
**Applications et apports hydrogéologiques des Matières
Organiques Dissoutes au traçage spatial et temporel**

L'objectif principal de ce chapitre est de caractériser un traceur hydrogéologique à partir de l'analyse des Matrices d'Excitation-Emission (MEE) et des spectres de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), en prenant en compte les observations faites dans la partie III.3. Puis, nous essaierons de montrer en quoi ce nouveau traceur apporte une information nouvelle en terme de traçage hydrogéologique, mais aussi en terme de dynamique et cinétique d'évolution de la MOD au sein d'un aquifère karstique.

IV.1 Un traçage spatial

L'idée du traçage spatial est de repérer une signature particulière d'une surface donnée, de réussir à la retrouver au niveau d'un écoulement, et ainsi en déduire si cette surface marquée appartient bien au bassin d'alimentation de cet écoulement. Ces surfaces caractérisées peuvent être un sol naturel, une zone polluée ou encore des eaux de surface (dans le cas, par exemple, des systèmes binaires).

IV.1.1 Utilisation des Matrices d'Excitation-Emission

IV.1.1.1 **Une technique de traçage déjà validée par de nombreuses études**

Depuis leur première utilisation par Coble *et al.* (1990) pour l'étude des matières organiques des eaux marines, les MEE n'ont cessé de susciter un fort intérêt dans le domaine de l'environnement. En effet, cette technique analytique a été appliquée à de nombreux types d'échantillons (MOD marines, des estuaires, des eaux douces de surface, des eaux souterraines, des sédiments, en sortie de Station de Traitement des Eaux Polluées (STEP), ...). D'autre part, durant la dernière décennie, elle a été utilisée comme un moyen pour déterminer les différentes origines des eaux de surface et souterraines [Katsuzama & Ohte (2002) ; Stedmon *et al.* (2003) ; Alberts & Takacs (2004) ; Sierra *et al.* (2005) ; Mariot *et al.* (2007)] et suivre une contamination organique [Jiji *et al.* (1999) ; Parlanti *et al.* (2000) ; Baker & Curry (2004) ; Baker (2005)].

IV.1.1.2 **Une méthode pas assez sensible pour notre secteur d'étude**

Pour qu'un traçage spatial soit possible, les sources de MOD mobilisable doivent chacune être caractérisées par une signature de fluorescence bien particulière. Nous avons donc examiné les MEE des lixiviats des différents types de sol présents sur le secteur du LSBB (Figure IV-1). Nous pouvons remarquer que les massifs de fluorescence identifiés dans les lixiviats (dans notre exemple : les massifs α , α' et α_e (cf. Figure III-17)) ne permettent pas de différencier le lithosol de la rendzine, puisque ces massifs sont présents dans les MEEs des trois extraits de sol. Il s'avère donc, pour les écoulements du LSBB, que cette technique ne peut nous aider à déterminer si l'une ou l'autre zone de sol appartient bien au bassin d'alimentation des écoulements étudiés.

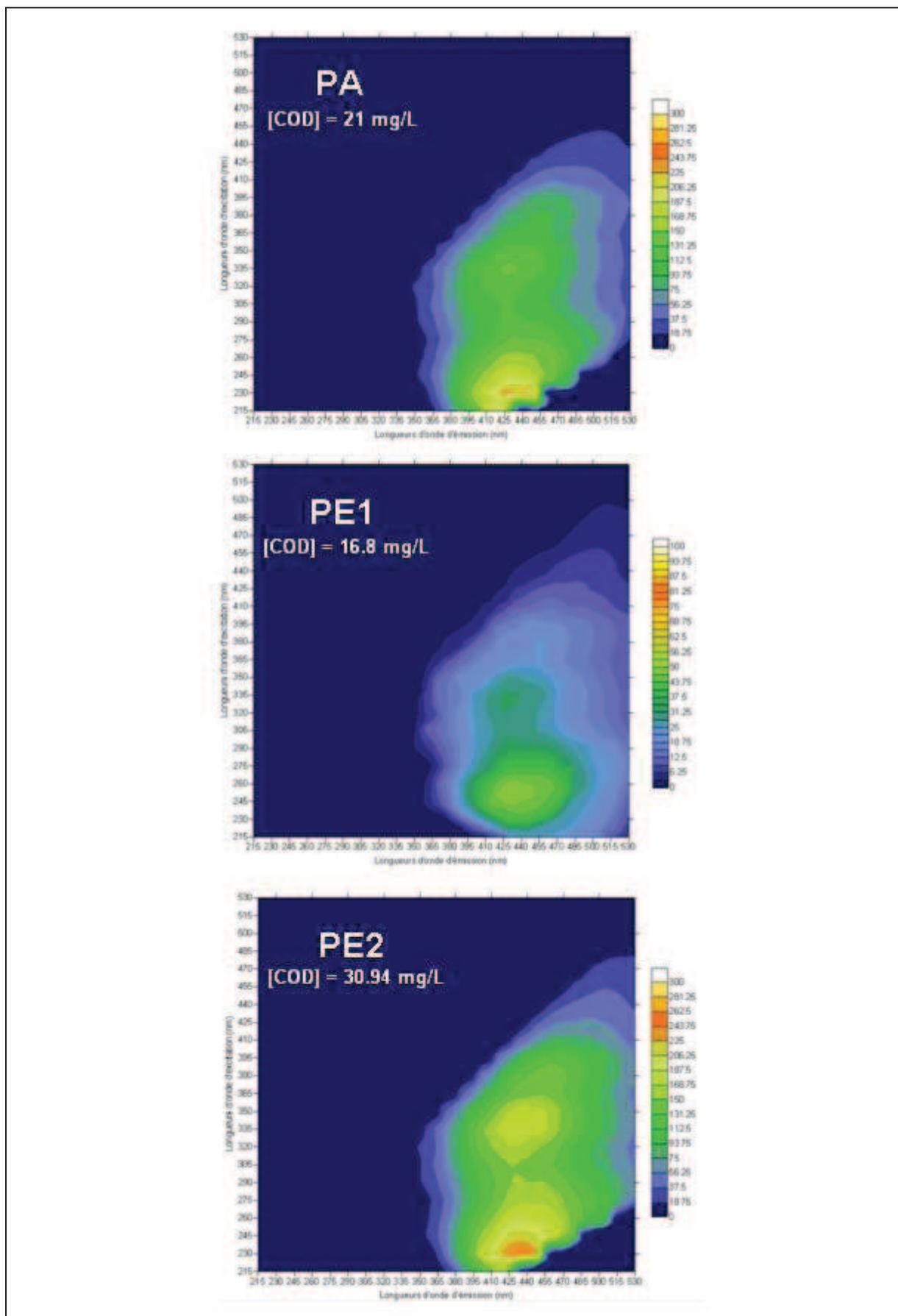


Figure IV-1 : Allure des spectres de matrice d'excitation-émission des lixiviats de sol sur le site du LSBB

Cependant, nous savons que le site présente l'intérêt de se situer dans une région où il n'y a pas d'activité humaine susceptible d'introduire une espèce fluorescente anthropique. En effet, les seules origines des MOD présentes dans les écoulements souterrains du LSBB sont les deux types de sol naturellement présents sur le site. Contrairement à cet exemple, la surface du bassin d'alimentation de la Fontaine de Vaucluse est occupée à 15.8 % par des terrains agricoles ou urbanisés (cf. II.1.4). La comparaison des eaux souterraines prélevées dans la galerie du LSBB et celles de la Fontaine de Vaucluse vont pouvoir nous indiquer si cette dernière est réellement impactée par les activités humaines. La Figure IV-2 nous permet d'identifier un massif δ plus important pour l'échantillon de Fontaine de Vaucluse, et un autre massif fluorescent de longueurs d'onde d'excitation (220 nm - 240 nm) et d'émission (335 nm - 365 nm) qui n'est présent que dans ce dernier. D'après la nomenclature résumée dans le Tableau III-4, ce massif correspond à des composés protéiniques anthropiques, montrant ainsi que le bassin d'alimentation de la Fontaine de Vaucluse contient des zones impactées par l'activité humaine. Bien qu'elles ne permettent pas de différencier les sols de notre secteur d'étude, les MEE peuvent mettre en évidence une pollution anthropique.

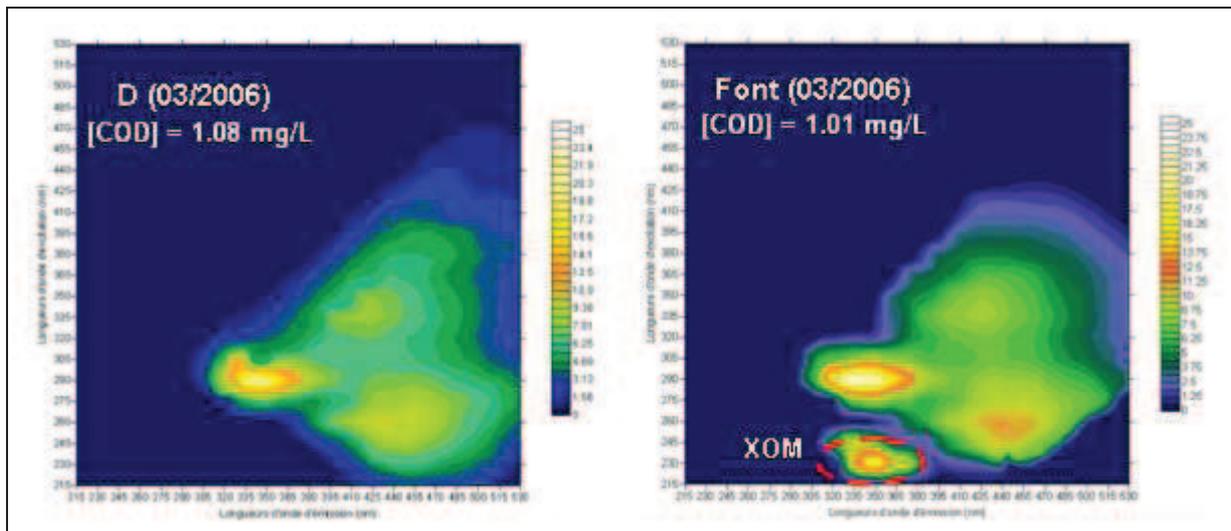


Figure IV-2 : Comparaison des spectres de MEE de la Fontaine de Vaucluse et d'une eau souterraine non anthropisée

IV.1.2 Utilisation des spectres RPE

IV.1.2.1 Une nouvelle technique de traçage des MOD non-fossiles

Les marqueurs spectrométriques usuels (Infra Rouge, UV-Visible, fluorescence) donnent de bons résultats pour distinguer des sources de MOD très contrastées (cf. IV.1.1). L'étude par RPE des radicaux semiquinones générés pendant l'humification n'a été utilisée que dans le cadre de la caractérisation des Matières Organiques Naturelles (MON) [Riffaldi & Schnitzer (1972) ; Flogeac *et al.* (2005) ; González-Peréz *et al.* (2006)], et non comme marqueur pour leur traçage, excepté dans les études des MON fossiles, présentes dans les roches carbonées (charbon, houille, pétrole)

[Doetschmann & Dwyer (1992) ; Popov *et al.* (1993) ; Silbernagel *et al.* (1993) ; Vichaidid *et al.* (2007)].

Pépin-Donat *et al.* (2010) ont pour la première fois utilisé cette technique pour le traçage des MON non-fossiles au sein d'aquifères à l'échelle du bassin versant. Ils en ont tiré une méthode permettant de caractériser les surfaces appartenant au bassin d'alimentation d'une eau souterraine.

IV.1.2.2 Application au secteur du LSBB

Nous avons donc appliqué cette technique sur le secteur d'étude du LSBB (Figure IV-3). En examinant l'allure générale des spectres RPE, nous avons constaté, dans la partie III.3.2.1, que celui du sol SE2 était très différent de ceux des sols SE1 et SA. De la même manière, nous pouvons remarquer que l'allure générale du spectre RPE de l'écoulement A (en bleu sur la figure) est très similaire à ceux obtenus pour ces deux échantillons de lithosol (SA et SE1), mais reste très différente comparativement à celle de la rendzine (SE2). Nous pouvons donc a priori émettre des doutes sur l'appartenance du sol SE2, malgré sa position à l'aplomb de l'écoulement, au bassin d'alimentation de A. Cette hypothèse peut être corroborée par l'étude de la fracturation du secteur d'étude. En effet, la matrice calcaire étant quasi imperméable, les écoulements karstiques se font au travers de fractures ouvertes, qui s'élargissent par dissolution. La carte nous montrent bien que le réseau de fractures responsable de l'écoulement A atteint la surface essentiellement à travers la zone décrite par les sols de type SA et SE1 [Pépin-Donat *et al.* (2010)].

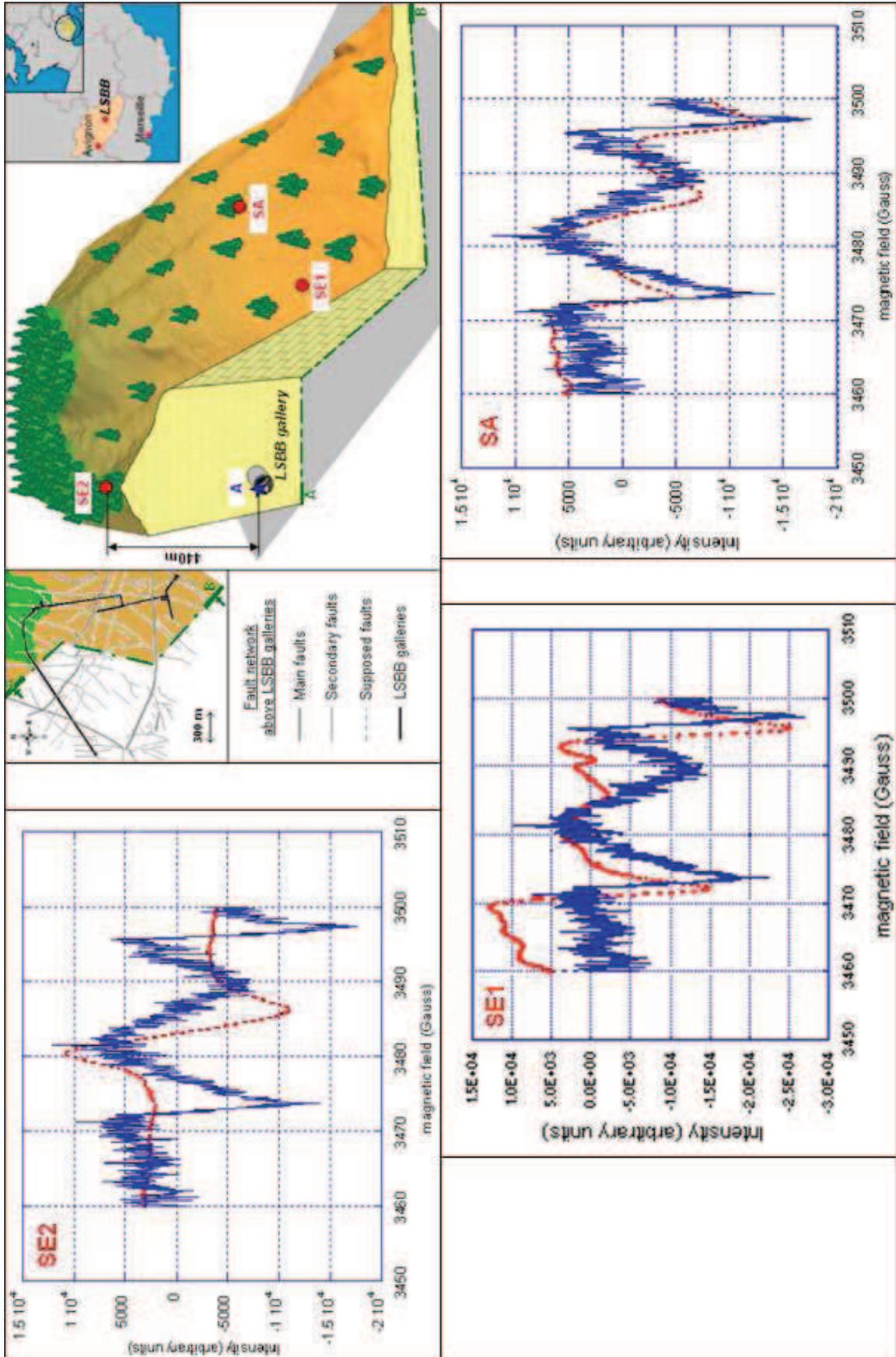


Figure IV-3 : Comparaison des spectres RPE des sols (en rouge) au spectre RPE de l'écoulement A (en bleu)

Cependant, la décomposition des spectres RPE met en évidence la présence de trois espèces paramagnétiques (Tableau IV-1), se différenciant par leur facteur g et leur largeur de raie pic à pic (ΔB_{pp}). La première π n'est présente que dans les sols ; la seconde ω est commune aux sols SE1, SA et à l'écoulement A ; enfin la troisième ζ n'est identifiée que dans l'écoulement. Cette analyse des spectres nous permet, tout d'abord, d'émettre quelques hypothèses sur la nature et les propriétés des composés paramagnétiques ainsi caractérisés :

