



HAL
open science

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 2ème année -Master Sciences de l'eau Parcours Hydrogéologie qualitative et quantitative –Environnement (H2E-Environnement). [Travaux universitaires] Université 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 2^{ème} année - Master Sciences de l'eau
Parcours Hydrogéologie qualitative et quantitative – Environnement
(H2E-Environnement)

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

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 <i>in situ</i> 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 traits 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 (λ_{ex}) et d'émission (λ_{em}) 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 (λ_{ex}) et d'émission (λ_{em}) 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 campagne 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 (λ_{ex}) et d'émission (λ_{em}) 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 hydrogéochemie. En plus des nombreux traceurs naturels couramment utilisés, le suivi de la Matière Organique Naturelle (MON) apparaît 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'hydrogéochemie 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 entraîne 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).

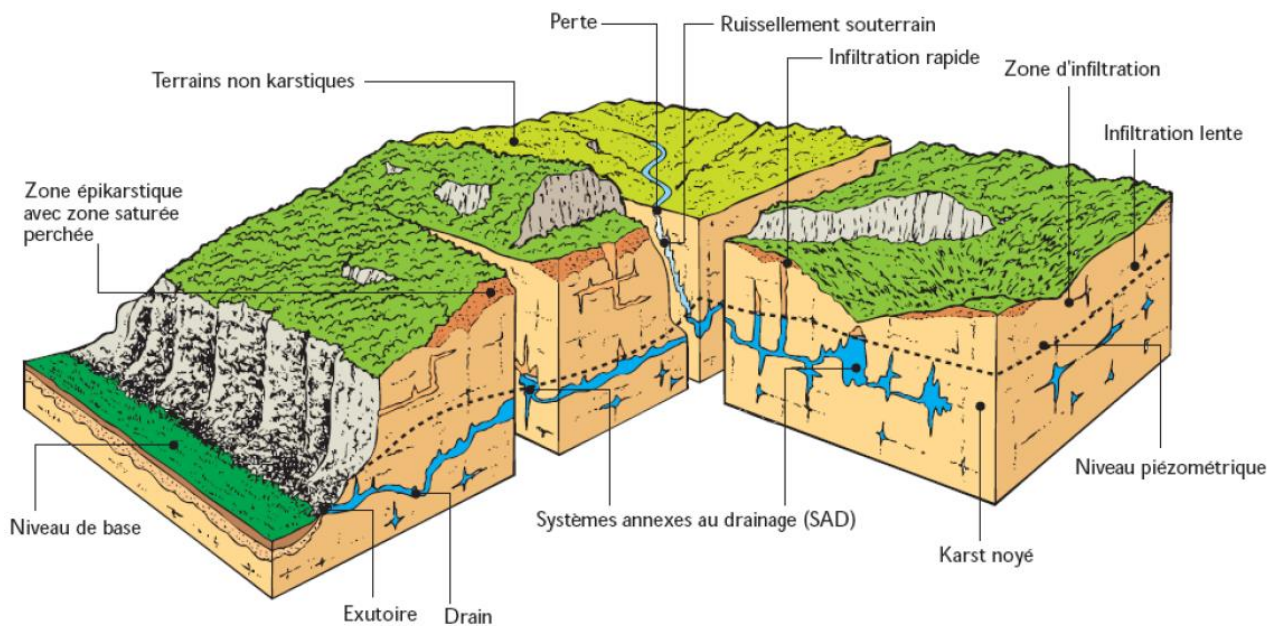


Figure 1 : Représentation schématique d'un système karstique (Bakalowicz (1999) d'après Mangin (1975)).

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 hétéogramme 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 connaître 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).

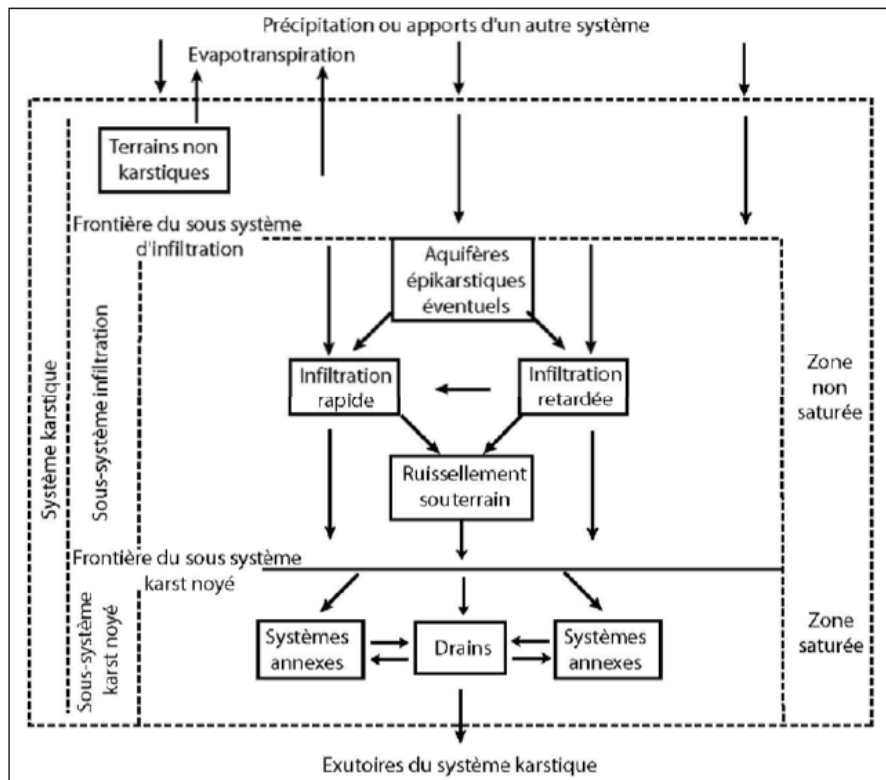


Figure 2: Schéma du fonctionnement d'un système karstique (Mangin 1975).

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 $\mu\text{g/L}$ à dizaines de $\mu\text{g/L}$) 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 $p\text{CO}_2$**

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 CO_2 ($p\text{CO}_2$) 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 $p\text{CO}_2$ 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).

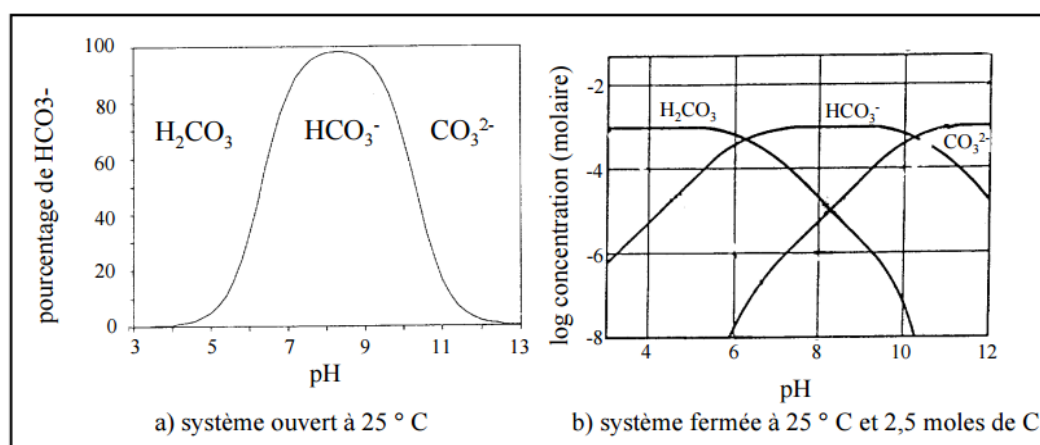


Figure 3: Répartition des espèces carbonatées en système ouvert ou fermé (Stum et Morgan, 1981).

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

Initialement, la mesure du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ a été réalisée dans le but de mieux définir l'origine du carbone des bicarbonates pour contraindre les calculs d'âges ^{14}C . Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ 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 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ spécifique. Les plantes, dans la majorité des zones tempérées, produisent un CO_2 isotopiquement appauvri avec un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ autour de 22‰ vPDB (Clark et Fritz, 1997) alors que les carbonates présentent des teneurs en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ 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, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$, 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 Xe 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 $0,45\mu\text{m}$, et du Carbone Organique Dissous (COD), de taille inférieure à $0,45\mu\text{m}$. 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 $0,45\mu\text{m}$ et la Matière Organique Dissoute (MOD), inférieure à $0,45\mu\text{m}$. 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 potentiel 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)
Systèmes karstiques				XOM-landfill leachate	220-230/340-370	Baker et Curry (2004)
				Fluorescent whitening agent	260/430 260/540 400/460	Westerhoff et al., 2001
	A	α'	H2		230-260/390-445 ⁽¹⁾ 265-280/300-370 ⁽²⁾ 230-250/405-445 ⁽³⁾ 230-260/420-460 ⁽⁴⁾	
				Origine pédogénique Matière organique humidifiée		
	C	α	H1		320-365/390-460 ⁽¹⁾ 290-340/395-430 ⁽²⁾ 300-335/400-440 ⁽³⁾ 320-360/420-460 ⁽⁴⁾	⁽¹⁾ Blondel (2008) ⁽²⁾ Hartland et al. (2010) ⁽³⁾ Mudarra et al. (2012) ⁽⁴⁾ Quiers et al. (2013)
					275-305/345-400 ⁽¹⁾	
	T	δ	P1	Matière organique fraîche/origine anthropique Matière organique labile	- 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'entraîne 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).

