

Étude de la fluorescence de la matière organique naturelle et de sa relation avec le carbone organique grâce au couplage d'un suivi continu et ponctuel. Application aux systèmes karstiques de la source du Lez et de la Fontaine de Nîmes

Mélanie Erostate

▶ **To cite this version:**

Mélanie Erostate. Étude de la fluorescence de la matière organique naturelle et de sa relation avec le carbone organique grâce au couplage d'un suivi continu et ponctuel. Application aux systèmes karstiques de la source du Lez et de la Fontaine de Nîmes: Mémoire de stage de 2èmeannée -Master Sciences de l'eau Parcours Hydrogéologie qualitativE et quantitativE –Environnement (H2E-Environnement). [Travaux universitaires] Universite de Montpellier; IM2E; HSM; BRGM. 2016. hal-03137150

HAL Id: hal-03137150
https://brgm.hal.science/hal-03137150

Submitted on 10 Feb 2021

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.

Étude de la fluorescence de la matière organique naturelle et de sa relation avec le carbone organique grâce au couplage d'un suivi continu et ponctuel

Application aux systèmes karstiques de la source du Lez et de la Fontaine de Nîmes

Mémoire de stage de 2ème année - Master Sciences de l'eau
Parcours Hydrogéologie qualitativE et quantitativE – Environnement (H2E-Environnement)

Encadrants : C. BATIOT-GUILHE (HSM) & V. BAILLY-COMTE (BRGM)

Mélanie EROSTATE

Année 2016

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux tuteurs, Christelle Batiot-Guilhe et Vincent Bailly-Comte, pour leur disponibilité, leurs conseils avisés, leur écoute et leurs retours toujours très complets sur mes travaux ainsi que pour les heures passées sur le terrain et leur bonne humeur (gardée même lors de situations « scanesques »).

Je remercie également Xavier, pour la transmission des données, ses réponses à toutes mes questions et de m'avoir toujours sortie de mes nombreuses impasses Matlab !

Merci également à Pierre Marchand, pour sa gentillesse et son efficacité, surtout pour les demandes de dernières minutes, ainsi qu'à Pascal Brunet, pour son aide précieuse dans l'acquisition et le traitement des données.

Merci également à Jean–Luc Seidel, pour l'ensemble des données fournies, à Sophie Delpoux, pour sa patience au vue de mes nombreuses questions, et Sandra Van Exter, pour sa bonne humeur, son aide technique et pratique et ses carrés de chocolats toujours bienvenus !

Merci à Kristine Gujda, Nadine Peres, Roger Savaira et Catherine Marchand, pour leur sympathie, leur aide et leur efficacité.

Je remercie également mes collègues de bureau et de pauses, Arnaud, Moustafa, Yoann et Yanis, pour leurs conversations plus au moins sérieuses, leur talent inégalable de maniement de la langue française et leurs délicieux gâteaux ! Un merci tout particulier à Camille, pour sa bonne humeur, sa joie de vivre et ses conseils souvent judicieux.

Évidemment, je ne peux conclure sans remercier Hervé Jourde (non pas pour mon prix aux Journées Avenir de l'Eau, ni pour KarstMod d'ailleurs) de m'avoir conseillée et poussée à m'orienter vers la recherche lors de mon stage de M1. Un conseil avisé, comme souvent.

Table des matières

Introduction **1**

I. Apport de l'hydrogéochimie à l'étude des systèmes karstiques **2**

1.1. Le système karstique : définition 2

1.1.1. Le karst 2

1.1.2. La karstification 2

1.1.3. Structure de l'aquifère karstique 2

1.1.4. Fonctionnement de l'aquifère karstique 3

1.2. Utilisation des traceurs naturels pour la compréhension des systèmes karstiques 4

1.2.1. Apport de la géochimie à la compréhension des systèmes karstiques 4

1.2.2. Les traceurs naturels couramment utilisés en milieu karstique 5

1.3. La matière organique naturelle : un traceur naturel émergent 10

1.3.1. La fluorescence la MON 10

1.3.2. Utilisation de la MON comme traceur naturel des eaux 11

1.3.3. Méthodes de suivi de la fluorescence naturelle 13

1.3.4. Suivi continu du COT par spectrométrie UV-Visible 17

II. Présentation des sites d'étude et acquisition des données **19**

2.1. L'hydrosystème du Lez 19

2.2. L'hydrosystème de Fontaine de Nîmes 20

2.3. Suivis ponctuels et continus sur les sites étudiés 22

III. Suivi ponctuel de la fluorescence de la MON par spectrofluorimétrie 3D et étude de sa relation avec les teneurs en COT **24**

3.1. Mesure de la fluorescence naturelle par spectrofluorimétrie 3D et traitement des matrices (MEE) 24

3.2. Étude de la MON à la source du Lez 25

3.2.1. Caractérisation de la MON 25

3.2.2. Étude des variations saisonnières de la MON 25

3.2.3. Étude de la relation entre la fluorescence naturelle et les teneurs en COT 28

3.3. Étude de la MON à la Fontaine de Nîmes 30

3.3.1. Caractérisation de la MON 30

3.3.2. Étude de la relation entre la fluorescence de la MON et le COT 31

3.4. Essai de traçage spatial hydrochimique des eaux contribuant à l'écoulement de la Fontaine de Nîmes 32

3.4.1. Choix des sites d'intérêts 32

3.4.2. Résultats physico-chimiques 33

3.4.3. Résultats obtenus par spectrofluorimétrie 3D 35

3.4.4. Comparaison *in situ* des données ponctuelles de fluorescence naturelle et d'absorbance UV lors de la campagne spatiale 37

IV. Suivi continu de la fluorescence naturelle et des concentrations en COT 39

4.1. Suivi en continu de la fluorescence de la MON par fluorimètres de terrain (type GGUN). 39

4.1.1. Suivi continu de la fluorescence de la MON de type humique à la source du Lez et étude de sa relation avec le COT 39

4.1.2. Suivi de la matière humique à la Fontaine de Nîmes 41

4.2. Suivi continu de la MON protéique : cas de la source du Lez 43

4.2.1. Bilan sur l'optique-test protéique 43

4.3. Suivi continu du COT par spectromètre UV/VIS 45

4.3.1. Calibration de la sonde i::scan 45

4.3.2. Premier suivi continu du COT à la Fontaine de Nîmes 47

4.3.3. Essai de suivi en continu à la source du Lez 49

Conclusion 50

Références bibliographiques 51

Annexes .....

Liste des figures

Figure 1 : Représentation schématique d'un système karstique (Bakalowicz (1999) d'après Mangin (1975)). 3
Figure 2 : Schéma du fonctionnement d'un système karstique (Mangin 1975). 4
Figure 3 : Répartition des espèces carbonatées en système ouvert ou fermé (Stum et Morgan, 1981). 7
Figure 4 : Exemple de MEE obtenue sur un échantillon du Lez (09/05/2008) par analyse au spectrofluorimètre (Batiot-Guilhe et al. 2008) 13
Figure 5 : Positionnement des rayonnements parasites et de la zone d'analyse dans les MEE (Blondel, 2008). 14
Figure 6 : Montage optique d'un fluorimètre GGUN-FL30 d'après Schnegg et al. (2002) 15
Figure 7 : Fenêtres de mesure des différentes optiques du GGUN sur matrice MEE de la source du Lez du 17/06/2013 (Durepaire 2014) 16
Figure 8 : Carte hydrogéologique du système Lez (Bicalho et al., 2012). 19
Figure 9 : Modèle conceptuel du fonctionnement de l'hydrosystème du Lez (Bicalho et al., 2012). 20
Figure 10 : Réseau spéléologique de la Fontaine de Nîmes (Maréchal et Ladouche (2006) d'après Coste et Jouanen (2002)) 21
Figure 11 : Modèle conceptuel du fonctionnement du karst de Fontaine de Nîmes (Maréchal et Ladouche, 2006). 22
Figure 12 : Variations temporelles de la fluorescence mesurée en laboratoire et de différents paramètres physico-chimiques (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016). Les bandes noire et rouge illustrent les échantillons les plus représentatifs pour les tendances 1 et 2 (cf. III 2.3.). 26
Figure 13 : Proportion de la fluorescence des composés de type H1, H2 et P1 dans la fluorescence totale mesurée à la source du Lez et différenciée en fonction des « saisons hydrologiques » (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016). Cette étude ne prend pas en compte les autres composés de type protéique (Tyr et Trp) car leur identification n'a pas été effectuée sur toute la chronique (proportion négligeable, 2 à 3 % de la fluorescence totale). 27
Figure 14 : Rapport entre la fluorescence des pics H1 et H2 en fonction des concentrations en COT (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016) 27
Figure 15 : Relation entre (a) l'intensité de fluorescence totale mesurée par spectrofluorimétrie 3D et le COT et (b) l'intensité de fluorescence de chaque composé et le COT (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016). 29

Figure 16 : Relation entre l'intensité de fluorescence et le COT à la Fontaine de Nîmes..... 31
Figure 17 : MEE des échantillons EB2-1, EB2-2 et 9 Arcades (campagne spatiale du 23/03/2016) 36
Figure 18 : Chroniques continues de (a) débits, précipitations, (b) signal de fluorescence mesurée par les fluorimètres #298, #299 et #918, (c) fluorescence mesurée en laboratoire et (d) turbidité et C.E. mesurées en continu. 39
Figure 19 : Relation entre le signal mesuré par le fluorimètre #298 (02/2011 à 03/2013, 53 échantillons) et les concentrations en COT mesurées en laboratoire à la source du Lez..... 41
Figure 20 : Chroniques de débits, précipitations, signal de fluorescence mesuré par l'optique Naphtionate du fluorimètre #645, turbidité et C.E. Les traits pointillés représentent les dates de nettoyage du fluorimètre. 42
Figure 21 : Variations temporelles du signal mesuré par le fluorimètre de terrain #918 et de différents paramètres physico-chimiques..... 44
Figure 22 : MEE de la source du Lez, le 5 octobre 2015..... 44
Figure 23 : Données continues a) des optiques AminoG et Fluoresceine du FL#645, b) des turbidités mesurées par le fluorimètre #645 et la sonde i::scan et c) du COT mesuré par la sonde i::scan et corrigé à partir des mesures en laboratoire. Les traints pointillés gris et rouges représentent respectivement un premier passage sans sortir la sonde de l'eau et un second passage, avec sortie et nettoyage de la sonde. 47

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales bandes de fluorescence de la MON observées dans la littérature pour les eaux naturelles et les eaux transitant en système karstique, d'après les synthèses de Hudson et al. (2007), Quiers et al. (2013) et Durepaire (2014). 11

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des suivis ponctuels et continus effectués à la source du Lez et à la Fontaine de Nîmes. 23

Tableau 3 : Calibration du spectrofluorimètre pour analyse de la fluorescence naturelle (Quiers, 2010). 24

Tableau 4 : Synthèse des longueurs d'onde d'excitation (λex) et d'émission (λem) et des intensités mesurées (Int. mes.) et réelles (Int. réelle) pour les différents composés présents à la Fontaine de Nîmes (16 échantillons, de 04/2014 à 04/2016). 30

Tableau 5 : Synthèse des paramètres physico-chimiques mesurés sur le terrain (température, C.E., O_2, pH) et en laboratoire pour la campagne spatiale du 23/03/2016. 34

Tableau 6 : Synthèse des longueurs d'onde d'excitation (λex) et d'émission (λem) et des intensités mesurées (Int. mes.) et réelles (Int. réelle) pour les différents composés présents dans chaque échantillon de la campagne spatiale du 23/03/2016. 35

Tableau 7 : Synthèse des signaux mesurés par les différentes optiques des fluorimètres de terrain #645 et #918 ainsi que des paramètres mesurés par la sonde i::scan au cours de la campgane spatiale de 23/03/2016. 37

Tableau 8 : Synthèse des mesures réalisées par la sonde i::scan pour un panel de solutions organiques et inorganiques de concentrations variables. 45

Tableau 9 : Synthèse des mesures réalisées par la sonde i::scan pour différents mélanges de solutions organiques et inorganiques. 46

Liste des annexes

Annexe 1 : Lexique I

Annexe 2 : Relations et constantes d'équilibre du système calco-carbonique (Bakalowicz, 1992) II

Annexe 3 : Comparatif de différentes caractéristiques entre fluorimètre de terrain et méthode d'analyse par spectrofluorimétrie 3D d'après Schnegg et al. (2011) III

Annexe 4 : Localisation de la station de pompage du Lez et du site de prélèvements IV

Annexe 5 : Synthèse des longueurs d'onde d'excitation (λex) et d'émission (λem) et des intensités mesurées (Int. mes.) et réelles (Int. réelle) pour les différents composés présents à la source du Lez (de 05/2007 à 02/2016, 241 échantillons). V

Annexe 6 : Corrélation entre la fluorescence des composés de type H1 et H2 à la source du Lez, mesurée par spectrofluorimétrie 3D (de 07/2007 à 02/2016, 241 échantillons) XI

Annexe 7 : Date de début des saisons à la source du Lez, définies en fonction des chroniques de débits, température, C.E. et précipitations XII

Annexe 8 : Tableau récapitulatif des éléments mesurés en laboratoire pour les différents échantillons de la campagne spatiale du 23/03/2016, réalisée sur le bassin d'alimentation de la Fontaine de Nîmes. XIII

Annexe 9 : Relation entre la fluorescence naturelle mesurée en continu par le fluorimètre de terrain #918, installé à la source du Lez, et le COT XIV

Annexe 10 : Essais de reconstitution de chroniques continues de COT à partir des 2 tendances observées sur les données de l'optique Naptionate du fluorimètre#298 (de 02/2011 à 03/2013) XV

Annexe 11 : Suivi continu du COT par la sonde i::scan à la source du Lez, du 27/04/16 au 27/05/16 XVI

Introduction

Les systèmes karstiques, de par leur complexité, nécessitent pour leur compréhension le couplage d'une double approche, hydrodynamique et hydrogéochimique. En plus des nombreux traceurs naturels couramment utilisés, le suivi de la Matière Organique Naturelle (MON) apparait comme un outil complémentaire, indicateur des flux d'infiltration rapide ou de contaminations anthropiques. L'étude de la MON pourrait cependant trouver de nombreuses autres applications. En effet, la diversité de la MON présente dans les eaux souterraines pourrait permettre de quantifier et spatialiser des zones contribuant au flux total à l'exutoire. De plus, l'adaptation des fluorimètres de terrain permet maintenant le suivi continu d'une partie de la MON. Celle-ci étant en grande partie composée de carbone organique, l'étude de la relation entre ces deux paramètres pourrait permettre d'estimer en continu les teneurs en Carbone Organique Total (COT) en vue de définir à terme de nouveaux indicateurs permettant de prévenir les arrivées de contaminations.

Les objectifs de cette étude sont donc tout d'abord de caractériser les types de MON présents à différents exutoires karstiques, de préciser leurs dynamiques annuelles et les processus à l'origine de variations saisonnières de la MON. Il s'agit également d'étudier la relation entre la fluorescence de la MON et le COT. Enfin, le suivi de la MON sera également utilisé pour essayer de quantifier et de déterminer des zones participant aux flux de matière totale. Pour cela, cette étude s'appuie sur deux sites équipés pour les suivis physico-chimiques et hydrodynamiques en continu, ainsi que de fluorimètres de terrain, à savoir la source du Lez (Observatoire MEDYCYSS de l'OSU OREME) et la Fontaine de Nîmes, tous deux rattachés au Service National d'Observation du Karst (SNO Karst). Le suivi de la fluorescence naturelle par spectrofluorimétrie 3D est réalisé à la source du Lez par le laboratoire HydroSciences Montpellier (HSM) depuis 2007, en plus de différents paramètres hydrochimiques, suivant un pas de temps bimensuel à pluri-journalier en périodes de crues. Un suivi continu de la fluorescence naturelle par fluorimètre de terrain a été initié en 2010. La fluorescence naturelle de la Fontaine de Nîmes est suivie en continu par des fluorimètres depuis 2012. Des suivis hydrochimiques ont été réalisés à différentes périodes, cependant, peu de données concernant le suivi de la fluorescence par spectrofluorimétrie 3D sont disponibles.

La première partie de ce rapport traitera des apports de l'hydrogéochimie à la compréhension des systèmes karstiques et s'attachera également à définir la MON, ses propriétés de fluorescence et les différentes méthodes de mesures associées. La seconde partie concernera les variations de la MON et sa relation avec le COT. Elle abordera également l'utilisation de la MON, couplée à d'autres traceurs, pour essayer de mettre en place un traçage spatial des eaux contribuant à l'écoulement à l'exutoire d'un système karstique. Enfin, la dernière partie sera consacrée au suivi continu de la fluorescence naturelle et du COT dans les eaux.

I. Apport de l'hydrogéochimie à l'étude des systèmes karstiques

1.1. Le système karstique : définition

1.1.1. Le karst

Le karst est défini par Bakalowicz (1999) comme un « *ensemble de formes, superficielles et souterraines, résultant de la dissolution des roches carbonatées (calcaires, dolomies) par l'eau rendue acide par l'acide carbonique; par extension, l'ensemble de formes comparables se développant dans les roches salines (gypse, anhydrite, halite)*». Ainsi, la circulation de l'eau transforme une formation carbonatée fracturée, l'aquifère carbonaté fissuré, en un aquifère karstique.

1.1.2. La karstification

La karstification correspond à "*l'ensemble des processus de genèse et d'évolution des formes superficielles et souterraines d'une région karstique*" (Gèze, 1973). Ce processus est contrôlé par le potentiel de karstification, étant lui-même la conséquence directe de deux potentiels, à savoir :

- Le potentiel hydraulique (lié aux conditions climatiques, à la présence d'un gradient hydraulique, à un écoulement favorisé par la perméabilité primaire et secondaire)
- Le potentiel chimique ou de dissolution (agressivité des eaux infiltrées)

Ce processus entraine donc l'évolution morphologique constante des réservoirs carbonatés, transformant à la fois le paysage souterrain et de surface.

1.1.3. Structure de l'aquifère karstique

Le karst présente une structure très hétérogène et très complexe, principalement liée à la nature de l'impluvium et à l'état de karstification du massif (Marsaud, 1996). Il peut être conceptuellement subdivisé verticalement en trois sous-parties (Mangin, 1975) (Figure 1):

- L'épikarst : résulte de l'altération de surface et présente une perméabilité très forte. Cette zone peut jouer le rôle d'un aquifère plus ou moins temporaire par stockage des eaux de précipitation (réservoir épikarstique).
- La zone non saturée (ZNS): correspond à la zone de percolation et de ruissellement souterrain, avec une infiltration rapide ou retardée.
- La zone saturée (ZS): cette zone noyée (ZN) constitue la principale réserve en eau de l'aquifère karstique. Le réseau de drainage (écoulements rapides) assure la fonction transmissive du système alors que le stockage de l'eau dans les cavités karstiques ou dans la matrice (écoulements lents) assure la fonction capacitive du système.

L'épikarst et la ZNS, ainsi que le sol, peuvent être considérés comme un même ensemble, formant alors « la zone d'infiltration ». Le système karstique est alors décomposé en deux zones : la zone d'infiltration et la zone noyée (Mangin, 1975).

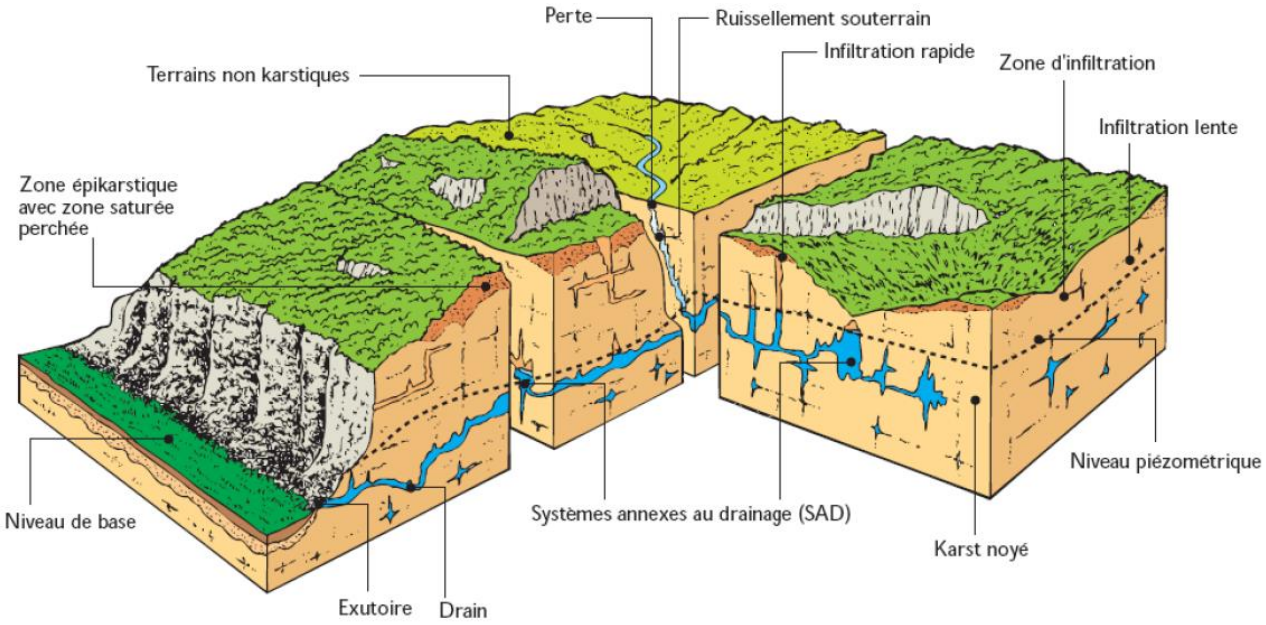


Figure 1 : Représentation schématique d'un système karstique (Bakalowicz (1999) d'après Mangin (1975)).

1.1.4. Fonctionnement de l'aquifère karstique

Le karst peut également être considéré comme un système, autrement dit, une structure capable de transformer une information de son entrée à sa sortie, permettant alors le passage du hyétogramme à l'hydrogramme, par l'intermédiaire de la fonction de transfert. La réponse du système à un épisode pluvieux, ou à l'absence d'épisode, permet d'accéder de manière indirecte à son fonctionnement. La fonctionnalité de l'aquifère dépend de sa structure et du potentiel hydraulique aux limites du système (Mudry, 1987) (Figure 2).

Le suivi en continu et l'analyse des écoulements aux exutoires du système (analyse des hydrogrammes, analyses corrélatoires et spectrales (Mangin, 1984), débits classés (Mangin, 1975) permettent donc la compréhension du fonctionnement hydrologique ainsi que l'identification des réserves en eau. Cependant, cette approche hydrodynamique présente certaines limites :

- Aucune prise en compte des transferts de masse, ce qui ne permet pas de distinguer l'origine des flux s'écoulant à l'exutoire
- Nécessite de longues chroniques (problématique en cas de chroniques manquantes)

Afin de mieux connaitre et comprendre le fonctionnement et la structure de la ZN des karsts, l'approche hydrodynamique doit donc être complétée par une approche intégrative telle que l'hydrogéochimie (Marsaud, 1996).

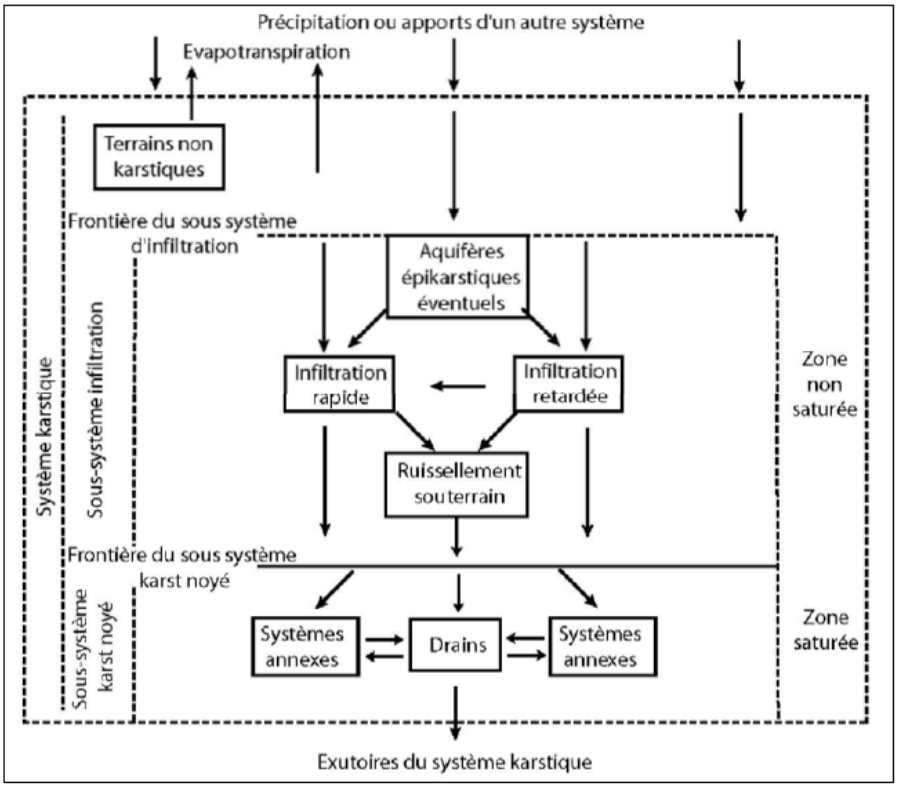


Figure 2: Schéma du fonctionnement d'un système karstique (Mangin 1975).

1.2. Utilisation des traceurs naturels pour la compréhension des systèmes karstiques

1.2.1. Apport de la géochimie à la compréhension des systèmes karstiques

Étant donnée la diversité et la complexité des aquifères karstiques, la structure et le fonctionnement du milieu ne peuvent être déterminés uniquement à partir d'une connaissance partielle de la géométrie et de la morphologie du milieu. L'hydrogéochimie vient donc compléter l'approche hydrodynamique, permettant ainsi de préciser les caractéristiques de la ZS et d'améliorer la compréhension du système (Marsaud, 1996; Plagnes, 1997)

L'hydrogéochimie se définit comme « *la connaissance des caractéristiques chimiques (ou physico-chimiques) des eaux souterraines, des processus de leur acquisition et des lois qui régissent les échanges entre l'eau, le sol et le sous-sol.* ***L'hydrogéochimie donne donc une interprétation hydrogéologique des données hydrochimiques »*** (Castany et Margat, 1977).

La caractérisation hydrogéochimique des eaux karstiques repose sur le suivi de traceurs naturels ou anthropiques c'est-à-dire de « *tout indicateur ou tout corps naturellement présent dans l'eau, dont la variation de concentration dans l'espace et/ou dans le temps peut servir à marquer et différencier une masse d'eau particulière, en permettant d'identifier son origine ou de repérer son évolution* » (Molinari (1969) dans Plagnes (1997)). Plusieurs types de traceurs sont utilisés pour

l'étude et la compréhension des systèmes karstiques. Les principaux traceurs utilisés sont présentés dans la partie suivante.

1.2.2. Les traceurs naturels couramment utilisés en milieu karstique

Cette partie s'attache à présenter, de manière non exhaustive, les traceurs les plus courants en hydrogéochimie. Bien entendu, le choix des traceurs est défini en fonction du système étudié et l'usage d'un traceur seul ne peut être suffisant à la compréhension d'un système. Seule la corrélation de résultats obtenus par différents traceurs pourra apporter les informations nécessaires à la caractérisation d'un système.

a) Dynamique globale de réponse du système

Les paramètres physico-chimiques (conductivité électrique et température) sont particulièrement intéressants pour l'étude des systèmes karstiques dont la composition chimique des eaux peut varier très rapidement (Birk et al., 2004; Massei et al., 2006; Hanin, 2010).

- **La conductivité électrique (C.E.)**

La C.E. est utilisée pour représenter la minéralisation des eaux. Une diminution de la C.E. peut indiquer l'arrivée d'eaux moins minéralisées, souvent associée à des eaux d'infiltration rapide. A l'inverse, une hausse importante de la C.E. peut indiquer une arrivée d'eau lente et/ou diffuse, une remobilisation d'eau ancienne stockée (effet piston), une arrivée d'eau à fort pouvoir de dissolution ou encore l'arrivée d'une eau contaminée (Delbart, 2013).

- **La température**

Les variations de la température de l'eau peuvent renseigner sur des arrivées d'eau extérieure. Une variation saisonnière de la température des eaux souterraines peut donc traduire la recharge saisonnière à l'échelle du bassin (infiltration diffuse) influencée par la température de l'air. Des infiltrations d'eau de surface rapides et localisées (via des pertes notamment) entraînent principalement des variations de hautes fréquences de la température des eaux souterraines (Birk et al., 2004).

- **L'oxygène dissous**

Les teneurs en oxygène dissous témoignent de la dégradation de la Matière Organique Naturelle (MON) ainsi que des phénomènes d'oxydation. L'oxygène dissous peut également être utilisé comme marqueur des structures hydrogéologiques (confinement, longueur de trajet, vitesse d'écoulement…) et indiquer la présence ou non de réserves permanentes (Faillat, 1984).

Ces paramètres doivent être couplés au suivi du débit et/ou de la piézométrie afin de caractériser leurs variations en fonction de l'hydrodynamique du système et ainsi permettre une meilleure compréhension de son fonctionnement.

b) Interactions eau-roche

- **Les éléments majeurs**

Les éléments majeurs (quelques mg/L à plusieurs centaines de mg/L) correspondent aux anions et cations participant majoritairement à la minéralisation des eaux (Plagnes, 1997). Il s'agit le plus souvent de Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, Cl^{-}, NO_3^{-}, SO_4^{2-} et SiO_2. En système karstique, la présence de calcaires et dolomies se caractérise par des teneurs majoritaires en HCO_3^{-}, Ca^{2+} et Mg^{2+}.

- **Les éléments en trace**

Les éléments en trace correspondent aux éléments présents en très faible quantité dans les eaux (quelques µg/L à dizaines de µg/l) et peuvent être d'origine interne (dissolution de minéraux) ou externe (Plagnes, 1997). Ils se composent des :

- **Terres rares** : groupe de 14 éléments possédant des propriétés similaires. Ils peuvent permettre l'identification de phénomènes de drainance ainsi que la remontée de flux profonds (Batiot-Guilhe et al., 2014) ;
- **Métaux et métalloïdes** rassemblant les alcalins et les alcalino-terreux, les métaux et métalloïdes de transition et les métaux et métalloïdes lourds.

c) Estimation de l'âge moyen

Le tritium, ^3H, est un traceur historique, utilisé pour la datation à courte période (Clark et Fritz, 1997). Son utilisation est donc bien adaptée au cas des systèmes karstiques, qui présentent des écoulements très rapides. Cependant, il ne permet dans la plupart du temps qu'une datation relative, faute de bien connaître la fonction d'entrée (évolution de la teneur en tritium des pluies sur l'impluvium). De plus, la décroissance radioactive du pic liée aux essais nucléaires (arrêtés en 1964) rend son exploitation de plus en plus complexe. D'autres méthodes basées sur la mesure de gaz d'origine anthropique ont donc été développées (Ayraud, 2005).

Les CFCs et le SF6 sont présents dans l'atmosphère depuis une cinquantaine d'années et utilisés pour estimer l'âge apparent des eaux souterraines jeunes. Les eaux d'infiltration, en transitant dans la ZNS, s'équilibrent avec l'atmosphère située dans la ZNS. Ensuite, lors de leur passage en ZS, les eaux sont isolées de l'atmosphère. Ainsi, en comparant les concentrations des eaux souterraines et les chroniques atmosphériques, il est possible de définir l'âge apparent des eaux souterraines (Delbart et al., 2014).

Si l'utilisation d'un seul traceur ne donne qu'un âge apparent, la corrélation de plusieurs traceurs permet de décrire le temps de résidence moyen associé à une distribution des temps de séjour.

d) Condition de recharge

- **Équilibres calco-carboniques et pCO_2**

Les équilibres calco-carboniques dépendent en grande partie de la concentration en CO_2 dissous dans l'eau (Annexe 2), provenant principalement du sol, par l'activité des plantes et des micro-organismes. L'utilisation des relations calco-carboniques donne une estimation de la pression partielle de CO2 (pCO_2) dans les différents compartiments de la zone d'infiltration et de la ZS. Ils traduisent ainsi les conditions de fermeture et d'ouverture du système (échange ou non de gaz avec l'atmosphère et/ou le sol) ainsi que la présence ou non de dégazage, pouvant fournir des informations sur les conditions d'écoulement dans les conduits. En fonction de la pCO_2 et du degré d'ouverture du système, la répartition des espèces chimiques des équilibres calco-carboniques va donc être modifiée (Figure 3, Stum et Morgan, 1981).

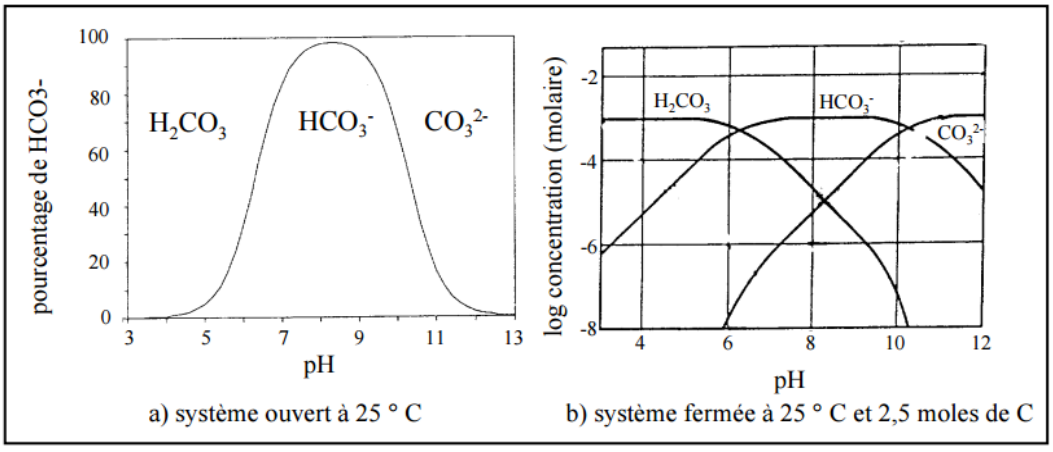


Figure 3: Répartition des espèces carbonatées en système ouvert ou fermé (Stum et Morgan, 1981).