- ◇ La molécule organique, caractérisée par la raie ω , est hydrosoluble (présente à la fois dans les sols et dans l'eau souterraine) et stable dans l'hydrosystème (son intensité reste quasiment la même dans les sols et dans l'eau).
- ◇ Contrairement à la précédente, la molécule organique, caractérisée par la raie π , n'arrive pas à l'exutoire de l'hydrosystème. Comme les sols, contenant l'espèce mobilisable (ω), contiennent aussi l'espèce π , les causes de son absence à l'exutoire sont dues soit à une solubilité faible, soit à un fort potentiel à l'adsorption, soit à sa biodégradation.
- ◇ L'espèce paramagnétique caractérisée par la raie ζ est d'origine inorganique : il s'agit de la raie du calcium. On la retrouve logiquement dans une eau souterraine karstique.

| | Raie | Facteur g | ΔB_{pp} (G) | Champ central (G) | Intensité (u.a.) | Intensité relative (%) |
|------------|----------|-------------|---------------------|-------------------|------------------|------------------------|
| <i>SA</i> | ω | 2.0040 | 6.2 | 3485 | 300000 | 39 |
| | π | 2.0046 | 5.2 | 3484 | 470000 | 61 |
| <i>SE1</i> | ω | 2.0040 | 6.2 | 3485 | 400000 | 22 |
| | π | 2.0046 | 5.2 | 3484 | 1410000 | 88 |
| <i>SE2</i> | π | 2.0046 | 5.3 | 3483 | 282000 | 100 |
| <i>A</i> | ω | 2.0040 | 6.2 | 3485 | 310000 | 81 |
| | ζ | 2.0016 | 3.4 | 3489 | 71500 | 19 |

Tableau IV-1 : Décomposition des spectres RPE des sols et de l'écoulement A

La RPE nous a aussi permis d'obtenir des informations sur le bassin relatif à l'écoulement A. En effet, la présence d'une espèce paramagnétique stable et hydrosoluble à la fois dans les sols SA, SE1 et dans l'eau souterraine nous indique que la surface décrite par ces deux types de sol appartient bien à l'impluvium de A. Cependant, l'exclusion, hors du bassin d'alimentation, de la surface décrite par le sol SE2 ne peut pas être réellement envisagée à la vue des résultats obtenus. L'espèce π , malgré sa présence dans les sols SA et SE1, identifiés comme faisant partie de l'impluvium, n'apparaît pas à l'exutoire ; ce qui nous indique qu'elle ne possède pas les caractéristiques d'un bon marqueur, à savoir la stabilité, le faible potentiel à l'adsorption et la solubilité. Etant la seule espèce caractérisée dans le sol SE2, son absence au niveau de l'écoulement A ne peut valider de façon formelle l'exclusion de la zone décrite par le sol SE2 hors du bassin d'alimentation.

IV.1.3 Bilan des méthodes de traçage spatial par la MOD

Nous avons démontré dans cette première partie que la MOD peut être utilisé comme marqueur nous permettant d'inclure ou non des zones dans le bassin d'alimentation d'un écoulement. En effet, nous avons pu constater que les MEE étaient déjà utilisées par divers auteurs pour identifier une pollution, mais aussi montrer des connections entre diverses sources de signatures fluorescentes très différentes, et donc de définir les composantes d'un mélange entre plusieurs types d'eau. Il s'est avéré, pour notre secteur d'étude, que les spectres de fluorescence n'étaient pas assez discriminants et donc ne nous permettaient pas de différencier les différents types de sol pouvant faire partie du bassin d'alimentation de l'écoulement étudié.

Face à ce besoin aigu de sensibilité, la RPE peut nous apporter une solution. En effet, cette méthode d'analyse, beaucoup plus sensible, a permis de caractériser un certain nombre de composés paramagnétiques, et d'étudier leurs interactions avec le milieu (facilement adsorbé/dégrader ou mobile). Ainsi, pour le secteur du LSBB, cette technique nous a permis de différencier les lithosols SA et SE1 (composé des raies π et ω) et la rendzine SE2 (simplement composé de la raie π). Bien qu'elle ne nous ait pas permis d'affirmer si la rendzine appartient ou non à la zone d'alimentation de l'écoulement, elle nous a confirmé que la zone des lithosols appartient bien au bassin d'alimentation.

Nous pouvons donc proposer un protocole expérimental alliant la spectrométrie de fluorescence et la RPE, nous permettant de nous assurer qu'une surface donnée appartient bien au bassin d'alimentation d'un écoulement souterrain (Figure IV-4). Suivons cet organigramme dans le cadre de notre étude :

- Lors de l'étape de prospection, nous avons trouvé trois sources potentielles pour la MOD présente dans le système : deux lithosols, se différenciant par leur couverture végétale, et une rendzine (ou rendosol).
- Nous avons donc réalisé des lixiviats de ces types de sol et avons comparé leur matrice d'excitation-émission avec celle de l'écoulement (chemin rouge).
- Malheureusement, cette analyse n'étant pas assez discriminante, nous avons utilisé une autre méthode de caractérisation plus sensible : la RPE (chemin bleu).
- Le spectre RPE à l'exutoire présente deux espèces paramagnétiques, la première ω provient des lithosols, la seconde ζ a une origine inorganique. Ainsi, toutes les espèces paramagnétiques observées ont une origine identifiée (chemin bleu).
- Dans le cas où l'origine d'une raie n'est pas identifiée, il nous faut savoir s'il s'agit d'un produit de dégradation. Si ce n'est pas le cas, il nous faut recommencer la prospection sur le terrain, pour identifier la source de cette espèce (chemin vert). Si c'est le cas, nous pouvons d'ores et déjà identifier toutes les zones qui appartiennent au bassin d'alimentation (chemin noir).

- A ce niveau, le lithosol appartient donc au bassin d'alimentation. Afin, d'exclure la rendzine de ce dernier, il nous faut savoir si l'espèce paramagnétique caractéristique de ce sol est hydrosoluble et stable dans l'hydrosystème. Si c'était le cas, nous aurions pu exclure la surface de rendzine du bassin d'alimentation (chemin violet). Mais il s'avère que l'espèce π , présente aussi dans le lithosol, n'apparaît plus au niveau des exutoires. Deux hypothèses s'offrent à nous : (i) soit elle disparaît au cours de son transfert dans le système par des phénomènes de dégradation ou d'adsorption, (ii) soit n'est pas hydrosoluble. En l'état actuel des choses, nous ne pouvons donc pas exclure de manière formelle le rendosol du bassin d'alimentation (chemin orange). Afin d'obtenir plus d'informations sur l'espèce paramagnétique π , nous pourrions, en premier lieu, réaliser une analyse RPE sur un lixiviat de la rendzine et ainsi connaître le degré d'hydrophobicité du produit.

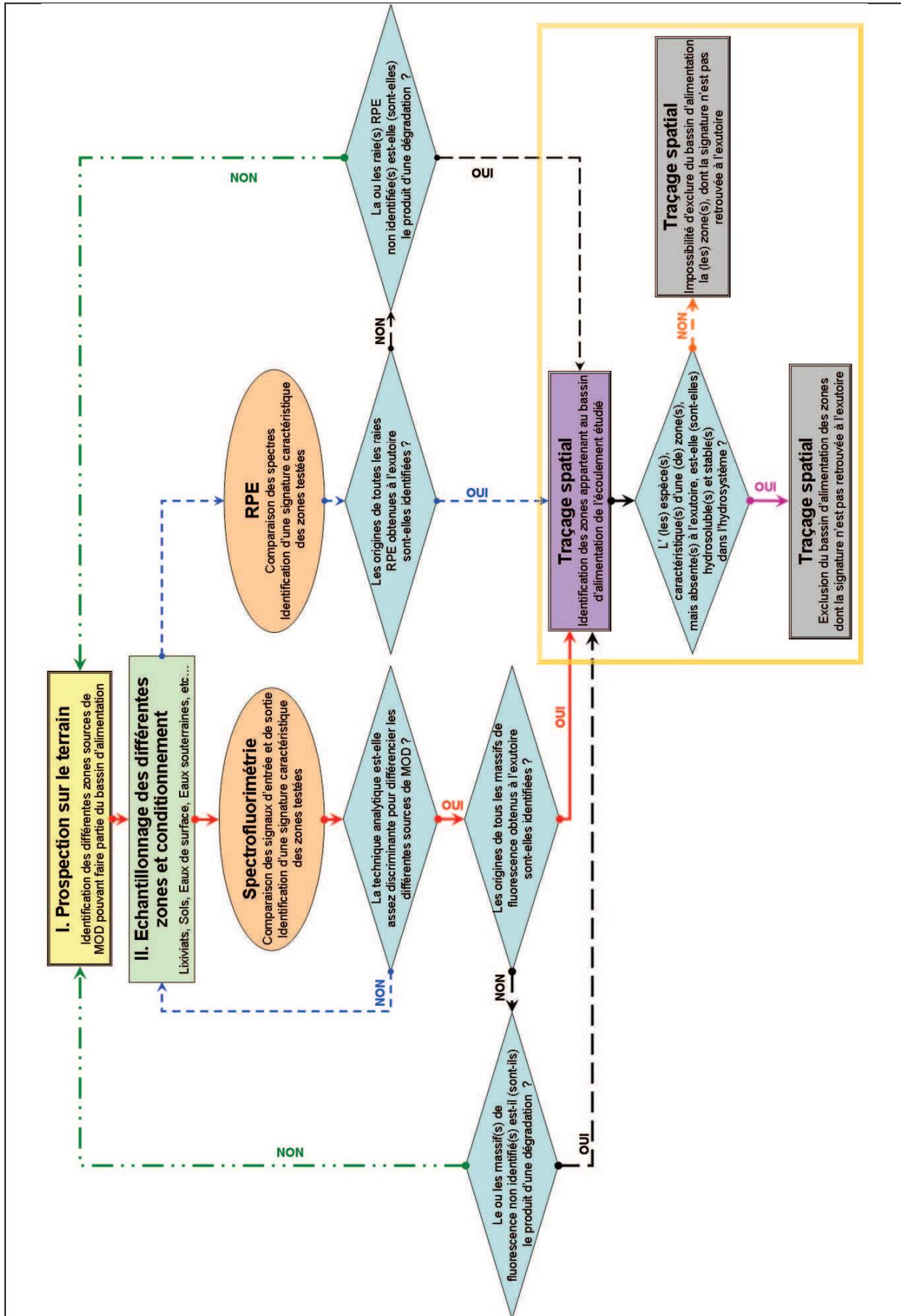


Figure IV-4 : Proposition d'un protocole expérimentale destinée au traçage spatial par la MOD

IV.2 Un traçage temporel

Batiot (2002) et Garry (2007) ont déjà montré l'intérêt de l'utilisation du Carbone Organique Total et Dissous pour le traçage qualitatif (marqueur de l'infiltration rapide) et quantitatif (minéralisation du COD) du temps de séjour. En effet, ils nous ont fourni une relation entre le temps de séjour moyen d'un écoulement et sa concentration en COD, nous permettant d'approcher le temps de résidence des écoulements du LSBB (cf. II.3.2.2). Cependant, cette relation de type hyperbolique est rapidement limitée par une pente très faible.

Dans la partie III.3, nous avons pu remarquer que la spectrofluorimétrie (notamment les massifs de fluorescence α et α') et la RPE nous permettaient d'une part de suivre des variations au cours du temps de la MOD du sol, mais aussi d'approcher l'évolution de celle-ci au sein du système. Nous allons donc essayer d'obtenir, à l'aide de ces techniques analytiques, appliquées à la MOD, un traceur quantitatif des temps de séjour.

IV.2.1 *Traçage ponctuel des temps de séjour à l'échelle saisonnière*

Nous entendons par traçage temporel ponctuel, la quantification du temps de séjour d'un écoulement à une période particulière, pendant laquelle il possède une signature distincte dont on connaît la date d'entrée dans l'hydrosystème. Il nous faut donc définir des marqueurs dont les variations en amont du système peuvent être suivies à l'exutoire. Nous savons que la nature de la MOD dans les sols varie au cours des saisons (cf. III.1.1.2). Nous allons donc essayer d'utiliser des indices nous permettant de suivre cette évolution saisonnière à la fois dans le sol et au niveau des écoulements à la manière des travaux de Baker *et al.* (1999).

IV.2.1.1 Définition des signaux fluorescents d'entrée et de sortie

L'idée est donc de définir un indice de fluorescence capable de représenter qualitativement et quantitativement le flux d'entrée et de sortie des MOD fluorescentes dans l'hydrosystème. Tout d'abord, nous savons que l'intensité de fluorescence d'un couple ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) donné est fonction de la concentration de l'espèce fluorescente décrite par ces longueurs d'onde. Par conséquent, afin de s'affranchir du bruit causé par les variations des teneurs en MOD, nous avons décidé d'utiliser le rapport entre l'intensité de fluorescence et la concentration en COD, définissant ainsi un indice de fluorescence du couple ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) :

$$\mathfrak{F}(\lambda_{ex}/\lambda_{em}) = \frac{If(\lambda_{ex}/\lambda_{em})}{[COD]}, \text{ avec } If(\lambda_{ex}/\lambda_{em}) : \text{intensité de fluorescence du couple } (\lambda_{ex}/\lambda_{em}).$$

A cela, il faut ajouter le fait que l'existence et l'amplitude du signal d'entrée ou de sortie, relatif à cet indice, va dépendre, pour le premier, de la quantité de pluie infiltrée et, pour le deuxième, du débit à l'exutoire. C'est pourquoi, l'indice $\mathfrak{F}(\lambda_{ex}/\lambda_{em})$ devra être pondéré par les pluies efficaces

(calculées selon la méthode décrite en II.1.5.2) pour le signal d'entrée et le débit de l'écoulement pour le signal de sortie, définissant ainsi un indice de « flux de fluorescence » ($\mathfrak{F}f$) du couple $(\lambda_{ex}/\lambda_{em})$:

$$\mathfrak{F}f_e(\lambda_{ex}/\lambda_{em}) = \mathfrak{F}f(\lambda_{ex}/\lambda_{em}) \times P_{eff}, \text{ pour le signal d'entrée avec } P_{eff} = \text{pluies efficaces}$$

$$\mathfrak{F}f_s(\lambda_{ex}/\lambda_{em}) = \mathfrak{F}f(\lambda_{ex}/\lambda_{em}) \times Q, \text{ pour le signal de sortie avec } Q = \text{débit de l'écoulement}$$

Dans notre cas, les sols étant la seule source de MOD, les indices de flux de fluorescence entrant seront calculés à partir des lixiviats.

IV.2.1.2 Traçage ponctuel par les indices de flux de fluorescence

IV.2.1.2.1 *Utilisation des maxima de fluorescence des massifs α et α'*

Les massifs α et α' étant les seuls identifiables à la fois dans les sols et dans tous les écoulements, nous avons tenté de suivre leur flux d'entrée dans le système et donc de définir des périodes particulières de fluorescence, pouvant s'observer jusqu'aux exutoires. La Figure IV-5 nous montre l'évolution des flux de fluorescence maximale aux longueurs d'onde d'excitation caractéristiques de ces massifs, à savoir 245 nm et 335 nm. Les flux entrants ($IFf_{maxe}(245 \text{ nm})$ et $IFf_{maxe}(335 \text{ nm})$) nous montrent plusieurs périodes, au cours desquelles leur intensité est particulièrement élevée, alternant avec d'autres où ils sont plus faibles. Ces différentes plages de fort flux de fluorescence forment donc une signature particulière qui peut se suivre au niveau des écoulements. En effet, l'examen des différents indices de flux de fluorescence maximale sortant nous permet d'approcher à l'échelle plurimensuelle un temps de séjour moyen des écoulements permanents de la galerie du LSBB, à un moment donné, caractérisé par l'arrivée aux exutoires d'une plage de forte fluorescence.

La détermination de ce temps de résidence n'est pas directe, notamment pour les écoulements A et B. En effet, les périodes de fort flux de fluorescence à l'entrée semblent a priori correspondre à celles observées au niveau des écoulements, nous permettant au premier abord à conclure à une restitution du signal simultanée. Cependant, nous avons remarqué dans la partie II.3.2.1, grâce aux variations de conductivité et de teneurs en Mg^{2+} , que ces deux points ont globalement un fonctionnement hydrologique par effet piston. Fort de cette information essentielle, nous pouvons alors conclure au déphasage des signaux d'entrée et de sortie, et associer le signal fluorescent sortant à celui entré pendant la précédente période où on observe une forte intensité du flux. Nous obtenons ainsi, pour l'écoulement A, un Temps de Transit (TdT) de 5 à 7 mois entre avril et juin 2007, et de 7 à 8 mois entre janvier et février 2008. De la même manière, pour B, on obtient un TdT de 6 à 9 mois entre avril et mai 2007, et de 7 à 8 mois entre janvier et février 2008. Malgré sa complexité, l'écoulement D peut être doté d'un TdT de 2 à 3 mois entre décembre 2006 et janvier 2007. On ne peut cependant pas retrouver, comme pour les écoulements précédents, le signal entré en avril – mai 2007.