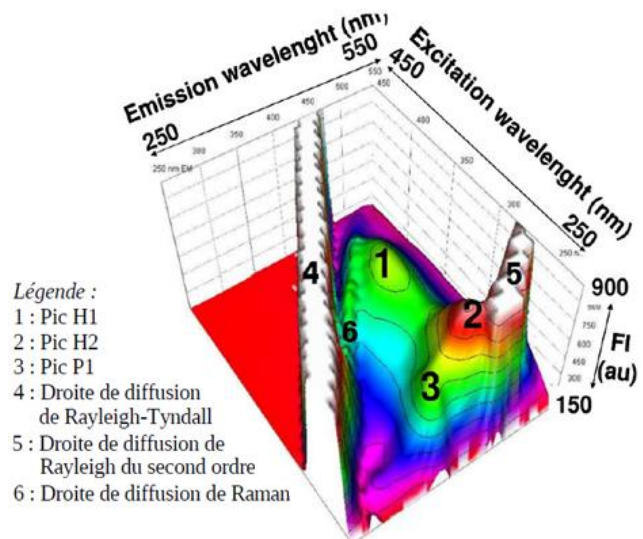


Figure 4: Exemple de MEE obtenue sur un échantillon du Lez (09/05/2008) par analyse au spectrofluorimètre (Batiot-Guilhe et al. 2008).

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).

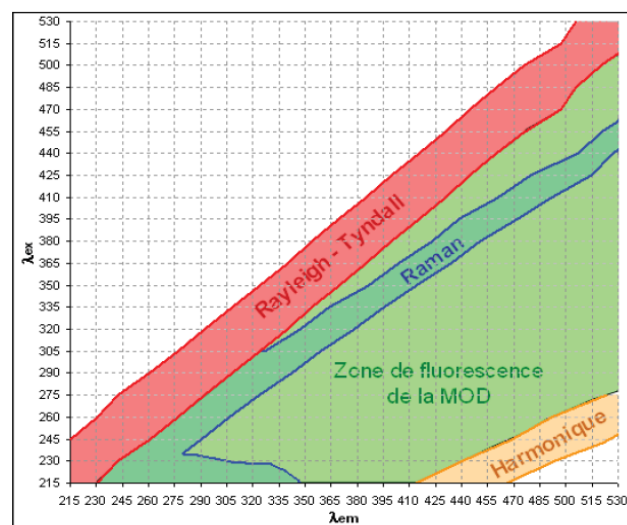


Figure 5: Positionnement des rayonnements parasites et de la zone d'analyse dans les MEE (Blondel, 2008).

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 compte 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 (Schneegg et Le Doucen, 2006).

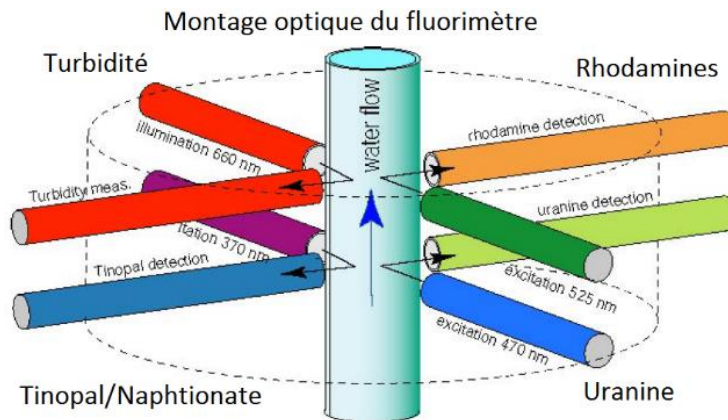


Figure 6 : Montage optique d'un fluorimètre GGUN-FL30 d'après Schneegg et al. (2002).

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 (Schneegg,

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 (λ_{Ex} : 450nm et λ_{Em} : 650nm), permettant le suivi du traceur artificiel fluorescéine ;
- L'optique Rhodamine (λ_{Ex} : 525nm et λ_{Em} : 625nm), permettant le suivi de traceurs artificiels tels que la sulforhodamine B ou la rhodamine B ;
- L'optique Naphtionate (λ_{Ex} : 375nm et λ_{Em} : 475nm), permettant le suivi de traceurs artificiels tels que le naphtionate de sodium, le tinopal ou l'acide amino G ;
- L'optique turbidité (λ_{Ex} : 650nm et λ_{Em} : 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 apparaître entre les différents signaux mesurés par le GGUN » (Durepaire, 2014).

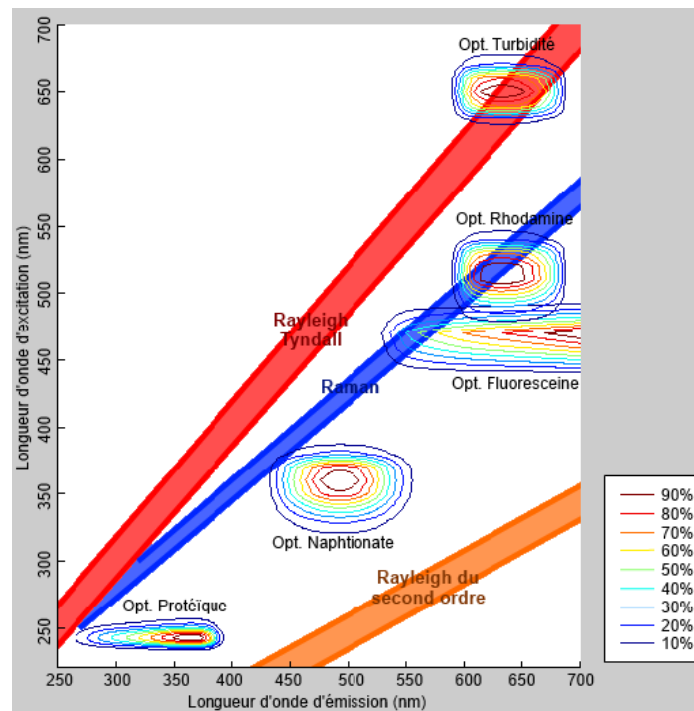


Figure 7: Fenêtres de mesure des différentes optiques du GGUN sur matrice MEE de la source du Lez du 17/06/2013 (Durepaire 2014).

- **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 (λ_{Ex} : 350nm et λ_{Em} : 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 (λ_{Ex} : 310nm et λ_{Em} : 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 (λ_{Ex} : 250nm et λ_{Em} : 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, NO₃⁻, 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 entraînant 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 380km² (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 188km² (Leonardi et al., 2012).

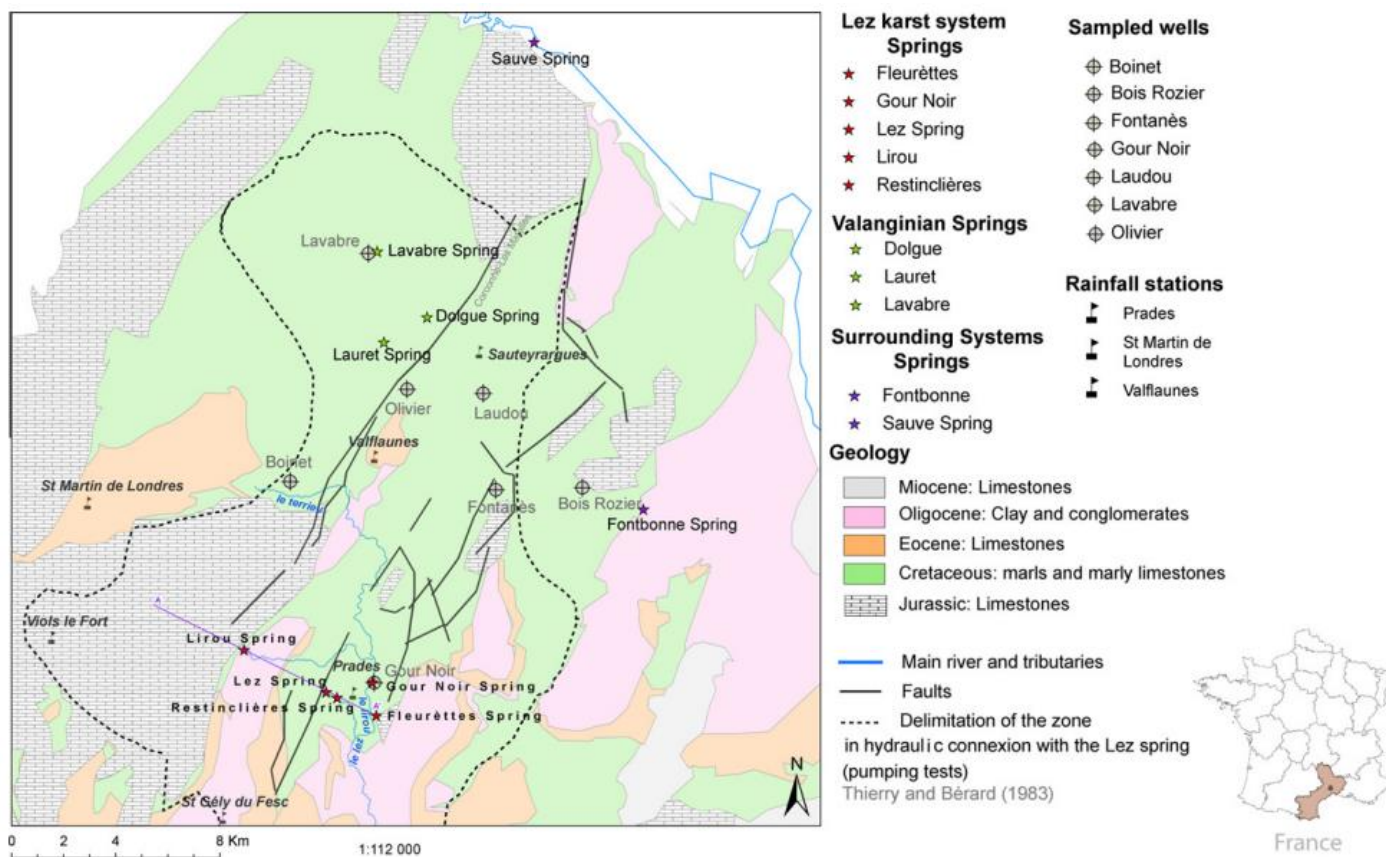


Figure 8: Carte hydrogéologique du système Lez (Bicalho et al., 2012).

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).

