



HAL
open science

**Exposition d'une nappe d'accompagnement aux
contaminants organiques et au changement climatique :
Une approche par l'isotopie et la géochimie**

Julien Jean-Baptiste

► **To cite this version:**

Julien Jean-Baptiste. Exposition d'une nappe d'accompagnement aux contaminants organiques et au changement climatique : Une approche par l'isotopie et la géochimie. Hydrologie. Université de Nîmes, 2020. Français. NNT : 2020NIME0003 . tel-03178442

HAL Id: tel-03178442

<https://theses.hal.science/tel-03178442>

Submitted on 23 Mar 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **Université de Nîmes**

Préparée au sein de l'école doctorale 583
Et de l'unité de recherche EA.7352 CHROME

Spécialité : **Terre solide : géodynamique des
enveloppes supérieures, paléobiosphère**

**Exposition d'une nappe d'accompagnement
aux contaminants organiques et
au changement climatique :
Une approche par l'isotopie et la géochimie**

Présentée par **Julien JEAN-BAPTISTE**

Soutenue le 04 décembre 2020 devant un jury composé de :

Mme Christelle MARLIN , Professeur, Université Paris Saclay UMR GEOPS	Président du jury Rapportrice
Mr Frédéric HUNEAU , Professeur, Université de Corse Pascal Paoli UMR 6134 SPE	Rapporteur
Mr Olivier RADAKOVITCH , Ingénieur de recherche, IRSN-LMTA	Examinateur
Mme Véronique LAVASTRE , Maître de conférences, Université de Saint-Etienne UMR 6524 LMV	Examinatrice
Mr Vincent MARC , Maître de conférences, Université d'Avignon UMR 1114 EMMAH	Examinateur
Mme Corinne LE GAL LA SALLE , Professeur, Université de Nîmes EA 7352 CHROME	Directrice de Thèse
Mr Benoit ROIG , Professeur, Université de Nîmes EA 7352 CHROME	Co-directeur de Thèse



Remerciements

Près de quatre années de recherche scientifique s'achèvent en écrivant ces prochains paragraphes. Ils sont dédiés aux personnes qui ont inspiré, accompagné et porté ce projet avec moi. Ils sont autant les parents et les artisans de cette thèse que je le suis. Merci d'avoir été à mes côtés.

Je souhaite remercier tout d'abord ma directrice de thèse Corinne LE GAL LA SALLE vice-présidente recherche de l'Université de Nîmes. Corinne persiste à me former avec efficacité et humanité depuis mes années de Licence. Je la remercie de m'avoir offert cette chance. Son accompagnement et sa disponibilité sont indispensables. J'espère pouvoir travailler encore avec elle sur d'autres projets dans un futur aussi proche que possible.

Mes sincères remerciements sont destinés aux responsables d'équipe Axelle CADIERE et Stéphane MUSSARD, qui m'ont accueilli et m'ont fourni les conditions nécessaires pour la réalisation de ma thèse au sein de l'équipe CHROME.

Je les remercie également pour leur écoute et leur conseil dans les moments difficiles.

Je remercie Frédéric HUNEAU et Christelle MARLIN d'avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit. Je remercie également Véronique LAVASTRE, Oliver RADAKOVITCH et Vincent MARC d'avoir accepté d'être les membres du jury de cette thèse.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu avoir lieu sans le financement de Nîmes Métropole. Merci pour la confiance que vous avez su m'accorder.

Merci également à l'école doctorale « ED 583 : Risques et Société » pour son accompagnement et particulièrement Carine qui a toujours été disponible pour m'aider à manœuvrer dans les méandres administratifs.

Je souhaite remercier Camille NEGRE qui a été essentiel pour valoriser mon travail auprès de Nîmes Métropole.

Je souhaite remercier l'équipe de la SAUR pour leur accueil, leur confiance et l'intérêt qu'ils ont porté à mon projet. Un grand merci à Guillem GRACIA, qui m'a toujours aidé à réaliser mes missions de terrain même en cas d'imprévu.

Je souhaite remercier Adriano MAYER de m'avoir aidé sur l'ensemble des travaux et en particulier pour l'étude du temps de résidence.

Je souhaite remercier tout le personnel de l'Université de Nîmes que j'ai sollicité lors de ces quatre années : la loge, le service logistique, le service recherche, le service informatique ou encore le service audiovisuel. Même si cela fut épisodique je vous remercie d'avoir été à l'écoute et toujours prêt à m'aider.

Je n'oublie pas Laure, Louise, Sliman, Sylvain et Isabelle, avec qui j'ai partagé la vie du GIS pendant plusieurs années. J'espère nous revoir tous ensemble pour le pot d'arrivée de Loïc, on te n'oublie pas Loïc !

Un très grand merci à Patrick VERDOUX. Son implication, sa motivation, sa disponibilité, sa créativité et son dévouement ont été des références pour moi tout au long de cette thèse. J'espère que ses talents resteront valorisés et reconnus à juste titre. J'espère pouvoir travailler à nouveau avec toi dans un futur très proche.

À mes collègues doctorants, je leur souhaite de vivre une expérience personnelle aussi tumultueuse, enrichissante et investie que je l'ai vécue. Sur le chemin de ces « trois » années, vous y trouverez des joies, des frustrations et des surprises. Je vous souhaite d'amener votre flambeau au plus haut sans trop vous écarter de la route, de trouver vos compagnons de voyage et enfin au bout de ces « trois » années, d'accepter de lâcher prise et que d'autres prennent le relais.

Maxime, Julie et Flo, le GIS est à vous, je suis sûr que vous y ferez de belles choses. Veillez les uns sur les autres et prenez soin des machines !

Audrey, Anastasia et Nicolas merci d'avoir été un soutien constant lors de mes passages au Carmes et mes alliés dans cette « folle aventure » des contaminants organiques.

A ma collègue doctorant Marie Bossard, ma camarade de lutte, je te remercie de t'être engagée avec moi pour l'amélioration de la vie des doctorants de l'ED. L'équipe que nous avons formée a été redoutable, audacieuse et courageuse. Elle a été parfois fracassante voir peut-être insolente, mais elle constitue à mes yeux une réussite inattendue de ces quatre années. Avec du recul notre duo sera envié j'en suis sûr. Merci d'avoir croisé ma route.

À mon collègue Emmanuel Delattre, mon très cher manu, notre combat s'achève et nous en sortons grandis. Tu as été mon frère d'armes pendant ces quatre années. Je te remercie d'avoir été là et d'avoir partagé ensemble un repas, puis un bureau, puis un foyer. Tu es le compagnon de route que je souhaite à tous nos collègues doctorants. Tantôt allié, ami, critique ou conseiller, cela reste précieux. L'Ardèche (libre) peut être fière de ses fils.

À ma chère Félicia, cette aventure de quatre ans se termine. Elle aurait été très difficile sans t'avoir à mes côtés. Ton soutien a été une force. Je te remercie de m'avoir encouragé, canalisé et alerté quand c'était nécessaire. J'ai essayé au mieux de t'inclure pour ne jamais te laisser de côté. Finalement c'est un succès ironique, je pars de l'Université et toi tu y « restes ».

À ma famille et en particulier ma mère merci de m'avoir accompagné et botté les fesses pour m'amener toujours plus loin sans perdre de vue l'essentiel.



Résumé

La France puise près de 40 % de ses eaux souterraines au droit de nappes alluviales en relation directe avec des entités de surface. Les champs captant qui y sont implantés, exploitent une ressource dans un continuum eau de surface-eaux souterraines. L'impact des activités anthropiques au travers de contaminants transférés par les eaux de surface ou encore les effets du changement climatique, constitue des risques prioritaires que les gestionnaires ont l'obligation de maîtriser afin de garantir la continuité et la qualité de leurs services.

Cette thèse développe une approche d'étude de ces risques en s'appuyant sur la compréhension du fonctionnement hydrogéologique d'une nappe d'accompagnement type : la nappe de Comps. Son champ captant exploite en continu la nappe alluviale du Rhône et possède une configuration simple et adaptée permettant la caractérisation de paramètres déterminants face à ces risques. Cette approche permet de vérifier la cohérence des résultats entre des outils indépendants et de confronter leurs divergences afin d'aboutir à une interprétation synthétique tenant compte de leurs caractéristiques spécifiques. Les connaissances acquises au cours de ces travaux favorisent l'inter comparaison avec des études similaires et fournissent aux décideurs des outils opérationnels de gestion de la ressource.

Ainsi, au droit de la nappe de Comps, l'utilisation de traceurs géochimiques, isotopiques et d'outils statistiques révèle que :

- Le Rhône, et non le Gardon, alimente principalement les eaux des forages implantés au plus près de la berge du fleuve,
- Un mélange entre les eaux du Rhône et celles du massif calcaire karstifié bordant la nappe de Comps sur sa limite ouest, alimente les forages éloignés des berges,
- Le temps de transfert des eaux de surface jusqu'aux forages implantés près de la berge se caractérise par une combinaison de temps de transfert variant de 1 à 120 jours, pour un temps de transfert moyen de 40 jours (± 10). Cette configuration évolue significativement en période de crue avec des temps de transfert plus rapides qu'il est nécessaire de prendre en considération.

L'exposition de la ressource aux contaminants organiques est par conséquent assujettie à cette double alimentation de la nappe, ainsi qu'à des temps de transfert s'étalant sur plusieurs mois pour les contaminants provenant des eaux de surface.

Le suivi des différentes masses d'eaux met en évidence une exposition quasi continue de la nappe à 11 des 31 contaminants analysés via ses deux sources d'alimentation. Il s'agit de composés issus d'activités urbaines, industrielles, agricoles, hospitalières pour des concentrations de l'ordre du ng/L : la caféine, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole, le sotalol, l'acide salicylique, la metformine, l'acétaminophène, l'atrazine, du DEA, la simazine et le PFOA.

Lors de leurs transferts dans la nappe, le devenir de ces contaminants met en évidence l'existence de mécanismes de protection naturels : des processus réactifs de dégradation-sorption et des processus de dilution. L'efficacité de ces mécanismes est toutefois variable selon les caractéristiques des contaminants et les conditions hydrogéologiques. L'évaluation de ces processus permet de définir une coordination permanente de la configuration des forages du champ captant afin de répondre aux besoins de la collectivité par une optimisation des capacités d'exploitation de la ressource associée à un abattement maximal pour ces onze contaminants.

Enfin, la contribution des eaux alpines dans le Rhône a été évaluée à 70 ± 6 % en période estivale (mi-juillet à début septembre pour les années étudiées). Cet apport, est essentiel à l'alimentation du champ captant de Comps.

Abstract

France draws nearly 40% of its groundwater from alluvial aquifers in direct contact with surface entities. The catchment fields located there exploit a resource in a surface water-groundwater continuum. The impact of anthropogenic activities through contaminants transferred by surface water or the effects of climate change are priority risks that managers are obliged to control in order to guarantee the continuity and quality of their services.

This thesis develops an approach to study these risks based on an understanding of the hydrogeological functioning of a typical accompanying groundwater table: the Comps table. Its catchment field continuously exploits the alluvial groundwater of the Rhône and has a simple and adapted configuration allowing the characterisation of determining parameters in the face of these risks. This approach makes it possible to check the consistency of the results between independent tools and to compare their divergences in order to arrive at a synthetic interpretation taking into account their specific characteristics. The knowledge acquired in the course of this work favours intercomparison with similar studies and provides decision-makers with operational tools for resource management. Thus, in the law of the Comps aquifer, the use of geochemical and isotopic tracers and statistical tools reveals that :

- the Rhône, and not the Gardon, mainly supplies water from boreholes located as close as possible to the river bank,
- A mixture between the waters of the Rhône and those of the karstified limestone massif bordering the Comps tablecloth on its western limit, feeds the boreholes far from the banks,
- The transfer time from surface water to the boreholes located near the river bank is characterised by a combination of transfer times ranging from 1 to 120 days, with an average transfer time of 40 days (± 10). This configuration evolves significantly during flood periods with faster transfer times that need to be taken into consideration.

The exposure of the resource to organic contaminants is therefore subject to this double feeding of the water table, as well as to transfer times spread over several months for contaminants coming from surface water.

The monitoring of the different water masses shows an almost continuous exposure of the water table to 11 of the 31 contaminants analysed via its two sources of supply. These are compounds from urban, industrial, agricultural and hospital activities at concentrations of the order of ng/L: caffeine, carbamazepine, sulfamethoxazole, sotalol, salicylic acid, metformin, acetaminophen, atrazine, DEA, simazine and PFOA.

During their transfer into the water table, the fate of these contaminants highlights the existence of natural protection mechanisms: reactive degradation-sorption and dilution processes. However, the effectiveness of these mechanisms varies according to the characteristics of the contaminants and the hydrogeological conditions. The evaluation of these processes makes it possible to define a permanent coordination of the configuration of the boreholes in the catchment field in order to meet the needs of the community by optimising the exploitation capacities of the resource associated with a maximum reduction for these eleven contaminants. Finally, the contribution of Alpine waters in the Rhône was evaluated at $70 \pm 6\%$ in the summer period (mid-July to early September for the years studied). This contribution is essential for the supply of the Comps catchment area.

Sommaire

RÉSUMÉ	5
ABSTRACT	6
INTRODUCTION GÉNÉRALE	10
OBJECTIFS	12
MÉTHODOLOGIES.....	14
CHAPITRE 1 : UTILISATION DES MODÈLES DE MÉLANGE POUR SUIVRE LES PROCESSUS DE MÉLANGE ET LES PROCESSUS RÉACTIFS QUI DÉTERMINENT LA QUALITÉ DES EAUX DE LA NAPPE D'ACCOMPAGNEMENT DE COMPS.....	16
RÉSUMÉ	17
1. INTRODUCTION	19
2. STUDY AREA CHARACTERISTICS.....	20
3. MATERIALS AND METHODS.....	23
4. RESULTS.....	26
5. DISCUSSIONS.....	41
6. CONCLUSIONS.....	43
CHAPITRE 2 : ÉVALUATION DES TEMPS DE RÉSIDENCE DES EAUX SOUTERRAINES PAR SUIVI DE TRACEURS NATURELS	45
RÉSUMÉ	46
1. INTRODUCTION	48
2. SITE D'ÉTUDE.....	50
3. MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	51
4. RÉSULTATS.....	57
5. DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS	68

**CHAPITRE 3 : EXPOSITION ET DEVENIR DES CONTAMINANTS ORGANIQUES: EFFICACITÉS ET LIMITES
DES MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELS D'UNE NAPPE D'ACCOMPAGNEMENT 73**

RÉSUMÉ 74

1. INTRODUCTION 76

2. SITE D'ÉTUDE..... 78

3. MATÉRIELS ET MÉTHODES..... 79

4. RÉSULTATS..... 91

5. DISCUSSIONS.....101

6. CONCLUSIONS.....116

**CHAPITRE 4 : EXPOSITION DE LA RESSOURCE EN EAU AU CHANGEMENT CLIMATIQUE : UTILISATION
DES ISOTOPES STABLES DE LA MOLÉCULE D'EAU ET DES DÉBITS POUR SUIVRE LA RECHARGE
SAISONNIÈRE ESTIVALE D'UN BASSIN VERSANT.....119**

RÉSUMÉ120

1. INTRODUCTION121

2. SITE DESCRIPTION122

3. MATERIALS AND METHODS.....123

4. RESULTS.....125

5. DISCUSSIONS.....128

6. CONCLUSIONS.....130

CONCLUSION GÉNÉRALE.....132

ANNEXES.....136

CHAPITRE 1.....137

CHAPITRE 2.....163

CHAPITRE 3.....176

CHAPITRE 4.....189

BIBLIOGRAPHIE225

CHAPITRE 1.....226

CHAPITRE 2.....	229
CHAPITRE 3.....	231
CHAPITRE 4.....	235
<u>TABLE DES MATIÈRES</u>	<u>237</u>
<u>TABLE DES ILLUSTRATIONS</u>	<u>241</u>
<u>Liste des tableaux</u>	<u>243</u>

Introduction générale

L'article 1er de la Directive Cadre Eau stipule que: « L'eau n'est pas un bien marchant comme les autres, mais un patrimoine qu'il faut protéger, défendre et traiter comme tel ». Cette directive définit à l'échelle de l'Union européenne l'ensemble des responsabilités, des méthodes et des règles visant à la gestion et la préservation des eaux souterraines et des eaux superficielles. En effet, ces masses d'eaux sont soumises à des contraintes croissantes dues à une augmentation de la demande en eau en quantité suffisante et de qualité pour satisfaire l'ensemble des utilisations, qu'elles soient domestiques, agricoles, industrielles ou récréatives. La directive définit le « bon état de la masse d'eau », à savoir un ensemble de normes de qualités environnementales chimiques, écologiques et quantitatives à atteindre et/ou maintenir par l'ensemble des états membres à l'horizon 2027. Le bon état est d'autant plus déterminant pour les eaux souterraines, car elles constituent, pour l'Union européenne, la principale ressource du réseau public d'eau potable dans de nombreuses régions (DCE; 2000).

En France, près de 40 % des eaux souterraines sont puisées dans les nappes alluviales, elle-même en connexion hydraulique avec des entités de surface (Margat, 2006). Sur le bassin versant du Rhône, la nappe alluviale du Rhône constitue la principale ressource en eau. Sur l'ensemble des champs captant implanté sur la nappe alluviale du Rhône, 300 ouvrages sont exploités pour un prélèvement annuel d'environ 200 millions de m³ pour l'alimentation en eau potable de trois millions d'habitants. L'équivalent est prélevé pour les besoins industriels, agricoles et divers sur le territoire (Olivier., 2009 ; Agence de l'eau., 2010). Les collectivités qui exploitent cette ressource ne disposent généralement pas de ressources alternatives d'où l'intérêt accru d'en assurer la qualité et la pérennité.

Pour ces champs captant, la ressource est exploitée au sein d'un continuum eaux de surface-eaux souterraines, dont l'interconnexion oblige à considérer l'unicité de la ressource en termes de quantité et de qualité.

La gestion des eaux souterraines doit donc être menée de concert avec celle des eaux de surface, la dégradation de l'une des masses d'eaux pouvant entraîner celle de l'autre (Fleckenstein, 2010). Comme expliqué par Sophocleous (2002) et Staudingera (2019), les recherches menées pour ces systèmes eaux de surface - eaux souterraines, se doivent d'incorporer des composantes transdisciplinaires d'hydrologie, d'hydrogéologie, d'écologie, de biogéochimie, d'écotoxicologie, de gestion de la ressource et de réglementation. Ces études aboutissent à une

meilleure compréhension des paramètres qui déterminent la qualité des eaux pompées et potentiellement une meilleure exploitation des champs captants.

Ces études contribuent également aux études du changement climatique et ses futurs impacts sur une ressource déjà sous tension (Yasarer et al., 2016).

Sur le bassin versant du Rhône, des recherches ont été menées au droit du champ captant de Crépieux -Charmy sur le Grand Lyon Lyonnais (Loizeau., 2013 ; Réfloch, 2018), du champ captant de Péage Roussillon (Lalot., 2014), du champ captant de la Saïgonne sur le Grand Avignon (Nofal., 2015).

Les investigations sur les interactions nappe-rivière qui y ont été menées ont permis une meilleure compréhension des flux d'alimentation des eaux de surface en s'appuyant sur des modèles hydrodynamiques.

Dans des bassins versants anthropisés comme le Rhône, ces flux peuvent transférer dans les nappes d'accompagnement, un ensemble de contaminants, collectés par le fleuve le long de son bassin versant.

D'origine agricole, urbaine, hospitalière ou industrielle, ces composés sont introduits en continu dans les eaux de surfaces par les rejets diffus ou locaux et peuvent ainsi exposer les nappes au risque de contamination si des mécanismes de protection sont absents ou inefficaces (Lapworth., 2011 ; Schaffer., 2015 ; Houtman., 2010 ; Lopez., 2015).

L'objectif de cette thèse est dans un premier temps, par une approche multidisciplinaire de caractériser des paramètres déterminants de l'exposition de la ressource aux contaminants et au changement climatique. Dans un second temps, les connaissances acquises seront transcrites d'un point de vue opérationnel.

Objectifs

Cette étude s'intéresse à la compréhension des mécanismes de fonctionnement hydrogéologique d'une nappe d'accompagnement ainsi que son exposition aux contaminants organiques et au changement climatique.

Afin de mener à bien ce projet, les recherches sont découpées en trois objectifs :

Le premier objectif est dédié à l'étude du fonctionnement hydrogéologique du système par une approche multi traceurs des masses d'eau afin de définir l'origine de l'eau, les processus de mélange, les temps de de résidence des eaux ainsi que les processus réactifs au sein de la matrice alluviale.

Ces processus déterminent in fine la qualité géochimique et isotopique des différentes masses d'eau. Caractériser ces signatures, suivre leurs variations et les interpréter au travers de différents modèles, permettra d'identifier, évaluer et hiérarchiser les processus qui les commandent. Ces processus sont essentiels, car ils permettent de caractériser dans l'espace et dans le temps les vecteurs des expositions de contaminants ainsi que leurs propagations.

Cette étude présente l'intérêt de coupler plusieurs méthodologies d'étude d'un même objet en déployant des outils d'analyses indépendants et complémentaires et en confrontant leurs résultats respectifs. Cette approche plurielle permet de renforcer les conclusions communes, de confronter leurs divergences et de compenser leurs limites individuelles.

Ces études seront présentées dans le premier et second chapitre sous la forme d'articles, l'un publié dans Applied Geochemistry Journal et le second en cours de soumission dans Water Research Journal.

L'exposition et la vulnérabilité des eaux de la nappe de Comps vis-à-vis des contaminants organiques émergents seront discutées au chapitre 3. Un ensemble de contaminants organiques émergents typiques des activités pharmaceutiques, industrielles, urbaines et agricoles sera suivi au droit des différentes masses d'eaux du site d'étude. Puis, au vu du fonctionnement hydrogéologique, la capacité d'atténuation naturelle sera évaluée.

Ce chapitre vise à montrer la nécessité d'une approche pluridisciplinaire en intégrant les connaissances des chapitres précédents afin de définir les paramètres déterminants de la protection de la ressource que pour les optimiser.

Finalement, le dernier chapitre présentera une investigation de la pérennité de la ressource de la nappe au regard de son fonctionnement hydrologique. Compte tenu des évolutions climatiques, différents facteurs de vulnérabilité peuvent impacter la recharge du système et

exposer les populations à un risque de stress hydrique dans les prochaines décennies. L'approche proposée a pour objectif de confirmer grâce aux outils isotopiques l'importance de la contribution en période estivale des rivières alpines au soutien d'étiage. Au regard des changements climatiques annoncés pour les prochaines décennies, le régime des rivières alpines sera amené à évoluer et pourrait devenir insuffisant sur les périodes les plus chaudes pour assurer une alimentation pérenne.

Méthodologies

Ce projet est mené au droit d'une nappe d'accompagnement des eaux de surface dédiée à l'alimentation en eau potable de la ville de Nîmes : La nappe de Comps. Cette nappe alluviale est un archétype de systèmes superficiels exploités pour l'alimentation en eau potable. Elle est caractérisée par une localisation et une configuration à la fois relativement simple et adaptée à notre problématique :

- une nappe de taille réduite (0.3 km²), peu profonde (15 à 20 m)
- située en aval du bassin versant anthropisé du Rhône et alimentée sur sa limite est par la confluence des eaux de surface du Rhône et du Gardon et potentiellement à l'ouest par un massif calcaire karstifié (les collines de Beaucaire),
- exploitée en continu par différents forages à raison de 1600 m³/h.

Les approches méthodologiques, correspondantes aux différents objectifs, sont décrites ci-dessous :

1/ Les processus de mélanges et réactifs déterminants pour la signature en majeurs et en isotopes des eaux de Comps seront évalués grâce aux modèles de mélange GLUE-EMMA (Deslman, 2003) et PHREEQC (USGS, 2017).

Ces outils sont configurés pour retenir l'ensemble des modèles pouvant décrire le mélange des eaux de recharge identifiées, qui respectent :

- les concentrations observées en ions majeurs (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻) et les teneurs isotopiques de la molécule d'eau ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) des eaux de la nappe de Comps,
- la variabilité temporelle des pôles de mélanges sur cette période,
- les potentiels processus d'échange cationique, de dissolution de calcite et de dénitrification.

Les eaux du champ captant de Comps et de ses potentiels contributeurs (le Rhône, le Gardon et les eaux souterraines du massif karstique) font l'objet d'un suivi bimensuel entre octobre 2017 et octobre 2018 afin d'évaluer l'impact des variations hydrologiques sur les processus étudiés.

2/ Les temps de transfert des eaux souterraines sont déterminés par deux approches indépendantes, le suivi des variations de la conductivité électrique et des concentrations du ²²²Rn au droit des eaux de surface et des forages implantés à proximité des berges. La période

d'observation de ces traceurs s'étend entre décembre 2017 et novembre 2018 avec deux méthodologies distinctes d'analyse des chroniques :

- Le signal de la conductivité électrique au droit des forages est déconvolué selon la méthodologie proposée par Cirpka et al. (2007). Cette méthodologie permet de définir la fonction de transfert qui, à partir de la signature des eaux de surface, retranscrit celles des forages.
- Les concentrations en ^{222}Rn sont analysées selon la méthodologie de Hoehn et al (1989) qui évalue les temps de résidence des eaux en considérant un enrichissement graduel du radioélément lors du transfert des eaux jusqu'à atteindre l'équilibre avec la signature de la matrice aquifère.

3/ L'exposition et le devenir des contaminants organiques sont déterminés à partir d'un suivi de 31 composés (23 produits pharmaceutiques, 6 pesticides, et 2 composés industriels) au droit des eaux du champ captant de Comps, des eaux souterraines du massif karstifié et des eaux de la confluence du Rhône et du Gardon. Ce suivi est mené sur la même période que précédemment, afin de transposer au plus juste les paramètres du fonctionnement hydrologique aux comportements des contaminants transférés dans la nappe. Ces composés constituent ainsi des témoins directs et continus des mécanismes de protection naturelle à l'œuvre : des mécanismes de dégradation-sorption et des mécanismes de dilution. Ils sont discriminés et évalués grâce à la compréhension du fonctionnement hydrologique.

4/ La pérennité de l'alimentation de la nappe de Comps sera étudiée au travers de la signature isotopique de la molécule d'eau. Dans un bassin versant d'altitude et de latitude contrastée, comme le bassin versant du Rhône, ce paramètre peut être pertinent pour tracer spécifiquement la contribution des eaux de hautes altitudes. Pour confirmer le rôle clé de la recharge alpine, ce traceur est suivi de janvier 2016 et octobre 2018 et confronté aux enregistrements des débits des affluents du Rhône.

Chapitre 1 :

Utilisation des modèles de mélange pour suivre les processus de mélange et les processus réactifs qui déterminent la qualité des eaux de la nappe d'accompagnement de Comps

Résumé

Les études hydrogéochimiques peuvent fournir des informations permettant une gestion dynamique et adaptée des ressources en eaux souterraines.

L'origine de l'eau, le mélange et les processus réactifs sont trois paramètres clés qui permettent de comprendre les systèmes hydrologiques et la qualité des eaux souterraines qui en résultent.

Cependant, ces paramètres peuvent évoluer fortement et rapidement dans le temps et l'espace, en particulier pour les systèmes hydrologiques affectés par les activités de pompage et les variations saisonnières.

Dans ce cadre, la présente étude vise à poursuivre l'étude des paramètres hydrologiques dans un aquifère alluvial de taille réduite, dynamique et alimenté par trois masses d'eaux contrastées et exploité pour l'approvisionnement en eau des populations : La nappe de Comps.

Les variations de la qualité géochimique et isotopique (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$) des eaux souterraines alluviales et des trois sources d'alimentations (les eaux du Rhône, du Gardon, et du massif karstifié), seront utilisées pour définir ces paramètres. 26 campagnes d'échantillonnage ont été menées tous les quinze jours d'octobre 2017 à octobre 2018 et les données ont été traitées avec deux modèles de mélange distincts : Le modèle GLUE-EMMA, qui définit la probabilité de chaque composant du mélange, et la modélisation inverse PHREEQC, qui tient compte des processus réactifs qui se produisent au fur et à mesure de l'évolution de la chimie de l'eau.

Pour chaque eau souterraine étudiée, des signatures des pôles de mélange variable dans le temps ainsi que les incertitudes analytiques ont été prises en compte. Les modèles ont été contraints de s'ajuster à $\pm 5,0 \%$ pour les ions majeurs et à $\pm 0,5 \%$ pour la teneur en $\delta^2\text{H}$.

Avec des modèles appropriés pour tous les échantillons d'eaux souterraines alluviales, les outils GLUE-EMMA et PHREEQC mettent en évidence un processus de mélange entre les eaux du Rhône et les eaux karstiques comme le paramètre principal de la qualité des eaux souterraines alluviales. Cependant ce mélange est variable avec une influence prédominante du Rhône pour les forages implantés sur la façade est de la nappe (contribution moyenne à 90%), tandis les eaux du forage implantées en façade ouest sont caractérisées par un mélange fluctuant entre les eaux du Rhône et du massif calcaire karstifié (composition moyenne : 60 % eaux karstiques et 40 % eaux du Rhône). On notera également que des flux réactifs de Mg^{2+} et K^+ sont nécessaires pour s'adapter aux contraintes requises.

Par conséquent, les variations de la qualité des eaux souterraines alluviales sont soit associées aux variations saisonnières de la signature des contributeurs principaux soit associées aux changements des processus de mélange.

Pour les deux modèles, les processus de mélange présentent en effet des changements lents et faibles, ainsi que forts et soudains. Les premiers peuvent être liés à la capacité relative des contributeurs à alimenter l'aquifère en fonction de leurs périodes respectives de hautes et basses eaux. Les seconds peuvent être liés aux effets du régime de pompage alternatif entre les campagnes d'échantillonnage.

La capacité des deux modèles à évaluer et à surveiller les principaux processus hydrologiques, dans le temps et dans l'espace, confirme l'intérêt de les combiner en tant qu'outils d'investigation multiprocessus flexible adaptée à un système hydrologique dynamique.

1. Introduction

In France, groundwater constitutes approximately 62 % of the domestic water supply. Alluvial aquifers constitute an accessible and easily renewed resource, recharged by surface water, and providing water supply with more than 1 500 million m³ of water withdrawal per year (Margat., 2006). Around 10 million people depend on this resource and since the beginning of the last century, quality and quantity pressures have been increasing (Scanlon, 2006; Schwartz and Ibaraki, 2011). Nevertheless, these resources are vulnerable to contamination. Identification and neutralisation of the ways in which human activities impact on those systems are essential to the resource management strategies (Jakeman et al., 2016). Emerging risks, such as the presence of organic contaminants and climate change impacts (Scheili et al., 2016b; Pereira et al., 2015) requires further understanding of the hydrological system functioning for suitable management.

The origin of the water, mixing processes and reactive processes are three key parameters that allow understanding hydrological systems and resulting groundwater quality.

However, those parameters may evolve strongly and quickly over time and space in an environment impacted by pumping activities and seasonal variations. The current manuscript presents a methodology and its application to identify processes and quantify contributions from different endmembers..

A small dynamic alluvial aquifer will be investigated and variations of the waters quality will be used as records of those varying processes. To identify and rank the hydrological processes, those records will be processed in two distinct mixing models:

- GLUE-EMMA model (Delsman et al.,2013) which define likelihood of all plausible sets of end members conservative mix.
- PHREEQC inverse modeling which account with the chemical changes that occur as water chemistry evolves in a reactive environment.

The successful application of both models will confirm the interest to deploy this methodology as a flexible multi process investigation.

2. Study area characteristics

2.1. Geographical settings

In this study, we focused on the investigation of the Comps aquifer system. Used for the Nîmes township water supply, Comps aquifer is located in the south of France (50 km north of Mediterranean Sea) at the immediate confluence of two rivers: the Rhône and the Gardon. The Rhône river is one of the major European rivers with a drainage area of 98 800 km² (Fig. 1); it flows 810 km, from its source in Switzerland, through urbanised, and industrial environments along major cities (Genève, Lyon, Valence, Montélimar, Avignon and Arles) before ultimately reaching the Mediterranean Sea. In contrast, with a drainage area of 2 000 km², the Gardon river flows 127 km in a preserved, rural environment before reaching the Vallabregues hydroelectric dam, where it mixes with the Rhône river.

