand	0,25	0,02	Medium Sand	0,27	0,06
Medium Sand	0,30	0,03	Medium Sand	0,30	0,03
Medium Sand	0,21	0,06	Medium Sand	0,11	0,04
Medium Sand	0,79	0,02	Medium Sand	0,32	0,04
Medium Sand	0,29	0,01	Medium Sand	0,37	0,02
Medium Sand	0,07	0,04	Medium Sand	0,15	0,03
Medium Sand	0,07	0,02	Medium Sand	0,32	0,03
Medium Sand	0,52	0,05	Medium Sand	0,56	0,11
Medium Sand	0,15	0,08	Medium Sand	0,46	0,05
Medium Sand	0,29	0,02	Medium Sand	0,16	0,04
Medium Sand	0,61	0,01	Medium Sand	0,34	0,06
Medium Sand	0,28	0,03	Medium Sand	0,29	0,04
Medium Sand	0,25	0,03	Medium Sand	0,04	0,04
Medium Sand	0,42	0,04	Medium Sand	0,30	0,06
Medium Sand	0,62	0,02	Medium Sand	0,76	0,03
Medium Sand	0,59	0,04	Medium Sand	0,24	0,05
Medium Sand	0,23	0,04	Medium Sand	0,44	0,12
Medium Sand	0,09	0,02	Medium Sand	0,80	0,00
Medium Sand	0,28	0,04	Medium Sand	0,16	0,05
Medium Sand	0,43	0,02	Medium Sand	0,06	0,03
Medium Sand	0,22	0,02	Medium Sand	0,40	0,06
Medium Sand	0,13	0,01	Medium Sand	0,60	0,09
Medium Sand	0,35	0,04	Medium Sand	0,2	0,03

Textural class	$\sigma \delta^2\text{H} (\text{‰})$	$\sigma \delta^{18}\text{O} (\text{‰})$
Medium Sand	0,42	0,03
Medium Sand	0,21	0,04
Medium Sand	0,61	0,05
Medium Sand	0,58	0,1
Medium Sand	0,14	0,12
Medium Sand	0,81	0,08
Medium Sand	0,78	0,06
Medium Sand	0,47	0,06
Medium Sand	0,12	0,04
Medium Sand	0,19	0,06
Medium Sand	0,32	0,02
Medium Sand	0,29	0,01
Medium Sand	0,1	0,01
Medium Sand	0,61	0,05
Medium Sand	0,35	0,03
Medium Sand	0,51	0,02
Medium Sand	0,27	0,04
Medium Sand	0,42	0,03
Medium Sand	0,22	0,03
Medium Sand	0,22	0,05
Fine Sand	0,5	0,01
Fine Sand	0,57	0,05
Fine Sand	0,6	0,04
Fine Sand	0,07	0,01
Fine Sand	0,69	0,05
Fine Sand	0,3	0,05
Fine Sand	0,23	0,04
Fine Sand	0,2	0,06
Fine Sand	0,48	0,06
Fine Sand	0,38	0,04
Fine Sand	0,12	0,14
Fine Sand	0,33	0,02
Fine Sand	0,22	0,07
Fine Sand	0,2	0,04
Fine Sand	0,44	0,07
Fine Sand	0,27	0,02
Fine Sand	0,37	0,04

Textural class	$\sigma \delta^2\text{H} (\text{‰})$	$\sigma \delta^{18}\text{O} (\text{‰})$
Fine Sand	0,37	0,02
Fine Sand	0,36	0,09
Fine Sand	0,09	0,05
Fine Sand	0,21	0,02
Fine Sand	0,22	0,03
Fine Sand	0,45	0,02
Fine Sand	0,49	0,03
Fine Sand	0,46	0,04
Fine Sand	0,13	0,03
Fine Sand	0,41	0,03
Fine Sand	0,39	0,08
Fine Sand	0,28	0,04
Fine Sand	0,15	0,03
Fine Sand	0,37	0,01
Fine Sand	0,34	0,06
Fine Sand	0,08	0,06
Fine Sand	0,21	0,02
Fine Sand	0,46	0,06
Fine Sand	0,29	0,02
Fine Sand	0,27	0,02
Fine Sand	0,16	0,02
Fine Sand	0,4	0,02
Fine Sand	0,18	0,02
Fine Sand	0,74	0,03
Fine Sand	0,56	0,02
Fine Sand	0,21	0,02
Fine Sand	0,05	0,04
Fine Sand	0,14	0,01
Fine Sand	0,37	0,07
Fine Sand	0,17	0,02
Fine Sand	0,29	0,03
Fine Sand	0,39	0,03
Fine Sand	0,11	0,03
Fine Sand	0,36	0,04

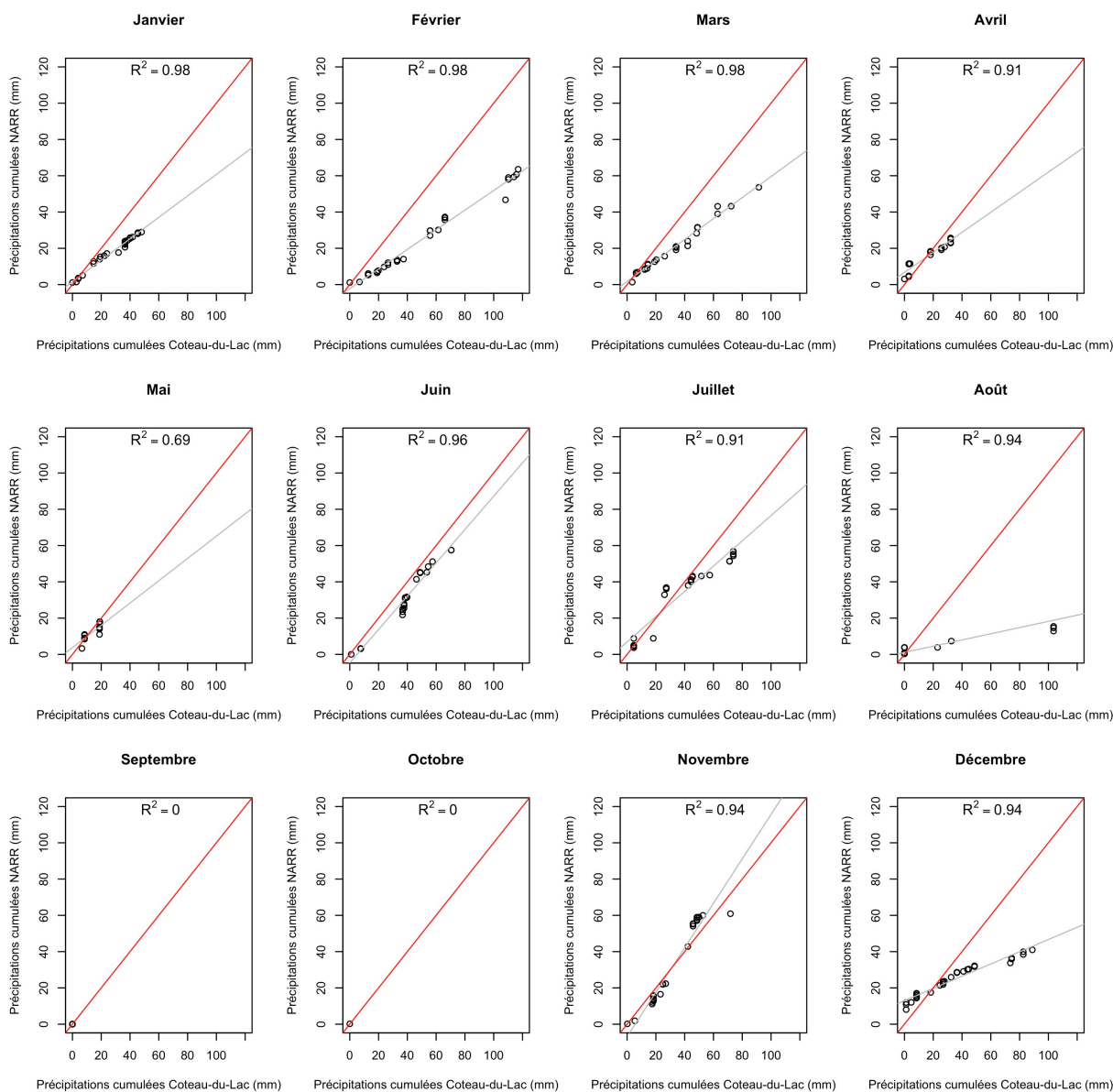
	$\sigma \delta^2\text{H} (\text{‰})$	$\sigma \delta^{18}\text{O} (\text{‰})$
Mean	0,343	0,039