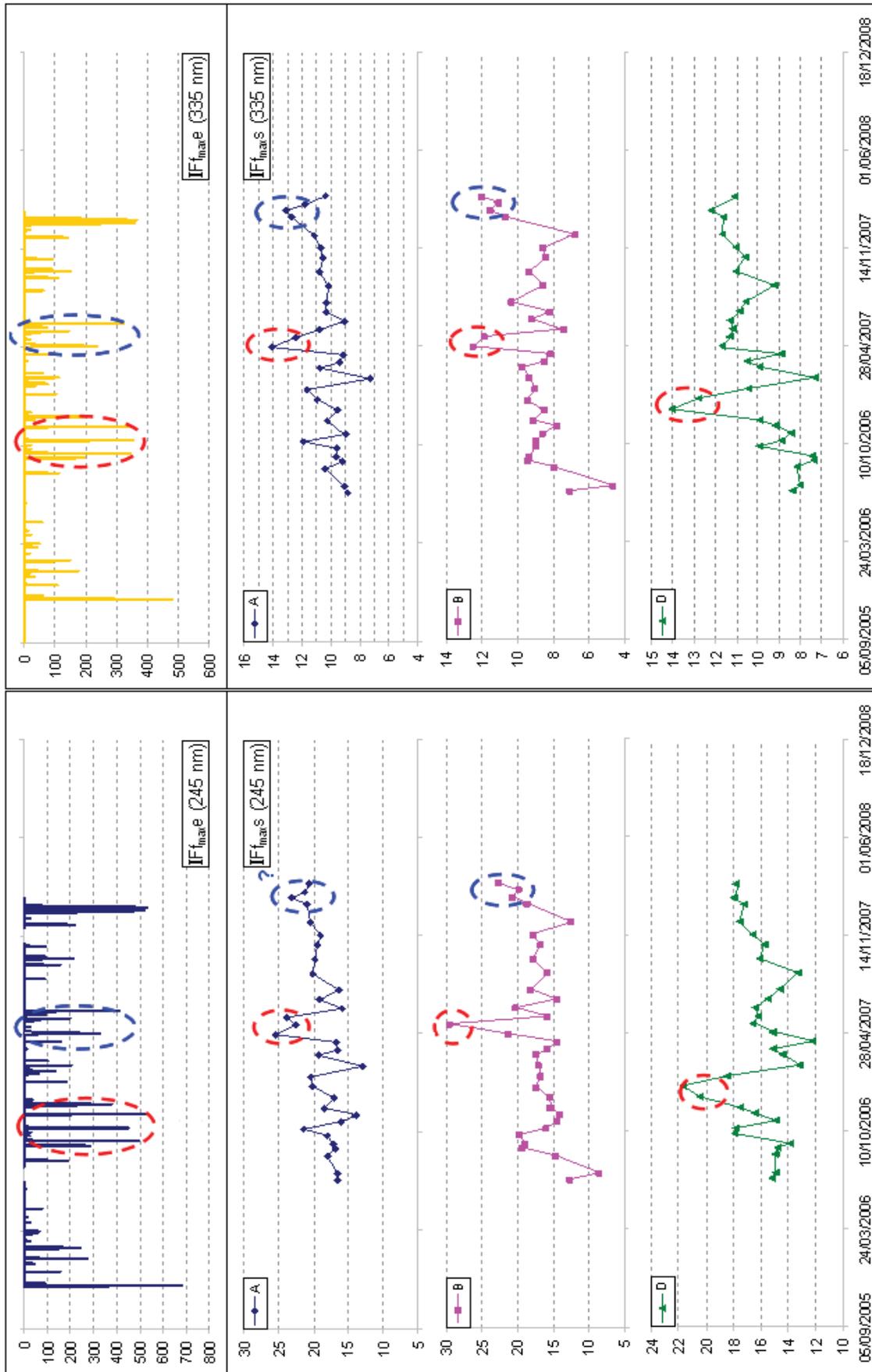


Figure IV-5 : Evolution des indices de flux de fluorescence maximale aux longueurs d'onde d'excitation 245 nm (massif α') et 335 nm (massif α) à l'entrée et à la sortie des écoulements permanents du LSBB

IV.2.1.2.2 Utilisation du couple ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) mesuré par les fluorimètres GGUN-FL30

Une autre possibilité d'utilisation des signaux de fluorescence comme traceur temporel consiste à suivre en continu l'intensité de fluorescence d'un couple ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) relatif à un massif de fluorescence de la MOD. Les fluorimètres GGUN-FL30 d'Albillia®, ordinairement utilisés pour le traçage artificielle fluorescent, permettent le suivi de l'intensité d'une plage de fluorescence centrée sur le couple (350 nm/427 nm). Bien que légèrement décalé, ce couple se situe dans les environs immédiats du maximum de fluorescence, caractéristique du massif α . Ces signaux de fluorescence peuvent, eux aussi, être traduits en indice de flux de fluorescence tel que décrit précédemment.

La Figure IV-6 nous montre, comme précédemment, des périodes de fort et de faible flux de fluorescence, alternant de façon quasi saisonnière, au niveau de l'écoulement B. De la même manière, les augmentations quasi simultanées des teneurs en Mg^{2+} et de l'indice de flux de fluorescence nous permettent de conclure au déphasage entre les signaux d'entrée et de sortie, attestant d'un fonctionnement hydrologique par effet piston. Nous obtenons donc plusieurs temps de transit : 7 à 8 mois pour les eaux de juillet à septembre 2006 et d'avril à mai 2007 ; 6 à 7 mois pour les eaux de novembre 2007.

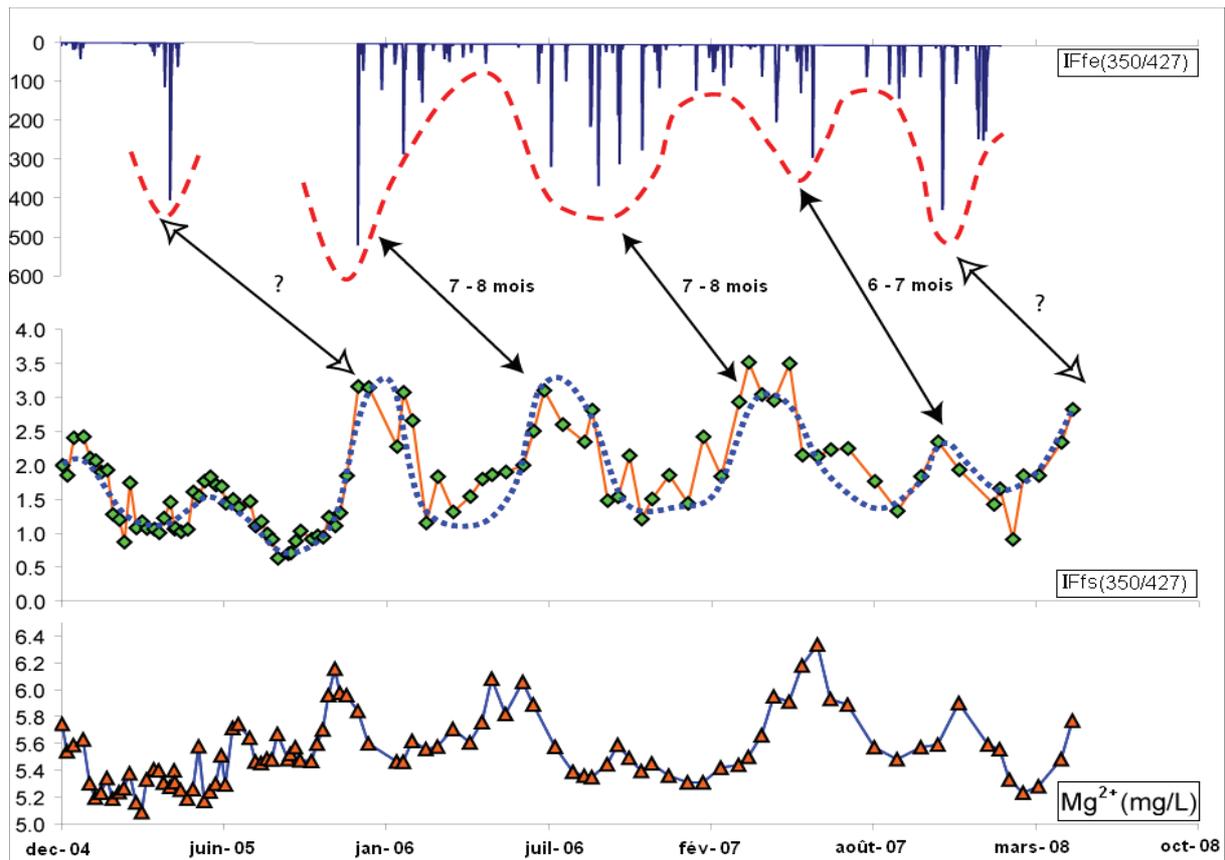


Figure IV-6 : Evolution des indices de flux de fluorescence entrant et sortant du couple (350 nm/427 nm) au niveau de l'écoulement B et ses variations de teneurs en Mg^{2+}

La Figure IV-7 nous montre l'évolution de ce même indice au niveau de l'écoulement D. Nous pouvons déjà remarquer que l'observation des plages de fort flux de fluorescence est plus difficile que

pour l'écoulement précédent. En effet, mis à part en juin et octobre 2005, les autres pics particuliers sont beaucoup moins identifiables à l'exutoire. Plusieurs causes peuvent en être à l'origine :

- tout d'abord, nous savons que globalement le temps de transit de l'écoulement D est plus faible que celui de l'écoulement B (cf. II.3.2.2), et a priori peut être même inférieur à la durée du flux de fluorescence d'entrée correspondant. Par conséquent, ce dernier doit être plus discrétisé : par exemple, la période marquée allant de juillet à novembre 2006 peut être divisée en deux parties, la première assez courte entre juillet et août 2006, et la seconde plus importante entre octobre et novembre 2006. Ainsi, contrairement à B, la restitution du signal fluorescent sera moins lissée, ayant pour effet une évolution plus accidentée de l'indice.
- D'autre part, les variations de Mg^{2+} attestent d'un mélange beaucoup plus important. En effet, contrairement à D, l'écoulement B a quasiment un fonctionnement de type piston (c'est-à-dire avec très peu de mélange). Pour ce genre d'écoulement, les variations du signal d'entrée sont mieux conservées et même intensifiées si le temps de transit de l'eau dans l'hydrosystème est suffisamment important.
- Enfin, il faut rappeler que D se situe à la base d'une zone fortement remaniée (d'où une diffusion du signal d'entrée plus importante) dans laquelle la phase argileuse est très importante, augmentant ainsi le phénomène d'adsorption des molécules fluorescentes (cf. IV.3.2.3).

Malgré ces difficultés, nous pouvons tout de même estimer un temps de transit de l'eau s'écoulant entre janvier et février 2008 d'environ 2 à 3 mois.

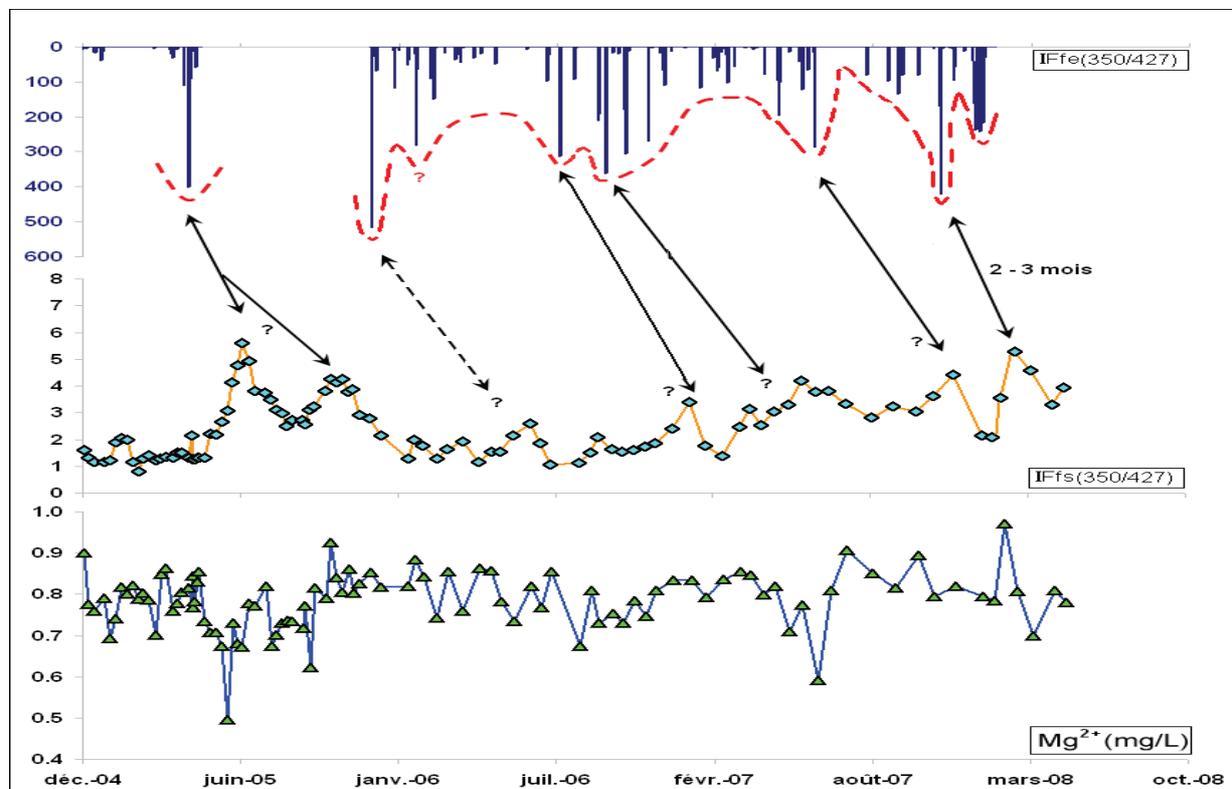


Figure IV-7 : Evolution des l'indices de flux de fluorescence entrant et sortant du couple (350 nm/427 nm) au niveau de l'écoulement D et ses variations des teneurs en Mg^{2+}

Nous pouvons enfin remarqué que les résultats obtenus par les fluorimètres de terrain sont semblables à ceux obtenus par les précédents indices. D'un point de vue opérationnel, il est donc possible de suivre des indices de fluorescence directement au niveau des écoulements, capables de nous donner une approximation des temps de transit moyens de ces derniers.

IV.2.1.3 **Utilisation de la RPE**

Dans la partie III.3.2.2, nous avons pu observer des variations quantitatives des espèces paramagnétiques présentes dans les sols, caractérisées par les raies ω et π . Puis, dans la partie IV.1.2.2, nous avons pu constater que seule la raie à 6.2 G était à la fois présente dans les sols (SA et SE1) et l'écoulement étudié (A). Et nous avons pu remarquer que l'échantillon d'avril 2007 présentait une intensité, notamment pour cette raie, largement supérieure par rapport aux autres périodes d'échantillonnage.

La Figure IV-8 récapitule le suivi des intensités de la raie ω présentes à la fois dans le sol et l'écoulement A. Nous pouvons noter que pour l'écoulement celle-ci a une intensité beaucoup plus forte en décembre 2007, comparativement aux autres périodes. Ainsi, cette signature remarquable dans l'eau souterraine est à rapporter à celle identifiée dans le sol. En effet, à la fin du mois d'avril 2007, une série de précipitations efficaces sur le secteur d'étude a entraîné l'espèce paramagnétique ω dans l'hydrosystème. Il s'avère que c'est à cette même période que le sol était marqué par une forte amplitude de la raie à 6.2 G. Par conséquent, cette signature remarquable a pu entrer dans l'hydrosystème pour en ressortir en décembre 2007 au niveau de l'exutoire. De ce fait, la RPE nous permet d'approcher un temps de transit de l'écoulement A en décembre 2007 d'environ 8 mois. Avec une fréquence de prélèvement plus importante, nous pourrions, comme pour les indices de fluorescence, utilisé un indice de flux entrant et sortant de l'espèce paramagnétique ω .