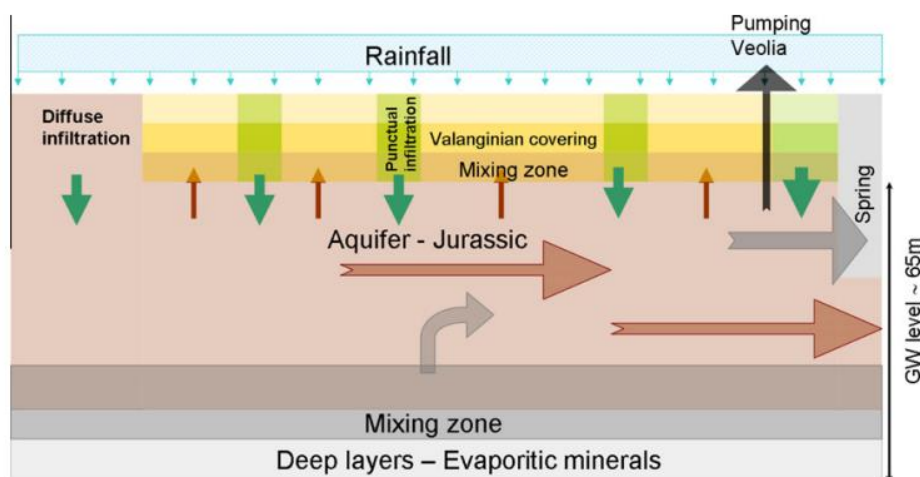


Figure 9: Modèle conceptuel du fonctionnement de l'hydrosystème du Lez (Bicalho et al., 2012).

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 55km² (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).

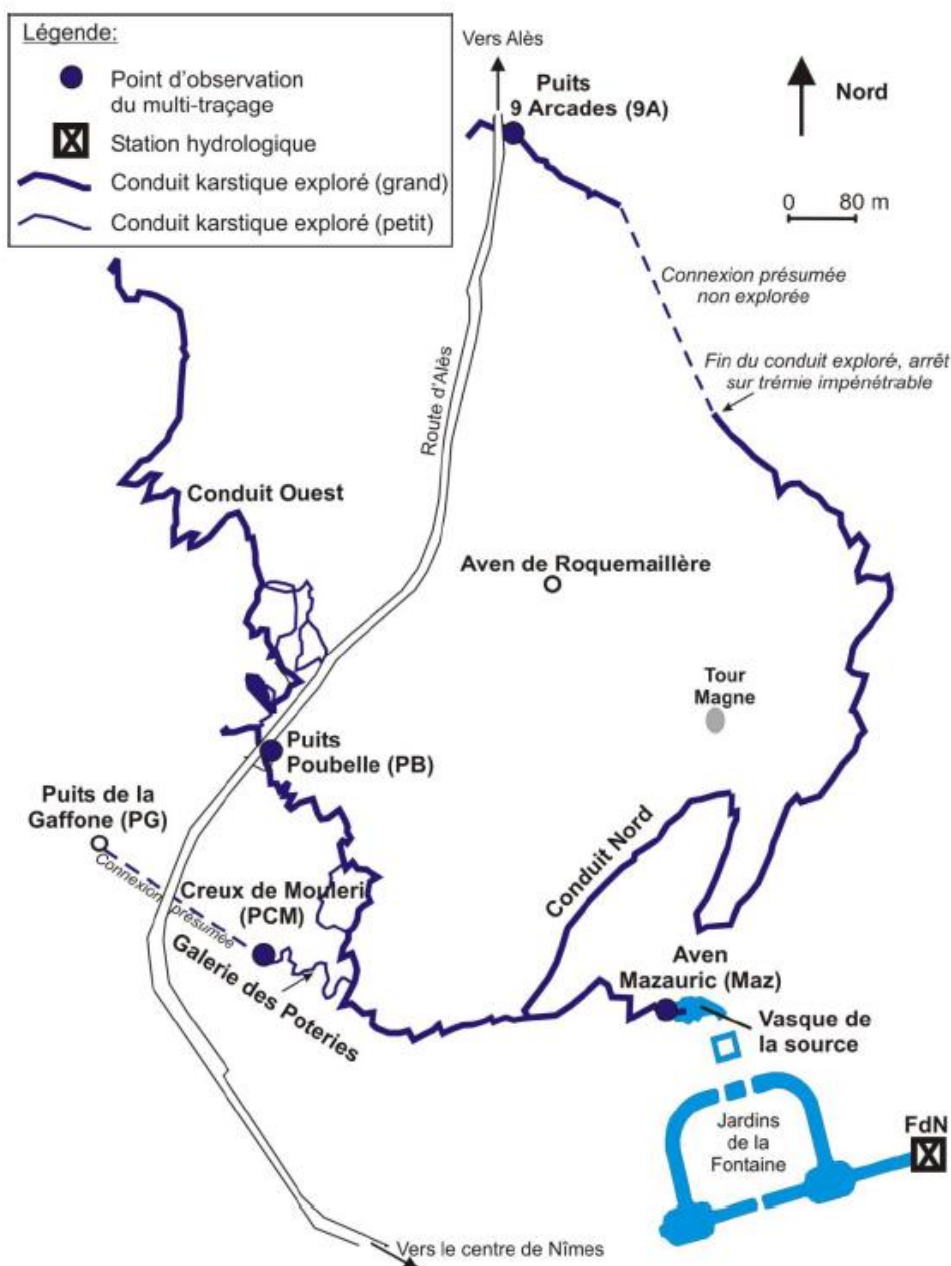


Figure 10 : Réseau spéléologique de la Fontaine de Nîmes (Maréchal et Ladouche (2006) d'après Coste et Jouanen (2002)).

La zone noyée du système karstique apparaît 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).

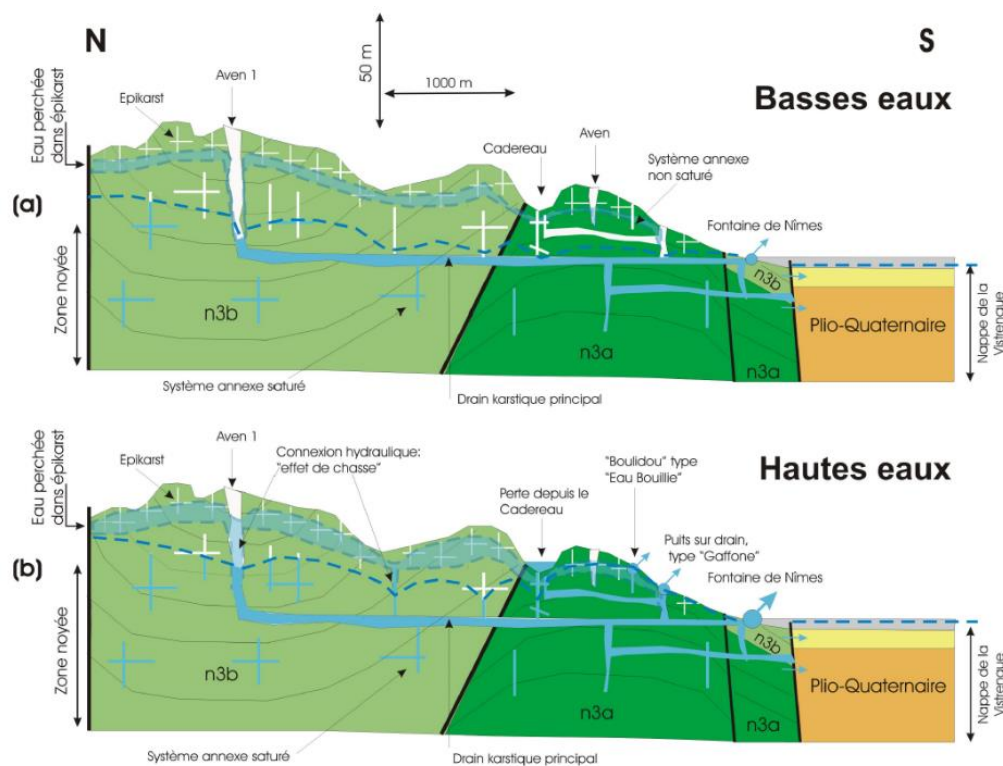


Figure 11 : Modèle conceptuel du fonctionnement du karst de Fontaine de Nîmes (Maréchal et Ladouche, 2006).

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 O₂ 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)	Anions majeurs
				Flacon Nalgène décontaminés (30mL) + 1/1000 de HNO ₃ suprapur	Cations majeurs et éléments traces
				2 Flacons en verre ambré (60mL) + 1/1000 de H ₃ PO 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 aujourd'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
$\lambda_{\text{excitation}} \text{ (nm)}$	220	450	10
$\lambda_{\text{émission}} \text{ (nm)}$	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 0,45 μm . La seringue est rincée une première fois à l'eau MilliQ puis à l'acide HNO₃ 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 $\lambda_{ex}=200\text{nm}$ à $\lambda_{ex}=220\text{nm}-240\text{nm}$.

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 composés 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 entraînent 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...).