**Annexe 3 : Ligne d'extraction cryogénique mise en place
au sein du laboratoire GEOTOP UQAM**

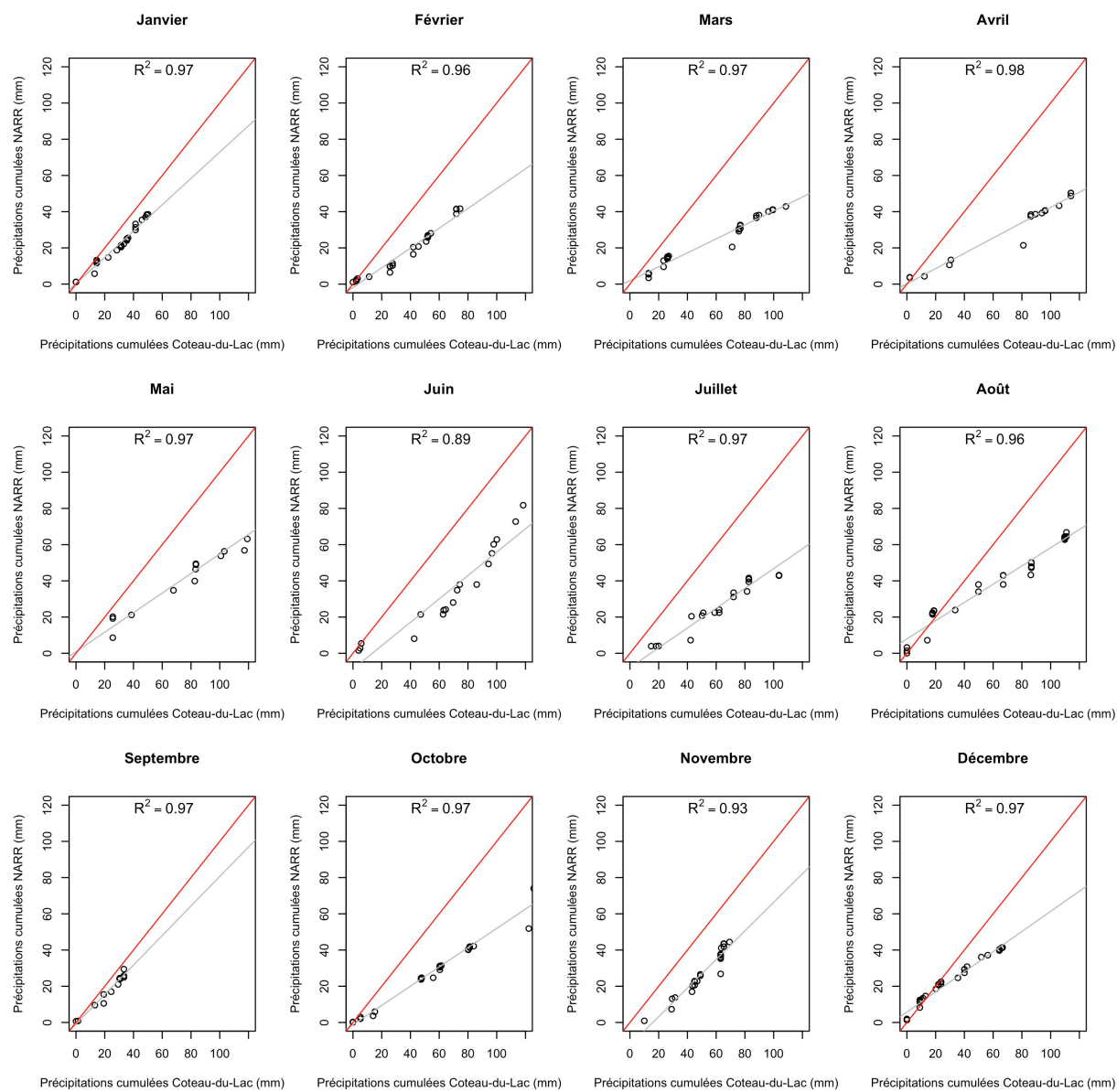


Annexe 4 : Comparaisons mensuelles des précipitations mesurées à la station Coteau-du-Lac et estimées par le modèle de réanalyse NARR pour les années 2016, 2017 et 2018

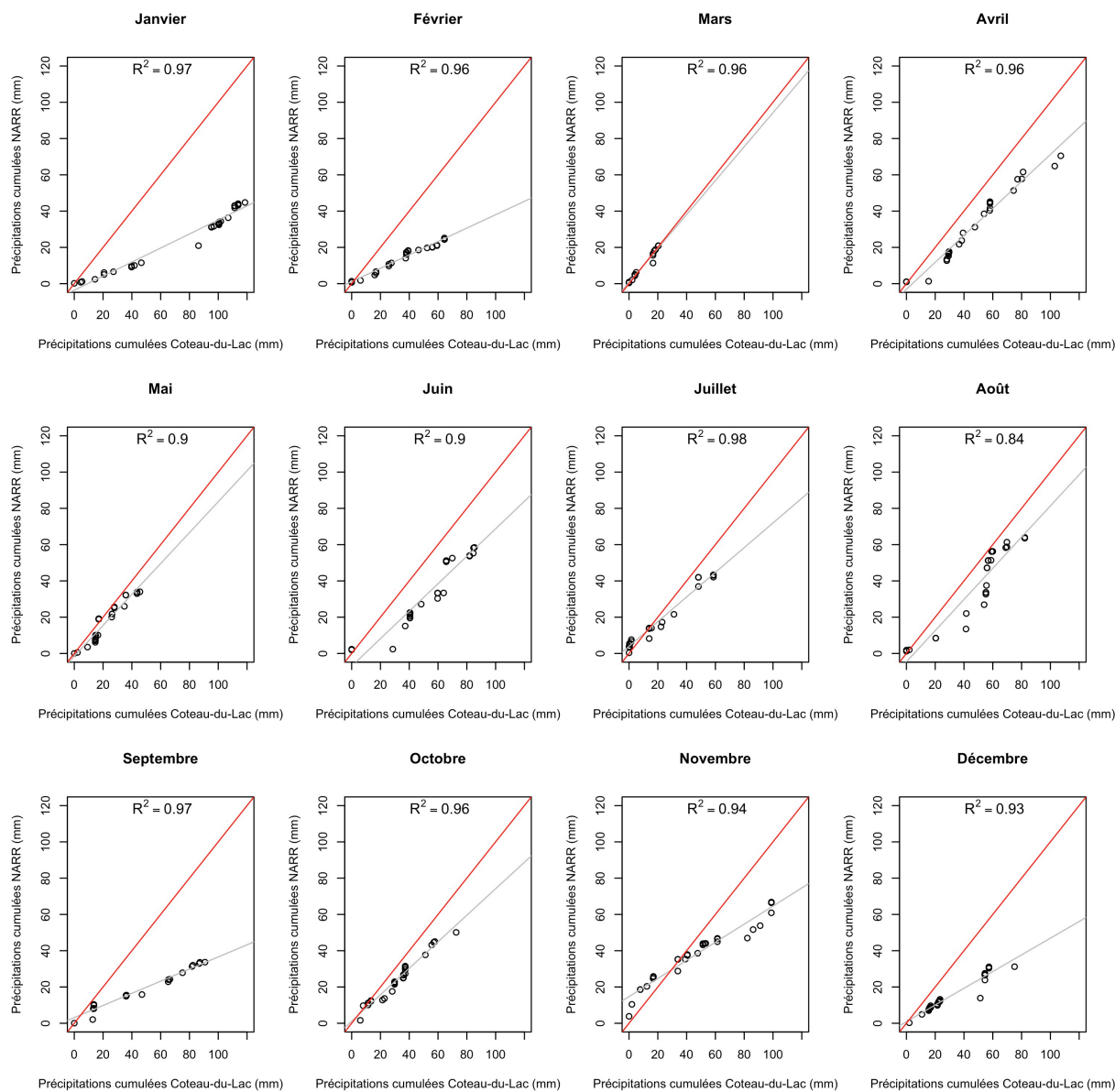
2016



2017



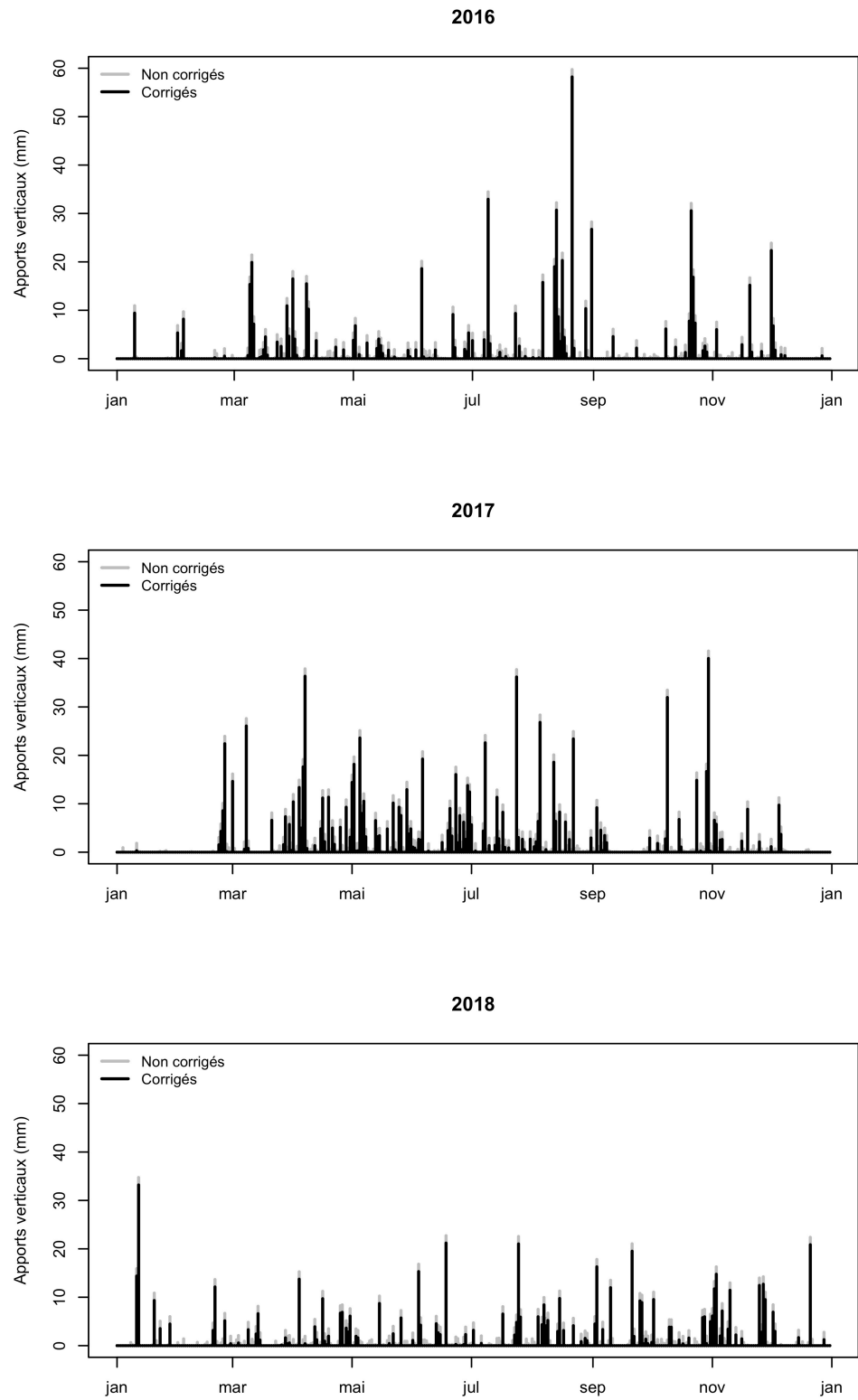
2018



**Annexe 5 : Récapitulatif des coefficients de correction
appliqués aux données de précipitations estimées par le
modèle NARR pour les années 2016, 2017 et 2018**