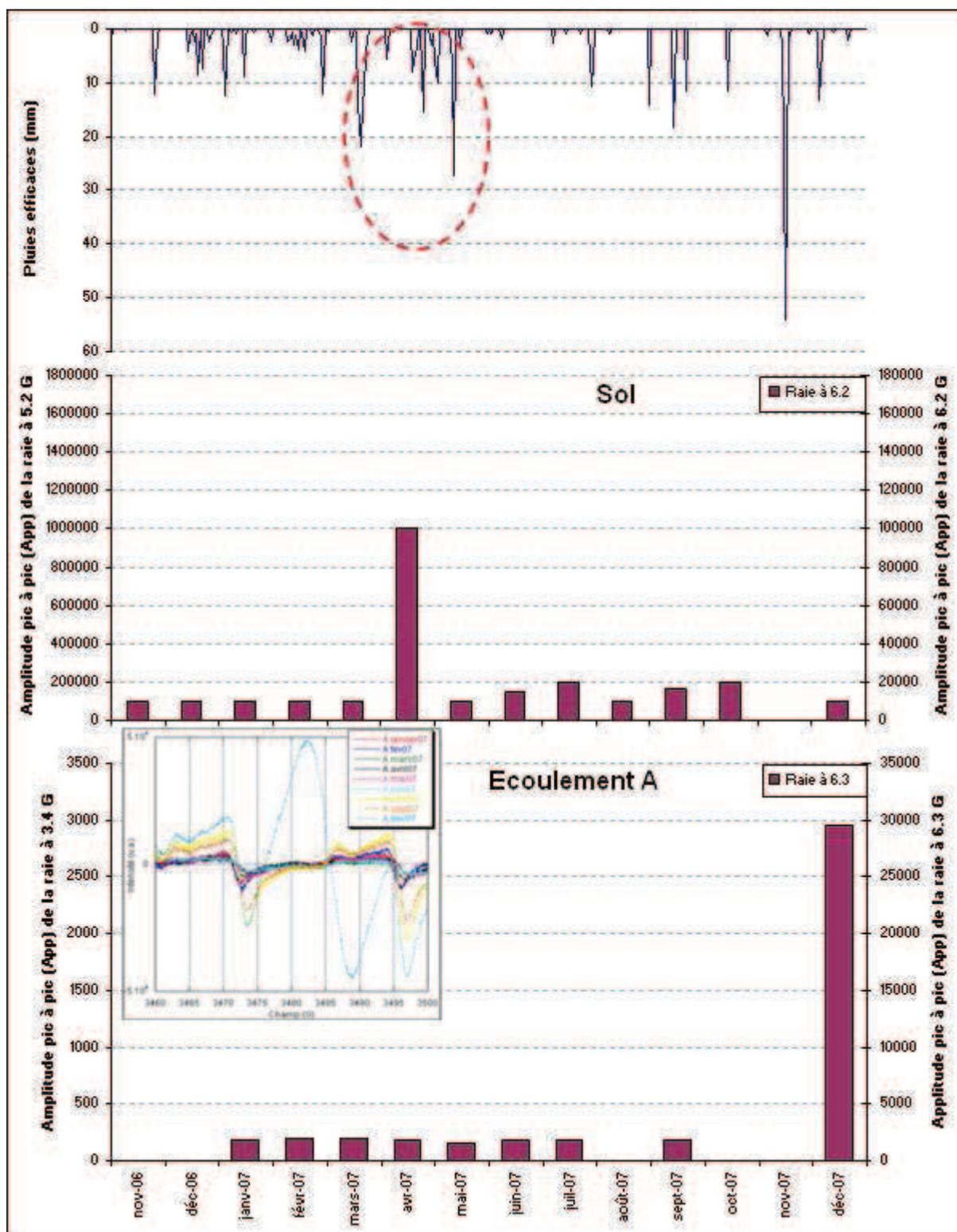


Figure IV-8 : Comparaison des évolutions mensuelles de la raie ω du sol et de l'écoulement A

IV.2.1.4 Bilan de la technique de quantification ponctuelle des temps de transit

Nous avons pu constater que les différents indices de fluorescence, ainsi que le suivi de la raie ω par RPE, nous permet d'approcher un temps de transit moyen à l'échelle mensuelle, voire saisonnière, des eaux souterraines karstiques marquées par une variation particulière (forte présence d'une espèce paramagnétique ou fort flux de fluorescence périodique) à un moment donné. Les valeurs ponctuelles du temps de transit ainsi obtenues sont de plus assez similaires d'un traceur à un autre.

Cependant, cette technique possède plusieurs inconvénients. En effet, le mode de fonctionnement hydrologique de l'écoulement semble être un facteur prépondérant dans la possibilité d'utilisation de ce type de traceur. Tout d'abord, il faut noter que son intérêt devient discutable pour des écoulements dont le temps de transit moyen est nettement inférieur à la durée du signal d'entrée correspondant : c'est le cas pour l'écoulement D, pour lequel il est difficile d'identifier une réelle tendance dans les variations des indices de fluorescence. D'autre part, ces mêmes problèmes peuvent survenir, si l'écoulement étudié présente une forte diffusion ou un fort mélange. En ce qui concerne les écoulements temporaires tels que C et GAS, leur rapide tarissement ne nous permet pas d'utiliser ce type de traçage. Malgré ces quelques déconvenues, ces traceurs ponctuels nous ont permis d'obtenir un certain nombre de valeurs du temps de transit, qui pourront nous être ensuite utiles pour valider un traceur continu, développé dans les paragraphes suivants.

IV.2.2 Traçage continu des temps de transit

L'idée est maintenant de développer un traceur pouvant être appliqué à un grand nombre de types d'écoulement. Ce dernier ne devra donc plus être caractéristique d'un signal d'entrée particulier, mais être lié à l'évolution des MOD au sein de l'hydrosystème. Dans la partie III.3.1.3, nous avons pu constater un déplacement vers les longueurs d'onde d'émission plus faibles des maxima de fluorescence des massifs α et α' , nous permettant de classer qualitativement les écoulements du LSBB selon leur temps de transit. L'objectif est donc de développer un indice permettant de mesurer cette évolution des matrices d'excitation-émission.

IV.2.2.1 Définition des indices utilisés

Nous nous sommes inspirés du HIX, développé par Zsolnay *et al.* (1999). Cet indice d'humification de type surfacique correspond au rapport d'intensité de fluorescence entre les molécules dont la longueur d'onde d'émission se situe dans le quart supérieur du massif, et les molécules dont la longueur d'onde d'émission se situe dans le quart inférieur du massif, pour une longueur d'onde d'excitation de 254 nm (cf. Figure III-7). Il va donc dépendre de la position en longueur d'onde d'émission du maximum de fluorescence du massif étudié et a fortiori de la taille moyenne des molécules mesurées. Ainsi, ce type d'indice va nous permettre de quantifier la diminution de la taille des molécules fluorescentes, observées précédemment et donc de suivre leur

évolution au sein de l'hydrosystème. Nous avons adapté cet indice aux massifs α et α' identifiés comme étant les seuls utilisables pour le traçage temporel, pour créer deux indices d'humification, que l'on nommera HIX_{α} et $HIX_{\alpha'}$ (Figure IV-9). On remarquera que le second correspond en fait au HIX défini plus haut la différence étant la longueur d'onde d'excitation qui a été définie à 260 nm à cause du paramétrage du spectrofluorimètre pour obtenir les MEE.

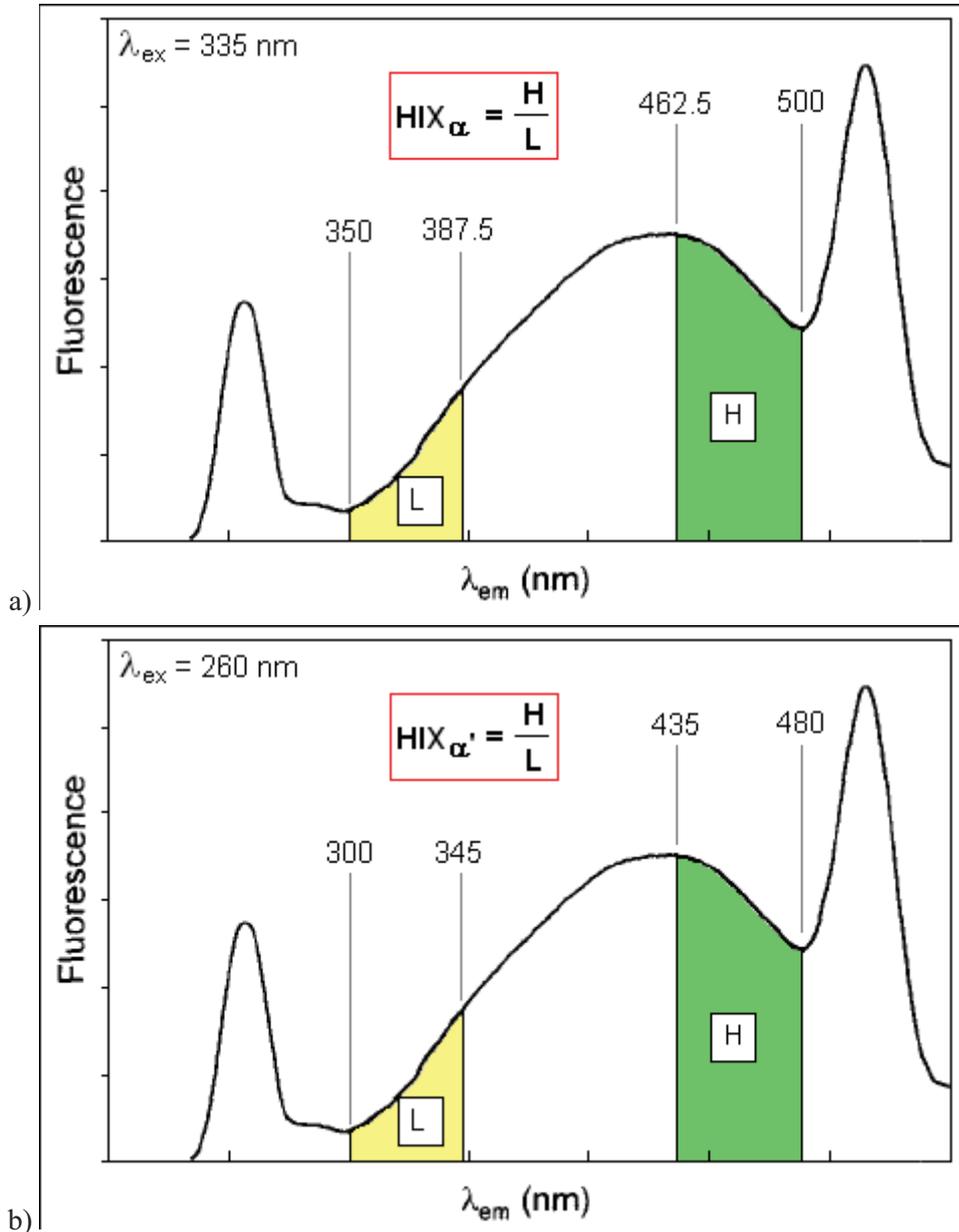


Figure IV-9 : Méthode de calcul des indices HIX_{α} (a) et $HIX_{\alpha'}$ (b)

IV.2.2.2 Etablissement de la relation $HIX = f(TdT)$, précision et limites de validité

Nous avons vu que Batiot (2002) et Garry (2007) ont pu, grâce à une relation établie entre le temps de séjour moyen d'écoulements karstiques et leur teneur moyenne en COD, obtenir une approximation des temps de transit moyens des écoulements du LSBB à l'échelle du cycle hydrologique. L'utilisation de cette relation s'avère très limitée car la pente de sa courbe représentative

devient rapidement très faible, ne permettant pas une bonne différenciation des écoulements. Nous pouvons tout de même utiliser les valeurs moyennes calculées sur un cycle hydrologique. A partir d'elles, nous avons pu établir deux relations logarithmiques entre ces dernières et la valeur moyenne du $HIX\alpha$ et $HIX\alpha'$ de plusieurs écoulements du LSBB sur deux cycles hydrologiques (Figure IV-10 et Figure IV-11). On obtient alors :

$$(1) HIX\alpha = -0.2152 \ln(TdT) + 1.6485$$

avec $r = -0.99$ pour 8 échantillons, soit significatif au seuil de 1 %

$$(1') HIX\alpha' = -3.0868 \ln(TdT) + 20.336$$

avec $r = -0.96$ pour 8 échantillons, soit significatif au seuil de 1 %

Si nous plaçons les lixiviats de sol sur les graphiques, nous pouvons déjà remarquer que les valeurs de HIX des relations (1) et (1') à l'origine correspondent bien aux valeurs mesurées, ce qui renforce la validité de la relation.

Afin de tenir compte de la distribution totale des échantillons d'eau souterraine autour des courbes représentatives de (1) et (1'), nous avons choisi d'encadrer ces relations par deux autres courbes correspondant à l'intervalle de confiance à 85% tiré de la relation de Yevjevich (1982) :

$$HIX_{(2,3)} = HIX_{(1)} \pm t_{85\%} \cdot \sigma_{HIX} \cdot \sqrt{(1-r^2) \frac{(n-1)^2}{n(n-2)}} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(\ln(TdT) - \overline{\ln(TdT)})^2}{\sigma_{\ln(TdT)}^2 (n-1)}}$$

avec $t_{85\%}$ la variable associée à la loi de Student à $(n-1)$ degré de liberté, $n = 8$ et σ_{HIX} et $\sigma_{\ln(TdT)}$ les écarts-types respectifs des valeurs HIX et $\ln(TdT)$ déterminées par les 8 valeurs observées.

L'espace délimité par ces deux courbes (en jaune sur les Figures) va donc nous permettre de donner un intervalle de temps de transit correspondant à une valeur de HIX. On obtient alors :

$$(2) HIX\alpha_{sup} = -0.1963 \ln(TdT) + 1.623 \quad \text{et} \quad (3) HIX\alpha_{inf} = -0.2229 \ln(TdT) + 1.5918$$

$$(2') HIX\alpha'_{sup} = -3.2795 \ln(TdT) + 22.116 \quad \text{et} \quad (3') HIX\alpha'_{inf} = -3.2105 \ln(TdT) + 20.232$$

Nous pouvons, ainsi, définir le domaine de validité des relations (1) et (1'). La borne inférieure de validité est obtenue par l'application de (1) ou (1') à la valeur maximale du HIX correspondant, observée dans la population des échantillons. La borne supérieure sera définie selon la précision voulue pour les temps de séjour calculés. Nous allons prendre pour exemple le cas où nous souhaiterions obtenir une approximation du temps de transit à plus ou moins 1.5 mois. Dans ce cas, nous allons d'abord déterminer le HIX_{min} pour lequel l'écart entre la valeur du temps de séjour calculée par la relation (2) ou (2') et celle calculée par la relation (3) ou (3'), est supérieure à notre précision. La limite supérieure de validité correspondra donc à la valeur du temps de séjour calculée pour le HIX_{min} par la relation (1) ou (1').

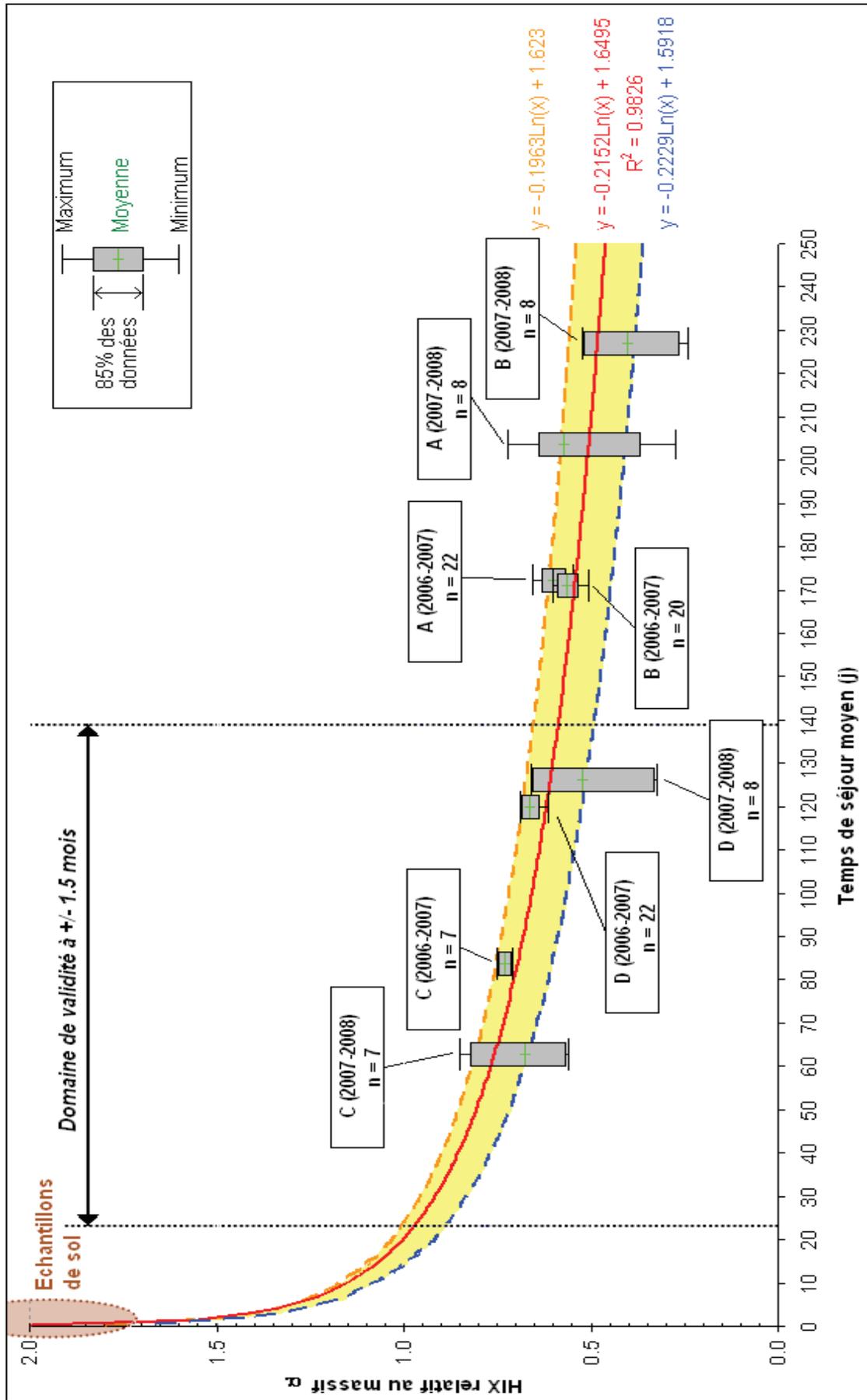


Figure IV-10 : Relation entre le temps de séjour moyen à l'échelle du cycle hydrologique et le HIX α