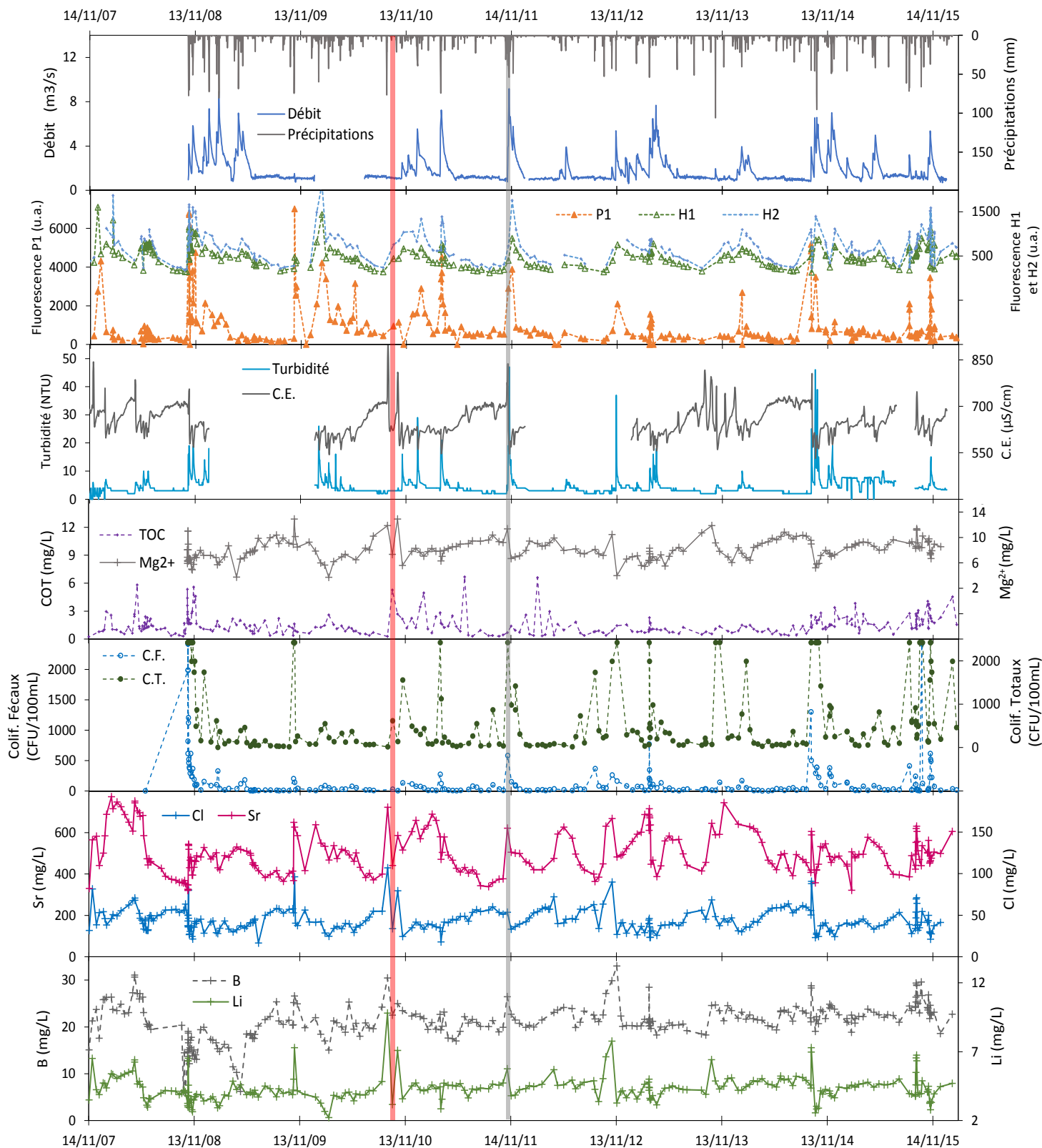


Figure 12 : Variations temporelles de la fluorescence mesurée en laboratoire et de différents paramètres physico-chimiques (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016). Les bandes noire et rouge illustrent les échantillons les plus représentatifs pour les tendances 1 et 2 (cf. III 2.3.).

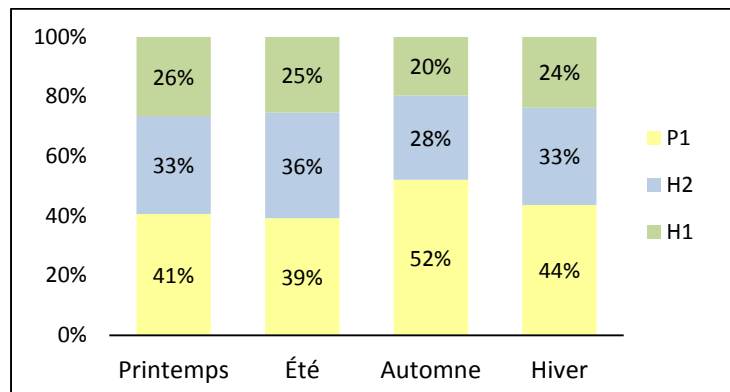


Figure 13: Proportion de la fluorescence des composés de type H1, H2 et P1 dans la fluorescence totale mesurée à la source du Lez et différenciée en fonction des « saisons hydrologiques » (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016). Cette étude ne prend pas en compte les autres composés de type protéique (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.

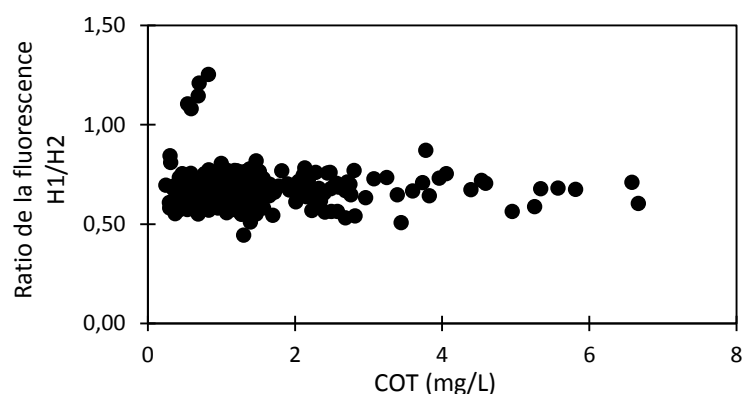


Figure 14 : Rapport entre la fluorescence des pics H1 et H2 en fonction des concentrations en COT (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016).

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 figure 15.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 pas 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).

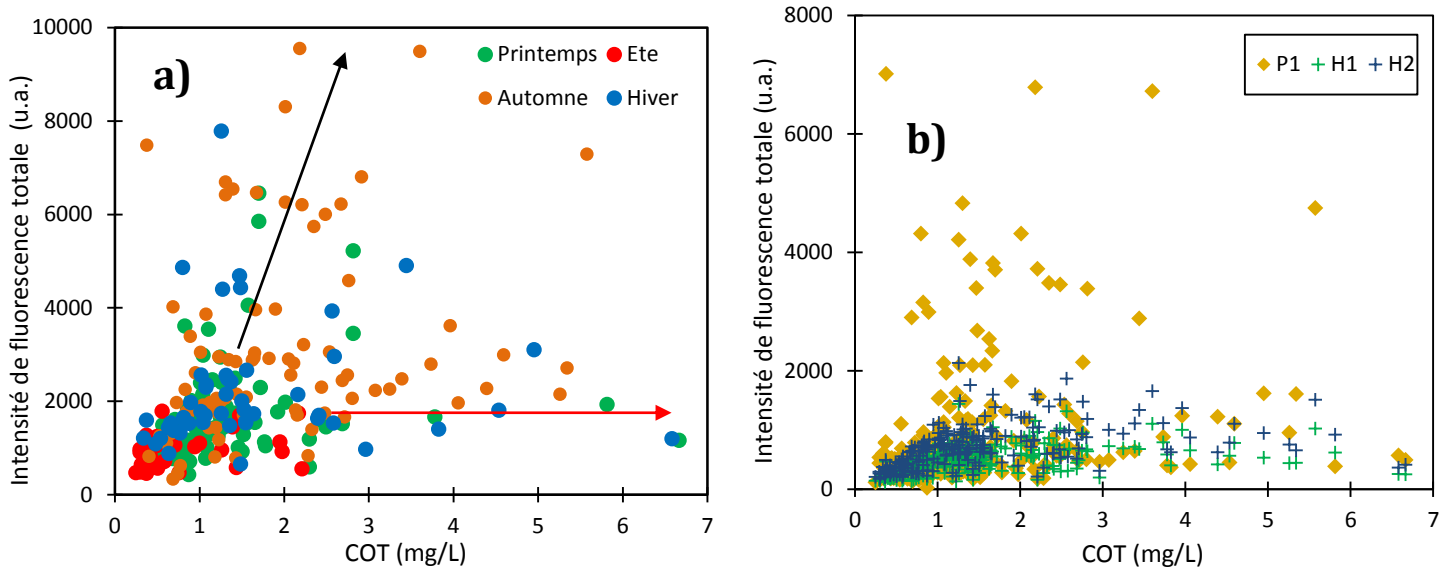


Figure 15: Relation entre (a) l'intensité de fluorescence totale mesurée par spectrofluorimétrie 3D et le COT et (b) l'intensité de fluorescence de chaque composé et le COT (202 échantillons, de 05/2007 à 02/2016).

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 600 μ S/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 (λ_{ex}) et d'émission (λ_{em}) 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).

Date	Filtration (0,45 μ m)	Dilution	H1				H2				P1				Tyr2			
			λ_{ex}	λ_{em}	Int. mes.	Int. réelle	λ_{ex}	λ_{em}	Int. mes.	Int. réelle	λ_{ex}	λ_{em}	Int. mes.	Int. réelle	λ_{ex}	λ_{em}	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, entraînant 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 débiter, 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).

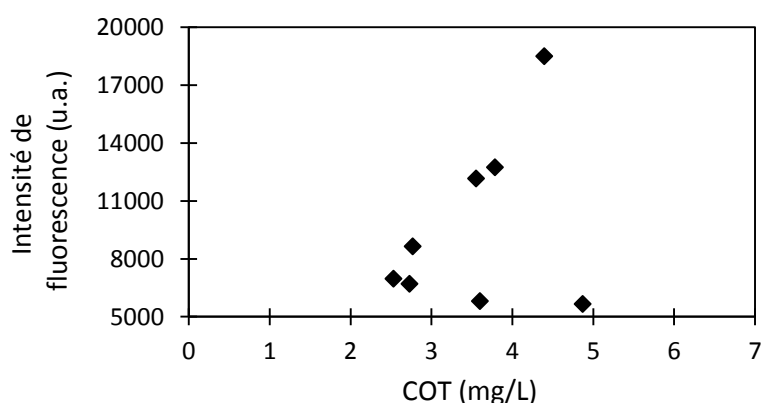


Figure 16 : Relation entre l'intensité de fluorescence et le COT à la Fontaine de Nîmes (8 échantillons, de 04/2014 à 14/04/2016).