2.2. Geological settings

Comps aquifer is a 400 meters wide and 1200 meters long shallow alluvial aquifer. The aquifer is bordered on the East by an arm of the Rhône river just after its confluence with the Gardon river and on the West by a cretaceous limestone massif outcropping and plunging Eastward (Mont Aiguille). The Comps aquifer consists of 15 meters of Holocene alluvial materials deposited by the Rhône and Gardon valley, the Comps aquifer is covered by 5 meters of loam and lies on a 200 m thick impermeable Plaisancien loam formation.

On a regional scale, the studied area (Fig 1) presents contrasted outcrop geological domains.

This layout is explained by the following geological events:

- During the Pyrenean orogeny phase over the Eocene (136–130 Ma), the regional cretaceous limestones is folded and fractured. (Benedicto et al., 1996; Séranne et al., 1995).
- During the Miocene stage, those Cretaceous limestones are partially recovered by the peri alpine sea resulting calcareous molass formation deposit.
- During the upper Miocene, the Messinian crisis scoured the pre-Rhône valley accompanied with detritic deposits.

-
- During the Pliocene, the pre-Rhône valley gradually evolves into a Ria filled with Plaisancien clay deposit which constitutes the substratum layer for Comps aquifer.
 - Finally, this 200-meter-thick impermeable layer is overlain by Quaternary and Plio detritic and sand formations. This alluvial formation constitutes the Comps aquifer.

2.3. Hydrological and hydrogeological settings

Comps alluvial groundwater level varies between six and ten meters below ground surface. The water level variation is mainly due on one hand to the continuous pumping for drinking water supply, and on the other hand, to the strong hydraulic connection between the aquifer and the surface water level (Plagnes, 1994) :

Pumping rate varies between 1600 and 2000 m³/h according to the demand (day/night cycles; summer tourism inflow).

At the river's confluence location, the water level of the Rhône arm is artificially controlled by the Vallabregues hydroelectric dam situated just upstream of the confluence (Fig. 1) while the Gardon's water levels varies according to the seasons.

Comps aquifer does not receive direct rainfall recharge due to an impermeable loam deposit occurring during historic river floods. Nevertheless, the groundwater level remains below the impermeable deposit and the aquifer is unconfined.

The groundwater main natural flow direction is North-South, parallel to the surface water flow direction. The aquifer permeabilities may vary significantly from 1.5×10^{-2} to 3.8×10^{-4} m/s due to local alluvial material heterogeneity.

As discussed by Plagnes (1994), western adjacent limestone massif hosts a karst aquifer. Its interaction with the Comps alluvial aquifer was previously investigated on the basis of pumping tests, flow analyses and geochemical analyses. Results show a potential recharge of the alluvial aquifer by the karst groundwater.

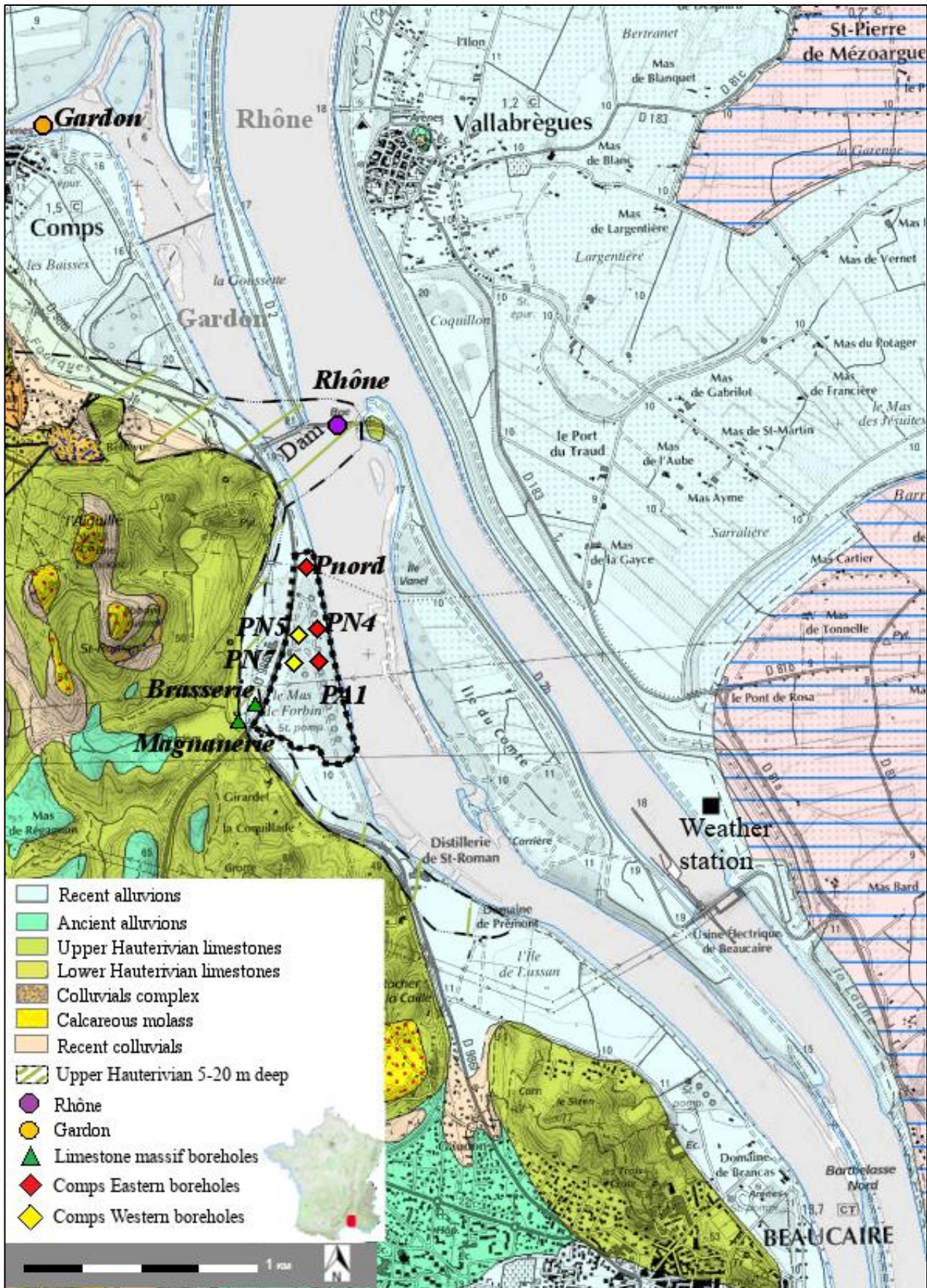


Fig.1: Studied area geological description and sample site locations

3. *Materials and Methods*

Based on an annual survey, geochemical and isotopic signatures of the Rhône, the Gardon surface waters, the limestone massif and Comps aquifer groundwaters are defined. The Comps groundwaters quality will be first investigated with Principal Component Analyses (PCA) and binary diagrams. Then two mixing models will be processed to evaluate the importance of mixing and reactive processes over time and space.

3.1. *Sampling procedure*

With the same pumping regime configuration for each sampling campaign, groundwater samples were collected from five different boreholes in the Comps alluvial aquifer: three on the eastern side of the aquifer (Pnord, PN4 and PA1), situated approximately 60 m from the banks, and two on its western side (PN5 and PN7), approximately 160 m from the bank and 100 meter from the Limestone outcrop.

Surface water samples were collected both in the Rhône and the Gardon rivers. The limestone massif groundwaters were collected in two boreholes about 200 m south east of the well field (Brasserie, Magnannerie). 26 sampling campaigns were carried out fortnightly from October 2017 to October 2018 in order to cover a full hydrological year.

Before collecting groundwater samples, physico-chemical parameters (temperature, pH, oxydo-reduction potential, specific conductance at 25 °C and dissolved oxygen) were measured in the field with a WTW multi 3630 in a flow through cell to prevent contact with the atmosphere.

Alkalinity was measured in the field with a Hach SL1000 portable analyzer or in laboratory the very same day by volumetric titration (0.16 N H₂SO₄) using a Hach Lange titrator.

Alkalinity standards yielded to the same results when analysed with both methods. Forty millilitres of the samples were filtered with a 0.22 µm cellulose acetate filter and dispatched in two 11 mL polyethylene tubes for cations and anions analysis. In order to avoid carbonate mineral precipitation cation samples were acidified to pH 2-3 with ultrapure HNO₃.

Raw water was collected in 10 mL, glass bottles avoiding air bubbles, for δ¹⁸O and δ²H analyses. Surface water samples followed the same protocol after being collected in a rinsed bucket thrown approximately 10 meters from the banks.

3.2. Analytical methods

Major elements (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , and NO_3^-) analyses were carried out on ion chromatography (METHOHM 930 Compact IC Flex) with five percent uncertainties measurement (used later as standard deviation).

The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ isotopes compositions were determined by cavity ring down spectrometry using a Picarro L2130i according to the analytical scheme recommended by the IAEA (Penna et al., 2010). $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values are reported in per mil (‰) relative to the V-SMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water) reference material, and calibrated with the internal laboratory standards. Maximum uncertainties are respectively 0.25 and 0.5 ‰ (used later as standard deviation).

All major elements and isotopic analyses were carried out at the Laboratory of Environmental Isotope Geochemistry, University of Nîmes, EA 7352 CHROME.

3.3. Mixing models

3.3.1. GLUE-EMMA conservative mixing model

As described in Delsman et al. (2013) work, the Generalized Likelihood Uncertainty Estimation End-Member Mixing Analysis (GLUE-EMMA) tool is a conservative mixing model which can take into account multiple parameter sets (random end-members, random tracers). It leads to the likelihood of the contribution for each considered end member.

In EMMA, the Euclidean distance between end-members and their projection in the mixing space is used as a measure of the ability of the end-members to explain mixing water concentrations. GLUE-EMMA's approach allows for varying end-member combinations to find suitable models, while taking into account the time-variant data of end-members. A GLUE-EMMA mixing model consists of: (1) a combination of end-members as a subset of all possible end-members, (2) end-member fractions, and (3) end-member tracer concentrations. A GLUE-EMMA mixing model follows the notation of Christophersen and Hooper [1992], represented in matrix by (1):

$$l_i \mathbf{B} = x_i$$

where l_i represents the k sized row vector of end-member fractions, \mathbf{B} the $k \times p$ sized matrix of end-member concentrations, and x_i the p sized vector of tracer concentrations in the mixing

water sample, with k and p as the number of end-members and tracers, respectively. End-member fractions are sampled from a uniform distribution, yielding a uniform distribution of mixtures while ensuring mass balance closure (end-members always sum to one).

For each separate mixed water sample, a large number of mixing models are generated by uniform Monte Carlo sampling and evaluated against the observed concentrations. Simulations are considered suitable only if calculated values for all tracers fall within one standard deviation of the analytical value. Distribution of suitable models are considered uniform. Likelihoods are rescaled to sum to unity over the ensemble of behavioral models identified for each time step independently. Finally, end members contributions likelihoods are described with median, inter quartile and 5 – 95 percentile range. All software and source code written to facilitate the GLUE-EMMA's procedure are available for download at <http://g-emma.deltares.nl/>.

3.3.1. PHREEQC reactive inverse model

Inverse modelling using Geochemical PHREEQC allows, in addition to mixing, to account for the chemical changes that occur as water chemistry evolves in a reactive environment between two points of observation. The basic approach in inverse modeling is to solve a set of reactions that account for the changes in the concentrations of each elements due to reactive processes, including dissolution, precipitation of minerals, exchange, sorption..., respecting the ionic balance (Garrels and Mackenzie, 1967; Parkhurst 1999).

Inverse models compute fractions of the defined end members and mole transfers of a defined elements that produces the composition of a studied solution. The inverse model is considered acceptable when the simulated solution respects ionic balance and uncertainty limit for each element, according to PHREEQC inputs parameters.

4. Results

4.1. Comps aquifer hydrological configuration

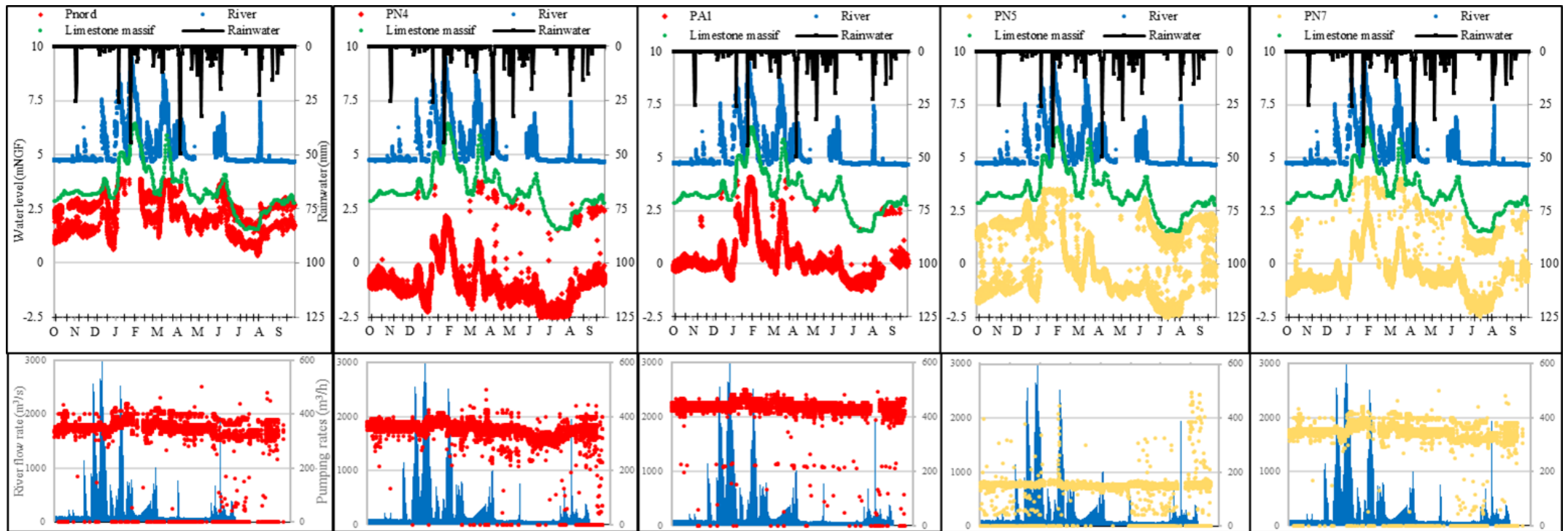


Fig.2: 2017-2018 a) Water levels of Rhône river (blue), limestone massif (green) and Comps boreholes (red/yellow) are displayed on principal axis, precipitation (black) are displayed on secondary axis, sampling campaign dates are represented with crossed marks on horizontal axis; b) river flow rate (blue) and borehole pumping rate (red/yellow) are displayed on primary and secondary axis

Water production monitoring network provides records of the Comps aquifer water table levels, boreholes' production rate and surface water level (the Rhone river height, along the alluvial aquifer). In addition to that well field monitoring network, the height of the water table in the karst aquifer is measured using a pressure sensor at the Brasserie borehole while local rainwater is measured at the closest weather station (Fig.1). Recorded data over the studied period are displayed above.

In the winter period, the Rhône river flow rate is high with an average of 1800 m³/s and significant variations reaching punctually 3000 m³/s. From spring to fall, the average flow drops dramatically to 20 from 100 m³/s. These variations of the flow rate are accompanied by fluctuations in water levels. The height of the Rhône river range from 4.8 m NGF during low flow and up to 9.3 m NGF during peak flow. It can be seen that for the year 2017-2018, the low water period of the Rhone extends from April to October while the high water period extends from December to March. The latter is composed of several recharge events, the most important of which take place in January and February. Regarding the Comps boreholes, the monitoring of pumping rates shows an almost continuous operation over the studied period. PN4 and PA1 are particularly concerned with an average and even pumping rate throughout the period of 360 and 450 m³/h respectively. Pnord, PN5 and PN7 boreholes, are more frequently concerned with short inactive period over the studied period. Nevertheless, these boreholes are all actively pumping on each day of the sampling campaign with an average pumping rate of 130, 150 and 340 m³/h respectively. Under pumping conditions, the boreholes groundwater table levels vary, from -3 to +4 m NGF depending on the borehole location. While under non pumping conditions, the water table rises approximately by two meters for PN5 and PN7 and one meter for Pnord, and up to two to three meters for PN4 and PAI on the rare occasions when the pump stops. Beside the pump influence, in all cases, the Comps aquifer water levels varies concomitantly with the surface water level. The limestone groundwater levels vary between 1.5 and 6 m NGF along surface water fluctuations. This relation suggests the existence of a hydraulic continuity between the limestone massif by the surface waters as suggested by Plagnes (1994). Investigations witnessed the presence of limestone at a shallow depth under the alluvial deposits of the Rhône close to the Vallabregues dam (Fig. 1). Local rainwaters are ruled by the Mediterranean regime. With low numbers precipitation events occurred over the studied period, they fan out with a dry summer-autumn period (130 mm) and a late wetter winter-spring period (380 mm). Comps water table level are not impacted by the rainwater variations.

4.2. Physico-chemical parameters

Physico-chemical parameters show an overall contrasted signature between the three types of recharging water bodies: the Rhône's and the Gardon's surface waters and the limestone massif groundwater.

Average temperatures for surface waters and limestone massif groundwaters are relatively close with an annual average of 15.4 and 15.0 °C respectively. However, surface waters exhibit important variations over the year ranging from 6.4 to 28.9 °C, unlike the limestone massif groundwater which shows a narrower range of values between 12.0 and 20.8 °C. Comps alluvial groundwater exhibits intermediate fluctuations ranging from 13.0 to 20.0 °C with an average value of 17.0 °C.

Total Dissolved Solutes (TDS) shows similar contrasting results. Surface waters average TDS is 268 mg/L and ranging between 123 and 360 mg/L whereas limestone massif groundwaters shows higher and nearly steady values around 490 mg/L. Comps groundwater TDS ranges between both surface waters and limestone massif groundwaters signatures in two distinct groups: the Comps western boreholes signature showing higher mineralization (close to 430 mg/L) and the Comps eastern boreholes, with lower mineralization (around 294 mg/L).

The dissolved oxygen (DO) content in surface waters is at equilibrium with the atmospheric oxygen content ($\bar{X} = 10.1$ mg/L). Limestone massif groundwater DO is slightly lower (6.0 and 7.9 mg/L) while Comps water is even more depleted in DO, especially in the eastern boreholes, ranging from 0.6 to 3.3 mg/L.

Hydrogen potential (pH) is neutral to slightly basic. Surface water presents the highest pH values ranging between 7.0 and 8.5, while limestone massif water pH is close to neutral showing only small variations (between 7.1 and 6.8). Comps alluvial groundwater exhibits an intermediate signature ranging between seven and eight.

4.3. Water facies and major ions concentrations

Data from fortnightly sampling are given in Table 1 (supplementary data). Major ion analyses, for all considered water bodies in the studied area, exhibit a typical Ca–HCO₃ fresh water type (Fig 3.).

Despite a shared Ca–HCO₃ facies, water bodies still exhibit some contrast according to their origin: limestone massif waters present higher proportion of calcium and nitrate ions while surface waters exhibit higher proportion of magnesium and sodium ions.

The annual ion concentrations survey (supplementary data) confirms the contrasts between the different water bodies composition and their temporal variability:

Over the studied year, concentrations of calcium and nitrate ions are three to five times higher in the limestone waters than surface waters signature.

Those higher rates can easily be explained by dissolution of calcite for Ca²⁺ and local agricultural activities for nitrate ions.

Surface water exhibits higher fluctuations than the relatively steady limestone water signature. Sulfates, chlorides and sodium are the most concerned ions follow seasonal variations. As shown before, Comps alluvial groundwaters plot between surface waters and limestone massif groundwaters.

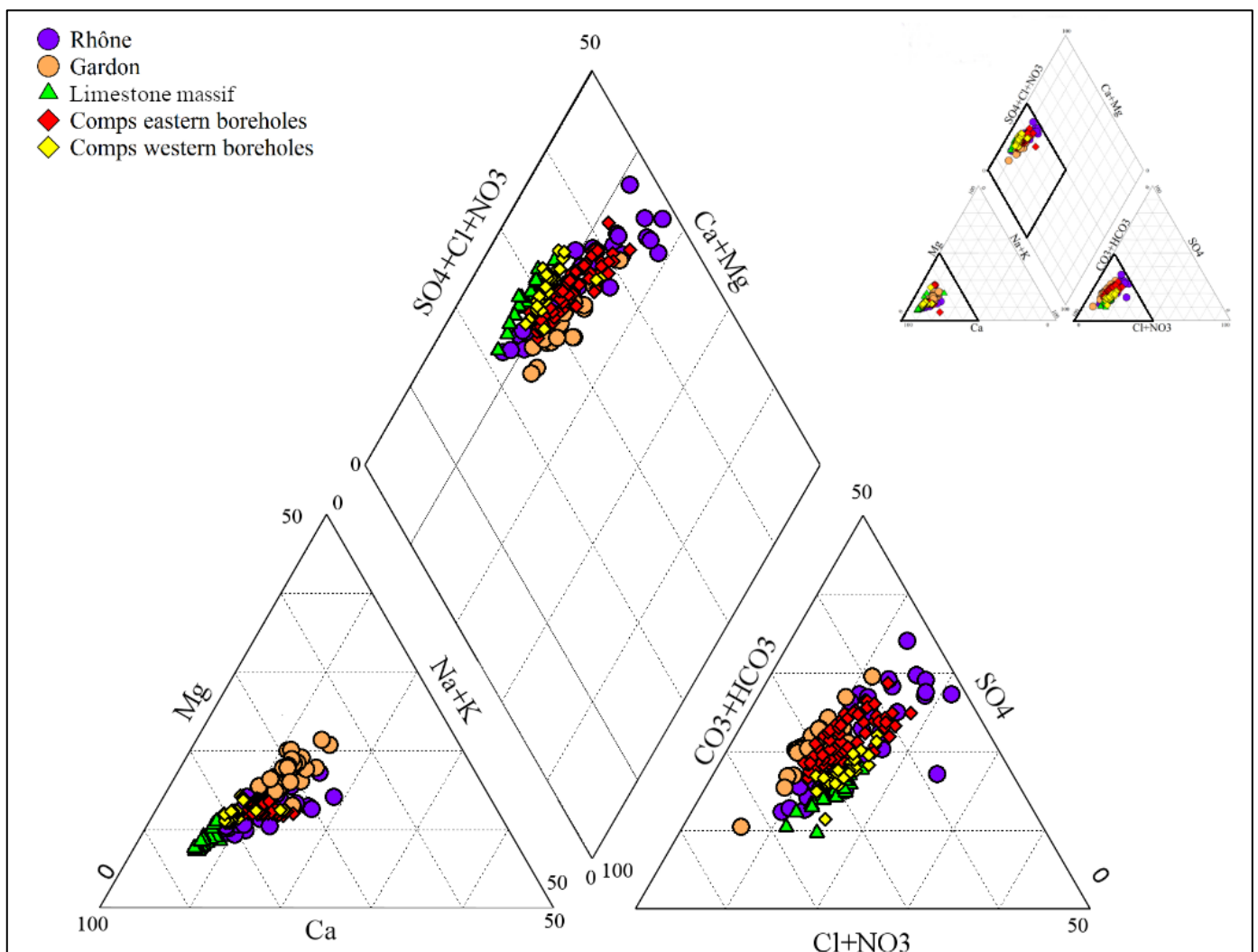


Fig.3: Piper's diagram of studied waters in the area

4.4. Water stable isotopic signature

The Rhône river shows very depleted waters, with $\delta^2\text{H}$ values ranging from -57 ‰ to -75 ‰ vs. V-SMOW2, while the Gardon waters, in contrast, are much more enriched, with $\delta^2\text{H}$ values ranging between -34 ‰ and -22 ‰ vs. V-SMOW2 (Figure 4). Rhône surface waters plot mainly along the Global Meteoric Water Line (GMWL: $\delta^2\text{H} = 8.13 \delta^{18}\text{O} + 10.8$) (Craig, 1961; Rozanski et al., 1993). Gardon's water signatures plot along the Local Meteoric Water Line – LMWL ($\delta^2\text{H} = 7.4 \delta^{18}\text{O} + 7.3$) (Ladouche.,2009). For simplification purposes, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ following relatively similar trends, $\delta^2\text{H}$ data will be considered hereinafter, since it is the most discriminant parameter of both. With rainfall brought by runoff from higher latitude and altitude catchment areas, the Rhône relatively depleted signatures are expected (Rozanski et al., 1993). The Rhone river signature varies widely over the studied year (Fig. 4). The observed seasonal variations can be related to varying contribution of the different catchment areas according to seasons.

In contrast, the Gardon river narrowed and enriched values are expected due to a smaller catchment area and the proximity to the Mediterranean Sea.

Limestone massif signature exhibits an intermediate steady isotopic signature, with $\delta^2\text{H}$ ranging between -45 ‰ and -40‰. Values are consistent taking account local precipitation as well as Rhône river recharges.

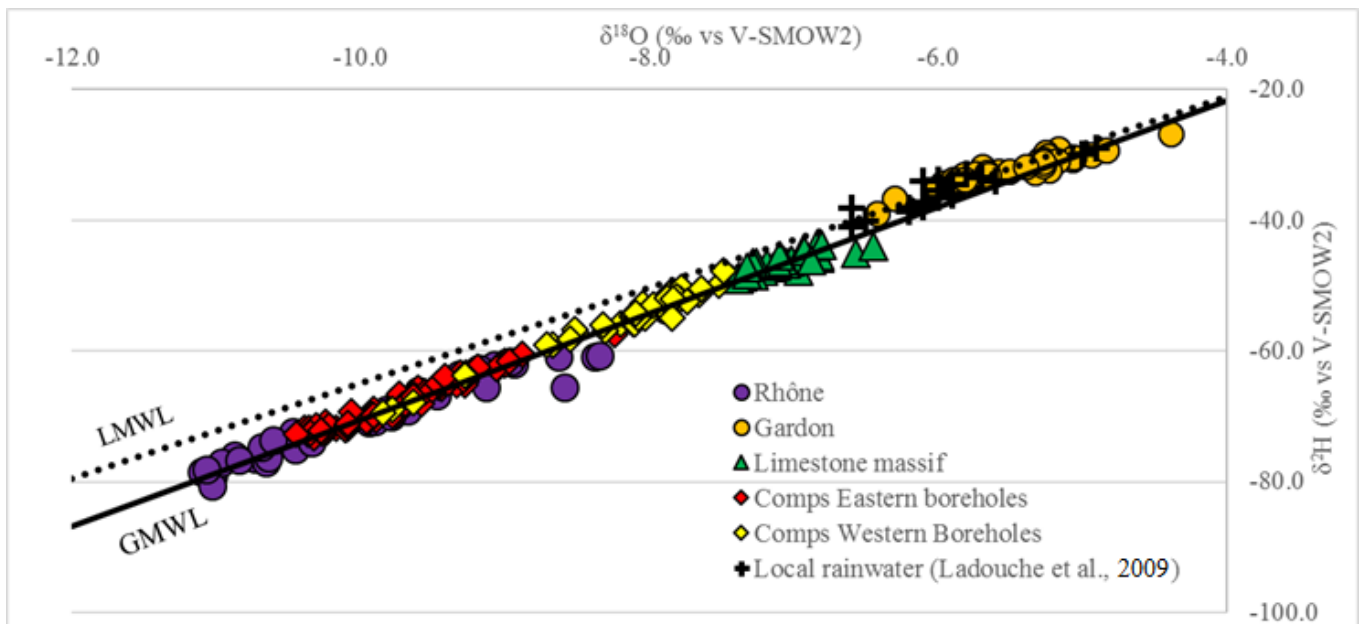


Fig.4: $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. V-SMOW2) diagram. The GMWL is plotted in straight line and the LMWL in dotted line (local rainfall values are displayed from Ladouche et al., 2009).

Similarly, as for physicochemical parameters and major ions analysis, Comps alluvial groundwaters signature falls in between surface waters (eastern boreholes) and limestone massif groundwaters (western boreholes) signatures. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ followed similar trends, $\delta^2\text{H}$ data will be considered hereinafter, for simplification purposes, since it is the most discriminant parameter of both.

4.5. PCA and binary tracers' diagrams

In order to extract from all collected data, insights on the different waters bodies' contribution to the Comps aquifer recharge, principal component analyses (PCA) is carried out using XLSTAT Software. PCA main interest is to reduce variability induced by numerous parameters of a large data set to a smaller set of artificial principal components (Wold et al., 1987).

The analysis combines 9 variables ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , Mg^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) including both major elements and stable isotopes data for a total of 275 water samples from Table 1, including limestone massif groundwaters, surface waters and Comps groundwaters. Two factors, used for interpretation, explain 70 % of total variability (F1 = 45 %; F2 = 25 %).

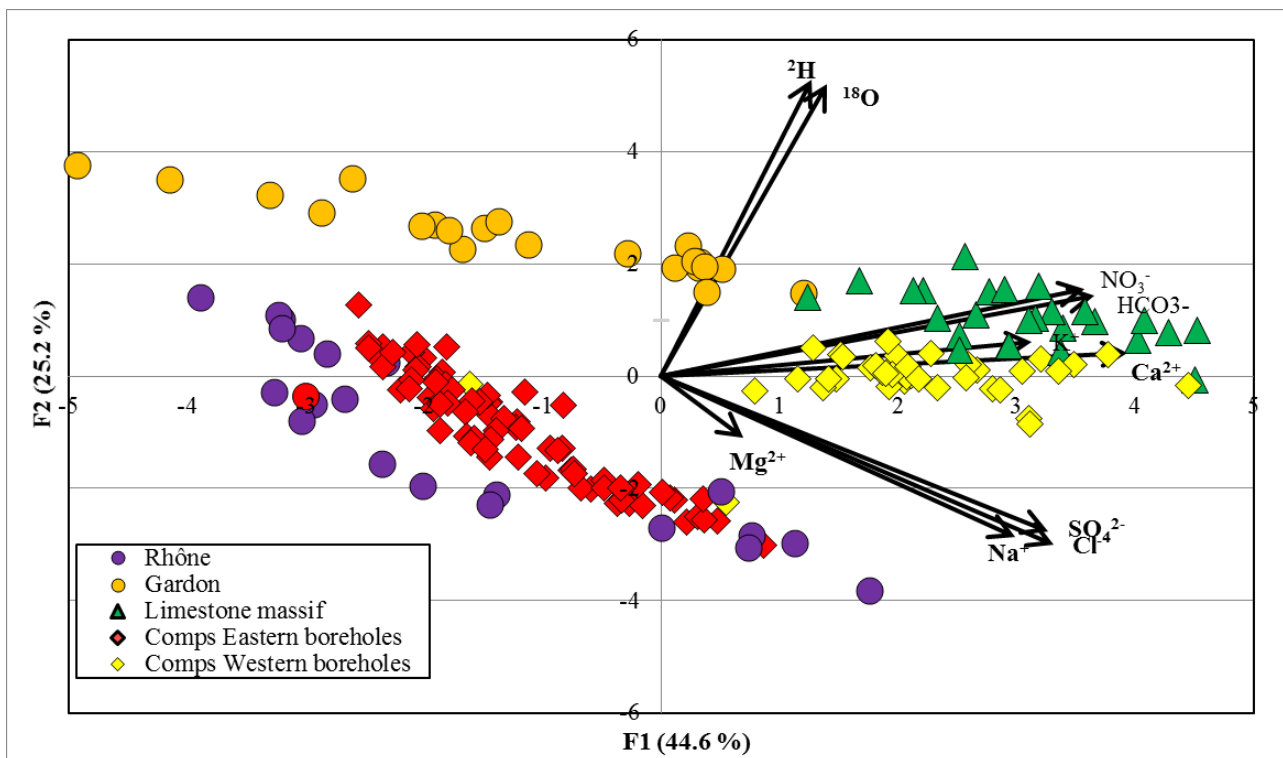


Fig.5: Principal Component Analysis diagram

The first axis is mainly defined by major elements (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , Mg^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) positively correlated with the water mineralization, while the second axis is defined by the water stable isotopes signature ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$).

Plotted on the PCA diagram the Rhône, Gardon and limestone water, are well identified in three differentiated groups of water:

- Low to lightly mineralized waters ($\bar{X} = -1.1$; $\sigma = 1.1$) and with enriched water stable isotope signature ($\bar{Y} = 2.7$; $\sigma = 0.5$) corresponding to the Gardon river waters;
- Slightly mineralized water ($\bar{X} = -1.1$; $\sigma = 1.3$) and depleted water stable isotope signature ($\bar{Y} = -1.0$; $\sigma = 1.3$) the Rhône surface waters;
- Water with higher mineralization ($\bar{X} = 3.1$; $\sigma = 0.6$) and lightly enriched stable isotope signature ($\bar{Y} = 1.1$; $\sigma = 0.6$) corresponding to limestone massif waters.