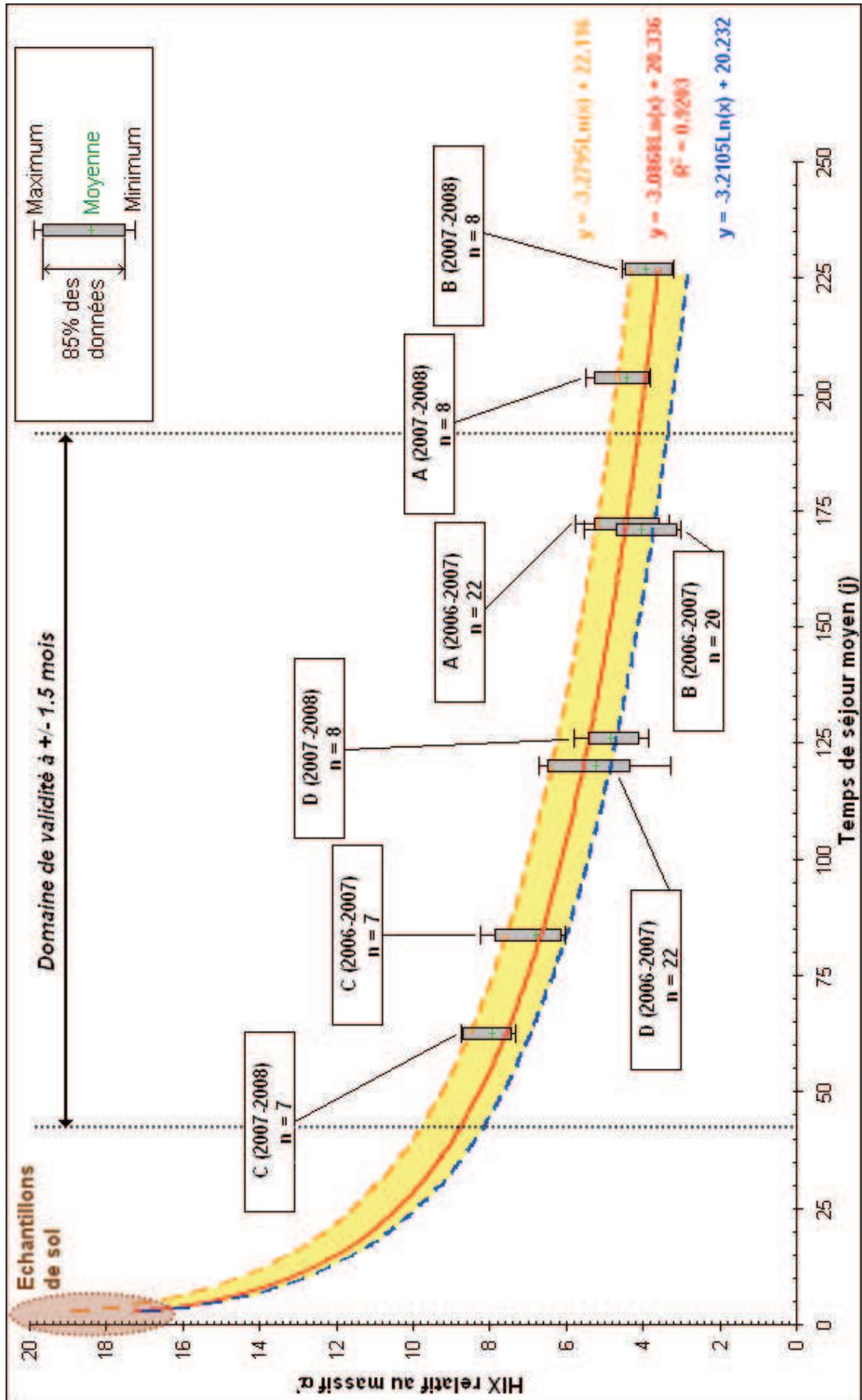


Figure IV-11 : Relation entre le temps de transit moyen à l'échelle du cycle hydrologique et le HIX α'

Lorsque nous comparons les deux courbes obtenues, nous pouvons d'ores et déjà remarquer que la relation relative au $HIX\alpha'$ est meilleure que celle relative au $HIX\alpha$. Tout d'abord, à la vue des coefficients de détermination, la dispersion des mesures du premier indice est beaucoup moins forte que celle du second. De ce fait, l'espace délimité par les deux courbes encadrant la relation est plus important pour le $HIX\alpha$ que pour le $HIX\alpha'$. De plus, la pente de la courbe représentative des variations du $HIX\alpha$ s'affaiblit rapidement n'apportant pas réellement une nette amélioration par rapport à la relation de Batiot (2002) avec le COD.

D'autre part, le Tableau IV-2 résume les différents domaines de validité des relations (1) et (1') selon la précision voulue et le pourcentage d'extrema enlevés au départ. Nous pouvons remarquer que l'indice $HIX\alpha'$ possède un domaine d'utilisation plus étendu que l'indice $HIX\alpha$. En effet, dans l'exemple au dessus, pour une précision de plus ou moins 1.5 mois, le premier nous permet de quantifier un temps de séjour variant de 43 à 193 jours, au lieu de 23 à 138 jours pour le second. Cette remarque corrobore encore une fois le fait que la courbe relative au $HIX\alpha$ montre une plage de variation utilisable très restreinte. Les causes de cette restriction proviennent du degré de réactivité des molécules fluorescentes du massif α et seront discutées dans la partie IV.3.2.3. Cependant, le principal intérêt de ce tableau est de déterminer, selon le temps de transit calculé, la précision de la valeur obtenue (± 1 , 1.5 ou 2 mois).

| Pourcentage d'extrema enlevés | Type HIX | Domaine de validité | | | | | | | | |
|-------------------------------|----------|---------------------|---------|--------------|-------------|---------|--------------|-----------|---------|--------------|
| | | +/- 1mois | | | +/- 1.5mois | | | +/- 2mois | | |
| | | TdS min | TdS max | Δ HIX | TdS min | TdS max | Δ HIX | TdS min | TdS max | Δ HIX |
| 5% | alfa | 23j | 77j | 0.260 | 23j | 117j | 0.350 | 23j | 158j | 0.415 |
| | alfa' | 43j | 95j | 2.447 | 43j | 144j | 3.731 | 43j | 193j | 4.635 |
| 10% | alfa | 23j | 91j | 0.296 | 23j | 135j | 0.381 | 23j | 175j | 0.437 |
| | alfa' | 43j | 108j | 2.843 | 43j | 170j | 4.243 | 43j | 227j | 5.136 |
| 15% | alfa | 23j | 95j | 0.305 | 23j | 138j | 0.386 | 23j | 182j | 0.445 |
| | alfa' | 43j | 123j | 3.244 | 43j | 193j | 4.635 | 43j | 266j | 5.625 |
| 20% | alfa | 23j | 97j | 0.310 | 23j | 144j | 0.395 | 23j | 186j | 0.450 |
| | alfa' | 43j | 140j | 3.644 | 43j | 219j | 5.025 | 43j | 302j | 6.017 |

Tableau IV-2 : Récapitulatif des différents domaines de validité des relations $HIX=f(TdT)$ selon la précision voulue et le taux d'extremum enlevé

IV.2.3 Validation et application de la relation au calcul du temps de transit

IV.2.3.1 **Confrontation des résultats obtenus par le traçage ponctuel et continu**

Nous avons donc réussi à développer un certain nombre de traceur du temps de transit. Certains peuvent nous donner des informations ponctuelles (c'est-à-dire à certaines périodes particulières), alors que d'autres peuvent nous permettre d'obtenir un temps de transit moyen en continu. Le Tableau

IV-3 confronte les divers résultats obtenus par le traçage ponctuel à ceux calculés par les relations précédemment définies, liant les indices HIX au temps de transit.

| Données du traçage ponctuel | | | | Plage des valeurs du traçage continu correspondante | | | |
|-----------------------------|--------------|----------------|-----------------------|---|------------|------------------|------------|
| Sources | Echantillons | Périodes | Temps de séjour (TdS) | HIX α | | HIX α' | |
| | | | | TdS calculés (j) | TdS (mois) | TdS calculés (j) | TdS (mois) |
| <i>lf(245) et lf(335)</i> | A | avr-07/juin-07 | ≈ 5-7 mois | 129 - 157 | 4.3 - 5.1 | 164 - 215 | 5.4 - 7.1 |
| <i>RPE</i> | A | déc-07 | ≈ 7-8 mois | 159 | 5.2 | 206 | 6.8 |
| <i>lf(245) et lf(335)</i> | A | janv-08 | ≈ 7-8 mois | 163 | 5.4 | 209 | 6.9 |
| <i>lf(terrain)</i> | B | juil-06/sept06 | ≈ 7-8 mois | n.a | n.a | n.a | n.a |
| <i>lf(terrain)</i> | B | mars-07/mai-07 | ≈ 6-8 mois | 125 - 146 | 4.1 - 4.8 | 202 - 274 | 6.6 - 9.0 |
| <i>lf(335)</i> | B | avr-07/mai-07 | ≈ 7-8 mois | 130 - 153 | 4.3 - 5.0 | 198 - 213 | 6.5 - 7.0 |
| <i>lf(245)</i> | B | mai-07 | ≈ 6-9 mois | 138 | 4.5 | 274 | 9.0 |
| <i>lf(terrain)</i> | B | nov-07 | ≈ 5 mois | 194 | 6.4 | 194 | 6.4 |
| <i>lf(245) et lf(335)</i> | B | janv-08/fev-08 | ≈ 7-8 mois | 187 - 194 | 6.1 - 6.4 | 180 - 256 | 6.0 - 8.4 |
| <i>lf(245) et lf(335)</i> | D | dec-06/janv-07 | ≈ 2-3 mois | 56 - 115 | 1.8 - 3.8 | 112 - 132 | 3.7 - 4.3 |
| <i>lf(terrain)</i> | D | fev-08 | ≈ 2-3 mois | 93 | 3.1 | 143 | 4.7 |

Tableau IV-3 : Comparatif des temps de transit calculés par le traçage ponctuel et continu

Nous pouvons remarquer que dans la majorité des cas, le HIX relatif au massif α' donne une meilleure approximation des temps de transit. En effet, huit sur les dix temps de transit obtenus par le traçage ponctuel valident cette relation. Cependant, nous pouvons noter que pour des temps de transit relativement courts (entre 2 et 5 mois) le HIX relatif au massif α semble donner de meilleurs résultats. Ainsi, il nous est possible d'améliorer le calage des courbes de traçage temporel continu en ajoutant les données obtenues par le traçage temporel ponctuel.

IV.2.3.2 Application sur les systèmes de Fontaine de Vaucluse et St Trinit

Afin d'améliorer la validation de la relation relative au HIX α' , nous avons appliqué cette dernière à une source pérenne du plateau d'Albion (St Trinit) et à l'exutoire principal du système de Fontaine de Vaucluse, présentant les mêmes caractéristiques climatiques et morphologiques que les écoulements du LSBB, mais impactés par une pollution anthropique. Le HIX α' de St Trinit varie de 4.73 à 5.67, donnant par calcul un temps de transit variant de 115 jours \pm 1 mois à 157 jours à \pm 1.5 mois, correspondant bien aux valeurs moyennes du temps de transit définies par Batiot (2002). En revanche, les valeurs du HIX α' de la Fontaine de Vaucluse correspondent à un temps de transit variant de 93 jours \pm 1mois à 124 jours \pm 1.5 mois, ce qui est très faible, d'autant plus que la période des prélèvements se situait au cours d'un étiage exceptionnel (Débit minimal de 2.1 m³/s).

Par conséquent, alors qu'une pollution anthropique (St Trinit) ne semble pas affecter la qualité de notre traceur du temps de transit, des difficultés apparaissent lorsqu'il est utilisé pour des hydrosystèmes ayant des réserves importantes, dans lesquelles des eaux pluriannuelles (où la signature organique présente une maturation très importante) sont mélangées avec des eaux récemment infiltrées (Fontaine de Vaucluse).

IV.3 Apport à la dynamique de la MOD dans les hydrosystèmes karstiques

Nous avons vu, dans la partie I.3.2, les principaux phénomènes naturels responsables des variations de la concentration et de la nature des matières organiques naturelles depuis le sol jusqu'à l'exutoire. Comme nous utilisons un traceur réagissant avec son environnement, il est intéressant de connaître les modalités du devenir du traceur organique (MOD) dans le karst et dans quelles mesures les types de molécules utilisées sont touchés par ces phénomènes. Pour cela, un ensemble d'expérimentations a été mené concernant l'extraction de la matière organique des sols, la lixiviation et le suivi d'un réacteur de simulation du karst en laboratoire.

IV.3.1 *Signal d'entrée : comparaison des MOD lixiviées et extraites*

IV.3.1.1 **Protocole d'extraction des matières organiques du sol**

L'extraction des MOD de sol a été réalisée en quatre étapes (Figure IV-12). Tout d'abord, un mélange grossier est effectué entre 100 g de sol, préalablement broyé, et 200 g d'eau Milli-Q (18 M Ω .cm ; [COD] < 0.1 mg/L). L'échantillon obtenu est ensuite placé dans un agitateur à bascule REAX2 de ®Heidolph pendant 1 h à 35 tr/min. Puis, afin de faciliter la récupération de la solution de sol, les échantillons sont placés dans une centrifugeuse SIGMA 6K15 de ®Biolock pendant 10 min à une vitesse de 5000 tr/min. Enfin, l'extrait est obtenu par filtration à 0.7 μ m sur filtre en fibre de verre (préalablement chauffé à 500 °C). La MOD extraite par cette méthode représente la quantité totale de MOD du sol.

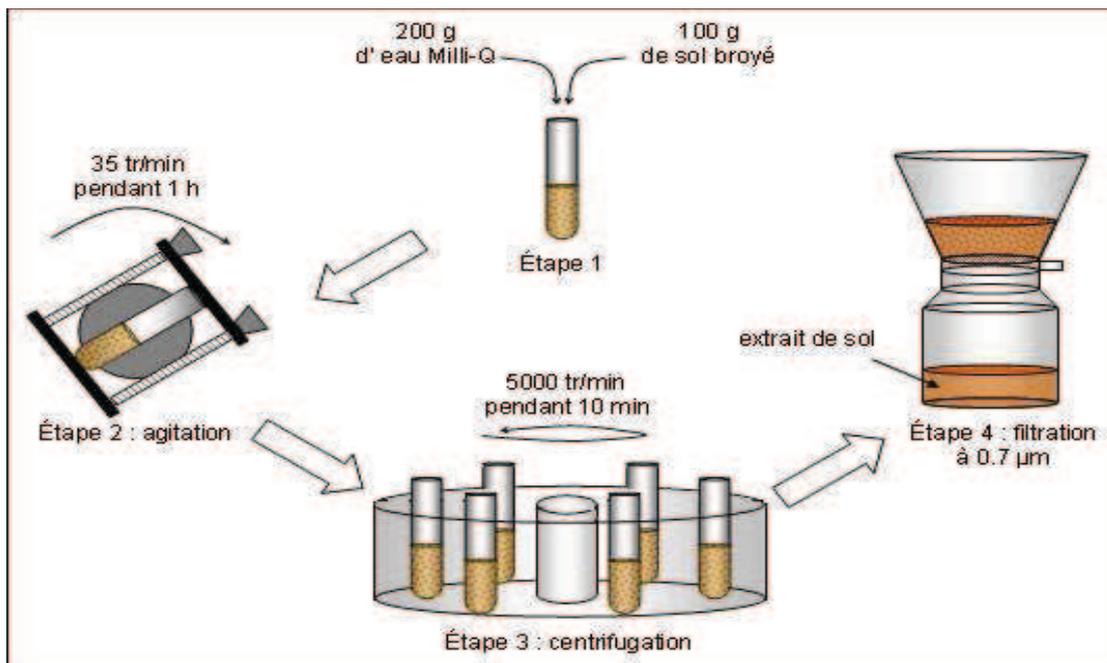


Figure IV-12 : Protocole d'extraction de la MOD des sols

IV.3.1.2 La lixiviation, un premier tri des MOD du sol

Il est intéressant de savoir quelle est la proportion de la MOD du sol qui est entraînée par les eaux de pluie dans l'hydrosystème. Pour cela, nous avons suivi le rapport entre la concentration en MOD des lixiviats et celle des extraits correspondants. La Figure IV-13 nous montre la fraction moyenne de la MOD transportable par les eaux d'infiltration des différents sols, par rapport à la quantité présente dans ceux-ci. Nous pouvons tout d'abord remarquer que la proportion de la MOD mobilisable par l'infiltration des précipitations reste faible (en moyenne sur les trois sols environ 25 %). Cependant, il existe tout de même des différences notables suivant la couverture des sols. En effet, il apparaît que le sol nu (SE1) possède une fraction mobilisable par les eaux d'infiltration plus importante que les sols sous couvert végétal (SA et SE2). Ceci peut s'expliquer par le fait que les sols nus sont beaucoup plus sujets à l'érosion [Roose (1994)]. Ainsi, les structures organiques qui les composent sont beaucoup plus fragmentées et/ou fragiles, et libèrent donc plus facilement leurs composés organiques dans l'eau.