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 anthropisée. 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 19^{ème} 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. (>1000 μ S/cm) et une température relativement élevée (>17°C) ainsi que de fortes teneurs en HCO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺. La teneur en COT est la plus faible mesurée (1,59mg/L) et la teneur en O₂ 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	<i>E. Coli</i>
		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,

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 (λ_{Ex} : 220-230nm et λ_{Em} : 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.

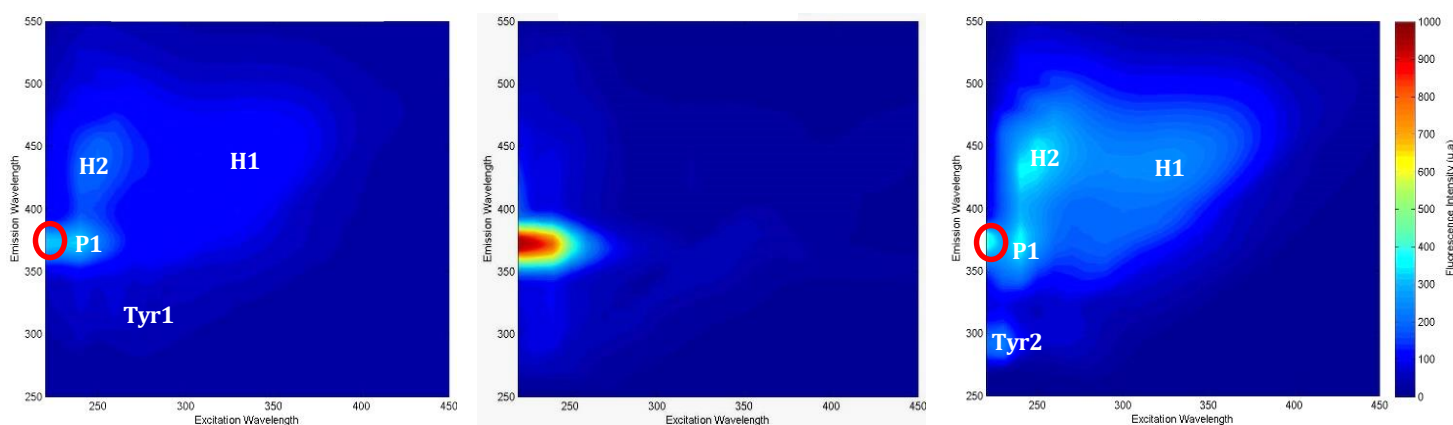


Figure 17 : MEE des échantillons EB2-1, EB2-2 et 9 Arcades (campagne spatiale du 23/03/2016).

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 disparaît 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 (λ_{Ex} : 220-230nm et λ_{Em} : 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 été 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 corrélérer 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 campagne 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 sûrement 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 O₂ 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 permette 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.

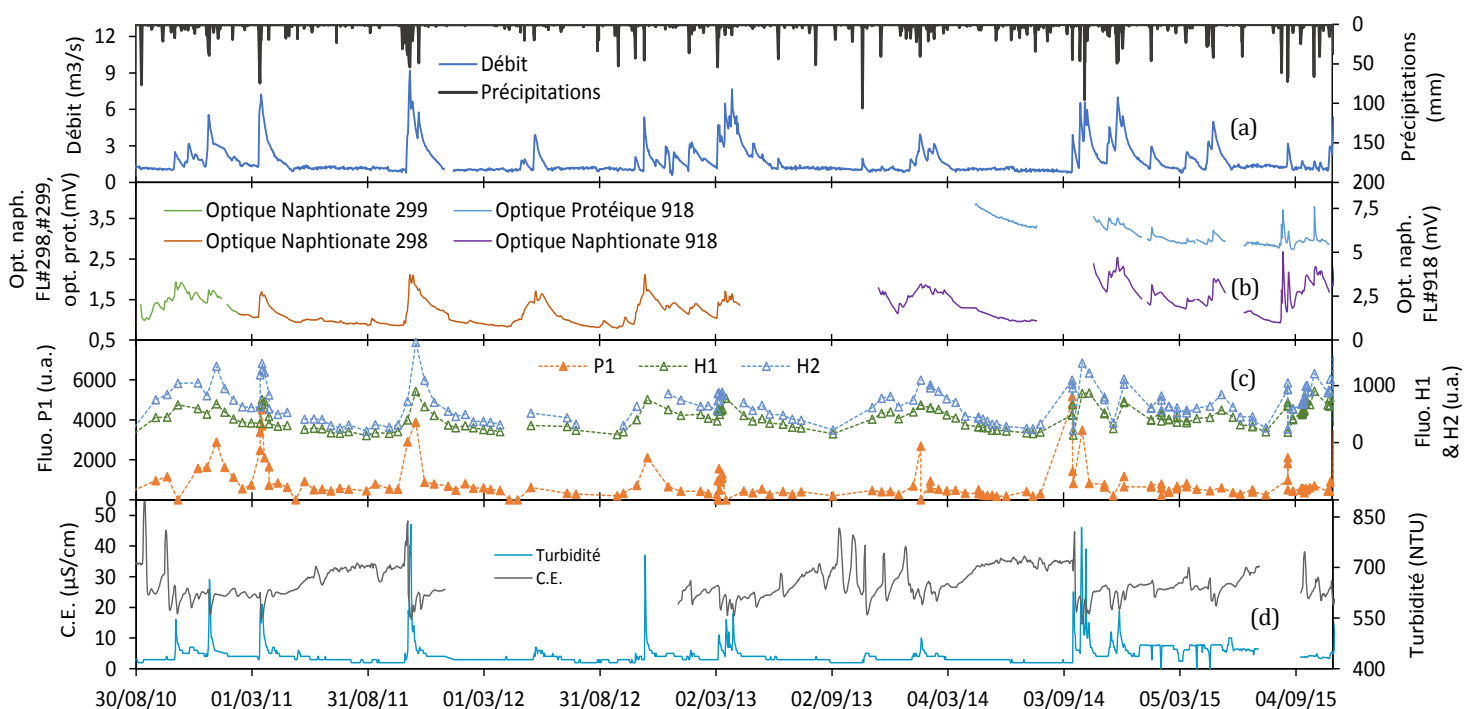


Figure 18: Chroniques continues de (a) débits, précipitations, (b) signal de fluorescence mesurée par les fluorimètres #298, #299 et #918, (c) fluorescence mesurée en laboratoire et (d) turbidité et C.E. mesurées en continu.

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) entraîne 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).

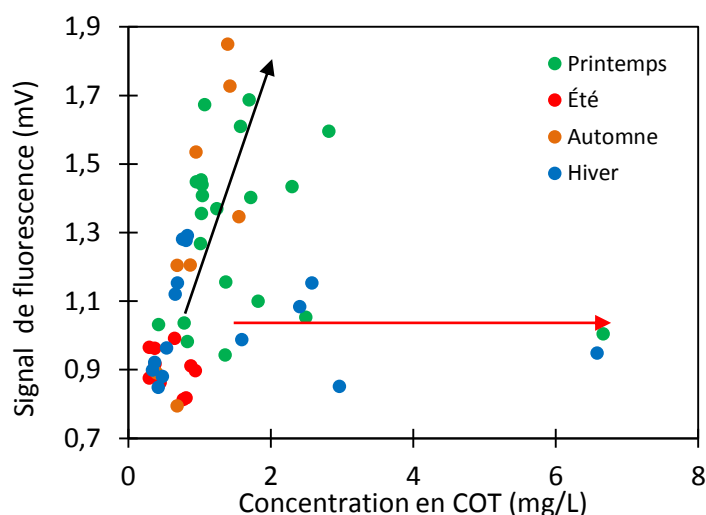


Figure 19: Relation entre le signal mesuré par le fluorimètre #298 (02/2011 à 03/2013, 53 échantillons) et les concentrations en COT mesurées en laboratoire à la source du Lez.

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 minima 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.

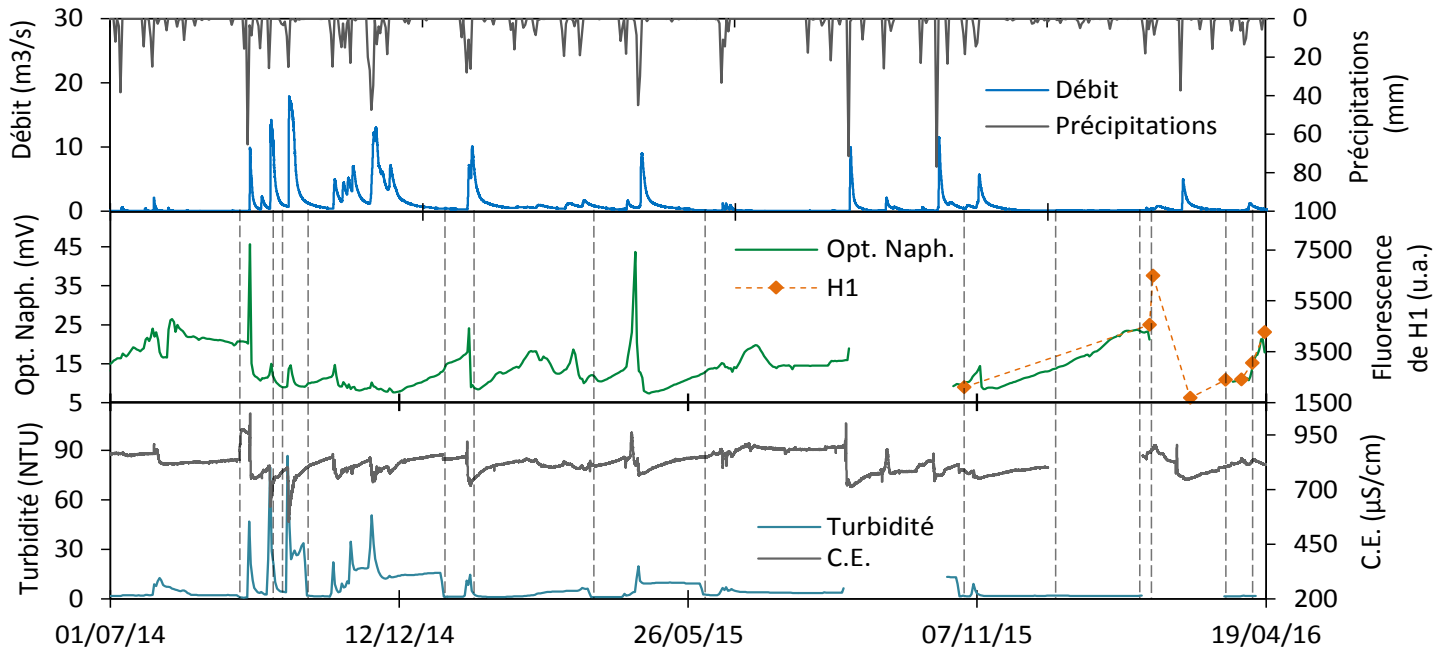


Figure 20 : Chroniques de débits, précipitations, signal de fluorescence mesuré par l'optique Naphtionate du fluorimètre #645, turbidité et C.E. Les traits pointillés représentent les dates de nettoyage du fluorimètre.