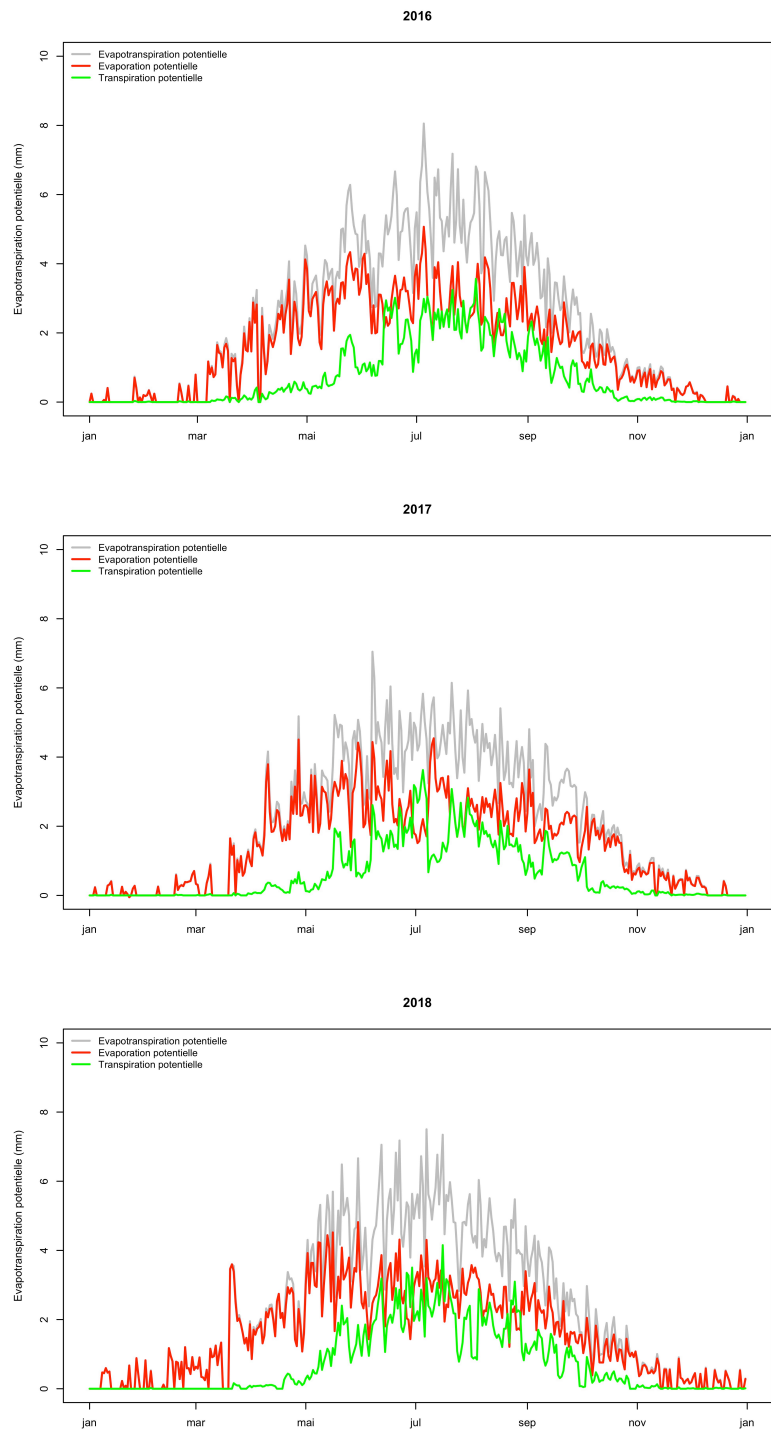
Mois	Annee	Coefficient directeur	Ordonnée à l'origine
1	2016	0,59	1,55
2	2016	0,54	-2,23
3	2016	0,58	1,73
4	2016	0,55	6,71
5	2016	0,61	3,73
6	2016	0,92	-4,64
7	2016	0,70	6,84
8	2016	0,17	1,11
9	2016		0,02
10	2016		0,17
11	2016	1,23	-6,86
12	2016	0,34	12,97
1	2017	0,73	0,20
2	2017	0,55	-1,94
3	2017	0,39	1,87
4	2017	0,42	0,15
5	2017	0,54	0,86
6	2017	0,65	-8,69
7	2017	0,55	-7,91
8	2017	0,50	7,92
9	2017	0,81	-0,86
10	2017	0,53	-1,28
11	2017	0,79	-12,57
12	2017	0,56	5,73
1	2018	0,39	-3,59
2	2018	0,37	1,12
3	2018	0,94	0,69
4	2018	0,74	-3,08
5	2018	0,85	-1,54
6	2018	0,76	-6,98
7	2018	0,68	3,94
8	2018	0,86	-4,59
9	2018	0,33	3,12
10	2018	0,73	1,11
11	2018	0,50	14,72
12	2018	0,46	0,87

Annexe 6 : Apports verticaux calculés par le code de surface pour les années 2016, 2017 et 2018 non corrigés (gris) et corrigés de l'interception (noir)

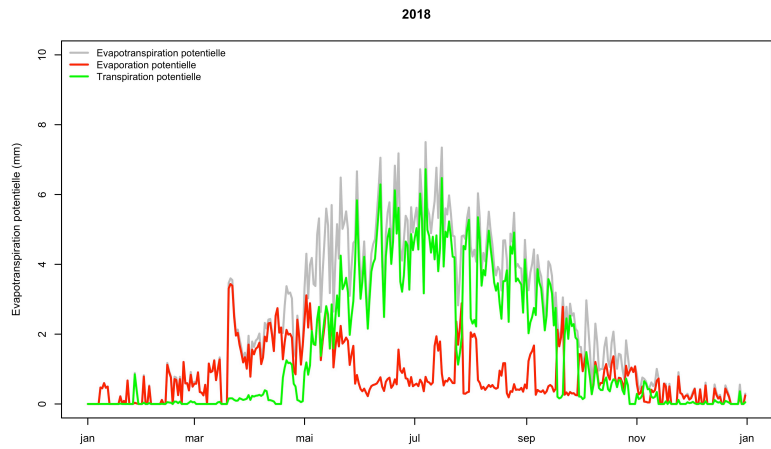
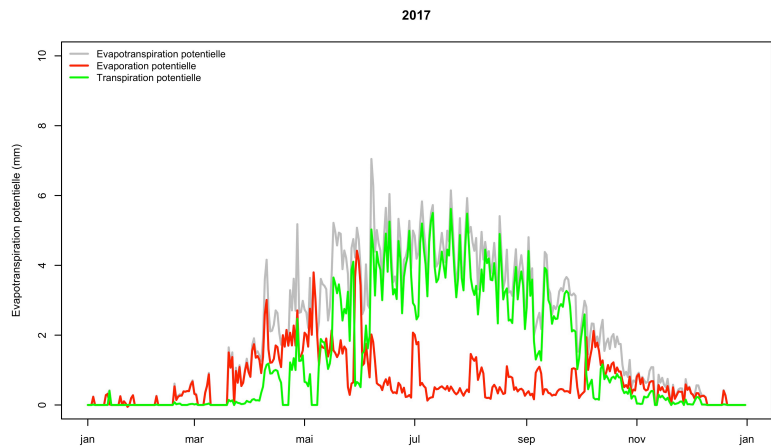
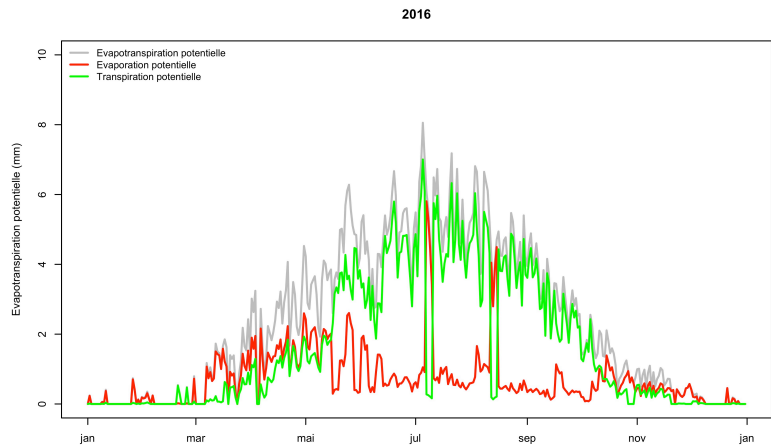


Annexe 7 : Evapotranspiration calculée par le code de surface pour les années 2016, 2017 et 2018 sur deux sites d'étude aux couverts végétaux différents