- **Le carbone 13 du Carbone Minéral Total Dissous ($\delta^{13}C_{CMTD}$)**

Initialement, la mesure du $\delta^{13}C_{CMTD}$ a été réalisée dans le but de mieux définir l'origine du carbone des bicarbonates pour contraindre les calculs d'âges ^{14}C. Le $\delta^{13}C_{CMTD}$ a depuis été utilisé seul pour caractériser les écoulements dans la ZNS (Emblanch et al., 1998). Chaque source de carbone possède une signature isotopique en $\delta^{13}C_{CMTD}$ spécifique. Les plantes, dans la majorité des zones tempérées, produisent un CO_2 isotopiquement appauvri avec un $\delta^{13}C_{CO2}$ autour de 22‰ vPDB (Clark et Fritz, 1997) alors que les carbonates présentent des teneurs en $\delta^{13}C_{CMTD}$ plus enrichies. Il est donc possible de déterminer l'état du système (ouvert ou fermé) et de calculer les taux de mélange entre les eaux de la ZNS et celles de la ZS (Emblanch et al., 2003).

- **Isotopes stables de l'eau**

Les isotopes stables de l'eau, **$\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$**, sont de bons traceurs des circulations d'eau, fréquemment utilisés en hydrogéologie karstique (Bakalowicz et al., 1974; Plagnes, 1997; Etcheverry, 2002). Le fractionnement dépend de la température et de la pression de vapeur (effet

de latitude, d'altitude, de continentalité…). Le rapport isotopique varie donc avec les saisons, l'altitude et la latitude. Ils peuvent permettre (i) d'identifier la localisation des aires de recharge en se basant sur la variabilité spatiale de la signature isotopique des eaux souterraines (Bakalowicz et al., 1974; Mudry, 1981; Andreo et al., 2004), (ii) de donner une première estimation du temps de transit des eaux (Bakalowicz et al., 1974). Enfin, à échelle temporelle courte (crue), la composition isotopique peut permettre d'identifier les différentes composantes des eaux (eaux de la ZN, recharge récente, eaux stockées dans l'épikarst, Perrin et al., 2003).

- **Les gaz dissous**

Les gaz nobles, chimiquement inertes, sont également utilisés pour préciser les conditions lors de la recharge. En effet, la solubilité de Ar, Kr et Ke dans l'eau dépend de la température et permet donc d'estimer les températures lors de la recharge. La façon dont la recharge s'est effectuée peut être évaluée à partir de l'excès d'air et des facteurs de fractionnement des gaz rares (Boucher, 2013). L'estimation de l'excès d'air par les gaz dissous permet également de corriger les âges estimés avec le SF6.

e) Infiltration rapide

- **La turbidité**

La turbidité caractérise le « trouble » observé dans une eau. Il s'agit d'une « variable » plus ou moins corrélée avec la concentration en matières en suspension (MES). C'est une mesure optique, exprimée le plus souvent en NTU (Nephelometric Turbidity Unit). Dans les systèmes karstiques, la turbidité observée à l'exutoire peut (i) provenir du transport direct d'eaux d'infiltration déjà chargées en particules minérales et/ou organiques ou (ii) correspondre à la remobilisation de dépôts intra-karstiques lors des crues (Massei, 2001).

- **La bactériologie**

De par leur faible capacité de filtration, les systèmes karstiques sont particulièrement vulnérables aux pollutions bactériennes. Le suivi bactérien représente donc un outil de traçage intéressant. Les micro-organismes rejoignent le système suite aux épisodes pluvieux et circulent ainsi jusqu'aux exutoires. Bien que les bactéries aient un temps de survie limité, en milieux karstiques ou fracturés, la pollution bactérienne dépend principalement du temps de résidence et de la vitesse de circulation de l'eau, de la taille, de la longueur et de la structure des conduits (Personné et al., 1998). Les coliformes totaux et les coliformes fécaux semblent être les bactéries les plus adaptées au traçage des pollutions en milieu karstique (Personné et al., 1998). Joseph et al. (1988) a mis en avant la corrélation entre la charge bactérienne et la réponse hydrodynamique d'un système lors d'un épisode de crue karstique.

- **Le Carbone Organique Total (COT)**

Le COT représente la somme du Carbone Organique Particulaire (COP), de taille supérieure à 0,45µm, et du Carbone Organique Dissous (COD), de taille inférieure à 0,45µm. Dans les eaux souterraines, le COT est principalement lié à la présence de MON dans le sol ou les eaux d'infiltration (sauf cas de contamination anthropique, Plagnes, 1997). De plus, le COP représente une part négligeable du COT. Il est donc possible d'assimiler le COT au COD (Thurman (1985) dans Perineau (2013)).

Le COT, de par l'évolution spécifique de sa concentration, permet le traçage des flux d'infiltration rapide, particulièrement dans le cas des systèmes karstiques (Batiot et al., 2003). En effet, le COT, dégradé par l'activité bactérienne lors du transit de l'eau dans l'aquifère, voit sa concentration diminuer au cours du temps. Associé au magnésium qui, à l'inverse, présente une mise en solution lente, et pour des aquifères dont la lithologie est globalement uniforme, tous deux permettent alors une bonne estimation du temps de résidence de l'eau. Une eau, à l'exutoire du système, fortement concentrée en COT et présentant de faibles teneurs en Mg^{2+} traduit donc la présence d'un flux d'infiltration rapide.

- **Autres traceurs de l'infiltration rapide**

Le chlorure permet également le traçage des flux d'infiltration rapide. Généralement d'origine météorique, cet élément conservatif est reconcentré par évaporation au niveau des horizons de surface (sol, épikarst). Fortement soluble, il est facilement dissous et mis en solution dans les eaux d'infiltration qui circulent dans le système. Il permet donc de marquer la participation d'une averse aux écoulements souterrains et ainsi les processus d'infiltration rapide (Aquilina et al., 2006). C'est également un bon traceur des activités anthropiques (salage, pollution agricole…, Plagnes, 1997).

Le radon est un bon traceur naturel, notamment dans le cas des aquifères karstiques, car sa demi-vie correspond à l'ordre de grandeur des écoulements rapides (Adinolfi Falcone et al., 2008; Savoy et al., 2011). Il peut permettre d'identifier des phénomènes de recharge rapide (Adinolfi Falcone et al., 2008) ou la participation d'eau stockée dans le sol ou l'épikarst (Savoy et al., 2011).

Dans l'objectif de toujours améliorer la compréhension des systèmes, le développement de nouveaux traceurs tente d'être développé. C'est ainsi que, depuis plusieurs années, la MON est mise en lumière comme traceur naturel.

1.3. La matière organique naturelle : un traceur naturel émergent

La MO naturellement présente dans les milieux aquatiques désigne l'ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle et anthropique d'un écosystème. On distingue la Matière Organique Particulaire (MOP), de taille supérieure à 0,45µm et la Matière Organique Dissoute (MOD), inférieure à 0,45µm. La MON représente au moins 90% de la charge en MO des eaux naturelles et peut être scindée deux groupes (Rodier et al., 2009) :

- la MO autochtone: générée dans le milieu aquatique par l'activité phytoplanctonique et microbienne ;
- la MO allochtone: provenant des sols ou directement issue de la dégradation des plantes dans les litières. Cette matière d'origine terrestre rejoint le milieu aquatique par lessivage et percolation de l'eau dans le sol. Dans le cas des eaux souterraines, la MON provient en majorité du lessivage des sols.

La MON se compose de substances humiques et non humiques (Thurman (1985) dans Perineau (2013)). Les substances non humiques sont issues de l'activité algale, bactérienne ou fongique (Parlanti et al., 2000). Les substances humiques sont des dérivées de la décomposition de la matière végétale (Elkins et Nelson, 2001).

Dans le cas des systèmes karstiques, la MON peut provenir des pertes des cours d'eau et/ou du ruissellement de l'eau sur des surfaces riches en MO (Massei, 2001) (MON allochtone). La MON peut aussi provenir de stocks déjà présents dans l'aquifère (MON autochtone). Ces stocks sont soit (i) des sédiments de surface stockés dans le karst puis remobilisés (Massei, 2001; Massei et al., 2006) soit, dans une moindre proportion, (ii) des résidus de l'altération par karstification (Massei, 2001).

1.3.1. La fluorescence la MON

La fluorescence de la MON se produit lorsqu'un électron d'un atome ou d'une molécule est excité à un niveau d'énergie supérieur par l'absorption d'énergie d'origine extérieure (photon par exemple). La fluorescence apparaît lorsque l'électron retourne à son état fondamental avec libération de l'énergie reçue sous forme lumineuse. Ces composés, capables d'émettre un signal de fluorescence, sont nommés fluorophores. Une partie de l'énergie de l'électron excité est perdue par collision. On observe alors un décalage de longueur d'onde entre le photon absorbé et le photon émis. Ce décalage, appelé décalage de Stokes, dépend de la taille et de la structure du fluorophore (Hudson et al., 2007). Chaque groupe est caractérisé par un couple de longueurs d'onde excitation/émission (Tableau 1) et l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration.

La fluorescence a déjà été utilisée pour (i) caractériser la MON présente dans les eaux marines ou continentales (Coble, 1996), (ii) évaluer l'origine et la nature de la MON dans les systèmes aquatiques (Patel-Sorrentino et al., 2002), (iii) déterminer la relation entre la fluorescence et certains paramètres liés à la qualité de l'eau (Hudson et al., 2008) ou encore les relations entre fluorescence et MON (Cumberland et Baker, 2007) et (iv) évaluer son potentielle comme traceur des écoulements des eaux souterraines (Lapworth et al., 2008) ou comme indicateur des interactions entre eaux de surface et eaux souterraines (Lapworth et al., 2009).

Tableau 1 : Principales bandes de fluorescence de la MON observées dans la littérature pour les eaux naturelles et les eaux transitant en système karstique, d'après les synthèses de Hudson et al. (2007), Quiers et al. (2013) et Durepaire (2014).

	Nomenclature			Type de fluorophore	Domaine $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	Références
	Coble (1996)	*Parlanti et al. (2000)*	*Quiers et al. (2013)*			
Eaux naturelles	A	α'		Humic-like	237–260/400–500	
	C	α		Humic-like	300–370/400–500	
	M	β		Marine Humic-like	312/380–420	
	B	γ		Protein-like (Tyrosine-like)	225–237/309–321 & 275/310	
	T	δ		Protein-like (Tryptophan-like)	225–237/340–381 & 275/340	
	Chlorophylle a				431/670	*Moberg et al. (2001)*
	Chlorophylle b				435/659	*Moberg et al. (2001)*
	Naphtalène			XOM-landfill leachate	220-230/340-370	*Baker et Curry (2004)*
				Fluorescent whitening agent	260/430 260/540 400/460	*Westerhoff et al., 2001*
Systèmes karstiques	*A*	α'	H2	Origine pédogénique Matière organique humidifiée	230-260/390-445[1] 265-280/300-370[2] 230-250/405-445[3] 230-260/420-460[4]	[1] *Blondel (2008)* [2] *Hartland et al. (2010)* [3] *Mudarra et al. (2012)* [4] *Quiers et al. (2013)*
	C	α	H1		320-365/390-460[1] 290-340/395-430[2] 300-335/400-440[3] 320-360/420-460[4]	
	T	δ	P1	Matière organique fraîche/origine anthropique Matière organique labile	275-305/345-400[1] - 270-290/345-390[3] 230-260/340-390[4]	

Dans le cas des aquifères karstiques, les études se consacrent principalement à la fluorescence de la MON présente dans les eaux d'infiltration (Mudarra et al., 2011). Trois groupes de MON fluorescente sont généralement observés (Batiot-Guilhe et al., 2008; Blondel et al., 2010) : C et A, appartenant aux MON de type humique et fulvique, et T, appartenant aux MON de type protéique. Ces groupes sont, dans différentes études, nommés respectivement H1, H2 et P1 (Durepaire, 2014; Quiers et al., 2013). Bien que ces trois groupes restent les plus fréquents, des études réalisées en milieu karstique montrent également la présence de composés de type Tryptophan-like et Tyrosin-like (Mudarra et al., 2011).

1.3.2. Utilisation de la MON comme traceur naturel des eaux

La MON semble capable de compléter les traceurs couramment utilisés en hydrogéologie karstique et d'apporter de nouvelles informations quant au fonctionnement de ces systèmes. En effet, les molécules organiques sont assez solubles dans l'eau et la MON peut séjourner longtemps

dans les eaux souterraines sans être modifiée ou dégradée (Bahri et al., 2008). Blondel et al. (2010) montre d'ailleurs que la mesure de fluorescence de la matière humique permet le traçage d'arrivées d'eau là où les traceurs hydrochimiques classiques restent peu sensibles.

Le sol est le principal réservoir des MON mobilisables par l'eau infiltrée et chaque type de sol possède sa propre composition-type en substances organiques mobilisables. L'identification de différents « pôles », caractéristiques d'un type de sol, peut donc permettre de déterminer l'appartenance de certains secteurs à la zone d'alimentation du système et ainsi d'effectuer un traçage spatial des eaux (Blondel, 2008). Cependant, la détermination de « pôles » représentatifs de différents secteurs n'est pas toujours aisée et le traçage spatial ne permet pas toujours de différencier les types de sol influençant les écoulements (Blondel, 2008). La nature de la MON du sol varie également dans le temps (Hongve, 1999; Batiot et al., 2003) ce qui rend possible un traçage temporel, permettant de définir la période d'entrée des eaux dans le système (Blondel, 2008).

La fluorescence émise par des composées humiques permet un bon traçage des flux d'infiltration rapide (Batiot-Guilhe et al., 2008; Blondel et al., 2010; Charlier et al., 2010; Quiers et al., 2011). Au sein des aquifères karstiques, les concentrations en MON humique et en COT évoluent de manière similaire (Quiers, 2010). Elles peuvent, dans certains cas, présenter une relation linéaire dépendant de la saison (Tissier et al., 2013) et de la concentration en MON protéique (Mudarra et al., 2011). Le suivi de la MON humique permet également de différencier des eaux provenant de la ZNS et de la ZS (Batiot, 2002) ainsi que de préciser le rôle de réservoir de l'épikarst (Blondel et al., 2011).

Dans le cas de la source du Lez, la fluorescence émise par des composés protéiques est généralement corrélée aux flux de bactéries dans le système (Batiot-Guilhe et al., 2008; Quiers et al., 2013). Le suivi de la MON protéique a permis de montrer que l'intensité de fluorescence des pics Tryptophan-like augmente directement avec le nombre de colonies microbiennes (Elliott et al., 2006). Ces fluorophores ont donc été utilisés comme indicateurs de la qualité chimique et biologique des eaux de rivière (Hudson et al., 2008). Aux sources karstiques, une augmentation de la concentration en Escherichia coli (*E. coli*) coïncide généralement avec une augmentation de l'intensité de fluorescence des composés protéiques (Quiers et al., 2013).

La MON présente une tendance à l'adsorption sur les argiles. Cette adsorption n'entraine aucune modification de la nature des molécules organiques mais cause une diminution de leur concentration. Elle ne représente donc pas un problème majeur pour le traçage du moment que la concentration est assez forte en entrée et/ou que le dispositif de détection est suffisamment sensible (Blondel, 2008). Drogue (2003) montre cependant que l'augmentation de la turbidité induit une erreur sur la mesure, causant une sous-estimation de la concentration en COD mesurée.

La MON représente donc un traceur complémentaire des traceurs déjà existants. Dans le cas des systèmes karstiques, elle permet à la fois le suivi des flux d'infiltration rapide et l'identification de contaminations anthropiques. Le suivi de la fluorescence de la MON peut être réalisé via différentes méthodes abordées notamment en partie 1.3.3.

1.3.3. Méthodes de suivi de la fluorescence naturelle

La MON peut être étudiée via de nombreuses méthodes, regroupées en trois catégories : les méthodes d'analyses chimiques (HPLC), les méthodes partiellement destructives (extractions sur résines XAD…) et les méthodes physiques. Ces dernières, non destructives, permettent d'obtenir des informations sur les substances sans les transformer ni les dégrader. C'est notamment le cas des méthodes spectrométriques présentées ci-après. Elles permettent l'obtention d'informations concernant les structures moléculaires. L'étude par fluorimétrie est basée sur la mesure du flux émis par fluorescence et permet l'observation de signaux caractéristiques des principales classes de composés constituant la MON.

a) Mesure de la fluorescence naturelle par spectrofluorimétrie 3D

De nombreuses études, appliquées à différents domaines (marin, eaux de surface, eaux souterraines…) ont déjà montré l'intérêt de la spectrofluorimétrie 3D pour la caractérisation des MON (Coble, 1996; Mudarra et al., 2011). Les Matrices d'Excitation/Emission (MEE) ont aussi été utilisées pour déterminer l'origine des eaux de surface et souterraines (Blondel, 2008; Lapworth et al., 2008) ou suivre les contaminations organiques des eaux côtières (Parlanti et al., 2000).

La spectrofluorimétrie 3D permet de réunir au sein d'une seule matrice les informations relatives aux spectres d'excitation, aux spectres d'émission et aux spectres de fluorescence synchrones. Les MEE permettent une analyse semi-quantitative et qualitative des échantillons naturels. En effet, la position des maxima est liée à la nature et à la structure des fluorophores alors que l'intensité est liée à leur concentration dans l'échantillon (Vacher, 2004, Figure 4).

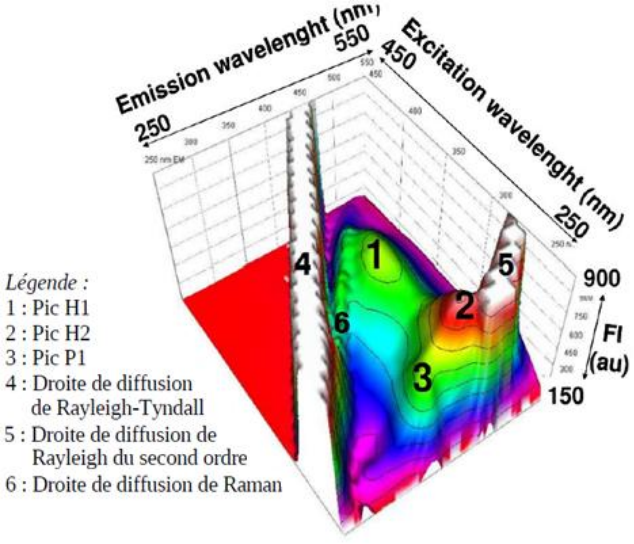


Figure 4: Exemple de MEE obtenue sur un échantillon du Lez (09/05/2008) par analyse au spectrofluorimètre (Batiot-Guilhe et al. 2008).

Cette méthode est extrêmement sensible ce qui s'avère primordial étant donné les concentrations en MON très faibles présentes dans les eaux souterraines (Coble, 1996). De plus, elle dispose d'une bonne résolution des spectres permettant une discrimination plus aisée. Elle présente

également deux atouts majeurs, à savoir, sa rapidité d'exécution et son coût très raisonnable en terme analytique (Blondel, 2008). Cette méthode nécessite une analyse en laboratoire et ne fournit donc qu'une mesure ponctuelle, ne donnant accès qu'à une dynamique partielle du flux de MON. De plus, il faut respecter un protocole analytique strict (prélèvements et analyses) afin d'éviter la contamination des échantillons. Pour pallier à ces différents problèmes, l'adaptation des fluorimètres de terrain semble donc représenter une bonne alternative (Annexe 3).

b) Rayonnements parasites et perturbations de la mesure de fluorescence de la MON

Les pics d'intensité lumineuse liés à des phénomènes de diffusion dans l'eau peuvent nuire à l'analyse des MEE. Trois types de diffusion peuvent potentiellement interférer avec les MEE : la diffusion de Raman, de Rayleigh et de Tyndall (Zepp et al., 2004, Figure 5). L'interférence de Raman correspond à une diffusion du rayonnement d'excitation par les molécules d'eau avec modification de la longueur d'onde (décalage de longueur d'onde entre le photon absorbé et le photon émis). Elle est d'autant plus gênante que la concentration en soluté fluorescent est faible (Coble, 1996; Zepp et al., 2004).

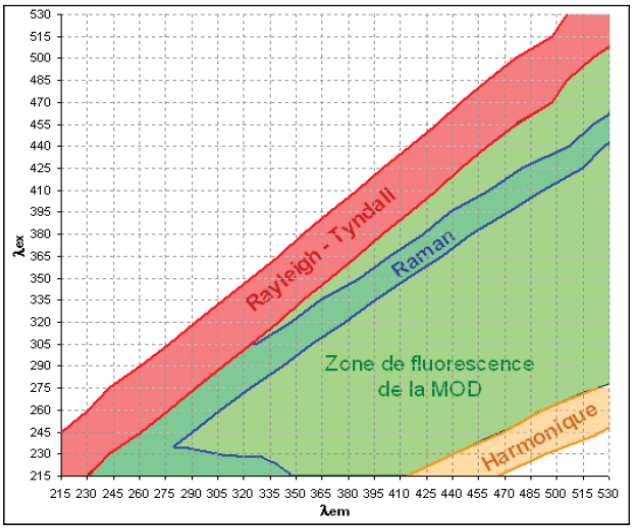


Figure 5: Positionnement des rayonnements parasites et de la zone d'analyse dans les MEE (Blondel, 2008).

La dispersion de Rayleigh correspond à une diffusion du rayonnement d'excitation par les molécules en solution, dans toutes les directions et sans modification de la longueur d'onde. Les pics d'émission de Rayleigh du second ordre se produisent au double de la longueur d'onde de la lumière d'excitation. Ce phénomène peut poser problème dans le cas où l'intensité de la fluorescence des substances est faible comparée à la radiation d'excitation (Blondel, 2008).

Enfin, l'effet Tyndall correspond à diffusion du rayonnement d'excitation par les molécules en suspension dans l'eau (colloïdes), dans toutes les directions, et sans modification de la longueur d'onde. Il se confond par ses effets à la dispersion de Rayleigh.

Lors du suivi de la MON fluorescente par fluorimétrie, ces différents phénomènes devront donc être pris en donc afin d'obtenir des données de qualités.

c) Suivi continu de la fluorescence de la MON par fluorimètres de terrain

- **Présentation et fonctionnement du fluorimètre de terrain**

Le fluorimètre de terrain est un appareil permettant d'automatiser *in situ* et en continu la mesure du signal de fluorescence dans les eaux. Initialement utilisé pour le suivi en temps réel des

restitutions de traceurs artificiels, l'adaptation de leur dispositif de détection permet maintenant le suivi des MON fluorescentes des eaux. Ils devraient ainsi permettre un meilleur suivi de l'évolution des MON des eaux et la détection des pollutions organiques en provenance de terrains agricoles ou de sites contaminés (Schnegg et Le Doucen, 2006).

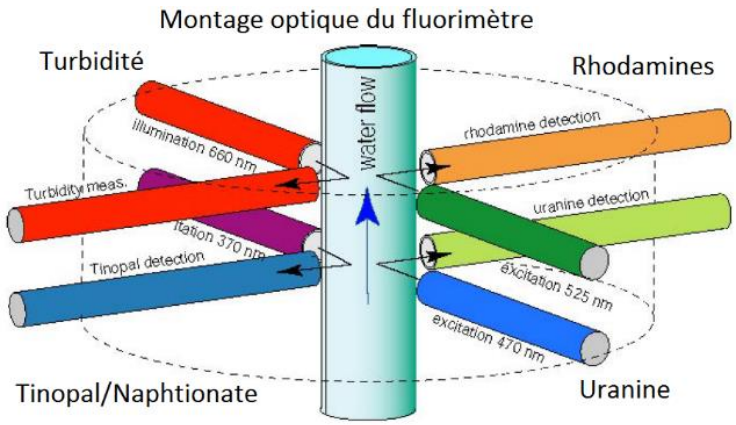


Figure 6 : Montage optique d'un fluorimètre GGUN-FL30 d'après Schnegg et al. (2002).

L'appareil se compose de 2 à 4 lampes et de 3 photodiodes montées sur 4 axes perpendiculaires et sur 2 étages (Figure 6). Des filtres d'excitation et d'émission de fluorescence équipent chaque axe. Les lampes s'allument à tour de rôle, ce qui permet de mesurer jusqu'à 3 réponses indépendantes (3 traceurs fluorescents préalablement sélectionnés), ainsi que la turbidité de l'eau (Schnegg, 2002). Chaque optique dispose donc d'un couple d'émission/excitation qui lui est propre, permettant ainsi la mesure et le suivi de différents types de MON fluorescente. On trouve généralement :

- L'optique Fluorescéine (λEx : 450nm et λEm: 650nm), permettant le suivi du traceur artificiel fluorescéine ;
- L'optique Rhodamine (λEx : 525nm et λEm: 625nm), permettant le suivi de traceurs artificiels tels que la sulforhodamine B ou la rhodamine B ;
- L'optique Naphtionate (λEx : 375nm et λEm: 475nm), permettant le suivi de traceurs artificiels tels que le naphtionate de sodium, le tinopal ou l'acide amino G ;
- L'optique turbidité (λEx : 650nm et λEm: 625nm), permettant le suivi de la turbidité. Contrairement aux autres optiques, celle-ci ne mesure pas un fluorophore mais la diffusion de Tyndall.

Afin d'exploiter les données des fluorimètres, il est nécessaire d'identifier les domaines spectraux mesurés par chaque optique. Ainsi Durepaire (2014) propose des MEE normalisées en pourcentage pour chacune des optiques (Figure 7). « *Ces fenêtres de mesure caractérisent d'une manière graphique ce que « voit » le GGUN par rapport à une matrice MEE obtenue sur un échantillon. Ce mode de représentation inédit permet de discuter de la capacité du GGUN à suivre la MON fluorescente, mais aussi de mieux comprendre les corrélations qui vont apparaitre entre les différents signaux mesurés par le GGUN* » (Durepaire, 2014).

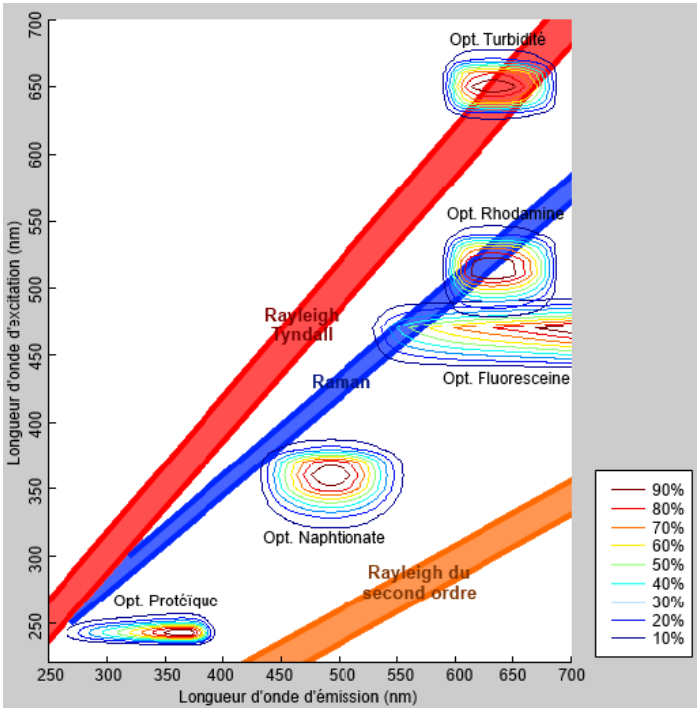


Figure 7: Fenêtres de mesure des différentes optiques du GGUN sur matrice MEE de la source du Lez du 17/06/2013 (Durepaire 2014).

- **État de l'art concernant le suivi continu de la MON**

Les études concernant le suivi en continu de la MON restent encore assez limitées. Pourtant, le suivi haute fréquence sur de longues périodes permet une meilleure compréhension des systèmes, notamment dans le cas des épisodes de crue en système karstique (Tissier et al., 2011). Ainsi, Tissier et al. (2011) montre que des mesures réalisées suivant un pas de temps d'un quart d'heure permettent d'identifier l'origine de différents flux. De plus, une étude de Carstea et al. (2009) montre que les variations de la nature de la MON dans le cas d'eau de surface sont rapides (1 heure). Ces variations renseignant sur le fonctionnement du système, un suivi continu semble donc à favoriser par rapport à un suivi ponctuel. Le suivi en continu de la MON permet également d'identifier des relations entre la fluorescence de la MON et certains paramètres. Savoy (2007) met en avant une relation linéaire entre la fluorescence de la MON et le COT à l'aide d'un fluorimètre GGUN. Charlier et al. (2010) grâce au même appareil, réalise un suivi de la fluorescence de la MON en complément de mesures continues de C.E. dans le but d'identifier des flux d'infiltration rapide. Le suivi continu par fluorimètre de terrain reste cependant une méthode encore en développement qui doit être complétée par des mesures réalisées en laboratoire.

Suivi continu de la MON de type humique

Le suivi de la matière humique présente des résultats satisfaisants. Blondel et al. (2012) utilise un fluorimètre de type GGUN-FL30, avec une optique dédiée à l'observation de la fluorescence de la MON humique (λEx : 350nm et λEm: 427nm), et met ainsi en avant une bonne corrélation entre les mesures réalisées en laboratoire et les mesures réalisées sur le terrain. A partir

du même fluorimètre, Tissier et al. (2011) met en place un suivi continu des MON fluorescentes de type humique suivant le couple (λEx : 310nm et λEm : 400-700nm). Là encore, les résultats entre données de terrain et de laboratoire sont concluants. Durepaire (2014) montre que les optiques Naphtionate et Fluorescéine du fluorimètre de terrain, dédiées normalement au suivi de traceurs artificiels, permettent un bon suivi de la MON de type humic-like (H1). Cependant, l'optique Fluorescéine s'avère sensiblement moins précise. Il montre également que, la proportion en MON de type H1 et de type H2 étant liée linéairement, le fluorimètre de terrain permet de suivre les variations de l'ensemble de la MON humique (Durepaire, 2014).

Suivi de la MON de type protéique

Le suivi de la matière protéique s'avère plus compliqué. Toujours à l'aide d'un fluorimètre GGUN-FL30, Tissier et al. (2011) met en place un suivi continu des MON fluorescentes de type protéique suivant le couple (λEx : 250nm et λEm : 400-700nm). Cependant, aucune distinction propre des MON fluorescentes de type protéique n'a pu être décelée. En effet, la bande de mesure d'émission choisie, supérieure à 400nm, n'était pas adaptée à la caractérisation des MON de type protéique, présentant généralement une émission fluorescente entre 300 et 390nm. Durepaire (2014) tente également la mise en place d'un suivi continu de la MO de type protéique à l'aide d'une optique Protéique équipée d'une LED 245nm, de puissance trop faible, puis d'une LED 280nm. Bien que cette dernière ait permis d'amplifier l'intensité lumineuse, elle semble moins adaptée au suivi de la MON protéique et s'avère être sensible à la turbidité.

1.3.4. Suivi continu du COT par spectrométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode optique permettant la quantification des matières organiques en solution, en se basant sur la capacité de certaines molécules à absorber les rayonnements UV. En effet, la MON présente une forte absorbance, entre 200 et 350nm, et plus particulièrement à 254nm (UV254, Namour et Jaffrezic-Renault 2009). L'obtention de résultats de qualité passe systématiquement par des traitements mathématiques pouvant s'avérer complexes (Thomas et al., 1999; Torres et Bertrand-Krajewski, 2008). De plus, la matrice de l'eau étudiée (turbidité, composition de la MON…) joue un rôle important quant à la qualité des mesures ce qui nécessite un effort important d'étalonnage avant mesure (Torres et Bertrand-Krajewski, 2008). Initialement réalisée en laboratoire sur des échantillons, le suivi ponctuel par méthode UV-visible ne permettait pas d'observer à fine échelle temporelle les variations de concentration. De nouveaux capteurs, les spectromètres UV-visible, ont donc été développés, permettant un suivi continu et *in situ*. Ces appareils, après calibrage spécifique, peuvent permettre de mesurer simultanément plusieurs paramètres (MES, NO_3^-, COT…, Langergraber et al. 2003a).

Le suivi en continu par spectroscopie UV-visible a déjà été utilisé dans de nombreuses études pour (i) contrôler les dispositifs de traitement des eaux et les réseaux d'eaux usées (Fleischmann et al., 2001; Langergraber et al., 2003b; Bertrand-Krajewski et al., 2007), (ii) détecter et suivre différents types de pollution affectant les eaux souterraines (Langergraber et al., 2001; Pu et al., 2011; Huebsch et al., 2015) ou encore (iii) caractériser la MON des eaux de sources karstiques ou non karstiques (Birdwell et Engel, 2010). Certaines études tentent d'établir des corrélations entre les mesures d'absorbance UV et différents paramètres. Cependant, la mise en évidence de ces corrélations s'avère complexe. Ainsi, la relation entre l'absorbance UV et le COT/COD varie significativement suivant s'il s'agit d'effluents hospitaliers (Martins et al., 2008) ou d'eaux naturelles de surface (Petitjean et al., 2008). La relation UV280/DOB5 et UV245/DOB varie également de manière importante d'une eau usée (Reynolds et Ahmad, 1997) à une eau de rejet industrielle (Muzio et al., 2001). Enfin, certaines études mettent en évidence une bonne corrélation entre les dynamiques mesurées par absorbance UV245 et les concentrations en micro-organismes (coliformes, *E.Coli*) enregistrées (Staubmann et al., 2002).

Dans le cadre de notre étude, nous avons testé le spectromètre UV-visible qui est un spectromètre multi-paramètre i::scan®, produit par la société s::can. Cette sonde permet le suivi continu de l'absorbance UV à 254nm, de la turbidité et du COT. La mesure de turbidité est réalisée conformément aux normes ISO 7027 et EPA 180.1, par mesure combinée de la lumière diffusée à 90° et de la lumière transmise à 180° (s::can, 2016). La norme ISO 7027 repose sur l'utilisation d'une lumière infra-rouge (ici, une LED), et exprime la turbidité en FNU. La méthode EPA 180.1 repose sur l'usage d'une lumière visible (type lampe tungstène) et énonce la turbidité en NTU.