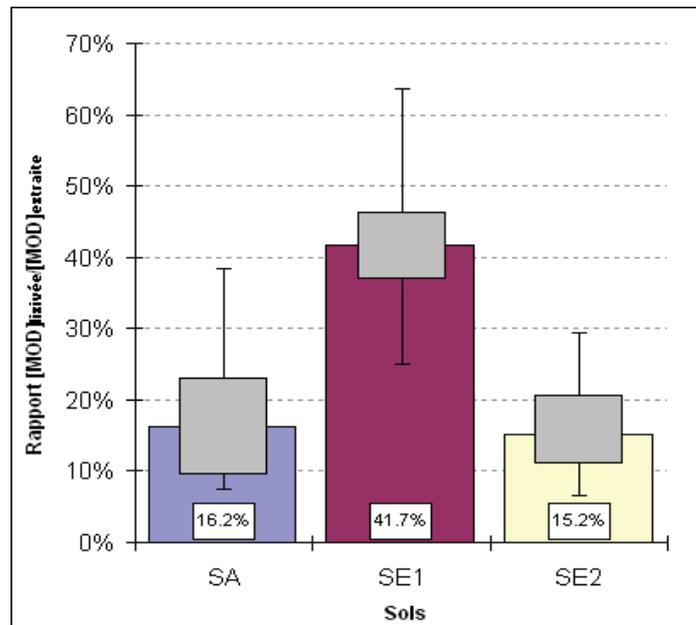


Figure IV-13 : Fraction de la MOD entraînée par les eaux d'infiltration (pour chaque sol n = 14)

L'examen des MEE des extraits de sol (Figure IV-14), notamment la position en longueur d'onde d'émission du maximum de fluorescence, corrobore cette observation. En effet, les MOD extraites du sol SE1 (sans couvert végétal) possèdent des massifs de fluorescence légèrement décalé vers des longueurs d'onde d'émission plus petites que ceux des sols SA et SE2 (sous couvert végétal). On passe par exemple d'une longueur d'onde d'émission maximale du massif α de 470 nm pour le lithosol sols sous couvert végétal, à 446 nm pour le lithosol nu. Les MOD fluorescentes de SE1 ont donc un poids moléculaire légèrement plus faible que celles extraites des sols SA et SE2.

De la même manière, on montre que la MOD lixiviée des sols correspondants ont une taille plus petite que celle extraite. Ceci rejoint le discours tenu dans la partie I.3.2.1, selon lequel la solubilité de

la MOD dépend de son degré de polymérisation : l'eau météoritique en s'infiltrant dans le sol rencontre des structures organiques plus ou moins polymérisées suivant le contexte climatique, mais aussi suivant le degré d'érosion du sol. Ainsi, plus ces polymères organiques seront fragiles ou fragilisés, plus ils vont libérer de substances organiques d'un poids moléculaire beaucoup plus faible que ces derniers.

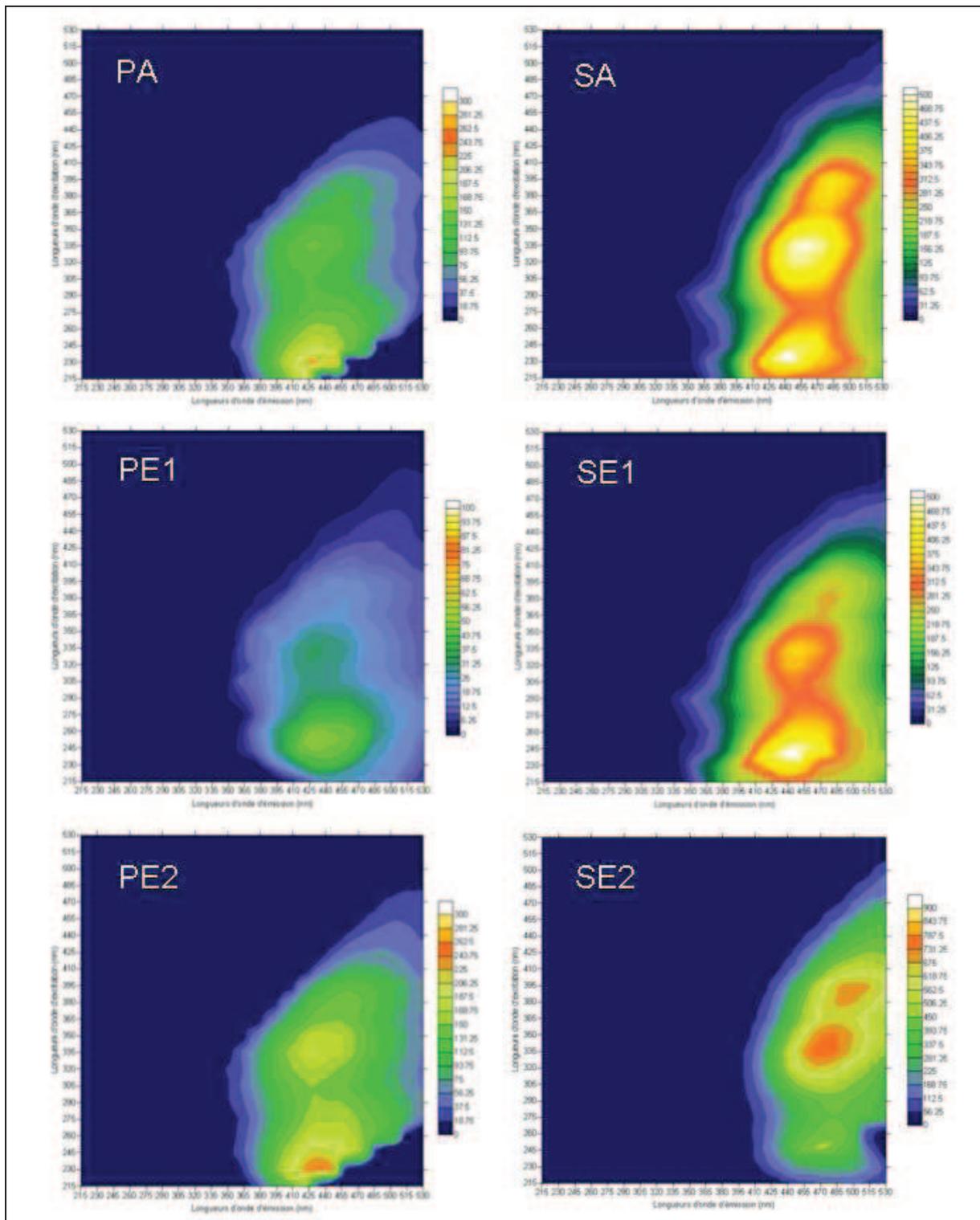


Figure IV-14 : Comparaison des spectres de fluorescence 3D des lixiviats (colonne de gauche) et des extraits (colonne de droite) de sol correspondants

IV.3.2 *Evolution de la MOD dans l'hydrosystème*

Une fois la MOD entrée dans le système, nous avons vu qu'elle subit deux principaux phénomènes : la biodégradation et l'adsorption. Nous allons donc essayer de caractériser dans quelles mesures ces phénomènes agissent sur la MOD globale et celle fluorescente.

IV.3.2.1 **Caractéristiques du réacteur « mini-karst »**

Afin de caractériser les phénomènes responsables de la diminution de la concentration (cf. I.3.1.2), mais aussi de la taille (cf. III.3.1.3) de la MOD dans un hydrosystème karstique, nous avons mis en place en laboratoire un réacteur carbonaté dans lequel un lixiviat de sol a pu évoluer pendant 6 mois.

IV.3.2.1.1 *Préparation d'une solution se rapprochant d'une eau d'infiltration*

Puisque nous voulons nous rapprocher le plus possible du signal d'entrée de notre site d'étude (LSBB), nous avons prélevé les deux principaux types de sol présents sur le bassin d'alimentation des écoulements étudiés, à savoir les sols SA et SE1. Pour chacun d'eux, nous avons arrosé, à l'aide d'un diffuseur à air comprimé, une colonne de sol de 27 cm d'épaisseur sur une surface de 0.1 m², avec de l'eau distillée (2.5 µS/cm et [COD] < 0.1 mg/L). Le débit de la « précipitation » simulée a été surveillé de façon à ce qu'il n'y ait pas de submersion, et correspond à une intensité de 100 mm/h (Figure IV-15). Les lixiviats obtenus ont été mélangés en respectant les proportions de la couverture des sols sur le terrain : 55 % (SA) – 45 % (SE1). Une fois le mélange homogénéisé, il est placé dans le réacteur.

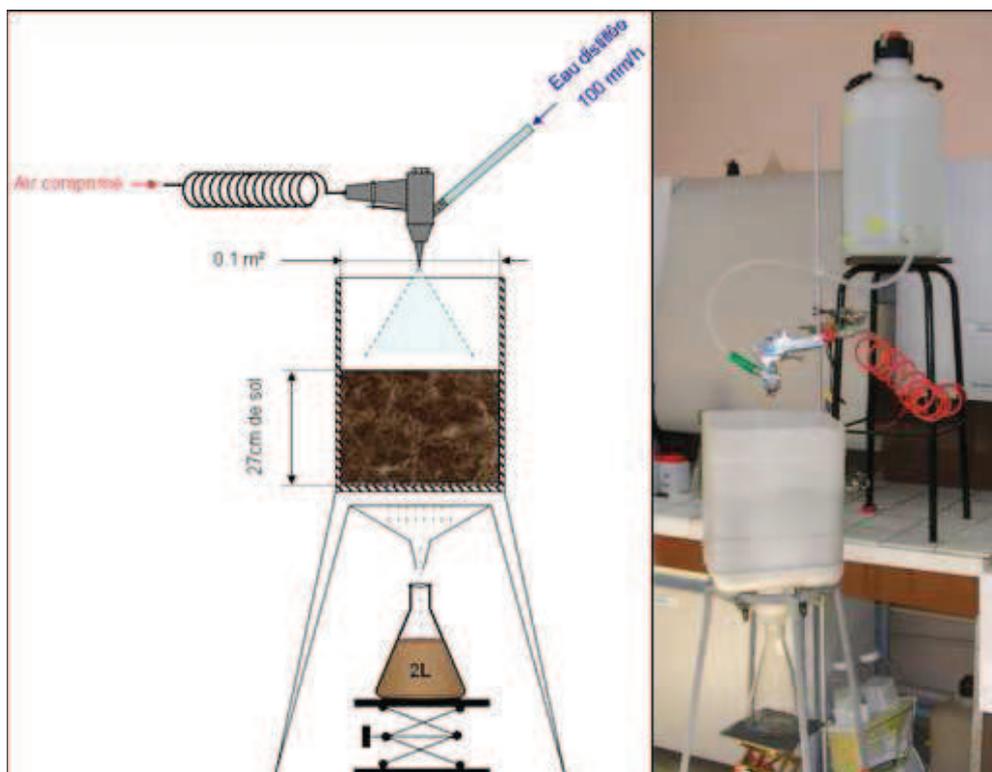


Figure IV-15 : Montage de percolation équivalent à une pluie de 100 mm/h

IV.3.2.1.2 *Mise en place du réacteur « mini-karst »*

Toujours dans un souci de se rapprocher le plus possible de l'hydrosystème karstique de notre site d'étude, la précédente solution de sol est versée dans un aquarium rempli de fragments de calcaire, prélevés dans la galerie anti-souffle du LSBB. Ce même aquarium est placé dans un bain thermostaté à une température d'environ 16 °C, et une pompe d'aquarium a été installée à sa base pour que l'eau puisse circuler dans tout le réacteur (Figure IV-16). L'ensemble du système est placé dans une pièce climatisée et dans l'obscurité.

Les échantillons sont prélevés grâce à une dérivation du circuit sortant de la pompe. La conductivité, la température et le pH de la solution ont été mesurés en continu afin de vérifier la stabilité du système et une sonde de mesure de l'oxygène dissout permet la mesure de ce paramètre au moment de chaque prélèvement.

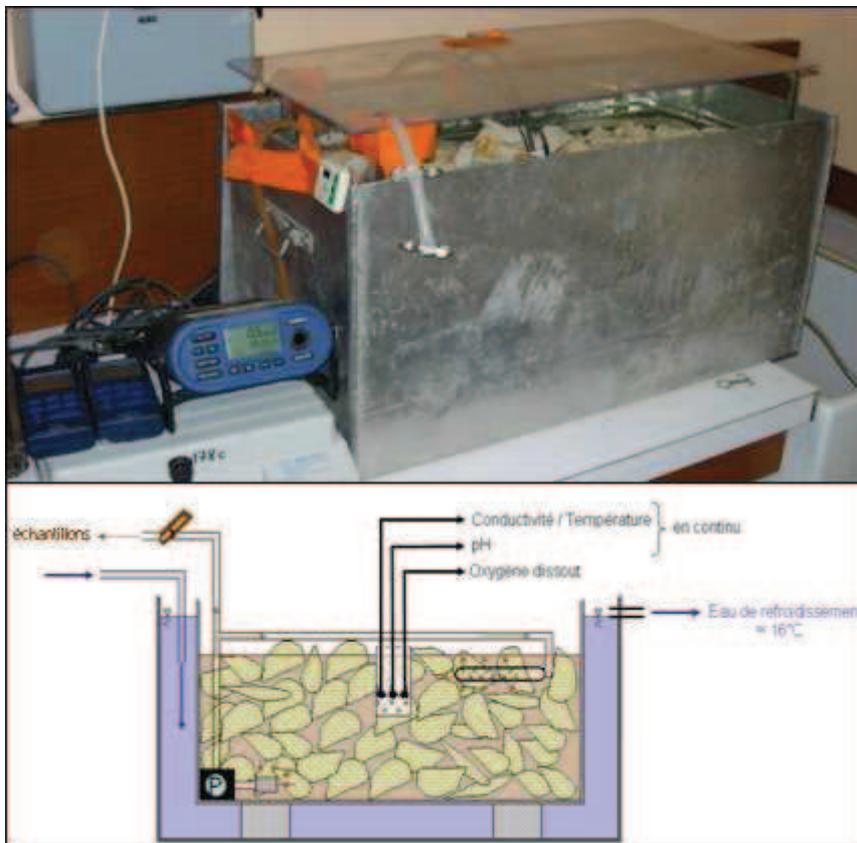


Figure IV-16 : Montage du réacteur « mini-karst »

L'objectif de cette expérience est de comparer les cinétiques de disparition de la MOD entre l'hydrosystème naturel et le réacteur et de caractériser dans quelle proportion les phénomènes responsables de cette disparition agissent sur les MOD.

IV.3.2.2 **Dynamique évolutive de la MOD globale**

Nous avons vu dans la partie II.3.2.2 que Batiot *et al.* (2000) avait déjà réalisé ce genre d'expérimentation dans un réacteur fermé vis-à-vis de l'atmosphère contrairement au nôtre, et avait

suivi l'évolution de la concentration en MOD en fonction du temps de séjour. La Figure IV-17 nous permet de comparer l'évolution de cette dernière pour le système naturel, le réacteur en milieu aérobie et le réacteur en milieu anaérobie de Batiot *et al.* (2000).

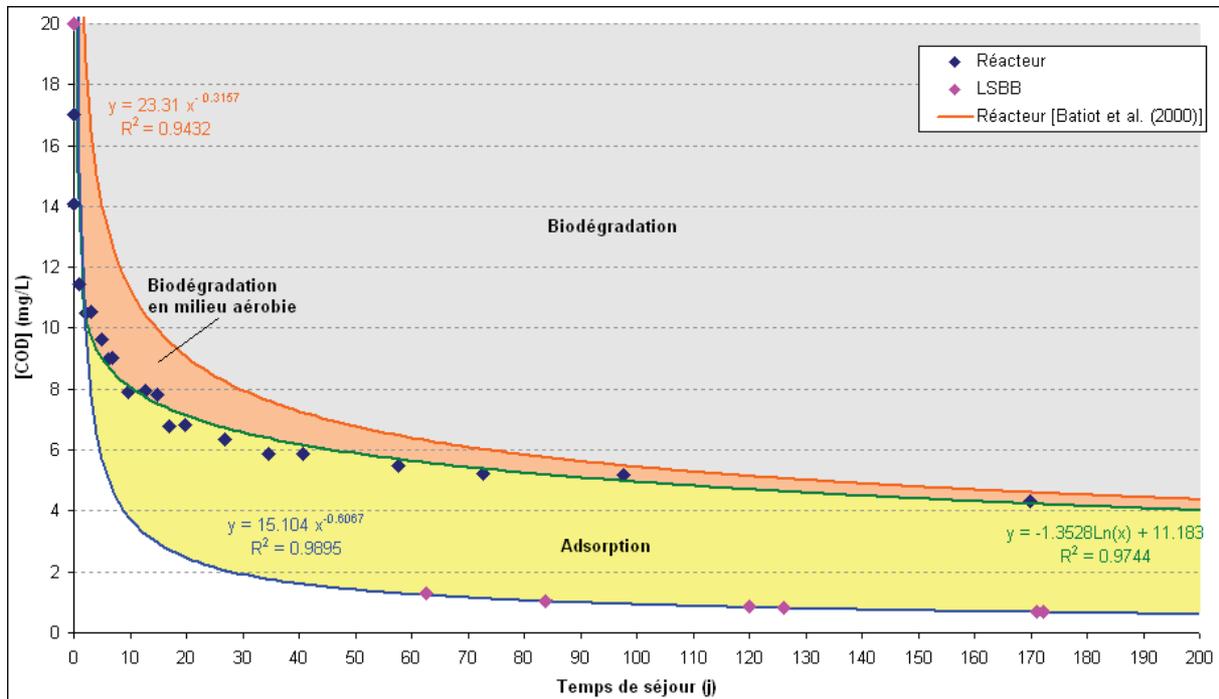


Figure IV-17 : Comparaison des évolutions de la concentration en MOD en fonction du temps de séjour pour le système naturel, le réacteur « mini-karst » et le réacteur de Batiot *et al.* (2000)

Il est à noter tout d'abord que la cinétique de disparition de la MOD « mobile » (c'est-à-dire présentes dans l'eau) est plus rapide dans le milieu naturel que dans les réacteurs, qu'ils soient oxygénés ou non. L'activité bactérienne n'est donc pas totalement responsable de la dynamique globale des MOD mobiles. Nous mettons ainsi en évidence le rôle non négligeable de la capture de celles-ci par adsorption. En effet, la surface de contact du calcaire, contenu dans les réacteurs, est nettement plus faible que dans un système naturel, qui contient, par conséquent, beaucoup plus d'agiles de décalcification et a fortiori plus de sites d'adsorption. D'autre part, les expériences de Morrissey & Grismer (1999) ont montré que le phénomène d'adsorption des composés organiques sur différents types d'argiles est relativement rapide et quasiment irréversible. Nous pouvons donc postuler que, dans les réacteurs, ces sites d'adsorption de la MOD sont rapidement saturés et ainsi, l'évolution de leur concentration n'est due, très vite, qu'à la biodégradation.