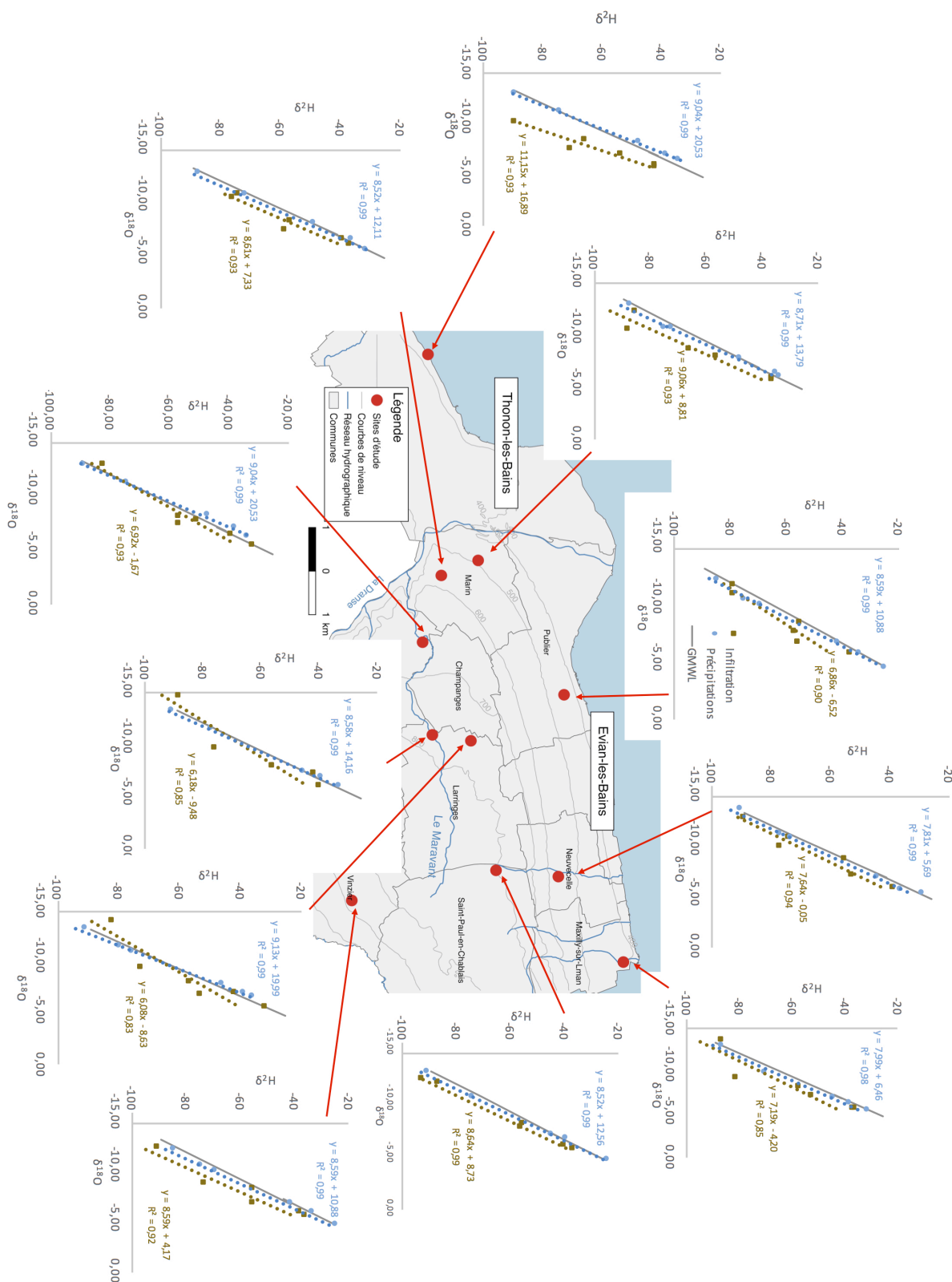
Prairie



Forêt de pins

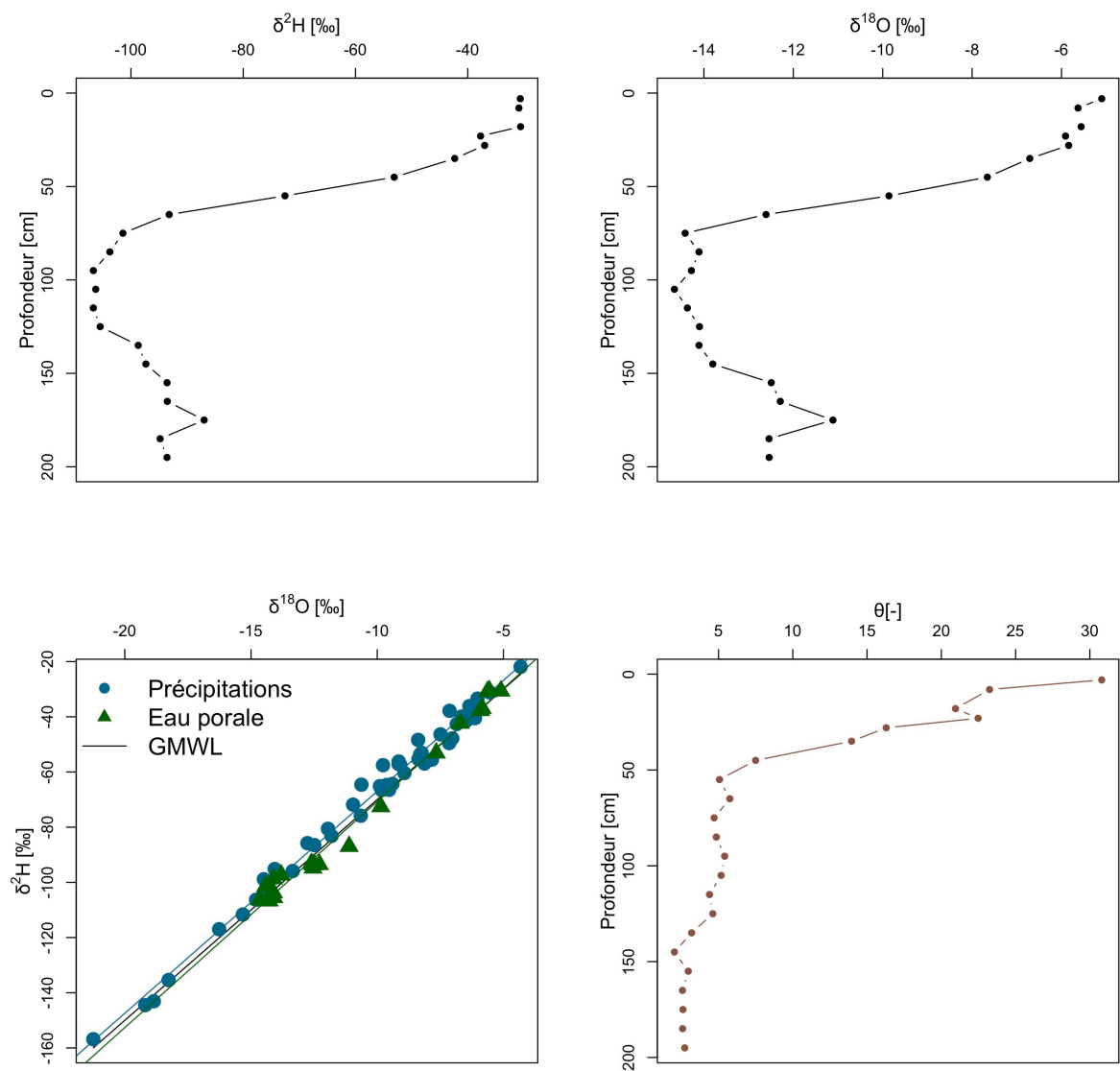


Annexe 8 : Présentation des résultats préliminaires dans la région d'Evian-les-Bains (Février 2018-Juillet 2018).
Les précipitations sont présentées en bleu et la composition isotopique de l'eau porale en marron.

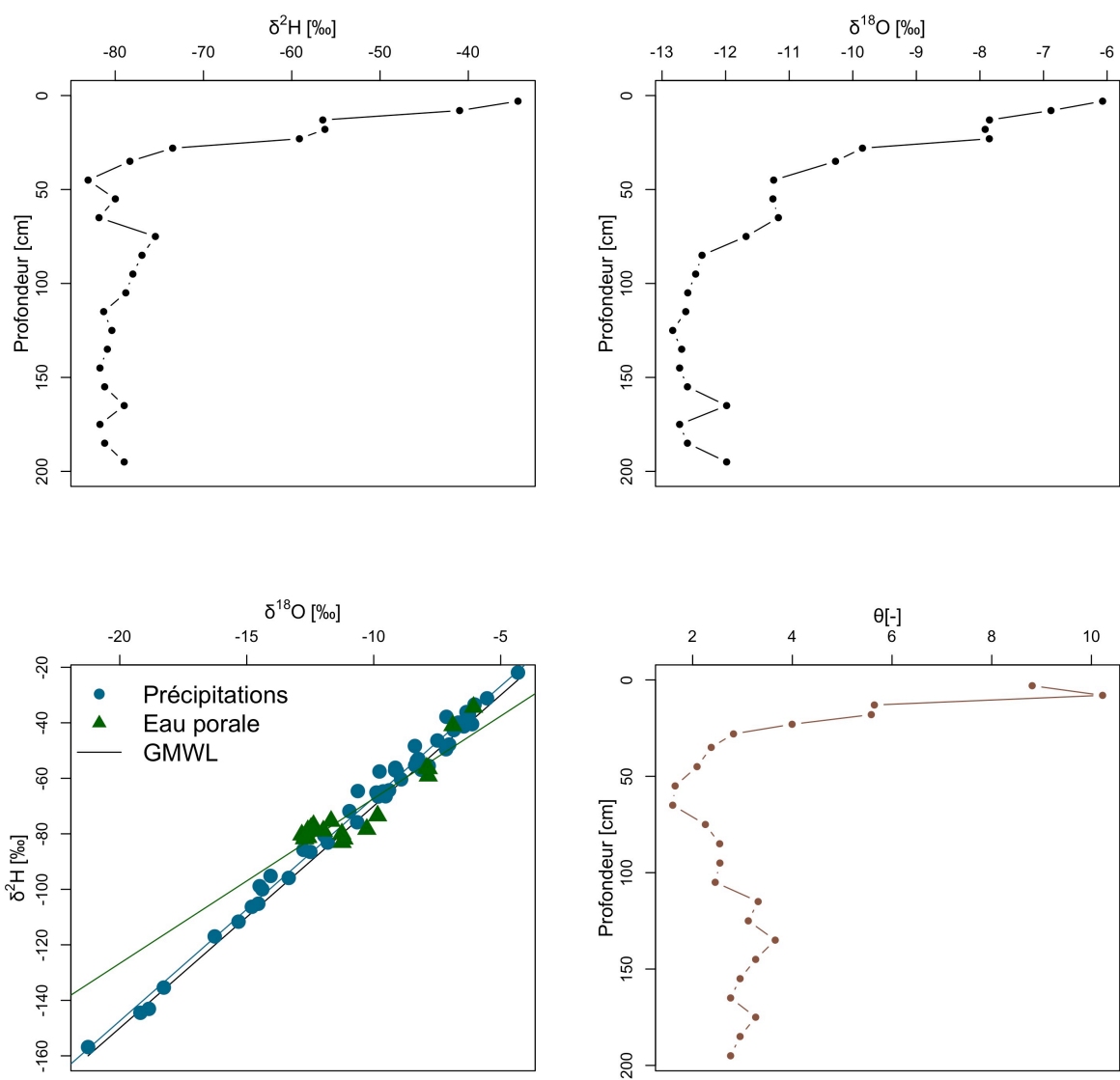


Annexe 9 : Résultats de la campagne de terrain réalisée sur le bassin versant de la Raquette à l’automne 2018