L'ensemble des méthodes de suivi exposées dans cette partie sont actuellement déployées sur deux sites, dans le cadre de cette étude, à savoir la source du Lez et la Fontaine de Nîmes. Ces suivis, ponctuels et continus, doivent permettre une meilleure compréhension des dynamiques de la fluorescence de la MON ainsi que de sa relation avec les teneurs en matières organiques des eaux.

II. Présentation des sites d'étude et acquisition des données

2.1. L'hydrosystème du Lez

L'aquifère du Lez se développe dans les formations calcaires très fracturées et karstifiées du Jurassique supérieur et du Crétacé inférieur (Berriasien) (Figure 8). Le mur imperméable de cet aquifère est composé de marnes du Callovo-Oxfordien (Jurassique moyen) et son toit (lorsque celui-ci est sous couverture) est constitué par des marnes du Valanginien inférieur (Crétacé inférieur). L'aquifère est affecté par plusieurs accidents tectoniques majeurs (faille de Matelles-Corconne, faille du Lez, faille de St Clément), conférant au système une typologie de "karst barré" et entrainant alors la présence de plusieurs sources de débordement dont la source du Lez, exutoire principal du système (Thierry et Berard, 1983). Le bassin d'alimentation du système est estimé à 380km^2 (Thierry et Berard, 1983). Cependant, la présence de nombreux terrains imperméables sur le bassin réduit l'aire de recharge aux affleurements calcaires jurassiques principalement localisés dans les parties W et NE du bassin, pour une surface d'environ 188km^2 (Leonardi et al., 2012).

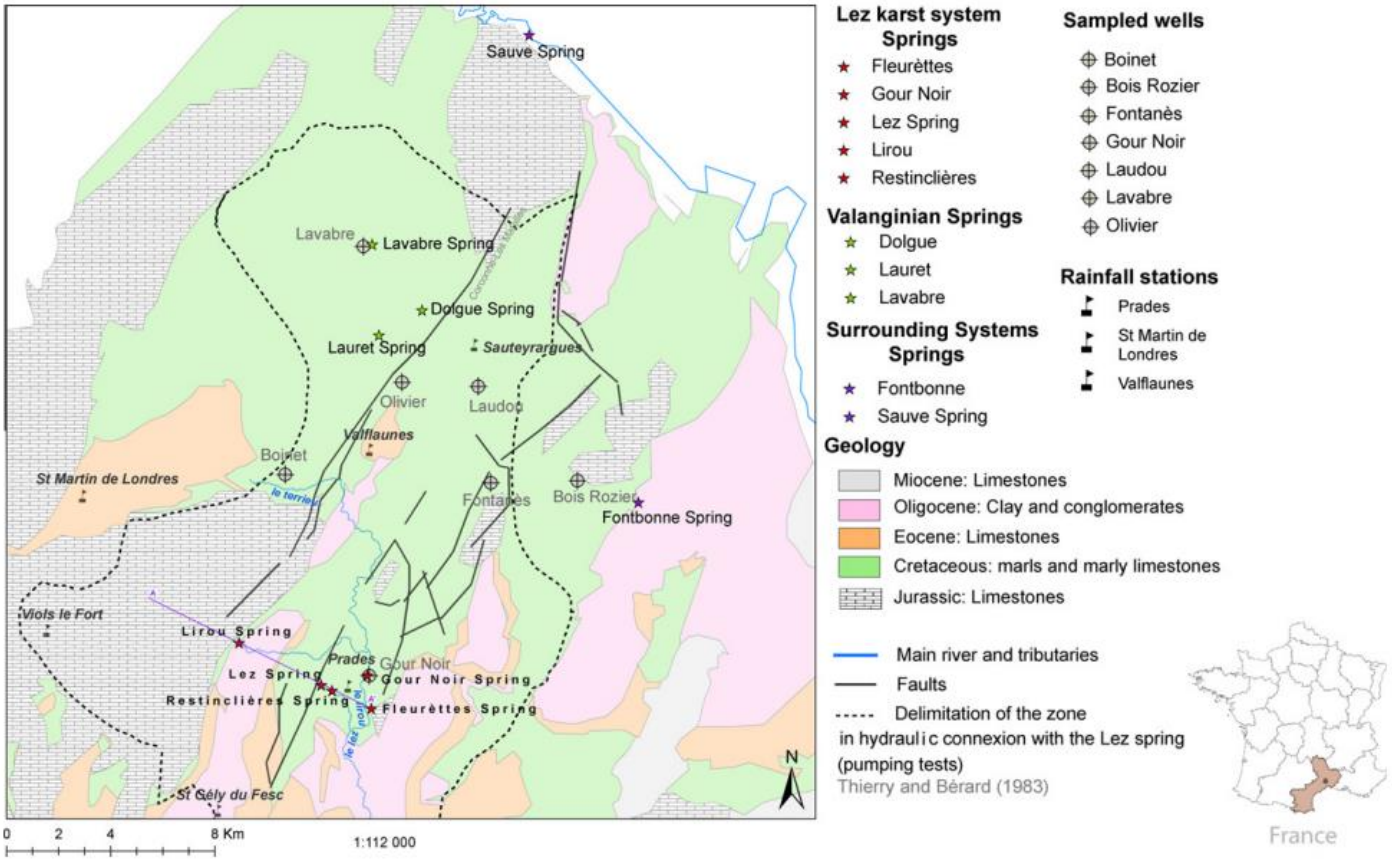


Figure 8: Carte hydrogéologique du système Lez (Bicalho et al., 2012).

La lithologie impose le faciès chimique bicarbonaté-calcique des eaux de la source du Lez. Il est néanmoins possible de retrouver à la source de fortes concentrations en Na^+ et Cl^- (Marjolet et

Salado, 1976), liées à la contribution de flux d'eau profonds (Bicalho, 2010). En effet, l'eau de la source du Lez résulte d'un mélange de plusieurs types d'eau influencés par les différents compartiments de l'aquifère (Marjolet et Salado, 1976; Bicalho, 2010) :

- Les eaux de surface, rejoignant le système par infiltration concentrée (pertes), ayant été au contact des marnes et calcaires du Valanginien ;
- Les eaux peu profondes de l'aquifère « supérieur », siège de l'écoulement principal (Jurassique supérieur et Berriasien) ;
- Les eaux profondes, issues de l'aquifère inférieur du Jurassique moyen, et communiquant avec l'aquifère supérieur grâce à la présence d'importantes failles ;
- Les remontées d'eau d'origine encore plus profonde, ayant été en contact avec les formations évaporitiques du Trias (Bicalho et al., 2012) et/ou du socle (Batiot-Guilhe et al., 2013)

La proportion de chaque composante au débit de la source du Lez varie en fonction des conditions hydrologiques du système (Bicalho et al., 2012). D'après ces résultats, un modèle conceptuel de fonctionnement de l'aquifère karstique du Lez a été proposé par Bicalho (2012) (Figure 9).

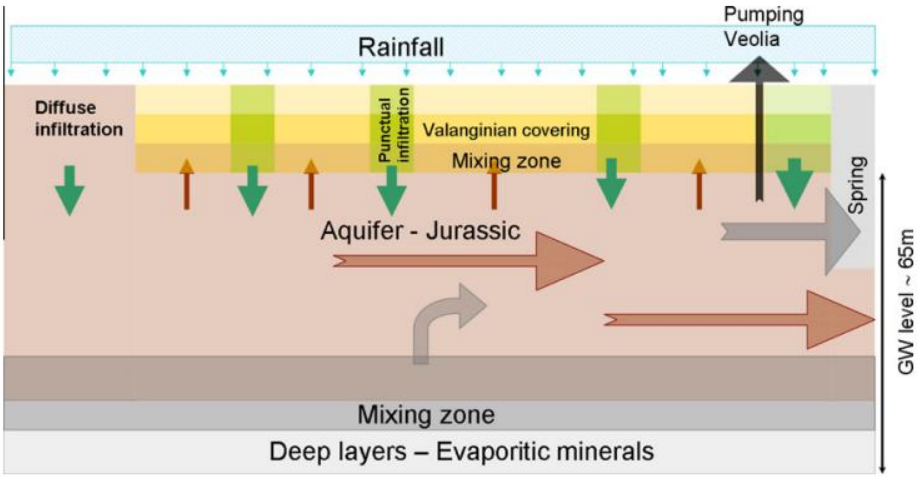


Figure 9: Modèle conceptuel du fonctionnement de l'hydrosystème du Lez (Bicalho et al., 2012).

2.2. L'hydrosystème de Fontaine de Nîmes

Le système karstique de la Fontaine de Nîmes est un karst gravitaire unaire (Maréchal et al., 2004) principalement développé au sein des calcaires karstifiés de l'Hauterivien supérieur (Crétacé inférieur, Maréchal et Ladouche, 2006). Le système est limité au sud par la faille de Nîmes, barrière peu perméable, conférant au système une structure de karst barré. La source de débordement de Fontaine de Nîmes, principal exutoire du système, présente un débit moyen de 560L/s, avec un fort contraste entre les périodes d'étiage et de crues (Maréchal et al., 2004). Le bassin d'alimentation du système est estimé à 55km^2 (Fabre, 1997; Maréchal et al., 2005).

A l'amont de la source, les drains du réseau karstique se divisent en deux branches majeures (Figure 10):

- Le conduit Ouest, de grand diamètre, suggérant des circulations d'eau importantes ;
- Le conduit Nord, de plus petit diamètre, avec des écoulements paraissant moins importants.

L'eau de la Fontaine de Nîmes résulte donc d'un mélange d'eaux issues des secteurs NW, polluées par la décharge de Lauzières, et NE, non polluées par la décharge mais fortement impactées par les activités anthropiques (Maréchal et al., 2004). Les fortes concentrations en Rb mesurées à la Fontaine de Nîmes ont d'ailleurs permis d'établir une connexion hydraulique, par l'intermédiaire du réseau Ouest, entre la décharge de Lauzières et la Fontaine de Nîmes (Maréchal et al., 2004).

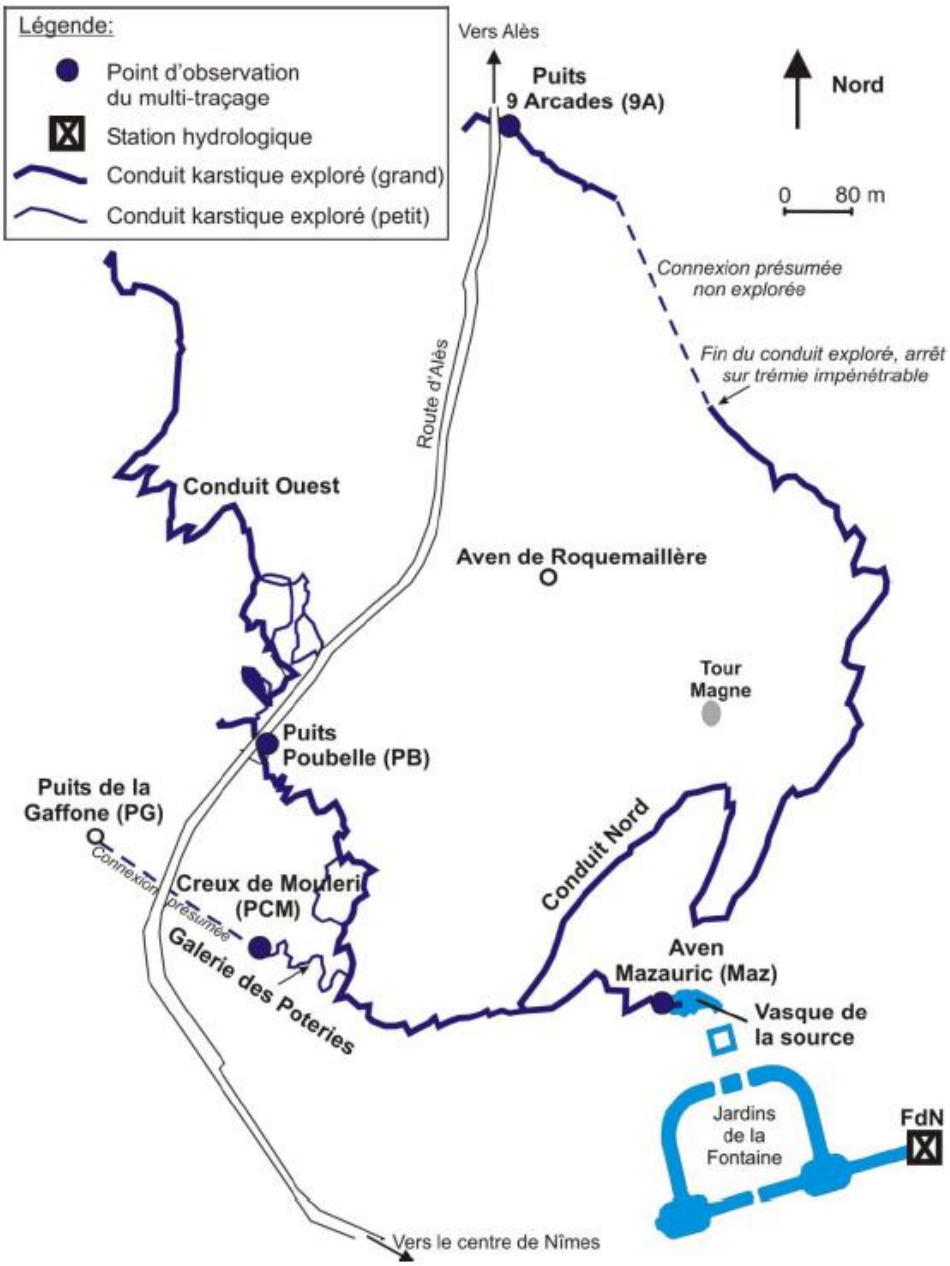


Figure 10 : Réseau spéléologique de la Fontaine de Nîmes (Maréchal et Ladouche (2006) d'après Coste et Jouanen (2002)).

La zone noyée du système karstique apparait comme bien drainée et bien connectée à l'épikarst qui constitue le siège de l'infiltration rapide. Celle-ci s'étend sur environ 30 jours et représente près de 40% du volume total d'infiltration. A l'inverse, l'infiltration diffuse lente s'effectue au travers d'un réseau de fractures mal connectées à la ZN sur une période pouvant atteindre 225 jours (Maréchal et Ladouche, 2006). Lors des épisodes de crues, l'écoulement à la source est majoritairement lié à l'infiltration d'eaux nouvelles dans les zones épikarstiques du système (54% à 73% selon les estimations ponctuelles réalisées, Maréchal et Ladouche, 2006). La réponse du système est relativement rapide avec l'apparition du pic de crue en moyenne 24h après l'épisode pluvieux. Ce faible décalage argumente en faveur d'écoulement se produisant dans un système en charge, c'est-à-dire dans des conduits karstiques noyés (Maréchal et al., 2005). Un modèle conceptuel de fonctionnement de l'aquifère karstique a été proposé par Maréchal et Ladouche (2006) en périodes de basses eaux et de hautes eaux (Figure 11).

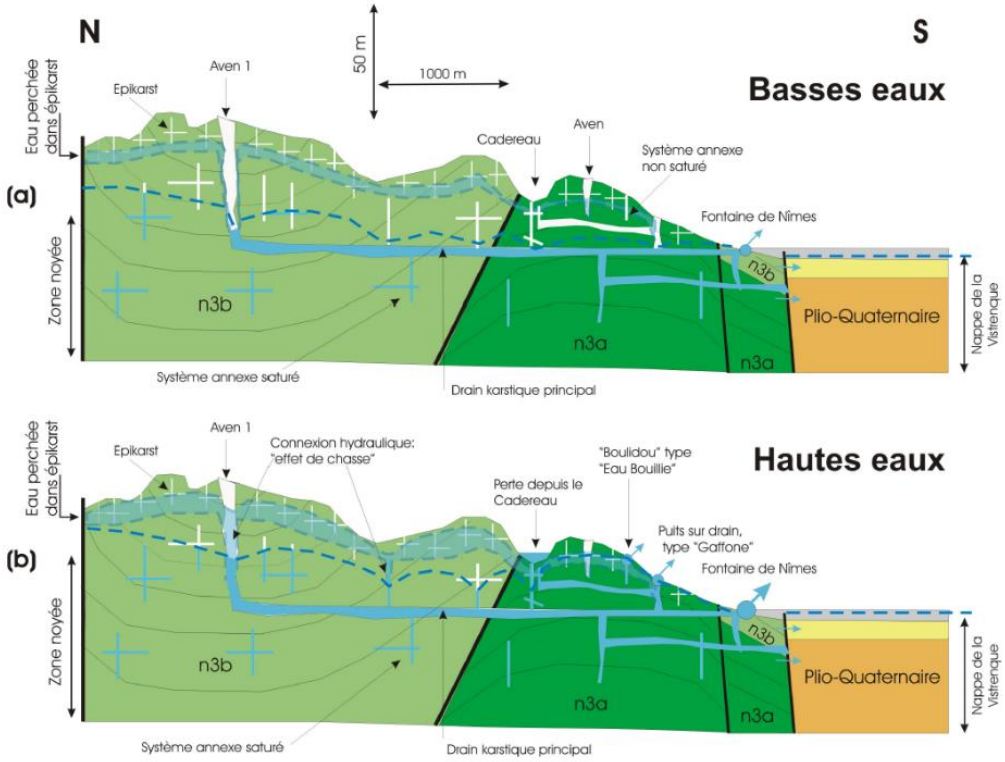


Figure 11 : Modèle conceptuel du fonctionnement du karst de Fontaine de Nîmes (Maréchal et Ladouche, 2006).

2.3. Suivis ponctuels et continus sur les sites étudiés

Dans le cadre de ce stage, des prélèvements à la Fontaine de Nîmes ont été réalisés dans l'aven Mazauric, à l'aide d'une mini pompe, pour la réalisation d'un suivi de la fluorescence de la MON et des paramètres physico-chimiques des eaux. L'aven Mazauric est situé à environ 10m en amont de la source et permet de recouper le drain karstique qui alimente la source (Figure 10). La source du Lez est suivie depuis mai 2007 par le laboratoire HSM (Observatoire MEDYCYSS, OSU OREME – SNO KARST). De mai 2007 à janvier 2016, l'échantillonnage était réalisé au niveau du

déversoir, c'est-à-dire au niveau du débit réservé de 160L/s, effectué par la station de pompage (Annexe 4). Suite aux travaux réalisés par Montpellier Méditerranée Métropole, l'échantillonnage s'effectue maintenant dans un réservoir d'eau alimenté en continu par une prise d'eau de faible débit, branchée sur la conduite principale renvoyant l'eau pompée au niveau de la station souterraine à la station de potabilisation d'Arago.

Sur chacun des sites, des prélèvements physico-chimiques complets ont été effectués. En parallèle des prélèvements, des mesures ont également été réalisées à l'aide d'un conductimètre et d'un pHmètre WTW (température, C.E., pH et O_2 dissous). Pour la source du Lez, les données de température, turbidité, C.E. et de débit sont enregistrées en continu par Veolia à la station de pompage de la source. Depuis avril 2015, l'installation d'une nouvelle sonde YSI par HSM permet le suivi continu de la température, de la C.E., du pH, des Cl^- et de l'oxygène dissous. Le suivi en continu de la turbidité, de la C.E. et du débit à la Fontaine de Nîmes est réalisé par le BRGM. L'ensemble des suivis ponctuels et continus effectués à la source du Lez et sur la Fontaine de Nîmes sont entièrement détaillés dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2: Tableau récapitulatif des suivis ponctuels et continus effectués à la source du Lez et à la Fontaine de Nîmes.

	Site d'étude	Périodes de suivi	Fréquence de mesure	Matériel/Origine des données	Paramètre suivis/analysés
Suivi ponctuel	**Lez & FdN**	**Lez :** 05/2007 à aujourd'hui Suivi de crues : 18/10/06-29/10/06 1/10/07-5/10/07 15/05/08-24/04/08 7/10/08-21/11/08 20/10/09-29/10/09 14/03/11-21/03/11 5/03/13-13/03/13 16/09/13-19/09/13 17/09/14-19/09/14 14/09/15-28/09/15 26/10/15-9/11/15 **FdN** : 02/2014 à 04/2014 et 02/2016 à 04/2016	**Lez :** bimensuel à pluri-journalier en suivi de crues **FdN :** hebdomadaire à bimensuel	Flacon polyéthylène (10mL) + seringue & filtre (0,2µm) Flacon Nalgène décontaminés (30mL) + 1/1000 de HNO_3 suprapur	Anions majeurs
					Cations majeurs et éléments traces
				2 Flacons en verre ambré (60mL) + 1/1000 de H_3PO_4	COT/COD
				Flacon stérile (100mL)	Bactériologie (colif. totaux et fécaux)
				Flacon polyéthylènes (50mL)	TAC
				Multi-paramètres HACH/pHmètre et conductimètre WTW	T°, C.E., pH, O_2 dissous
				2 Flacons en verre ambré (60mL)	Fluorescence de la MON
Suivi continu	**Lez**	2006 à aujourd'hui	Horaire	Véolia	T°, turbidité, débit, C.E.
		04/2015 à aujourd'hui	Horaire	Sonde ISY (MEDYCYSS)	T°, C.E., pH, Cl^-, O_2 dissous
		01/2009 à 01/2016	Journalières	Météo France	Précipitations à la station de Prades le Lez
		06/2010 à ajourd'hui	15 minutes	Fluorimètre de terrain FL24 #298, #299 et FL30 #918 (MEDYCYSS)	MON humique et essai sur la MON protéique
		04/2016 à 05/2016	30 minutes	Sonde i::scan (HSM/BRGM)	COT, absorbance, turbidité
	FdN	1998 à aujourd'hui	Horaire	BRGM	T°, Turbidité, C.E., débit
		06/2012 à aujourd'hui	15 minutes	Fluorimètre FL24 #645 (BRGM)	MO humique
		03/2016 à 04/2016	30 minutes	Sonde i::scan (HSM/BRGM)	COT, absorbance UV, turbidité
		06/2012 à 05/2016	Journalières	Météo France	Précipitations à la station Nîmes Courbessac (n° 30189001)

III. Suivi ponctuel de la fluorescence de la MON par spectrofluorimétrie 3D et étude de sa relation avec les teneurs en COT

Cette partie s'attache à la caractérisation de la MON présente à la source du Lez et à la Fontaine de Nîmes ainsi qu'à sa variation saisonnière. Il s'agit également d'étudier la relation entre la fluorescence de la MON et le COT. En effet, mieux comprendre cette relation pourrait permettre de définir de nouveaux indicateurs pour le suivi de la qualité et de la réponse hydrodynamique et hydrochimique des hydrosystèmes. Les différents types de composés de la MON sont ici évoqués sous forme d'abréviations, pour plus de précisions, le lecteur peut se référer à la partie I.3.

3.1. Mesure de la fluorescence naturelle par spectrofluorimétrie 3D et traitement des matrices (MEE)

L'analyse de la fluorescence naturelle est réalisée grâce à un spectrofluorimètre 3D SHIMADZU® RF-5301 PC (lampe Xénon). Cet appareil permet l'obtention d'un spectre d'excitation-émission en 3D selon une calibration établie d'après la littérature (Batiot-Guilhe et al., 2008; Blondel, 2008) (Tableau 3).

Tableau 3 : Calibration du spectrofluorimètre pour analyse de la fluorescence naturelle (Quiers, 2010).

	Début	Fin	Pas
$\lambda_{excitation}$ **(nm)**	220	450	10
$\lambda_{emission}$ **(nm)**	250	550	1
Fente Exc et Em		15	
Nombre de scan		23	
Vitesse du scan		Fast	

Avant l'analyse d'un échantillon, un premier spectre est acquis sur de l'eau MilliQ ultra-pure. Celui-ci sera ensuite soustrait à la MEE de l'échantillon afin de retirer le bruit de fond au signal de la MON (Blondel, 2008) et d'atténuer les phénomènes de diffusion de Raman et de Rayleigh. Une seule et même cuve en Quartz (suprazil) est utilisée pour le suivi des deux sites par spectrofluorimétrie 3D. Afin de limiter les risques de contamination, le même protocole est appliqué à chaque utilisation. La cuve est rincée trois fois à l'eau MilliQ et à l'éthanol, puis une fois avec l'eau de l'échantillon. Le suivi de la source du Lez est uniquement réalisé sur les échantillons d'eau brute. En revanche, pour la Fontaine de Nîmes, les échantillons sont analysés bruts et filtrés, afin d'étudier respectivement la fluorescence de la MON totale et la fluorescence de la MOD. L'échantillon d'eau brute est filtré à l'aide d'une seringue en verre et d'un filtre PVDF de 0,45µm. La seringue est rincée une première fois à l'eau MilliQ puis à l'acide HNO_3 suprapur à 20% avant d'être de nouveau rincée avec 30mL d'eau MilliQ. Le filtre est également rincé avec 30mL d'eau MilliQ avant usage. Dans les cas des échantillons

filtrés, la MEE soustraite est celle de l'eau MilliQ filtrée, après rinçage du filtre. Ensuite, l'intensité de fluorescence de chaque type de MON/MOD est déterminée à l'aide d'un traitement réalisé sous le programme Matlab® développé par Durepaire (2014). Ce programme permet de déterminer les maximas d'intensité de chaque pic de fluorescence de la MON ainsi que les couples de longueurs d'onde d'excitation-émission associés, après soustraction des bandes parasites (Raman, Rayleigh avec la matrice d'eau MilliQ analysée du jour). Les couples de longueurs d'onde d'excitation-émission sont identiques sur les deux sites. Cependant, le couple de longueurs d'onde d'excitation du pic P1 défini par Durepaire (2014) a été rectifié de λex=200nm à λex=220nm-240nm.

3.2. Étude de la MON à la source du Lez

3.2.1. Caractérisation de la MON

La fluorescence des eaux de la source du Lez est suivie depuis mai 2007. Les eaux de la source se caractérisent par l'omniprésence de matières de type humic-like, H1 et H2 et, en quantités beaucoup plus variables, de matières de type protein-like P1 (Annexe 5, Quiers, 2010; Durepaire, 2014). L'intensité de fluorescence moyenne se situe autour de 500 u.a. pour H1 et P1, et de 700 u.a. pour H2. En périodes de crues, l'intensité peut tripler pour les composés de type H1 et H2 et celle des composés de type P1 peut se voir être multipliée par sept. De plus, Durepaire (2014) a mis en évidence la présence de composés protéiques de type tryptophan-like (Trp1, Trp2) et tyrosin-like (Tyr1, Tyr2). Cependant, les dynamiques des composés de type P1, Trp1, Trp2, Tyr1 et Tyr2 semblent être différentes (Durepaire, 2014).

3.2.2. Étude des variations saisonnières de la MON

La figure 12 montre les variations de la fluorescence des matières organiques de type H1, H2 et P1. L'intensité de fluorescence des composés de type humique est toujours inférieure à celle des composés de type protéique. De plus, on observe que les composés de type humique et protéique ne présentent pas les mêmes dynamiques au cours de l'année.

Les composés de type protéique présentent des pics de fluorescence importants et de courte durée, principalement à l'automne. Le rapport entre l'intensité de fluorescence apportée par les composées de type humique (environ 60%) et celle apportée par les composés de type protéique (40%) est constant sur l'ensemble de l'année, sauf en automne, où les composés de type protéique représentent plus de 50% de la fluorescence totale (Figure 13). L'intensité de fluorescence étant proportionnelle à la concentration en composés fluorescents, la quantité de composés de type P1 semble donc être plus importante à l'automne. En effet, la MON de type protein-like est principalement associée à la MO fraîche produite par les plantes au cours de l'été en région méditerranéenne (Quiers et al., 2013). A l'automne, les épisodes cévenols entrainent la

remobilisation de cette matière provoquant alors de fortes intensités de fluorescence (Quiers et al., 2013), visibles sur nos données. A ce phénomène s'ajoute également la fluorescence des composés de type protéique liés aux concentrations bactériologiques et à la présence de rejets d'eaux usées traitées ou non (STEP, assainissements autonomes…).

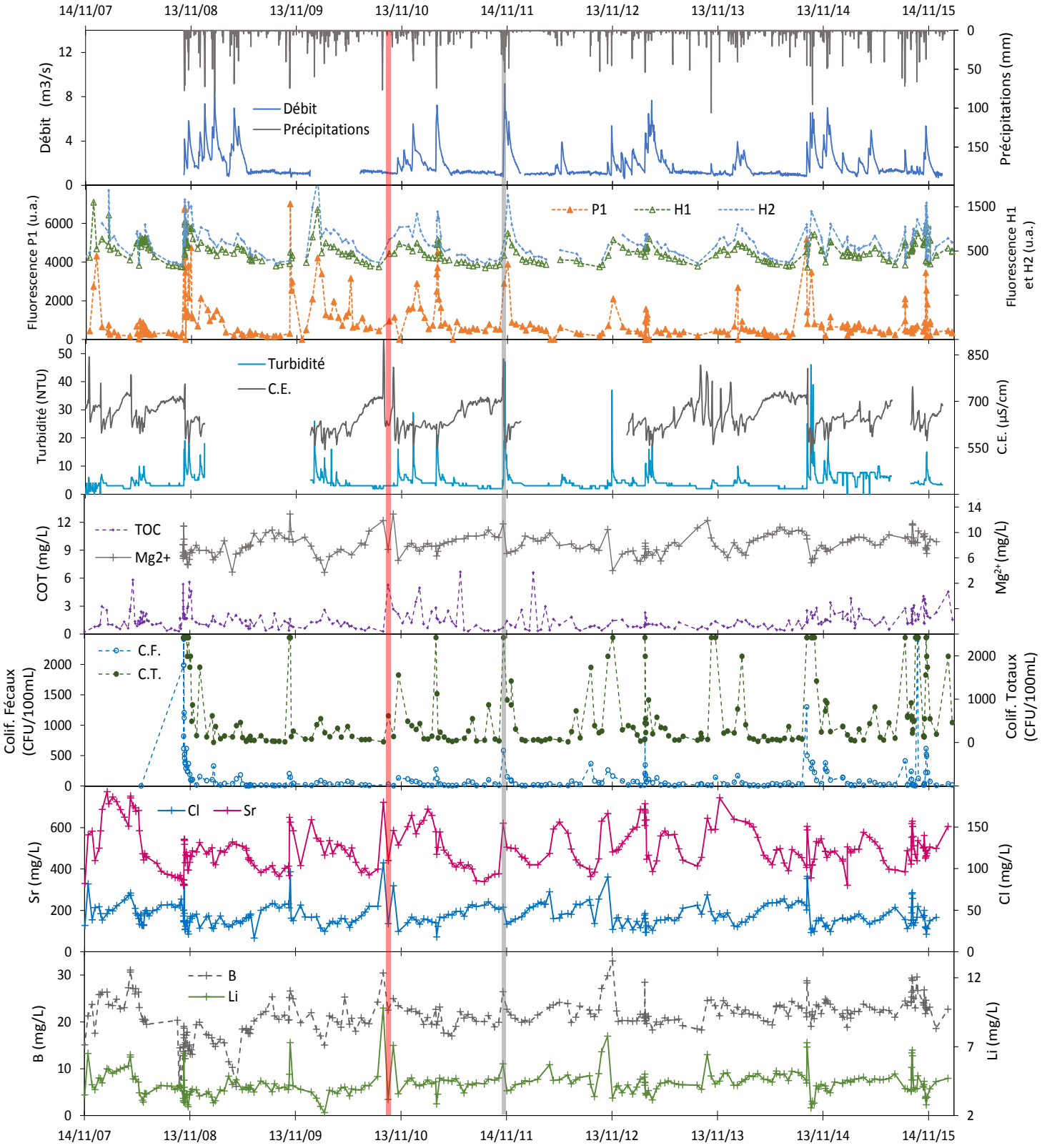


Figure 12 : Variations temporelles de la fluorescence mesurée en laboratoire et de différents paramètres physico-chimiques (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016). Les bandes noire et rouge illustrent les échantillons les plus représentatifs pour les tendances 1 et 2 (cf. III 2.3.).

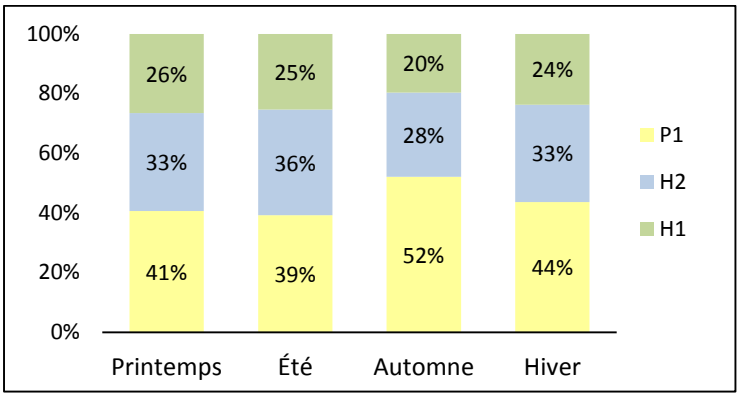


Figure 13: Proportion de la fluorescence des composés de type H1, H2 et P1 dans la fluorescence totale mesurée à la source du Lez et différenciée en fonction des « saisons hydrologiques » (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016). Cette étude ne prend pas en compte les autres composés de type protéique (Tyr et Trp) car leur identification n'a pas été effectuée sur toute la chronique (proportion négligeable, 2 à 3 % de la fluorescence totale).

Les composés de type H1 et H2 sont très bien corrélés (coefficient de corrélation de 0,94, Annexe 6). Ils présentent donc les mêmes dynamiques, avec des variations plus saisonnières que les composés de type P1. On constate une hausse de l'intensité de fluorescence au cours de l'automne et de l'hiver, avec la présence de pic d'intensité bien supérieure lors des épisodes pluvieux, et une diminution de la fluorescence au cours du printemps et de l'été. De plus, le ratio entre les composés de type H1 et H2 est assez constant, compris entre 0,55 et 0,8, même lorsque les teneurs en COT augmentent (Figure 14). La part respective des deux composés est donc quasi-équivalente quelles que soient les concentrations en MON. Ces deux composés présentent donc des dynamiques similaires mais respectent également un équilibre en termes de proportions, indépendamment des quantités en MON. Cela signifie que les composés de type H1 et H2 possèdent une origine commune, probablement pédologique, et que leur production est constante et/ou que leur dynamique de mobilisation et de dégradation dans le système est comparable.