La présence de pics de fluorescence qui précèdent 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, entraînant 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 paraît 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.

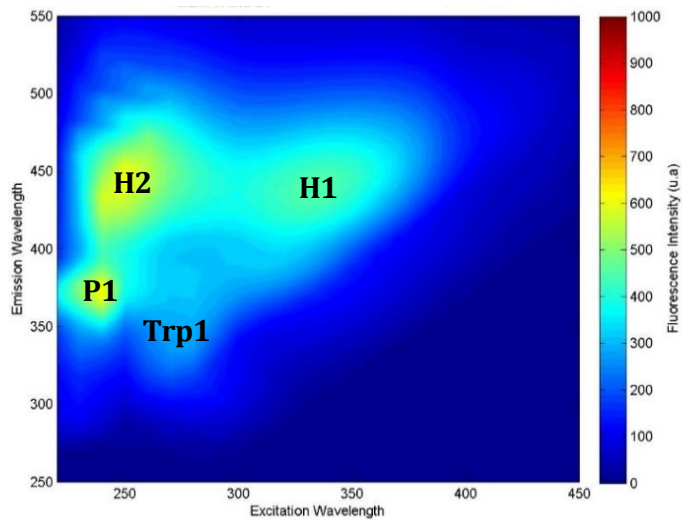
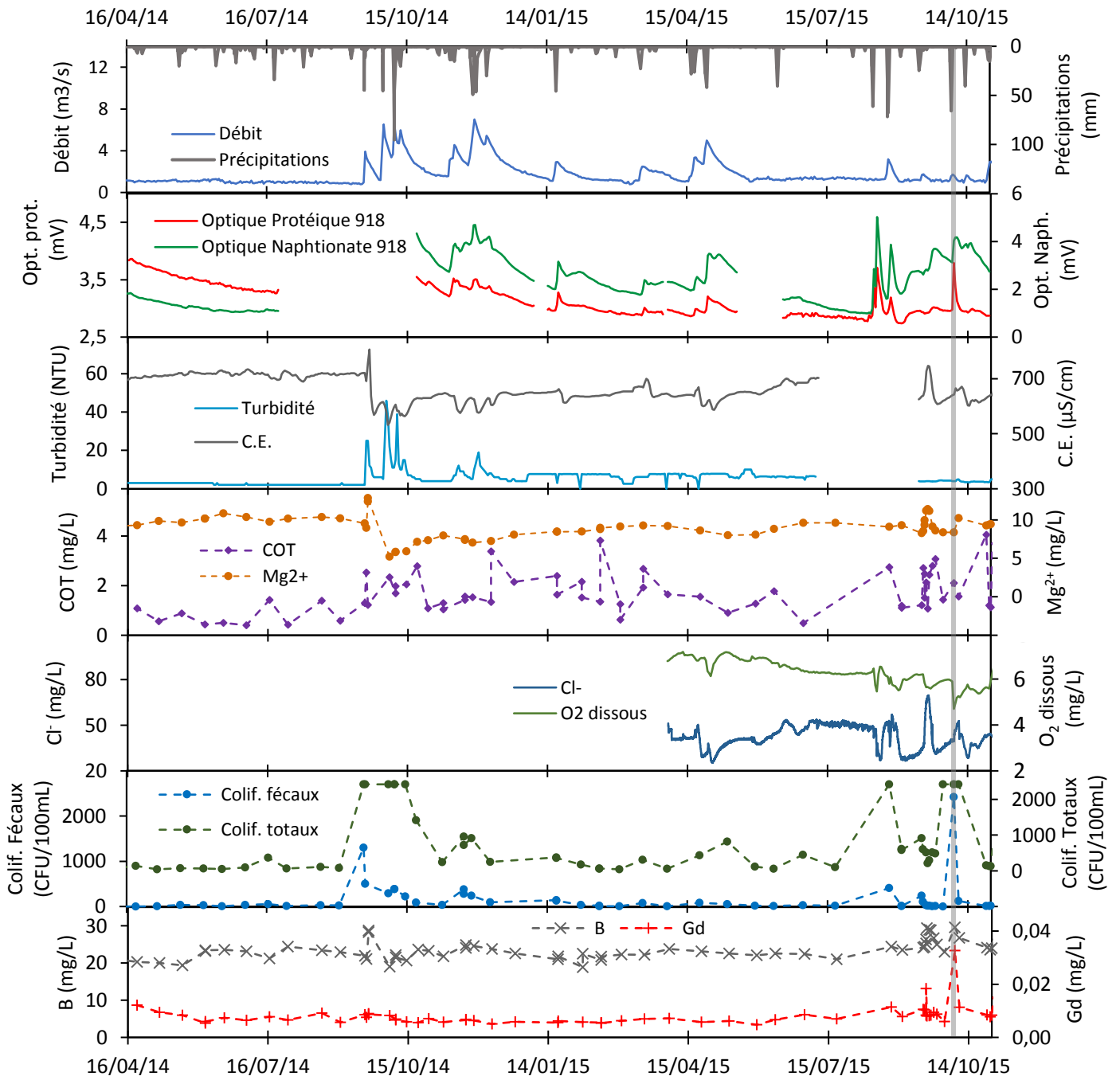


Figure 22 : MEE de la source du Lez, le 5 octobre 2015.

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, entraînant 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.

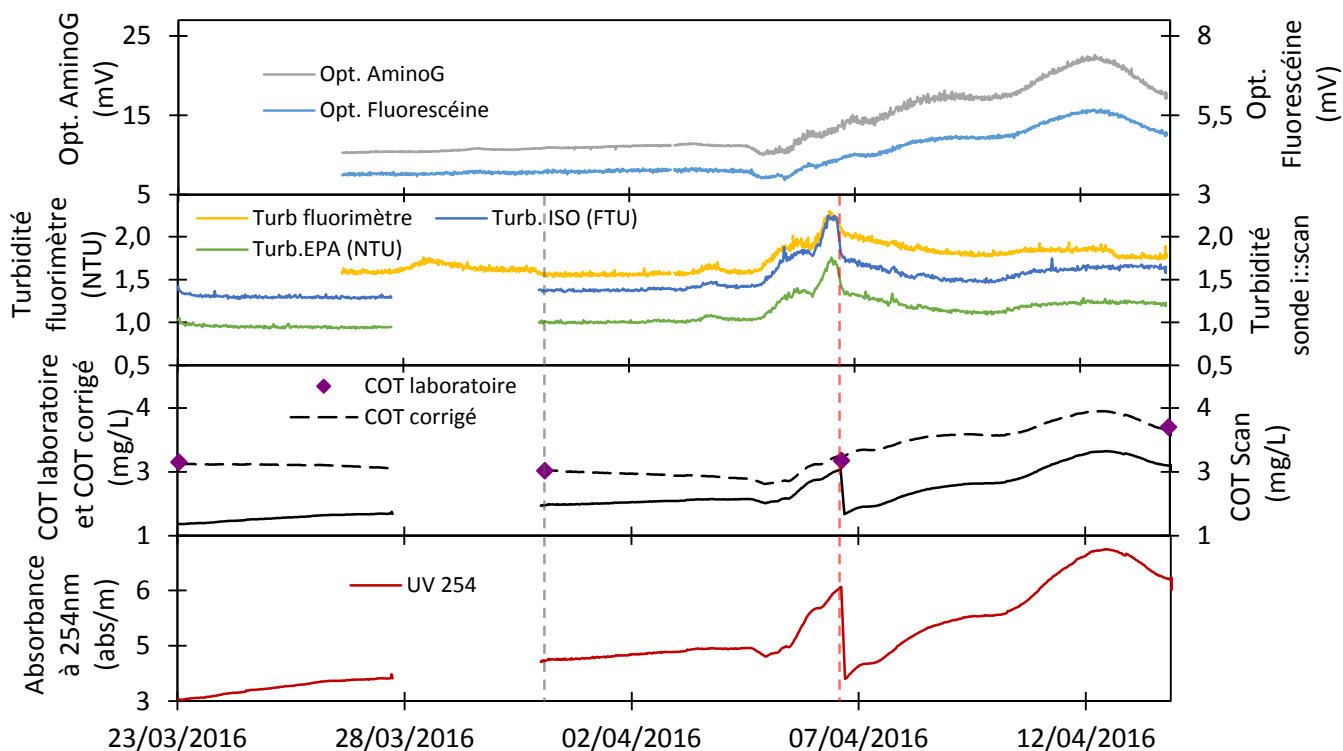


Figure 23 : Données continues a) des optiques AminoG et Fluoresceïne du FL#645, b) des turbidités mesurées par le fluorimètre #645 et la sonde i::scan et c) du COT mesuré par la sonde i::scan et corrigé à partir des mesures en laboratoire. Les traits pointillés gris et rouges représentent respectivement 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 apparaît 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 entraîne 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 ($\delta^{18}\text{O}\text{‰}$, $\delta^2\text{H}\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$, ^{222}Rn) 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 (^{18}O and ^2H) of water in mountainous areas. Application for groundwater research in the Yunquera-Nieves karst aquifers (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 ^{13}C 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 système karstique - teneurs en oxygène-18 de trois systèmes des Pyrénées, 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 particuliers 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 Étude 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
- Droque, 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 Nîmes 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., Brunson, 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., Sinégre, 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., Goody, 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., Goody, 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
- i::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