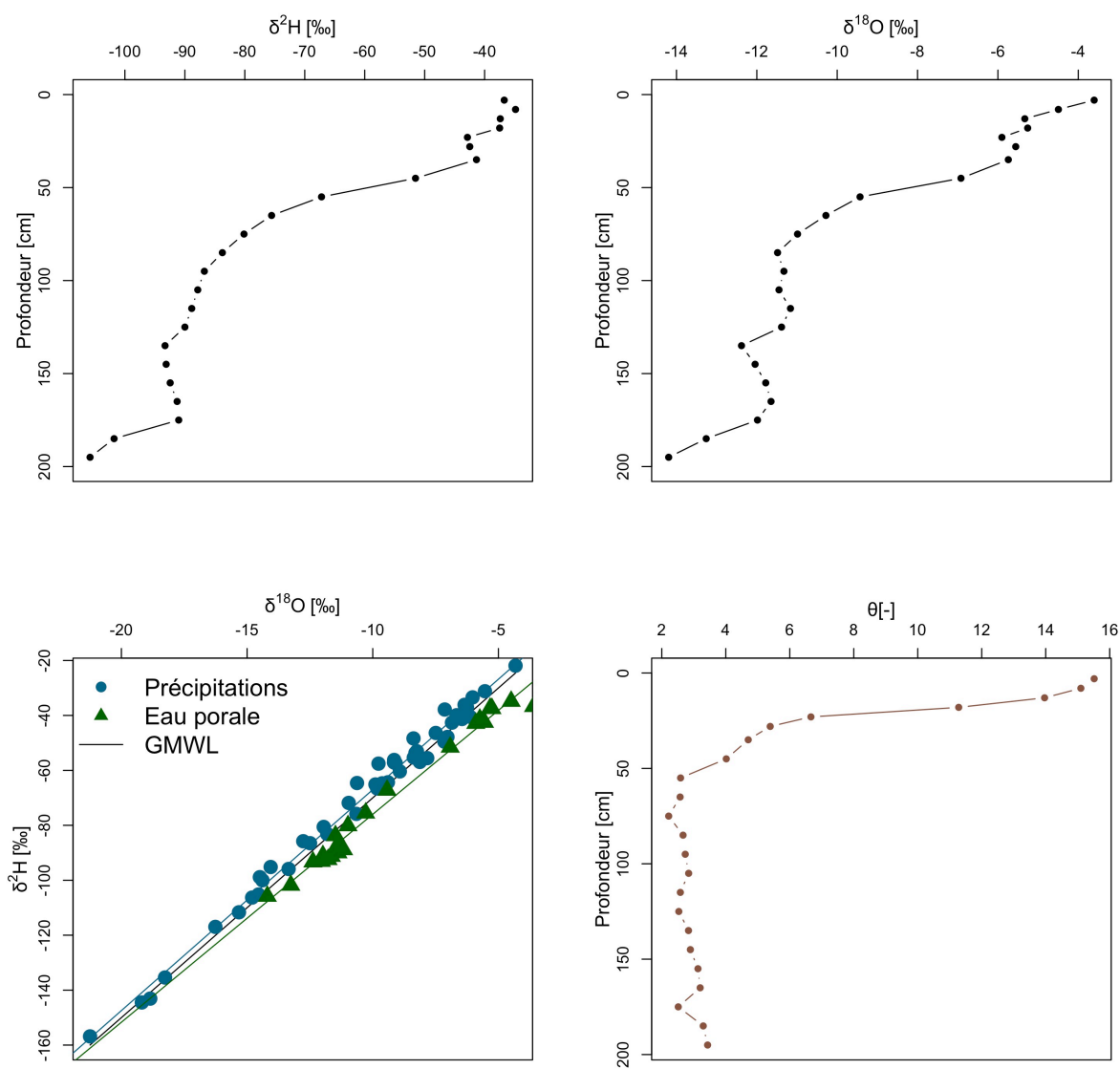
Site 1
Forêt de feuillus, contexte sableux