La différence, relativement faible, entre le réacteur mini-karst et le réacteur de Batiot *et al.* (2000) est probablement due à la différence d'oxygénation du système. En effet, ce dernier opérait en milieu fermé et il est probable que le manque d'oxygène ait pu limiter les cinétiques de biodégradation. Par contre, à 200 jours, les métabolites aérobie ou anaérobie parviennent au même taux de COD minéralisé. Ainsi, seule la vitesse de biodégradation a été impactée par la différence d'oxygénation.

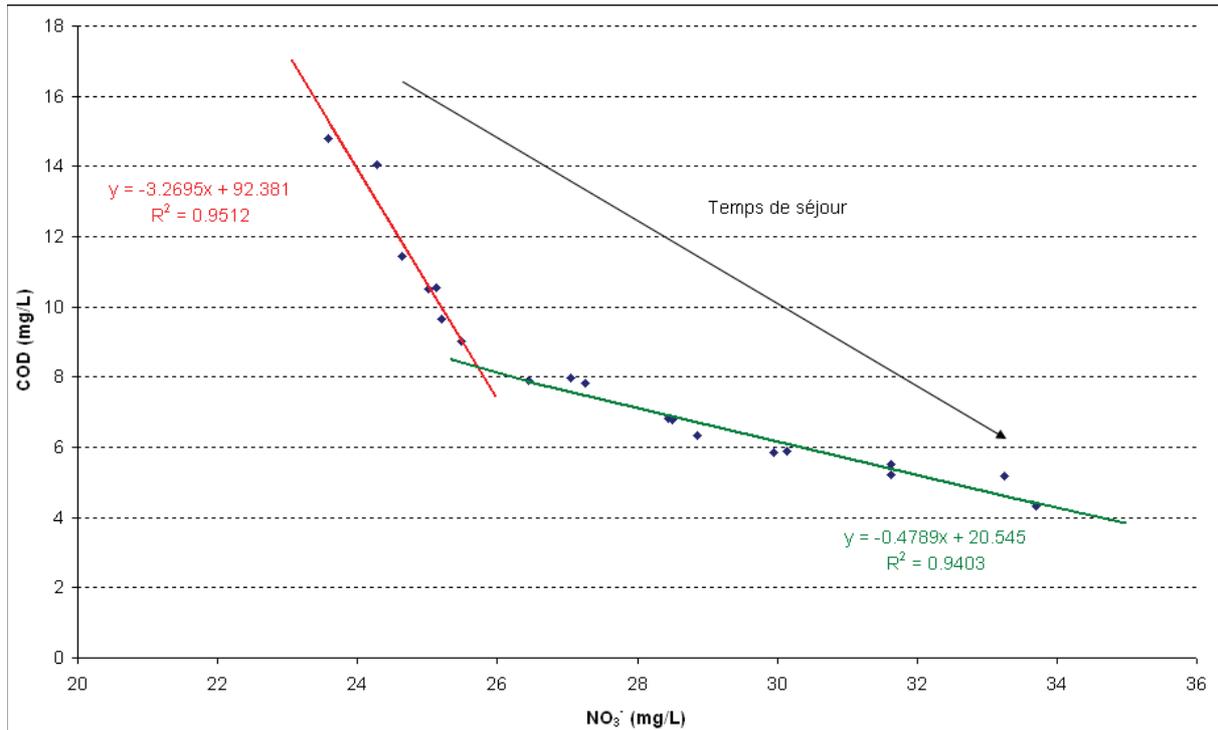


Figure IV-18 : Evolution comparée des concentrations en MOD et du nitrate dans le réacteur « mini-karst »

Au cours de l'expérimentation, nous avons remarqué une augmentation des nitrates. Comme la seule source d'azote dans le réacteur est la MOD, ces nitrates ne peuvent qu'avoir pour origine la biodégradation des MOD azotées. La Figure IV-18 nous montre que la minéralisation de ces molécules organiques azotées est moins importante au début de l'expérience, qu'à la fin. En effet, à partir du 26^{ème} jour, nous pouvons observer une forte augmentation de l'apparition des nitrates dans le réacteur. Emblanch *et al.* (2008) ont observé le même déphasage entre la production de nitrates et la minéralisation du COD. Ceci nous indique donc que la population bactérienne a tendance à s'attaquer d'abord à des substances carbonées labiles contenant peu d'azote. Puis, à cause de la diminution de concentration de ces molécules, elles commencent à consommer des molécules contenant plus de groupements azotés. Par conséquent, la minéralisation des MOD labiles n'est pas aléatoire. Les composés biodégradables formés de liaisons simples entre atomes de carbone seront les premiers à être minéralisés, puis les bactéries commencent à dégrader des groupements azotés, qui par nitrification vont augmenter de façon drastique les teneurs en nitrates.

IV.3.2.3 Dynamique évolutive des traceurs organiques fluorescents

Intéressons-nous maintenant aux phénomènes responsables de la diminution de la taille des composés fluorescents. En effet, dans la partie III.3.1.3, nous avons remarqué un déplacement vers de plus petites longueurs d'onde d'émission des massifs de fluorescence en fonction du temps de séjour. Cette intéressante observation nous a permis d'obtenir un bon traceur du temps de séjour par

l'intermédiaire du HIX (cf. IV.2), qui peut être considéré comme le rapport entre des molécules de taille importante et des molécules de taille plus petite.

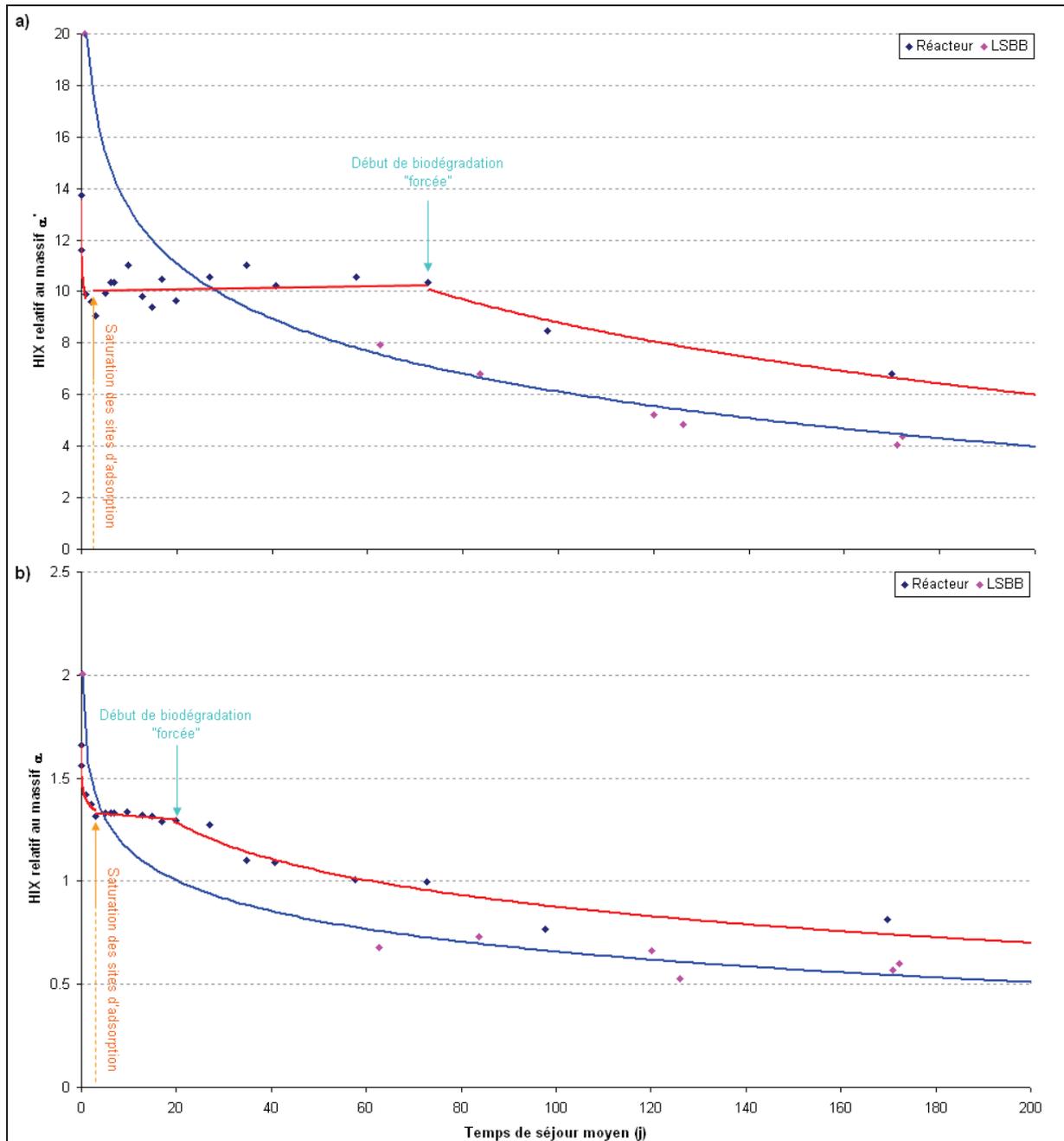


Figure IV-19 : Comparaison de l'évolution du HIX α (a) et HIX α' (b) dans le réacteur et le système naturel (LSBB). La courbe rouge montre seulement l'allure générale de l'évolution des HIX dans le réacteur (ce n'est pas une régression)

La Figure IV-19 nous montre une évolution du HIX structurée différemment entre le réacteur et le système naturel. En effet, si nous examinons l'allure générale des courbes (rouges et bleues sur la Figure) obtenues, nous remarquons que le HIX relatif au réacteur atteste d'une diminution en palier alors que celui relatif au système naturel observe une diminution continue. Sachant que dans le réacteur les MOD ne subissent que la biodégradation, cette différence nous indique que les substances

organiques fluorescentes sont assez réfractaires vis-à-vis de la minéralisation. Par conséquent, le principal phénomène responsable de la diminution de la taille des molécules fluorescentes ne peut être que l'adsorption. Aussi, si nous regardons de plus près les variations du HIX dans le réacteur, nous pouvons voir d'abord une diminution qui se stoppe au bout de quelques jours. Nous pouvons attribuer ceci à la saturation des sites d'adsorption. Puis, l'indice se stabilise, ce qui atteste de la résistance des molécules fluorescentes à la biodégradation. Enfin, les MOD labiles se faisant de plus en plus rares, les bactéries doivent mettre en place un système enzymatique compétent pour s'attaquer à des molécules plus résistantes et de ce fait vont commencer à dégrader les substances fluorescentes, ce qui cause la reprise de diminution du HIX que l'on observe après 75 jours pour les molécules relatives au massif α' et après 20 jours pour les molécules relatives au massif α . Nous pouvons encore remarquer que les molécules du massif α sont beaucoup plus facilement dégradées par les bactéries, puisque la reprise de dégradation est plus rapide, ce qui explique le fait que le domaine de validité de la relation $HIX\alpha$ en fonction du temps de séjour soit beaucoup plus restreint que celui de la relation $HIX\alpha'$ en fonction du temps de séjour.

Cette analyse démontre encore le potentiel des traceurs fluorescents, notamment les molécules fluorescentes relatives au massif α' . En effet, elles sont extrêmement résistantes à la biodégradation, et ainsi leurs signaux ne seront pas ou très peu altérés au cours de leur trajet. Par conséquent, dans un hydrosystème, le seul phénomène subit par ces MOD fluorescentes est l'adsorption, qui va capturer, progressivement et de façon quasi irréversible, les plus grosses molécules fluorescentes, diminuant ainsi petit à petit la taille moyenne de celles qui restent mobiles dans l'eau souterraine.

IV.4 Contributions des traceurs organiques aux traçages naturels habituellement utilisés dans les hydrosystèmes karstiques

Dans la partie III.1.1.2, nous avons discuté du besoin de développer un traceur hydrogéologique temporel pour quantifier des temps de transit inférieur à l'année. Nous avons alors démontré, dans les parties IV.2 et IV.3, l'intérêt des MOD, et plus particulièrement leur fluorescence et leur spectre RPE, pour obtenir une quantification satisfaisante des courts temps de séjour moyens des écoulements de la zone non saturée du LSBB. Il existe tout de même d'autres traceurs capables, dans certaines conditions, de marquer précisément une masse d'eau, pouvant être suivie jusqu'à l'exutoire, à une période donnée, et ainsi répondre à cette même problématique : les isotopes de la molécule d'eau, et plus précisément l' ^{18}O [Celle (2000)]. Nous allons donc démontrer dans quelles mesures l'indice du flux de fluorescence ($I_{f(350/427)}/[\text{COD}]$) et l' ^{18}O sont deux traceurs complémentaires et non redondants du temps de séjour. Cette partie a fait objet d'une conférence invitée au JESIUM 2008 [Blondel *et al.* (2008)] et à la suite du congrès d'une note spéciale dans le journal *Isotopes in Environmental and Health Studies* à paraître.

IV.4.1 Rappels sur les modes d'utilisation de l' ^{18}O

IV.4.1.1 La méthode d'analyse isotopique

Les mesures en isotopes stables, notamment en ^{18}O , se font généralement de façon différentielle à l'aide du rapport d'abondance R puis par comparaison avec un standard. Ce standard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), accepté comme référence internationale depuis une quarantaine d'années, représente la composition moyenne des eaux océaniques. Les résultats d'analyse isotopique s'expriment donc en δ ou parts pour mille de différence par rapport au VSMOW.

$$R = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}$$

$$\delta \text{‰} = \left[\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{VSMOW}}} - 1 \right] \times 1000$$

Toutes les mesures se font donc grâce à un spectromètre de masse du type « Isoprime » de dernière génération, couplé à un automate « Aquaprep » de préparation de l'oxygène de l'eau par méthode d'équilibration avec CO_2 gazeux en mode Dual Inlet, de @GV instrument situé au Laboratoire Mutualisé d'Analyse des isotopes stables de l'eau (LAMA).

IV.4.1.2 **Principaux effets causant les variations du signal $\delta^{18}\text{O}$**

Le principal phénomène physique responsable des variations du signal $\delta^{18}\text{O}$ est le fractionnement isotopique. Notamment lors des changements de phase, les isotopes lourds vont être plus ou moins séparés des isotopes légers, augmentant, ou diminuant le cas échéant, le rapport d'abondance R. Il existe différents effets (décrits de façon plus détaillée en Annexe 2 p.185) associés à ce phénomène physique :

- ◇ à l'échelle globale, l'effet de continentalité et latitudinal
- ◇ à l'échelle régionale, l'effet altitudinal, de saisonnalité et les événements pluvieux particulier.

Pour notre problématique du traçage des temps de séjour inférieurs à 1 an, il s'avère que ce sont les phénomènes liés à la saisonnalité et à l'apparition d'événements pluvieux à signature particulière qui pourront être utilisés.

IV.4.2 *Applications du traçage isotopique à un écoulement du LSBB*

IV.4.2.1 **Difficile estimation du temps de séjour de l'écoulement B par l' ^{18}O**

Pour se placer dans les meilleures conditions, nous nous sommes intéressés à l'écoulement B, dont le fonctionnement hydrologique est assez bien défini, puisqu'il s'agit d'un mode par effet piston (cf. II.3.2.1). La Figure IV-20 nous montre les précipitations et les variations du signal $\delta^{18}\text{O}$ des pluies et de l'écoulement. Nous pouvons noter, tout d'abord, la très grande irrégularité du signal $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations, dans lequel on peut tout de même envisager une saisonnalité. D'autre part, il est à signaler une très grande atténuation du signal au niveau de l'exutoire. En effet, les variations sont au maximum de $0.3 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$, et donc très proches de l'erreur analytique. Malgré cela, nous pouvons tout de même remarquer des événements pluvieux exceptionnels caractérisés par leur intensité et leur signature $\delta^{18}\text{O}$. Nous pouvons alors essayer, avec toutes les précautions qui s'imposent, de trouver l'arrivée de l'eau issue de ces événements pluvieux particuliers au niveau de l'exutoire. Nous obtenons alors un temps de séjour de 5 à 8 mois, ce qui est tout à fait conforme à ce que nous avons pu voir dans la partie IV.2.