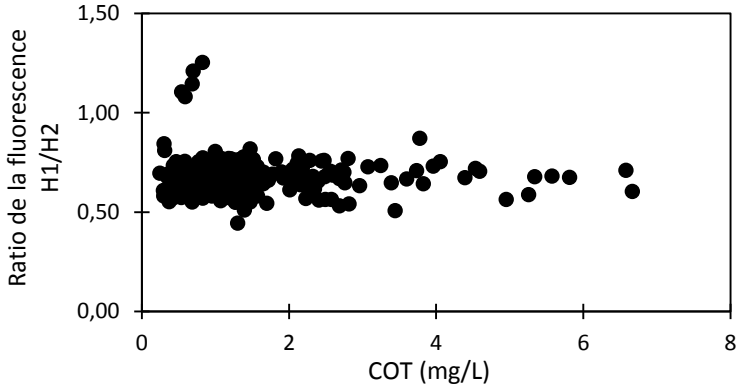


Figure 14 : Rapport entre la fluorescence des pics H1 et H2 en fonction des concentrations en COT (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016).

Pour les composés de type humique et protéique, l'intensité de fluorescence augmente à la suite des épisodes pluvieux et les pics les plus importants sont observés au cours des crues d'automne-hiver. La hausse importante de l'intensité de fluorescence à cette période n'est pas liée à

des apports plus importants de MON fluorescente par les forts épisodes pluvieux, mais à la variation saisonnière de la MON (Quiers, 2010).

Les composés de type P1 montrent surtout des fluorescences importantes à l'automne, avec de fortes et brutales variations. La fluorescence des composés de type humique varie de manière plus saisonnière, avec des intensités plus importantes en automne-hiver et plus faibles au printemps-été. Les composés de type H1 et H2 présentent les mêmes dynamiques et se retrouvent en proportion quasi-équivalente quelles que soient les concentrations en COT. Enfin, sur l'ensemble de l'année, la fluorescence totale mesurée est principalement émise par les composés de type humique, sauf en automne, où la part émise par les composés de type P1 augmente de manière significative (>50%).

3.2.3. Étude de la relation entre la fluorescence naturelle et les teneurs en COT

La figure15.a présente l'intensité de fluorescence totale mesurée en laboratoire en fonction du COT, également mesuré en laboratoire, pour 202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016. Afin d'identifier la présence d'éventuelles tendances saisonnières, les échantillons ont été triés par «saisons hydrologiques». La MON varie au cours de l'année cependant, classer les échantillons uniquement en fonction des dates calendaires des saisons n'est pas significatif. Le classement des échantillons a donc été effectué en se basant sur les dates calendaires des saisons mais affinées suivant l'analyse des chroniques de C.E., et des gammes de valeurs discriminants différents types hydrochimiques d'eau (Bicalho et al., 2012), de débits, de température et de précipitations (Annexe 7). On distingue alors trois tendances:

1. Des eaux présentant une fluorescence faible (<3000u.a.) et peu de COT (<1,5mg/L).
2. Des eaux à forte fluorescence (entre 3000 et 10 000u.a.) et à relativement faibles concentrations en COT (entre 1 et 3mg/L).
3. Des eaux à faible fluorescence (entre 1000 et 3000u.a.) et à concentrations élevées en COT (entre 3 et 7mg/L).

Ces tendances ne semblent par déterminées par les saisons. En effet, chacune des trois tendances se compose d'échantillons de différentes saisons. Cependant, les échantillons prélevés en été ne correspondent qu'à une seule tendance (faible fluorescence/faibles teneurs en COT). L'été se caractérise donc par une MON en faible quantité et faiblement fluorescente, des conditions hydrodynamiques plus stables et l'écoulement d'eau à long temps de séjour (MON et COT en grande partie dégradés). Si les variations saisonnières de la MON ne semblent pas déterminer les différentes tendances observables, les échantillons formant les tendances 2 et 3 se distinguent tout de même par leurs conditions hydrologiques au moment des prélèvements (Figure 12).

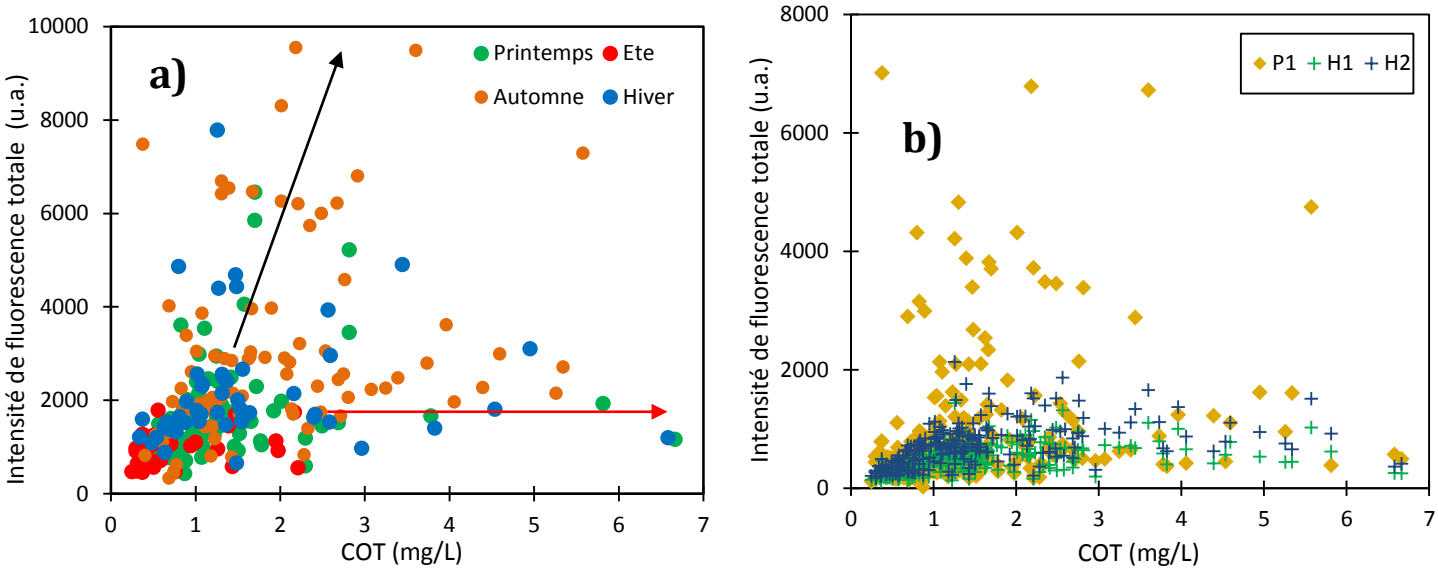


Figure 15: Relation entre (a) l'intensité de fluorescence totale mesurée par spectrofluorimétrie 3D et le COT et (b) l'intensité de fluorescence de chaque composé et le COT (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016).

Les échantillons présentant une forte fluorescence et des teneurs en COT réduites (tendance 2) correspondent principalement aux périodes des fortes de crues de reprise (automne). Les fortes intensités de fluorescence observées pour les pics H1, H2 et P1 correspondent généralement avec des périodes d'augmentation de la turbidité et du COT, indiquant la présence d'eau d'infiltration rapide dans le système. La C.E. quant à elle varie à la hausse ou à la baisse. En effet, la C.E. diminue dans la majorité des cas, cependant, elle augmente fortement lorsqu'une forte crue se produit après une période hydrologique relativement stable. Ce phénomène est lié à un effet piston (Bicalho et al., 2012). Les quantités importantes d'eau infiltrées rapidement viennent « chasser » des eaux présentes dans le système depuis une plus longue période. Des hausses plus modérées de la C.E., concordant avec des prélèvements constituant cette tendance, correspondent également avec une augmentation des concentrations en coliformes totaux et fécaux, du Sr, des NO_3^- et du B, laissant penser à de l'infiltration d'eaux polluées, de type rejet de station d'épuration. Cette hypothèse est également appuyée par le fait que cette tendance est principalement déterminée par la forte fluorescence des composés de type P1 (Figure 15.b). Or, la fluorescence des composés de type protéique est généralement corrélée à la source du Lez avec les concentrations en *E.Coli.*, indicateurs des contaminations fécales (Quiers et al., 2013). Enfin, deux échantillons correspondent également avec des hausses du Gd, traceur des rejets d'eaux d'épuration. Cependant, celui-ci n'étant mesuré que depuis avril 2014, l'acquisition de données supplémentaires pourrait permettre de vérifier cette hypothèse.

Les échantillons présentant une faible fluorescence mais de fortes teneurs en COT (tendance 3) correspondent à des périodes hydrologiques « stables » (faibles précipitations/faibles variations de débits) ou des périodes de décrues. Ils sont toujours associés aux maxima de COT et

correspondent à des minima de C.E. (environ 600µS/cm) et de bactériologie. Les minima de C.E. ne sont pas des chutes brusques et ponctuelles mais s'inscrivent dans des périodes plus ou moins longues de baisse de la C.E., laissant penser à l'arrivée d'eaux moins chargées, infiltrées récemment dans le système. De plus, à fluorescence constante (<3000u.a.), il est possible d'observer une variation importante des concentrations en COT. Ces eaux riches en COT et faiblement fluorescente contiennent donc une part importante de MON non fluorescente. Or, les molécules les plus fluorescentes sont le plus souvent des molécules simples, facilement et donc rapidement dégradées, ce qui suggère alors un temps de transit pour ces eaux plus long (Senesi, 1990). Enfin, les durées de vie des micro-organismes sont assez limitées dans l'environnement (Personné et al., 1998). La présence de flux d'infiltration retardée pourrait donc expliquer la faible fluorescence, une bactériologie plus faible qu'aux pics de crue et les baisses de la conductivité. Cela signifierait tout de même qu'une partie de la MON ait été dégradée au cours de son transit et donc que les concentrations en COT initiales étaient largement plus élevées que celles observées.

3.3. Étude de la MON à la Fontaine de Nîmes

3.3.1. Caractérisation de la MON

Les MON de type humic-like (H1 et H2) sont présentes dans tous les prélèvements réalisés à la Fontaine de Nîmes (Tableau 4).

Tableau 4: Synthèse des longueurs d'onde d'excitation (λex) et d'émission (λem) et des intensités mesurées (Int. mes.) et réelles (Int. réelle) pour les différents composés présents à la Fontaine de Nîmes (16 échantillons, de 04/2014 à 04/2016).

			H1				H2				P1				Tyr2			
Date	**Filtration (0,45µm)**	**Dilution**	**λex**	**λem**	**Int. mes.**	**Int. réelle**	**λex**	**λem**	**Int. mes.**	**Int. réelle**	**λex**	**λem**	**Int. mes.**	**Int. réelle**	**λex**	**λem**	**Int. mes.**	**Int. réelle**
08/04/14		1	330	435	417	2087	250	443	639	3196	220	374	279	1397				
27/10/15		5	332	438	420	2099	251	443	509	2546								
09/02/16		10	330	438	455	4549	250	443	555	5549	240	380	264	2638	230	296	40	403
09/02/16	x	10	330	437	459	4590	250	443	582	5825					230	296	37	366
11/02/16		10	330	436	649	6495	250	445	818	8182	240	380	381	3813				
11/02/16	x	10	330	436	495	4952	250	444	656	6561								
03/03/16		3	330	439	561	1682	250	445	754	2262	240	376	570	1709	230	292	242	725
03/03/16	x	3	330	436	550	1649	250	441	769	2306					230	293	103	308
23/03/16		5	330	436	478	2390	250	441	593	2965	240	380	268	1340				
23/03/16	x	4	330	437	509	2037	250	445	626	2502								
01/04/16		5	330	436	482	2409	250	445	626	3128								
01/04/16	x	5	330	434	611	2445	250	444	788	3151								
07/04/16		5	330	436	612	3059	250	443	759	3793								
07/04/16	x	4	330	435	741	2964	250	443	892	3567								
14/04/16		7	330	437	609	4262	250	441	768	5379	240	380	360	2523				
14/04/16	x	6	330	436	674	4045	250	445	819	4912								

Les composés de type H1 présentent une intensité entre 1600u.a. et 6500u.a., toujours plus faible que l'intensité des composés de type H2, comprise entre 2200u.a. et 8200u.a. De plus, les

composés de type H1, H2 et P1 présentent des couples d'excitation-émission identiques à ceux retrouvés dans la littérature (partie I.3.1, Tableau 1). On constate également que l'intensité de fluorescence des composés de type H1 et H2 est généralement plus faible lorsqu'il s'agit d'un échantillon filtré. Cependant, les faibles différences d'intensité entre les échantillons bruts et filtrés laissent penser que la fluorescence est principalement émise par la MOD. Pour les échantillons du 9/02/2016 et du 1/04/2016, les intensités des échantillons filtrés sont supérieures à celles des échantillons non filtrés. Pour l'échantillon du 9/02, cette anomalie s'explique par l'absence de rinçage du filtre avant filtration de l'échantillon, entrainant la contamination de l'échantillon par relargage du filtre. Pour l'échantillon du 1/04, on constate une contamination bien que le filtre ait été rincé avant filtration, sûrement liée à une contamination accidentelle.

Les composés de type protéique P1 sont également présents de manière régulière, uniquement dans les échantillons non filtrés. La fluorescence liée à ce type de composés est donc uniquement émise par la phase particulaire contenue dans l'eau. L'intensité de ce type de MO est plus faible que pour les MO de type humique et varie entre 1300u.a. et 3800u.a. Enfin, la matière de type tyrosin-like (Tyr2) est présente dans 2 des 9 échantillons prélevés à la source et toujours lorsque les matières organiques de type P1 sont aussi identifiées. Les MON de type tryptophan-like et Tyr1 ne sont pas identifiées. Cependant, la chronique est trop courte pour exclure définitivement leur présence à la source. Un suivi sur une plus longue période devrait permettre de préciser la présence ou non de ce type de composés.

3.3.2. Étude de la relation entre la fluorescence de la MON et le COT

La caractérisation de la MON à la Fontaine de Nîmes venant juste de débuter, peu de données sur la fluorescence de la MON mesurée par spectrofluorimétrie 3D sont actuellement disponibles. L'étude de la relation entre la fluorescence de la MON et le COT ne s'appuie donc pas sur suffisamment de données pour être concluante. Cependant, deux tendances semblent tout de même se distinguer (Figure 16).

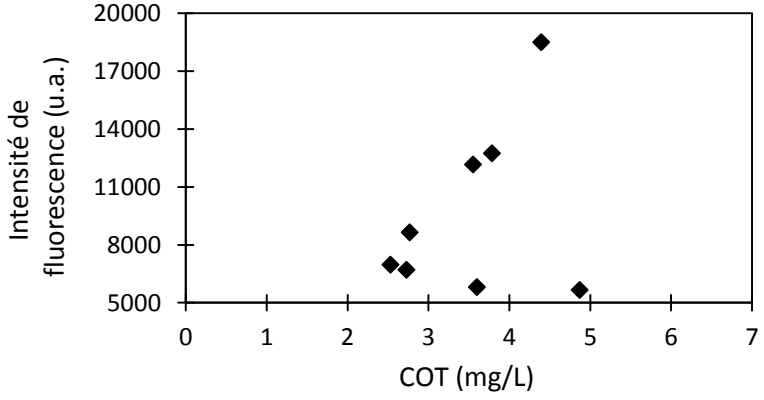


Figure 16 : Relation entre l'intensité de fluorescence et le COT à la Fontaine de Nîmes (8 échantillons, de 04/2014 à 14/04/2016).

Ces tendances sont comparables à celles observées au Lez cependant, seule la fluorescence varie, les teneurs en COT restant toujours comprises entre 2,5 et 5mg/L. Ces teneurs correspondent avec les teneurs en COT les plus élevées mesurées à la source du Lez (tendance 3, fortes teneurs COT, de 3mg/L à 7mg/L). Cependant, ces données ne comportent aucun point prélevé en période d'étiage, ne permettant ainsi pas d'appréhender les teneurs du COT en basses eaux, potentiellement plus faibles. Les intensités de fluorescence varient entre 5000 et 20 000u.a. de 04/2014 à 04/2016 contre 0 et 10000u.a. au Lez, sur la période de 05/2007 à 02/2016 (cf. Figure 15a). Ainsi, pour des teneurs en COT équivalentes, les intensités totales de fluorescence mesurées sur la Fontaine de Nîmes sont très nettement supérieures à celles mesurées à la source du Lez. Cette forte fluorescence ne s'expliquerait donc pas par une forte teneur en MON mais plutôt par la présence de MON fortement fluorescente. Le bassin d'alimentation de la Fontaine de Nîmes présente une anthropisation plus importante que celui du Lez, facteur de pollutions et de potentiels apports en matières organiques. La pollution anthropique présente à la Fontaine de Nîmes pourrait donc se caractériser par une MON présentant une fluorescence bien supérieure à celle du Lez, moins anthropisé. Cependant, il est important de noter que la matière protéique n'est pas omniprésente à la Fontaine de Nîmes, comme l'on pourrait si attendre en cas de pollution d'origine anthropique. Une autre hypothèse pourrait expliquer la forte fluorescence mesurée à la Fontaine par la structure et le fonctionnement du système. En effet, l'aquifère n'est pas ou peu sous couverture et les temps d'infiltration sont rapides ce qui pourrait argumenter en faveur d'une faible dégradation de la MON de type humique. Les composés de type H1 et H2 conserveraient ainsi une grande capacité de fluorescence, concordant avec les intensités élevées mesurées à la Fontaine.

3.4. Essai de traçage spatial hydrochimique des eaux contribuant à l'écoulement de la Fontaine de Nîmes

3.4.1. Choix des sites d'intérêts

Afin de mieux comprendre le signal de fluorescence de la MON mesuré à la Fontaine de Nîmes et la composition hydrochimique de ses eaux, plusieurs points localisés sur son bassin versant ont été échantillonnés. L'objectif de cette « campagne spatiale » est d'essayer de déterminer différents pôles afin d'identifier les flux participant à l'écoulement de la Fontaine. Cette campagne a été réalisée le 23 mars 2016, en période de moyennes eaux. Quatre points ont été échantillonnés en plus de la Fontaine de Nîmes :

- **Puits Poubelle** : le puits Poubelle historique est situé à l'extrémité d'une petite galerie connectée au drain Ouest (Fleury et al., 2007). Ce drain constitue le drain principal du système de la Fontaine de Nîmes. Les études géochimiques ont d'ailleurs permis de mettre en avant la présence d'une pollution anthropique, principalement liée à des effluents

urbains (fosses septiques) ainsi qu'une probable contamination en provenance de la décharge de Lauzières (Fleury et al., 2007). Ce site se compose, en plus du puits historique, d'un champ de 6 forages. Le puits historique n'étant pas accessible, les prélèvements ont été réalisés dans le puits P5, captant également le drain. Un sondage caméra a permis de localiser le toit de la cavité à 21m ainsi que le niveau piézométrique, situé à 14,9 m.

- **Puits des 9 Arcades** : ce puits est situé sur le réseau Nord (Hauterivien supérieur), dans le cadereau d'Alès. Les eaux échantillonnées sur ce site apparaissent comme largement influencées par les pollutions anthropiques (Fleury et al., 2007).
- **Creux du Mouléry :** ce puits est localisé sur la Galerie des Poteries, petite galerie reliée au drain Ouest. A l'origine, le « Creux du Moulery » dénommé une émergence localisée dans une dépression topographique et aménagée par l'homme en bassin. Cependant, la dépression a été entièrement comblée au cours du 19ème siècle par un ensemble de gravas dont l'origine reste encore mal connue. Suite à ces remblais, la construction d'un nouveau puits à proximité a rapidement été entreprise. Un puits d'accès au réseau de drainage karstique a été conservé au fur et à mesure du comblement. Il est aujourd'hui utilisé pour l'irrigation d'une parcelle privée. C'est donc sur cet ouvrage que se porte notre étude. L'ouvrage, profond de 14m, présente un NP identique à celui de la vasque de Fontaine de Nîmes en basses eaux (Coste et Jouanen, 2003).
- **Eau Bouillie EB2** : ce piézomètre, profond de 61m, capte les calcaires gris du Barrémien inférieur et intercepte un drain karstique. Le secteur d'Eau Bouillie se caractérise par des débordements importants se produisant au cours des périodes de fortes précipitations (Fleury et al., 2007). Les prélèvements ont été effectués dans le forage EB2.

Initialement, le forage Mas à 15 Francs devait également faire partie de cette campagne, cependant, l'ouvrage présentant des volumes d'eau trop faibles n'a pu être échantillonné.

3.4.2. Résultats physico-chimiques

Seuls les paramètres les plus pertinents sont représentés ici (Tableau 5), la totalité des paramètres analysés est explicité annexe 8. Le forage EB2, situé sur le site Eau Bouillie, a été échantillonné deux fois. En effet, après 45 minutes, les caractéristiques de l'eau s'étant stabilisées, un premier prélèvement a été réalisé (EB2-1). Cependant, peu de temps après, une baisse significative de la C.E. et une augmentation importante de la turbidité laissaient penser à une arrivée d'eau différente de la première. Un second échantillon a donc été prélevé (EB2-2).

Le prélèvement EB2-1 se caractérise par une très forte C.E. (>1000µS/cm) et une température relativement élevée (>17°C) ainsi que de fortes teneurs en HCO_3^-, Cl^-, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}. La teneur en COT est la plus faible mesurée (1,59mg/L) et la teneur en O_2 dissous est également faible. Tous ces éléments

laissent penser à des eaux au temps de séjour prolongé et mal connectées au réseau. De plus, les concentrations en SO_4^{2-}, Li, B, Al, Mn, Fe et Zn sont également élevées pouvant laisser envisager la présence d'une pollution extérieure. Le prélèvement EB2-2 présente une C.E. et des teneurs en éléments majeurs inférieures au prélèvement EB2-1. Concernant les éléments mineurs, les concentrations en B et Al restent relativement élevées et dépassent même celles de l'échantillon EB2-1 dans le cas du Mn et du Ni. Les teneurs en COT et en O_2 dissous sont légèrement plus importantes alors que celle en Mg^{2+} est en baisse par rapport à celle de l'échantillon EB2-1. Il se peut donc que ce prélèvement provienne d'un drain mieux connecté au système, au temps de séjour plus court.

Tableau 5 : Synthèse des paramètres physico-chimiques mesurés sur le terrain (température, C.E., O_2, pH) et en laboratoire pour la campagne spatiale du 23/03/2016.

Échantillons	T°C	C.E.	O_2	pH	HCO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	TOC	Colif. Totaux	*E. Coli*
		µS/cm	mg/L		mg/L									cfu/100 ml	
FdN	14,8	781	5,65	7,0	411,2	19,2	17,4	28,3	143,6	4,6	13,3	1,6	2,73	344,8	172,3
EB2-1	17,4	1056	2,11	6,6	489,9	44,5	9,4	80,1	176,7	9,6	33,8	0,8	1,59	727	20,3
EB2-2	17,5	858	3,9	7,1	375,6	32,1	12,6	60,7	138,9	7,3	24,3	0,9	1,65	665,3	14,6
Creux du Mouléry	14,0	803	3,72	7,2	342,1	24,4	33,7	83,9	145,2	5,5	16,2	3,9	2,09	5,2	1
Puits Poubelle	16,5	842	0,25	6,4	410,3	25,1	22,9	38,5	148,5	5,7	17,1	2,5	4,10	209,8	39,3
9 arcades	15,7	861	5,7	6,8	398,1	29,1	22,0	68,6	151,1	7,1	20,5	2,3	2,23	52	31,5

Échantillons	Li	B	Al	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr
	ppb															
FdN	1,770	47,55	1,48	4176	0,147	0,770	0,252	0,476	2,751	0,096	0,793	0,650	0,731	0,499	0,706	576,8
EB2-1	2,086	66,36	2,63	5265	0,048	0,761	0,343	21,297	7,844	0,068	1,060	0,645	6,637	0,463	0,319	723,6
EB2-2	2,053	52,00	1,02	4684	0,048	0,601	0,284	37,147	2,741	0,230	1,487	0,575	1,821	0,368	0,326	556,4
Creux du Mouléry	2,309	77,43	0,48	5085	0,033	1,262	0,589	0,060	2,408	0,089	1,913	12,563	9,954	1,232	1,062	844,7
Puits Poubelle	1,858	71,86	0,79	4423	0,116	0,873	0,321	15,650	3,004	0,259	1,446	1,191	0,841	0,599	1,065	593,2
9 arcades	3,540	91,85	0,67	5324	0,048	0,522	0,277	0,713	1,617	0,048	0,979	7,906	7,692	0,418	0,652	754,1

L'échantillon du Creux du Mouléry se distingue de tous les autres par la présence d'une contamination très marquée en Cu, Zn, As et Sr. Rien dans le paysage environnant ne semble expliquer ces teneurs anormalement élevées. La nature encore mal connue des matériaux ayant servi au comblement de la dépression pourrait jouer un rôle partiel dans cette pollution. Les concentrations en NO_3^-, SO_4^{2-} et K^+ sont également élevées. Ces types de polluants sont souvent attribués à une pollution d'origine agricole. Cependant, même si les terrains à proximité sont cultivés par des particuliers, ces concentrations semblent trop élevées pour n'être reliées qu'à cette seule activité. Les teneurs en coliformes totaux et fécaux sont quasi nulles, excluant la présence d'une pollution par des eaux usées. La température, la C.E. et le pH sont très proches des données mesurées à la Fontaine. D'après la littérature, le niveau piézométrique de ce puits est généralement bien corrélé à celui de la Fontaine de Nîmes. La similitude de ces paramètres semble donc cohérente pour confirmer la bonne connexion entre ces deux points.

Le prélèvement effectué à puits Poubelle montre une très faible teneur en O_2 dissous (0,25mg/L). Cette très faible teneur est assez surprenante. A cet endroit, le drain n'est pas sous couverture. Cependant, la réalisation d'un sondage caméra a montré que le drain était atteint à 21m,

avec un niveau piézométrique à 14,9m. Le système se comporte donc comme un système captif, même s'il n'est pas sous couverture, ce qui pourrait expliquer les faibles teneurs en O_2 dissous mesurées. Cependant, les teneurs sont tout de même très faibles. Sous couverture, le Lez présente des teneurs d'au moins 6mg/L. La teneur en COT est très élevée (>4mg/L) avec un pH légèrement acide. Une autre hypothèse pourrait être une oxydation très importante de matières organiques en ce point, ce qui expliquerait la valeur de O_2 mesurée. Cela suppose des teneurs initiales en COT beaucoup plus élevées et donc la présence d'une pollution extérieure apportant au système de très fortes charges en carbone. La bactériologie n'est pas excessivement élevée écartant une pollution récente par des eaux usées. Les concentrations en B, M, et Ni sont également assez élevées comme pour les autres points du système.

Les eaux du puits des 9 Arcades sont bien oxygénées et globalement moins chargées en éléments majeurs et mineurs. Cependant, les concentrations en SO_4^{2-}, Mg, B restent élevées avec des teneurs particulièrement fortes en Cu et Zn. La teneur en coliformes totaux est assez faible, mais plus de la moitié des coliformes sont des coliformes fécaux.

Les eaux de la Fontaine de Nîmes montrent la C.E. la plus faible, une température inférieure à la majorité des points échantillonnés et une teneur en O_2 supérieure. Ces observations argumentent en faveur d'arrivée d'eau extérieure, plus froide, moins minéralisée et plus oxygénée, participant aux flux à l'exutoire. La concentration en coliforme fécaux est également bien supérieure à celles des autres sites.

3.4.3. Résultats obtenus par spectrofluorimétrie 3D

L'ensemble des résultats obtenus par spectrofluorimétrie 3D ainsi que les longueurs d'onde d'excitation-émission de chaque composé sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Synthèse des longueurs d'onde d'excitation (λex) et d'émission (λem) et des intensités mesurées (Int. mes.) et réelles (Int. réelle) pour les différents composés présents dans chaque échantillon de la campagne spatiale du 23/03/2016.

				H1				H2				P1				Tyr1				Tyr2				Pic anomalie			
Site	Filtration (0,45µm)	Dilution	COT	λex	λem	Int. mes.	Int. réelle	λex	λem	Int. mes.	Int. réelle	λex	λem	Int. mes.	Int. réelle	λex	λem	Int. mes.	Int. réelle	λex	λem	Int. mes.	Int. réelle	λex	λem	Int. mes	Int. réelle
Moulery		2	2,09	330	436	580	1160	250	446	762	1524																
Moulery	X	2		330	436	482	963	250	444	637	1274																
Poubelle		5	4,10	330	436	624	3121	250	441	795	3977																
Poubelle	X	5		330	435	620	3099	250	443	777	3885																
FdN		3	2,73	330	437	775	2326	250	444	971	2912																
FdN	X	4		330	437	509	2037	250	445	626	2502																
9 Arcades		5	2,23	320	434	245	1226	240	431	356	1779	220	374	404	2022					230	292	230	1152	220	374	404	2022
9 Arcades	X	5		330	438	202	1010	250	443	264	1322																
EB2-1		5	1,59	330	431	122	610	250	442	192	961	240	373	307	1533	260	329	54	270					220	372	299	1494
EB2-1	X	1		330	432	522	522	250	440	794	794																
EB2-2		20	1,65	320	426	39	780	240	430	107	2141	220	375	949	18971	260	324	68	1366	230	297	109	2175	220	375	949	18971
EB2-2	X	1		330	433	438	438	250	442	637	637					270	310	125	125								

Les échantillons des sites 9 Arcades et Eau Bouillie se caractérisent tous par la présence de MOP de type protéique (P1 et Tyr) dans les échantillons non filtrés. Les composés à l'origine du signal de fluorescence sont donc sous forme particulaire. Les MEE des eaux des puits EB2 et 9 arcades se caractérisent toutes par la présence d'un pic suivant le couple (λEx : 220-230nm et λEm : 360-380nm) (Figure 17, entouré en rouge). Ce pic influence d'ailleurs fortement la fluorescence des composés de type P1 mesurée dans les eaux du puits EB2-2. Le maximum de fluorescence de ce pic est localisé en limite des longueurs d'onde d'excitation fixées lors de la calibration de l'appareil. Cependant, il est fort probable que le composé responsable de ce signal absorbe des longueurs d'onde inférieures. Définir exactement sont couple de longueur d'onde d'excitation-émission est donc impossible à partir de ces seules données. Les longueurs d'onde d'excitation du spectrofluorimètre ne peuvent débuter avant 220nm rendant impossible sa caractérisation par cet appareil.

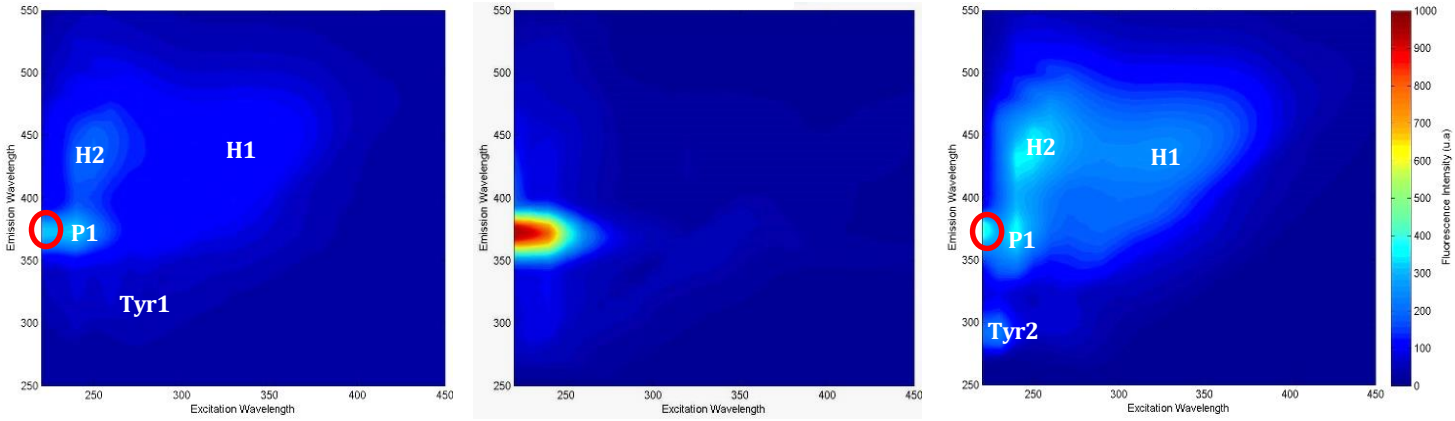


Figure 17 : MEE des échantillons EB2-1, EB2-2 et 9 Arcades (campagne spatiale du 23/03/2016).

Le signal lié à ce composé est particulièrement fort pour l'échantillon EB2-2, avec un signal de fluorescence proche de 20 000u.a. Ce même signal est inférieur sur les échantillons EB1-1 et 9 Arcades mais reste néanmoins bien identifiable. Ce signal de fluorescence disparait sur les MEE des échantillons filtrés, il est donc lié au matériel particulaire présent dans les eaux. Ce pic de fluorescence est encore peu décrit dans la littérature. Cependant, une étude de Baker et Curry (2004) sur des lixiviats de décharges met en avant la présence d'un composé présentant une forte intensité de fluorescence pour le couple de longueurs d'onde d'excitation-émission (λEx : 220-230nm et λEm : 340-370nm). Ce composé serait dérivé d'un constituant de MO xénobiotique. Aucune connexion entre la décharge de Lauzières et les puits EB2 et 9 Arcades n'a pour le moment était établie. Cependant, les composés xénobiotiques sont également liés aux activités agricoles et industrielles et une forte contamination d'origine anthropique est visible sur les deux puits. Continuer le suivi sur ces deux points afin de mieux caractériser ce composé mais aussi de vérifier sa fréquence d'apparition et les conditions hydrologiques et hydrochimiques associées pourrait

sûrement permettre d'apporter des éléments de compréhension quant à son origine. En plus de cette anomalie, les eaux des forages EB2 et 9 Arcades sont les seules à montrer la présence de composés protéiques type P1, Tyr1 et Tyr2. Ces composés ne sont cependant pas présent à la Fontaine de Nîmes. Deux hypothèses sont donc possibles : cette matière est dégradée au cours du transport vers l'exutoire et/ou les sites Eau Bouillie et 9 Arcades, localisés sur le même drain, sont tous deux mal connectés au système, en tout cas pendant les périodes de moyennes et basses eaux. Une autre campagne en hautes eaux pourrait peut-être permettre de préciser le lien entre ces deux points et la source.