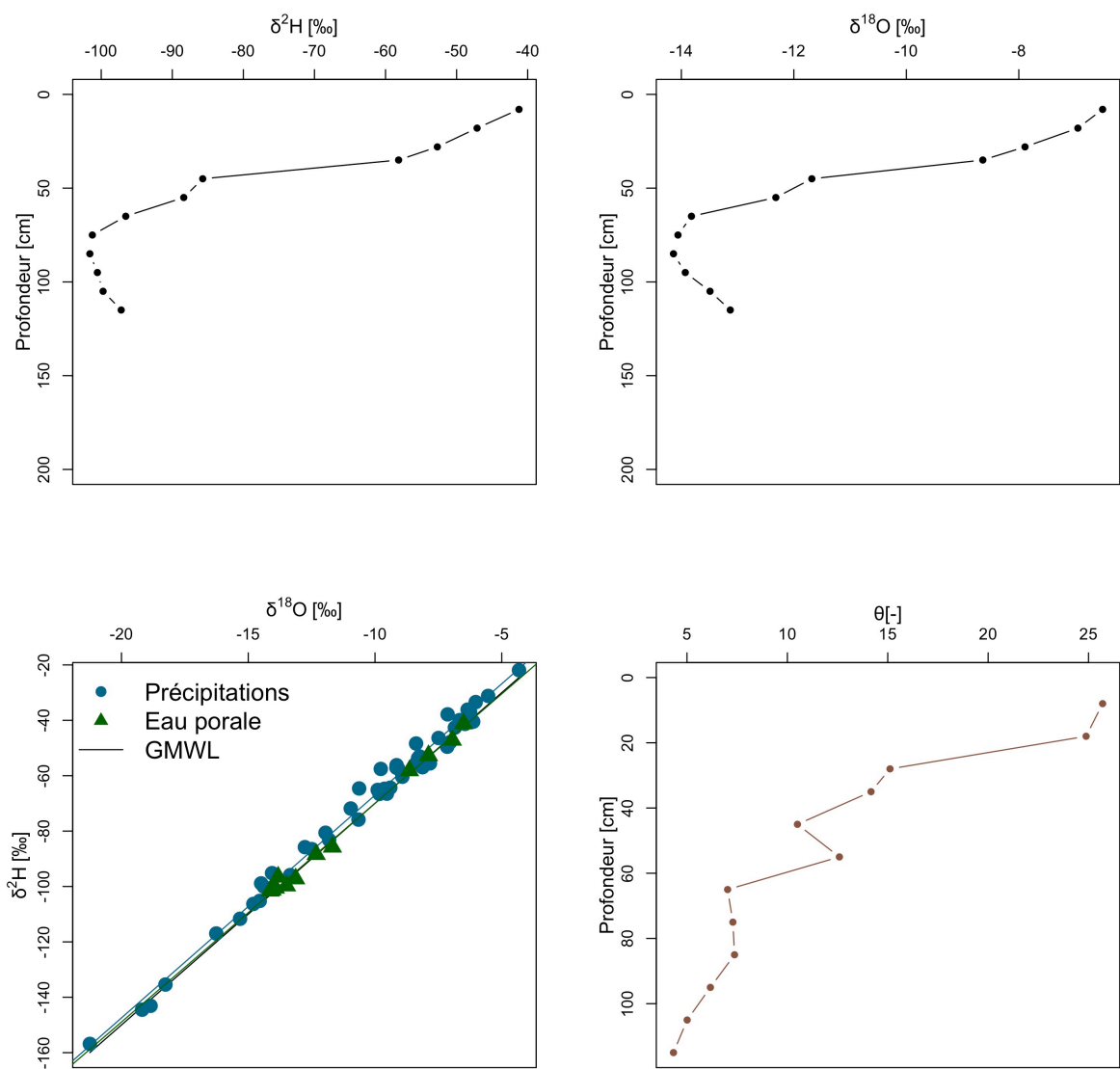
Site 2
Forêt mixte, contexte sableux



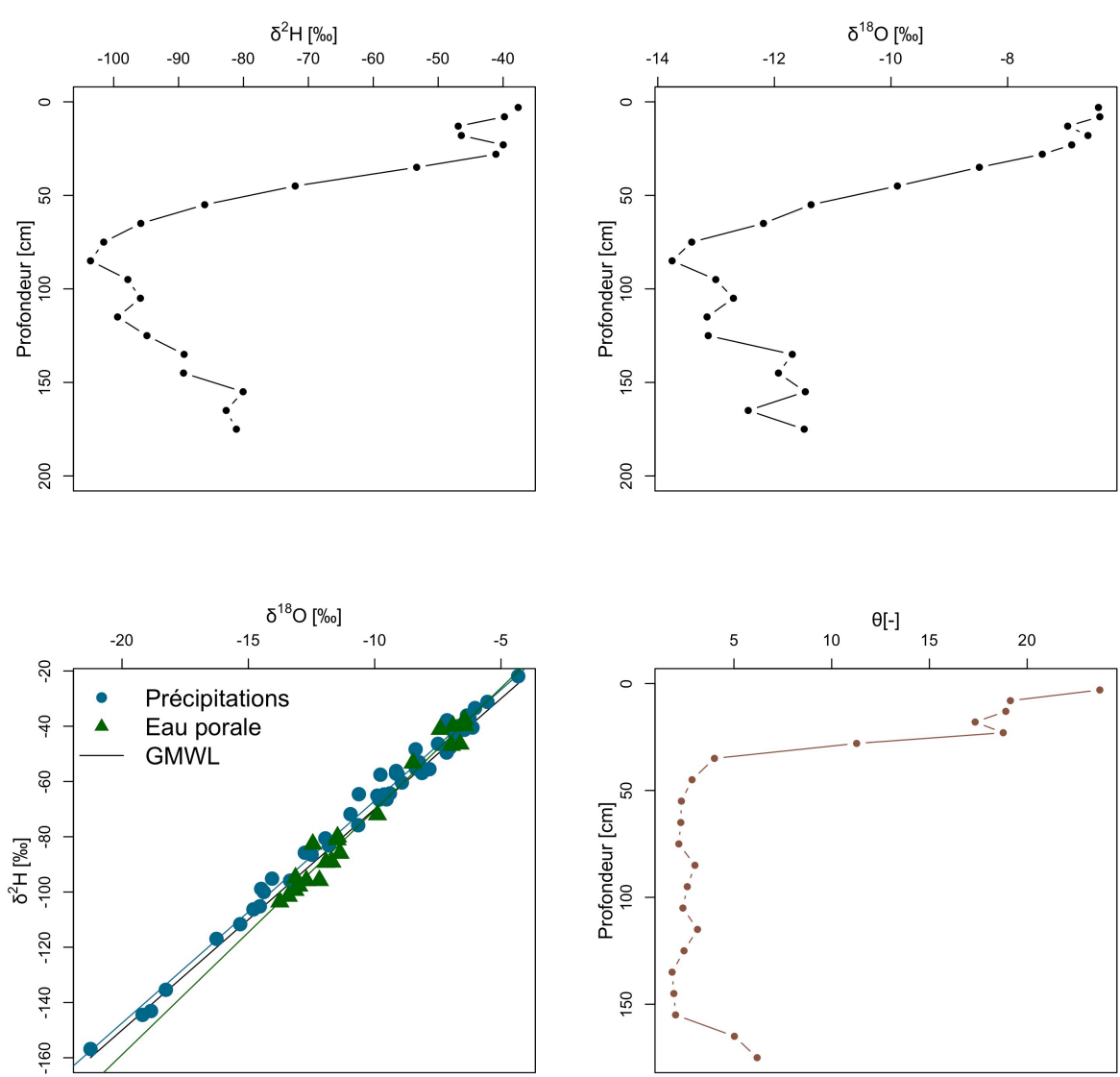
Site 3
Forêt de résineux, contexte sableux



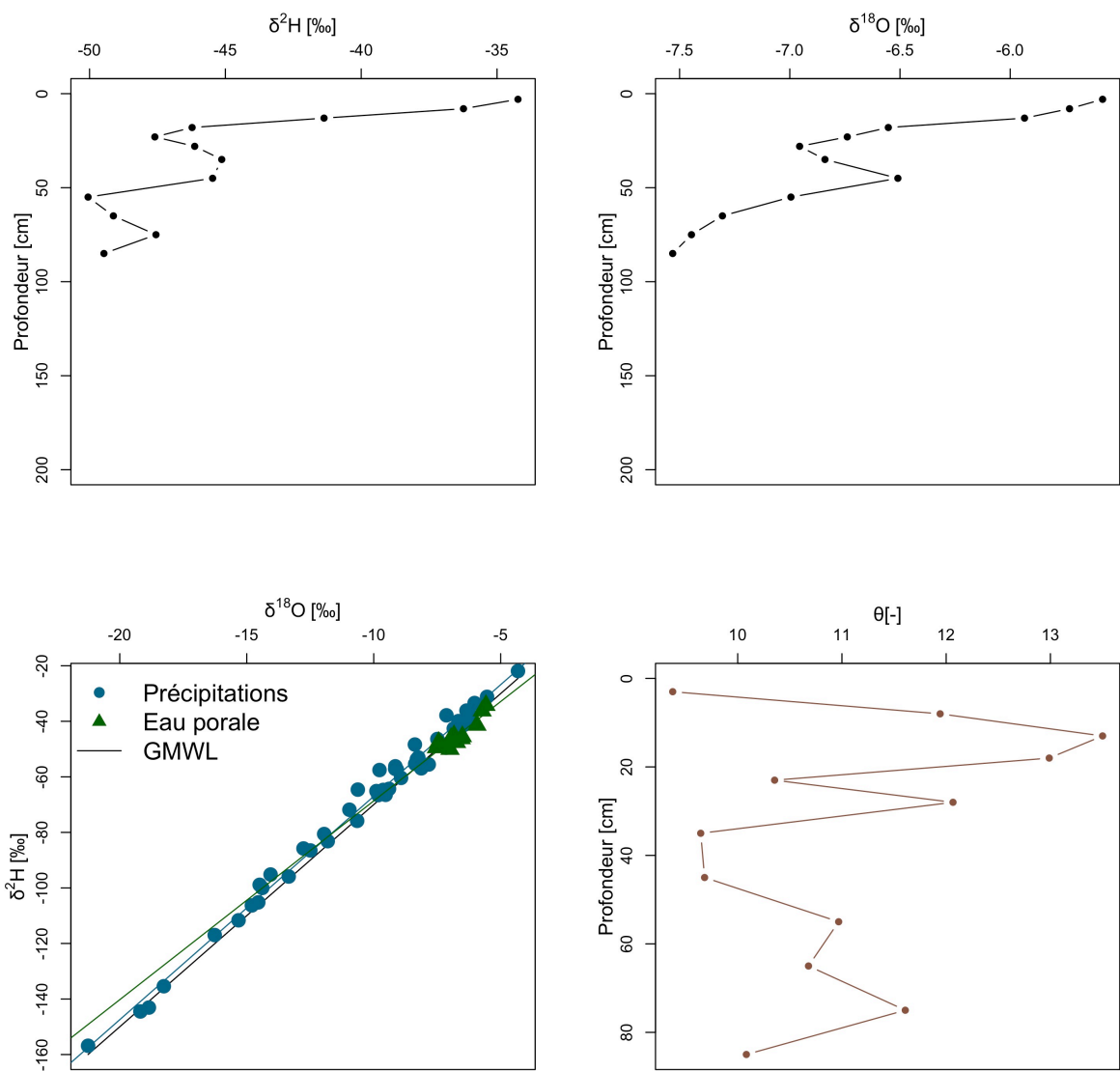
Site 4
Prairie, contexte sableux



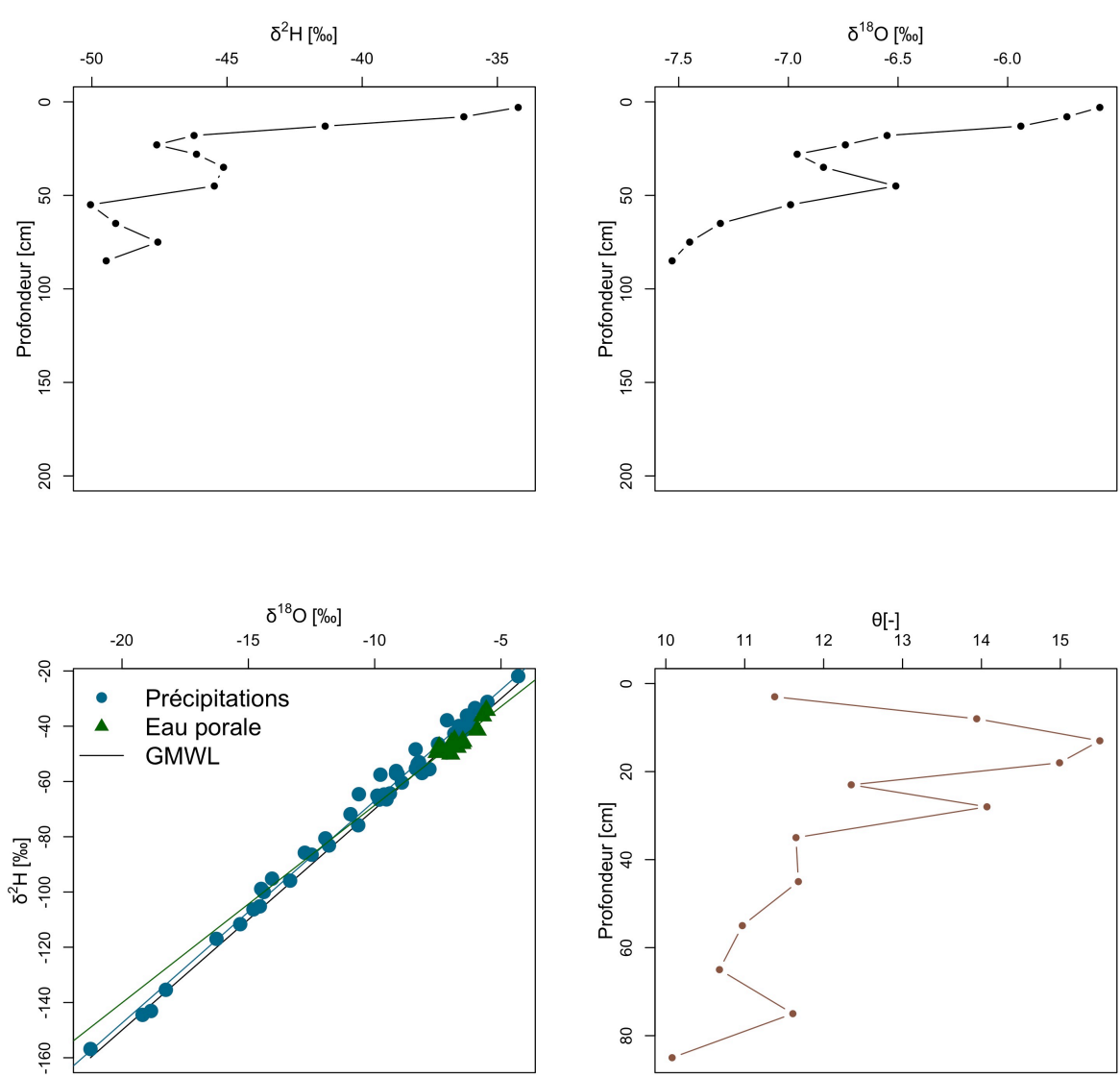
Site 5
Forêt de feuillus, contexte sableux