For Comps alluvial groundwaters, PCA define two distinct groups:

- Low to lightly mineralized water ($\bar{X} = -0.8$; $\sigma = 0.6$) and depleted water stable isotope signature ($\bar{y} = -0.9$; $\sigma = 0.8$): this group correspond to the water boreholes from the eastern border of the Comps well field.
- Medium to mineralized waters ($\bar{X} = 2.8$; $\sigma = 0.8$) and intermediate water stable isotope signature ($\bar{y} = 0.1$; $\sigma = 0.4$): this group corresponds to the water boreholes from the western border of the Comps well field.

Therefore, PCA data processing indicates two dominant influences on the alluvial Comps groundwater, a major Rhône river contribution for eastern boreholes and a mixing process between limestone massif waters and Rhône river for western boreholes.

PCA results indicate a limited Gardon river contribution. Those trends are also evident on the Cl^- , Ca^{2+} , NO_3^- vs $\delta^2\text{H}$ diagrams which, over other parameters, show good contrast between the potential contributors (Fig 6).

Those diagrams also provide additional information on potential reactive processes:

- At the Comps eastern boreholes, a small calcium ions enrichment with respect to the Rhone water is revealed. This enrichment could be explained either by a slight limestone massif water contribution or by a mineralization process during water flow through the alluvial aquifer.
- In addition, Comps eastern boreholes waters are also concerned by nitrate ions loss. Denitrification process due to bacteria activity during water flows through the bank and the aquifer could provide a suitable explanation (Grischek, 1998).

Hence, results indicate that a combination of mixing and reactive processes could explain the Comps groundwater quality. In order to evaluate those processes over time and space, two models will be used: the GLUE-EMMA model, which defines all potential conservative mixing process with the associated end-members contribution likelihood, and the PHREEQC inverse modeling, which accounts for chemical changes from the reactive process.

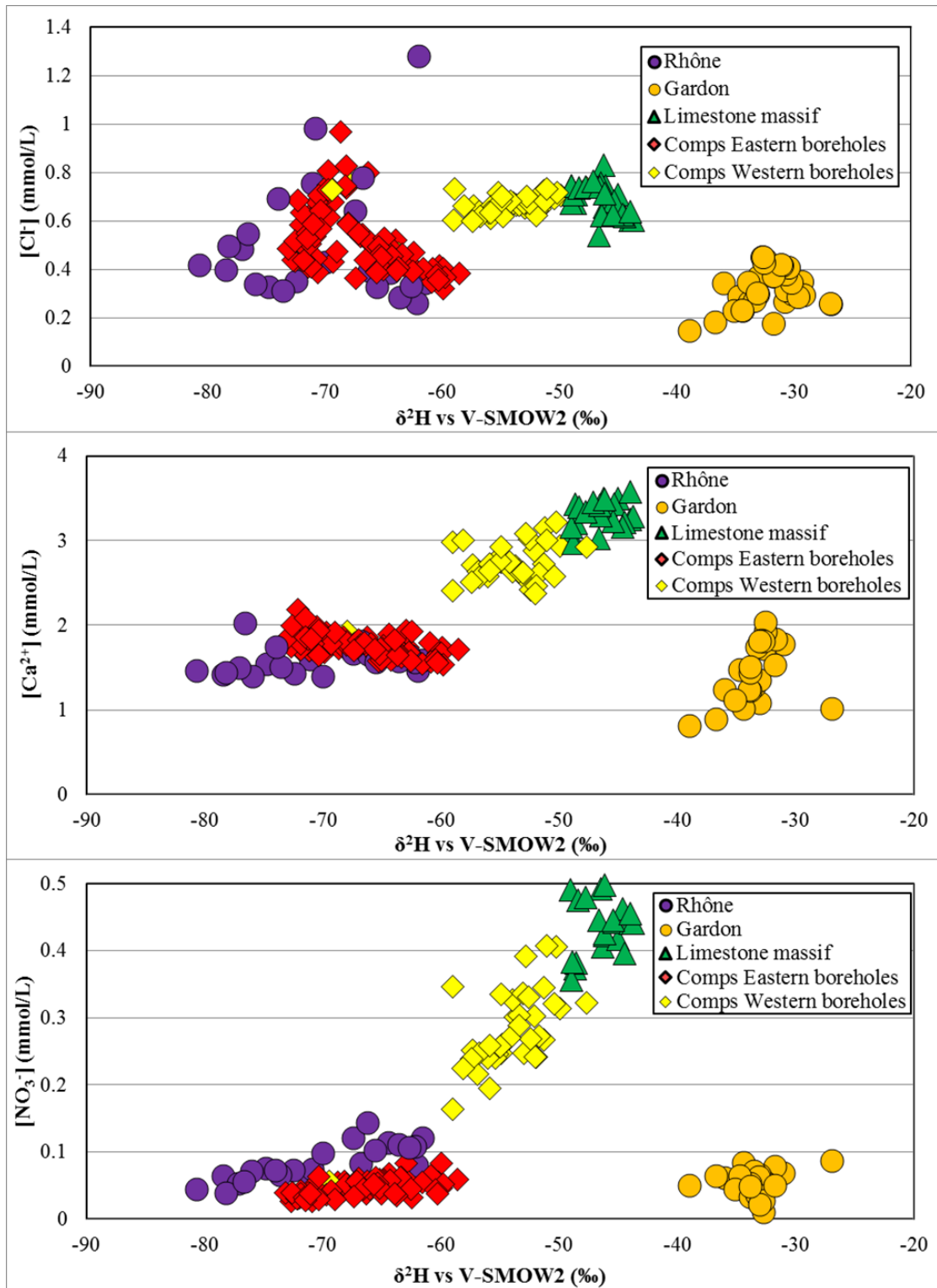


Fig.6: Binary diagrams: Cl⁻, NO₃⁻, Ca²⁺ vs δ²H vs V-SMOW2

4.6. *Mixing models*

4.6.1. GLUE-EMMA conservative mixing model

4.6.1.1. Model parameters

In literature, the most commonly applied tracers in mixing studies are Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ with a minimum of n tracers for $n+1$ end-members. (Barthold, 2011; James, 2006; Hooper 2003).

In our study, to pursue mixing calculation between the three end-members, the limestone massif waters, the Gardon and the Rhône surface waters, two conservative, contrasted and independent tracers would be sufficient. In our set of parameters, Cl^- and $\delta^2\text{H}$ are the most relevant tracers as their conservative behaviour are well studied in literature and the observed contrast between endmember signatures is significant. However, owing to the temporal variability of the end-member signature, the resulting part of mixing are not constrained enough, varying between 20 and 60 %. A central feature of GLUE-EMMA is its capability to use more tracers than necessary to validate a model and constrain results. Hence, Ca^{2+} ions, as part of the discriminant elements according to PCA and binary diagrams, is considered as a potential third conservative tracer. The hypothesis that Ca is conservative will be further investigated, in the following section, using PHREEQC model.

As explained above, GLUE-EMMA's main interest lies on its capacity to integrate end-members temporal variations as well as analytical result uncertainties to validate a mixing model.

As input to the model, an analytical uncertainty of $\pm 5\%$ for the major ions and 0.5% for deuterium, was considered for each analysis. Along with this uncertainty, a time window needs to be wisely set to constrain the time variant end member signatures.

According to the last borehole permeability measurement (K), aquifer materials porosity (20 %) and the hydraulic gradient between end-members and Comps boreholes, various flow paths may be engaged which span travel times in the order of few days to 40 days.

The transfer times calculated below correspond to a rough estimate of the shortest pathway. Perpendicularly from Comps boreholes to the river bank and the shallow limestone massif bounds, it is therefore the smaller possible transfer time. Longer pathways, and therefore a longer transfer time, around the cone of depression needs to be envisaged. Moreover, permeability values have probably reduced since 1993 and need to be reconsidered. Indeed,

transmissivity already fell sharply from 60 % to 80 % between 1976 and 1993 (Plagnes, 1994). These decreases can be explained by local clogging in the immediate environment of the studied boreholes or on a larger scale, along the river banks.

	Boreholes	Distance from endmember	Permeability (m/s) 1993	Average hydraulic gradient		Water velocity (m/s)		Transfer time (days)	
				Low flow	High flow	Low flow	High flow	Low flow	High flow
Surface waters	PN4	65	1.8E-03	7.7E-02	1.2E-01	6.9E-04	1.0E-03	1	1
	PA1	70	4.3E-03	5.7E-02	1.0E-01	1.2E-03	2.1E-03	1	0.4
	PNORD	45	3.1E-03	4.4E-02	1.1E-01	6.9E-04	1.7E-03	1	0.3
	PN5	140	2.0E-03	4.3E-02	5.7E-02	4.3E-04	5.7E-04	4	3
	PN7	170	9.7E-04	3.2E-02	4.7E-02	1.5E-04	2.3E-04	13	9
Limestone groundwaters	PN4	230	1.8E-03	1.7E-02	2.4E-02	1.6E-04	2.2E-04	17	12
	PA1	270	4.3E-03	7.8E-03	1.5E-02	1.7E-04	3.2E-04	19	10
	PNORD	140	3.1E-03	1.2E-02	1.5E-02	1.9E-04	2.3E-04	9	7
	PN5	160	2.0E-03	2.5E-02	3.1E-02	2.5E-04	3.1E-04	7	6
	PN7	190	9.7E-04	1.3E-02	3.0E-02	6.4E-05	1.5E-04	34	15

Table 2: Darcy velocities estimate from each end-members

Based on this estimate, time variant end members signature was defined with the range of the measured concentrations observed during either the last 60, 30 or 15 days before each considered groundwater sampling collection date. Thus, three specific model configurations were defined for each one of the 26 sampling campaigns, including:

- The Comps ground waters measured at a sampling date
- The time variant end member's signature (60, 30 or 15 days). Those end members signatures are defined with the minimum, average, maximum and standard deviation of the measured concentrations over the considered period.

Overall, for each time window, a set of 26 distinct model configurations of 10^8 Monte Carlo runs were pursued.

Mixing models are accepted when simulated results fall within $\pm 5\%$ for the major ions and 0.5 % for deuterium. Then, based on the uniform distribution of suitable mixing model results, likelihood of all component contribution is calculated.

4.6.1.2. Model results

Based on the positive fits for Cl^- , Ca^{2+} and $\delta^2\text{H}$ tracers for the 60 days end-members time variant simulations, GLUE-EMMA resulted in an average of 5.3×10^4 suitable models, out of a possible 108 runs, for 107 of the 113 Comps groundwater samples (Table 3 -supplementary data).

Note that, 9 of them yielded suitable models only if the defined uncertainty on Cl^- and Ca^{2+} is set at 10 % . Finally, only 6 samples yielded to no suitable models.

The last Comps groundwaters that could not be simulated are exclusively PN4's waters between March and May 2018. For those samples, suitable models are yielded when the time window of the end-members signature are increased from 60 days to 100 days. This longer time travel is temporary engaged but still essential. For the 6 concerned groundwaters, this flexibility is considered acceptable without nonetheless distorting the targeted compositions. Thus, with acceptable relaxed constraints, all Comps groundwaters managed to be simulated.

Those constraints define the initial model's capacity to generate suitable models.

With time variant end-member reduced to 30 days and 15 days, fitting constraints increase and simulations lead to too many situations with no solution.

Over the 113 Comps groundwaters, suitable models are generated for 74 and 57 of them respectively, with eastern boreholes groundwaters the most impacted. The remaining suitable models did not exhibit significant different composition with the 60 days time variant end-members simulations.

Hence, the 60 days time variant end-members simulation results are hereinafter considered as it is essential to include short-term as well as long-term flow paths in order to simulate all waters.

Based on the results, a conservative mixing process of the three considered end-members, the limestone massif groundwater and the Gardon and Rhône surface water, appears sufficient to account for the majority of the observed groundwater quality as well as the calcium ions enrichment observed for the eastern boreholes.

The modeled parts of mixing distributions for the different samples are plotted on Figure 7, with their calculated likelihood represented by the median values (dark colored marker) and the 5–95 and 25–75 percentile ranges (shaded and colored bands). Based on distribution of median and inter quartile of suitable models, end-members variability is narrowed between 10 to 20 % . For the eastern Comps boreholes (PNord/PN4/PA1), the average of the median component contributions is 85 % of Rhône water, 9 % of limestone waters and 6 % of Gardon waters.

Those contributions tend to vary along the year showing a higher Rhône river contribution between October and April, reaching 90 to nearly 100 %, before a decrease for the rest of the year down from 70 to 60 %.

Regarding the western boreholes (PN5/PN7), the average median component contributions are 58 % of limestone waters, 37 % of Rhône waters and only 5 % of Gardon waters. The limestone component contribution trends to increase between April and October, reaching 80 % in summer period.

Moreover, at the PN5 borehole, the water composition changes suddenly from December to February 2018. During this period, simulations exhibit a very high Rhône water contribution (92 % average median) before PN5 composition restores to its precedent behaviour (Rhône water contribution lower than 40 %).

4.6.2. PHREEQC reactive inverse model

4.6.2.1. Model parameters

As indicated above, combination of mixing and reactive process could explain the Comps groundwaters quality.

The main interest in using PHREEQC is to account for the chemical changes that occur as the solutions equilibrate after mixing and as reactive processes occur in the alluvial reactive environment.

In the inverse modeling procedure, we consider the same three end-members, the set of known conservative tracers (Cl^- , $\delta^2\text{H}$) and the complementary set of ions, with a potentially reactive behaviour Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- .

Here, Ca^{2+} is set free to be engaged in reactive process. Hence, its conservative behaviour will be evaluated along with its legitimate use in the GLUE-EMMA model.

PHREEQC inverse modeling requires the characterization of uncertainties for each element input and output. Hence, in agreement with the parameters used in GLUE-EMMA model, the composition of the time variant end members is defined by the range of composition observed during the 60 days period before each sampling date. We set the variability of each analysis to their respective analytical uncertainty ($\pm 5\%$ for major ions and 0.5% for deuterium)..

Hence, models input files consist of 26 batches of field-measured pH, concentrations of major ions and water stable isotope signatures, described by their mean and the associated uncertainties (based on minimum and maximum values over the period).

Regarding the reactive process, cationic exchange (KX/Ca2X/Mg2X/NaX) and calcite mineral dissolution/precipitation were considered as reactive phases, in agreement with the aquifer material. Nitrate attenuation and nitrogen production in the aquifer may occur via bacterial heterotrophic denitrification. To simulate those processes, N₂(g) output along with CHO input, as organic matter, are accounted as additional phases.

The inverse models were run using the phreeqc.dat database, which defines rate expressions, stoichiometric and thermodynamic properties of all of the aqueous phase species, exchange species, surface species, and pure phases.

Output files provide for each suitable solution which respect uncertainty constraints and ionic balance, the contributions of the end-members and the associated reactive phases.

4.6.2.2. Model results

PHREEQC inverse modeling yielded to simulate 90 of the 113 COMPS groundwaters within initial parameters. 17 samples yielded suitable models only if the defined uncertainty on elements balance is set at 10 %. Only six groundwater samples yielded to no inverse model fitting either due to the water balance misfit and/or to the uncertainty constraints. Simulation yields on average 25 distinct models for each Comps groundwaters. All suitable models include only a few different end-members mixing combinations (average of five). Each one of them is combined with different reactive phase inputs.

The results are described in output files with the end-members part of mixing and the associated reactive phases contributions.

Regarding the end-member result combinations, minimum, average and maximum end-members contribution are used to display the results range. Parts of mixing computed with the PHREEQC model exhibit similar results as GLUE-EMMA's: the Rhône river average contribution in the Eastern comps boreholes (PNord/PN4/PA1) is 84 %, while in western boreholes (PN5/PN7) the Rhône and limestone massif waters part of mixing are 36 and 61 % respectively. Those contributions evolve over the studied year for each borehole in accordance with the GLUE-EMMA's results.

Considering the full range of possible values, the calculated contributions vary only slightly, ranging between 10 and 20 % across all models' outputs. However, variability of plausible models is more or less narrowed depending on the simulated waters.

Regarding the reactive phase's contributions, the ion concentration, which leave (negative value) or enter (positive value) the simulated solution, are provided in Table 3. The highest

input is for Ca^{2+} due to calcite dissolution/precipitation with an average flux in the order of 0.01 mmol ($\sigma = 0.15$) ranging from -0.4 to +0.7 mmol. The fluxes of the Na, K, Mg cations and nitrates are 2 to 20 times lower than that of Ca and remain below 0.2 mmol/L. However, the significance of each reactive flux needs to be accounted with respect to the initial concentrations of the simulated solution.

Hence, the relative contribution of each flux across the ground waters composition are calculated and displayed as boxplot in Figure 7.

Mainly, the most significant relative inputs are that of K^+ and Mg^{2+} . Those cations are engaged in all models in non-negligible proportions ranging between -10 % to +16 % for K^+ and -14 % to +23 % for Mg^{2+} . In contrast, Na^+ and Ca^{2+} fluxes are less significant: Ca^{2+} flux range between -5 to +4 %, and Na^+ between -6 and 5 %. Those fluxes are quite small and falls within the acceptable uncertainties set for the models. Hence in the GLUE-EMMA's model Ca^{2+} can be considered as a conservative tracer within the given constraints. On the other hand, NO_3^- output fluxes range between 0 and 500 % of remaining measured concentrations. Indeed, N_2 (g) phase is particularly engaged for PA1, PN4 and Pnord groundwater rather than PN5 and PN7.

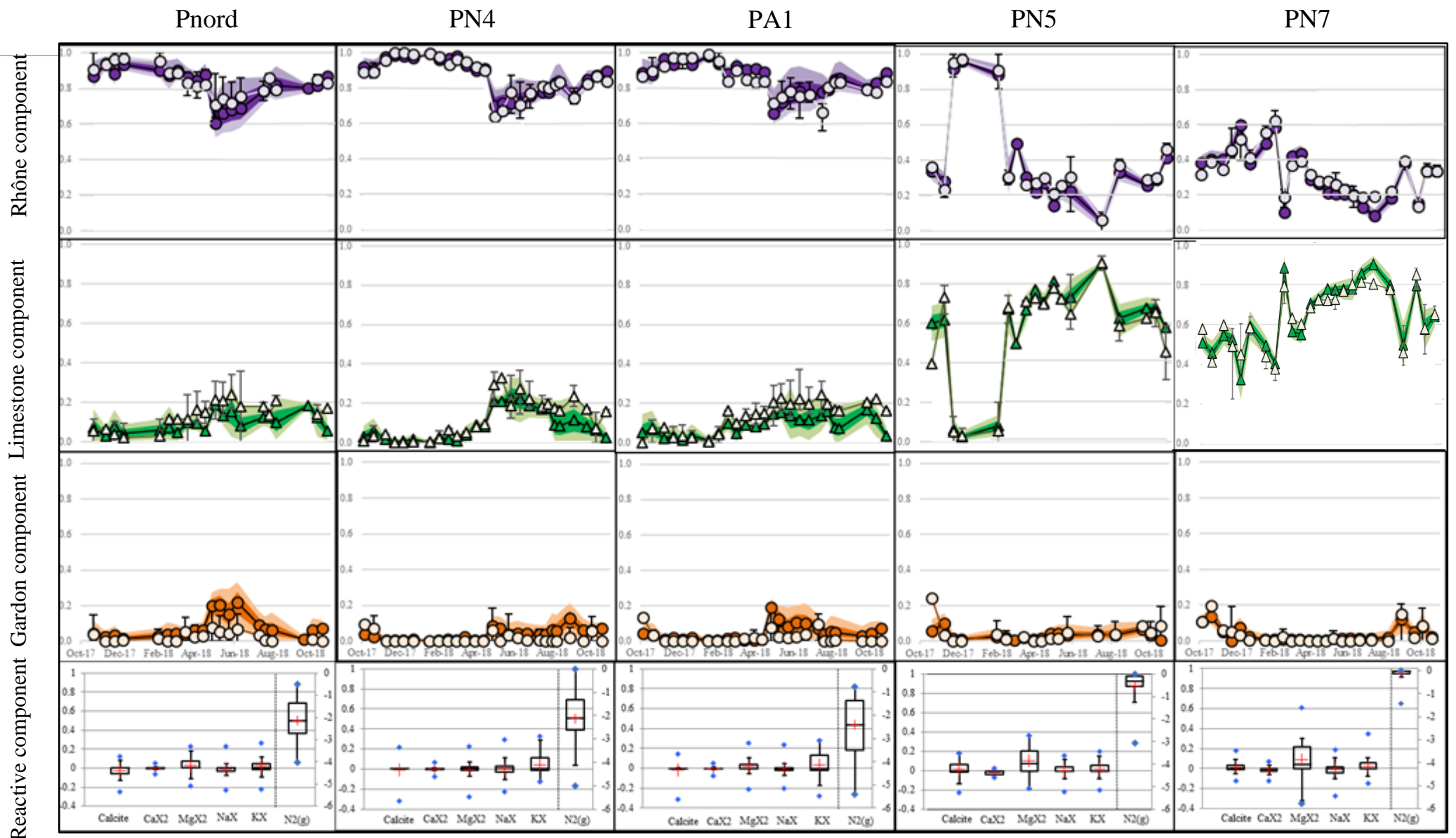


Fig.7 : GLUE-EMMA median (dark colored marker), 25–75 percentile range (dark-colored band), and 5 – 95 percentile range (light-colored band) of components contributions; PHREEQC average (light colored marker) with minimum and maximum (error bars) of components contributions, boxplots of reactive processes with minimum, maximum (blue diamonds) and average (red cross) relative fluxes contribution. N2(g) fluxes are displayed on secondary axis.

5. Discussions

5.1. Mixing models

Mixing models are powerful tools which allow the run of multiple scenarios and provide a range of possible solutions that are useful for characterizing hydrological systems and for decision-making processes (Soulsby et al., 2003a; Uhlenbrook and Hoeg, 2003). They offer valuable information if determinant parameters such as uncertainties and reactive process are adequately accounted for. The main issues in our study are to constrain mixing models with the time variability of the end-members signatures, mainly observed with surface waters, while accounting for potential reactive mixing processes.

GLUE-EMMA was used as a powerful statistical tool which define each suitable conservative model mix and calculate likelihood of each component contribution. A central feature of GLUE-EMMA is to use more tracers than necessary which helps with constraining the results. For this study, the three end-members mixing model solutions were generated by combining the two minimum required conservative tracers, Cl^- and ^2H , with Ca^{2+} , to narrow the results variability.

Along GLUE-EMMA models, PHREEQC inverse modeling was used to assess reactive processes occurring during flow path and their influence in the Comps groundwater quality variations. With respect to the aquifer material, cation exchange, calcite dissolution/precipitation and denitrification process were considered. Moreover Ca^{2+} conservative behaviour is be confirmed and with it, its pertinence as a GLUE-EMMA model tracer along with Cl^- and ^2H .

One of the key parameters to narrow both models' results is to constrain the end-member time variant signatures with respect to the apparent travel times of the multiple flow paths. A 60 days time window optimum was considered, based on hydraulic parameters and capacity of models to fit. This required time window for the models provides further information on the groundwater travel time confirming a minimum of 60 days for the longest flow path. This is consistent with a permeability decrease since their last estimate in 1993. Hence with two distinct approaches, both the GLUE-EMMA models and PHREEQC inverse models provide coherent results accounting for time and space variability of the Comps ground waters quality. This application illustrates the interest in using a combination of complementary models based on suitable and verified hypotheses to the management of the water supply resource.

5.2. Comps water resource management

The observation and model results shed some light on the Comps groundwater mechanisms. The Comps groundwater quality can be explained by mixing process dominated by the Rhône river waters and limestone massif waters.

Therefore, the variation of the Comps ground waters quality is influenced by the end-member seasonal signature.

The model's configuration provides some insight to constrain the time travel along the flow path. The minimum required time window for the successful application of models, here 60 days, is an indicator of the time travel. This insight is pertinent in relation with end-members which show significant variation in the water signature, here the Rhone river. As the main recharge, its variability will be transmitted to the groundwater composition with a delay which is used as the main discriminant factor. In this study, this application has an interest for the eastern boreholes, which are mainly fed by the Rhône river waters with a highest signature variation.

In first instance, the Rhône river and limestone massif influence are strongly linked to the Comps boreholes distance from the end-members. Variations of the mixing process over the year can be explained by the competition between the two main end member's influence on the Comps aquifer. This competition is potentially ruled by the Rhône river and Limestone massif relative capacity to feed the aquifer according to their individual high and low water periods. Those periods depend on the recharges for the Limestone massif, on one hand, and the Vallabregues dam water release for the Rhône river, on the other hand. Those seasonal parameters are most likely responsible for the Rhône river and limestone massif contribution trends exhibited during the first and second half of the studied period.

Variations of the mixing process could also be related to changes in the pumping regime of the selected boreholes between the sampling campaign dates. As exposed by the pumping rates survey, alternative pumping regimes are often set up. This modify the borehole zones of influence and therefore the end member solicitations. Remnants of those effects could still be significant on sampling campaign dates even though the pumping configuration was always the same at the time of sampling.

This interfering configuration could explain the complete and sudden signature modification exhibited by the western PN5 borehole from December to February.

Along with conservative mixing processes, PHREEQC models indicate that non negligible relative fluxes of Mg^{2+} and K^+ are needed to fit with the required constraints for each Comps groundwater simulation. More over significant NO_3^- output fluxes are accounted for eastern boreholes groundwaters. A consistent denitrification process considering their depleted dissolved oxygen concentrations. PHREEQC models also confirm the relative conservative behaviour of Ca^{2+} ions and legitimate its use in GLUE-EMMA conservative models.

6. Conclusions

This study exposed the interest in a small dynamic aquifer to combine GLUE-EMMA and PHREEQC models. Both help to define the main factors influencing the groundwater quality variations and assess the most likely models.

Successful application and combination of those models lies on key parameters. In our study it may be attributed to the small size of the studied site, chemical contrast between end members, strong seasonal signals and a close monitoring.

Understanding in detail the mechanisms of the well field is essential to manage the current and futures pressures. As we showed that the Rhône river is the main source of recharge water to the Comps well field, predominant with respect to the other two sources the Gardon river and the Karst aquifer, it has implications in terms of both quantity and quality for the water resource. Indeed, the Rhône river flows through a strongly anthropized environment and collect a variety of industrial, urban, agricultural effluents. Hence the Rhône river brings contaminants that can be transferred to the well field and this risk needs to be address. In addition, due climate change impacts, by 2060 the Rhône river water level is expected to decrease by 30 to 70 % in summer when the water supply demand is the highest of the year. Hence the risk of decreasing recharge to the Comps well field in future summer need to be addressed.

Chapitre 2 :

*Évaluation des temps de résidence des eaux
souterraines par suivi de traceurs naturels*

Résumé

La définition des temps de transfert des eaux de surface dans une nappe constitue un paramètre important de la gestion de cette ressource en particulier pour déterminer l'étendue des périmètres de protection. Plusieurs méthodologies existent pour identifier et quantifier ces flux, mais chacune diffère en termes de résolution et d'échelles de temps qu'elle représente. La confrontation de plusieurs méthodes permet dans plusieurs cas de réduire considérablement leurs incertitudes individuelles.

Dans ce cadre, la présente étude s'intéresse à l'utilisation et à la complémentarité de deux traceurs naturels des temps de transfert au droit de la nappe de Comps : Les fluctuations de la conductivité électrique et des signatures en ^{222}Rn .

Ces traceurs ont été suivis entre décembre 2017 et octobre 2018 au droit des eaux de surface et de deux forages implantés (PN4 et PA1) à proximité des berges du cours d'eau, où la contribution des eaux de surface est dominante (cf. Chapitre 1). Les données ont été traitées par deux méthodologies distinctes :

- la méthodologie statistique, développée par Cirpka et al (2007), de déconvolution des chroniques de conductivités électriques permettant de définir la fonction de transfert qui, à partir de la signature des eaux de surface, retranscrit celles des forages,
- la méthodologie de Hoehn et al (1989) qui définit à partir des variations de la concentration en ^{222}Rn , des temps de transfert des eaux pour un système aquifère uniforme et homogène.

L'analyse croisée des chroniques de traceurs naturels indépendants du ^{222}Rn et de la conductivité électrique sur une année hydrologique complète fournit une évaluation adaptée à un système nappe rivière dynamique :

- La déconvolution des fluctuations de la conductivité électrique définit une configuration des écoulements de la nappe qui sollicite de manière variable une combinaison de temps de transfert des eaux de 1 à 120 jours, pour un temps de transfert moyen de 40 jours (± 10)
- L'estimation des temps de résidence par ^{222}Rn permet un suivi en continu des variations des temps de résidence moyens composites. L'utilisation de cet outil est essentiel car il permet mettre en évidence le contraste des contributions des composantes de transfert rapides entre les périodes de hautes eaux et celles de basses eaux. Les transferts les plus

rapides sont observés suite à la mise en charge du système et des temps de transfert apparents supérieurs à 38 jours lors du retour à un état de basses eaux (condition limite du traçage des temps de résidence).

L'étude montre que l'utilisation des chroniques des conductivités électriques et des signatures en ^{222}Rn diffère, mais est toutefois complémentaire, car elles permettent respectivement d'identifier la réponse moyenne d'un système d'écoulements composite et d'identifier dans le temps les modifications ponctuelles des écoulements.

1. Introduction

En Europe ainsi qu'à l'échelle mondiale, l'alimentation en eau potable dépend en partie de champs captant situés en bordure de cours d'eau. Ces champs captant, sont alimentés par des eaux de surface récemment infiltrées dans les aquifères. Pour rappel, en France, ces eaux représentent environ 40 % de l'eau potable produite (Margat., 2006).

Les vitesses de transferts de ces eaux représentent un paramètre important de la gestion de cette ressource en particulier pour déterminer l'étendue des périmètres de protection (Code santé publique, 2020).

Les interactions entre les eaux souterraines et les eaux de surface peuvent s'effectuer de deux manières soit par une décharge des eaux souterraines vers le cours d'eau (gain d'eau), soit à l'inverse, l'eau de surface s'infiltré au travers des sédiments vers les eaux souterraines (perte d'eau). Cette dernière configuration est caractéristique des nappes d'accompagnement.

Dans la littérature, il existe une variété de techniques, issue de disciplines diverses, pour identifier et quantifier ces flux (mesures directes du flux d'eau, utilisation de profils de température, loi de Darcy, transport de solutés). Ces méthodes diffèrent en termes de résolution et les échelles de temps qu'elles représentent (Kalbus et Schirmer., 2006). Par conséquent, la combinaison de plusieurs méthodes est fortement recommandée et permet dans plusieurs cas de réduire considérablement leurs incertitudes individuelles.

L'utilisation des traceurs est la plus répandue des méthodes. Elle repose sur une injection instantanée d'un traceur (sel, fluorine par exemple) et une période d'observation restreinte de la nappe. Le délai nécessaire pour l'apparition du traceur au droit des points d'observation de la nappe fournit une information sur son temps de résidence. Toutefois, cette information à ses limites puisqu'elle est représentative de l'état hydrologique du système au moment de l'expérience.

Une approche alternative basée sur le suivi temporel de traceurs naturels permet à la fois de s'affranchir d'une injection de traceur dans le système et de faciliter le suivi du système. La combinaison de divers traceurs et de données hydrologiques permet d'obtenir les résultats les plus fiables (Kalbus et Schirmer., 2006). Aussi, plus la période d'étude est longue, plus l'évaluation du paramètre sera représentative des différents états hydrologiques du système étudié.

Dans le cas des nappes d'accompagnement des eaux de surface, de nombreuses études ont démontré l'efficacité du suivi de la conductivité électrique, de la température ou encore du ^{222}Rn comme traceurs naturels des temps de résidence des eaux (Vogt et al., 2010 ; Liao et al., 2014 ; Diem et al., 2015) :

- Les variations naturelles de la conductivité électrique et de la température des eaux de surface, en particulier pendant les périodes de fortes précipitations, se propagent progressivement dans les nappes d'accompagnement. Suivre ces variations et leurs propagations permettra d'en extraire les vitesses de transfert des eaux.
- L'infiltration des eaux de surface dans l'aquifère s'accompagne de leurs enrichissements en ^{222}Rn . C'est un enrichissement graduel qui dépend essentiellement des caractéristiques géologiques de l'aquifère et du temps de résidence des eaux.