3.4.4. Comparaison *in situ* des données ponctuelles de fluorescence naturelle et d'absorbance UV lors de la campagne spatiale

Pour chacun des sites étudiés, des mesures ont été réalisées à l'aide des appareils servant au suivi continu de la fluorescence naturelle (fluorimètre GGUN) et du COT (sonde i::scan). L'objectif était de corréler les données des appareils de suivi en continu (fluorimètre GGUN et sonde i::scan) avec celles mesurées en laboratoire (spectrofluorimétrie 3D) afin de mettre en évidence des similitudes, ou au contraire, des incohérences entre les différents appareils. Le tableau 7 synthétise l'ensemble de ces données. Les intensités de fluorescence et les teneurs en COT mesurées en laboratoire ont également été ajoutés afin de servir de comparatif.

Tableau 7 : Synthèse des signaux mesurés par les différentes optiques des fluorimètres de terrain #645 et #918 ainsi que des paramètres mesurés par la sonde i::scan au cours de la campgane spatiale de 23/03/2016.

	Fluorimètre #645 (BRGM)			Fluorimètre #918 (HSM)				Sonde i::scan (BRGM/HSM)				Mesures en laboratoire			
	AminoG	Fluo.	Turb	Amino G	Fluo.	Prot.	Turb	Turb ISO	Turb EPA	UV254	COT	COT	H1	H2	P1
	mV		NTU	mV			NTU	FTU	NTU	abs/m	mg/L	mg/L	u.a.		
EB2-1	2,88	9,50	28,48	2,42	6,6	2,78	54,74	42,06	34,42	9	3,7	1,59	610	961	1533
EB2-2	2,80	3,63	74,00	2,21	5,38	3,20	62,53	82,75	61,27	17,4	7,3	1,65	780	2141	18971
Creux du Mouléry	5,12	2,72	0,90	4,80	5,92	3,11	1,90	1,90	0,73	9,8	4,1	2,09	1160	1524	
Puits Poubelle	11,97	5,02	1,96	12,23	12,57	4,38	1,82	0,46	0,47	4,8	2	4,10	3121	3977	
9 Arcades	4,81	2,49	1,66	4,39	4,95	3,08	1,61	0,32	0,32	1,8	0,7	2 ,23	1226	1779	2022
FdN	9,60	3,58	1,81	9,77	8,27	3,75	1,57	0,59	0,46	2,9	1,2	2,73	2326	2912	

Les données mesurées par les optiques AminoG des deux fluorimètres de terrain et les valeurs de turbidité sont assez similaires. Les deux optiques Fluorescéine montrent des écarts parfois importants, les valeurs mesurées par le fluorimètre #918 étant toujours supérieures à celles mesurées par le fluorimètre #645. Cette différence est sûrement liée à la sensibilité des deux appareils. Cependant, les valeurs mesurées pour l'échantillon EB2-1 ne respectent pas cette logique. De plus, les valeurs de turbidité montrent aussi une forte différence. Sur ce site, pendant pompage, les variations de turbidité étaient rapides, et le premier échantillon n'était surement pas représentatif, il se peut donc que les mesures des deux fluorimètres n'aient pas été réalisées

exactement sur la même eau. Les échantillons EB2-1 et EB2-2 présentent les mesures des optiques AminoG les plus faibles mais les plus fortes valeurs de turbidité, suggérant une turbidité plutôt minérale. Les échantillons Creux du Mouléry et 9 Arcades montrent des données très similaires, aussi bien de turbidité que sur les signaux des différentes optiques. L'échantillon du puits Poubelle possède les plus forts signaux mesurés par les optiques AminoG et protéique, mais une turbidité relativement faible. Enfin, la Fontaine de Nîmes montre des signaux assez élevés pour les optiques AminoG et protéique. Les données de l'optique protéique sont cependant assez surprenantes. En effet, les signaux les plus forts sont mesurés sur les trois échantillons ne contenant pas de MON de type protéique. Cependant, ces trois échantillons sont ceux qui présentent les plus forts signaux mesurés par les optiques Fluorescéine et AminoG du fluorimètre #918. Il se peut donc que la fenêtre de mesure de l'optique protéique soit trop large et mesure une partie des composés de type humique.

Les turbidités mesurées par la sonde i::scan sont légèrement sous-estimées par rapport aux données mesurées par les fluorimètres. Les teneurs en COT sont assez éloignées de celles mesurées en laboratoire, tantôt surestimées ou sous-estimées, sans logique apparente. Il se peut que le temps de stabilisation laissé à la sonde pour chaque mesure n'ai pas été suffisant. Il est également possible que l'appareil soit capable d'effectuer un suivi des variations relatives dans le temps mais ne soit pas très efficace pour la mesure d'une valeur « absolue » ponctuelle, comme ce fût le cas au cours de la campagne.

La campagne spatiale, reposant sur l'échantillonnage de différents sites du bassin d'alimentation de la Fontaine de Nîmes, n'a pas permis d'établir de liaison directe entre les points prélevés et l'exutoire. Cependant, les données physico-chimiques ont permis de préciser la forte pression anthropique exercée sur le système ainsi que les forts taux de pollution associés et spécifiques à chaque site échantillonné. Les MEE réalisées sur chaque échantillon ont mis en avant la présence d'un composé très fluorescent, encore peu décrit dans la littérature, sur les sites Eau Bouillie et 9 Arcades. L'absence de ce composé à l'exutoire peut être liée, soit à la mauvaise connexion de ces deux points au système, comme pourrait le suggérer les données physico-chimiques, soit à sa dégradation progressive au cours du transit. Dans le cas du puits Poubelle, les différents types de données concordent et ce site se caractérise donc par de très faibles teneurs en O_2 dissous et de très fortes teneurs en COT, encore difficiles à expliquer.

En plus du suivi ponctuel réalisé sur les deux sites d'étude par spectrofluorimétrie 3D, un suivi continu de la fluorescence naturelle est également effectué grâce au détournement de fluorimètres de terrain. Un suivi continu du COT est également initié sur les deux sites grâce à un spectromètre UV-Visible.

IV. Suivi continu de la fluorescence naturelle et des concentrations en COT

Bien que le suivi réalisé par spectrofluorimétrie 3D permettre l'obtention de résultats de qualité, cette méthode analytique ne permet cependant pas un suivi continu de la fluorescence naturelle. Pour cela, les deux sites d'étude ont été équipés de fluorimètres de terrain, permettant d'automatiser *in situ* et en continu la mesure du signal de fluorescence des eaux. Initialement conçus pour le suivi en temps réel des restitutions de traceurs artificiels, l'adaptation de leur dispositif permet maintenant le suivi de la MON fluorescente dans les eaux.

4.1. Suivi en continu de la fluorescence de la MON par fluorimètres de terrain (type GGUN)

4.1.1. Suivi continu de la fluorescence de la MON de type humique à la source du Lez et étude de sa relation avec le COT

Le suivi continu de la fluorescence à la source du Lez a été initié en 04/2010, en raison de différentes opérations de traçages artificiels entre 2010 et 2013. Depuis, 6 fluorimètres se sont succédés, avec des enregistrements de qualité variable. La figure 18 présente la chronique la plus complète, en dehors des périodes influencées par les injections de traceurs artificiels, de façon à étudier les variations relatives de fluorescence naturelle sur la plus large fenêtre temporelle disponible.

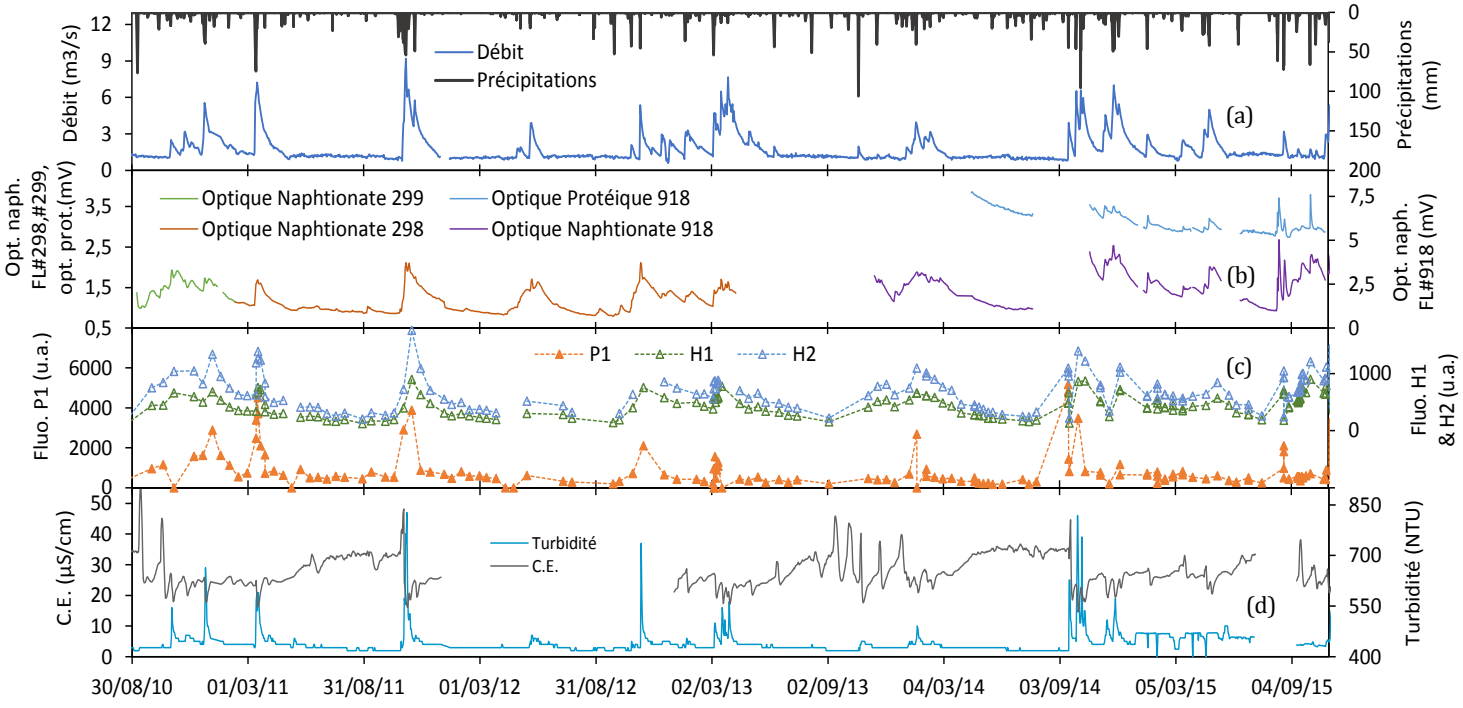


Figure 18: Chroniques continues de (a) débits, précipitations, (b) signal de fluorescence mesurée par les fluorimètres #298, #299 et #918, (c) fluorescence mesurée en laboratoire et (d) turbidité et C.E. mesurées en continu.

Les optiques Naphtionates (fluorimètres #298 et #299) et AminoG (fluorimètre #918) permettent un bon suivi de la MON de type humique. Les augmentations de la fluorescence sont toujours liées à la présence d'un épisode pluvieux et sont également toujours corrélées avec une augmentation de la turbidité. Les lacunes présentent dans les chroniques de C.E. et du fluorimètre de terrain rendent difficile leur étude simultanée. Néanmoins, pour les quelques événements communs aux deux chroniques, la C.E. varie plutôt à la baisse. Les variations de la C.E. et de la turbidité montrent donc bien la présence de flux d'infiltration. Les dynamiques de la fluorescence et des débits sont bien corrélées. La hausse de la fluorescence naturelle est très rapide, tout comme la hausse du débit, puis tous deux diminuent progressivement jusqu'à retourner au bruit de fond de la fluorescence et au débit initial. La hausse de la fluorescence montre donc bien la réponse rapide du système aux flux d'infiltration. La fluorescence est clairement liée à l'apport d'eau récemment infiltrée suite aux événements pluvieux.

Après avoir mis en évidence 2 tendances distinctes parmi les données acquises en laboratoire, il était intéressant de vérifier si celles-ci étaient également présentes sur les données acquises en continu par le fluorimètre. Dans un premier temps, cette étude a été réalisée sur les données du fluorimètre #918, équipé de l'optique protéique et installé depuis 04/2014. Cependant, la présence de lacunes à différentes périodes (notamment des interruptions en raison des travaux effectués à l'automne 2015) entraine une répartition biaisée des points, qui se regroupent alors par année (Annexe 9). Le fluorimètre #298, présent à la source du Lez de 02/2011 à 03/2013, offre lui une chronique continue et de qualité. La relation entre le signal mesuré par l'optique AminoG et les concentrations en COT mesurées en laboratoire semblent confirmer la présence de deux tendances, similaires à celles observées avec les données ponctuelles, c'est-à-dire (Figure 19) :

1. Fort signal du fluorimètre (1,2 à 1,9mV) et faibles teneurs en COT (1 à 2mg/L)
2. Faible signal du fluorimètre (0,8 à 1,1mV) et fortes teneurs en COT (2 à 7mg/L)

Il est important de préciser que les deux points présentant des concentrations élevées en COT (autour de 7mg/L) et jouant un rôle déterminant dans la définition de la tendance 2 ne sont pas des artefacts. Ils sont également observables sur les données ponctuelles (Figure 15.a.), légitimant alors leur prise en compte.

Les deux tendances observables sur les données mesurées en continu par le fluorimètre de terrain confirment donc que la fluorescence de la MON et les teneurs en COT ne sont pas directement corrélées. Il est donc impossible d'établir une relation unique entre ces deux paramètres. Il est cependant possible de définir pour chaque tendance une équation liant le signal mV du fluorimètre et les concentrations en COT dans le but d'essayer de recalculer les concentrations en COT à partir du signal de fluorescence. Néanmoins, dans notre cas, les coefficients de détermination pour chaque tendance sont très faibles et les essais de reconstitution infructueux (Annexe 10).

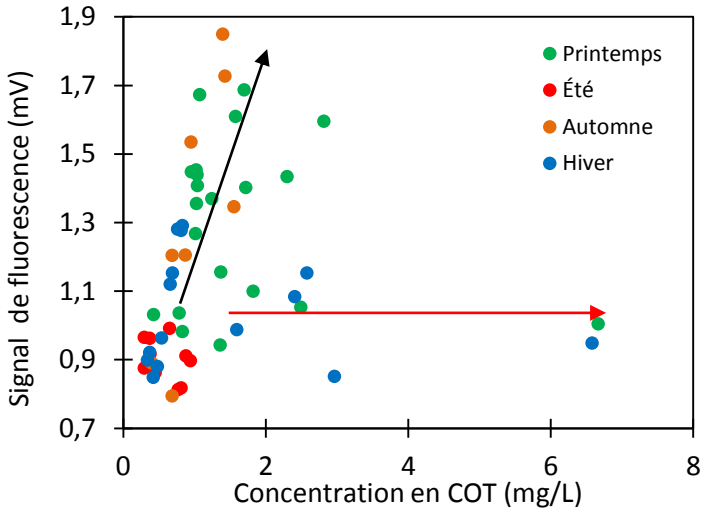


Figure 19: Relation entre le signal mesuré par le fluorimètre #298 (02/2011 à 03/2013, 53 échantillons) et les concentrations en COT mesurées en laboratoire à la source du Lez.

Le couplage de données ponctuelles et continues permet donc de mettre en évidence les deux mêmes tendances, dépendantes des conditions hydrologiques du système. La fluorescence de la MON et les teneurs en COT ne sont donc pas directement corrélées, à la source du Lez. La prise en compte de nouveaux paramètres (turbidité, C.E., débit, absorbance UV254…) et la caractérisation des flux d'entrée (eau d'infiltration du sol, STEP…) à différentes périodes pourrait permettre une meilleure compréhension de cette relation et des variations saisonnières naturelle.

4.1.2. Suivi de la matière humique à la Fontaine de Nîmes

La fluorescence naturelle de la Fontaine de Nîmes est suivie en continue à l'aide d'un fluorimètre de terrain depuis juin 2012 (Figure 20). Cependant, la chronique n'est réellement exploitable qu'à partir de juillet 2014, où des tournées de terrain plus régulières ont été mises en place pour palier au problème d'encrassement du fluorimètre rendant les mesures inutilisables. Bien que le nombre de mesures de la fluorescence réalisées en laboratoire soit encore faible, l'optique AminoG présente une bonne corrélation avec la fluorescence des composés de type H1 (R^2=0,99). Cette optique permet donc là encore en bon suivi de ce type de composés.

Les maxima de fluorescence se produisent toujours à la suite de fortes précipitations et précèdent le plus souvent le débit de pointe de la crue. Ils s'accompagnent toujours d'une augmentation de la turbidité cependant, la C.E. varie tantôt à la hausse tantôt à la baisse. En effet, les plus forts signaux de fluorescence s'accompagnent d'une hausse de la C.E. alors que les signaux d'intensité moins importante sont plutôt associés à des chutes de la C.E. A la suite des pics de fluorescence, on constate une baisse rapide de la fluorescence, atteignant des valeurs de fluorescence inférieures aux valeurs initiales. Les minimas de fluorescence atteints sont généralement corrélés avec les débits de pointe. Cette dynamique est donc très différente de celle

observée à la source du Lez, où la fluorescence diminue très progressivement. Enfin, après les épisodes de crues et les baisses de la fluorescence associées, l'intensité du signal mesuré par le fluorimètre de terrain ré-augmente progressivement selon une dynamique semblable à celle observée sur les données de C.E.

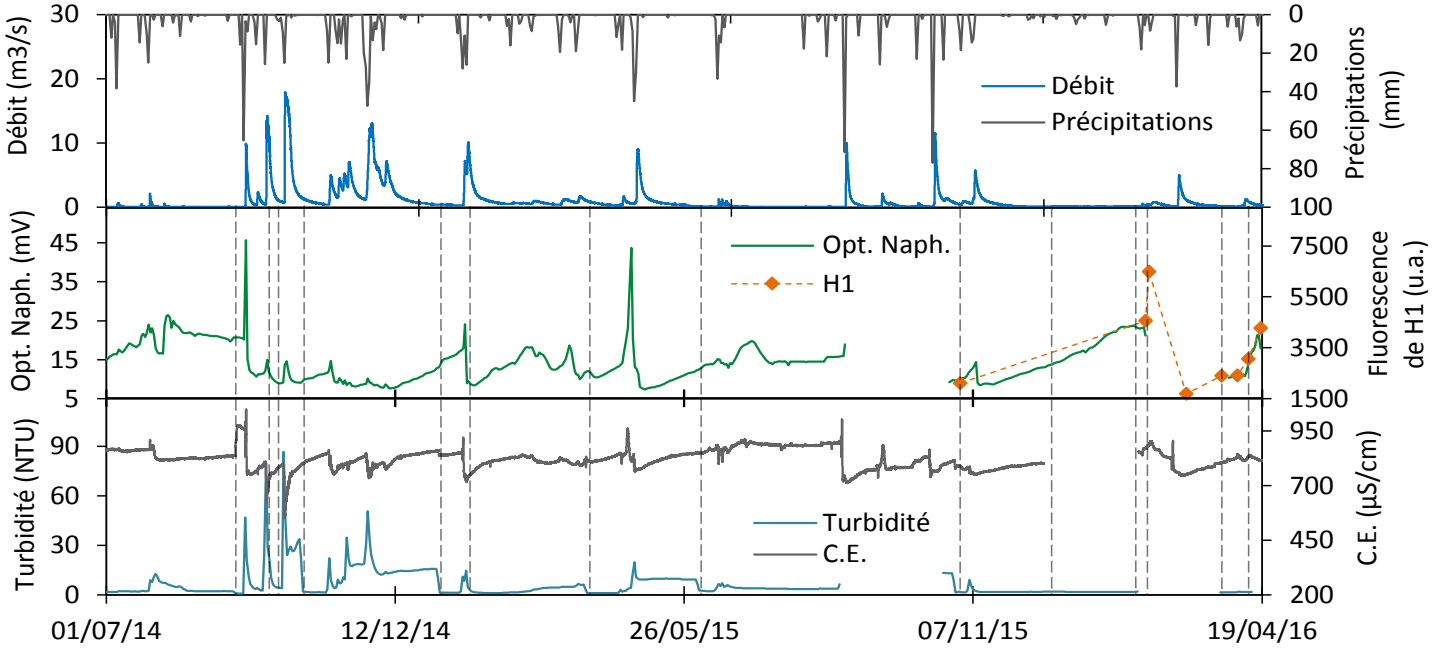


Figure 20 : Chroniques de débits, précipitations, signal de fluorescence mesuré par l'optique Naphtionate du fluorimètre #645, turbidité et C.E. Les traits pointillés représentent les dates de nettoyage du fluorimètre.

La présence de pics de fluorescence qui précédent les débits de pointe semble mettre en avant des flux d'infiltration rapide, très chargés en MON fluorescente. Cependant, les variations de la C.E. pourraient indiquer la présence de flux possédant des signatures différentes. En effet, les maxima de fluorescence mesurés par le fluorimètre concordent avec des hausses simultanées de la C.E., signifiant ainsi que ces flux très fluorescents sont également plus chargés que les eaux circulant dans le système. A l'inverse, les augmentations plus modérées de la fluorescence concordent avec des chutes de la C.E., argumentant alors en faveur d'arrivée d'eau moins chargée, diluant les concentrations en éléments des eaux du système. Les eaux de pluie étant moins chargées que les eaux des systèmes karstiques, cette évolution est assez typique d'arrivée d'eaux météoriques en quantité importante dans le système. En revanche, les hausses de C.E. simultanées aux maxima de turbidité sont plus surprenantes et pourraient indiquées l'infiltration de flux contaminés. L'hydrosystème de la Fontaine de Nîmes est particulièrement impacté par les pollutions d'origine anthropique de par sa localisation. Un suivi plus régulier de la bactériologie dans un premier temps, puis une caractérisation physico-chimique plus avancée pourrait permettre de confirmer ou non cette hypothèse ainsi que d'identifier plus précisément la source de la pollution.

Ensuite, après ces processus d'infiltration rapide, l'ensemble du système karstique se met en charge et participe à l'écoulement à l'exutoire, venant diluer les concentrations en MON

fluorescentes mesurées et expliquant ainsi la baisse du signal mesuré. Enfin, une fois les perturbations liées aux périodes de crues passées, la fluorescence et la C.E. ré-augmentent progressivement alors que les conditions hydrologiques restent stables. Ce phénomène induit forcément l'arrivée constante de flux de plus en plus chargés en éléments et en MON fluorescentes, qui pourraient être liés à la contamination constante de ce système par des effluents domestiques.

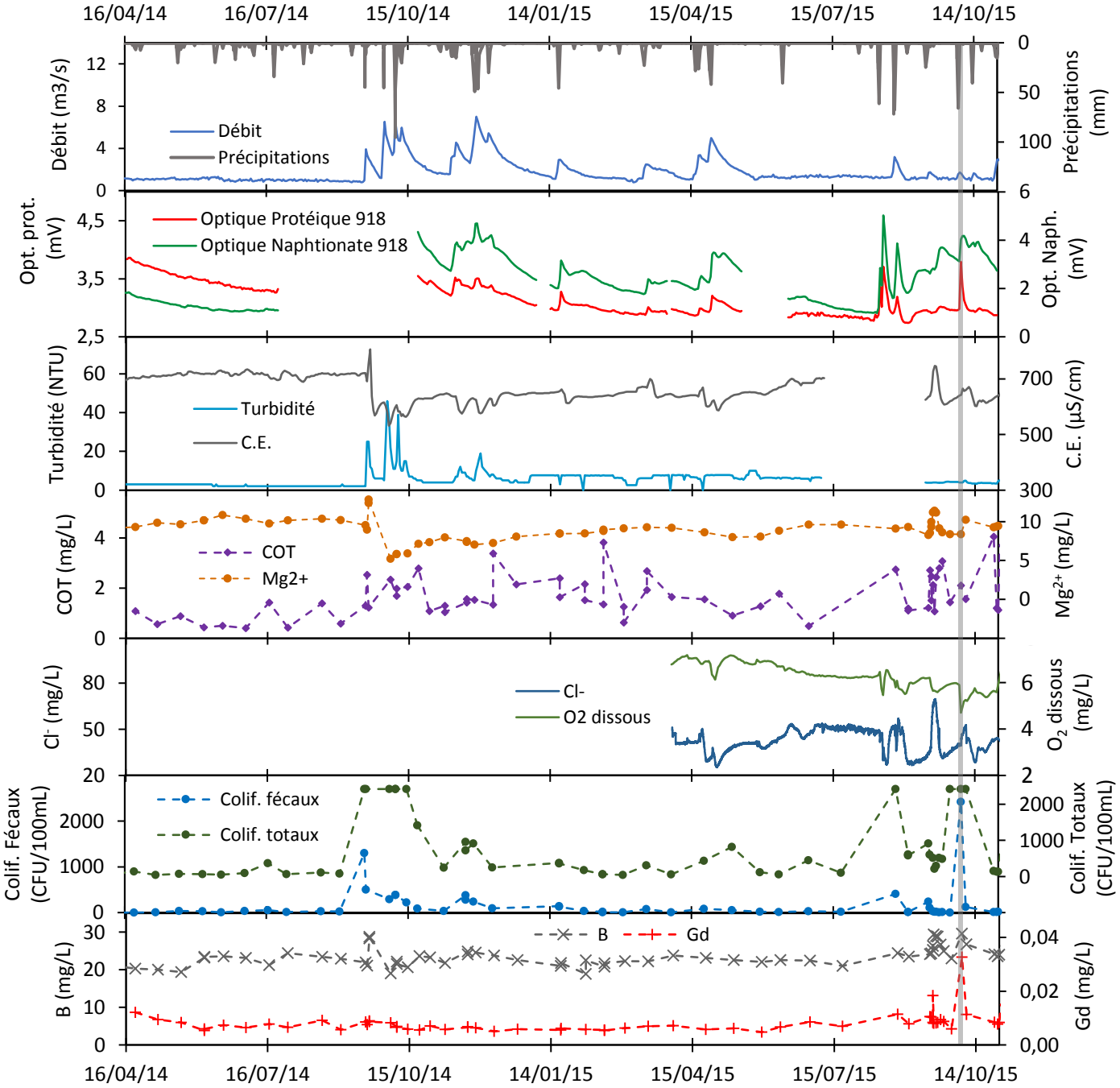
4.2. Suivi continu de la MON protéique : cas de la source du Lez

4.2.1. Bilan sur l'optique-test protéique

Depuis avril 2014, le fluorimètre #918 est équipé d'une optique spécialement conçue avec une LED à 280nm et un filtre pour supprimer le signal de fluorescence émis à des longueurs d'onde supérieures à 400nm, devant permettre le suivi en continu des composés de type protéique (Durepaire, 2014). Cependant, à ce jour, le signal mesuré par le fluorimètre de terrain et la fluorescence des échantillons étudiés en laboratoire ne montrent pas de corrélation claire. De plus, l'optique protéique ne semble enregistrer un signal uniquement lorsque de fortes variations sont également enregistrées par l'optique AminoG (Figure 21). Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : il existe un flux de matières protéiques associé aux flux de matières humiques et/ou la fenêtre de détection de l'optique protéique est encore trop large, entrainant une perturbation de la mesure par les matières humiques et la turbidité.

Bien que la chronique ne soit actuellement pas exploitable, le 5 octobre 2015, un pic de signal de fluorescence détecté uniquement par l'optique protéique suggère sa capacité à détecter certains flux. En effet, ce signal concorde avec une MEE montrant un pic Trp1 particulièrement important et généralement peu présent à la source du Lez (Figure 22). De plus, cette hausse du signal concorde avec une augmentation du COT et une diminution des concentrations en Mg^{2+}, indiquant une infiltration rapide dans le système. Ce phénomène est également associé à une chute importante de la teneur en O_2 dissous dans l'eau, traduisant donc l'arrivée d'une eau moins oxygénée. Enfin, on observe de fortes concentrations en coliformes totaux et fécaux, une hausse des concentrations en Cl^-, B et Gd. Tous ces éléments, pourraient donc argumenter en faveur d'une arrivée d'eau particulière, influencée par des rejets d'eaux usées (traitées ou non provenant de stations d'épuration ou d'assainissement autonomes défaillants). **L'optique parait donc trop peu sensible en conditions normales, mais semble capable de mesurer des eaux très particulières, se distinguant par la présence d'une forte pollution.** L'étude d'autres épisodes de crues pourraient nous permettre de valider cela.

Figure 21 : Variations temporelles du signal mesuré par le fluorimètre de terrain #918 et de différents paramètres physico-chimiques.



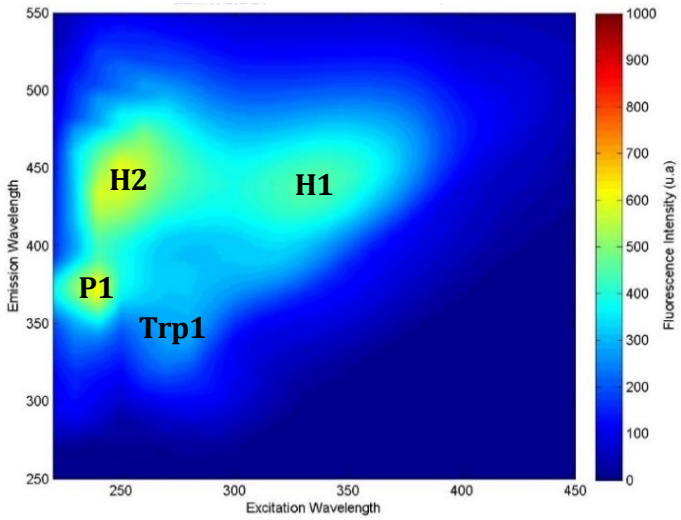


Figure 22 : MEE de la source du Lez, le 5 octobre 2015.

4.3. Suivi continu du COT par spectromètre UV/VIS

4.3.1. Calibration de la sonde i::scan

Afin de tester la sensibilité et les limites de capacité de mesure de la sonde i::scan plusieurs expériences ont été mises en place. Dans un premier temps, une mesure a été réalisée sur de l'eau MilliQ ultra pure afin d'établir une mesure de référence. Ensuite, différentes dilutions ont été réalisées à partir d'une solution de formazine à 4000NTU et d'une solution étalon pour carbone organique total à 1000µg/L (solution étalon utilisée pour le COTmètre Shimadzu VCSH). Pour chaque solution, trois mesures ont été réalisées afin de garantir la cohérence des données. Seules les moyennes de ces valeurs sont présentées ci-après (Tableau 8).

Tableau 8 : Synthèse des mesures réalisées par la sonde i::scan pour un panel de solutions organiques et inorganiques de concentrations variables.

Solution	Turbidité ISO (FTU)	Écart type	Turbidité EPA (NTU)	Écart type	UV254 (abs/m)	Écart type	COT (mg/L)	Écart type
Eau MilliQ	1,62	0,02	1,45	0	-	-	-	-
Formazine 1NTU	1,96	0,01	1,97	0,01	-	-	-	-
Formazine 10NTU	13,00	0,01	15,51	0,03	4,5	0,06	1,9	0
Formazine 100NTU	105,99	0,04	127,31	0	46,53	0	19,5	0
1,25ppm COT	1,93	0	1,71	0	0,4	0	0,1	0
1,5ppm COT	1,86	0,05	1,68	0,04	1	0	0,4	0
2ppm COT	2,1	0,01	1,56	0,01	1,6	0	0,7	0
2,5ppm COT	4,3	0,03	3,51	0,03	2,3	0	0,9	0
5ppm COT	1,78	0,01	1,35	0,01	6	0	2,5	0
10ppm COT	1,52	0,01	1,17	0,02	12,7	0	5,3	0

Pour les solutions de formazine, les valeurs de turbidité mesurées par la sonde sont toujours supérieures aux concentrations réelles des solutions. De plus, les valeurs de turbidité EPA sont toujours supérieures aux valeurs de turbidité ISO et, plus la concentration en formazine est importante, plus l'erreur entre la valeur vraie et les valeurs mesurées par la i::scan diminue.

On constate que, pour l'eau MilliQ et la solution de formazine à 1NTU, aucune valeur d'absorbance ou de concentration en COT n'est mesurée. Ces deux solutions ne contenant normalement aucune phase organique, l'absence de données est cohérente. Cependant, les valeurs de concentration en COT et d'absorbance augmentent avec la concentration en formazine. Or, les solutions de formazine se composent uniquement d'une phase minérale et les mesures par absorbance UV à 254nm ne permettent de doser que la MON. Il est donc probable que l'augmentation de la turbidité induise une erreur quant aux mesures de l'absorbance et du COT. Les concentrations en COT données par la sonde sont donc probablement déduites d'une relation complexe tenant compte des valeurs d'absorbance et de turbidité mesurées. Les concentrations en COT mesurées par la sonde sont assez

éloignées des concentrations réelles des différentes solutions réalisées à partir de la solution étalon. Pour les solutions à 5ppm et 10ppm, les concentrations en COT mesurées sont deux fois plus faibles. Cependant, ce facteur n'est pas conservé lorsque la concentration des solutions diminue. Outre les potentiels artefacts causés par la hausse de la turbidité, il est également possible qu'une partie du COT contenu dans la solution étalon n'absorbe pas les UV à 254nm. Cependant, aucune information concernant ce point n'a pu être collectée auprès du fournisseur.

Dans un deuxième temps, une gamme de solutions a été réalisée afin d'évaluer l'impact de la turbidité sur la qualité des mesures d'absorbance et de COT. Ainsi, une concentration croissante de formazine a été ajoutée à une solution de concentration fixe, de 5ppm de COT. La formazine étant uniquement minérale, la concentration en COT devrait rester constante. Une variation de la concentration en COT mettrait donc en avant une perturbation de la mesure par la turbidité. Le tableau 9 synthétise l'ensemble des mesures obtenues. Les valeurs inscrites en rouge et en gras, indiquent les mesures réalisées par la sonde ; les valeurs inscrites en noir correspondent aux mesures obtenues pour chaque solution séparément et leurs sommes sont également présentées, en noir et en gras.