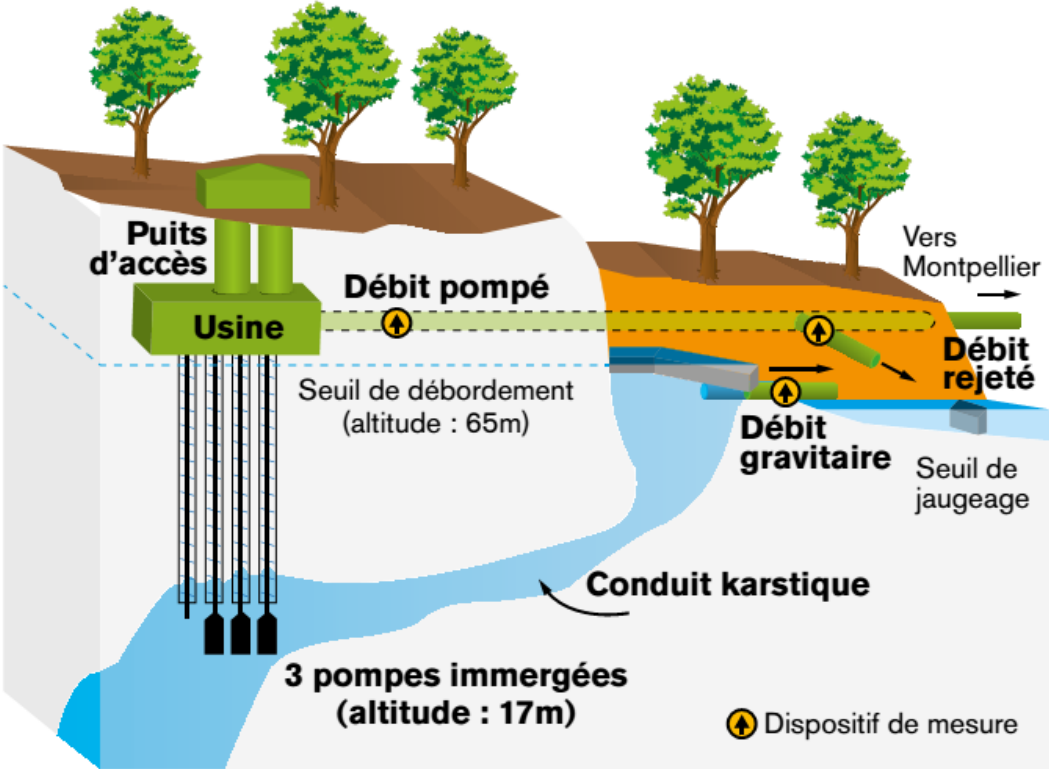
Annexe 2 : Relations et constantes d'équilibre du système calco-carbonique (Bakalowicz, 1992).

Réactions d'équilibres	Equations thermodynamiques liées aux constantes de dissociation et/ou d'équilibres
1) Entre phase liquide et phase gazeuse: +Dissolution ou évaporation du CO ₂ (1) (CO ₂) _g \rightleftharpoons (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 ₂ O \rightleftharpoons (CO ₂ , n H ₂ O) (2bis) (CO ₂ , n H ₂ O) + p H ₂ O \rightleftharpoons HCO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺ + (n+p-2) H ₂ O (3) HCO ₃ ⁻ + H ₂ O \rightleftharpoons CO ₃ ²⁻ + H ₃ O ⁺ +Formation des paires d'ions (4) HCO ₃ ⁻ + Me ²⁺ \rightleftharpoons MeHCO ₃ ⁺ (5) CO ₃ ²⁻ + Me ²⁺ \rightleftharpoons MeCO ₃ ⁰ +Dissociation de l'eau (6) 2H ₂ O \rightleftharpoons H ₃ O ⁺ + OH ⁻ +Formation de paire d'ion avec SO ₄ ²⁻ (7) Me ²⁺ + SO ₄ ²⁻ \rightleftharpoons MeSO ₄ ⁰	$K_1 = (HCO_3^-)(H_3O^+) / (CO_2)$ $K_2 = (CO_3^{2-})(H_3O^+) / (HCO_3^-)$ $K_3 = (MeHCO_3^+) / (HCO_3^-)(Me^{2+})$ $K_4 = (MeCO_3^0) / (CO_3^{2-})(Me^{2+})$ $K_w = (H_3O^+)(OH^-) = 10^{-14}$ $K_5 = (MeSO_4^0) / (Me^{2+})(SO_4^{2-})$
3) Entre phase liquide et phase solide: +Dissociation ou précipitation du carbonate (8) MeCO ₃ \rightleftharpoons CO ₃ ²⁻ + Me ²⁺	$K_s = (Me^{2+})(CO_3^{2-}) / (MeCO_3)$
4) Electroneutralité de la solution: (9) 2 mCO ₃ ²⁻ + mHCO ₃ ⁻ + 2 mSO ₄ ²⁻ = 2 mCa ²⁺ + mH ₃ O ⁺ + 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 (λ_{exc}) et d'émission (λ_{em}) 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).

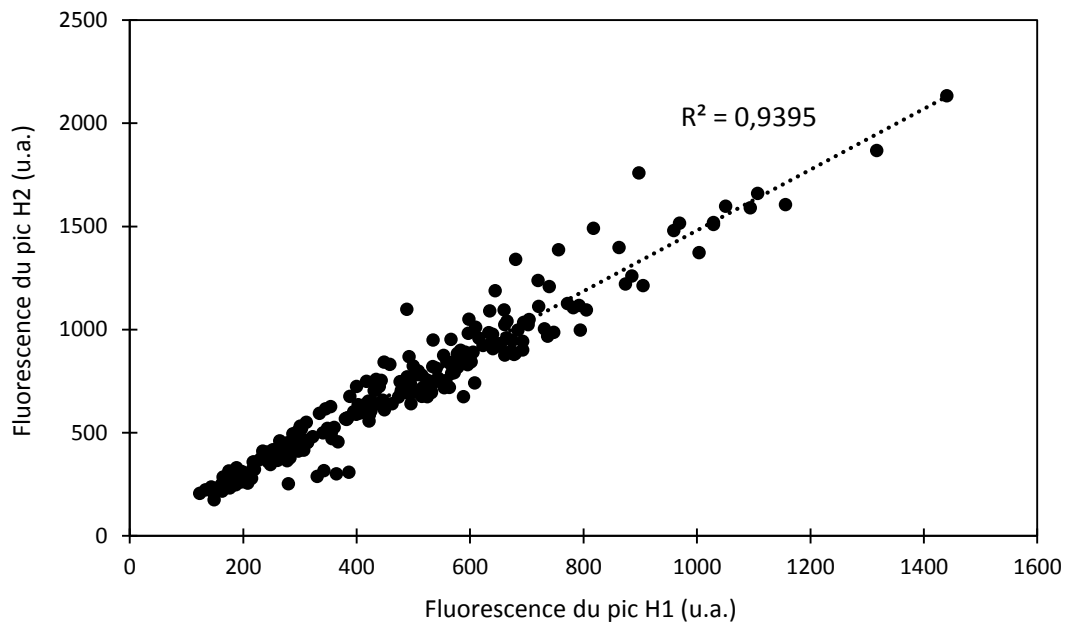
Site	Date	Dilution	PIC H1				PIC H2				PIC P1				PIC TRP1				PIC TRP2				PIC TYR1				PIC TYR2							
			λ_{exc}	λ_{em}	Int. mes.	Int. réelle	λ_{exc}	λ_{em}	Int. mes.	Int. réelle	λ_{exc}	λ_{em}	Int. mes.	Int. réelle	λ_{exc}	λ_{em}	Int. mes.	Int. réelle	λ_{exc}	λ_{em}	Int. mes.	Int. réelle	λ_{exc}	λ_{em}	Int. mes.	Int. réelle	λ_{exc}	λ_{em}	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	Pic masqué par la présence de P1							
Lez	07/05/2007	1	340	439	589	589	250	443	675	675	220	372	403	403																				
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	Pic masqué par la présence de Trp				230	336	526	526	280	340	335	335								
Lez	29/10/2007	1	330	433	183	183	240	447	273	273													220	303	158	158	260	316	215	215				
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														
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														
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 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				
Lez Deversoir	30/10/2015	2	332	438	396	792	251	446	558	1117	220	372	443	886	281	360	192	385	261	314	244	487
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								
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	30/05/2014	15/09/2014	15/01/2015
2015	10/03/2015	20/06/2015	15/08/2015	15/12/2015

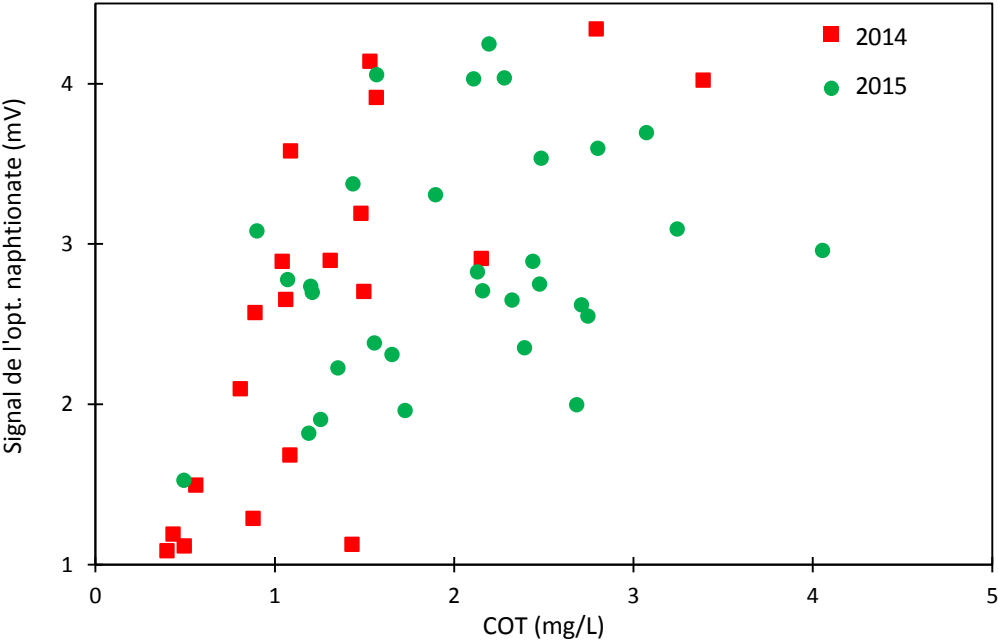
Annexe 8 : Tableau récapitulatif des éléments mesurés en laboratoire pour les différents échantillons de la campagne spatiale du 23/03/2016, réalisée sur le bassin d'alimentation de la Fontaine de Nîmes.