Néanmoins, plusieurs auteurs ont indiqué l'influence de l'hétérogénéité de l'aquifère ou encore du mélange des eaux souterraines due à la dispersion hydrodynamique dans le calcul des temps de transfert.

Ces paramètres pourraient entraîner une incertitude significative à partir de traceurs environnementaux (Weissmann et al. 2002, Reilly et al. 1994).

Au droit de la nappe de Comps, alimentée par les eaux de surface du Rhône et soumise à un pompage continu, cette étude a pour objectif de définir les temps de résidence des eaux souterraines grâce au suivi simultané sur une période suffisamment longue des variations de la conductivité électrique et du ^{222}Rn .

Ces temps de résidence seront calculés par des méthodologies indépendantes :

- La méthodologie de Cirpka et al. (2007), dont l'outil statistique permettra d'intégrer, à partir du suivi de la conductivité électrique, les variabilités hydrodynamiques dans le calcul des temps de transfert,
- La méthodologie de Hoehn et al. (1989) qui définit à partir des variations de la concentration en ^{222}Rn , un temps de séjour des eaux pour un système aquifère uniforme et homogène.

L'intérêt de cette étude est de mettre en évidence les similitudes et les contrastes obtenus par ces deux méthodologies au droit d'un système relativement simple et leurs implications sur la protection de la ressource.

2. Site d'étude

Cette étude a été menée au droit des forages implantés sur l'aquifère alluvial de Comps, exploitée pour l'alimentation en eau potable de la ville de Nîmes. Cet aquifère de petite dimension (800 m x 400 m) est localisé en aval de la plaine alluviale du Rhône à 60 km de la mer Méditerranée.

Pour rappel, cette nappe est issue des processus géologiques suivants : Lors de la crise messénienne, de profonds canyons se sont creusés dans le pourtour méditerranéen dont la vallée du Rhône.

La remontée du niveau marin a favorisé le remplissage de la vallée avec des matériaux plaisancien de type argiles et marnes. Des dépôts de matériaux détritiques quaternaires finalisent de recouvrir ces argiles et constituent l'actuelle plaine alluviale du Rhône.

Ces matériaux, des sables et de graviers, de 10 à 20 mètres d'épaisseur composent donc l'aquifère productif de Comps. À noter que ces matériaux sont recouverts, sur 5 mètres d'épaisseur, de dépôts successifs de limons imperméables, accumulés au cours des différentes crues historiques du cours d'eau (Benedicto et al., 1996; Séranne et al., 1995 ; Plagnes, 1994).

En raison de la nature des matériaux alluviaux, mais aussi de leur hétérogénéité, les perméabilités de l'aquifère, sont importantes, mais peuvent varier de façon significative de $1,5 \times 10^{-2}$ à $3,8 \times 10^{-4}$ m/s (CETE méditerranée., 2008).

La nappe de Comps est principalement alimentée par les eaux de surface du Rhône qui s'écoulent sur sa limite à l'est et également sur sa limite ouest par un massif calcaire karstifié affleurant.

Les niveaux piézométriques observés dans les forages varient entre 6 et 10 mètres en dessous du niveau topographique sous l'influence de l'exploitation du champ captant (1600 à 2000 m³/j) et principalement du niveau des eaux de surface du Rhône.

Le niveau de la nappe phréatique reste en dessous du dépôt imperméable et la nappe n'est pas captive.

Un réseau de suivi des ouvrages est géré par le délégué à l'exploitation du champ captant. Ce suivi intègre l'enregistrement des niveaux de nappe, des débits de production des forages ainsi que de la hauteur des eaux de surface.

3. Matériels et méthodes

Comme décrit précédemment, la nappe de Comps est fortement tributaire des eaux de surface du Rhône. Au droit des forages PN4, PA1, implantés à 70 mètres de la berge du cours d'eau, les études hydrogéochimiques, détaillées au chapitre 1, montrent une contribution d'eaux du fleuve (Rhône + Gardon) à plus de 90%.

Compte tenu de la configuration du site d'étude, les variations de la conductivité électrique et des concentrations en ^{222}Rn peuvent permettre d'évaluer les temps de résidence des eaux souterraines. Ces deux traceurs font l'objet d'une méthodologie de mesure et d'analyses spécifiques décrites ci-dessous.

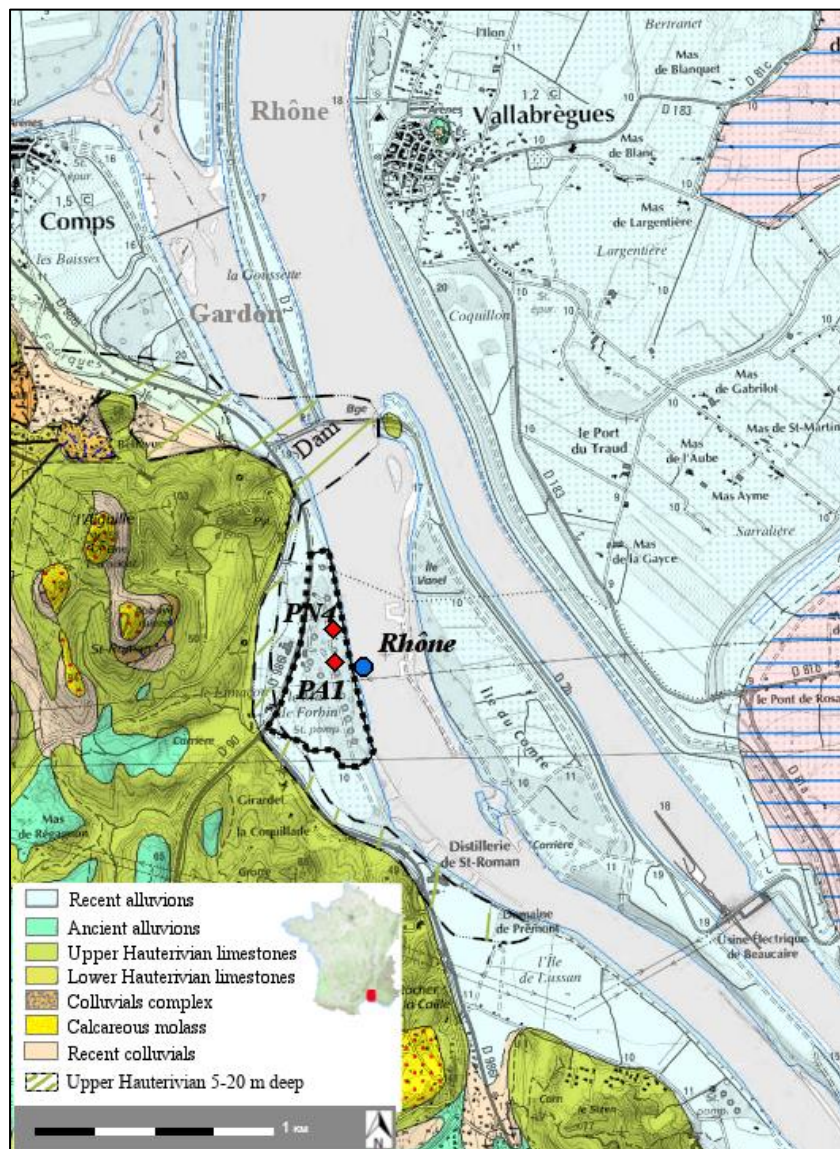


Fig.8 : Carte géologique du site d'étude et localisation des points de prélèvements

3.1. Analyses des séries chronologiques des variations de la conductivité électrique

3.1.1. Suivi des variations de la conductivité électrique du système nappe-rivière

Au droit de la nappe de Comps, les variations de la conductivité électrique des eaux ont été suivies sur une période de 11 mois de décembre 2017 à novembre 2018. Les équations de Darcy utilisées dans le premier chapitre, évalueraient à un jour, le temps de transfert du trajet le plus court depuis les eaux de surface vers les forages PN4 et PA1. Pour des lignes d'écoulements quatre fois plus longues, les temps de résidence augmenteraient alors à 17 et 19 jours. Ainsi la période d'observation choisie intégrerait différents états hydrogéologiques du système et serait également suffisamment longue pour intégrer plusieurs itérations du temps de transfert améliorant ainsi son évaluation.

Trois sondes d'enregistrement HOBO data logger U24-001 ont été déployées au droit des eaux de surface du Rhône ainsi que des forages PN4, PA1. Ces sondes ont été déployées à l'abri d'une exposition du soleil, afin de minimiser les variations diurnes de la température et leurs effets dus à l'ensoleillement.

Un enregistrement de la conductivité électrique et de la température est paramétré à un intervalle de 5 minutes sur la période d'étude avec une précision de 0.1°C et $0.1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Des relevés bimensuels pour les 3 sondes déployées ont également été effectués afin de télécharger les données, vérifier régulièrement l'état des enregistrements, nettoyer le matériel et réinitialiser les sondes si nécessaires. Le transfert des enregistrements, les maintenances des sondes ou le colmatage des capteurs ont entraîné des pertes de données sur des durées plus ou moins longues :

- Les pertes de données inférieures à une journée ont été reconstruites par interpolation linéaire entre les dernières valeurs mesurées. Cette méthode respecte la variabilité journalière observée.
- Pour les séries de données des eaux de surface qui présentent des lacunes plus longues (de deux à trois semaines maximum), les données manquantes ont été

reconstituées grâce aux séries de données de la station du Rhône à Arles (situé en aval à 20 km).

Les mesures récupérées sont ensuite traitées selon la norme AFNOR EN27888 pour produire des chroniques des valeurs de conductivité électrique corrigées à 25 °C.

3.1.2. Déconvolution stationnaire non paramétrique des enregistrements

Les chroniques de conductivité électrique ont été traitées selon la méthode développée par Cirpka et al. (2007) permettant d'intégrer l'hétérogénéité de l'aquifère, ou encore des mélanges d'eaux souterraines due à la dispersion hydrodynamique, dans le calcul des temps de transfert. Cette méthode considère que la signature de la conductivité électrique dans les eaux de la nappe peut être décrite par la convolution de la signature des eaux de surface qui l'alimente:

$$y_{\text{sim}}(t) = \int_0^{\tau_{\text{max}}} g(\tau) \cdot x(t - \tau) d\tau$$

Avec $y_{\text{sim}}(t)$, la fonction simulée du signal d'entrée $x(t)$, $g(\tau)$ la fonction de transfert, τ le temps de transfert et τ_{max} la valeur limite de τ . La fonction de transfert correspond ainsi à la réaction d'un système linéaire, invariant dans le temps, soumis à une entrée de type impulsion Dirac observée dans les eaux de surface.

Pour convertir les chroniques mesurées en une suite de fonctions de type impulsion Dirac, les composantes saisonnières de chacune des chroniques doivent être supprimées. Cette opération permettra de conserver exclusivement les caractéristiques des composantes de hautes fréquences. Les composantes saisonnières sont identifiées par ajustement dans un premier temps d'un signal sinusoïdal de fréquence $1/an$, $2/an$, $3/an$ ou $4/an$. Le meilleur signal sinusoïdal est sélectionné par la méthode des moindres carrés et dans un second temps soustrait des données initiales. Une chronique composée des événements de haute fréquence uniquement est alors obtenue.

Les séries chronologiques des eaux de surface et des eaux souterraines ainsi traitées contiennent les informations nécessaires et suffisantes pour être combinées afin d'estimer la fonction de transfert correspondante (Cirpka., 2007). La fonction de transfert peut être interprétée statistiquement comme la fonction de densité de probabilité du temps de parcours du soluté multiplié par le taux de récupération des composantes de hautes fréquences du signal d'entrée.

Elle correspond au suivi d'un traceur dans un puits d'observation suite à une injection instantanée du traceur dans les eaux de surface.

La convolution est l'opération prédictive pour déterminer la réponse $y(t)$ pour une entrée $x(t)$ donnée transformée par une fonction de transfert $g(\tau)$ donnée. La déconvolution est l'opération inverse, déduisant la fonction de transfert $g(\tau)$ à partir des signaux d'entrée $x(t)$ et de sortie $y(t)$ observées. Dans cette étude, les eaux du Rhône constituent le signal d'entrée $x(t)$ et les eaux des forages PN4 et PA1 constituent le signal de sortie $y(t)$.

Comme détaillé par Cirpka et al. (2007), la méthode développée permet une déconvolution stationnaire des signaux entrée et sortie sans contraindre la fonction de transfert à une forme paramétrique spécifique. Les seules restrictions pour résoudre cette déconvolution sont que la fonction de transfert doit être positive, lissée et produire un signal $y_{sim}(t)$ le plus ressemblant à celui mesuré $y(t)$. Ces conditions sont garanties grâce à :

- la méthode des multiplicateurs de Lagrange permettant d'imposer une résolution non négative du système
- l'utilisation d'un paramètre θ pour pondérer le lissage des composantes de haute fréquence du signal d'entrée.

La fonction de transfert est ainsi calculée par la réduction de l'équation suivante :

$$L = \frac{1}{\sigma_y^2} \int_{\tau_{max}}^{t_{max}} (y(t) - \int_0^{\tau_{max}} g(\tau) \cdot x(t - \tau) d\tau)^2 dt + \frac{1}{2\theta} \int_0^{\tau_{max}} \left(\frac{dg}{d\tau}\right)^2 d\tau$$

La réduction du 1er terme permet minimiser l'écart entre le signal des eaux souterraines mesuré $y(t)$ et le signal $y_{sim}(t)$ produit par la fonction de transfert calculée. Tandis que le second terme limite la dispersion de fonction de transfert calculée.

La résolution de l'équation se fait par itération et permet de caractériser la distribution de la population des solutions plausibles du modèle produit assorti de sa dispersion σ_y^2 .

La déconvolution menée ici suppose une stationnarité du système, à savoir que la réponse du système est toujours la même. La validité de la fonction de transfert calculée est donc conditionnée par cette hypothèse. Pour un fonctionnement dynamique comme la nappe de Comps, la déconvolution pourra traduire dans le meilleur des cas un système dynamique moyen.

Cette méthodologie a été développée dans un script sous MATLAB par Cirpka (2007) et automatise la résolution d'équations en respectant les conditions citées. Ce script a été utilisé pour cette étude.

Comme expliquée précédemment le script de déconvolution nécessite les données d'entrées $x(t)$, de sortie $y(t)$ ainsi que la configuration de deux paramètres :

- La longueur maximale de la fonction de transfert τ_{\max} (jours). Défini par l'opérateur, ce paramètre permet de considérer une gamme plus ou moins étendue de temps de transfert possible. Toutefois, ce paramètre contraint également la période sur laquelle le signal de sortie est simulé. En effet, pour chaque point du signal de sortie $y(t)$ à simuler, l'ensemble des données du signal d'entrée de $t-1$ jours à $t-\tau_{\max}$ jours est compilé et utilisé dans la résolution de l'équation. Ainsi la simulation de la chronique ne débute qu'au bout d'une première période du traitement du signal d'entrée des τ_{\max} jours précédents. L'opérateur doit ainsi faire un compromis pour simuler à la fois une période suffisamment importante du signal $y(t)$ et les différents états hydrologiques du système. Des chroniques de données étendues et une démarche d'essai erreurs favorisent ce travail.
- Le lissage des composantes de haute fréquence du signal d'entrée (θ). Ce paramètre favorise l'identification de multiples temps de résidences et leur distinction. Il est optimisé par les fonctions d'itérations du script jusqu'à obtenir le meilleur calage du signal $y_{\text{sim}}(t)$ sur $y(t)$.

Le script simule « n » (définie par l'opérateur) solutions plausibles de fonction de transfert en créant « n » déviations du signal d'entrée $x(t)$ sur la base d'une distribution normale. Une fois les équations résolues, le script produit pour chaque itération « n » : la fonction de transfert correspondante et les paramètres associés. Conformément aux recommandations, 10^3 itérations sont produites.

À chaque fonction est associé également un taux de récupération du signal d'entrée, le paramètre $m_0(g)$, il permet d'évaluer la quantité de signaux des composantes du signal d'entrée transférée dans le signal $y_{\text{sim}}(t)$.

Sa valeur est idéalement de 1 dans le cadre d'un transfert parfaitement conservatif :

$$m_0(g) = \int_0^{\tau_{\max}} g(\tau) d\tau$$

3.2. Analyses des séries chronologiques des signatures en ^{222}Rn

Le ^{222}Rn est un élément radioactif, appartenant à la chaîne de désintégration de l' ^{238}U et issu de la désintégration du ^{226}Ra . Ce radioélément présente un temps de demi-vie de 3,8 jours. Naturellement présent à l'état gazeux, la concentration de ce radioélément dans les eaux de surface est faible du fait du dégazage des eaux dans l'atmosphère.

Lorsque ces eaux de surface s'infiltrent dans un aquifère, le dégazage du Rn est minimisé. Les concentrations en ^{222}Rn des eaux s'équilibrent progressivement avec les concentrations naturellement enrichies de l'aquifère par dissolution dans les eaux du ^{222}Rn issu de la désintégration radioactive du ^{226}Ra présent dans la matrice géologique de l'aquifère.

La cinétique d'augmentation étant déterminée principalement par la teneur en ^{238}U de la matrice géologique, des conditions du milieu et des propriétés radioactives de l'élément, l'augmentation en ^{222}Rn dans les eaux souterraines est fonction du temps de séjour de celle-ci dans l'aquifère.

Ces paramètres peuvent être mesurés et traités pour estimer en tout point le temps de résidence d'une eau souterraine qui n'a pas atteint l'équilibre avec la signature de l'aquifère.

On considère qu'une eau atteint l'équilibre au bout de dix demi-vies dans l'aquifère, soit environ 38 jours. Ainsi après de 38 jours de temps de résidence, les signatures en ^{222}Rn se confondent avec celle à l'équilibre et la limite de calcul des temps de résidence est alors atteinte.

Comme démontré par Hoehn von Gunten (1989), dans un système idéal où la teneur ^{238}U de l'aquifère est homogène et la dissolution des gaz uniforme, le temps de résidence d'une eau peut être calculé grâce à l'équation suivante :

$$t_{res} = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{C_{surf} - C_{eq}}{C_{sout} - C_{eq}}\right)$$

t_{res} : le temps de résidence ;

λ : la constante de désintégration du ^{222}Rn ($0,18 \text{ j}^{-1}$),

C_{eq} : la concentration en radon des eaux souterraines à l'équilibre

C_{surf} : la concentration en radon des eaux de surface

C_{sout} : la concentration en radon des eaux souterraines à instant t

La signature en ^{222}Rn des eaux de surface et des forages PN4, PA1 du champ captant a été mesurée entre le 30 janvier et le 16 mars 2018. Conformément à l'objectif, cette période a été choisie afin de recouvrir une période hydrologique de transition entre hautes eaux et basses eaux.

Afin de déterminer la concentration en ^{222}Rn des eaux à l'équilibre avec la matrice aquifère, les eaux du piézomètre S2 situé à 250 m des berges du cours d'eau ont été prélevées en octobre 2018. Ce piézomètre est suffisamment éloigné du fleuve pour considérer que la signature des eaux souterraines y est à l'équilibre avec celle de la matrice de l'aquifère.

Afin d'éviter les échanges avec l'atmosphère, favorisant le dégazage des eaux, et garantir la représentativité de l'échantillon, ces prélèvements ont été effectués immergés dans des bouteilles remplies par débordement.

L'ensemble de ces eaux ont été transportées sous 48h à l'Université d'Avignon et analysées sur un équipement RAD7 (DURRIDGE Inc., USA).

4. Résultats

4.1. Hauteurs d'eaux et débits

Le suivi des enregistrements des niveaux de nappe, des débits de production des forages ainsi que la hauteur des eaux de surface sont présentés dans la figure 9.

Sur la période d'étude, la hauteur d'eau et le débit reflètent l'influence des fluctuations saisonnières des différents régimes d'alimentation du fleuve sur l'aquifère :

En période hivernale, le débit du fleuve est relativement élevé avec une moyenne de $1800 \text{ m}^3/\text{s}$ et des variations importantes pouvant atteindre ponctuellement $3000 \text{ m}^3/\text{s}$. Mais du printemps à l'automne, le débit moyen chute de façon significativement jusqu'à des débits moyens en dessous de $150 \text{ m}^3/\text{s}$.

Ces variations de débit s'accompagnent de fluctuations des niveaux d'eau de 4.8 m NGF en période d'étiage jusqu'à 9.3 m NGF en période de pic de débit. On peut constater que pour l'année 2017-2018, la période d'étiage du Rhône s'étend d'avril à octobre tandis que la période de crue s'étend de décembre à mars.

Cette dernière est composée de plusieurs événements de recharge, dont les plus importants ont lieu en janvier et février.

Sur la période étudiée, le suivi des débits des pompages PN4 et PA1 montre un fonctionnement quasi continu, avec un débit de pompage régulier à 100 et 130 L/s. Les niveaux de nappe au droit des forages PN4 et PA1 varient, de -1.0 à 4.0 m NGF et de -2.0 à 2.0 m NGF respectivement, de manière concomitante aux fluctuations des eaux de surface. On remarquera que l'augmentation des niveaux d'eau (jusqu'à 4 mètres) entraîne une augmentation du gradient hydraulique et potentiellement donc des vitesses de transfert. Ces éléments ainsi que les mesures de perméabilités disponibles pour le forage PN4 et PA1, respectivement de 1.8 et $4.3 \cdot 10^{-3}$ m/s (CETE Méditerranée.,2008) suggèrent des vitesses de transfert des eaux de surface de la nappe assez rapide.

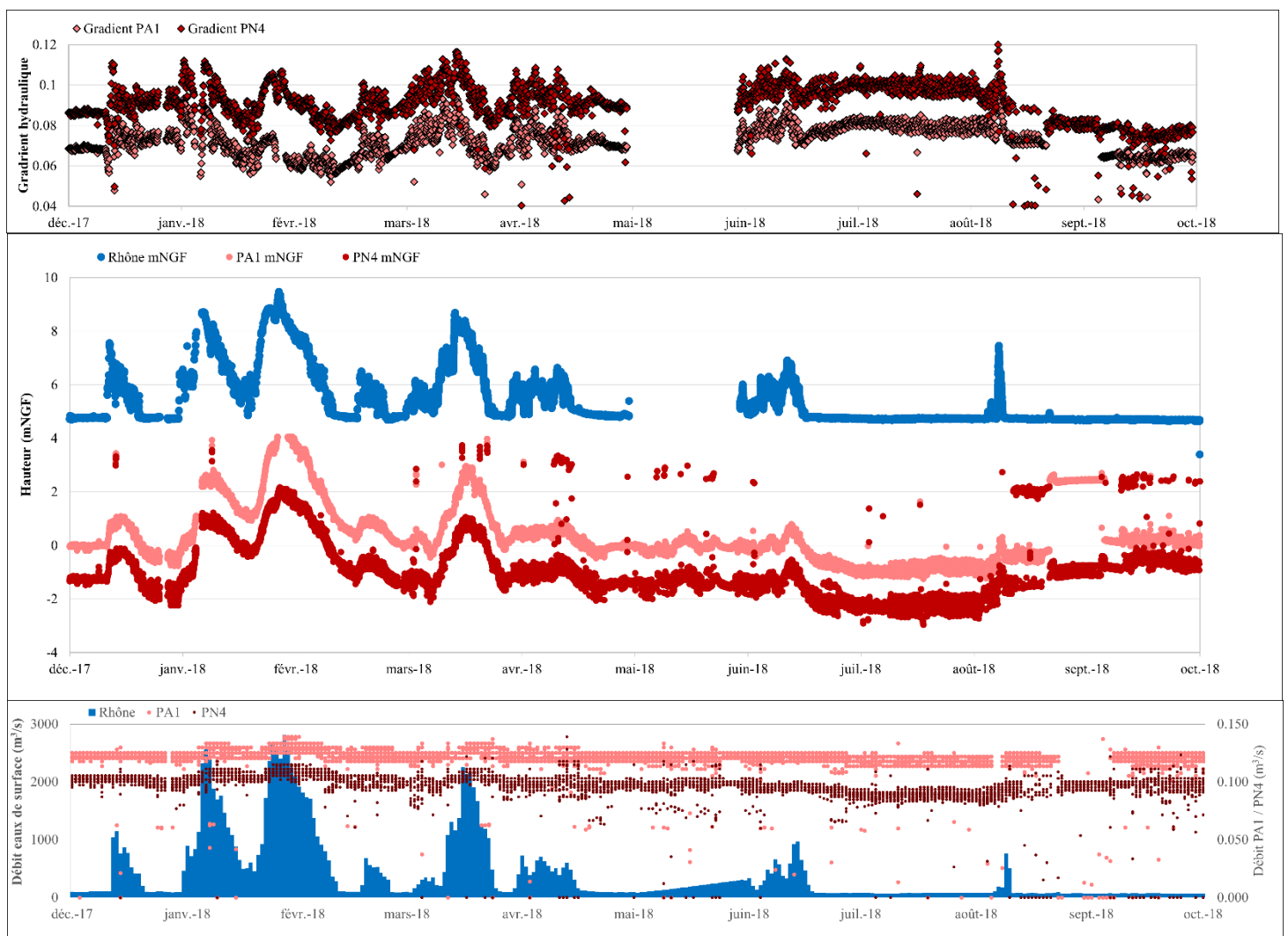


Fig.9 : Variations du gradient hydraulique des forages PA1 et PN4 (a) des hauteurs d'eaux (b) et des débits (c) du Rhône et des forages PA1 et PN4

4.2. Analyses des séries chronologiques des variations de la conductivité électrique

La figure 10 présente les variations de la conductivité électrique corrigée à 25°C pour les eaux de surface et les forages PN4 et PA1.

La conductivité électrique moyenne mesurée des eaux de surface est de 380 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La chronique met en évidence une tendance saisonnière décroissante des mesures de 481 à 250 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ entre décembre et avril suivi d'une augmentation de 250 à 455 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ jusqu'au mois d'octobre. Ces évolutions correspondent à l'alternance entre les périodes de dilution en hautes eaux et de concentration en basses eaux du fleuve.

Sur toute la période d'étude, des composantes de variations de plus haute fréquence sont mises en évidence. Leurs amplitudes sont plus importantes sur la période de hautes eaux qu'en période de basses eaux. Ces fluctuations peuvent s'expliquer par des épisodes de recharge intermittents sur le bassin versant ou la modification de la gestion des aménagements amont du cours d'eau.

Au droit des forages PN4 et PA1, les conductivités électriques moyennes des eaux sont très similaires avec respectivement des valeurs de 390 et 400 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les chroniques présentent principalement une tendance décroissante des valeurs de 480 à 425 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ entre décembre et juillet puis une croissance de la conductivité électrique, mais en moindre proportion jusqu'à 450 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ au mois d'octobre.

Les fluctuations mesurées en PN4 et PA1 sont relativement plus faibles et contrastées par rapport à celles du Rhône, qui alimentent les ouvrages : les composantes de hautes fréquences observées sur les eaux de surface sont relativement atténuées si bien que l'influence saisonnière sur la conductivité électrique des eaux de la nappe semble prédominante.

Comme décrit précédemment, l'évaluation des temps de résidence des eaux par déconvolution non paramétrique est basée sur la propagation des composantes des plus hautes fréquences du signal d'entrée. Pour cela, il est nécessaire de s'affranchir des composantes saisonnières des chroniques. Ces composantes sont dans un premier temps, calculées par l'ajustement de fonctions sinusoïdales sur les chroniques (Fig.10). Une fois les fonctions sinusoïdales sélectionnées, par la méthode des moindres carrées, elles sont soustraites aux données afin de ne conserver que les composantes de haute fréquence, celles-ci sont présentées en figure 11.

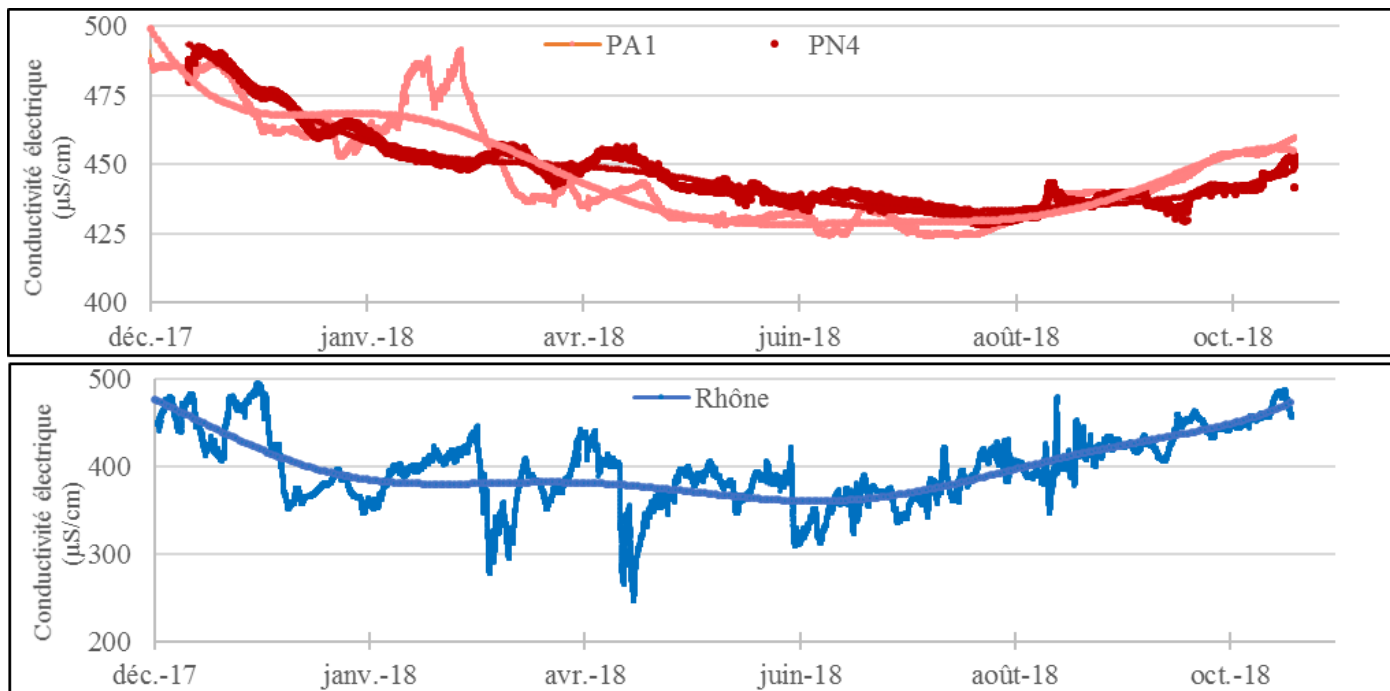


Fig.10 : Variations des conductivités électriques au droit du Rhône et des forages PA1 et PN4 et fonctions sinusoidales sélectionnées.

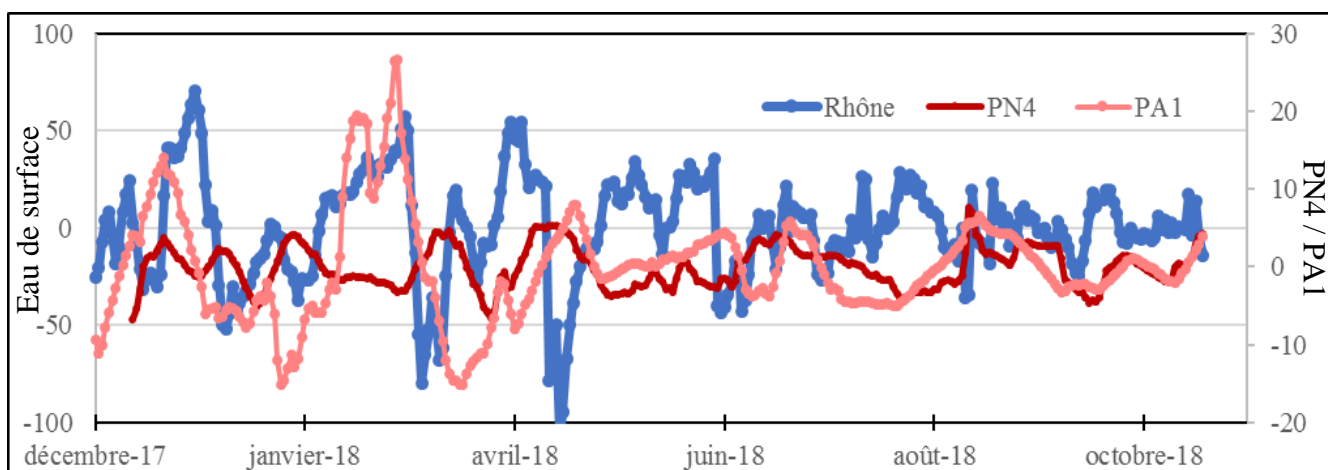


Fig.11 : Composantes hautes fréquences des chroniques du Rhône et des forages PA1/PN4.