Tableau 9 : Synthèse des mesures réalisées par la sonde i::scan pour différents mélanges de solutions organiques et inorganiques.

Solution	Turbidité ISO (FTU)	Turbidité EPA (NTU)	UV254 (abs/m)	COT (mg/L)
Sol. Etalon COT 5ppm + sol. Formazine 1NTU	**3,77**	**3,42**	**6,4**	**2,7**
5ppm COT	1,78	1,35	6	2,5
1NTU Formazine	1,96	1,97	-	-
Total	**3,74**	**3,32**	**6**	**2,5**
Sol. Etalon COT 5ppm + sol. Formazine 10NTU	**13,42**	**15,73**	**10,9**	**4,6**
5ppm COT	1,78	1,35	6	2,5
10NTU Formazine	13,00	15,51	4,5	1,9
Total	**14,78**	**16,86**	**10,50**	**4,40**
Sol. Etalon COT 5ppm + sol. Formazine 100NTU	**106,01**	**129,0**	**51,5**	**21,6**
5ppm COT	1,78	1,35	6	2,5
100NTU Formazine	105,99	127,31	46,53	19,5
Total	**107,77**	**128,66**	**52,53**	**22,0**

On constate que les valeurs mesurées par la sonde pour les différents mélanges de solutions correspondent quasiment à la somme des valeurs mesurées indépendamment pour chaque solution. Les mesures de turbidité ISO et EPA sont donc amplifiées par le signal COT et inversement. Cette expérience confirme que les mesures d'absorbance et de COT sont influencées par la turbidité mesurée. Le problème est donc double :

- les mesures d'absorbance et de COT dépendent probablement de la turbidité présente dans l'eau. Ainsi, même pour des solutions uniquement organiques, la

sonde affiche une valeur d'absorbance et une concentration en COT non représentatives

- Ces deux valeurs non représentatives s'ajoutent ensuite aux vraies valeurs d'absorbance et de COT mesurées par la sonde, amplifiant ainsi les mesures de manière plus ou moins importante.

Au vu des résultats de ces différents tests, il est donc possible que la turbidité présente dans les eaux naturelles vienne créer du signal ou amplifier le signal mesuré, entrainant ainsi une surestimation des concentrations en COT réellement présentes dans les eaux. Pour confirmer ou non cette hypothèse, des mesures pourraient être effectuées sur un échantillon d'eau naturelle, avec une teneur en COT connue, et en ajoutant progressivement des argiles (ou autre phase purement minérale) afin d'observer les variations de la turbidité mesurées et les artefacts associés.

4.3.2. Premier suivi continu du COT à la Fontaine de Nîmes

Un premier essai de suivi continu du COT a été réalisé à la Fontaine de Nîmes afin de tester la capacité de la sonde i::scan à suivre le contenu organique des eaux naturelles de type karstique (Figure 23). La sonde est restée sur site du 23/03/2016 au 14/04/2016. Cependant, l'autonomie de la sonde sur batterie étant assez réduite, la chronique présente une lacune du 28/03/2016 au 31/03/2016. Les dates de mesure du COT en laboratoire correspondent également aux dates des différents passages effectués pour contrôle la sonde.

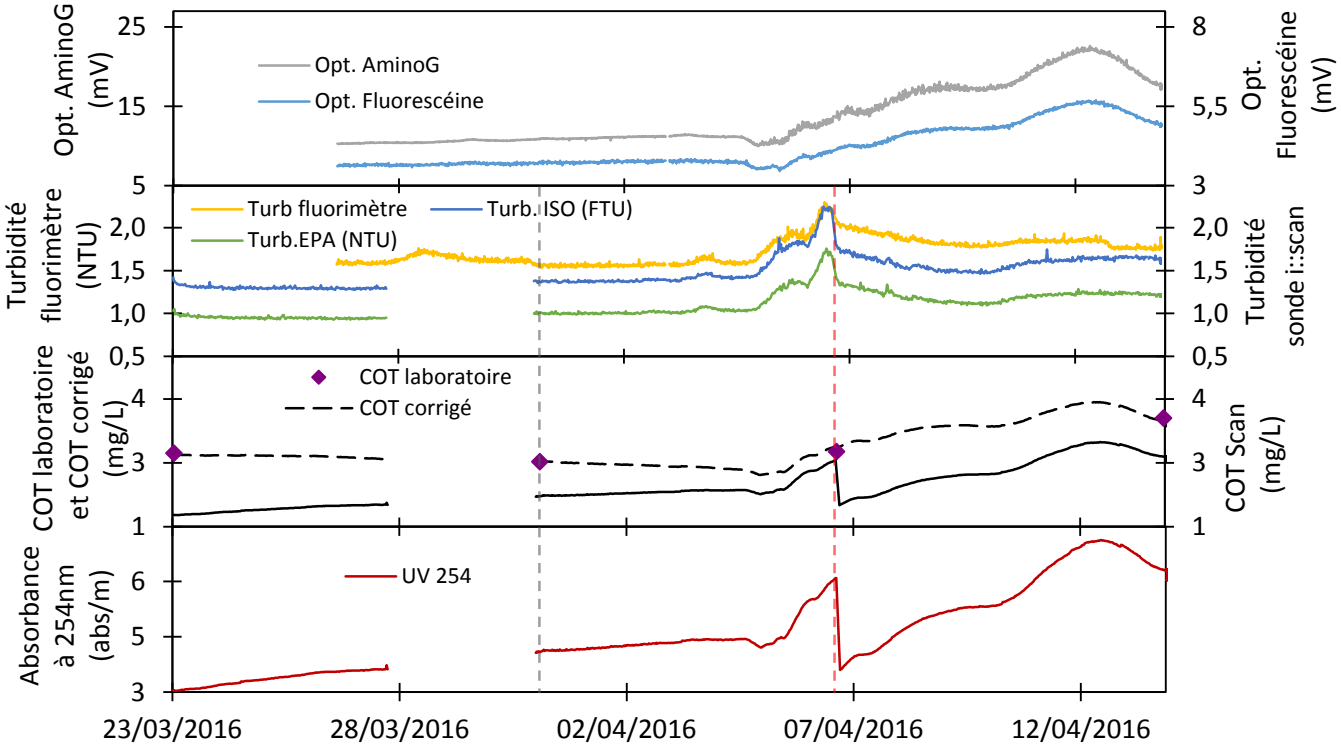


Figure 23 : Données continues a) des optiques AminoG et Fluoresceine du FL#645, b) des turbidités mesurées par le fluorimètre #645 et la sonde i::scan et c) du COT mesuré par la sonde i::scan et corrigé à partir des mesures en laboratoire. Les traints pointillés gris et rouges représentent respectivement un premier passage sans sortir la sonde de l'eau et un second passage, avec sortie et nettoyage de la sonde.

La courbe des teneurs COT mesurées par la sonde apparait d'abord relativement stable, avec une légère tendance à l'augmentation jusqu'au 5/04/2016. Ensuite, après une légère baisse, les concentrations en COT augmentent de manière assez importante puis chute brutalement avant de repartir progressivement à la hausse. Une première augmentation des concentrations est observable du 7/04/2016 au 11/04/2016, suivie d'une seconde augmentation, atteignant son maximum de concentration le 12/04/2016. Les concentrations en COT mesurées par la sonde apparaissent nettement sous-estimées comparées aux valeurs de COT obtenues en laboratoire. De plus, la chute de concentration en COT le 7/04/2016 n'est sûrement pas naturelle, mais liée à notre intervention sur la sonde le même jour. En effet, cette anomalie est présente sur les quatre signaux mesurés par la sonde. La sonde étant décrite comme très sensible à la fixation de bulles d'air sur ses capteurs, il est possible que ce phénomène perturbe les mesures. Sortir la sonde de l'eau aurait donc permis d'éliminer ces bulles d'air, interrompant ainsi la dérive des mesures, mais cette dérive reprend avec la même dynamique dès que la sonde est à nouveau immergée. L'utilisation d'une brosse automatique, permettant l'élimination des bulles avant mesure pourrait être une solution, c'est en tout cas celle proposée par le constructeur.

La courbe de l'absorbance est logiquement très similaire à celle du COT, puisque ce dernier est estimé grâce à la relation existant entre l'absorbance et les concentrations en MON présentes dans les eaux (Petitjean et al., 2008).

Dans un même temps, on constate que la hausse de COT du 6/04 au 7/04 correspond avec une augmentation de la turbidité. La dynamique de la turbidité mesurée par la sonde concorde avec celle mesurée par le fluorimètre de terrain. Cependant, la turbidité mesurée par la sonde est jusqu'à moitié moins forte que celle mesurée par le fluorimètre, celui-ci ayant été calibré le 23/03/2016 par une solution de Formazine (calibration 0, 1, 10 et 100 NTU).

Les courbes des optiques Fluorescéine et AminoG du fluorimètre de terrain présentent une dynamique très similaire à celle de la courbe du COT, à l'exception de l'anomalie du 7/04. Ainsi, jusqu'au 5/04, la fluorescence mesurée est quasi-constante, puis elle augmente progressivement jusqu'à atteindre un premier pallier le 11/04. Elle continue ensuite d'augmenter, atteignant son maximum le 12/04, avant de diminuer progressivement.

Les hausses simultanées de la turbidité, de la fluorescence et du COT laissent donc penser qu'il s'agit bien de l'arrivée d'un flux plus chargé en MON fluorescentes. La dérive de la sonde initiée dès le début des mesures semble s'amplifier juste avant le 7/04. En effet, comme ce fût le cas en laboratoire, l'augmentation de la turbidité entraine un artefact sur la mesure du COT qui voit sa concentration grandement surestimée.

Afin de rectifier cette anomalie, une tentative de correction a été réalisée. Dans un premier temps, une constante a été ajoutée à la deuxième partie de la courbe (après la chute du 7/04) afin de réajuster les deux parties de la courbe. Ensuite, les erreurs entre les valeurs de COT mesurées en laboratoire et celles de la courbe réajustée ont été calculées et représentées en fonction du temps. Cette étape a permis de montrer que la dérive sur la mesure était linéaire, permettant alors de calculer l'erreur imputable à chaque mesure et de proposer une courbe de COT corrigée (Figure 23). Cette courbe corrigée concorde avec les valeurs de COT mesurées en laboratoire, sachant que la mesure au laboratoire n'est pas une mesure optique du COT, et que cette égalité est donc fortuite ici. La courbe corrigée présente alors une dynamique très semblable à celles des optiques Fluorescéine et AminoG du fluorimètre. Ce signal corrigé de COT, cohérent avec les autres suivis, devra être validé par la suite en s'appuyant sur un jeu de donnée non corrigé.

En conclusion, les dynamiques mesurées par la sonde i::scan paraissent assez cohérentes au vue des autres mesures en continue et ponctuelles effectuées en parallèle, à l'exception de l'anomalie du 7/04. La correction proposée pour rectifier la dérive de la sonde semble pertinente et permet l'obtention de données de COT corrigées de qualité. Cependant, si le problème de dérive de l'appareil est à relier à la présence de bulles d'air se fixant sur les capteurs de la sonde, seul l'installation d'une brosse chassant les bulles avant la mesure pourra résoudre ce problème.

4.3.3. Essai de suivi en continu à la source du Lez

Le suivi à la source du Lez est actuellement en cours. La sonde a été installée au Lez le 18 avril, sur courant continu afin de pallier au problème d'autonomie de la sonde. Cependant, les données mesurées sont difficilement exploitables seules et les données du fluorimètre n'ayant pas encore été collectées, aucune comparaison n'est réalisable pour valider la qualité des données mesurées pas la sonde i::scan (Annexe 11). Les données mesurées par la sonde semblent néanmoins montrer la présence d'une dérive, également présente à la Fontaine de Nîmes. En effet, les travaux récents ayant modifiés la configuration du rejet, les prélèvements sont maintenant effectués dans un bac de récupération d'eau, alimenté en continu par un tuyau à faible débit. Il semblerait que cet environnement puisse favoriser la formation de bulles d'air. Avant de s'équiper de matériel complémentaire, modifier le placement de la sonde i::scan, en l'orientant horizontalement au lieu de verticalement pourrait permettre de limiter la formation de bulles et ainsi améliorer la qualité des mesures.

Conclusion

Cette étude a permis de caractériser la MON présente à la Fontaine de Nîmes ainsi que de préciser les dynamiques annuelles de la MON à la source du Lez. Ainsi, les eaux de la Fontaine de Nîmes se caractérisent par la présence de composés de type H1, H2, P1 et, plus occasionnellement, de type Tyr2, suivant des couples de longueurs d'onde d'excitation-émission correspondant à ceux décrits dans la littérature. A la source du Lez, les composés de type H1 et H2 présentent les mêmes dynamiques, très influencées par les saisons, lorsque les composés de type P1 semblent être particulièrement présents à l'automne.

L'analyse des données continues et ponctuelles a permis de montrer que la fluorescence de la MON et les concentrations en COT ne sont pas directement corrélées. Cependant, les deux mêmes tendances, dépendantes des conditions hydrologiques du système, sont clairement identifiables sur les deux types de données. La détermination d'une relation entre ces deux paramètres n'est cependant à ce jour pas fructueuse. Il semble nécessaire de prendre en compte de nouveaux paramètres (absorbance UV 254, turbidité, C.E...) et la caractérisation des signaux d'entrée (naturels : eaux d'infiltration des sols et anthropiques : STEP…) afin de mieux comprendre cette relation.

La campagne d'échantillonnage menée en plusieurs points du bassin d'alimentation de la Fontaine de Nîmes n'a pas permis d'établir de liaison entre les points échantillonnés et l'exutoire. Cependant, elle a permis d'identifier sur deux sites, la présence d'un composé peu décrit dans la littérature et associé à des lixiviats de décharges, qu'il conviendrait par la suite de mieux caractériser afin de confirmer sa provenance. Le bassin de la Fontaine de Nîmes étant très vulnérable aux pollutions anthropiques de par sa location, ce pic encore mal défini, pourrait permettre d'identifier un type de pollution ou de polluant possédant une signature propre.

Le suivi continu de la fluorescence naturelle permet de mettre en avant les fonctionnements très différents des hydrosystèmes du Lez et de la Fontaine de Nîmes. En effet, au Lez, les variations de fluorescence de la MON ne semblent être liées qu'aux épisodes de précipitations et aux apports en MON associés. En revanche, les variations de la fluorescence à la Fontaine de Nîmes semblent largement impactées par la présence de pollutions d'origine anthropique.

Le suivi continu du COT initié à la Fontaine de Nîmes grâce à la sonde i::scan donne des résultats de qualité après correction de données. Même si la dérive de mesure de la sonde reste problématique, l'obtention de résultats cohérents avec les mesures réalisées en laboratoire est encourageant pour la suite du suivi. Il restera cependant à confirmer ces premiers résultats par l'étude du suivi du COT à la source du Lez.

Références bibliographiques

Adinolfi Falcone, R., Falgiani, A., Parisse, B., Petitta, M., Spizzico, M., Tallini, M., 2008. Chemical and isotopic (δ18O‰, δ2H‰, δ13C‰, 222Rn) multi-tracing for groundwater conceptual model of carbonate aquifer (Gran Sasso INFN underground laboratory – central Italy). J. Hydrol. 357, 368–388.

Andreo, B., Linan, C., Carrasco, F., Jimenez De Cisneros, C., Caballero, F., Mudry, J., 2004. Influence of rainfall quantity on the isotopic composition (18O and 2H) of water in mountainous areas. Application for groundwater research in the Yunquera-Nieves karst aquifers (S Spain). Appl. Geochem. 19, 561–574.

Aquilina, L., Ladouche, B., Dörfliger, N., 2006. Water storage and transfer in the epikarst of karstic systems during high flow periods. J. Hydrol. 327, 472–485.

Ayraud, V., 2005. Détermination du temps de résidence des eaux souterraines : application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes (Thèse). Université Rennes 1, France.

Bahri, H., Rasse, D.P., Rumpel, C., Dignac, M.-F., Bardoux, G., Mariotti, A., 2008. Lignin degradation during a laboratory incubation followed by 13C isotope analysis. Soil Biol. Biochem. 40, 1916–1922.

Bakalowicz, M., 1999. Connaissance et gestion des ressources en eaux souterraines dans les régions karstiques. Bassin Rhône-Méditerranée-Corse. Guide technique n°3. Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, Lyon. 39 p.

Bakalowicz, M., 1992. Géochimie des eaux et flux de matières dissoutes. L'approche objective du rôle du climat dans la karstogénèse. In Karst et évolutions climatiques. Hommage à Jean-Nicod. Talence, Presses Universitaires de Bordeaux, pp. 61-74.

Bakalowicz, M., Blavoux, B., Mangin, A., 1974. Apports du traçage isotopique naturel à la connaissance du fonctionnement d'un systeme karstique - teneurs en oxygene-18 de trois systemes des Pyrenees, France. J. Hydrol. 23, 141–158.

Baker, A., Curry, M., 2004. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills. Water Res. 38, 2605–2613.

Batiot, C., 2002. Étude expérimentale du cycle du carbone en régions karstiques: apport du carbone organique et du carbone minéral à la connaissance hydrogéologique des systèmes (Thèse). Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, France.

Batiot, C., Liñán, C., Andreo, B., Emblanch, C., Carrasco, F., Blavoux, B., 2003. Use of Total Organic Carbon (TOC) as tracer of diffuse infiltration in a dolomitic karstic system: The Nerja Cave (Andalusia, southern Spain). Geophys. Res. Lett. 30, 2179. doi:10.1029/2003GL018546

Batiot-Guilhe, C., Ladouche, B., Seidel, J.-L., Maréchal, J.-C., 2013. Caractérisation hydrochimique et qualité des eaux de l'aquifère karstique du Lez. Karstologia n°62, pp. 23–32.

Batiot-Guilhe, C., Seidel, J.-L., Lafare, A., Jourde, H., Cordier, M.-A., Van-Exter, S., Rodier, C., 2008. Characterisation of underground flows in karstic aquifers by studying DOM fluorescence. Example of two Mediterranean systems (Lez and Causse d'Aumelas, Southeastern France). Presented at the 13th IWRA World Water Congress, 1-4 September 2008, Montpellier, France.

Batiot-Guilhe, C., Seidel, J.L., Maréchal, J.C., Ladouche, B., Prié, V., Cernesson, F., Dorfliger, N., Blanc, M., Leonardi, V., Vion, P.Y., 2014. Projet de gestion multi-usages de l'hydrosystème karstique du Lez - Caractérisation hydrochimique ; qualité chimique, vulnérabilité de l'hydrosystème et de l'écosystème associé. Rapport BRGM/RP-61013-FR, 291 p., 18 ann.

Bertrand-Krajewski, J.-L., Barraud, S., Lipeme Kouyi, G., Torres, A., Lepot, M., 2007. Mesurages en continu des flux polluants particulaires en réseaux d'assainissement urbains : enjeux, méthodes, exemple d'application. Presented at the Transports solides et gestion des sédiments en milieux naturels et urbains, SHF, 28-29 Novembre 2007, Lyon, France, pp. 5–16.

Bicalho, C., 2010. Hydrochemical characterization of transfers in karst aquifers by natural and anthropogenic tracers. Example of a Mediterranean karst system, the Lez karst aquifer (Southern France) (Thèse). AgroParisTech, Montpellier.

Bicalho, C., Batiot-Guilhe, C., Seidel, J.L., Van Exter, S., Jourde, H., 2012. Geochemical evidence of water source characterization and hydrodynamic responses in a karst aquifer. J. Hydrol. 450–451, 206–218. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.04.059

Birdwell, J.E., Engel, A.S., 2010. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV–Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. Org. Geochem. 41, 270–280. doi:10.1016/j.orggeochem.2009.11.002

Birk, S., Liedl, R., Sauter, M., 2004. Identification of localised recharge and conduit flow by combined analysis of hydraulic and physico-chemical spring responses (Urenbrunnen, SW-Germany). J. Hydrol. 286, 179–193. doi:10.1016/j.jhydrol.2003.09.007

Blondel, T., 2008. Traçage spatial et temporel des eaux souterraines dans les hydrosystèmes karstiques par les matières organiques dissoutes: expérimentation et application sur les sites du Laboratoire Souterrain à Bas Bruit (LSBB) de Rustrel – Pays d'Apt et de Fontaine de Vaucluse (Thèse). Université d'Avignon, France.

Blondel, T., Emblanch, C., Batiot-Guilhe, C., Dudal, Y., Boyer, D., 2012. Punctual and continuous estimation of transit time from dissolved organic matter fluorescence properties in karst aquifers, application to groundwaters of "Fontaine de Vaucluse" experimental basin (SE France). Environ. Earth Sci. 65, 2299–2309. doi:10.1007/s12665-012-1562-x

Blondel, T., Emblanch, C., Dudal, Y., Batiot-Guilhe, C., Travi, Y., Gaffet, S., 2010. Transit time environmental tracing from dissolved organic matter fluorescence properties in karstic aquifers. Application to different flows of Fontaine de Vaucluse experimental basin (SE France). Presented at the Advances in Research in Karst Media, Malaga, Spain, pp. 143–149.

Blondel, T., Fanget, B., Perrette, Y., Tissier, G., Poulenard, J., Malet, E., 2011. Joint studies of classical hydrochemical data and DOM characterization methods for environmental tracing issues. Application to Chevaline karst system (Choranche, SE France). Presented

at the 9th Conference on Limestone Hydrogeology, 1-3 September 2011, Besançon, France, pp. 63–66.

Boucher, C., 2013. Datation et traçage par les isotopes des gaz rares des eaux souterraines d'Amos, Abitibi-Témiscamingue, Canada (Mémoire accepté). Université du Québec, Montréal, 115 p.

Carstea, E.M., Baker, A., Pavelescu, G., Boomer, I., 2009. Continuous fluorescence assessment of organic matter variability on the Bournbrook River, Birmingham, UK. Hydrol. Process. 23, 1937–1946. doi:10.1002/hyp.7335

Castany, G., Margat, J., 1977. Dictionnaire français d'hydrogéologie. B.R.G.M. Service géologique national, Orléans. 249 p.

Charlier, J.-B., Bertrand, C., Binet, S., Mudry, J., Bouillier, N., 2010. Use of continuous measurements of dissolved organic matter fluorescence in groundwater to characterize fast infiltration through an unstable fractured hillslope (Valabres rockfall, French Alps). Hydrogeol. J. 18, 1963–1969. doi:10.1007/s10040-010-0670-5

Clark, I.D., Fritz, P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. CRC Press, Boca Raton (Fla.) London New York (N.-Y.), 342 p.

Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. Mar. Chem. 51, 325–346. doi:10.1016/0304-4203(95)00062-3

Coste, A., Jouanen, G., 2003. Le "Creux de Mouleri" : Un ancien regard sur le réseau souterrain de la Fontaine de Nîmes (Gard). Bull. Société Détude Sci. Nat. Nîmes 7–15.

Coste, A., Jouanen, G., 2002. Réseau souterrain de la Fontaine de Nîmes – Report en surface, d'après les relevés topographiques de 1966 à 2000. Travaux spéléologique du Spéléo Club Nimois, de l'Equipe Nimoise de Spéléologie, de l'Association de Spéléologie Nimoise et de l'Association de la Fontaine de Nimes.

Cumberland, S.A., Baker, A., 2007. The freshwater dissolved organic matter fluorescence–total organic carbon relationship. Hydrol. Process. 21, 2093–2099. doi:10.1002/hyp.6371

Delbart, C., 2013. Variabilité spatio-temporelle du fonctionnement d'un aquifère karstique du Dogger : suivis hydrodynamiques et géochimiques multifréquences ; traitement du signal des réponses physiques et géochimiques (Thèse). Université Paris Sud - Paris XI, France.

Delbart, C., Barbecot, F., Valdes, D., Tognelli, A., Fourre, E., Purtschert, R., Couchoux, L., Jean-Baptiste, P., 2014. Investigation of young water inflow in karst aquifers using SF6–CFC–3H/He–85Kr–39Ar and stable isotope components. Appl. Geochem. 50, 164–176. doi:10.1016/j.apgeochem.2014.01.011

Drogue, X., 2003. Etude des mesures de la turbidité et du COD (Rapport interne). Albillia, Neuchâtel, 45 p.

Durepaire, X., 2014. Optimisation du suivi de la fluorescence naturelle de la MOD dans les aquifères karstiques. Application à la source du Lez et à la Fontaine de Nîmes (Rapport de stage de M2). Université Montpellier 2, France, 45 p.

Elkins, K.M., Nelson, D.J., 2001. Fluorescence and FT-IR spectroscopic studies of Suwannee river fulvic acid complexation with aluminum, terbium and calcium. J. Inorg. Biochem. 87, 81–96. doi:10.1016/S0162-0134(01)00318-X

Elliott, S., Lead, J.R., Baker, A., 2006. Characterisation of the fluorescence from freshwater, planktonic bacteria. Water Res. 40, 2075–2083. doi:10.1016/j.watres.2006.03.017

Emblanch, C., Blavoux, B., Puig, J.-M., Couren, M., 1998. Le marquage de la zone non saturée du karst à l'aide du carbone 13. Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIA - Earth Planet. Sci. 326, 327–332. doi:10.1016/S1251-8050(98)80302-9

Emblanch, C., Zuppi, G.M., Mudry, J., Blavoux, B., Batiot, C., 2003. Carbon 13 of TDIC to quantify the role of the unsaturated zone: the example of the Vaucluse karst systems (Southeastern France). J. Hydrol. 279, 262–274.

Etcheverry, D., 2002. Valorisation des méthodes isotopiques pour les questions pratiques liées aux eaux souterraines: Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène. Rapport de l'OFEG, série géologie, Berne, 65 p.

Fabre, G., 1997. Le bassin d'alimentation de la fontaine de Nimes d'après les expériences de traçages. Bull. Société d'étude Sci. Nat. Nîmes, tome 61, p.52–57.

Faillat, J.-P., 1984. Utilisation de l'oxygène dissous comme indicateur de structures hydrogéologiques: exemple d'application aux aquifères karstiques. Comptes-Rendus Séances Académie Sci. Sér. 2 Mécanique-Phys. Chim. Sci. Univers Sci. Terre 298, 418–422.

Fleischmann, N., Langergraber, G., Weingartner, A., Hofstaedter, F., Nusch, S., Maurer, P., 2001. On-line and in-situ measurement of turbidity and COD in wastewater using UV/VIS spectrometry, in: Proceedings of the 2nd IWA World Water Congress, 15–19 October 2001, Berlin, Germany.

Fleury, P., Ladouche, B., Courtois, N., 2007. Aléas inondations de la ville de Nîmes par contribution des eaux souterraines. Rapport final, BRGM/RP-55558-FR, 152 p., 112 ill., 5 ann.

Gèze, B., 1973. Lexique des termes français de spéléologie physique et de karstologie. Ann. Spéléol., 28, 1, p.1-20.

Hanin, G., 2010. Contrôles structural et hydrogéologique sur la dynamique d'un champ captant en contexte crayeux karstique et sa sensibilité aux variations du signal climatique : Implications en matière de vulnérabilité de la ressource (Thèse). Université de Rouen, France.

Hartland, A., Fairchild, I.J., Lead, J.R., Baker, A., 2010. Fluorescent properties of organic carbon in cave dripwaters: effects of filtration, temperature and pH. Sci. Total Environ. 408, 5940–5950. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.040

Hongve, D., 1999. Production of dissolved organic carbon in forested catchments. J. Hydrol. 224, 91–99. doi:10.1016/S0022-1694(99)00132-8

Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters - a review. River Res. Appl. 23, 631–649. doi:10.1002/rra.1005

Hudson, N., Baker, A., Ward, D., Reynolds, D.M., Brunsdon, C., Carliell-Marquet, C., Browning, S., 2008. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. Sci. Total Environ. 391, 149–158. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.10.054

Huebsch, M., Grimmeisen, F., Zemann, M., Fenton, O., Richards, K.G., Jordan, P., Sawarieh, A., Blum, P., Goldscheider, N., 2015. Technical Note: Field experiences using UV/VIS sensors for high-resolution monitoring of nitrate in groundwater. Hydrol Earth Syst Sci 19, 1589–1598. doi:10.5194/hess-19-1589-2015

Joseph, C., Rodier, C., Soulie, M., Sinegre, F., Baylet, R., 1988. Approche des transferts de pollution bactérienne dans une crue karstique par l'étude des paramètres physico-chimiques. J. Water Sci. 1, 73–106.

Langergraber, G., Fleischmann, N., Hofstaedter, F., others, 2003a. A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater. Water Sci. Technol. 47, 63–71.

Langergraber, G., Fleischmann, N., Hofstaedter, F., Weingartner, A., Lettl, W., 2003b. Detection of (unusual) changes in wastewater composition using UV/VIS spectroscopy, in: Proceedings of the 9th IWA Conference on "Design, Operation and Costs of Large Wastewater Treatment Plants", 1-4 September 2004, Prague, République tchèque, Poster Papers. pp. 1–4.

Langergraber, G., Fleischmann, N., Weingartner, A., Hofstaedter, F., 2001. Dimensional monitoring of aromatic hydrocarbon groundwater contamination, in: Proceedings of the 2nd IWA World Water Congress, 15–19 October 2001, Berlin, Germany.

Lapworth, D.J., Gooddy, D.C., Allen, D., Old, G.H., 2009. Understanding groundwater, surface water, and hyporheic zone biogeochemical processes in a Chalk catchment using fluorescence properties of dissolved and colloidal organic matter. J. Geophys. Res. Biogeosciences 114, G00F02. doi:10.1029/2009JG000921

Lapworth, D.J., Gooddy, D.C., Butcher, A.S., Morris, B.L., 2008. Tracing groundwater flow and sources of organic carbon in sandstone aquifers using fluorescence properties of dissolved organic matter (DOM). Appl. Geochem. 23, 3384–3390. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.07.011

Leonardi, V., Jourde, H., Maréchal, J.C., 2012. Projet gestion multi-usages de l'hydrosystème karstique du Lez - Résultats complémentaires apportés par les forages et les traçages. Rapport final, BRGM/RP-61612-FR, 52 p., 25 ill., 1 ann.

Mangin, A., 1984. Pour une meilleure connaissance des systèmes hydrologiques à partir des analyses corrélatoire et spectrale. J. Hydrol. 67, 25–43. doi:10.1016/0022-1694(84)90230-0

Mangin, A., 1975. Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques (Thèse). Université de Bourgogne, France.

Maréchal, J.-C., Ladouche, B., 2006. Fonctionnement hydrogéologique du système karstique de la Fontaine de Nîmes en crue. Rapport final, BRGM/RP-54723-FR, 111 p., 77 ill., 1 ann.

Maréchal, J.C., Ladouche, B., Courtois, N., Dörfliger, N., 2005. Modèle conceptuel de la structure et du fonctionnement du système karstique de la Fontaine de Nîmes. Rapport BRGM/RP-53827-FR, 187 p., 94 ill., 5 ann.

Maréchal, J.C., Petit, V., Ladouche, B., 2004. Synthèse hydrogéologique sur le bassin de la Fontaine de Nîmes. Rapport BRGM/RP-53422-FR, 75 p., 17 fig., 6 tabl.

Marjolet, G., Salado, J., 1976. Contribution à l'étude de l'aquifère karstique de la source du Lez (Hérault). Étude du chimisme des eaux de la source du Lez et de son bassin. Tome IX – FASC II. Mémoire du centre d'études et de recherches géologiques et Hydrogéologiques Montpellier. Université des sciences et Techniques du Languedoc (Montpellier II), 101 p.

Marsaud, B., 1996. Structure et fonctionnement de la zone noyée des karsts à partir des résultats expérimentaux. (Document BRGM 268). Université Paris XI, France, Orsay, 271 p.

Martins, A.F., Arsand, D.R., Brenner, C.B., Minetto, L., 2008. COD Evaluation of Hospital Effluent by Means of UV-Spectral Deconvolution. CLEAN - Soil Air Water 36, 875–878. doi:10.1002/clen.200700170

Massei, N., 2001. Transport de particules en suspension dans l'aquifère crayeux karstique et à l'interface craie/alluvions (Thèse). Université de Rouen, France.

Massei, N., Dupont, J.P., Mahler, B.J., Laignel, B., Fournier, M., Valdes, D., Ogier, S., 2006. Investigating transport properties and turbidity dynamics of a karst aquifer using correlation, spectral, and wavelet analyses. J. Hydrol. 329, 244–257. doi:10.1016/j.jhydrol.2006.02.021

Moberg, L., Robertsson, G., Karlberg, B., 2001. Spectrofluorimetric determination of chlorophylls and pheopigments using parallel factor analysis. Talanta 54, 161–170. doi:10.1016/S0039-9140(00)00650-0

Molinari, J., 1969. Les traceurs isotopiques en hydrologie. Ann. Mines Fr. 13–38.

Mudarra, M., Andreo, B., Baker, A., 2011. Characterisation of dissolved organic matter in karst spring waters using intrinsic fluorescence: Relationship with infiltration processes. Sci. Total Environ. 409, 3448–3462. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.05.026

Mudry, J., 1987. Apport du traçage physico-chimique naturel à la connaissance hydrocinématique des aquifères carbonatés (Thèse). Université de Franche-Comté, France.

Mudry, J., 1981. Sur l'origine des gradients de teneurs isotopiques et géochimiques dans les eaux karstiques du Jura (France). J. Hydrol. 50, 167–178. doi:10.1016/0022-1694(81)90067-6

Muzio, F.M., Budman, H.M., Robinson, C.W., Graff, S., 2001. BOD5 Estimation for Pulp and Paper Mill Effluent Using UV Absorbance. Water Res. 35, 1842–1850. doi:10.1016/S0043-1354(00)00437-1

Namour, P., Jaffrezic-Renault, N., 2009. Capteurs pour la mesure de la matière organique totale et biodégradable dans les eaux. Rapport final. Convention ONEMA CEMAGREF. 30p.

Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. Org. Geochem. 31, 1765–1781. doi:10.1016/S0146-6380(00)00124-8

Patel-Sorrentino, N., Mounier, S., Benaim, J.Y., 2002. Excitation–emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. Water Res. 36, 2571–2581. doi:10.1016/S0043-1354(01)00469-9

Perineau, A., 2013. Caractérisation du fonctionnement de la zone non saturée des aquifères karstiques : Approche directe par études hydrodynamiques et hydrochimiques sur le Bassin de Recherche, d'Expérimentation et d'Observation de Fontaine de Vaucluse - Laboratoire Souterrain à Bas Bruit de Rustrel - Pays d'Apt (Thèse). Université d'Avignon, France.