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

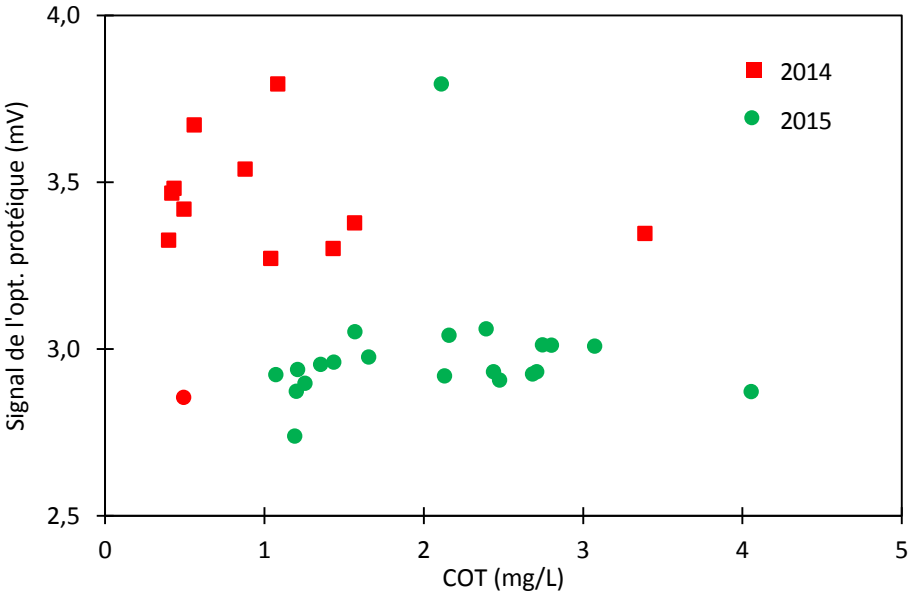
Échantillons	Mo	Cd	Sn	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	U
	ppb																				
Fontaine de Nimes	0,223	0,011	0,031	0,003	18,24	0,0180	0,0050	0,0027	0,0127	0,0033	0,0014	0,0147	0,0006	0,0054	0,0006	0,0039	0,0005	0,0055	0,0008	0,058	0,831
Eau Bouillie EB2-1	0,301	0,029	0,011	0,004	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)

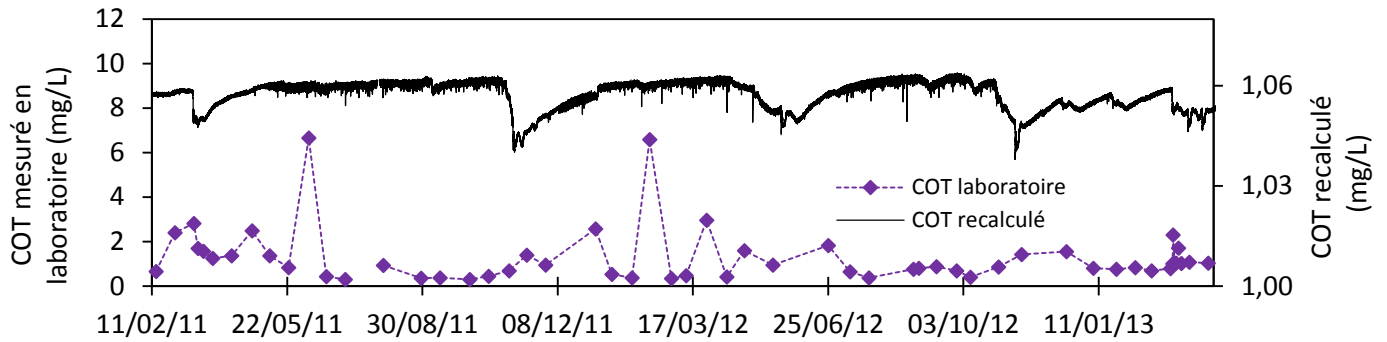


b) Fluorescence mesurée par l'optique protéique
(33 échantillons, de 04/2014 à 10/2015)

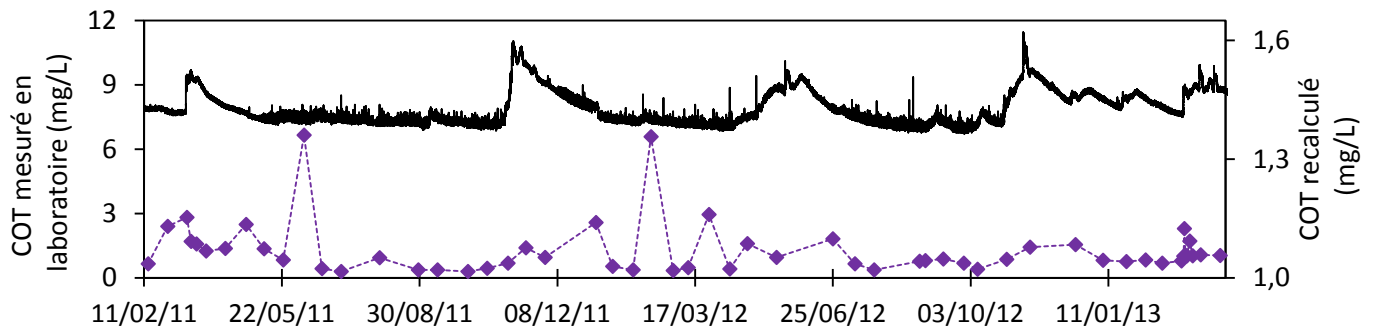


Annexe 10 : Essais de reconstitution de chroniques continues de COT à partir des 2 tendances observées sur les données de l'optique Naptionate du fluorimètre#298 (de 02/2011 à 03/2013).

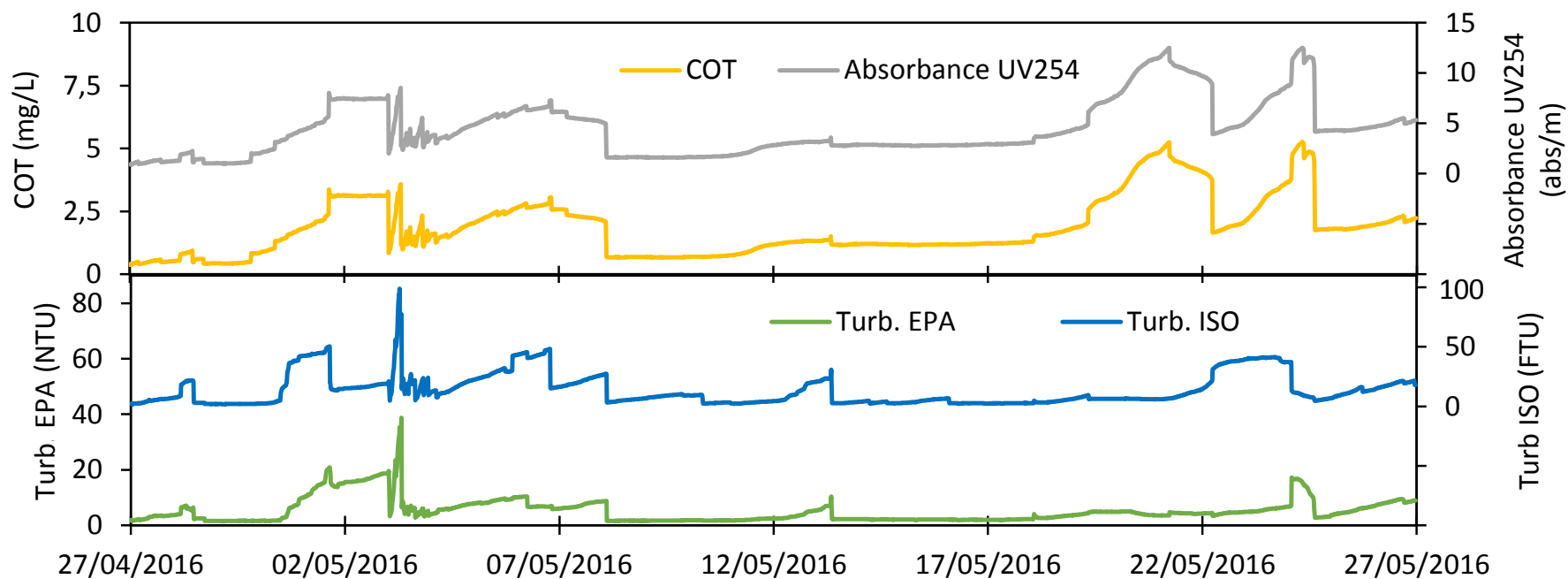
a) Essai de reconstitution pour la tendance 1 : fort signal mV, faibles teneurs en COT



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.