Les chroniques des composantes haute fréquence entrées (Rhône) et sorties (PN4 et PA1) sont finalement utilisées pour déconvolution sur MATLAB à l'aide du script dédié.

Seul le lissage des composantes de haute fréquence du signal d'entrée θ et la durée maximale τ_{\max} (jours) de la fonction de transfert sont à définir. Le premier paramètre est optimisé par les fonctions d'itération du script jusqu'à obtenir d'une itération à l'autre, une variation inférieure à 1 %.

Le second est défini par l'opérateur pour :

- conserver une stationnarité du système ; afin d'identifier une réponse invariante satisfaisante, à savoir le meilleur calage possible ;
- fournir au script une gamme de temps de transfert suffisante pour trouver une réponse invariante du système,
- déconvoluer un nombre suffisant de données pour contraindre les solutions du modèle.

Dans ce but, plusieurs modèles de déconvolution Rhône-PN4/PA1 sont menés pour des durées maximales τ_{\max} (jours) de 30, 60, 120 et 150 jours.

Pour chaque modèle, 10^3 itérations sont réalisées et le script fournit en sortie le meilleur signal simulé $y_{\text{sim}}(t)$ (rouge) ainsi que la distribution des fonctions de transfert retenues (Figure 12)

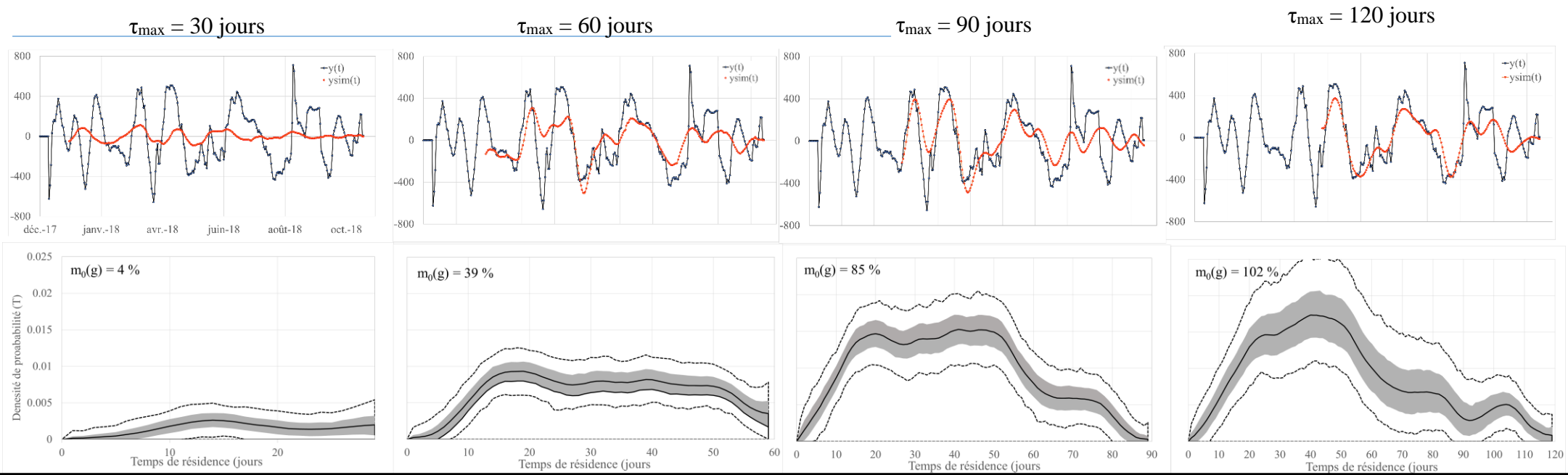
- Les lignes continues noires représentent la fonction de transfert moyenne ;
- Les courbes noires continues délimitent les incertitudes des percentiles 16 et 84, correspondant aux écarts types pour une distribution de type gaussienne ;
- Les lignes noires pointillées délimitent les fonctions de transfert minimales et maximales calculées.

Les caractéristiques de la fonction de transfert moyenne sont présentées dans le tableau 3 avec :

- T_0 , le temps minimum nécessaire pour l'apparition du signal d'entrée,
- T_c , le temps de résidence moyen,
- $T_{\text{occurrence-max}}$ le temps de résidence ayant la plus forte occurrence
- σ , l'écart type de la fonction de transfert qui représente la distribution des solutions.
- $m_0(g)$, le taux des composantes du signal d'entrée transférée dans le signal $y_{\text{sim}}(t)$

On définit également pour chaque modèle, le pourcentage du signal $y(t)$ qui a été simulé, l'adéquation moyenne du signal simulé (l'écart moyen entre $y_{\text{sim}}(t)$ et $y(t)$) et le nombre d'itérations de la fonction transfert employé (τ_{\max} / nb jours simulés).

PN4



PA1

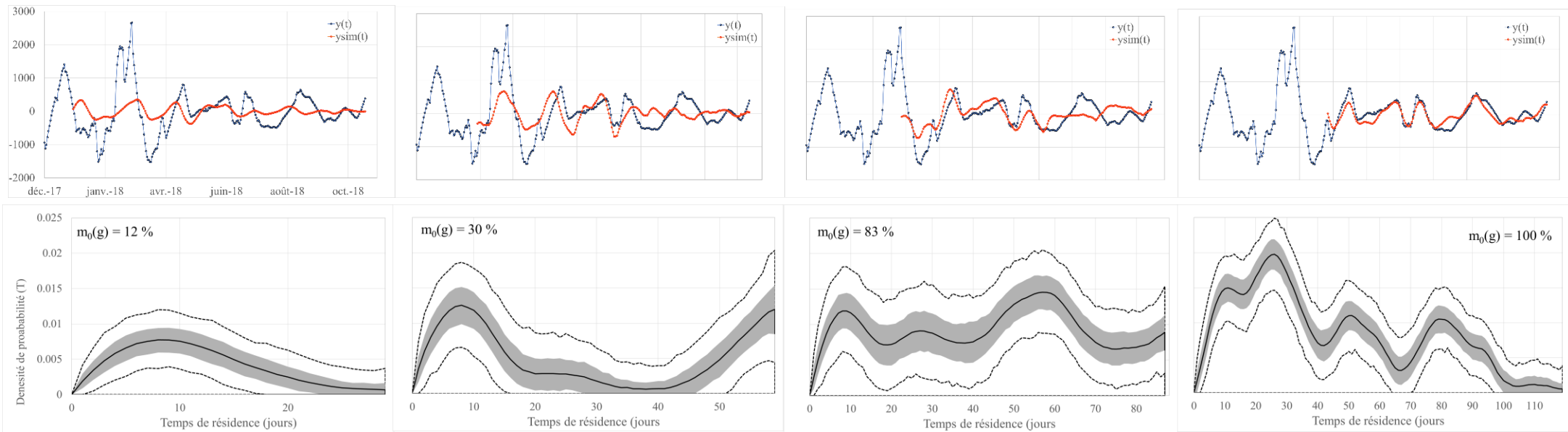


Fig.12 : Fonctions de transfert calculées et $y_{\text{sim}}(t)$ des chroniques des forages PN4 (haut) et PA1 (bas)

	τ_{\max}	Performances			Caractéristiques					
		% y(t) simulé	Adéquation moyenne	Nb itérations fct transf.	θ	T_{\min}	$T_{\text{occurrence-max}}$	T_c	σ (Std)	m_0 (g)
PN4	30	91%	17%	9.8	2.36E-07	1 j 00:00	14 j 00:00	17 j 06:32	6 j 19:17	4%
	60	82%	60%	4.4	6.81E-07	1 j 00:00	19 j 00:00	31 j 20:04	14 j 04:51	39%
	90	72%	67%	2.6	6.21E-07	1 j 00:00	41 j 00:00	38 j 21:47	19 j 08:16	85%
	120	65%	70%	1.7	9.39E-07	1 j 00:00	40 j 00:00	49 j 02:41	25 j 21:05	102%
PA1	30	91%	24%	9.8	6.11E-06	1 j 00:00	8 j 00:00	11 j 04:42	6 j 03:53	12%
	60	82%	46%	4.4	2.28E-06	1 j 00:00	8 j 00:00	26 j 23:31	20 j 22:48	30%
	90	72%	61%	2.6	1.5E-06	1 j 00:00	57 j 00:00	45 j 04:55	24 j 12:03	83%
	120	65%	76%	1.7	3.91E-07	1 j 00:00	26 j 00:00	43 j 15:33	28 j 02:38	100%

Tableau 3 : Performances et caractéristiques des modèles de déconvolutions des chroniques des forages des forages PN4 (haut) et PA1 (bas)

Les résultats des déconvolutions du Rhône-PA1 et Rhône-PN4 mettent en évidence les éléments communs suivants :

- Les fonctions de transfert retenues utilisent l'intégralité de la fenêtre de temps disponible pour des occurrences toutefois hétérogènes. Ainsi les composantes de haute fréquence du signal d'entrée sont progressivement et inégalement transférées dans le système de t_0 jusqu'à $t_0 + \tau_{\max}$ jours.
- Pour les valeurs de τ_{\max} les plus faibles (30, 60 jours), l'adéquation $y_{\text{sim}}(t)$ avec $y(t)$ est relativement faible (< 60 %). Pour τ_{\max} 90 et 120 jours, la déconvolution fournit un signal simulé $y_{\text{sim}}(t)$ qui présente une meilleure adéquation avec le signal $y(t)$ (adéquation de 61 à 76%). Les composantes de hautes fréquences ainsi que leurs fluctuations sont ainsi simulées de façon satisfaisante et retranscrivent les observations entre avril et octobre 2018 pour une adéquation variant de 61 à 76 %. Le taux de transfert des composantes de haute fréquence est également plus important (> 80%).

Ainsi l'outil de déconvolution est capable de fournir une solution bien plus satisfaisante si des composantes de temps de transfert longs sont sollicitées. Ce résultat s'expliquerait par :

- La diminution de la longueur du signal à simuler sur une période en régime de nappe majoritairement en basses eaux,
- L'allongement des transferts possibles.

Pour ces déconvolutions avec τ_{\max} 90 et 120 jours, le temps de résidence moyen varie entre 40 et 50 jours avec des occurrences des temps de transferts de 20 à 45 jours (+/- 5j) plus élevées.

À l'issue de 45-50 jours, près de 2/3 des composantes du signal d'entrée utilisées sont alors transférées.

Les temps plus longs permettraient alors de transférer des composantes du signal d'entrée supplémentaires et potentiellement d'améliorer encore le calage du modèle.

Les résultats mettent également en évidence les spécificités suivantes :

- Pour la déconvolution du Rhône-PN4, la fonction de transfert présente les temps de transfert de 20 à 45 jours d'occurrence relativement homogène tandis que pour la déconvolution Rhône-PA1 avec $\tau_{\max} = 120$ jours, les occurrences sur cette gamme de temps sont plus hétérogènes avec de pics distinctifs à 15, 30, et 40 jours.
- Avec l'augmentation de la valeur τ_{\max} , les déconvolutions Rhône-PN4 atteignent un taux d'adéquation plafond de 67 % entre signal simulé et signal mesuré contrairement aux déconvolutions Rhône-PA1.

Ainsi la déconvolution non paramétrique sur une année hydrologique complète met en évidence que les eaux prélevées au droit des forages PN4 et PA1 sont principalement composées d'un mélange d'eau avec une gamme de temps de transfert variant de 1 jour à 120 jours.

L'occurrence des temps de résidence des eaux est variable et peut évoluer selon la configuration de l'outil de déconvolution, avec cependant un temps de transfert moyen de 45 jours (+/- 5j) à considérer.

4.3. Analyses des séries chronologiques des variations du ^{222}Rn

Dans un second temps, une approche alternative et indépendante d'étude du temps de résidence des eaux souterraines est menée grâce au suivi des concentrations en ^{222}Rn .

Cette méthodologie a été déployée entre janvier et mars 2018 dans un système rivière-nappe de transition intégrant des périodes de hautes eaux et de basses eaux. En effet, cette période d'étude couvre :

- Une période initiale de décrue du Rhône suite à un évènement pluvieux majeur en janvier 2018,
- Une période intermédiaire de retour progressif à un état de relatives basses eaux à compter de la mi-février
- Une période finale de début de crue au mois de mars.

Cette période d'étude contrainte permet un suivi du comportement de la nappe sur une phase de transition hautes eaux basses eaux marquées à la fois par des variations du gradient hydraulique et des signatures en radon mesurées. Les chroniques des eaux de surface et des eaux des forages PN4 et PA1 ainsi que du piézomètre d'observation S2 sont présentées en figure 13 :

- La signature en ^{222}Rn des eaux de surface est relativement stable présentant les activités les plus faibles avec une valeur moyenne de 200 Bq/m^3 ($\sigma = 100 \text{ Bq/m}^3$). Ces résultats sont cohérents compte tenu d'un équilibre entre la production de la matrice alluvionnaire du Rhône et du dégazage du radioélément dans l'atmosphère.
- Prélevée au droit du piézomètre S2 non exploité, la signature ^{222}Rn des eaux atteint 16580 Bq/m^3 ($\sigma = 480 \text{ Bq/m}^3$). Situé en retrait au centre du champ captant, la signature du S2 est considérée comme représentative de l'équilibre avec la matrice de l'aquifère, C_{eq} .
- La signature en ^{222}Rn des eaux des forages PN4 et PA1 présente quant à elles des valeurs intermédiaires, relativement similaires entre elles, et caractérisées par deux principales tendances. Une augmentation initiale de l'activité des eaux prélevées entre le 29 janvier et le 09 février de 13500 à 16500 Bq/m^3 puis une relative stabilisation de la signature des eaux avec des activités atteignant la valeur d'équilibre avec la matrice aquifère avec cependant des concentrations ponctuellement inférieures.

L'ensemble de ces paramètres permet de calculer pour chaque forage, différents temps de résidence des eaux sur la période d'étude à partir de la méthodologie de Hoehn von Gunten (1989).

Cependant on considère que les signatures des échantillons correspondent aux contributions composites de plusieurs canaux d'alimentations ayant chacun leur temps de résidence propre. Ainsi les temps de résidence calculés sont dits apparents.

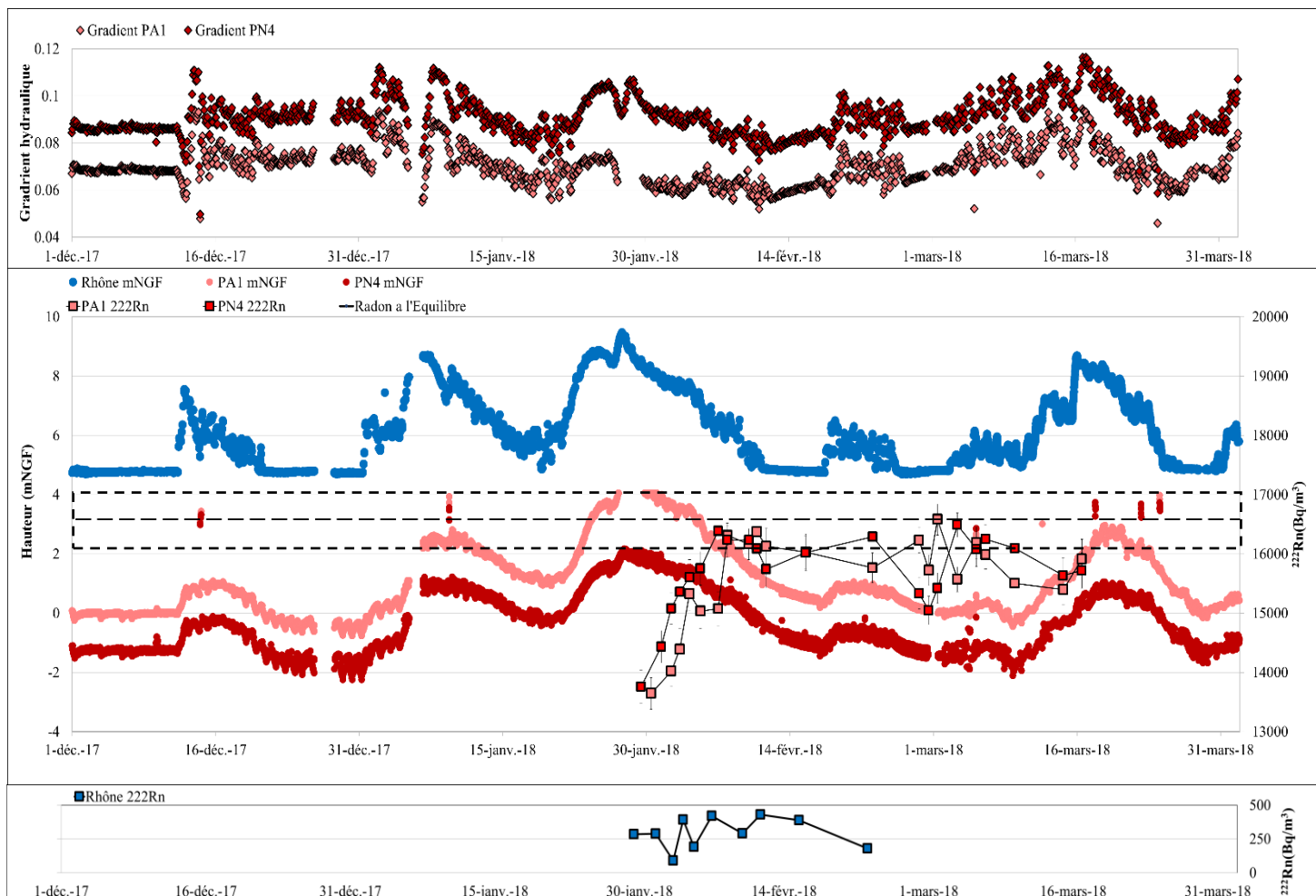


Fig.13 : Variations des différences de charge (a) des hauteurs d’eau (b) et de la signature en ^{222}Rn du Rhône et des forages PA1 et PN4.

Le suivi mené est marqué par une fluctuation du signal de ^{222}Rn au droit des deux forages en lien avec les conditions hydriques de crue et de décrue observées sur de la période de prélèvement :

Lors de la crue du mois janvier, la mise en charge du système nappe-rivière, s’accompagne d’une augmentation progressive des gradients hydrauliques pouvant impliquée de vitesses de transfert plus élevées. D’autre part l’élévation d’environ trois à quatre mètres du niveau des eaux de surface entraine l’agrandissement de la surface d’alimentation au niveau des berges. Des chenaux d’alimentations supplémentaires peuvent alors être sollicités et faciliter des écoulements rapides. Prélevées à l’issue du pic de crue, les concentrations en ^{222}Rn des eaux des forages sont alors les plus faibles en cohérence avec un pulse de transfert rapide lié à un fort gradient hydraulique. Basé sur la mise en solution de ^{222}Rn produits par la matrice aquifère, le calcul des temps de résidence conduit à une estimation de temps de résidence apparent d’environ 9 jours (± 1 jour). Par la suite, de fin janvier à début février, la décrue se traduit par

une diminution des gradients hydrauliques, les niveaux des eaux de surface baissent plus rapidement que celles des eaux de la nappe qui présentent une relative inertie. Le gradient hydraulique diminue néanmoins avec la baisse de charge hydraulique observée. Cette période correspond donc à un transfert rivière-nappe plus lent. Les concentrations en ^{222}Rn mesurés augmentent donc progressivement jusqu'à atteindre l'équilibre avec la production de ^{222}Rn au sein de la matrice aquifère. Les temps de résidence apparents estimés augmentent alors progressivement de 9 jours à un minimum de 38 jours. Comme présenté dans la section matériels et méthodes, la limite maximale de calcul du temps de résidence est atteinte au bout de 10 demi-vies du ^{222}Rn lorsque la signature mesurée atteint l'équilibre, soit 38 jours.

Du 10 février au 09 mars, tandis que les eaux de surface sont majoritairement dans une configuration de basses eaux, le niveau de la nappe diminue graduellement jusqu'à atteindre son retour à un niveau de base de 0 et -2 m NGF pour les deux ouvrages. Ce retour à l'état initial est ponctuellement ralenti par deux évènements de remontée des niveaux de nappe provoqués par des mises charge mineures du Rhône le 17 février et le 3 mars. Sur cette période le gradient hydraulique augmente et atteint un niveau comparable à celui mesuré sur la période de crue. Les signatures en ^{222}Rn sur cette période restent élevées voir à l'équilibre avec la signature de l'aquifère avec des variations entre 16500 et 15500 Bq/m³, correspondant à des temps de résidence apparent compris entre 15 (\pm 3 jours) et 38 jours minimum. Sur cette période, les signatures en ^{222}Rn mesurées sembleraient décroître de 16500 à 15500 Bq/m³ sous l'influence de :

- L'augmentation progressive des gradients hydrauliques entraînant une augmentation des vitesses de transfert et donc provoquerait une diminution des concentrations en radon. Cette diminution ne serait pas aussi forte qu'en période de crue à cause de lignes d'écoulements plus lentes prédominantes pour un système en régime de basses eaux.
- Des mises en charge des eaux du Rhône entre le 17 février et 02 mars. Ces évènements ponctuels augmentant les vitesses d'écoulement s'accompagnent de baisses ponctuelles des concentrations. Sur le reste de cette période, les écoulements les plus lents resteraient dominants et les signatures des eaux en radon à l'équilibre avec celle de la matrice aquifère.

Les résultats mettent ainsi en évidence des temps de résidence apparents fluctuant selon les variations hydrologiques du système avec généralement les transferts les plus rapides en pics de crue. Les temps de résidence apparents sont alors très courts de l'ordre de 9 jours.

Lors du retour à l'état de basses eaux, on observe alors un ralentissement progressif avec des temps de résidence apparent d'un minimum de 38 jours.

La distribution des temps de résidence apparents mesurée au droit des forages PN4 et PA1 sur la période d'observation montre une occurrence des temps de résidence relativement similaire des forages avec des temps de résidence supérieure à 38 jours dans quasiment 50 % des eaux étudiés sur la période d'observation (Figure 14). Le forage PA1 présente également des occurrences un peu importantes pour les temps de résidence entre 10 et 15 jours.

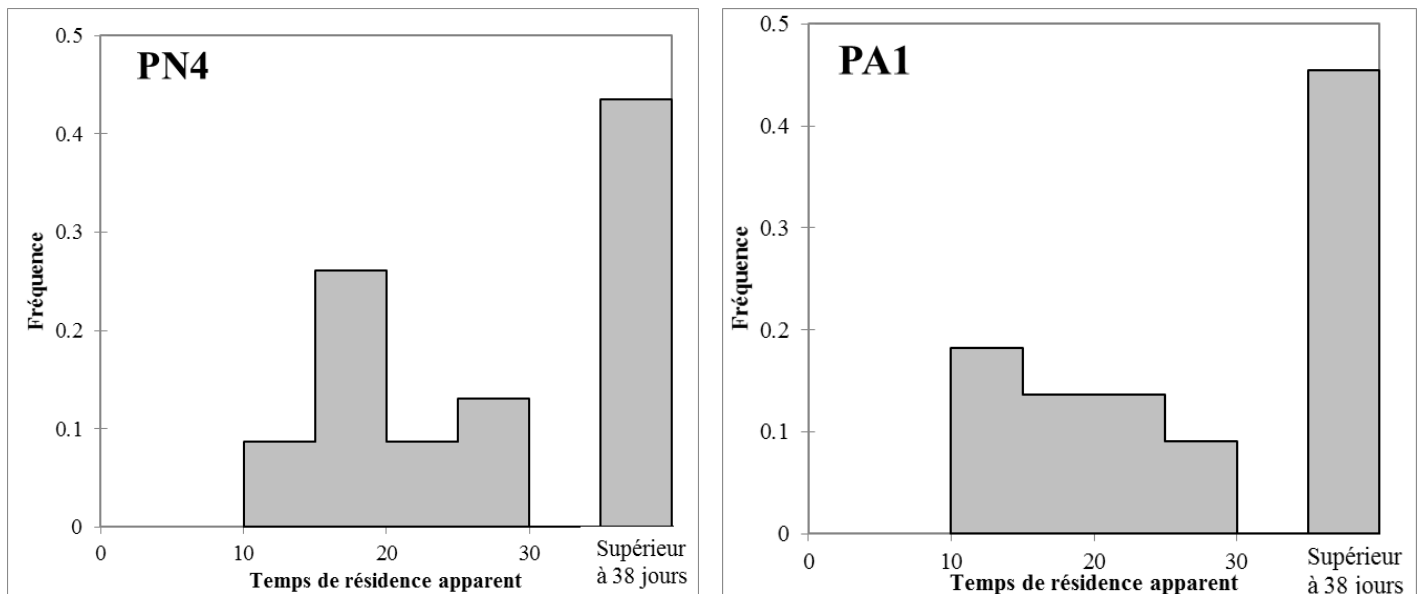


Fig.14 : Occurrence des temps de résidence apparent du forage PN4 (gauche) et PA1 (droite)

5. Discussions et conclusions

Présentées en première partie de résultats, les données hydrologiques disponibles suggèrent des vitesses de transfert très élevées. En effet la concomitance des fluctuations niveaux d'eaux des forages avec celles des eaux de surface ainsi que les valeurs de perméabilités peuvent conduire à une surestimation des vitesses de transfert nappe-rivière. En effet, dans des systèmes nappe-rivière analogues à celui de la nappe de Comps, plusieurs études ont montré :

- Une propagation des fluctuations de pression plus rapide que les vitesses d'écoulements des eaux souterraines. Cette différence pouvant atteindre plusieurs ordres de grandeur (Lewandowski et al. 2009). Une propagation rapide des

fluctuations des niveaux d'eau ne doit donc pas être interprétée comme une vitesse d'écoulement élevée des eaux souterraines ;

- Des incertitudes relativement élevées intrinsèques à l'évaluation de la perméabilité. La précision et la justesse des vitesses de transfert calculées sont alors relativement faibles (Kalbus et Schirmer., 2006).

Pour la nappe de Comps, la fiabilité des données de perméabilités pour l'évaluation des vitesses d'écoulement est d'autant plus limitée que les dernières mesures réalisées ont plus de 20 ans.

L'analyse croisée des chroniques de traceurs naturels indépendants du ^{222}Rn et de la conductivité électrique fournit une évaluation plus exhaustive des temps de transfert sur la nappe de Comps.

La déconvolution des fluctuations de la conductivité électrique du système Rhône-PN4 et du système Rhône PA1 caractérise une configuration des écoulements qui sollicite de manière variable une combinaison de temps de résidence des eaux de 1 à 120 jours, pour un temps de résidence moyen de 40 jours (± 10 jours). Cette configuration semble relativement bien identifiée et adaptée pour les forages PN4 et PA1 en période de basses eaux. Cependant l'influence du régime de hautes eaux, observé de janvier à mars 2018, perturberait suffisamment la réponse du système au droit du forage PA1 pour empêcher l'outil de déconvolution de converger vers une solution stationnaire satisfaisante.

Avec une distance forage – eau de surface similaire ($\pm 5\text{m}$) ainsi que des équipements de pompage similaires, la différence de perméabilité des matériaux alluvionnaires traversés peut expliquer une variabilité du système en période de hautes eaux plus importante pour le forage PA1 que pour le forage PN4 (perméabilité de $4.3 \cdot 10^{-3}$ m/s et $1.8 \cdot 10^{-3}$ m/s). La répartition des matériaux entre la berge et les forages, ainsi que leurs propriétés mécaniques respectives pourraient être à l'origine d'écoulement plus perméable.

Ce traceur permet de définir la configuration générale moyennée du transfert des eaux de surface. Elle est d'autant plus sollicitée que le système se rapproche d'un régime stationnaire typique des basses eaux.

Toutefois, malgré une période d'observation de 11 mois jugée suffisante sur la base des équations de Darcy, celle-ci nécessite d'être étendue. En effet les fonctions de transfert retenues sont appliquées dans leur intégralité entre deux et trois fois sur la période simulée. Une période de retour plus importante est nécessaire pour tester un plus grand nombre d'itérations des fonctions de transfert et ajuster les résultats si besoin.

L'utilisation des concentrations en ^{222}Rn en tant que second traceur des temps de résidences fournit une compréhension complémentaire des résultats obtenus. Comme présenté précédemment, les temps de résidence apparents calculés par ^{222}Rn sont variables et transitoires. Ils répondent aux variations hydrologiques du système avec généralement les transferts les plus rapides observés suite à la mise en charge du système et des temps de résidence apparents supérieures à 38 jours lors du retour à un état initial (condition limite du traçage des temps de résidence). Sur la période d'étude, les temps de résidence supérieure à 38 jours sont à parts égales avec des temps de résidence apparents plus courts.

Contrairement au premier traceur englobant l'ensemble des fluctuations de la période d'observation, le suivi des signatures en ^{222}Rn permet ici de suivre en continu l'occurrence de flux de transfert rapide répondant à l'augmentation du gradient hydraulique.

L'adéquation de ces deux traceurs peut toutefois être démontrée pour une configuration de relatives basses eaux de la nappe. En effet dans cette configuration, les temps de résidence apparents des eaux sont définis et le régime d'écoulement défini par la fonction de transfert s'applique alors.

Pour cela les fonctions de transfert PA1 et PN4 sont utilisées pour reconstruire la signature en ^{222}Rn correspondante. On considère pour chaque fonction de transfert, le mélange des concentrations en ^{222}Rn des différents temps de résidence, pondérés de leurs occurrences respectives. La valeur obtenue est de $16300 \text{ Bq/m}^3 (\pm 250 \text{ Bq/m}^3)$. Celle-ci est cohérente avec les signatures à l'équilibre de la matrice aquifère mesurée au droit des forages PA1 et PN4 en période de relatives basses eaux. En revanche, en hautes eaux, les écoulements les plus rapides ne sont plus intégrés dans la fonction de transfert.. La composition des écoulements est alors distincte de celle proposée par l'approche de déconvolution avec des composantes d'eau récentes davantage sollicitée. Elle ne permet donc pas de restituer des eaux de concentrations en ^{222}Rn basses.

Bien que les données actuelles ne permettent pas d'identifier la composition des différents temps de résidence apparents, l'utilisation d'outil de mélange statistique GLUE-EMMA (chap 1) peut fournir une appréciation simplifiée de l'ensemble des possibilités de mélange d'eau de temps propre à considérer.

Cet outil a été configuré afin de définir la contribution maximale possible des temps de résidence pour un mélange d'eaux ayant un temps de transfert apparent de 9 jours. Sur la base des concentrations théoriques en ^{222}Rn de chaque temps de transfert, 10^5 modèles sont générés et peuvent solliciter un mélange, partiel ou en totalité, des lignes d'écoulements identifiées, soit

de 2 à 38 composantes différentes. Les temps de résidence supérieures à 38 jours sont regroupés, car à l'équilibre avec la signature en ^{222}Rn de l'aquifère.

Présentée dans la figure 15, cette représentation permet d'identifier les contributions maximales possibles de chaque temps de transfert. Les différentes bandes colorées représentent quant à elles les contributions des centiles 99, 95, 75, 50 des modèles retenus.