Perrin, J., Jeannin, P.-Y., Zwahlen, F., 2003. Epikarst storage in a karst aquifer: a conceptual model based on isotopic data, Milandre test site, Switzerland. J. Hydrol. 279, 106–124. doi:10.1016/S0022-1694(03)00171-9

Personné, J.C., Poty, F., Vaute, L., Drogue, C., 1998. Survival, transport and dissemination of Escherichia coli and enterococci in a fissured environment. Study of a flood in a karstic aquifer. J. Appl. Microbiol. 84, 431–438.

Petitjean, P., Gruau, G., Hénnache, B., 2008. Utilisation de la spectrophotométrie UV-Visible pour la mesure en routine des teneurs en MO et en Nitrate des eaux de surface. Note technique n°4, Groupe d'Étude sur la Pollution des Eaux par les Matières Organiques (GEPMO), 10 p.

Plagnes, V., 1997. Structure et fonctionnement des aquifères karstiques : caractérisation par la géochimie des eaux (Thèse). Université des sciences et techniques de Montpellier 2, France.

Pu, J., Yuan, D., He, Q., Wang, Z., Hu, Z., Gou, P., 2011. High-resolution monitoring of nitrate variations in a typical subterranean karst stream, Chongqing, China. Environ. Earth Sci. 64, 1985–1993. doi:10.1007/s12665-011-1019-7

Quiers, M., 2010. Utilisation de traceurs émergents pour caractériser les flux souterrains et la vulnérabilité au sein l'aquifères karstiques. Application à l'hydrosystème du Lez (Rapport de stage de M2). Université Montpellier 2, France, 43 p.

Quiers, M., Batiot-Guilhe, C., Bicalho, C., Perrette, Y., Seidel, J.-L., Jourde, H., 2011. The fluorescence spectroscopy of Dissolved Organic Matter (DOM): a tool to characterize rapid infiltration flows and vulnerability in karst systems. Application to the Lez hydrosystem (Hérault, France). Presented at the AGU Fall Meeting Abstracts, 9-13 December 2013, San Francisco, United States.

Quiers, M., Batiot-Guilhe, C., Bicalho, C.C., Perrette, Y., Seidel, J.-L., Exter, S.V., 2013. Characterisation of rapid infiltration flows and vulnerability in a karst aquifer using a decomposed fluorescence signal of dissolved organic matter. Environ. Earth Sci. 71, 553–561. doi:10.1007/s12665-013-2731-2

Reynolds, D.M., Ahmad, S.R., 1997. Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique. Water Res. 31, 2012–2018. doi:10.1016/S0043-1354(97)00015-8

Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., Brunet, R., 2009. L'analyse de l'eau - 9ème édition - Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod, 1600 p.

Savoy, L., 2007. Use of natural and artificial reactive tracers to investigate the transfer of solutes in karst systems (Thèse). Université de Neuchâtel, Suisse.

Savoy, L., Surbeck, H., Hunkeler, D., 2011. Radon and CO2 as natural tracers to investigate the recharge dynamics of karst aquifers. J. Hydrol. 406, 148–157. doi:10.1016/j.jhydrol.2011.05.031

s::can, 2016. i::scan - eau potable [WWW Document]. i::scan. URL http://i-scan.at/index.php/fr/versions/i-scan-35mm (accessed 08/02/2016).

Schnegg, P.-A., 2002. An inexpensive field fluorometer for hydrogeological tracer tests with three tracers and turbidity measurement. Presented at the Articles of the Geomagnetism Group at the University of Neuchâtel, Groundwater and Human Development, pp. 1484–1488.

Schnegg, P.-A., Le Doucen, O., 2006. Multispectral field fluorometer for tracer tests in waters of high natural fluorescence. Presented at the 3rd International Symposium on Karst, Malaga, Spain.

Senesi, N., 1990. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Anal. Chim. Acta 232, 77–106. doi:10.1016/S0003-2670(00)81226-X

Staubmann, K., Perfler, R., Hofstädter, F., 2002. Real time monitoring and control of carstic drinking water sources, in: Proceedings of the XXII Nordic Hydrological Conference, 4-7 August 2002, Røros, Norway. pp. 4–7.

Stum, W., Morgan, J., 1981. Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, 2 edition. ed. Wiley, New York, 796 p.

Thierry, D., Berard, P., 1983. Alimentation en eau de la Ville de Montpellier – Captage de la Source du Lez – Études des relations entre la source et son réservoir aquifère. Rapport n°1, BRGM Montpellier, 84 p.

Thomas, O., El Khorassani, H., Touraud, E., Bitar, H., 1999. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. Talanta 50, 743–749. doi:10.1016/S0039-9140(99)00202-7

Thurman, E.M., 1985. Organic geochemistry of natural waters. Springer Netherlands, Dordrecht, Pays-Bas, 497 p.

Tissier, G., Blondel, T., Dzikowski, M., Hobléa, F., Perrette, Y., 2011. Suivi en continu de la matière organique fluorescente aux émergences karstiques. Presented at the 9th Conference on Limestone Hydrogeology, 1-3 September 2011, Besançon, France, pp. 467–470.

Tissier, G., Perrette, Y., Dzikowski, M., Poulenard, J., Hobléa, F., Malet, E., Fanget, B., 2013. Seasonal changes of organic matter quality and quantity at the outlet of a forested karst system (La Roche Saint Alban, French Alps). J. Hydrol. 482, 139–148. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.12.045

Torres, A., Bertrand-Krajewski, J.-L., 2008. Partial Least Squares local calibration of a UV–visible spectrometer used for in situ measurements of COD and TSS concentrations in urban drainage systems. Water Sci. Technol. 57, 581. doi:10.2166/wst.2008.131

Vacher, L., 2004. Étude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens : cas des estuaires de la Gironde et de la Seine (Thèse). Université Bordeaux 1, France.

Westerhoff, P., Chen, W., Esparza, M., 2001. Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater. J. Environ. Qual. 30, 2037–2046.

Zepp, R.G., Sheldon, W.M., Moran, M.A., 2004. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation–emission matrices. Mar. Chem. 89, 15–36. doi:10.1016/j.marchem.2004.02.006

Annexes

Annexe 1 : Lexique

Carbone Organique Total (COT) : Totalité du carbone présent dans les matières organiques qui sont dissoutes et en suspension dans l'eau.

Carbone Organique Dissous (COD) : partie du COT de taille inférieure à 0,45µm

Carbone Organique Particulaire (COP) : partie du COT de taille supérieure à 0,45µm

Matière Organique Naturelle (MON) : ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle et anthropique d'un écosystème. La MON se compose de substances humiques, dérivées de la décomposition de la matière végétale et de substances non humiques issues de l'activité algale, bactérienne ou fongique.

Matière Organique Dissoute (MOD) : MON de taille inférieure à 0,45µm

Matière Organique Particulaire (MOP) : MON de taille supérieure à 0,45µm

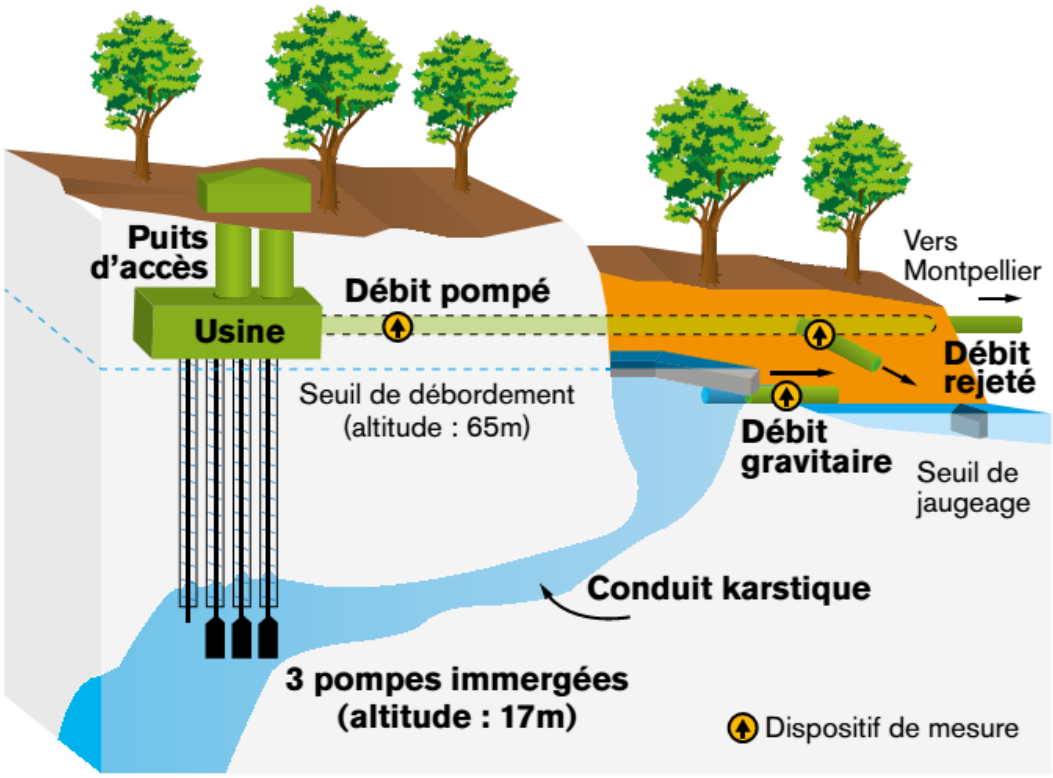
Annexe 2 : Relations et constantes d'équilibre du système calco-carbonique (Bakalowicz, 1992).

Réactions d'équilibres	Equations thermodynamiques liées aux constantes de dissociation et/ou d'équilibres
1)Entre phase liquide et phase gazeuse: *+Dissolution ou évasion du CO_2* (1) $(CO_2)_g <==> (CO_2)_l$	K_0: constante de Henry pour le CO_2 $K_0 = (CO_2)_l / pCO_2$
2)Dans la phase liquide: *+Hydratation du CO_2 et ionisations* (2) $CO_2 + n\ H_2O <==> (CO_2, n\ H_2O)$ (2bis) $(CO_2,n\ H_2O) + p\ H_2O <==> HCO_3^- + H_3O^+ + (n+p-2)\ H_2O$ (3) $HCO_3\text{-} + H_2O <==> CO_3^{2-} + H_3O^+$ *+Formation des paires d'ions* (4) $HCO_3^- + Me^{2+} <==> MeHCO_3^+$ (5) $CO_3^{2-} + Me^{2+} <==> MeCO_3^0$ *+Dissociation de l'eau* (6) $2H_2O <==> H_3O^+ + OH^-$ *+Formation de paire d'ion avec SO_4^{2-}* (7) $Me^{2+} + SO_4^{2-} <==> MeSO_4^0$	 $K_1 = (HCO_3^-)(H_3O^+) / (CO_2)$ $K_2 = (CO_3^{2-})(H_3O^+) / (HCO_3^-)$ $K_3 = (MeHCO_3^+) / (HCO_3)(Me^{2+})$ $K_4 = (MeCO_3^0) / (CO_3^{2-})(Me^{2+})$ $K_e = (H_3O^+)(OH^-) = 10^{-14}$ $K_5 = (MeSO_4^0) / (Me^{2+})(SO_4^{2-})$
3)Entre phase liquide et phase solide: *+Dissociation ou précipitation du carbonate* (8) $MeCO_3 <==> CO_3^{2-} + Me^{2+}$	 $Ks = (Me^{2+})(CO_3^{2-}) / (MeCO_3)$
4) Electroneutralité de la solution: (9) $2\ mCO_3^{2-} + mHCO_3^- + 2\ mSO_4^{2-} = 2\ mCa^{2+} + mH_3O^+ + mMeHCO_3^+$ avec $mMe_{tot} = mMe^{2+} + mMeHCO_3^+ + mMeCO_3^0 + mMeSO_4^0$ $mHCO_{3\ tot} = mHCO_3^- + mMeHCO_3^+$ $mCO_{3\ tot} = mCO_3^{2-} + mMeCO_3^0$ $mSO_{4\ tot} = mSO_4^{2-} + mMeSO_4^0$ Les concentrations totales (m_{tot}) sont données par l'analyse Me représente tous les cations divalents associés aux carbonates : Ca, Mg, Sr	

Annexe 3 : Comparatif de différentes caractéristiques entre fluorimètre de terrain et méthode d'analyse par spectrofluorimétrie 3D d'après Schnegg et al. (2011).

	Spectrofluorimétrie 3D	Fluorimètre de terrain
Encombrement	-	+
Autonomie	-	+
Fragilité de l'électronique	+	-
Résolution temporelle	-	+
Résultats en « direct »	-	+
Risques de contamination ou problème de conservation des échantillons	-	+
Problèmes d'interférences entre traceurs	+	-
Encrassement de l'optique	+	-
Mesures de paramètres additionnels (turbidité, température, CE…)	-	+
Limite de détection	+	-
Précision	+	-
Correction de turbidité	-	+

Annexe 4 : Localisation de la station de pompage du Lez et du site de prélèvements.





Annexe 5 : Synthèse des longueurs d'onde d'excitation (λex) et d'émission (λem) et des intensités mesurées (Int. mes.) et réelles (Int. réelle) pour les différents composés présents à la source du Lez (de 05/2007 à 02/2016, 241 échantillons).

			PIC H1				PIC H2				PIC P1				PIC TRP1				PIC TRP2				PIC TYR1				PIC TYR2			
Site	**Date**	**Dilution**	**λexc**	**λem**	**Int. mes.**	**Int. réelle**	**λexc**	**λem**	**Int. mes.**	**Int. réelle**	**λexc**	**λem**	**Int. mes.**	**Int. réelle**	**λexc**	**λem**	**Int. mes.**	**Int. réelle**	**λexc**	**λem**	**Int. mes.**	**Int. réelle**	**λexc**	**λem**	**Int. mes.**	**Int. réelle**	**λexc**	**λem**	**Int. mes.**	**Int. réelle**
Lez	04/05/2007	1	330	442	795	**795**	250	444	999	**999**	220	377	314	**314**	Pic masqué par la présence P1 et								220	307	151	**151**				
Lez	07/05/2007	1	340	439	589	**589**	250	443	675	**675**	220	372	403	**403**									Pic masqué par la présence de P1							
Lez	11/05/2007	1	340	440	387	**387**	250	444	309	**309**	220	377	178	**178**																
Lez	24/05/2007	1	340	442	364	**364**	250	448	301	**301**	220	378	139	**139**																
Lez	05/06/2007	1	340	440	331	**331**	250	445	289	**289**	220	379	155	**155**																
Lez	18/06/2007	1	340	442	280	**280**	250	442	253	**253**	220	377	160	**160**																
Lez	02/07/2007	1	340	443	342	**342**	250	446	317	**317**	220	378	200	**200**																
Lez	31/07/2007	1	330	439	208	**208**	250	443	257	**257**	220	377	181	**181**									220	304	98	**98**				
Lez	28/08/2007	1	340	438	147	**147**	250	444	211	**211**	220	376	119	**119**	Pic masqué par la présence P1 et								220	299	51	**51**				
Lez	24/09/2007	1	330	438	184	**184**	240	439	271	**271**	220	379	183	**183**									220	304	80	**80**				
Lez	01/10/2007	1	340	438	169	**169**	240	440	238	**238**	220	375	247	**247**									220	307	93	**93**				
Lez	05/10/2007	1	330	440	295	**295**	240	441	441	**441**	220	374	528	**528**									220	299	175	**175**				
Lez	18/10/2007	1	330	431	198	**198**	250	443	263	**263**	220	376	164	**164**									220	303	158	**158**	260	316	215	**215**
Lez	29/10/2007	1	330	433	183	**183**	240	447	273	**273**	Pic masqué par la présence de Trp				230	336	526	**526**	280	340	335	**335**								
Lez	26/11/2007	1	330	439	357	**357**	250	447	472	**472**	220	375	443	**443**									Pic masqué par la présence de P1							
Lez	10/12/2007	5	320	435	321	**1604**	Pic masqué par la présence de P1				220	376	550	**2751**	230	349	355	**1775**					220	301	212	**1059**				
Lez	20/12/2007	5	320	432	110	**551**	Pic masqué par la présence de P1				220	374	863	**4317**	Pic masqué par la présence P1				290	352	132	**660**	220	300	311	**1555**				
Lez	08/01/2008	2	320	436	386	**772**	250	443	563	**1126**	220	376	332	**665**	Pic masqué par la présence P1								220	306	137	**275**				
Lez	30/04/2008	1	340	442	623	**623**	250	444	924	**924**	220	376	387	**387**																
Lez	31/01/2008	2	320	437	659	**1317**	250	445	935	**1869**	220	377	373	**746**									220	305	129	**258**				
Lez	05/02/2008	1	330	438	537	**537**	250	445	752	**752**	220	379	263	**263**									220	306	67	**67**				
Lez	19/02/2008	1	330	437	566	**566**	250	445	832	**832**	220	376	387	**387**									220	302	272	**272**	260	320	266	**266**
Lez	04/03/2008	1	330	437	463	**463**	250	444	641	**641**	220	378	223	**223**									220	301	142	**142**	260	316	148	**148**
Lez	14/04/2008	1	330	435	297	**297**	250	439	411	**411**	220	377	180	**180**									230	311	102	**102**	260	316	91	**91**
Lez	07/05/2008	1	340	440	680	**680**	250	446	886	**886**	220	376	690	**690**																
Lez	09/05/2008	1	330	437	674	**674**	250	444	947	**947**	220	374	319	**319**									230	313	203	**203**	270	320	214	**214**
Lez	15/05/2008	1	340	437	177	**177**	250	443	233	**233**	220	375	25	**25**																
Lez	19/05/2008	1	340	441	797	**797**	Sursaturé				220	376	954	**954**																
Lez Filtré	19/05/2008	1	340	440	676	**676**	250	445	891	**891**	220	372	260	**260**													240	285	134	**0**
Lez	22/05/2008	1	330	440	602	**602**	250	444	845	**845**	220	375	704	**704**																
Lez	26/05/2008	1	330	439	723	**723**	Sursaturé				220	376	409	**409**																
Lez	27/05/2008	1	340	441	777	**777**	Sursaturé				220	375	554	**554**	Pic masqué par la présence P1															
Lez	29/05/2008	1	340	443	752	**752**	Sursaturé				220	375	863	**863**																
Lez	02/06/2008	1	330	440	703	**703**	Sursaturé				220	375	558	**558**																
Lez Vasque	05/06/2008	1	330	439	780	**780**	Sursaturé				220	375	417	**417**																
Lez Vasque	05/06/2008	2	330	439	403	**805**	240	441	548	**1096**	220	374	348	**696**	290	342	214	**0**	230	342	626	**0**								
Lez	06/06/2008	1	340	442	737	**737**	250	443	968	**968**	220	378	280	**280**																
Lez	09/06/2008	1	330	439	653	**653**	250	445	932	**932**	220	376	302	**302**																
Lez	12/06/2008	1	340	445	779	**779**	Sursaturé				220	376	357	**357**									230	307	260	**260**				
Lez	16/06/2008	1	330	439	571	**571**	250	445	839	**839**	220	376	341	**341**																
Lez	18/06/2008	1	340	439	608	**608**	250	443	743	**743**	220	377	349	**349**																
Lez	24/06/2008	1	340	444	525	**525**	250	445	675	**675**	220	376	258	**258**																
Lez	07/07/2008	1	340	440	367	**367**	250	447	456	**456**	220	375	282	**282**																
Lez	26/08/2008	1	330	437	184	**184**	250	442	266	**266**	220	376	355	**355**									220	299	68	**68**				
Lez	10/09/2008	1	340	437	167	**167**	250	444	242	**242**	220	374	311	**311**									220	300	75	**75**				
Lez	22/09/2008	1	330	434	176	**176**	240	437	239	**239**	220	376	248	**248**									220	305	45	**45**				
Lez	07/10/2008	1	340	439	149	**149**	250	442	176	**176**	220	376	163	**163**																
Lez	13/10/2008	1	330	431	148	**148**	250	442	209	**209**	220	376	347	**347**									220	298	53	**53**				

Lez1	21/10/2008	20	330	446	58	**1156**	240	441	80	**1607**	220	374	339	**6789**	Léger pic masqué par P1									Léger pic masqué par P1				
Lez2	21/10/2008	10	330	444	111	**1107**	240	442	166	**1661**	220	375	672	**6722**														
Lez3	21/10/2008	5	330	442	89	**446**	240	443	132	**659**	220	375	322	**1609**														
Lez4	21/10/2008	5	330	444	84	**422**	240	444	125	**626**	220	376	246	**1229**	Léger pic masqué par P1									Léger pic masqué par P1				
Lez2 bis	22/10/2008	5	330	442	186	**931**	240	443	279	**1393**	220	375	896	**4481**														
Lez2	22/10/2008	5	330	442	158	**790**	240	444	235	**1173**	220	375	852	**4261**														
Lez1	22/10/2008	5	340	444	194	**970**	240	442	303	**1517**	220	375	745	**3725**	Léger pic masqué par P1				290	352	199	**996**		Léger pic masqué par P1				
Lez1	23/10/2008	10	330	445	79	**795**	240	443	134	**1343**	220	375	617	**6167**														
Lez2	23/10/2008	5	340	442	148	**740**	250	443	242	**1209**	220	374	863	**4317**														
Lez2 J+3	*23/10/2008*	*5*	330	442	142	**712**	240	438	198	**991**	220	375	694	**3468**														
Lez2	24/10/2008	5	330	444	128	**640**	250	446	196	**978**	220	375	468	**2342**														
Lez	26/10/2008	5	320	442	139	**693**	250	443	180	**902**	220	374	265	**1324**														
Lez	27/10/2008	5	340	444	116	**578**	250	445	164	**818**	220	376	234	**1171**														
Lez	29/10/2008	2	330	440	317	**633**	250	444	493	**986**	220	375	709	**1418**														
Lez	31/10/2008	2	330	437	331	**661**	250	445	512	**1024**	220	375	625	**1249**	Léger pic masqué par P1													
Lez	03/11/2008	5	330	442	210	**1051**	240	444	320	**1599**	220	374	764	**3820**											220	299	206	**1030**
Lez	05/11/2008	5	330	443	192	**959**	250	446	296	**1481**	220	375	429	**2144**														
Lez	12/11/2008	5	330	442	206	**1029**	240	442	302	**1511**	220	375	950	**4750**											220	300	176	**879**
Lez	14/11/2008	5	340	439	201	**1004**	250	445	275	**1374**	220	375	249	**1243**														
Lez	18/11/2008	5	340	442	156	**782**	250	446	221	**1107**	220	375	222	**1110**														
Lez	05/12/2008	1	340	441	558	**558**	240	438	753	**753**	220	376	694	**694**														
Lez	16/12/2008	5	330	436	139	**695**	250	449	207	**1036**	220	375	427	**2137**														
Lez	09/01/2009	5	320	436	113	**566**	250	445	191	**953**	220	376	307	**1534**	Léger pic masqué par P1										220	300	33	**66**
Lez	16/01/2009	2	330	439	253	**507**	250	443	391	**782**	220	375	485	**969**	Pic masqué par la présence de P1									Léger pic masqué par P1				
Lez	28/01/2009	2	340	442	266	**531**	240	443	351	**703**	220	374	594	**1189**	Pic masqué par la présence de P1										220	292	72	**144**
Lez	09/02/2009	2	340	442	200	**400**	250	444	295	**590**	220	375	746	**1493**														
Lez	26/02/2009	2	340	440	272	**544**	250	445	383	**765**	220	377	524	**1049**														
Lez	12/03/2009	1	330	438	474	**474**	240	438	674	**674**	220	374	378	**378**														
Lez	09/04/2009	1	330	437	448	**448**	250	446	633	**633**	220	374	207	**207**														
Lez	22/04/2009	1	330	438	605	**605**	250	443	891	**891**	220	372	488	**488**														
Lez	06/05/2009	1	330	439	548	**548**	240	442	751	**751**	220	375	281	**281**														
Lez	13/05/2009	1	330	438	515	**515**	250	446	717	**717**	220	377	201	**201**														
Lez	03/06/2009	1	330	438	313	**313**	250	443	454	**454**	220	373	246	**246**														
Lez	04/06/2009	1	330	436	422	**422**	250	440	558	**558**	220	373	418	**418**														
Lez	09/06/2009	1	330	436	307	**307**	240	441	416	**416**	220	374	277	**277**														
Lez	11/06/2009	1	330	437	277	**277**	250	443	398	**398**	220	374	254	**254**														
Lez	23/06/2009	1	330	437	356	**356**	250	444	500	**500**	220	374	308	**308**	Pic masqué par la présence de P1													
Lez	16/07/2009	1	330	437	277	**277**	250	443	398	**398**	220	374	254	**254**														
Lez	03/08/2009	2	Masqué par Trp1				250	440	147	**294**	220	371	82	**164**	240	354	234	**467**	290	352	284	**567**						
Lez	25/08/2009	1	Masqué par Trp1				250	436	308	**308**	220	375	166	**166**	240	360	325	**325**	290	352	483	**483**						
Lez	02/09/2009	1	330	431	163	**163**	250	442	217	**217**	220	374	180	**180**						Pic très spécial								
Lez	17/09/2009	1	340	437	187	**187**	250	443	249	**249**	220	375	191	**191**														
Lez	20/10/2009	1	330	437	215	**215**	250	444	279	**279**	220	375	314	**314**														
Lez	22/10/2009	10	320	430	47	**473**	Pic masqué par la présence de P1				220	370	701	**7013**											220	302	326	**3261**
Lez	26/10/2009	5	320	434	69	**346**	Pic masqué par la présence de P1				220	370	508	**2540**	230	341	669	**3345**	280	341	174	**869**						
Lez	29/10/2009	10	320	420	40	**397**	Pic masqué par la présence de P1				220	370	300	**2997**	230	345	338	**3381**	290	352	337	**3366**						
Lez	01/12/2009					**0**				**0**				**0**														
Lez	16/12/2009	1	330	435	243	**243**	250	445	362	**362**	220	374	502	**502**														
Lez	07/01/2010	10	330	436	82	**818**	250	441	149	**1491**	220	374	209	**2095**														
Lez	25/01/2010	10	340	440	144	**1441**	250	443	213	**2133**	220	373	421	**4214**														

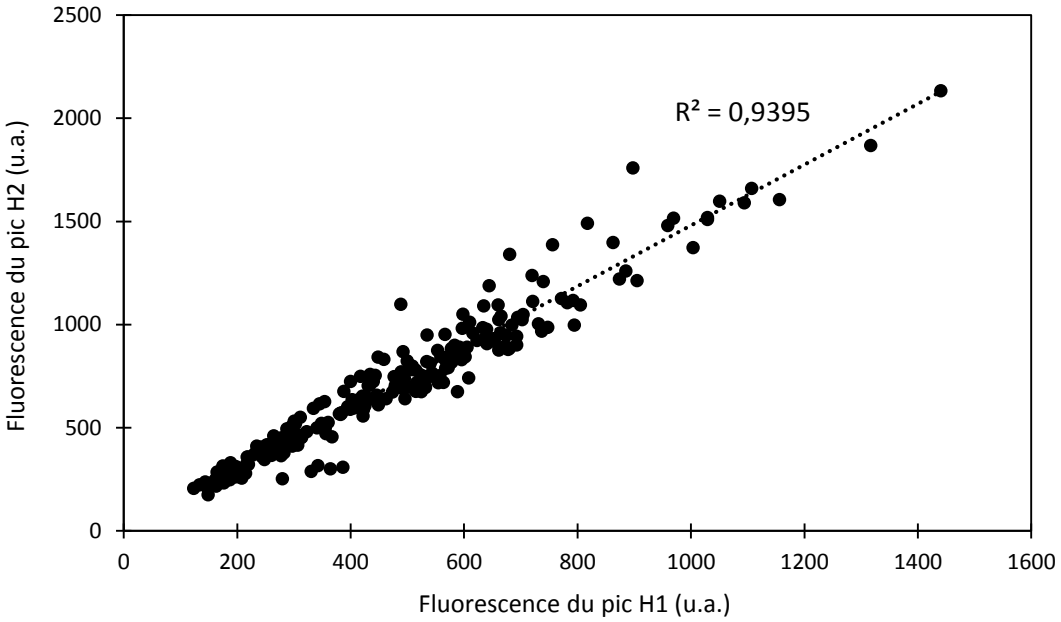
Lez	08/02/2010	10	340	443	46	**459**	250	448	83	**832**	220	374	340	**3399**													
Lez	22/02/2010	4	330	440	171	**684**	250	448	250	**999**	220	375	321	**1282**	Pic masqué par la présence de P1												
Lez	11/03/2010	5	330	437	118	**592**	250	440	178	**890**	220	373	237	**1184**									220	304	97	**483**	
Lez	22/03/2010	4	330	438	149	**597**	240	434	245	**982**	220	373	492	**1968**	230	347	483	**1932**	280	348	169	**677**					
Lez	07/04/2010	3	330	439	164	**492**	240	440	290	**869**	220	375	379	**1136**	Pic important masqué par P1				280	345	145	**435**	Pic masqué par la présence de P1				
Lez	20/04/2010	1	330		431	**431**	240	439	705	**705**	220	375	730	**730**	Léger pic masqué par P1								220	298	233	**233**	
Lez	03/05/2010	2	330	437	217	**434**	250	443	380	**759**	220	376	607	**1213**									220	298	207	**413**	270	318	125	**249**
Lez	12/05/2010	2	340	440	194	**388**	250	445	338	**677**	220	376	697	**1393**																
Lez	20/05/2010	5	330	438	91	**457**	Pic masqué par la présence de Trp				220	372	631	**3155**	230	359	791	**3955**	280	352	329	**1644**								
Lez	27/05/2010	1	320	433	440	**440**	240	438	725	**725**	220	378	634	**634**									220	300	311	**311**				
Lez	10/06/2010	1	330	438	297	**297**	250	441	510	**510**	220	375	692	**692**																
Lez	29/06/2010	10	340	437	26	**257**	240	444	42	**419**	220	373	111	**1111**																
Lez	12/07/2010	1	340	438	217	**217**	250	442	359	**359**	220	376	558	**558**									220	304	77	**77**				
Lez	26/07/2010	1	340	439	165	**165**	250	443	285	**285**	220	375	611	**611**									220	301	86	**86**				
Lez	25/08/2010	1	330	432	144	**144**	240	436	238	**238**	220	375	452	**452**									220	305	79	**79**				
Lez	30/09/2010	1	330	438	443	**443**	250	444	754	**754**	220	376	955	**955**																
Lez	18/10/2010	2	330	441	224	**449**	240	446	422	**843**	220	376	577	**1153**																
Lez	04/11/2010	2	330	438	333	**665**	240	439	521	**1041**	Sursaturé																			
Lez	06/12/2010	2	330	439	299	**598**	250	446	525	**1051**	220	375	784	**1568**																
Lez	20/12/2010	2	330	437	250	**500**	250	445	412	**824**	220	376	815	**1629**	Pic presque invisible masqué par la								220	291	169	**338**				
Lez	04/01/2011	5	320	429	136	**680**	240	437	268	**1341**	220	375	578	**2889**	Léger pic masqué par P1								220	301	199	**993**	270	318	104	**521**
Lez	17/01/2011	2	330	437	267	**535**	240	445	475	**950**	220	374	810	**1620**																
Lez	31/01/2011	2	330	437	209	**417**	240	441	375	**749**	220	376	567	**1135**	Pic masqué par la présence de P1								Pic masqué par la présence de P1							
Lez	14/02/2011	1	330	436	354	**354**	250	443	627	**627**	220	375	557	**557**																
Lez	28/02/2011	1	330	437	345	**345**	250	442	616	**616**	220	376	740	**740**									230	312	141	**141**				
Lez	14/03/2011	8	330	441	43	**341**	240	438	79	**629**	220	375	311	**2485**									220	311	57	**460**				
Lez	15/03/2011	8	330	437	81	**644**	240	446	149	**1189**	220	374	424	**3390**																
Lez	17/03/2011	8	330	439	84	**671**	240	445	159	**1268**	220	375	565	**4516**																
Lez	17.03.2011 n2	8	330	441	94	**756**	240	446	174	**1388**	220	374	464	**3710**	Pic léger masqué par la présence															
Lez	21/03/2011	5	330	441	144	**720**	240	444	248	**1238**	220	374	421	**2104**																
Lez	28/03/2011	5	320	433	92	**460**	240	441	167	**836**	220	376	330	**1652**																
Lez	28/03/2011	1	330	438	334	**334**	250	445	594	**594**	220	375	733	**733**																
Lez	11/04/2011	2	330	441	144	**288**	240	444	248	**495**	220	374	421	**841**																
Lez	26/04/2011	1	330	435	301	**301**	250	440	533	**533**	220	376	622	**622**	Pic presque invisible masqué par la															
Lez	23/05/2011	1	330	434	234	**234**	240	449	411	**411**	220	375	919	**919**	Pic masqué par la présence de P1								220	299	231	**231**				
Lez	07/06/2011	1	320	428	252	**252**	240	436	418	**418**	220	377	500	**500**									220	300	153	**153**	270	318	166	**166**
Lez	20/06/2011	1	320	429	243	**243**	250	442	408	**408**	220	374	521	**521**									220	298	191	**191**	260	306	154	**154**
Lez	04/07/2011	1	340	438	174	**174**	250	441	300	**300**	220	374	441	**441**																
Lez	18/07/2011	1	340	440	164	**164**	250	444	257	**257**	220	374	573	**573**																
Lez	01/08/2011	1	320	426	195	**195**	240	431	310	**310**	220	375	527	**527**									230	307	138	**138**	270	318	95	**95**
Lez	29/08/2011	1	330	432	123	**123**	250	439	207	**207**	220	376	455	**455**																
Lez	12/09/2011	1	340	440	175	**175**	240	449	316	**316**	220	375	785	**785**																
Lez	04/10/2011	1	320	429	166	**166**	240	433	272	**272**	220	377	538	**538**									220	299	143	**143**	260	306	106	**106**
Lez	18/10/2011	1	320	426	195	**195**	240	431	310	**310**	220	375	527	**527**									230	307	138	**138**	270	301	129	**129**
Lez	02/11/2011	5	330	437	80	**400**	240	449	145	**725**	220	375	580	**2901**																
Lez	15/11/2011	10	330	438	90	**898**	240	449	176	**1760**	220	374	389	**3888**																
Lez	29/11/2011	5	330	441	127	**635**	250	448	218	**1092**	220	377	176	**882**	Absence absolu								Absence absolu							
Lez	14/12/2011	1	340	444	481	**481**	250	444	708	**708**	220	375	789	**789**	Absence absolu								Absence absolu							
Lez	05/01/2012	1	330	438	311	**311**	250	447	552	**552**	220	376	677	**677**																
Lez	17/01/2012	1	330	438	264	**264**	250	445	461	**461**	220	375	479	**479**																