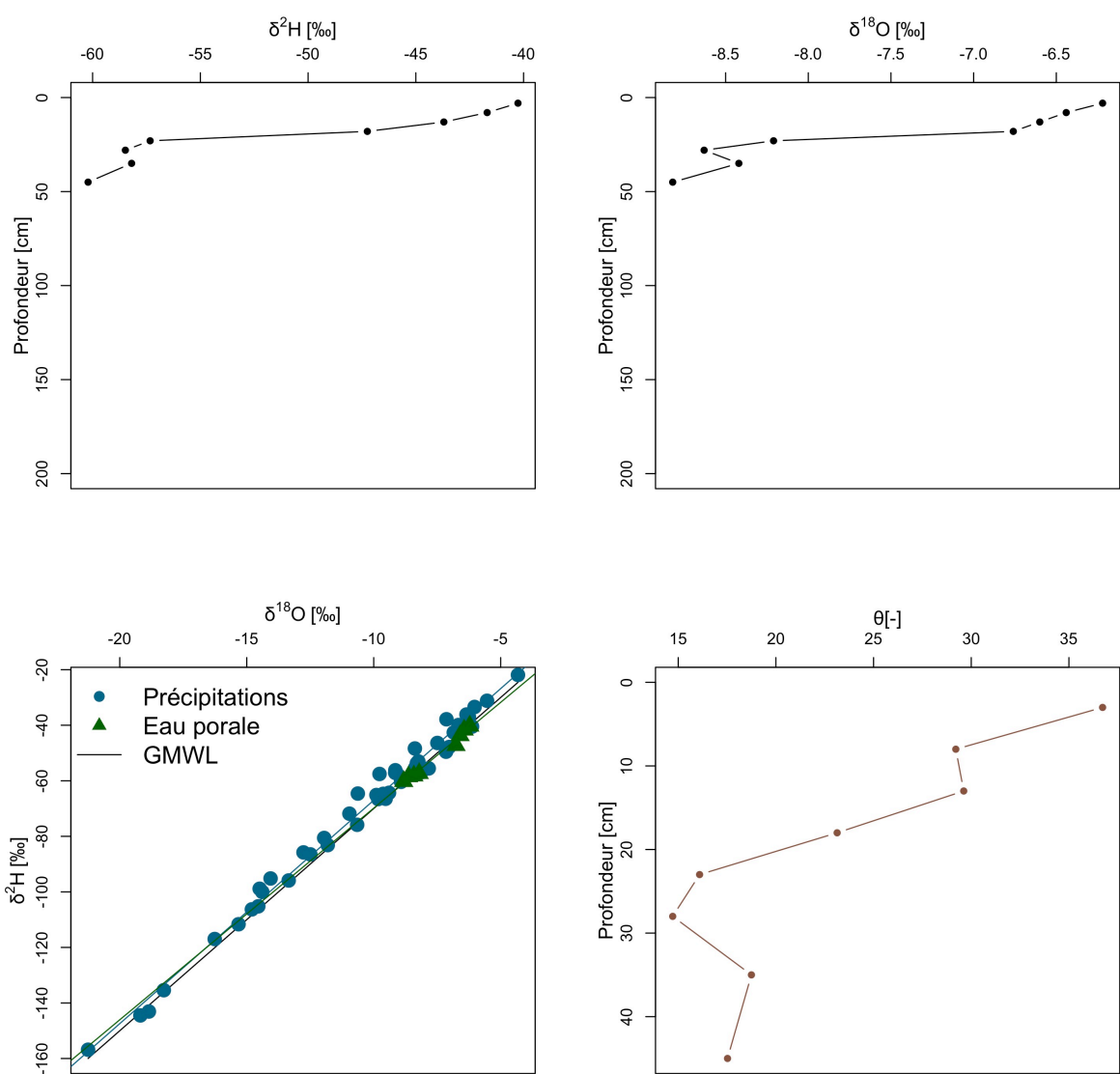
Site 6
Prairie, contexte sableux



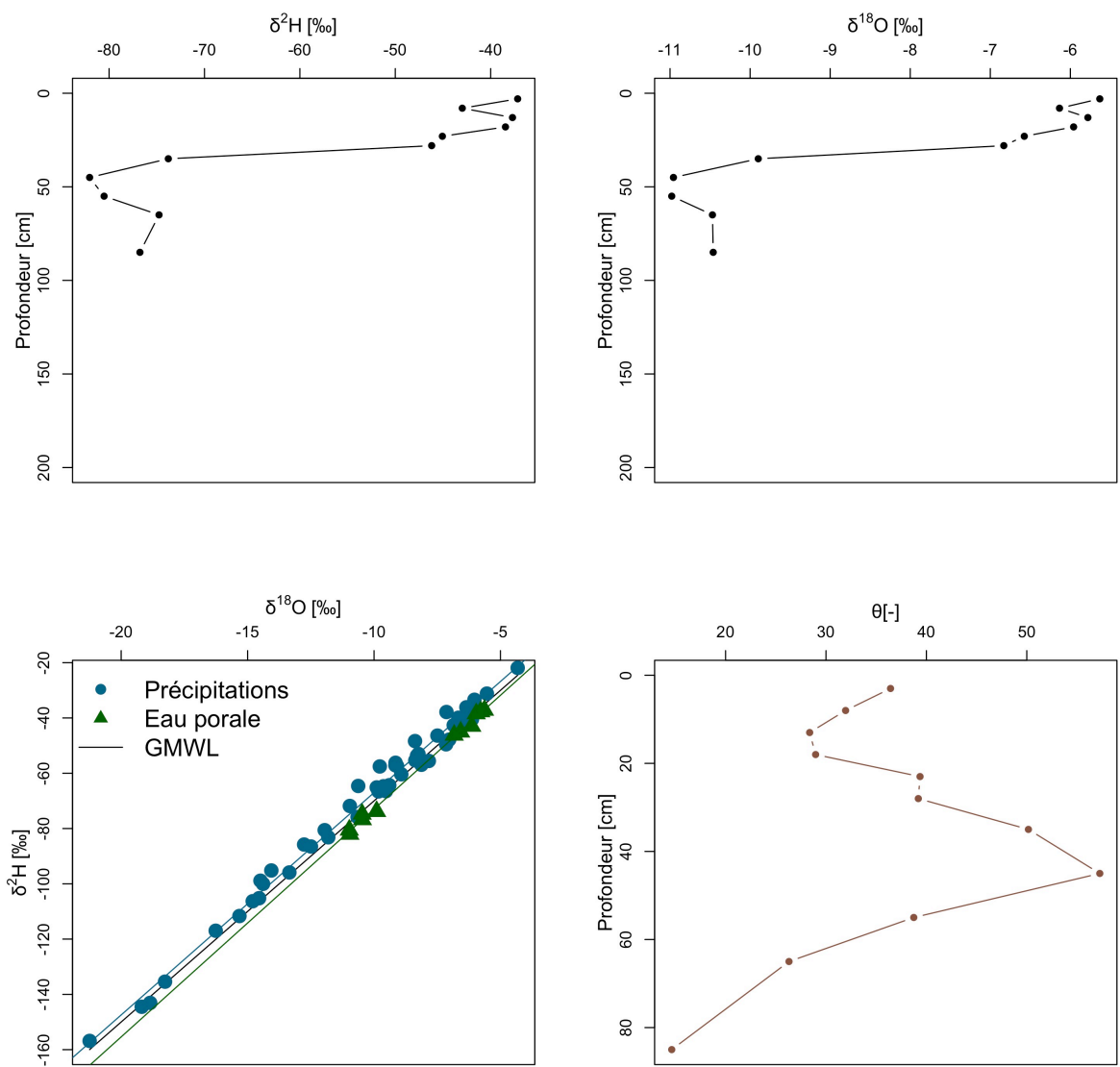
Site 7
Forêt de feuillus, contexte sableux