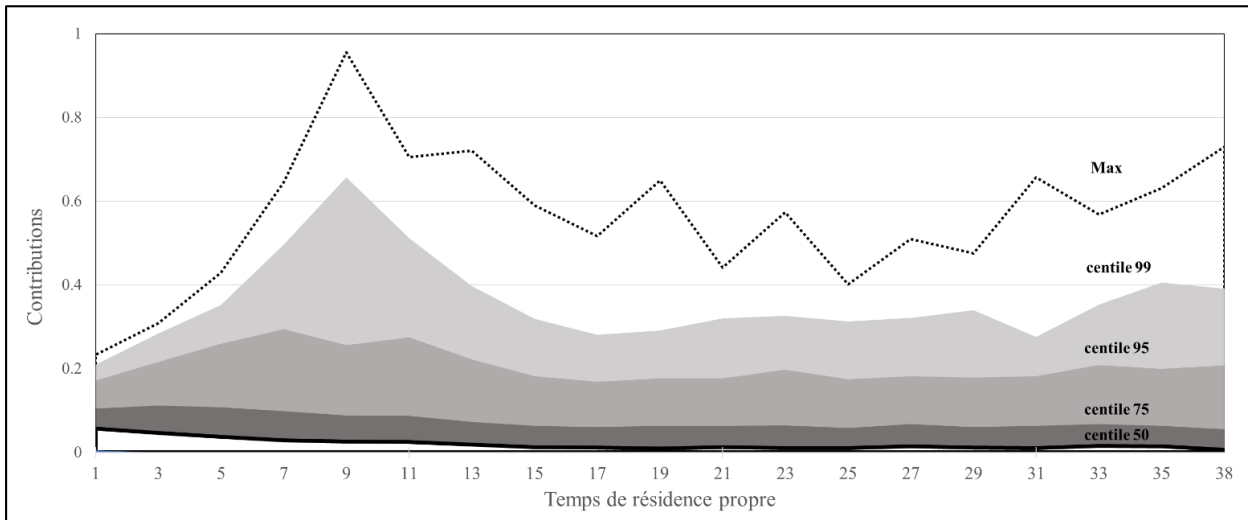


Fig.15 : Distribution des contributions théoriques des temps de résidence propre pour une eau composite de temps de résidence apparent de 9 jours calculée par GLUE-EMMA

Cette résolution ne répond qu'à des contraintes mathématiques de mélange des concentrations en ^{222}Rn . Cependant elle permet d'identifier, pour des eaux ayant un temps de résidence apparent de 8 et 20 jours, les contributions potentielles de l'ensemble des lignes d'écoulements. Par exemple, la contribution d'une eau de temps de transfert de 1 jour ne peut excéder 20 % dans un mélange composite ayant un temps de résidence apparent de 9 jours.

Cette application met en évidence la complémentarité et les limites des deux approches indépendantes proposées. L'utilisation des chroniques des conductivités électriques et des signatures en ^{222}Rn pour le traçage des temps de résidence différent en termes de résolution, des échelles de temps qu'elles représentent et de précision. Elles permettent respectivement d'identifier d'une part la réponse moyenne d'un système d'écoulements composite et d'autre part d'identifier dans le temps les modifications ponctuelles des écoulements.

Cette étude montre l'intérêt du couplage de traceurs indépendants à deux échelles distinctes pour contraindre l'évaluation et les limites des temps de résidence des eaux :

- Les deux méthodologies fournissent une évaluation cohérente des temps de résidence pour les temps de transfert en régime stationnaire de basses eaux.

-
- Le suivi des temps de résidence par ^{222}Rn permet un suivi en continu des variations des temps de résidence composites. Son utilisation en période de hautes eaux et de basses eaux est essentielle, car il peut mettre en évidence le contraste des contributions des composantes de transfert rapides entre les périodes de hautes eaux et de basses eaux.
 - La déconvolution des fluctuations de la conductivité électrique fournit une configuration générale stationnaire des écoulements de la nappe.

Pour la nappe de Comps, plusieurs paramètres amélioreraient la caractérisation des temps de résidence :

- L'utilisation du ^{222}Rn est ici limitée pour une eau dont le temps de résidence est supérieur à 38 jours, n'indiquant que des eaux hors d'âges. Plus de 50 % des eaux suivies de la période d'étude sont concernées. L'utilisation d'un traceur spécifique de temps de résidence variant entre 1 et 120 jours serait ici nécessaire.
- Une période d'observation 2 à 10 fois plus grande que la durée maximale de la fonction de transfert calculée permet d'augmenter la période de retour des fonctions de transfert testées par l'outil de déconvolution.
- L'utilisation d'un outil de déconvolution non paramétrique transitoire pour suivre de manière dynamique l'évolution de fonctions de transfert dans le cycle hydrologique.
- En parallèle, l'identification de différents faciès sédimentaires par des méthodes géophysiques (radar ou tomographie), permettrait de confirmer l'existence de lignes d'écoulements multiples aux propriétés hydrodynamiques contrastées.

Dans l'état actuel des données, cette étude fournit une première appréciation des transferts des eaux de surface Rhône vers la nappe de Comps. Les éléments cités sont des pistes d'amélioration pour affiner l'évaluation des temps de résidence des eaux de la nappe de Comps, notamment en hautes eaux.

Pour la gestion de la ressource en eau, la distribution des temps de résidence peut constituer un premier outil de prédiction de la dispersion d'un contaminant lors d'un déversement accidentel dans la rivière. Dans le cadre d'un fonctionnement en basses eaux, les flux sont multiples et différés dans le temps. Bien que 2/3 du flux des eaux de surface serait transmis aux forages implantés à 65 mètres des berges dans les 50 premiers jours, jusqu'à 120 jours seraient nécessaires pour un transfert complet. Pour les forages implantés sur la façade ouest du champ captant à environ 150 mètres des berges et alimenté en moyenne à 40 % par les eaux de surface, des temps de résidence plus longs seraient donc à considérer.

Chapitre 3 :

*Exposition et devenir des contaminants
organiques: Efficacités et limites des mécanismes
d'atténuation naturels d'une nappe
d'accompagnement*

Résumé

Les nappes d'accompagnement constituent des environnements relativement exposés aux contaminants transportés par les cours d'eaux le long de leur bassin versant.

Les écosystèmes naturels fournissent à nos sociétés un service de traitement gratuit et en continu des eaux qui s'infiltrent dans ces nappes. Évaluer leurs capacités à épurer les eaux, leurs efficacités, leurs limites, constituent un intérêt pour valoriser les économies que ces services offrent.

Les mécanismes d'atténuation en jeu sont multiples et variables. Ils dépendent à la fois des caractéristiques des contaminants et des conditions hydrogéologiques et hydrochimiques des systèmes nappe-rivière.

Dans ce cadre, la présente étude vise à suivre le devenir de 31 contaminants organiques au droit de la nappe d'accompagnement de Comps, potentiellement exposée par ses différentes sources d'alimentation et notamment les eaux de surface du Rhône.

Avec un suivi sur l'année hydrologique 2017-2018, en parallèle de l'étude du fonctionnement hydrologique du système, les résultats mettent en évidence :

- Sur les 31 contaminants, les expositions via les eaux de surface et les eaux karstiques sont relativement faibles, de l'ordre du ng/L. Les eaux de surface sont caractérisées par des composés issus d'activités hospitalières, urbaines et agricoles tandis que les eaux karstiques sont principalement une source d'exposition de contaminants agricoles.
- Sur les 31 contaminants, onze composés exposent en quasi continu la ressource avec une fréquence de quantification supérieure à 69 % sur de la période d'observation. Il s'agit du solatol/antiarythmique, de l'acétaminophène/antalgique ; de la metformine/antidiabétique; du sulfaméthoxazole/antibiotique ; de la carbamazépine/traitement épileptique, de la simazine/herbicide; de l'atrazine/herbicide, du DEA/produit dégradation atrazine de l'acide salicylique/traitement de la vigne et du PFOA traitement de surface.

Ce sous-groupe de composés constitue ainsi des témoins directs et continus des mécanismes de protection naturelle à l'œuvre : des mécanismes de dégradation-sorption et des mécanismes de dilution. La compréhension du fonctionnement hydrologique constitue alors un atout essentiel pour l'évaluation de ces deux mécanismes puisqu'elle permet de les discriminer.

Pour les 11 composés cités, ces mécanismes d'atténuation permettent un abattement total de 4 des 11 composés (Caféine, Sotalol, Acétaminophène, Metformine) sur l'ensemble des forages, tandis pour les 7 composés restants, l'efficacité de ces mécanismes varie entre 14 et 95 % et dépend principalement de :

- la nature du composé, dont les propriétés physico-chimiques favorisent ou limitent une atténuation par dégradation et/ou sorption,
- l'implantation des forages, où des phénomènes de mélange entre eaux de surface et eaux karstiques peuvent favoriser l'atténuation d'un composé transféré principalement par une des deux masses d'eaux.

L'évaluation de ces paramètres permet alors de proposer des configurations du champ captant qui optimise l'abattement des composés transférés en continu dans la nappe. Dans l'état actuel des données, un abattement minimal de 50 % peut être atteint dans une configuration du champ qui prélève 31 % des eaux au droit des forages implantés sur la façade est de la nappe et 69 % des eaux sur la façade ouest de la nappe.

Ainsi la compréhension préalable du fonctionnement hydrologique d'un système nappe-rivière, par l'utilisation des outils géochimiques et isotopiques (cf. Chapitre 1), est essentielle pour : la caractérisation et l'évaluation du comportement des composés pour les études in situ, en discriminant ce qui dépend d'un comportement réactif, d'un comportement conservatif, la protection des usagers de la ressource, en s'appuyant sur les phénomènes de mélange pour augmenter l'atténuation des composés les moins affectés par les processus de dégradation et/ou sorption.

1. Introduction

Depuis plusieurs décennies, une grande diversité de composés organique est utilisée pour répondre aux besoins des activités agricoles, industrielles, cosmétiques ou de soin. Collectés principalement par les eaux de surface via des rejets diffus ou locaux (Köck-Schulmeyer et al., 2013; Loos et al., 2008; Miège et al., 2009 ; Lapworth et al., 2012), ces derniers peuvent alors contaminer des nappes d'accompagnement exploitées en aval et exposer en continu ses usagers. En 2011, une campagne d'investigation de 411 composés organiques a confirmé la présence de composés industriels, de soin ou encore de pesticides dans les 494 eaux souterraines françaises analysées. Pour des teneurs variant de quelques ng/L à plusieurs µg/L, au moins un composé appartenant à ces familles a été mesuré dans 98% des 494 sites (Lopez et al. 2015). Pour éliminer ces contaminants et respecter les normes de qualité des eaux destinées à la consommation (DCE, 2010), plusieurs traitements des eaux pompées peuvent alors être mis en place : des procédés physiques (clarification, filtration sur membrane), de chimisorption (filtration sur charbon actif) et/ou d'oxydation (ozonation ou les étapes d'oxydation avancée). Bien que l'efficacité de ces procédés soit connue, leurs coûts d'installation et d'entretien amènent les gestionnaires à s'appuyer sur les mécanismes naturels d'atténuation pour éliminer ce type de contaminants (Plumlee., 2014 ; Schaffer., 2015 ; Jaramillo., 2012 ; Altenburger et al., 2015).

Ces mécanismes résultent principalement des processus de dilution de dégradation et de sorption. Ces processus majeurs sont alternativement dominants soit à l'interface nappe-rivière soit dans l'aquifère lors du transit des eaux jusqu'aux forages. Selon Hiscock (2002) :

- La première zone dite de filtration sur berge est chargée en matière organique et argileuse limoneuse. La dégradation biologique et les processus d'adsorption y sont relativement importants et rapidement actifs ;
- La seconde zone, les taux de dégradation biologique et les capacités de sorption sont potentiellement plus faibles tandis que les processus d'atténuation par mélange avec des eaux non contaminées sont plus importants.

De nombreuses études ont porté sur l'atténuation des composés organiques lors de la filtration sur les berges (Hollender et al. 2018 ; Schaffer et al., 2015). L'objectif est de caractériser les facteurs de l'environnement et/ou du composé qui détermine les processus de dégradation. Plusieurs études ont mis en évidence l'importance des processus de biodégradation

et sorption des composés dans les premiers mètres de l'interface nappe-rivière (Alessio et al. 2015) :

- Les composés polaires à faible log Kow (coefficient de distribution octanol-eau) qui sont chargés négativement ou neutres se déplacent rapidement avec l'eau de rivière qui s'infiltré dans les eaux souterraines et sont éliminés principalement par dégradation microbienne (Huntscha et al., 2013) ;
- Les composés neutres ayant des valeurs log Kow plus élevées ou des composés chargés positivement peuvent également s'adsorber sur des matières organiques (généralement légèrement chargées négativement) (Bertelkamp., 2013).

Les composés cationiques présentent un fort potentiel d'adsorption sur les surfaces argileuses. Toutefois l'efficacité de ces processus peut varier avec les conditions hydrauliques du système. Dans un régime transitoire, les variations de charge hydraulique des eaux de surface peuvent entraîner des modifications des lignes d'écoulement et des temps de résidence. Ces fluctuations peuvent avoir comme impact :

- L'augmentation des vitesses d'écoulement qui peut réduire la durée des interactions biologiques dans la zone de filtration (Hiscock., 2002),
- L'élévation du niveau d'un fleuve qui peut entraîner l'infiltration d'eau dans des niveaux auparavant non saturés ayant des propriétés d'épuration différentes de la zone saturée en continu (Ascott et al. 2016).

Par ailleurs les processus biogéochimiques et biologiques mobilisés peuvent être significativement influencés par les fluctuations diurnes ou saisonnières de la température des eaux de surface (Bertelkamp., 2013).

Ce chapitre a pour objectif une évaluation étendue de l'efficacité des processus d'atténuation d'un ensemble de composés grâce au fonctionnement hydrologique du système. L'intérêt de ce chapitre est de présenter l'utilité:

- d'une compréhension hydrogéologique préalable du continuum nappe-rivière pour mieux caractériser des processus d'atténuation de nature distincte,
- d'intégrer ces paramètres dans la configuration d'exploitation du champ captant afin de maximaliser l'abattement des contaminants et améliorer la qualité de l'eau distribuée.

Ce travail a été mené sur une année hydrologique complète au droit du champ captant de Comps, qui exploite la nappe d'accompagnement des eaux du Rhône, pour un ensemble de 31

composés chimiquement diversifiés (23 produits pharmaceutiques, 6 pesticides, et 2 composés industriels).

2. Site d'étude

Cette étude a été menée au droit des forages implantés sur l'aquifère alluvial de Comps, exploitée pour l'alimentation en eau potable de la ville de Nîmes (150 000 habitants). Cet aquifère de petite dimension (800 m x 400 m) est localisé dans la partie aval de la plaine alluviale du Rhône à 40 km de son embouchure dans la mer Méditerranée.

Pour rappel, des matériaux, des sables et de graviers, de 10 à 20 mètres d'épaisseur composent l'aquifère productif de Comps. Elle est recouverte de dépôts successifs de limons imperméables, accumulés sur cinq mètres d'épaisseur, suite aux différentes crues historiques du cours d'eau. Son substratum est constitué de matériaux plaisancien de type argiles et marnes pouvant atteindre plus d'une centaine de mètres d'épaisseur (Benedicto et al., 1996; Séranne et al., 1995 Plagnes, 1994).

L'aquifère est encadré à l'Est par les eaux de surface du Rhône et à l'ouest par un massif calcaire affleurant karstifié.

Les perméabilités de l'aquifère, sont importantes, mais peuvent varier de façon significative de $1,5 \times 10^{-2}$ à $3,8 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ en raison de l'hétérogénéité des matériaux alluvionnaires et de passées argileuses (CETE Méditerranée., 2008).

Le niveau de la nappe phréatique reste en dessous du dépôt imperméable et la nappe n'est pas captive. Les niveaux piézométriques varient entre 6 et 10 mètres en dessous du niveau topographique sous l'influence de l'exploitation du champ captant (1600 à 2000 m³/j) et répondent très rapidement aux variations du niveau d'eau du Rhône.

La nappe de Comps, typique de systèmes superficiels exploités pour l'alimentation en eau potable, est caractérisée par une localisation adaptée à notre problématique : Une nappe alluviale, de taille réduite (0.3 km²), peu profonde (15-20m), exploitée en continu par différents forages et située en aval d'un bassin versant étendu (98 800 km²) et fortement anthropisé (Olivier et al., 2009).

Les études hydrogéochimiques et isotopiques menées sur la nappe de Comps, présentées en chapitre 1, ont permis d'évaluer les contributions à la fois des eaux de surface issu de la

confluence du Rhône et du Gardon, qui s'écoulent sur sa limite Est et du massif calcaire karstifié, affleurant sur sa limite ouest (Colline de Beaucaire). Ces études ont mis en évidence un phénomène de mélange variable selon la localisation des forages :

Pour les forages implantés en partie Est (Pnord/PA1/PN4), ce mélange est composé en moyenne à 85 % des eaux du Rhône, 9% des eaux du massif calcaire karstifié et 6% des eaux du Gardon.

Pour les forages implantés sur la partie ouest (PN5/PN7) le mélange est en moyenne composé à 58 % des eaux du massif calcaire, 37 % des eaux du Rhône et 5 % des eaux du Gardon.

Ces résultats permettent d'évaluer l'exposition des eaux brutes des forages de la nappe de Comps aux potentiels contaminants que transportent les eaux de surface d'une part et du massif calcaire d'autre part.

Dans le second chapitre, une étude du temps de résidence des eaux a été menée au droit des forages PN4 et PA1 implantés à proximité des berges du cours d'eau. Les résultats ont mis en évidence une configuration hydraulique qui sollicite des composantes de temps de transfert très rapide de l'ordre du jour jusqu'à des temps de transfert long de l'ordre de 120 jours. Leur contribution respective est toutefois variable et le temps de transfert moyen est évalué à 40 (\pm 5) jours.

Cette configuration apparaît relativement stable en période de basses eaux, d'avril à octobre 2018, tandis que la mise en charge du système en périodes de hautes eaux, de janvier à avril, solliciterait davantage les composantes de temps de transfert les plus rapides. Le temps de transfert moyen serait alors plus court.

Au droit de ces forages, le flux de contaminants est caractérisé par de multiples lignes d'écoulement présentant des temps de transfert variant d'une journée à plus de 4 mois. En conséquence l'exposition de la ressource en sera plus soutenue : en fonctionnement de basses eaux, bien que 2/3 du flux serait transmis dans les 50 premiers jours au droit des forages PN4 et PA1, jusqu'à 120 jours seraient nécessaires pour la traversée complète d'un contaminant injecté dans le système à t_0 .

3. Matériels et méthodes

L'exposition de la nappe de Comps aux contaminants organiques sera évaluée au travers d'un suivi de 31 contaminants organiques distinct avec :

-
- 23 composés pharmaceutiques (antibiotiques, analgésiques, anti-inflammatoires, bêtabloquants)
 - 6 phytosanitaires (pesticides, herbicides et métabolites)
 - 2 composés industriels (agents de surface/émulsifiants)

Ces composés sont sélectionnés parmi les composés les plus quantifiés de la campagne d'investigation des eaux souterraines françaises en 2011 (Lopez et al. 2015) afin de tracer différents types d'activités anthropiques du bassin versant.

Les eaux d'alimentations de la nappe, eaux de surface et eaux du massif calcaire karstifié, ainsi que les eaux de la nappe sont suivies de novembre 2017 à octobre 2018 pour tenir compte de la variabilité saisonnière du système.

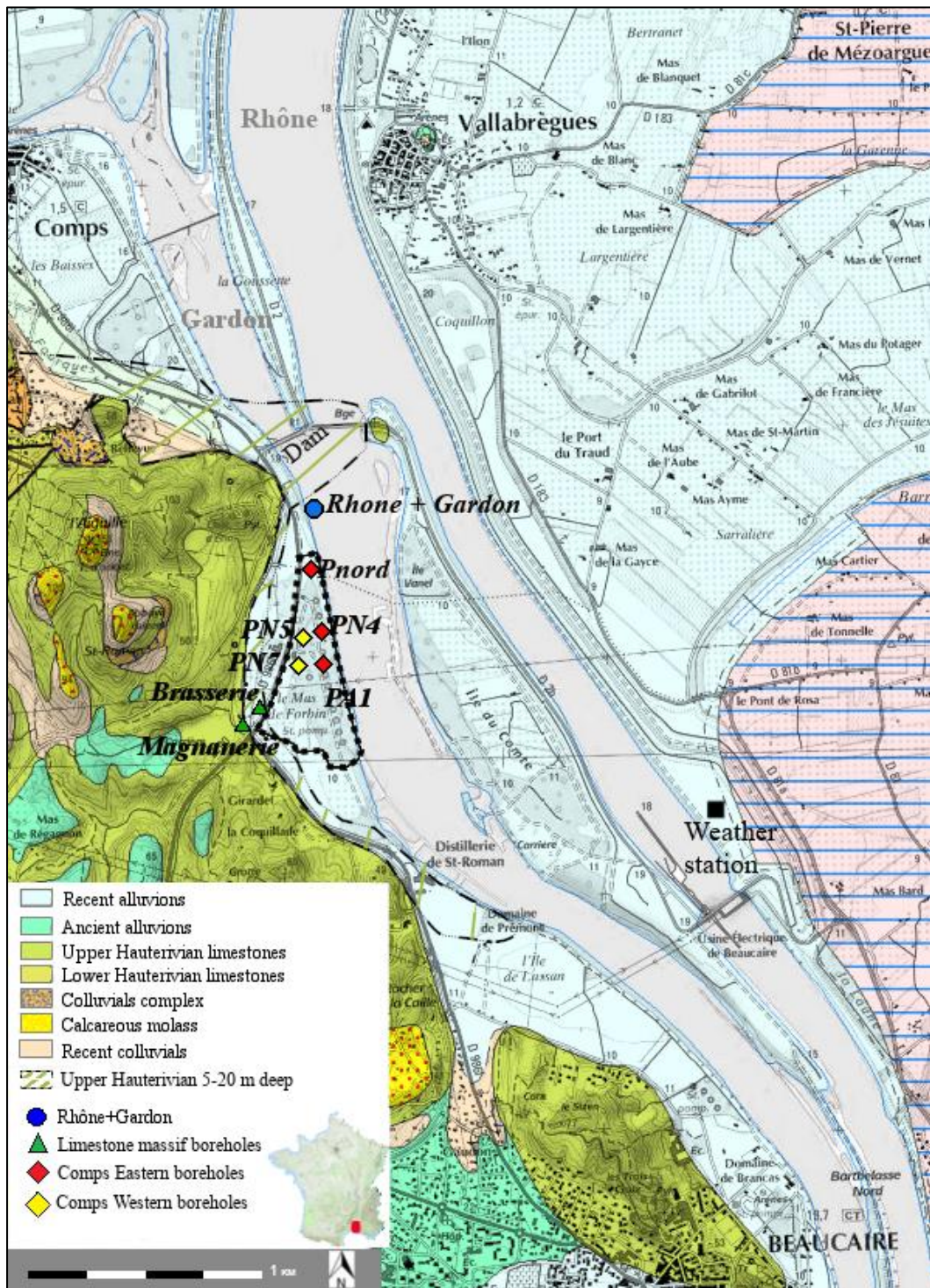


Fig.16 : Description géologique du site d'étude et localisation des points de prélèvements

3.1. Procédure d'échantillonnage

Avec la même configuration du du champ captant pour chaque campagne d'échantillonnage, 26 campagnes d'échantillonnage ont été réalisées en moyenne tous les quinze jours sur une année hydrologique complète de novembre 2017 à octobre 2018 (Fig. 16):

- Les eaux souterraines de la nappe de Comps ont été prélevées au droit de 5 forages différents : 3 sur la partie Est de l'aquifère (PNord/PN4/PA1), situé à environ 70 m des berges et deux sur sa partie ouest (PN5/PN7), à environ 250 m de la berge et à 160 mètres de l'affleurement karstique.
- Les échantillons d'eau de surface ont été prélevés à une dizaine de mètres des berges à l'aide d'un seau.
- Les eaux souterraines du massif calcaire ont été collectées dans deux forages à environ 100 m au sud-est du champ de captage.

Environ 60 échantillons d'eaux de surface et d'eaux karstiques ont été prélevés. Pour la nappe de Comps, 202 échantillons d'eaux ont été prélevés au droit des forages avec en moyenne 42 prélèvements pour les trois forages implantés sur la façade est et 38 prélèvements pour les deux forages implantés sur la façade ouest.

Les paramètres physico-chimiques (température, pH, potentiel d'oxydo-réduction, conductance spécifique à 25°C et oxygène dissous) ont été mesurés sur le terrain avec un multimètre WTW 3630 (chapitre 1).

Les mesures et prélèvements sont effectués lorsque la stabilité de ces paramètres est atteinte afin de garantir la représentativité des échantillons avec leurs milieux d'origine.

L'échantillonnage a été effectué en portant des gants en caoutchouc à usage unique pour éviter toute contamination de l'échantillon.

Des bouteilles en verre ambrées de 1000 ml, rincées trois fois avec l'eau d'échantillonnage, ont été utilisées pour le prélèvement. Les bouteilles remplies ont été ensuite stockés à 4°C jusqu'à analyse.

3.2. Conditionnement des échantillons et analyses

Le mode opératoire de conditionnement des échantillons a été adapté à partir de la méthodologie développée par Gros et al (2006). Les échantillons d'eau brute prélevée sont dans un premier temps filtrés sous système de filtration en verre à 0,45 µm sur des filtres à membrane PVDF Whatman. Une fois l'échantillon filtré, 20 ml d'une solution de Na₂EDTA, de concentration 0.1 M est ensuite ajoutée à chaque échantillon d'un litre pour améliorer le rendement d'extraction des composés d'intérêt par chélation des métaux et cations. Cette étape a pour but de minimiser l'adsorption des composés.

Les échantillons d'eau d'un litre, sont ensuite dopés, avec 50 µL d'un premier mélange de standards analytiques marqués isotopiquement d'une concentration de 1000 µg/L dans un mélange eau ultra pure/méthanol (EUP/MeOH) 90/1000. Ces composés appelés surrogates permettent d'évaluer le rendement d'extraction des composés.

Les composés d'intérêts sont extraits des échantillons d'eaux et concentrés sur cartouches d'extraction OASIS HLB (200mg, 6ml) sous Smart Prep Biotage Horizon à raison de deux fois 500ml d'eau. Cette procédure d'extraction et de concentration est menée comme suit :

La cartouche d'extraction est d'abord conditionnée avec 5 ml de méthanol (qualité LC/MS-MS) suivi de 5 ml d'eau ultrapure pour un débit de 5 ml/min,

Une fois la cartouche conditionnée, les premiers 500 ml de l'échantillon sont progressivement chargés à raison de 5 ml /min.

Une fois la cartouche chargée, celle-ci est lavée avec 5 ml d'eau ultra pure à un débit 5 ml/min puis séchée sous flux d'azote pendant 3 min.

La cartouche est finalement éluée avec 8 mL de méthanol à un débit de 5 ml/min.

L'éluat récupéré est ensuite évaporé à sec sur un concentrateur-evaporateur TECHNE à 37.5 °C sous flux d'azote.

Les résidus secs, contenant les molécules d'intérêt extraites, sont repris dans 100 µL d'un mélange EUP/MeOH (90/10) de standard analytique isotopiquement marqués de concentrations 50 µg/L. Appelés standard internes, ces composés appelés surrogates permettent d'évaluer le rendement de l'analyse des composés.

Le protocole est répété pour les 500 ml restants.

La procédure d'extraction et de concentration se fait par lot de 12 prélèvements d'eaux soit 24 échantillons in fine.

Le facteur de concentration des échantillons ainsi obtenu est théoriquement de l'ordre de 5000 (de 500 ml à 0.1 ml). Il est recalculé pour chaque échantillon à l'aide des pesées du volume d'eau extrait (poids bouteille pleine – poids bouteille vide) et du volume final après reprise de l'extrait sec (poids corrigé de la masse volumique).

Après homogénéisation du mélange au vortex, la solution de molécules d'intérêts, de surrogates et de standard interne obtenu est analysée sur HPLC-MS/MS.

Le tableau ci-dessous détaille la liste des molécules étudiées ainsi que la combinaison surrogates/standard interne associée.

Tableau 4 : Composés et couples standards internes-surrogates analysés

<u>Composés d'intérêts</u>	<u>Couple Standard interne/Surrogate</u>	<u>Composés d'intérêts</u>	<u>Couple Standard interne/Surrogate</u>
10,11-epoxy carbamazépine (produit dégradation carbamazépine)	Carbamazépine d10/	Ofloxacine (antibiotique)	Erythromycine 2C13/Triméthoprim d9
Acétaminophène (analgésique)	Acétaminophène d4	Oxazépam (beta bloquant)	Oxazépam d3/Diazépamd5
Aténolol (traitement hypersensible)	Aténolol d7/Metropolol d7	Propranolol (beta bloquant)	Aténolol d7/Metropolol d7
Atrazine (herbicide)	Atrazine d5/Simazine d10	Roxithromycine (antibiotique)	Erythromycine 2C13/Triméthoprim d9
Azithromycine (antibioéctique)	Erythromycine 2C13/Triméthoprim d9	Diclofenac (analgésique)	Erythromycine 2C13/Triméthoprim d9
Caféine (stimulant)	Carbamazépine d10/Phenacetin C13	Simazine (herbicide)	Carbamazépine d10
Carbamazépine (antiepileptique)	Carbamazépine d10/Phenacetin C13	Sotalol (beta bloquant)	Aténolol d7/Metropolol d7
Acide salicylique (cosmétique)	Ofloxacine d3	Spiramycine (antibiotique)	Erythromycine 2C13/Triméthoprim d9
Chlorpyrifos (herbicide)	Atrazine d5	Sulfaméthoxazole (antibiotique)	Sulfaméthoxazole d4/Sulfadoxine d3
Ciprofloxacine (antibiotique)	Ofloxacine d3	Terbuthylazine (pesticide)	Atrazine d5/Simazine d10
Clarythromycine (antibiotique)	Erythromycine 2C13/Triméthoprim d9	Terbuthylazine déséthyl (produit dégradation pesticide)	Atrazine d5/Simazine d10
DEA (produit dégradation herbicide)	Atrazine d5/Simazine d10	Triméthoprim (antibiotique)	Atrazine d5/Simazine d10
DIA (produit dégradation herbicide)	Atrazine d5/Simazine d10	PFOA (traitement de surface)	mPDOA/mPFOS
Diuron (pesticide)	Atrazine d5/Simazine d10	PFOS (traitement de surface)	mPDOA/mPFOS
Erythromycine (antibiotique)	Oxloxacine Erythromycine 2C13		
Fluméquine (antibiotique)	Carbamazépine d10/Phenacetin C13		
Metformine (antidiabétique)	Sulfaméthoxazole 6C13		

3.3. Analyse sur HPLC-ESI-MS/MS

L'analyse des composés repose sur les deux approches suivantes :

- La séparation et l'élution des composés d'intérêt sur colonne par chromatographie liquide ;
- La qualification et la quantification des composés élués sur spectrométrie de masses hybride.

L'étape de séparation et d'élution des composées est menée sur une chromatographie liquide à haute pression Shimadzu équipée des modules LC20AD (pompe), SIL20A (autosampler), CTO20A (four à colonne paramétré à 35°C). Les analytes sont séparés soit sur une colonne Xbridge C18 3.5 μm 2.1 x 100 mm ou une colonne Xselect 3.5 μm 2.1 x 100 mm selon les paramètres définis ultérieurement sur le spectromètre de masse hybride.

Les composés sont élués par un mélange d'une solution 10 mM d'acide formique et de formate d'ammonium (pH 3,2) (solvant A) et du méthanol de qualité LC-MS (solvant B). Avec un débit respectif de 0.25 ml/min ou de 0.3 ml/min, les colonnes Xbridge et Xselect sont équilibrées, par élution isocratique, durant 5 min avant l'injection de 10 μL de l'échantillon à analyser. Une fois injecté, la composition l'éluant évolue au cours de l'analyse pour permettre une séparation et une élution progressive des composés. Les gradients sont représentés ci-dessous (A % = 1 - B %).

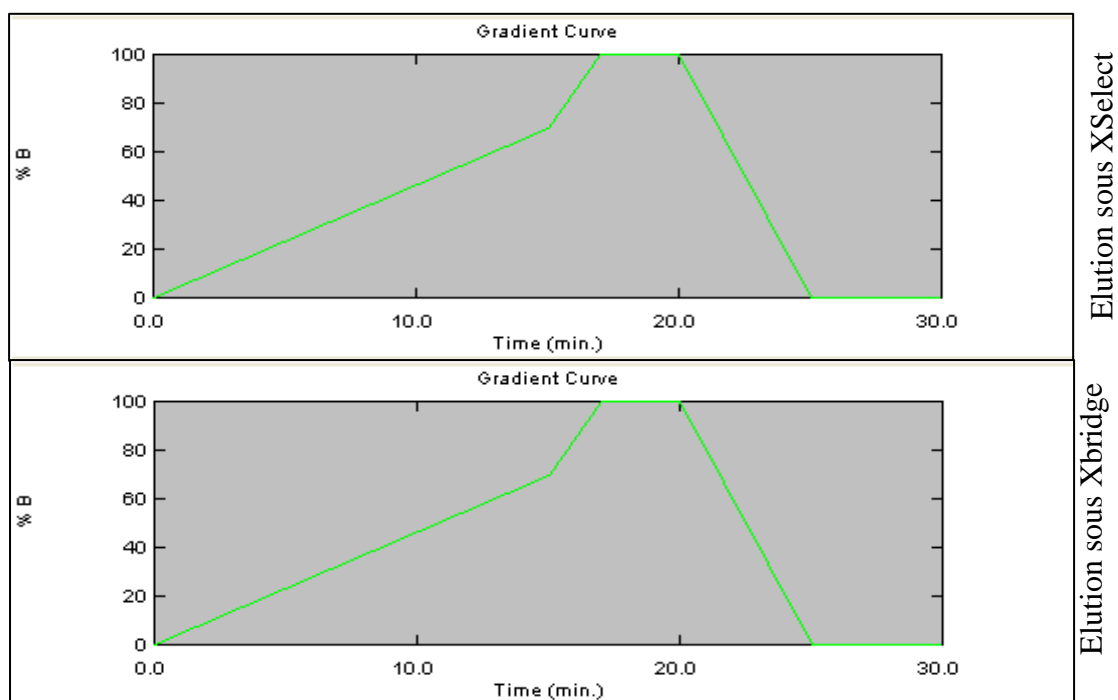


Fig.17: Gradient éluants aqueux, organique sous colonne Xselect et Xbridge.