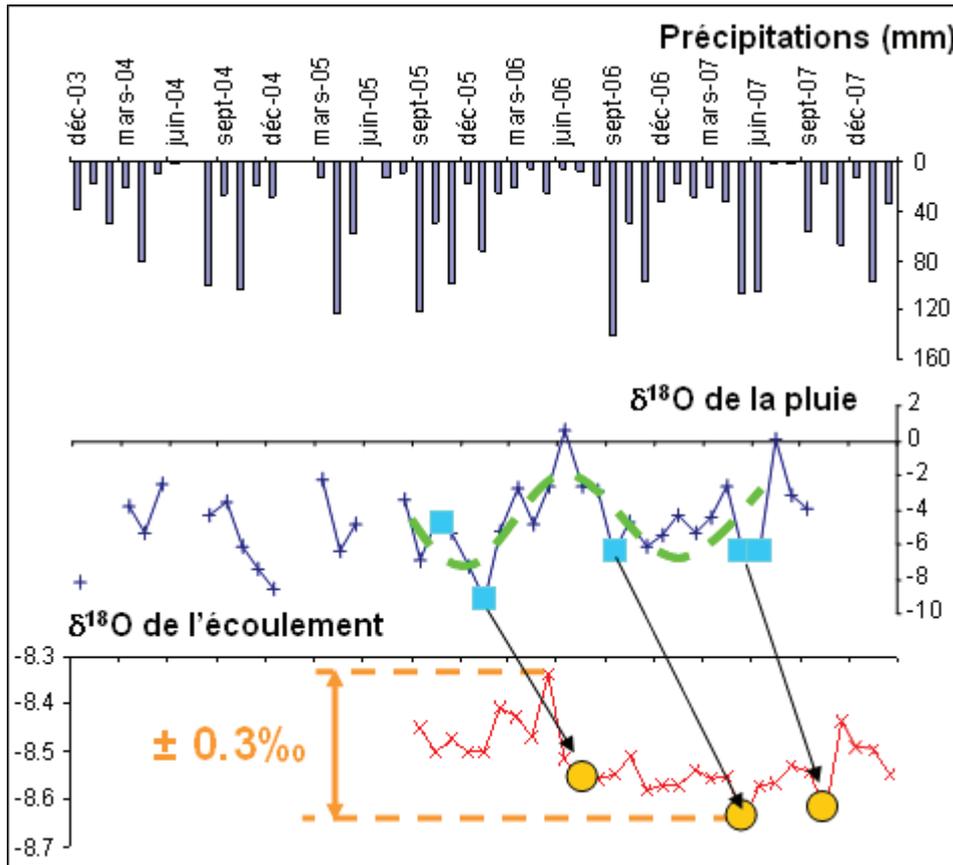


Figure IV-20 : Estimation du temps de séjour de l'écoulement B par l' ^{18}O

Face à ces difficultés d'interprétation, il nous faut déterminer les causes principales de l'irrégularité du signal $\delta^{18}\text{O}$.

IV.4.2.2 Les causes de l'irrégularité des variations en ^{18}O

Tout d'abord, il faut rappeler les conditions hydrologiques et climatiques de notre secteur d'étude durant la période de nos travaux (2005 – 2008). Dans la partie II.1.5.2, nous avons noté l'aspect exceptionnel du climat de la région. En effet, il existe une alternance de saisons humides et sèches au cours de l'année et l'évapotranspiration devient excédentaire entre mars et septembre. De plus, depuis 2003, le régime hydrique annuel est largement déficitaire.

D'autre part, grâce aux informations fournies par le bulletin hebdomadaire d'études et de renseignements publié par Météo-France, Celle (2000) a défini trois principales origines pour les pluies affectant la région avignonnaise (Figure IV-21) : méditerranéenne (flux de Sud), atlantique nord (flux de Nord-Ouest) ou mixte (flux d'Ouest). Les précipitations d'origine mixte correspondent à un flux venant d'Atlantique central ou à un mélange chronologique entre les deux types méditerranéen et atlantique.

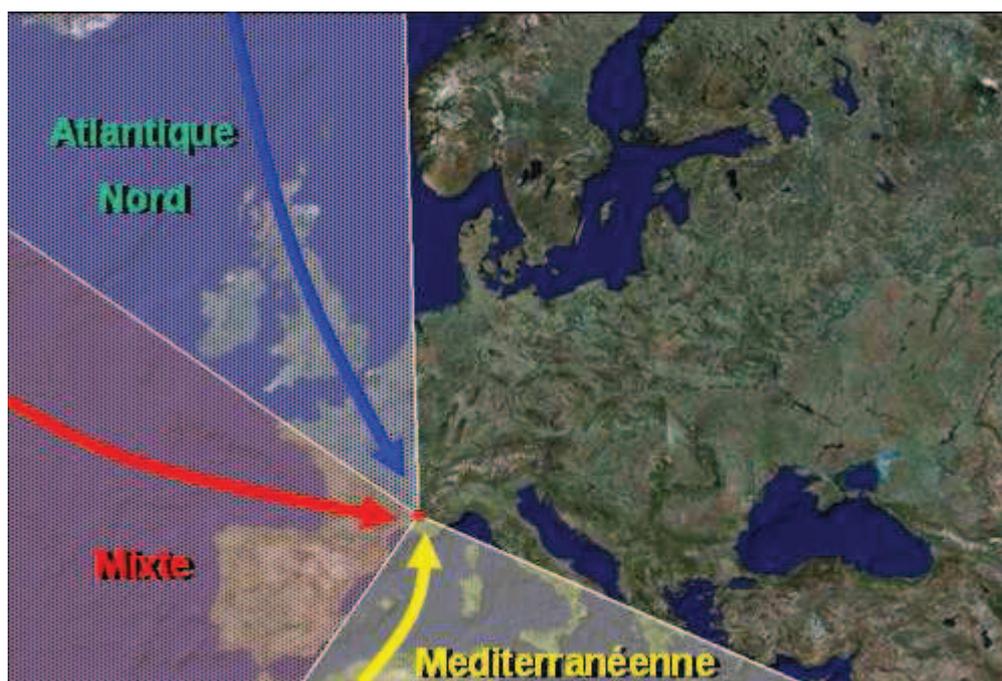


Figure IV-21 : Origine des masses d'air sur le bassin méditerranéen occidental [d'après Celle (2000)]

Celle (2000) a ensuite montré que ces trois origines possèdent une signature $\delta^{18}\text{O}$ différente les unes par rapport aux autres. Il s'avère cependant que l'origine méditerranéenne fournit la moitié du volume d'eau précipité sur la région et donc participe de manière essentielle à la recharge des aquifères locaux (Tableau IV-4).

| | | Méditerranéenne | Atlantique nord | Mixte |
|-------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <i>Avignon</i> | Proportion représentative | 54 % | 12.4 % | 33.6 % |
| | Signature moyenne | -4.62 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ | -8.48 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ | -7.01 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ |
| <i>Carpentras</i> | Proportion représentative | 53.2 % | 22.7 % | 24.1 % |
| | Signature moyenne | -4.86 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ | -7.53 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ | -6.25 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ |

Tableau IV-4 : Distribution des événements pluvieux selon leur origine et signature moyenne en $\delta^{18}\text{O}$ [d'après Celle (2000)]

Du fait de cette grande hétérogénéité dans la signature isotopique des pluies et des conditions hydrologiques extrêmes de la région, il est logique de s'attendre à des difficultés d'interprétation des variations en $\delta^{18}\text{O}$. Afin de s'affranchir des variations dues aux différences d'origine des masses d'air, il nous faut un nouveau traceur indépendant de la nature des précipitations et capable de mesurer des temps de séjour inférieur à l'année, d'où l'utilisation des MOD.

IV.4.3 Complémentarité du traceur organique et du traceur isotopique

D'après nos récents développements dans le domaine du traçage temporel par les matières organiques dissoutes, le traceur $\text{If}_{(350/427)}/[\text{COD}]$ semble être le plus intéressant à exploiter pour nous

aider à valider les précédentes interprétations du signal $\delta^{18}\text{O}$. En effet, tout comme l'oxygène 18, il s'agit d'un traceur à marquage saisonnier qui se répète tous les ans.

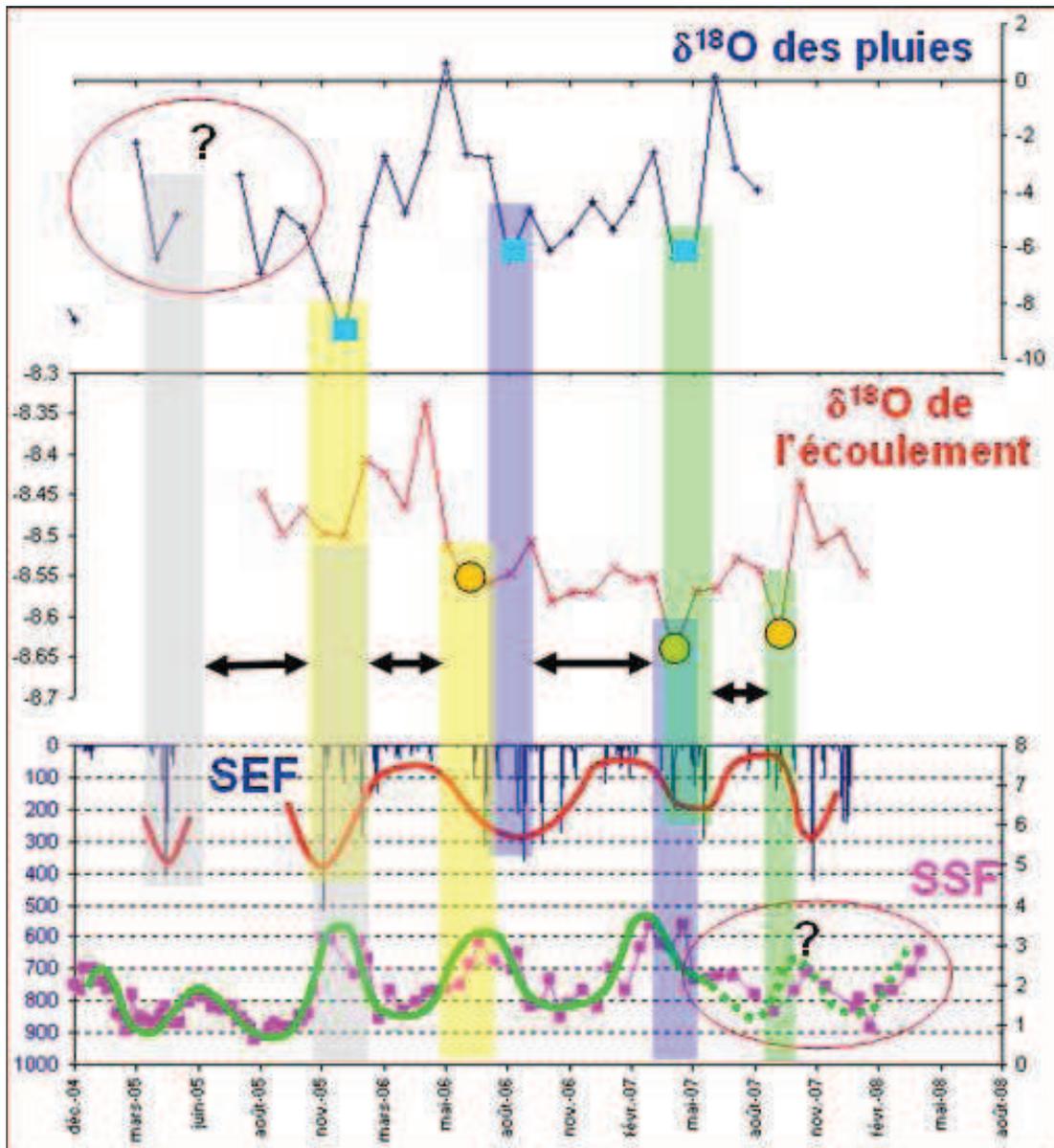


Figure IV-22 : Evolutions conjointes des signaux de fluorescence (SEF = Signal d'Entrée de Fluorescence ; SSF = Signal de Sortie de Fluorescence) et de l'oxygène 18

La Figure IV-22 résume les résultats obtenus à la fois avec le traceur isotopique et le traceur organique. Dans la première partie du suivi, le signal $\delta^{18}\text{O}$ est extrêmement bruité, alors que l'indice de fluorescence au contraire nous permet d'estimer un temps de séjour moyen de 8 mois. Puis, nous pouvons remarquer que les pluies spécifiquement marquées par un $\delta^{18}\text{O}$ faible coïncident avec les pics de fluorescence. Au cours de cette période allant de novembre 2005 à mai 2007, nous pouvons valider grâce à l'indice de fluorescence le temps de séjour difficilement estimé auparavant avec l'oxygène 18. Ainsi, ici, les deux traceurs sont utilisables et se valident l'un l'autre. Enfin, après mai 2007, c'est au tour de l'indice de fluorescence d'avoir un comportement assez erratique. Mais, cette fois-ci, la

signature $\delta^{18}\text{O}$ d'un événement pluvieux spécifique nous permet d'identifier formellement le pic de fluorescence d'octobre 2007.

Il existe donc une complémentarité entre les deux traceurs des temps de séjour : l'oxygène 18 et l'indice de fluorescence $I_{f(350/427)}/[\text{COD}]$. Leur utilisation conjointe va dépendre des caractéristiques du signal d'entrée dans le système. En effet, dans le cas où ce dernier est caractérisé par des variations saisonnières seules, les deux traceurs peuvent être utilisés et se valider l'un par rapport à l'autre. Dans le cas où le signal est marqué uniquement par des événements spécifiques, seul l'oxygène 18 pourra nous aider à quantifier un temps de séjour, car il n'y a pas de marquage spécifique de l'indice de fluorescence. Enfin, dans le cas où le signal d'entrée possède une caractéristique à la fois saisonnière et événementielle, les variations de l'oxygène 18 deviennent trop erratiques et cette fois-ci seul le traceur fluorescent peut nous donner une quantification du temps de séjour (Figure IV-23).

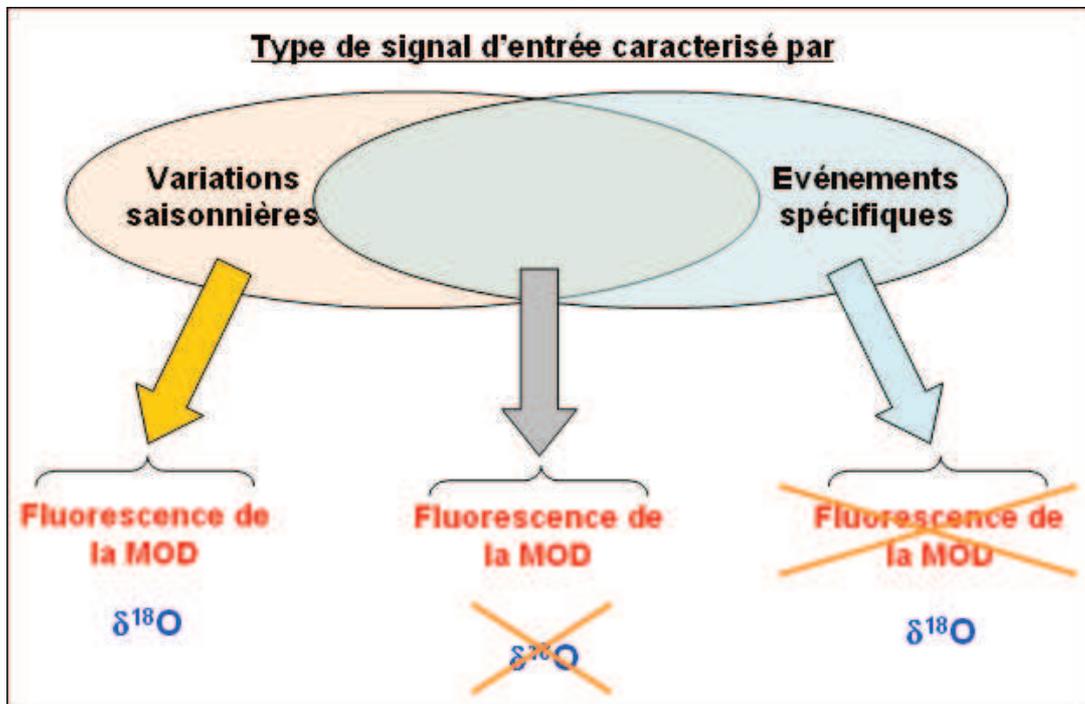


Figure IV-23 : Bilan de l'utilisation conjointe des traceurs du temps de séjour, l' $\delta^{18}\text{O}$ et l'indice de fluorescence