Lez	01/02/2012	1	320	434	298	**298**	240	434	498	**498**	220	376	799	**799**									Sursaturé				Sursaturé			
Lez	14/02/2012	1	330	433	261	**261**	250	443	367	**367**	220	376	572	**572**									230	304	84	**84**				
Lez	01/03/2012	1	330	433	231	**231**	250	443	376	**376**	220	375	604	**604**																
Lez	12/03/2012	1	330	433	220	**220**	250	441	358	**358**	220	377	514	**514**									230	301	134	**134**	260	306	111	**111**
Lez	27/03/2012	1	330	434	198	**198**	250	441	313	**313**	220	376	463	**463**																
Lez	15/05/2012	1	340	443	303	**303**	250	444	520	**520**	220	376	614	**614**																
Lez	11/07/2012	1	330	437	283	**283**	250	441	439	**439**	220	373	329	**329**																
Lez	25/07/2012	1	330	432	220	**220**	250	442	323	**323**	220	374	285	**285**									Pic masqué par la présence de P1							
Lez	28/09/2012	1	330	433	143	**143**	Pic masqué par la présence de Trp				220	373	194	**194**									230	307	51	**51**				
Lez	08/10/2012	1	340	439	191	**191**	250	444	302	**302**	220	374	328	**328**																
Lez	29/10/2012	1	330	437	403	**403**	250	446	637	**637**	220	374	718	**718**																
Lez	15/11/2012	5	330	437	151	**755**	Pic masqué par la présence de Trp				220	374	420	**2098**	Pic important masqué par P1				280	357	419	**2097**								
Lez	18/12/2012	1	320	428	583	**583**	250	444	861	**861**	220	374	649	**649**									220	301	133	**133**				
Lez	07/01/2013	1	330	438	477	**477**	250	444	748	**748**	220	374	430	**430**																
Lez	07/02/2013	1	330	436	496	**496**	250	444	642	**642**	220	375	423	**423**																
Lez	19/02/2013	1	330	440	429	**429**	250	444	646	**646**	220	375	305	**305**																
Lez	05/03/2013	1	330	435	380	**380**	250	441	569	**569**	220	375	228	**228**									230	307	97	**97**	270	309	185	**185**
Lez	06/03/13 16h30	1	330	439	557	**557**	250	443	737	**737**	Sursaturé																			
Lez	06/03/13 Matin	1	330	438	581	**581**	250	443	860	**860**	220	379	960	**960**									220	297	106	**158**	270	299	243	**243**
Lez	07/03/2013	10	330	440	60	**598**	Pic masqué par la présence de Trp				Pic masqué par la présence de				240	348	986	**9858**	280	354	584	**5845**								
Lez	08/03/2013	2	340	442	277	**553**	240	449	438	**876**	220	374	781	**1561**	Absence absolu								Absence absolu							
Lez	09/03/2013	1	330	438	495	**495**	250	444	740	**740**	220	374	492	**492**																
Lez	11/03/2013	1	330	438	559	**559**	250	445	847	**847**	220	375	891	**891**																
Lez	13/03/2013	5	330	439	116	**578**	250	443	177	**885**	220	373	256	**1282**																
Lez	13/03/2013	2	330	441	298	**596**	250	446	416	**831**	220	374	541	**1082**																
Lez	19/03/2013	40	320	438	19	**779**	Pic masqué par la présence de Trp				Pic masqué par la présence de				Sursaturé					Sursaturé										
Lez	16/04/2013	1	330	438	479	**479**	250	448	706	**706**	220	375	443	**443**																
Lez	30/04/2013	1	330	440	382	**382**	250	444	566	**566**	220	376	348	**348**																
Lez	15/05/2013	1	330	435	421	**421**	240	436	654	**654**	220	373	537	**537**	230	345	933	**933**	280	347	427	**427**	230	292	171	**171**				
Lez	27/05/2013	1	330	441	341	**341**	250	444	500	**500**	220	375	266	**266**	Pic presque invisible masqué par la															
Lez	17/06/2013	1	330	437	323	**323**	240	437	482	**482**	220	373	412	**412**	Pic masqué par la présence de P1								230	292	111	**111**				
Lez	02/07/2013	1	330	435	270	**270**	250	442	412	**412**	220	375	276	**276**									230	301	59	**59**	270	311	88	**88**
Lez	16/07/2013	1	330	436	259	**259**	250	443	393	**393**	220	374	394	**394**									230	293	91	**91**				
Lez	04/09/2013	1	330	434	157	**157**	250	443	223	**223**	220	374	192	**192**									Pic léger masqué par la présence							
Lez	05/11/2013	1	330	440	412	**412**	250	443	614	**614**	220	374	458	**458**	Pic masqué par la présence de P1															
Lez	20/11/2013	1	330	443	515	**515**	250	447	780	**780**	220	374	405	**405**	Pic léger masqué par la présence															
Lez	04/12/2013	1	330	439	541	**541**	250	449	813	**813**	220	375	416	**416**																
Lez	17/12/2013	1	330	440	421	**421**	250	446	630	**630**	220	374	266	**266**																
Lez	09/01/2014	1	330	441	539	**539**	250	444	748	**748**	220	372	686	**686**									Pic léger masqué par la présence							
Lez	21/01/2014	5	330	439	132	**660**	240	442	219	**1097**	220	374	536	**2681**																
Lez	21/01/2014	1	330	437	660	**660**	Sursaturé				Sursaturé																			
Lez	05/02/2014	4	330	438	152	**610**	240	447	253	**1013**	220	379	233	**932**																
Lez	05/02/2014	1	340	440	615	**615**	250	442	959	**959**	220	373	576	**576**																
Lez	18/02/2014	1	340	440	584	**584**	250	447	901	**901**	220	374	524	**524**																
Lez	03/03/2014	1	330	437	489	**489**	250	445	771	**771**	220	374	443	**443**																
Lez	17/03/2014	1	330	436	434	**434**	240	435	708	**708**	220	374	473	**473**	Pic léger masqué par la présence								230	294	145	**145**	270	320	151	**151**
Lez	01/04/2014	1	330	441	310	**310**	250	447	464	**464**	220	373	323	**323**																
Lez	22/04/2014	1	330	436	278	**278**	250	445	430	**430**	220	373	307	**307**	Pic léger masqué par la présence				290	338	289	**0**	220	296	158	**0**	280	310	215	**0**
Lez	22/04/2014	1	330	436	278	**278**	250	450	452	**452**	220	375	498	**498**	Pic léger masqué par la présence				290	335	660	**0**	220	294	225	**0**	Pic masqué par la présence de			
Lez	29/04/2014	1	320	429	268	**268**	250	440	417	**417**	220	375	234	**234**									220	302	145	**0**	270	308	558	**0**

Lez	06/05/2014	1	330	434	263	**263**	250	443	379	**379**	220	373	204	**204**																
Lez	14/05/2014	1	330	433	219	**219**	250	443	324	**324**	220	374	232	**232**																
Lez	21/05/2014	1	330	433	216	**216**	250	447	322	**322**	220	374	172	**172**														270	318	112	**0**
Lez	05/06/2014	1	330	435	205	**205**	250	443	283	**283**	220	373	182	**182**	240	360	193	**0**	260	360	118	**0**	230	306	63	**0**	270	318	107	**0**
Lez	07/07/2014	1	340	438	175	**175**	240	437	254	**254**	220	374	417	**417**																
Lez	17/07/2014	1	330	435	160	**160**	250	445	244	**244**	220	374	178	**178**																
Lez	29/07/2014	1	320	429	188	**188**	240	438	331	**331**	220	372	298	**298**	230	344	696	**0**	290	342	614	**0**	230	315	164	**0**				
Lez	17/09/2014	5	340	443	98	**488**	240	444	220	**1099**	220	382	967	**4835**									220	295	376	**0**	260	306	521	**0**
Lez	17/09/2014	10	320	433	49	**485**	240	431	103	**1033**	220	374	518	**5176**									220	298	220	**0**	260	306	318	**0**
Lez	18/09/2014	5	330	442	133	**665**	250	446	192	**961**	220	376	287	**1435**									230	299	64	**0**	260	306	98	**0**
Lez	19/09/2014	1	340	446	134	**134**	240	439	224	**224**	220	374	822	**822**									230	302	101	**0**	260	306	124	**0**
Lez	03/10/2014	5	330	438	173	**863**	240	442	280	**1398**	220	373	697	**3484**									230	315	90	**0**				
Lez	14/10/2014	2	330	439	437	**874**	250	445	611	**1221**	220	374	407	**815**																
Lez Vasque	07/11/2014	1	330	435	509	**509**	250	448	799	**799**	220	374	765	**765**																
Lez	07/11/2014	1	340	440	524	**524**	250	442	756	**756**	220	375	637	**637**																
Lez Vasque	21/11/2014	1	330	437	248	**248**	250	443	346	**346**	220	372	194	**194**																
Lez	08/12/2014	2	320	428	351	**702**	240	422	512	**1025**	220	374	583	**1166**		Pic Marin étrange														
Lez Vasque	08/12/2014	2	340	438	361	**721**	250	442	557	**1113**	220	373	324	**647**		Pic Proteique Etrange														
Lez	20/01/2015	1	330	437	395	**395**	250	445	603	**603**	220	375	642	**642**																
Lez Vasque	20/01/2015	1	330	434	402	**402**	250	447	614	**614**	220	373	718	**718**																
Lez	05/02/2015	1	320	433	534	**534**	250	442	821	**821**	220	372	789	**789**	280	343	694	**0**												
Lez Vasque	05/02/2015	1	330	433	488	**488**	250	445	749	**749**	220	375	585	**585**																
Lez Boulidou	05/02/2015	1	330	440	383	**383**	250	443	573	**573**	220	376	219	**219**																
Lez	17/02/2015	1	330	437	414	**414**	250	446	636	**636**	220	374	434	**434**	290	342	410	**0**			Masqué									
Lez Vasque	17/02/2015	1	330	438	404	**404**	250	444	628	**628**	220	374	373	**373**	290	344	302				Masqué									
Lez	02/03/2015	1	320	427	449	**449**	250	441	612	**612**	240	375	681	**681**	280	372	559	**P2!!**					270	318	422	**0**				
Lez Vasque	02/03/2015	1	330	437	361	**361**	250	439	527	**527**	240	375	552	**552**																
Lez	17/03/2015	1	330	435	384	**384**	250	443	571	**571**	240	375	819	**819**																
Lez Vasque	17/03/2015	1	330	437	349	**349**	250	446	522	**522**	240	376	654	**654**																
Lez	02/04/2015	1	330	439	425	**425**	250	446	607	**607**	240	376	521	**521**																
Lez Vasque	23/04/2015	1	330	439	443	**443**	250	443	640	**640**	220	375	454	**454**														230	291	179	**179**
Lez Vasque	11/05/2015	1	330	441	570	**570**	250	446	843	**843**	220	375	601	**601**														230	293	191	**191**
Lez Deversoir	29/05/2015	1	330	436	447	**447**	250	445	626	**626**	220	374	366	**366**									270	309	114	**114**	230	296	107	**107**
Lez Deversoir	10/06/2015	1	330	432	314	**314**	250	441	454	**454**	220	374	284	**284**									270	308	60	**60**	230	294	113	**113**
Lez Deversoir	29/06/2015	1	330	435	287	**287**	240	434	457	**457**	220	370	504	**504**																
Lez Deversoir	29/06/2015	1	330	437	279	**279**	240	434	387	**387**	220	372	391	**391**														230	292	114	**114**
Lez Deversoir	20/07/2015	1	330	434	192	**192**	240	434	261	**261**	220	372	246	**246**																
Lez	24/08/2015	1	330	442	654	**654**	240	434	933	**933**	220	380	974	**974**																
Lez	24/08/2015	5	330	442	127	**637**	250	447	187	**934**	220	372	363	**1817**																
Lez	24/08/2015	10	330	442	70	**704**	250	445	105	**1050**	220	373	210	**2104**																
Lez	24/08/2015	1	330	441	183	**183**	250	444	246	**246**	220	372	495	**495**																
Lez Vasque	01/09/2015	1	330	438	406	**406**	250	447	596	**596**	220	373	436	**436**																
Lez Deversoir	01/09/2015	1	330	436	423	**423**	250	444	587	**587**	220	373	424	**424**																
Lez Deversoir	14/09/2015	1	330	441	522	**522**	250	443	679	**679**	220	373	561	**561**																
Lez Deversoir	15/09/2015	1	330	438	492	**492**	250	446	691	**691**	220	372	482	**482**																
Lez Vasque	16/09/2015	1	330	439	515	**515**	250	447	677	**677**	220	373	559	**559**														230	293	130	**130**
Lez Deversoir	16/09/2015	1	330	438	532	**532**	250	446	695	**695**	220	373	478	**478**														230	300	89	**89**
Lez Deversoir	17/09/2015	1	330	440	564	**564**	250	445	720	**720**	220	373	535	**535**																
Lez Deversoir	18/09/2015	1	330	440	555	**555**	250	445	718	**718**	220	372	513	**513**														230	299	105	**105**
Lez Deversoir	21/09/2015	1	330	439	748	**748**	250	448	987	**987**	220	373	567	**567**														230	301	131	**131**

Lez Deversoir	21/09/2015	1	330	441	678	**678**	250	449	881	**881**	220	371	507	**507**										230	296	105	**105**
Lez Deversoir	19/09/2015	1	330	438	572	**572**	250	449	791	**791**	220	373	344	**344**													
Lez Deversoir	23/09/2015	1	330	441	731	**731**	250	446	1004	**1004**	220	373	499	**499**										230	293	115	**115**
Lez Deversoir	28/09/2015	1	330	439	668	**668**	250	446	891	**891**	220	373	597	**597**										230	292	104	**104**
Lez Deversoir	05/10/2015	2	330	437	452	**905**	250	445	607	**1214**	220	370	350	**700**													
Lez Deversoir	26/10/2015	1	332	438	661	**661**	251	445	878	**878**	220	372	428	**428**	292	360	245	**245**									
Lez Deversoir	28/10/2015	1	332	441	646	**646**	251	446	919	**919**	220	372	501	**501**	281	360	250	**250**									
Lez Deversoir	29/10/2015	1	332	442	640	**640**	251	442	909	**909**	220	373	426	**426**	281	360	281	**281**						230	294	146	**146**
Lez Deversoir	30/10/2015	2	332	438	396	**792**	251	446	558	**1117**	220	372	443	**886**	281	360	192	**385**									
Lez Vasque	03/11/2015	1	332	441	693	**693**	251	448	943	**943**	220	373	629	**629**	292	360	288	**288**									
Lez Vasque	04/11/2015	5	332	442	206	**1029**	240	434	304	**1519**	220	372	692	**3458**	281	360	131	**656**									
Lez Vasque	04/11/2015	1	343	440	283	**283**	251	445	380	**380**	220	370	704	**704**	281	360	160	**160**									
Lez Vasque	05/11/2015	1	330	440	278	**278**	250	444	365	**365**	220	372	192	**192**													
Lez Vasque	06/11/2015	5	332	438	219	**1094**	251	448	318	**1590**	220	372	510	**2552**	281	360	141	**707**						261	313	234	**1168**
Lez Vasque	09/11/2015	2	330	440	443	**885**	250	444	630	**1260**	220	373	915	**1829**													
Lez Vasque	09/11/2015	1	330	441	247	**247**	250	443	315	**315**	220	373	203	**203**													
Lez Vasque	19/11/2015	1	330	440	744	**744**	250	448	1002	**1002**	220	373	797	**797**													
Lez Vasque	19/11/2015	2	330	440	375	**750**	250	448	522	**1045**	220	373	462	**924**										230	294	91	**182**
Lez Vasque	19/11/2015	1	330	438	210	**210**	250	448	281	**281**	220	370	226	**226**													
Lez Vasque	10/12/2015	1	330	439	408	**408**	250	444	600	**600**	220	372	393	**393**													
Lez Vasque	20/01/2016	1	330	437	568	**568**	250	443	788	**788**	220	373	456	**456**													
Lez Vasque	03/02/2016	1	330	439	506	**506**	250	444	698	**698**	220	373	341	**341**										270	317	127	**127**
Lez Vasque	03/02/2016	1	330	437	490	**490**	250	445	693	**693**	220	373	382	**382**										270	317	138	**138**

Annexe 6 : Corrélation entre la fluorescence des composés de type H1 et H2 à la source du Lez, mesurée par spectrofluorimétrie 3D (de 05/2007 à 02/2016, 241 échantillons).



Annexe 7 : Date de début des saisons à la source du Lez, définies en fonction des chroniques de débits, température, C.E. et précipitations.

	Printemps	**Été**	**Automne**	**Hiver**
2007	-	10/07/2007	30/09/2007	20/11/2007
2008	20/04/2008	10/06/2008	20/10/2008	20/01/2009
2009	25/03/2009	30/06/2009	20/10/2009	20/12/2009
2010	22/03/2010	25/06/2010	05/09/2010	01/01/2011
2011	10/03/2011	30/06/2011	20/10/2011	30/12/2011
2012	30/04/2012	10/07/2012	25/09/2012	25/12/2012
2013	05/03/2013	20/06/2013	20/10/2013	01/01/2014
2014	15/03/2014	30/052/2014	15/09/2014	15/01/2015
2015	10/03/2015	20/06/2015	15/08/2015	15/12/2015

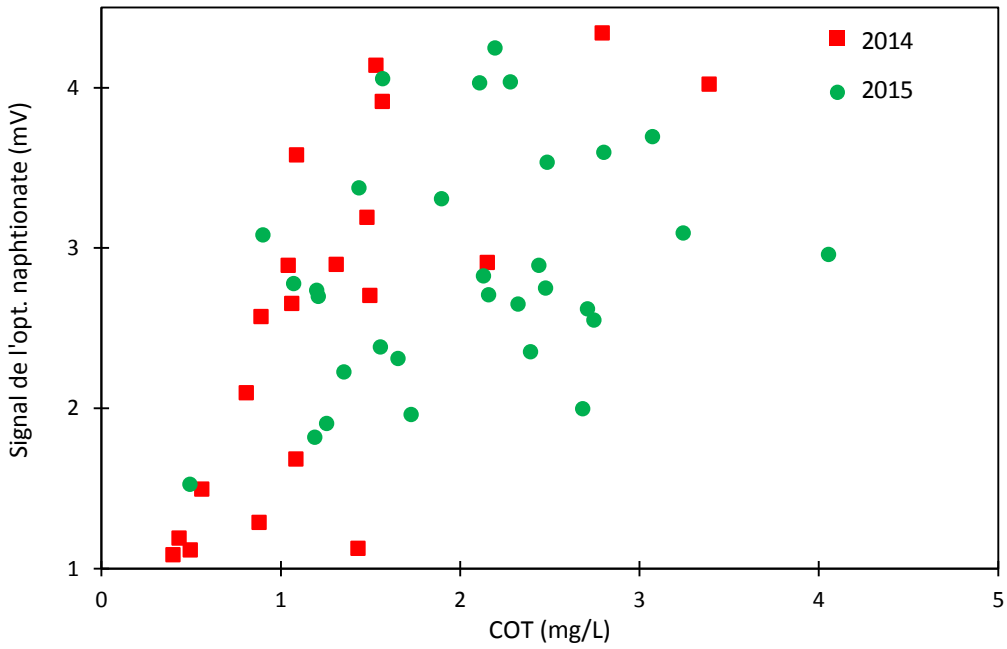
Annexe 8 : Tableau récapitulatif des éléments mesurés en laboratoire pour les différents échantillons de la campagne spatiale du 23/03/2016, réalisée sur le bassin d'alimentation de la Fontaine de Nîmes.

Échantillons	Li	B	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y
	ppb																			
Fontaine de Nimes	1,770	47,55	12689	4407	1,48	4176	1734	0,147	0,770	0,252	0,476	2,751	0,096	0,793	0,650	0,731	0,499	0,706	576,8	0,0451
Eau Bouillie EB2-1	2,086	66,36	31227	8975	2,63	5265	758	0,048	0,761	0,343	21,297	7,844	0,068	1,060	0,645	6,637	0,463	0,319	723,6	0,0713
Eau Bouillie EB2-2	2,053	52,00	22121	7068	1,02	4684	862	0,048	0,601	0,284	37,147	2,741	0,230	1,487	0,575	1,821	0,368	0,326	556,4	0,0618
Creux du Mouléry	2,309	77,43	15228	5091	0,48	5085	4044	0,033	1,262	0,589	0,060	2,408	0,089	1,913	12,563	9,954	1,232	1,062	844,7	0,0168
Puits Poubelle	1,858	71,86	16798	5657	0,79	4423	2726	0,116	0,873	0,321	15,650	3,004	0,259	1,446	1,191	0,841	0,599	1,065	593,2	0,0511
Puits des 9 arcades	3,540	91,85	19544	6967	0,67	5324	2445	0,048	0,522	0,277	0,713	1,617	0,048	0,979	7,906	7,692	0,418	0,652	754,1	0,0493

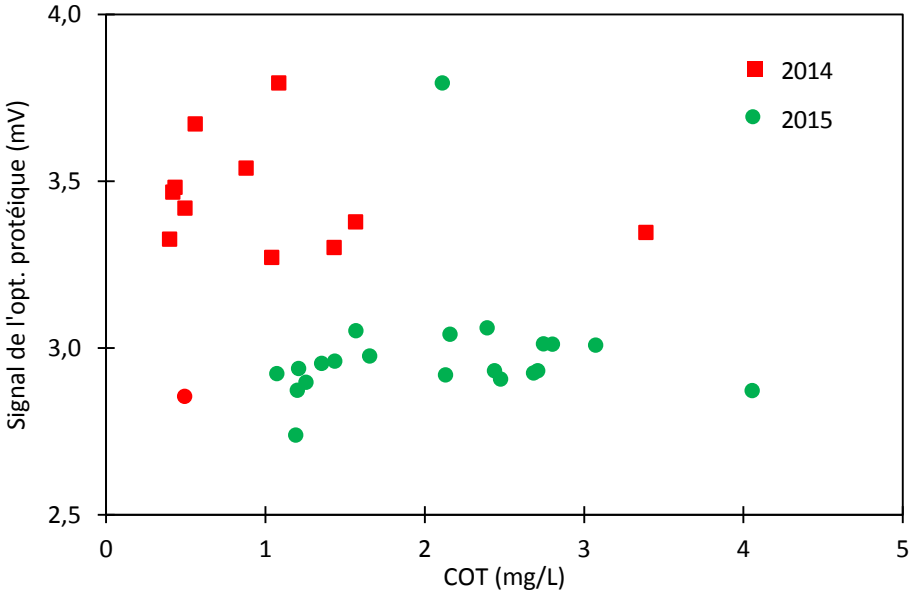
Échantillons	Mo	Cd	Sn	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	U
	ppb																				
Fontaine de Nimes	0,223	0,011	0,031	0,003	18,24	0,0180	0,0050	0,0027	0,0127	0,0033	0,0014	0,0147	0,0006	0,0054	0,0006	0,0039	0,0005	0,0055	0,0008	0,058	0,831
Eau Bouillie EB2-1	0,301	0,029	0,011	0,004	39,47	0,0197	0,0062	0,0033	0,0155	0,0029	0,0016	0,0205	0,0011	0,0056	0,0014	0,0049	0,0008	0,0067	0,0012	0,033	1,072
Eau Bouillie EB2-2	0,729	0,024	0,011	0,003	31,58	0,0191	0,0072	0,0035	0,0152	0,0034	0,0013	0,0137	0,0008	0,0053	0,0009	0,0052	0,0006	0,0061	0,0008	0,030	1,038
Creux du Mouléry	0,652	0,026	0,144	0,003	20,93	0,0047	0,0015	0,0009	0,0034	0,0013	0,0007	0,0107	0,0003	0,0022	0,0004	0,0019	0,0003	0,0035	0,0007	0,189	0,739
Puits Poubelle	0,376	0,029	0,031	0,004	21,95	0,0174	0,0062	0,0030	0,0135	0,0028	0,0011	0,0124	0,0006	0,0046	0,0008	0,0039	0,0005	0,0046	0,0008	0,027	0,966
Puits des 9 arcades	0,594	0,015	0,009	0,004	30,78	0,0133	0,0118	0,0027	0,0141	0,0025	0,0012	0,0123	0,0008	0,0065	0,0014	0,0062	0,0008	0,0084	0,0014	0,192	0,932

Annexe 9 : Relation entre la fluorescence naturelle mesurée en continu par le fluorimètre de terrain #918, installé à la source du Lez, et le COT.

a) Fluorescence mesurée par l'optique Naphtionate
(53 échantillons, de 01/2014 à 12/2015)

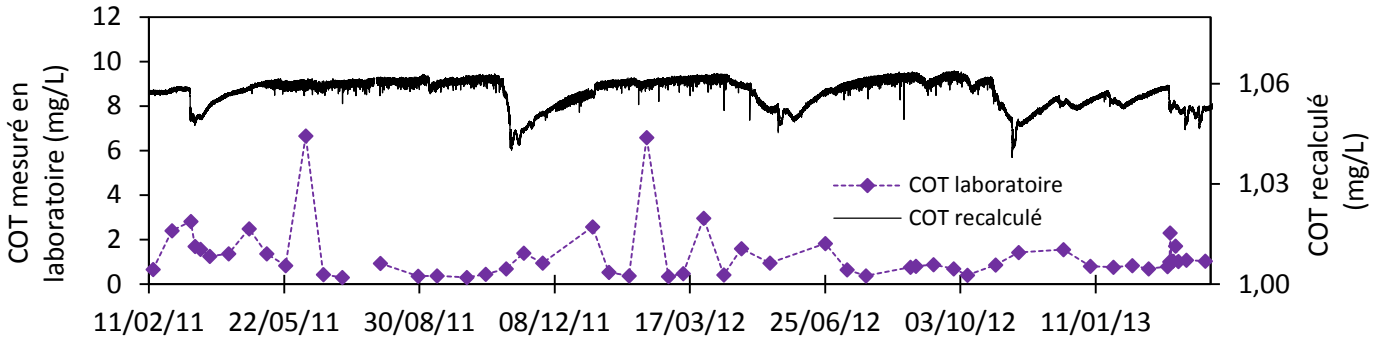


b) Fluorescence mesurée par l'optique protéique
(33 échantillons, de 04/2014 à 10/2015)

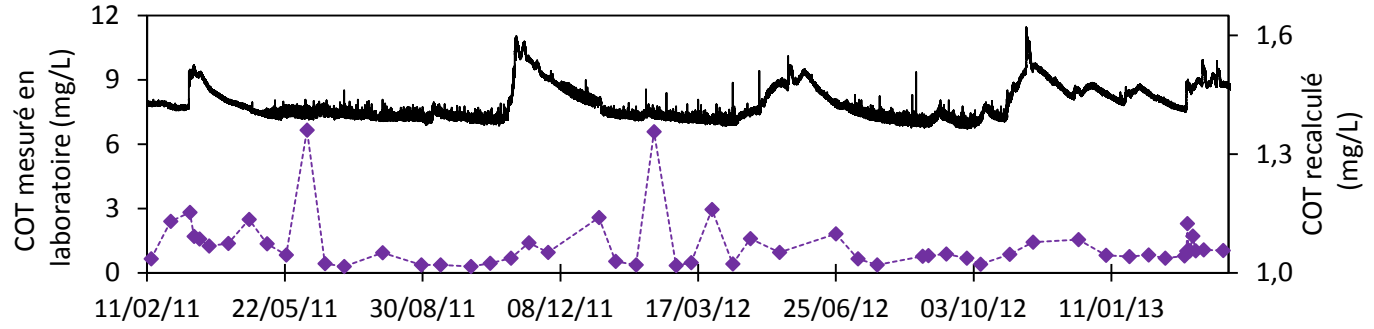


Annexe 10 : Essais de reconstitution de chroniques continues de COT à partir des 2 tendances observées sur les données de l'optique Naptionate du fluorimètre#298 (de 02/2011 à 03/2013).

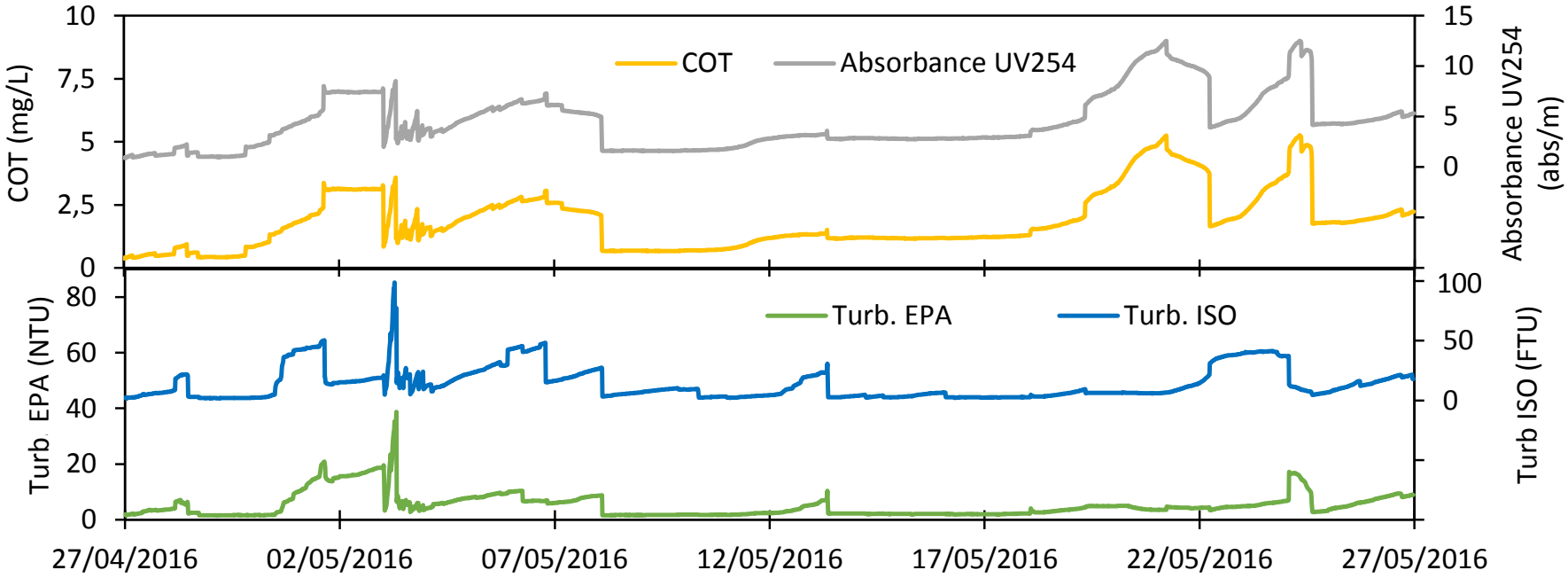
a) Essai de reconstitution pour la tendance 1 : fort signal mV, faibles teneurs en COT



b) Essai de reconstitution pour la tendance 2 : faible signal mV, fortes teneurs en COT



Annexe 11 : Suivi continu du COT par la sonde i::scan à la source du Lez, du 27/04/16 au 27/05/16.



Résumé

Dans les systèmes karstiques, le Carbone Organique Total/Dissous (COT/COD) permet le traçage des flux d'infiltration rapide. Une partie du COT/COD possédant des propriétés de fluorescence, une meilleure connaissance des dynamiques du COT/COD pourrait permettre de mieux comprendre l'origine et l'évolution de la fluorescence naturelle. De plus, la diversité de la Matière Organique Naturelle (MON) étant principalement liée aux variations du système « sol », le suivi de la MON pourrait permettre de déterminer et quantifier des pôles participant aux flux de matière totale. Cette étude porte donc sur une meilleure compréhension de la relation entre la fluorescence de la MON et le COT ainsi que sur l'usage de la MON pour quantifier et spatialiser des zones contribuant aux flux à l'exutoire. Deux sites aux environnements contrastés sont étudiés : la source du Lez et la Fontaine de Nîmes (FdN). En plus des mesures ponctuelles de la fluorescence naturelle, réalisées par spectrofluorimétrie 3D, ces sites sont équipés pour les suivis physico-chimiques et hydrodynamiques en continu, ainsi que de fluorimètres de terrain et d'un spectromètre UV-visible. L'étude des données ponctuelles a montré la présence des composés de type H1, H2, P1 et, plus occasionnellement, Tyr2, à la FdN. Ces données ont également permis de préciser les dynamiques similaires et saisonnières des composés de type H1 et H2 à la source du Lez, ainsi que la présence importante des composés de type P1 à l'automne. L'analyse des données continues et ponctuelles a permis de montrer que la fluorescence de la MON et les teneurs en COT ne sont pas directement corrélées, mais leur relation semble dépendre des conditions hydrologiques. La campagne d'échantillonnage menée sur le bassin d'alimentation de la FdN n'a pas permis d'établir de liaisons entre les points échantillonnés et l'exutoire. Cependant, elle a permis d'identifier sur deux sites la présence d'un composé encore peu décrit dans la littérature. Le suivi continu des composés de type humique par les fluorimètres de terrain met en avant des comportements différents sur les deux hydrosystèmes. De plus, l'optique protéique installée au Lez semble capable de détecter les flux fortement pollués. Enfin, le suivi en continu du COT initié à la FdN est encourageant et permet, une fois les données corrigées, l'obtention d'une chronique de COT cohérente au vue des mesures réalisées en laboratoire.