Ces paramètres ont été optimisés afin de respecter les conditions d'utilisation du matériel, permettre une séparation suffisante des éléments et une reproductibilité des analyses. À noter que chaque gradient intègre une étape 100 % de phase organique de 5 à 10 minutes afin de régénérer la colonne et éviter les contaminations croisées (Fig 2).

L'instrument Shimadzu HPLC est couplé à un spectromètre de masse hybride triple quadripolaire-linéaire à piège à ions 3200 QTRAP (ABSCIEX) configuré en méthode MRM (Multiple Reaction Monitoring) pour la qualification et la quantification des composés élués.

Dans ce mode d'analyse, chaque molécule d'intérêts élue est introduite dans la source d'ionisation de l'appareil, elle y est alors nébulisée puis ionisée soit positivement soit négativement par electrospray. L'ion formé (positifs ou négatif) est transféré dans le premier quadripole et identifié grâce à une première spectrométrie de masse selon son rapport masse sur charge (m/z). Il est ensuite fragmenté dans une cellule de collision et les ions fils/fragments produits sont transmis dans le second quadripole de l'appareil. Les ions fils produits sont alors à nouveau sélectionnés selon leur rapport masse sur charge (m/z) respectifs puis acheminés finalement au détecteur qui mesure leur signal.

Ainsi, l'analyse des composés dans chaque échantillon par une méthode MRM nécessite :

- de connaître pour chaque analyte les rapports (m/z) de la molécule mère ionisée ainsi que celles de ses fragments, chaque couple ion parent-ions fragments est appelé transition. Parmi l'ensemble des transitions identifiées, les deux transitions les plus abondantes, celles qui présentent la meilleure sensibilité au détecteur, sont retenues dans la méthode d'analyse. La première est dite quantifiante et la seconde qualifiante.
- d'optimiser la configuration du spectromètre de masse pour augmenter, lors de l'analyse, la sensibilité et la résolution du signal des différentes transitions (intensité pour l'ionisation positive/négative, température de la source, débit gaz de collision...)
- d'évaluer les différents temps d'élution des composés pour concentrer les capacités de détection sur la plage d'élution de chaque composé (± 2 min).

L'ensemble de ces paramètres sont déterminées à l'aide des algorithmes dédiés du logiciel d'acquisition « Compound and Source optimization » sur Analyst 1.5 à la suite d'injection de solutions étalon des différents composés à une concentration 500 $\mu\text{g/L}$. Les paramètres obtenus sont détaillés en annexe.

Selon leur structure chimique, les molécules sont plus ou moins éluables sur la colonne XBridge ou XSelect et plus ou moins ionisables positivement ou négativement. Afin d'obtenir les meilleures mesures au détecteur, les composés sont donc répartis entre les deux méthodes LC-MS/MS « Scheduled MRM suivantes :

- une méthode d'analyse couplant une séparation et élution sur colonne XSelect à une mesure spectrométrique des transitions produites sous ionisation positive pour 23 molécules ;
- une méthode d'analyse couplant une séparation et élution sur colonne XBridge à une mesure spectrométrique des transitions produites sous ionisation négative pour les 7 autres molécules.

Après répartition on obtient un suivi de 60 transitions pour la première méthode et 16 transitions en pour la seconde pour une fréquence de détection de 30 ms par transition.

L'analyse des échantillons est effectuée par lot de 12 échantillons (12 prélèvements d'eau), en ionisation positive puis négative, permettant l'acquisition simultanée de l'ensemble des composés en conservant les paramètres optimisés de chaque méthode.

Pour chaque lot d'échantillons d'eau analysé, on y associe :

- d'une gamme d'étalonnage (incluant les composés d'intérêts ainsi que les composés dopés, standards internes et surrogates) pour des concentrations variant de 5 à 120 µg/L,
- d'un blanc analytique (EUP) permettant de garantir l'absence de contamination.

A la suite de l'analyse d'un lot d'échantillons, d'une gamme et d'un blanc analytique, la source est nettoyée, les éluants sont préparés et un nouvel ensemble d'analyse configuré. Les chromatogrammes mesurés sont extraits et traités sur le logiciel MultiQuant™ Software (Sciex, 1.62) pour les étapes finales de qualification, de quantification et de correction.

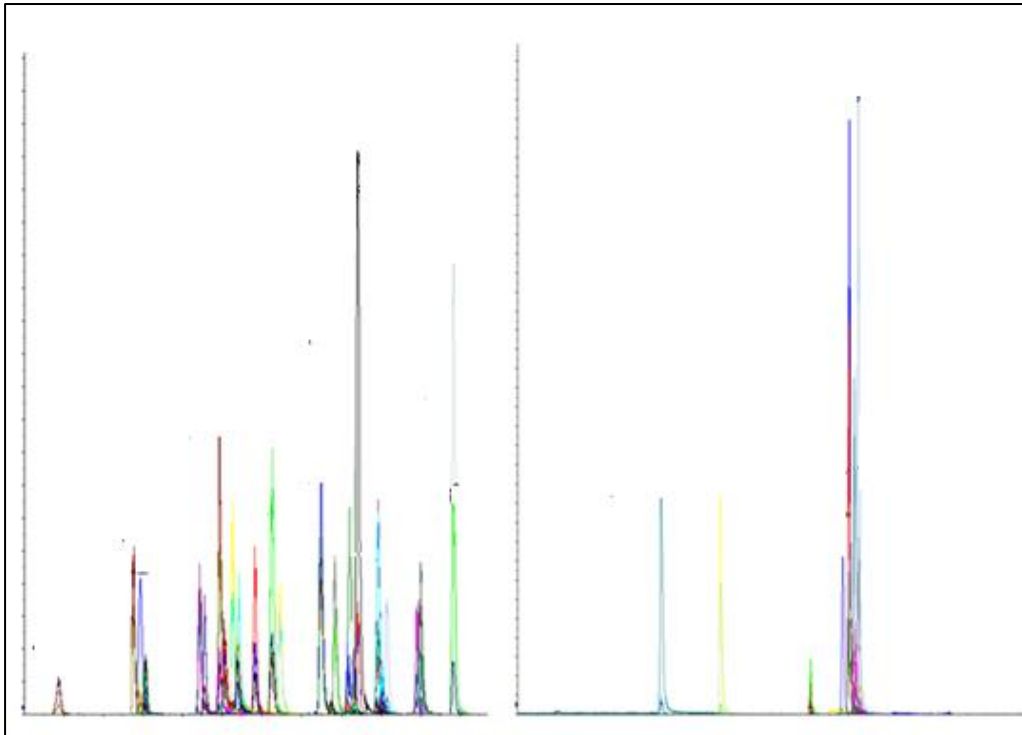


Fig.18: Chromatogrammes d'un mélange standard de 120 µg/L des composés cibles analysés sous électrospray positif (A) et négatif (B)

3.4. Résultats : qualification et quantification

La qualification d'un composé dans un échantillon est confirmée si :

- les deux transitions qualifiante et quantifiante de chaque composé sont mesurées.
- le rapport entre les signaux des transitions quantifiantes et qualifiantes obtenue dans l'échantillon est équivalente à celui mesuré dans la gamme d'étalonnage ($\pm 20\%$).

Une fois le composé qualifié, une quantification préliminaire est faite à l'aide d'une droite de régression linéaire pour la transition quantifiante avec $f(\text{concentration}) = a \cdot \text{signal}$. Cette transition fournit pour rappel le signal le plus important. Ces droites sont calculées à l'aide des aires des signaux mesurés pour les différentes concentrations de la gamme.

Une concentration préliminaire ($[X]_p$) de chaque composé est ainsi calculée à partir de la transition quantifiante. Cette concentration préliminaire est validée si elle est supérieure à 2 µg/L et inférieure à 150 µg/L (limite définie par l'opérateur). Celle-ci est accompagnée d'une limite de quantification (LOQ) et de détection (LOD), calculées respectivement pour un rapport

signal sur bruit égal à dix et égal à trois (ABSCIEX. 2010). L'aire du bruit de fond défini une minute avant l'élution du composé mesuré.

Compte tenu de la variabilité des instruments (SmartPrep ; LC/MS-MS), des étapes de préparations, des différentes matrices étudiées (eau de surface – eaux souterraines), les rendements d'extraction et d'analyse des différents composés peuvent varier. Ces derniers sont donc évalués à chaque analyse afin de corriger l'ensemble des concentrations préliminaires. Ce travail est mené grâce au suivi des standards internes et des surrogates, composés isotopologues ajoutés à l'échantillon. Leurs utilisations en LC-MS/MS présentent les intérêts suivants :

- ces composés marqués ne sont pas présents dans l'environnement ;
- lors de la préparation et l'analyse de l'échantillon, ces composés de concentrations connus dans l'échantillon ont un comportement similaire à leurs homologues non marqués, composés cibles ;
- ils se distinguent de leurs homologues non marqués, composés cibles, lors de la mesure en spectrométrie de masse hybride.

Les rendements des composés marqués et non marqués sont considérés similaires et peuvent être déterminés en comparant la concentration mesurée des molécules marquées à leur concentration réelle de 50 µg/L.

Il est d'usage que chaque composé analysé possède deux composés isotopologues pour définir le rendement de la méthode d'analyse. Le premier composé isotopologue est dopé dans l'échantillon avant son extraction sur cartouche (le surrogate) et le second à la reprise des résidus sec (le standards interne). Ils permettent ainsi d'évaluer le rendement des étapes de préparation de l'échantillon et de l'analyse. Cependant il n'existe pas systématiquement pour chaque composé cibles deux composés isotopologues, il a été donc décidé d'associer à chaque isotopologue disponible son homologue cible ainsi que les composés de structure chimique proche (cf. tableau 1). Leur comportement serait suffisamment équivalent et leur rendement également (Gros et al., 2006).

Après avoir déterminé le rendement pour chaque analyse de chaque composé, les concentrations préliminaires ($[X]_p$) sont corrigées en deux étapes :

- une première pour obtenir les concentrations intermédiaires $[X]_i$ en tenant compte du rendement de l'analyse.
- une seconde fois en tenant compte du facteur de dilution déterminée lors de la préparation de l'échantillon (environ 5000).

On obtient ainsi les concentrations finales $[X]_f$ des composés dans l'échantillon d'eaux prélevées. Les valeurs de LOQ et de détection LOD sont également recalculées de la même manière.

Pour chaque composé, une concentration moyenne et son incertitude sont finalement définies à partir des concentrations finales des deux échantillons de 500 ml.

4. Résultats

4.1. Configuration hydrologique du site d'étude

Le réseau télé-surveillance de la production d'eau sur le site de Comps, enregistre en continu les niveaux des nappes phréatiques de l'aquifère de Comps, le taux de production des forages et le niveau des eaux de surface (hauteur du Rhône, le long de l'aquifère alluvial). La hauteur de la nappe phréatique dans l'aquifère karstique est mesurée à l'aide d'un capteur de pression déployée au droit d'un piézomètre à proximité du site de la Brasserie. Les précipitations sont quant à elles mesurées à proximité du Rhône.

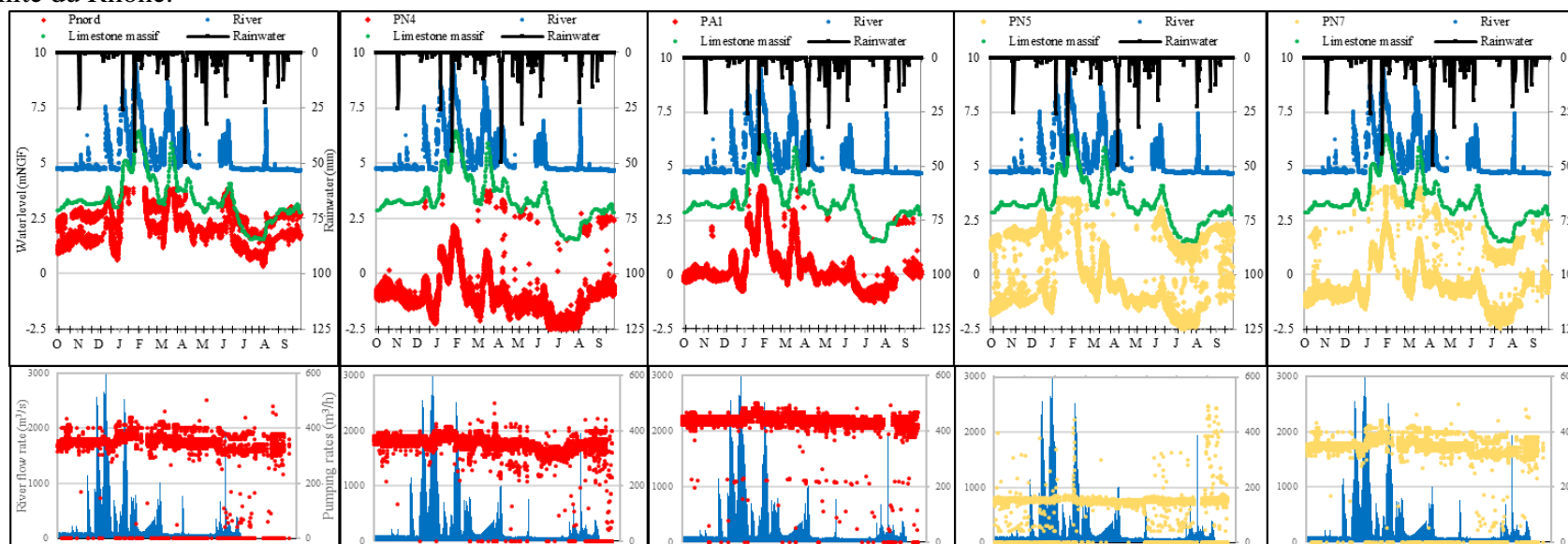


Fig.19 : a) Les niveaux d'eau de la rivière (bleu), du massif calcaire (vert) et des forages de Comps (rouge/jaune) sont affichés sur l'axe principal, les précipitations (noir) sont affichées sur l'axe secondaire, les dates des campagnes d'échantillonnage sont représentées par des marques croisées sur l'axe horizontal ; b) le débit de la rivière (bleu) et le taux de pompage des forages (rouge/jaune) sont affichés sur les axes principal et secondaire

Comme détaillé en chapitre 1, les chroniques mettent en évidence pour l'année 2017-2018, une période d'étiage du Rhône d'avril à octobre suivie d'une période d'hautes eaux de décembre à mars. Les débits moyens mesurés sur ces périodes sont respectivement de 150 et de 1800 m³/s, tandis que les hauteurs d'eaux varient de 4,8 m NGF en période d'étiage jusqu'à 9,3 m NGF au moment des pics de crue.

Au droit de l'aquifère de Comps, les chroniques des forages étudiés montrent un fonctionnement quasi continu sur la période avec des débits variant entre 130 et 450 m³/h selon le forage. Les niveaux de la nappe phréatique varient de -3 à +4 m NGF selon l'emplacement des forages et le régime hydraulique de la nappe. Les variations mesurées sont directement influencées par les fluctuations du niveau d'eau du Rhône et relativement peu par les précipitations locales observées sur l'année (510 mm).

Les niveaux des eaux souterraines calcaires varient entre 1,5 et 6 mNGF toujours de manière synchronisé avec les fluctuations des eaux de surface. Cette relation suggère une influence des eaux de surface sur le massif calcaire par comme décrit par Plagnes (1994).

4.2. Contaminants organiques

Les résultats des analyses des 31 composés organiques sont présentés dans le tableau 5 ci-dessous avec pour chaque composé et chaque masses d'eaux, les fréquences de détection, les concentrations minimales, moyennes, maximales ainsi que l'écart type.

Composé	Calcaire					PN5					PN7					Pnord					PN4					PA1					Rh+Ga					
	n=66					n=32					n=44					n=36					n=42					n=48					n=60					
	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	
Cafeine	77%	0.4	12.7	2.7	2.9	50%	1.1	7.2	3.7	1.7	55%	0.5	19.1	3.5	4.8	50%	0.7	9.7	3.0	2.6	43%	0.6	10.5	3.4	2.9	46%	0.8	14.0	4.5	3.6	100%	37.3	125.8	77.5	24.5	
Carbamazepine	0%					25%	0.9	5.6	2.6	1.9	9%	0.6	1.1	0.9	0.2	89%	1.1	5.5	2.9	1.3	81%	0.8	6.2	2.6	1.6	75%	0.5	5.3	2.6	1.3	97%	0.4	10.3	3.0	1.8	
Sulfamethoxazole	23%	0.4	1.1	0.7	0.3	38%	0.4	6.7	2.1	2.2	23%	0.4	6.1	1.7	2.2	78%	1.9	8.1	3.2	1.6	67%	1.4	5.9	2.9	1.4	63%	1.4	4.1	2.3	0.9	90%	1.9	12.7	4.8	2.4	
Sotalol	0%					0%					0%					0%					5%	0.6	0.6	0.6	2.4	0%						90%	0.6	11.6	3.4	2.2
Acide Salicylique	73%	0.6	9.4	3.0	2.1	56%	1.0	5.7	2.7	1.4	59%	0.7	7.8	2.7	1.7	56%	1.1	4.4	2.3	0.9	81%	1.0	32.8	5.9	8.0	71%	1.1	28.0	5.7	7.0	83%	0.6	26.0	7.0	6.2	
Metformine	9%	0.7	0.7	0.7	0.0	13%	2.0	4.6	3.3	1.3	0%					17%	0.9	2.3	1.5	0.5	14%	0.5	3.8	1.7	1.5	8%	0.6	4.4	2.5	1.9	80%	0.8	6.6	2.4	1.2	
Atrazine	45%	0.8	2.4	1.3	0.5	44%	0.8	3.1	1.7	0.8	23%	0.9	2.8	1.8	0.7	78%	1.3	4.1	2.2	0.9	57%	1.1	4.2	2.4	1.1	71%	1.3	4.4	2.5	0.9	70%	1.5	10.9	3.7	2.2	
DEA	95%	3.5	14.5	5.7	2.3	88%	1.0	5.5	3.8	1.2	86%	1.2	4.7	3.3	0.9	72%	0.5	3.0	1.8	0.7	62%	0.9	3.9	2.1	0.8	63%	0.8	7.1	2.2	1.4	67%	0.7	18.1	3.1	3.8	
PFOA	77%	0.5	21.1	7.5	6.2	63%	1.4	21.1	6.2	5.6	73%	2.1	10.8	6.3	2.8	56%	1.1	5.5	2.7	1.4	76%	1.6	12.4	4.7	3.0	63%	1.8	13.2	4.1	2.9	60%	0.6	11.9	4.5	3.5	
Acetaminophen	18%	0.7	2.9	1.5	0.9	6%	0.6	0.6	0.6	0.9	5%	2.1	2.1	2.1	0.9	0%					5%	0.9	0.9	0.9	0.9	8%	0.8	1.4	1.1	0.3	67%	1.4	20.3	9.0	4.7	
DIA	18%	0.7	3.2	2.4	1.0	19%	0.6	3.1	1.5	1.1	5%	1.0	1.0	1.0	1.1	28%	0.7	5.0	2.9	1.8	33%	0.7	5.1	2.8	1.5	21%	0.6	4.8	2.8	1.4	50%	0.7	9.5	5.0	2.3	
Trimethoprim	0%					0%					0%					0%					0%					0%						50%	0.6	7.1	3.3	1.5
Clarithromycine	0%					0%					0%					0%					5%	1.9	1.9	1.9	0.4	0%						47%	0.7	21.0	3.7	5.1
PFOS	18%	1.0	2.8	1.9	0.7	13%	1.6	1.7	1.6	0.1	27%	0.5	2.9	1.8	0.7	33%	0.5	2.9	1.8	1.0	57%	0.5	4.1	1.6	0.9	42%	0.9	2.9	2.0	0.7	43%	0.8	4.3	2.2	1.1	
Atenolol	0%					0%					0%					0%					0%					0%						43%	0.9	2.1	1.4	0.4
Spiramycine	0%					0%					5%	4.7	4.7	4.7	0.3	17%	0.5	1.5	1.0	0.4	19%	0.7	2.9	1.6	0.8	13%	0.7	1.0	0.9	0.2	37%	0.8	10.3	4.1	2.9	
Terbutylazine	0%					19%	1.1	1.7	1.5	0.3	9%	1.5	1.6	1.5	0.0	6%	1.0	1.0	1.0	0.0	0%					8%	0.8	2.8	1.8	1.0	20%	0.5	1.2	1.0	0.3	
Roxithromycine	0%					0%					0%					0%					0%					0%						13%	0.8	2.0	1.6	0.5
Chlorpyrifos	0%					6%	1.9	1.9	1.9	4.7	0%					6%	1.6	1.6	1.6	4.7	0%					0%						10%	2.3	2.8	2.5	0.2
Propanolol	0%					0%					5%	2.0	2.0	2.0	0.0	0%					0%					0%						10%	1.6	2.3	1.9	0.3
Diclofenac	14%	0.5	0.6	0.5	0.0	6%	6.2	6.2	6.2	0.0	0%					6%	0.5	0.5	0.5	0.0	10%	0.5	2.5	1.5	1.0	8%	0.2	0.5	0.3	0.1	10%	1.0	35.5	18.4	14.1	
Erythromycine	5%	9.8	9.8	9.8	0.7	0%					0%					0%					0%					0%						7%	1.0	2.4	1.7	0.7
Flumequine	0%					0%					0%					0%					5%	0.4	0.4	0.4	0.7	4%	0.4	0.4	0.4	0.7	7%	0.6	4.1	2.4	1.8	
Ciprofloxacin	5%	0.6	0.6	0.6	0.2	0%					0%					6%	1.7	1.7	1.7	0.2	0%					0%						7%	1.4	2.9	2.1	0.7
Ofloxacin	5%	0.4	0.4	0.4	0.4	13%	0.5	2.3	1.4	0.9	5%	0.5	0.5	0.5	0.9	6%	0.6	0.6	0.6	0.9	0%					4%	0.8	0.8	0.8	0.9	7%	0.6	0.7	0.7	0.0	

Composé	Calcaire					PN5					PN7					Pnord					PN4					PA1					Rh+Ga				
	n=66					n=32					n=44					n=36					n=42					n=48					n=60				
	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std	FqD (%)	Min	Max	Moy	Std
Oxazepam	0%					0%					0%				0%					0%					0%					3%	0.8	0.8	0.8	0.0	
Diuron	0%					0%					0%				0%					0%					0%					3%	2.4	2.4	2.4	0.7	
Simazine	95%	4.1	21.7	8.8	4.1	69%	2.5	7.1	5.4	1.5	69%	3.5	8.8	6.0	1.3	6%	0.7	0.7	0.7	1.3	24%	0.4	2.5	1.7	0.7	17%	0.9	2.4	1.8	0.7	3%	2.8	2.8	2.8	0.7
Terbutulazine desethyl	36%	2.3	7.3	4.9	1.5	13%	2.8	3.9	3.4	0.5	55%	1.1	4.0	2.5	0.7	6%	1.0	1.0	1.0	0.7	10%	0.7	2.0	1.3	0.6	13%	0.4	1.3	1.0	0.4	3%	2.0	2.0	2.0	0.4
epoxycarbamazepine	0%					0%					0%				0%					10%	0.0	0.0	0.0	0.0	4%	9.3	9.3	9.3	0.0	0%					
Ibuprofen	0%					0%					0%				0%					5%	0.8	0.8	0.8	0.0	0%					3%	0.5	0.5	0.5	0.0	

Tableau 5 : Bilan des signatures des composés pour les différentes masses d'eaux de novembre 2017 à octobre 2018 avec leurs concentrations minimales, maximales, moyennes, écarts types et fréquences de détection respectives. Les fréquences de détections \geq à 69 % sont marquées en rouge et supérieures à 33 % en jaunes.

Pour les 31 contaminants étudiés le cumul des concentrations est le plus élevé pour les eaux de surface avec une valeur moyenne de 120 ng/L et pouvant atteindre 200 ng/L tandis que pour les eaux souterraines, le cumul des concentrations moyen est relativement plus faible à 37 ng/L avec des maximums pouvant atteindre 60 ng/L.

Sur l'ensemble des contaminants organiques analysés, respectivement 28 et 19 d'entre eux sont détectés et quantifiés au moins une fois dans les eaux de surface et les eaux karstiques. Ces composés sont mesurés dans des gammes de concentrations généralement faibles, inférieures à 10 ng/L et présentent des fréquences de détection contrastées.

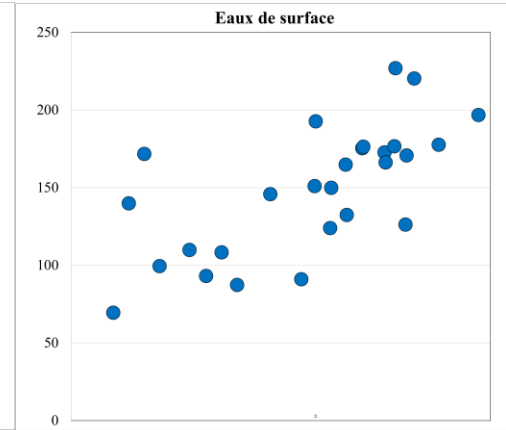
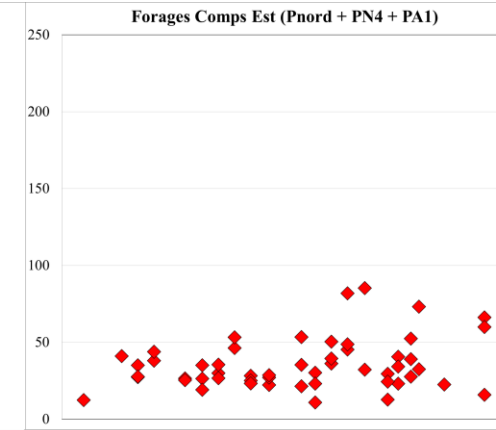
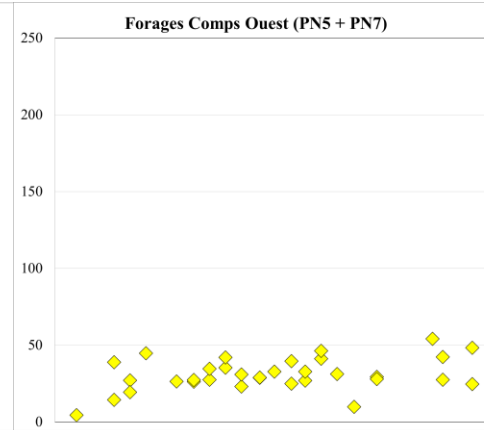
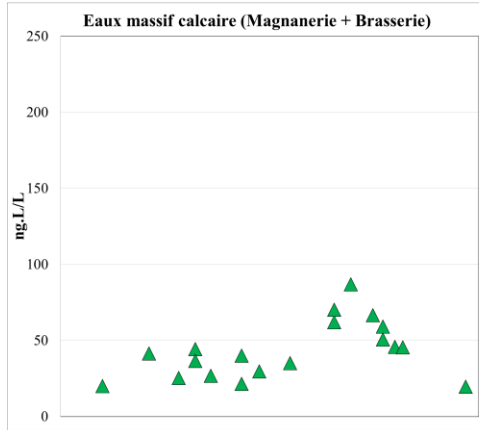
Sur les 31 composés analysés, moins de la moitié présente une fréquence de détection supérieure à 50% avec :

- Pour les eaux de surface du Rhône, un ensemble de contaminants est quantifié systématiquement. Il s'agit de la caféine, la carbamazépine, le sotalol et le sulfaméthoxazole qui sont détectés et quantifiés dans plus de 90 % des échantillons. Dans une moindre mesure l'acide salicylique, l'atrazine, l'acétaminophène, la metformine et le DEA (produit dégradation atrazine) sont quantifiés dans plus de 70 % des échantillons. Les concentrations moyennes de ces composés varient de 3 à 9 ng/L avec des maximums de 6 à 25 ng/L, à l'exception de la caféine dont les concentrations moyennes et maximales sont bien plus élevées avec 76 ng/L et 130 ng/L respectivement. Les autres composés se répartissent quant à eux en deux groupes principaux avec d'une part une fréquence de détection intermédiaire entre 37 et 60 %, comprenant la triméthoprime, le diclofenac, le DIA, la clarythromycine, le PFOA, le PFOS, l'atenolol, la spyramicine et d'autre part une fréquence de détection marginale inférieure à 15 %. Les concentrations moyennes de ces derniers composés sont inférieures à 5 ng/L;
- Pour les eaux karstiques, les fréquences de détection des composés cités précédemment sont généralement plus faibles. Certains composés systématiquement quantifiés dans les eaux de surface ont ici des occurrences faibles : La carbamazépine, et le sotalol sont absents tandis que le sulfaméthoxazole, la metformine et l'acétaminophène sont quantifiés dans moins de 25 % des échantillons. Toutefois le DIA, la caféine, le PFOA et l'acide salicylique conservent des fréquences de détection élevées supérieures à 75 %. De plus la simazine et la terbuthylazine desethyl, molécules non quantifiées dans les eaux de surface, sont quantifiées dans 75 % et 37 % des échantillons prélevés des eaux karstiques. Leur concentration moyenne est respectivement de 9 ng/L et 5 ng/L.

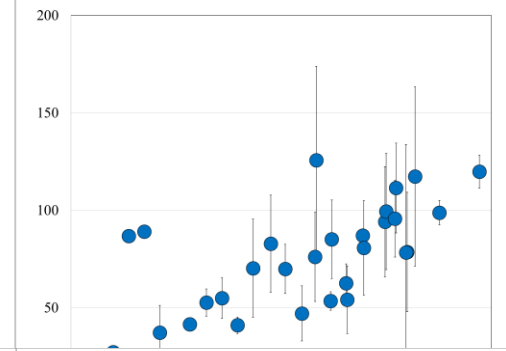
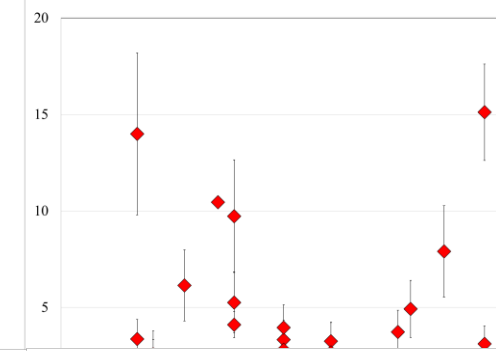
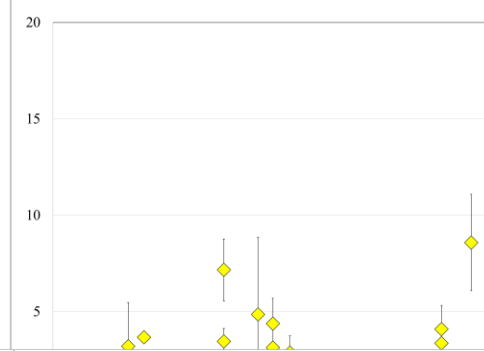
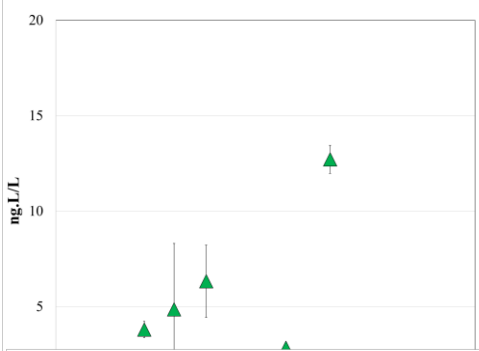
Au droit de la nappe de Comps, la plupart des composés quantifiés dans les eaux de surface et les eaux karstiques sont également détectés. Selon les composées, les concentrations mesurées sont généralement plus faibles ou équivalentes à celles des eaux de surface et des eaux karstiques pour des concentrations moyennes inférieures à 5.0 ng/L. Pour la plupart de ces composés, il n'y a pas de différence significative de résultats entre les différents forages de la nappe de Comps. Toutefois certains composés comme la carbamazépine, l'acide salicylique ou le sulfaméthoxazole sont significativement moins quantifiés au droit des forages implantés en partie ouest (environ 20%) qu'au droit des forages implantés en partie est (environ 75%). On observe le phénomène inverse pour la simazine et la terbutylazine desethyl.