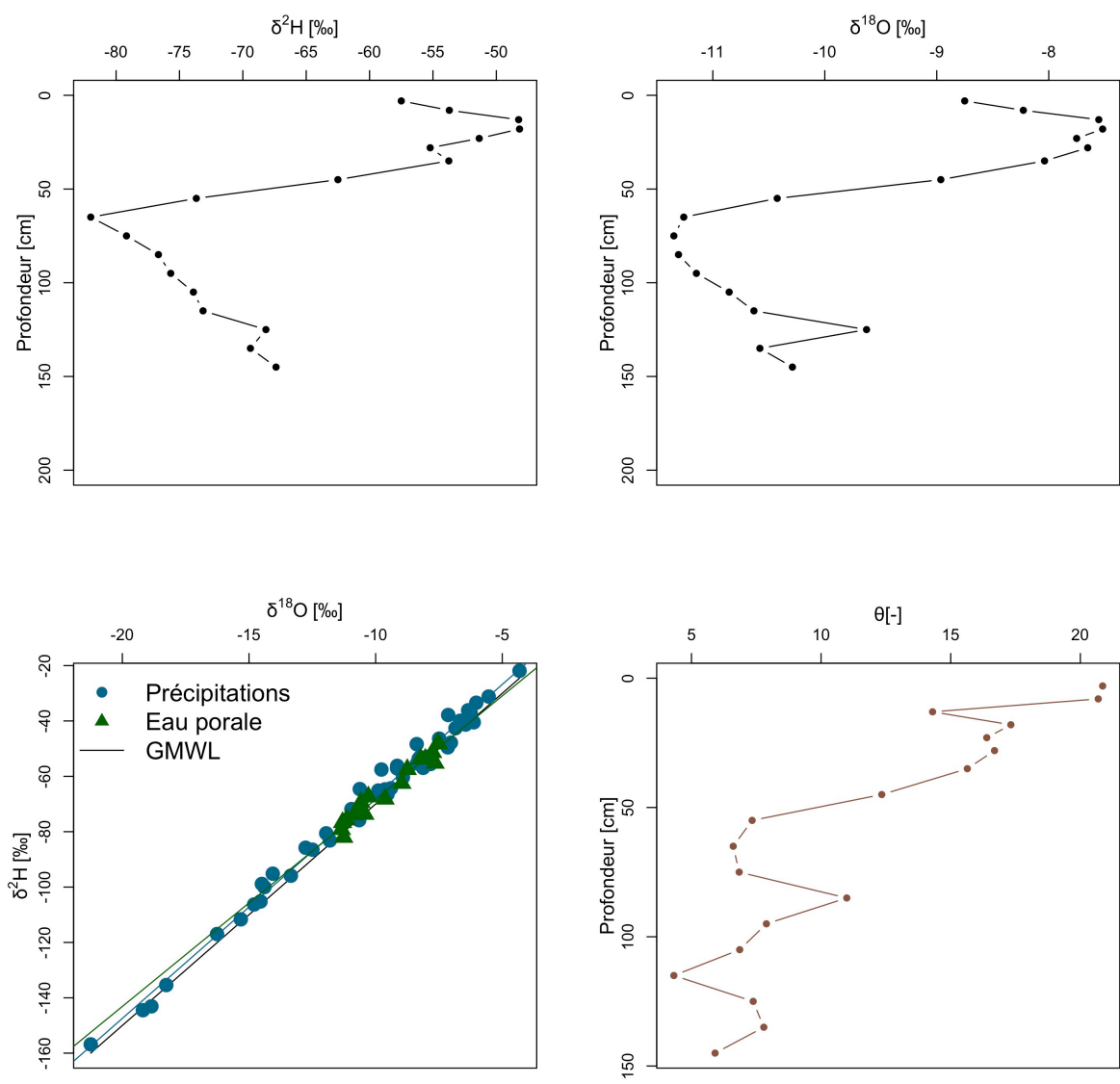
Site 8
Forêt mixte, contexte limoneux



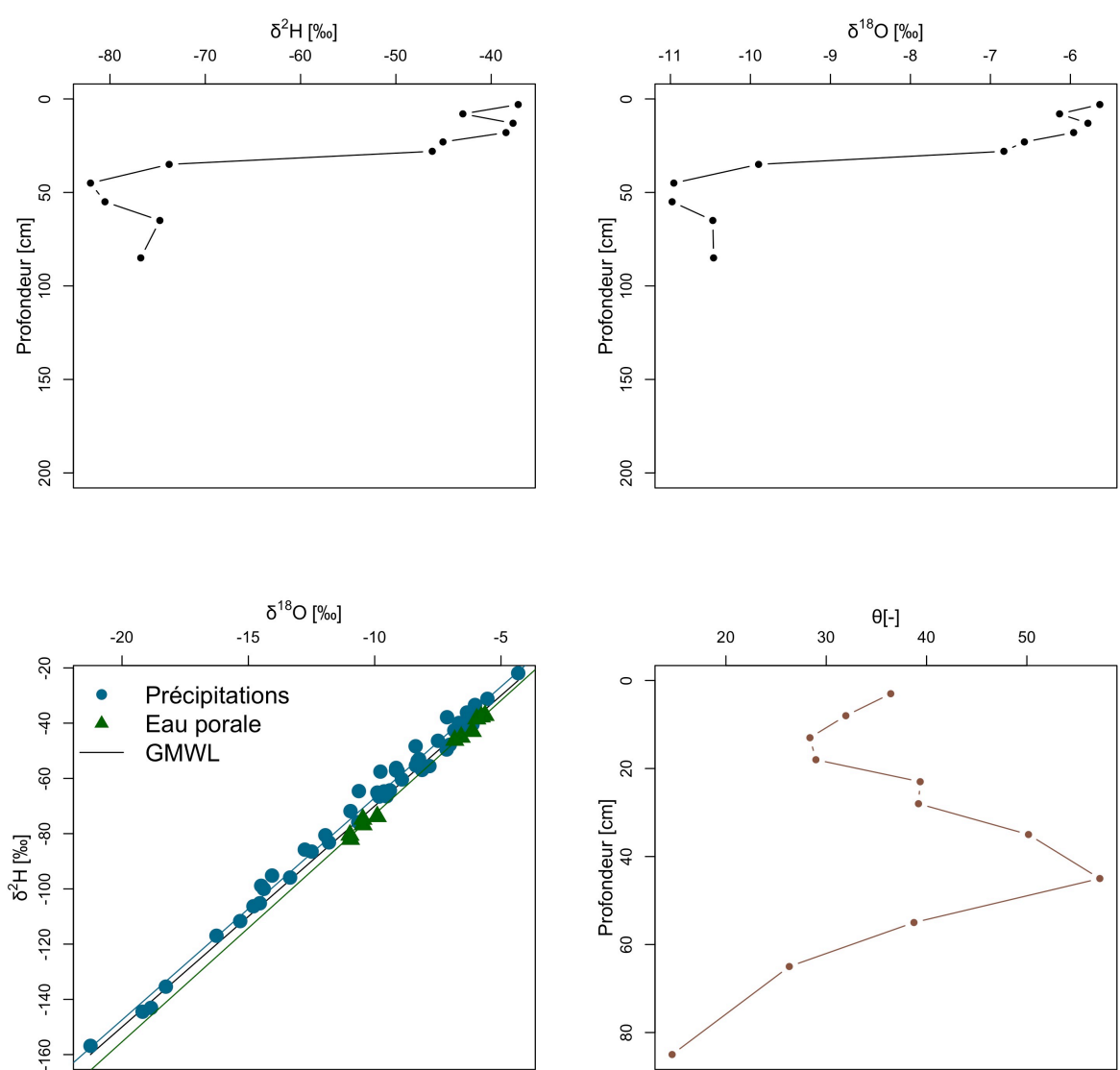
Site 9
Forêt mixte, contexte limoneux



Site 10
Forêt de feuillus, contexte limoneux



Site 11
Champ de soja, contexte argileux



Annexe 10 : Paramètres hydrodynamiques estimés à partir de l’approche locale sur les 11 sites d’étude du bassin versant de la Raquette

		n	α	K_s	F	S_{min}	S_{max}	λ
		[-]	[m-1]	[m.s-1]	[-]	[-]	[-]	[m]
1	Horizon 1	1.13	36.68	1.18E-03	0.35	0.14	0.52	0.01
	Horizon 2	1.79	39.85	2.69E-03	0.38	0.05	0.30	0.01
2	Horizon 1	2.37	1.76	7.55E-03	0.37	0.14	0.69	0.01
	Horizon 2	1.91	23.05	2.53E-03	0.34	0.02	0.65	0.01
3	Horizon 1	2.24	2.74	4.80E-03	0.28	0.17	0.23	0.01
	Horizon 2	2.21	2.51	1.78E-03	0.31	0.02	0.29	0.01
4	Horizon 1	1.17	21.86	2.64E-03	0.22	0.18	0.53	0.01
	Horizon 2	1.68	38.26	6.71E-03	0.40	0.08	0.62	0.01
5	Horizon 1	1.19	26.54	4.85E-03	0.30	0.05	0.55	0.01
	Horizon 2	1.99	32.37	3.10E-03	0.24	0.02	0.58	0.01
6	Horizon 1	1.78	27.63	8.28E-03	0.39	0.15	0.36	0.01
	Horizon 2	2.18	31.34	4.13E-03	0.40	0.12	0.62	0.01
7	Horizon 1	1.59	24.53	1.12E-03	0.38	0.17	0.40	0.01
	Horizon 2	2.47	7.79	2.40E-03	0.24	0.17	0.37	0.01
8	Horizon 1	1.16	24.53	7.43E-03	0.38	0.14	0.47	0.01
	Horizon 2	1.51	21.15	3.08E-03	0.22	0.10	0.51	0.01
9	Horizon 1	1.78	27.63	8.28E-03	0.39	0.15	0.36	0.01
	Horizon 2	2.18	31.34	4.13E-03	0.40	0.12	0.62	0.01
10	Horizon 1	1.23	8.08	5.78E-03	0.34	0.02	0.64	0.01
	Horizon 2	1.75	6.60	7.68E-03	0.32	0.11	0.27	0.01
11	Horizon 1	1.18	17.28	9.95E-03	0.25	0.02	0.53	0.01
	Horizon 2	1.64	20.74	2.33E-03	0.22	0.05	0.42	0.01

RÉSUMÉ

Évaluer l'impact des pressions actuelles et futures qui s'exercent ou s'exerceront sur les ressources en eau souterraines passe obligatoirement par une évaluation de la recharge. A ces fins, les outils isotopiques, et plus précisément les isotopes stables de la molécule d'eau ont été utilisés, dans le cadre de ces travaux de thèse pour comprendre les mécanismes d'écoulement au sein de la zone non saturée. Un nouveau protocole analytique permettant une meilleure précision de la mesure de la signature isotopique de l'eau porale a été développé. Un code de calcul numérique prenant en compte l'évolution des isotopes stables de l'eau, depuis les précipitations jusqu'aux eaux souterraines, pour estimer la recharge a été mis en place. Les isotopes stables de la molécule d'eau se sont avérés être des outils puissants pour contraindre, par modélisation inverse, les valeurs des paramètres hydrodynamiques nécessaires pour décrire et prédire le transport d'eau dans la zone non saturée, à l'échelle du profil de sol et du bassin versant.

MOTS CLÉS

Hydrogéologie, isotopes stables de l'eau, recharge, zone non saturée, modélisation numérique

ABSTRACT

Assessing the impact of current and future pressures on groundwater resources requires an assessment of recharge process. For these purposes, the isotopic tools, and more precisely the stable isotopes of the water molecule were used, as part of this work to understand the flow mechanisms within the unsaturated zone. A new analytical protocol allowing a better accuracy of pore water isotope measurements has been developed. A numerical calculation code taking into account the evolution of stable isotopes of water, from precipitation to groundwater, to estimate recharge has been established. Stable isotopes of the water molecule have been shown to be powerful tools for constraining, by inverse modeling, the values of the hydrodynamic parameters needed to describe and predict water transport in the unsaturated zone at the profile scale and at the watershed scale.

KEYWORDS

Hydrogeology, water stable isotopes, recharge, unsaturated zone, numerical modeling