Les chroniques des composés les plus quantifiés pour les eaux de surfaces, les eaux karstiques et les eaux de la nappe de Comps sont présentées en figure 6. Compte tenu de la variabilité observée et des incertitudes analytiques, aucune tendance temporelle ni saisonnière significative n'est mise en évidence pour les eaux souterraines. Les eaux karstiques et les eaux du champ captant de Comps ont ainsi une signature relativement stable dans le temps avec une dispersion relativement réduite (écart type inférieur à 5.0 ng/L). Pour les eaux de surface, les signatures sont également peu variables à l'exception de la caféine, de l'atrazine et du DEA qui présentent des tendances saisonnières : les concentrations sont plus basses en période de hautes eaux, de janvier à avril, et plus élevée en basses eaux, de mai à octobre. On observe une tendance inverse pour le sotalol, et le sulfaméthoxazole.

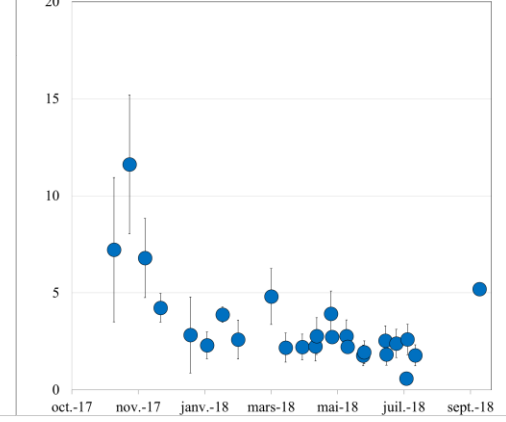
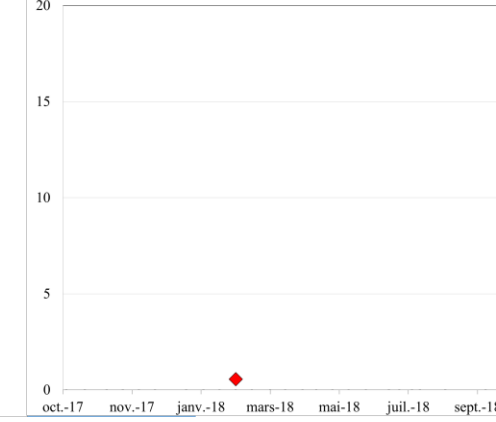
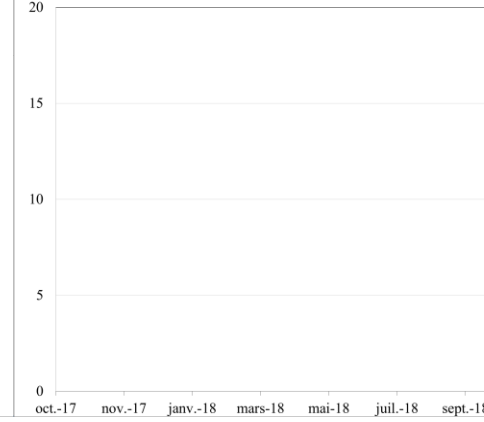
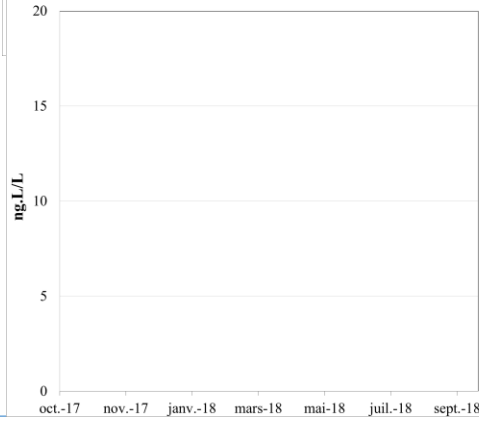
Sommes des contaminants



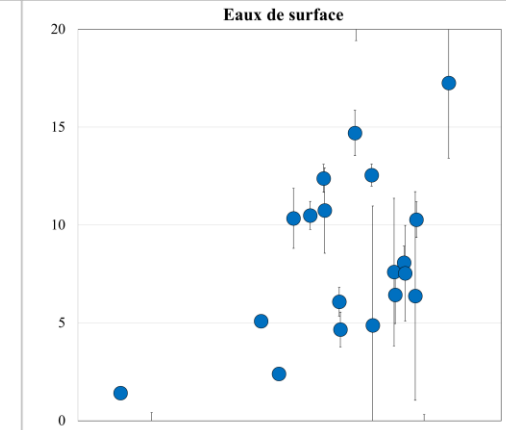
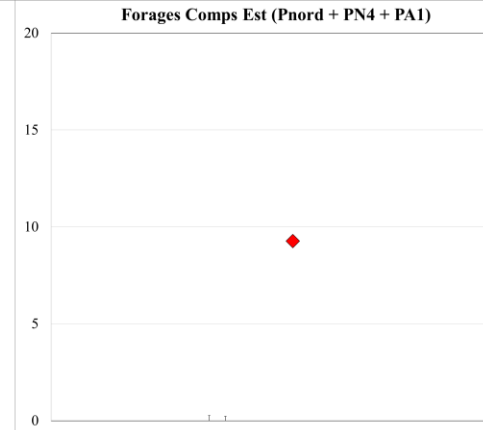
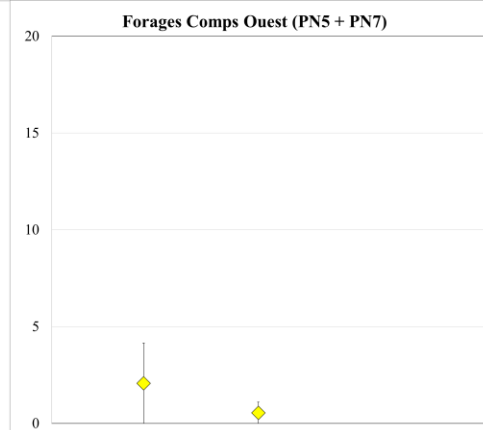
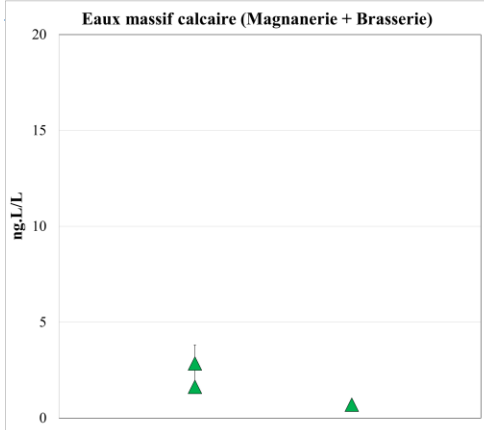
Caféine



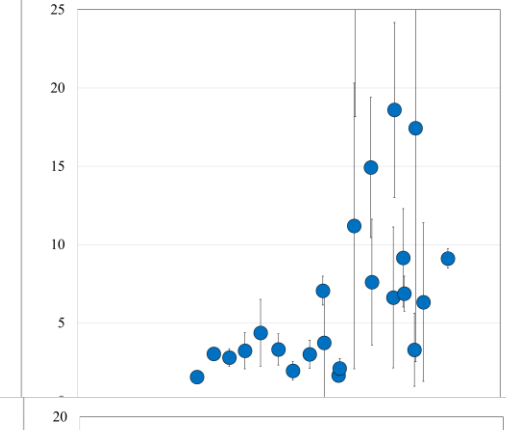
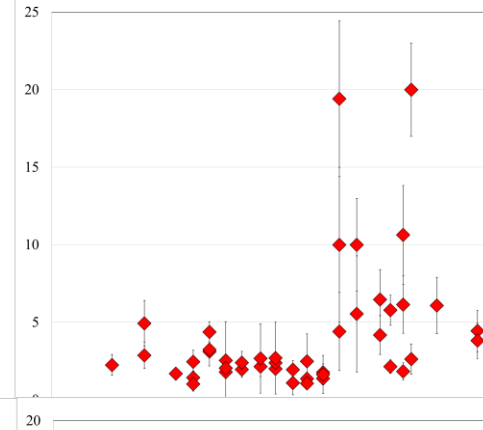
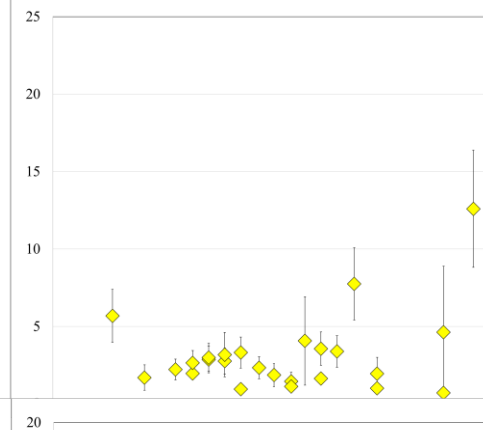
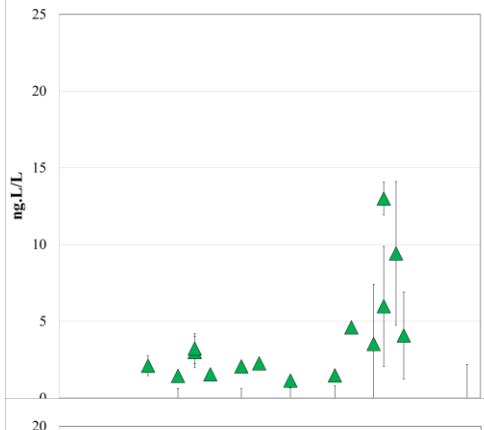
Sotalol



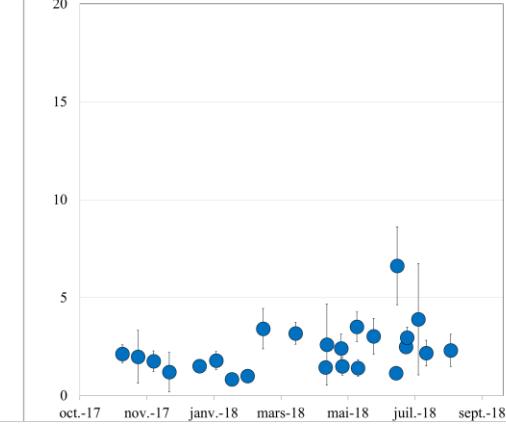
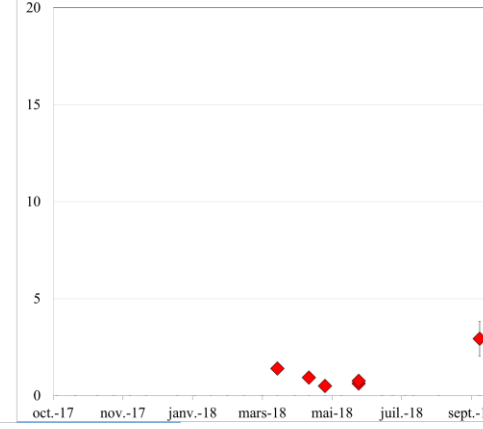
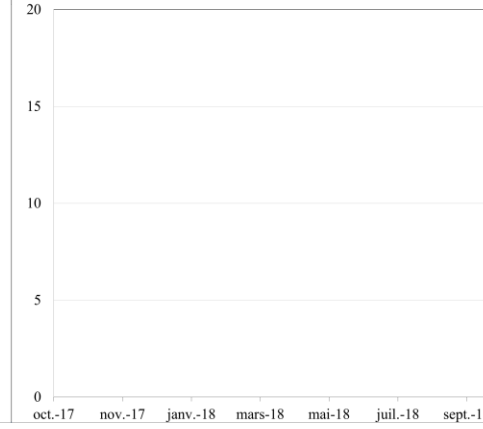
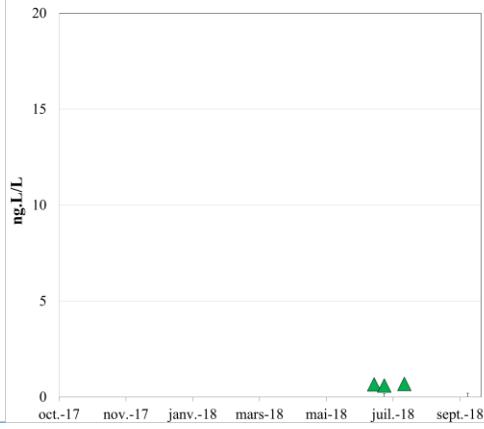
Acétaminophène



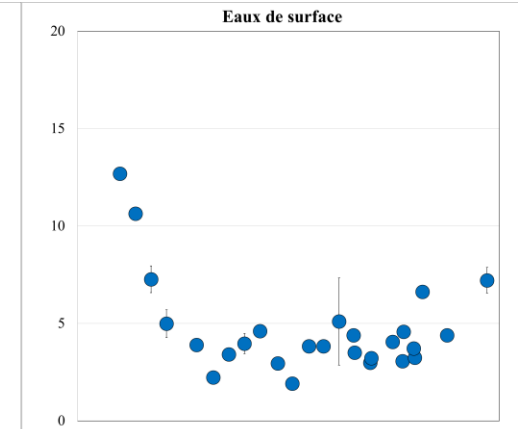
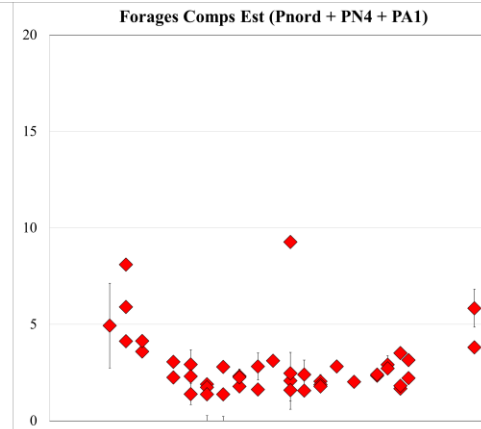
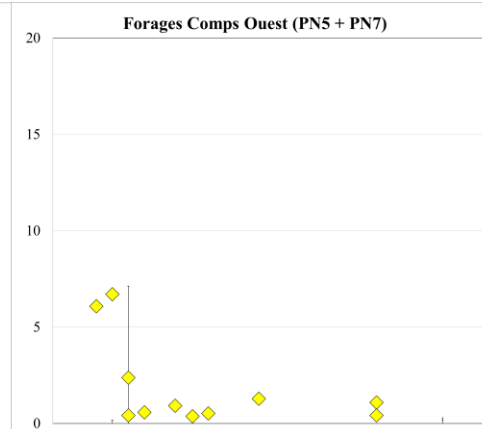
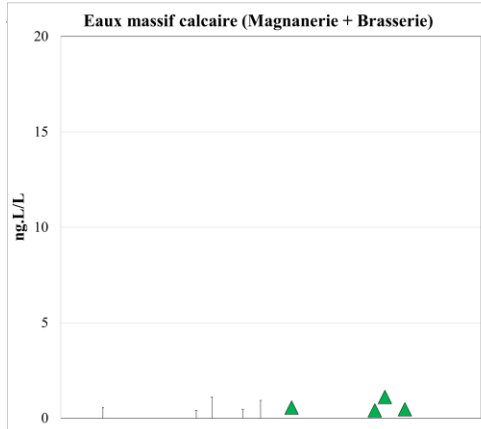
Acide Salicylique



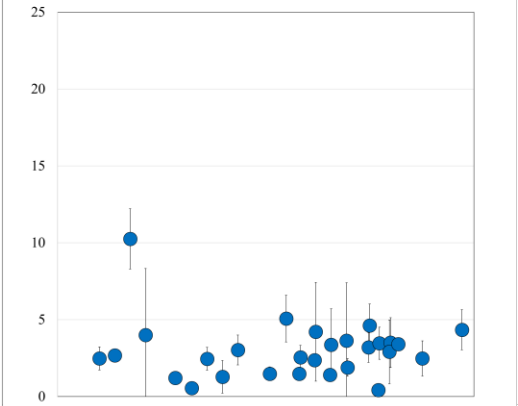
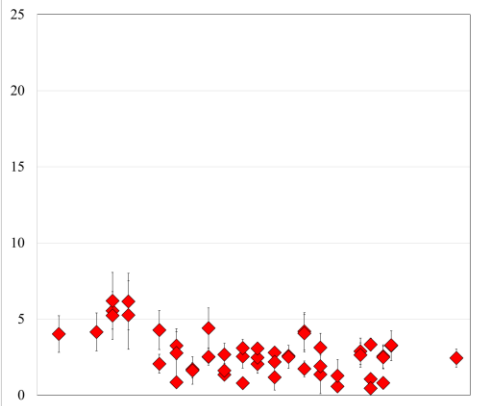
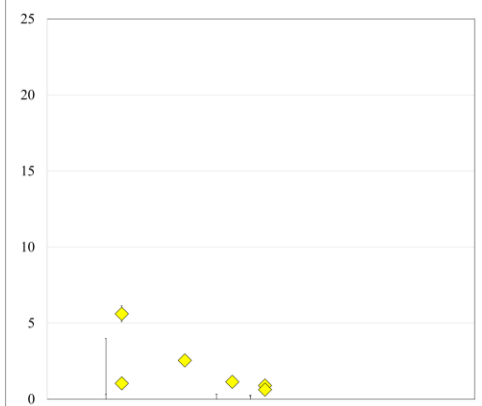
Metformine



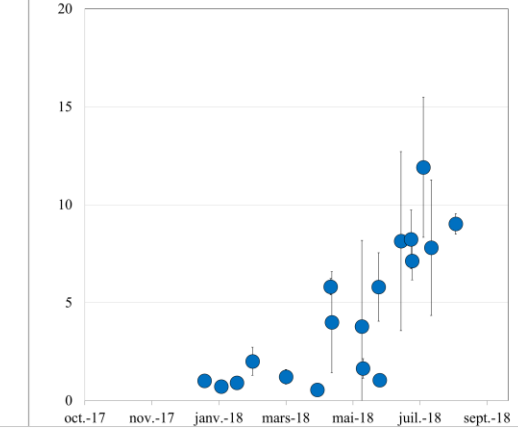
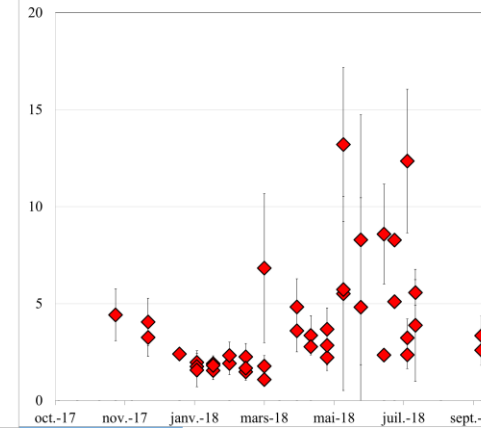
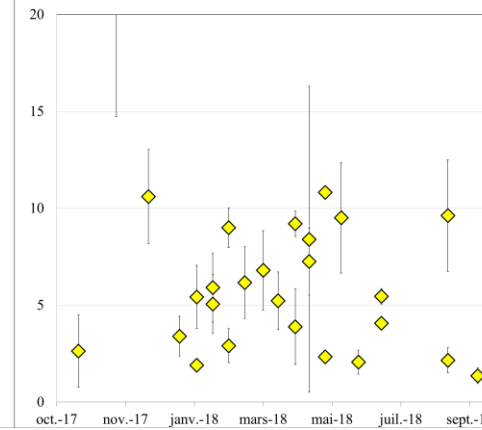
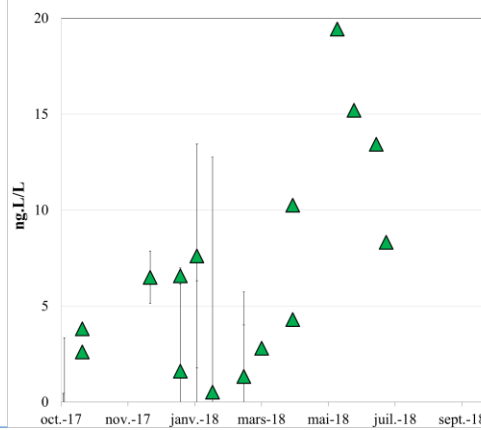
Sulfaméthoxazole



Carbamazépine



PFOA



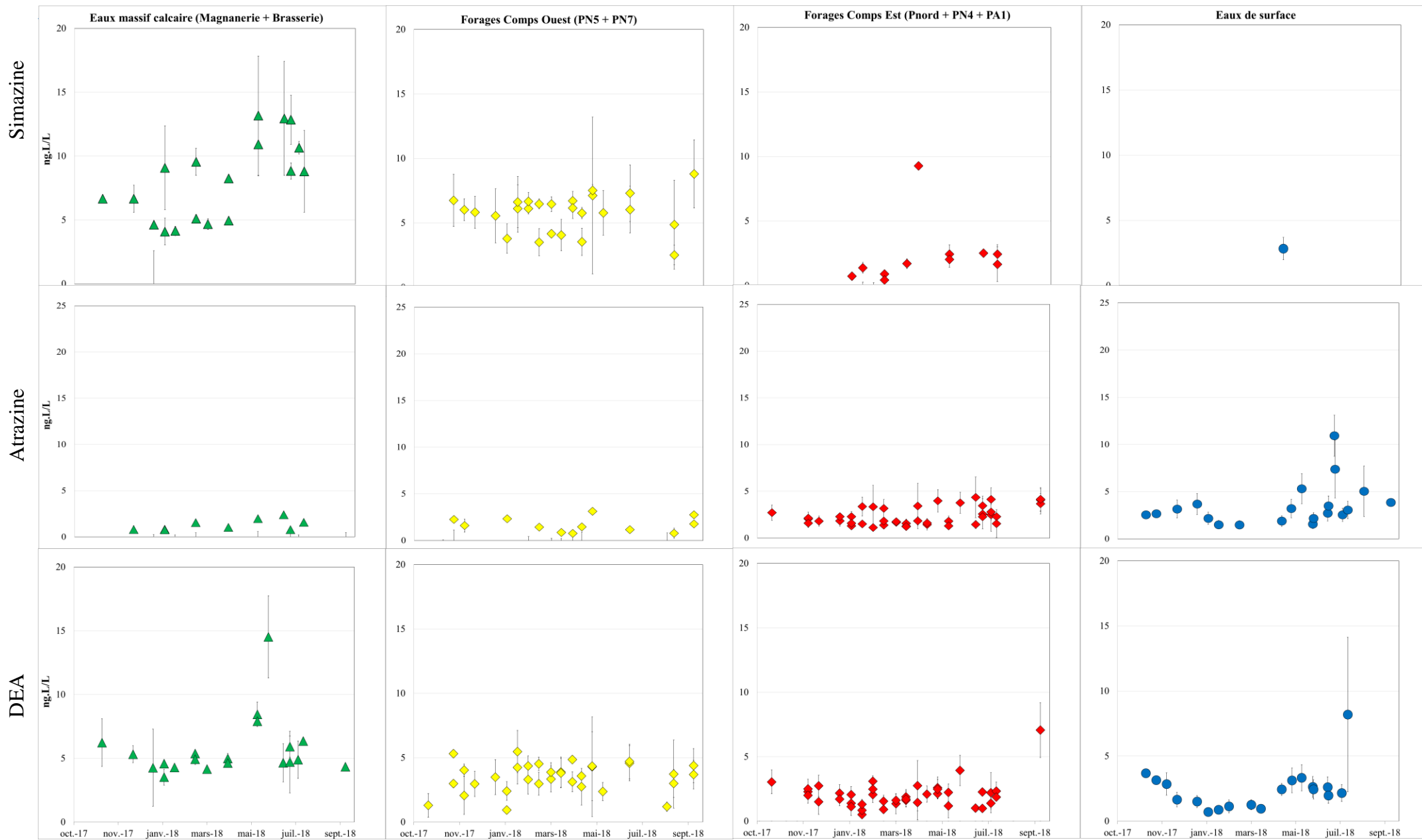


Fig.20 : Chronique des signatures des composés les plus fréquemment quantifiés dans les différentes eaux.

5. Discussions

5.1. Exposition et devenir des contaminants organiques

Les références de qualités des eaux destinées à la consommation sont fixées par le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001. Parmi l'ensemble des paramètres chimie ou écologique, les valeurs seuil des pesticides sont de 0.1 µg/l par substance individualisée et 0.5 µg/L pour les normes de qualité des eaux destinées à la consommation sont fixées par le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001. Parmi l'ensemble des paramètres chimiques ou écologiques, les valeurs seuil des pesticides sont de 0.1 µg/l par substance individualisée et 0.5 µg/L pour le total des pesticides quantifiés. Cette réglementation est enrichie d'une liste de 45 substances dites prioritaires avec des normes spécifiques, mais ne prescrit actuellement ni de surveiller la présence des résidus de médicaments dans les différents compartiments aquatiques ni de fixer des normes de qualité pour ces substances. Néanmoins les prochaines actions de la Commission européenne visent à travailler avec les États membres sur les normes de qualité environnementale pour les produits pharmaceutiques présentant un risque au niveau national (E.U et al., 2019).

Au droit des eaux de la nappe de Comps, la charge totale des 31 contaminants, variant entre 30 et 60 ng/L, atteint 5 à 10 % de la valeur seuil de 0.5 µg/L définie pour les pesticides concernant les eaux destinées à la consommation. Bien que quantifié à de faibles concentrations, le cumul des concentrations peut alors être significatif puisque plusieurs centaines d'autres composés pourraient être à considérer (Lopez et al., 2015). Les nappes d'accompagnement sont d'autant plus concernées compte tenu de leurs alimentations par les eaux de surface. Il est ainsi essentiel d'utiliser des méthodes d'analyse étendue des composés dont les limites de quantification sont inférieures à 10 ng/L afin de limiter le risque qu'un nombre important de composés ne soit pas inclus dans l'évaluation de la qualité des eaux. En effet sans cette démarche, l'exposition à une somme de molécules pourrait être mal-estimée, pour les populations qui utilisent la ressource en eau (Moschet., 2014).

Un recensement complet et détaillé de l'ensemble des activités et des applications utilisant ces composés, ou encore l'installation de procédés de traitement des eaux pompées peuvent

constituer des alternatives. Cependant le contrôle des pratiques est difficile à réaliser plus le bassin versant est étendue et les coûts d'installations et d'entretien de traitements industriels peuvent être relativement élevés.

Sous-évalués et sous protégés, les écosystèmes naturels fournissent pourtant à nos sociétés un service de traitement des eaux gratuit, et ce en continu. Les pressions démographiques et de développement conduisant à une modification rapide des bassins versants, impactent les capacités des écosystèmes à épurer les eaux. La qualité des eaux brutes est susceptible de diminuer et le coût nécessaire pour compenser artificiellement cette dégradation sera amené à augmenter. Ainsi une évaluation des capacités des écosystèmes à épurer les eaux doit être menée afin de définir leurs efficacités, leurs limites et potentiellement valoriser les économies que ces services offrent (Sandra et al., 2005).

En ce qui concerne la nappe de Comps, les résultats mettent en évidence la présence d'une contamination par les eaux de surface et les eaux karstiques : Pour les eaux de surface, les contaminants fréquemment quantifiés sont plus nombreux et caractéristiques :

- Des activités hospitalières : le solatol (antiarythmique), l'acétaminophène (antalgique), la metformine (antidiabétique), le sulfaméthoxazole (antibiotique) et la carbamazépine (épilepsie)
- Des activités urbaines : la caféine, l'acide salicylique (cosmétique et dermatologie), le PFOA (traitement de surface emballages, lessive)
- Des activités agricoles avec atrazine (herbicide), DEA (produit dégradation atrazine).

Cette diversité de contamination est cohérente puisque le Rhône collecte des effluents de nombreuses agglomérations (Genève, Lyon, Valence, Orange) et les eaux d'un bassin versant étendu (98 000 km²).

Pour les eaux karstiques, la contamination observée est à la fois plus faible et ciblée sur des contaminants d'origine principalement agricole marqués par la présence de pesticides tel que la simazine, l'atrazine, la terbuthylazine desethyl et l'acide salicylique, ce dernier est utilisé pour la protection de la vigne. Bien que l'agriculture soit peu présente sur les collines calcaires, ces flux de contaminants pourraient provenir des activités viticoles et maraichères implantées à proximité du massif calcaire des collines de Beaucaire. En effet, la partie orientale de l'aquifère des Costières repose directement sur les calcaires crétacés qui jouent alors un rôle de drain des eaux de surface et des eaux souterraines du secteur (BRGM., 2020).

Le travail de caractérisation des mécanismes d'atténuation de ces différents flux de contaminants a été mené au droit des forages est et ouest en considérant les composés qui exposent en continu les eaux de la nappe à un risque de contamination. Pour cela, les composés quantifiés dans 2/3 des eaux de surface ou des eaux karstiques sont étudiés (fréquence de détection supérieure à 69%). Compte tenu des résultats obtenus, les composés concernés sont : la caféine, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole, du sotalol, l'acide salicylique, la metformine, l'acétaminophène, l'Atrazine, le DEA, la simazine et le PFOA.

Au droit de ces forages, il est possible de différencier les processus d'atténuation par dilution (caractéristique d'un comportement conservatif du transfert des contaminants) des processus d'atténuation par dégradation et sorption (caractéristique d'un comportement réactif du transfert des contaminants).

Pour cela des signatures théoriques de comportements strictement conservatifs sont calculées pour chaque composé. Ces signatures théoriques sont calculées à partir des parts de mélange entre la signature des eaux de surface et celles des eaux karstiques, identifiées dans le chapitre 1 à savoir :

- Pour les forages implantés sur la façade est de la nappe (Pnord, PN4, PA1) : 90 % eaux de surface + 10 % eaux karstiques
- Pour les forages implantés sur la façade ouest de la nappe (PN5/PN7) : 42 % eaux de surface + 58 % eaux karstiques

On considèrera l'intégralité des signatures observées sur la période d'étude compte tenu de la relative stabilité des concentrations mesurées pour les eaux souterraines. Pour les eaux de surface dont la variabilité est plus importante pour certains composés, la même approche est utilisée. En effet, les calculs des temps de résidence pour les forages à proximité des berges PN4 et PA1 ont mis en évidence une signature composite des eaux de surface avec un mélange d'eaux récentes et anciennes (de 1 à 120 jours). Ainsi malgré une variabilité temporelle de la signature des eaux de surface, celle-ci sera lissée lors du transfert dans la nappe.

Une fois calculée, la signature théorique conservative de chaque composé est comparée avec la signature annuelle observée pour les forages est et ouest.

Si des processus d'atténuation physico-chimique opèrent (dégradation et/ou de sorption), la signature observée sera alors plus faible que la signature conservative obtenue par mélange. Cette approche permet de différencier la contribution de chaque processus d'atténuation. On notera qu'il ne sera pas possible, dans l'état, de discriminer les processus de dégradation

sorption qui opèrent sur la berge à l'interface nappe rivière de ceux qui opèrent lors du transit des eaux dans la matrice alluviale. Toutefois les données de la littérature privilégient l'importance de ces mécanismes à l'interface nappe-rivière (Hiscock.,2002).

Les résultats obtenus sont présentés en figures 21 et 22 avec :

- Sous la forme de diagramme de Tukey boîte à moustache : les signatures observées (trait plein) de chacune des masses d'eaux ainsi que les signatures conservatives théoriques (en pointillés) pour les forages implantés sur la façade est et ouest de la nappe (Fig.21).
- Sous la forme de diagrammes de Kiviat : l'évaluation de la contribution des processus de dilution et de dégradation-sorption dans l'abattement des composés pour les forages implantés sur la façade est et ouest de la nappe. Les écarts interquartiles des signatures théoriques et mesurées sont comparés pour évaluer l'efficacité des processus d'atténuation (Fig.22). Pour les forages est et ouest, on considère le vecteur principal de l'exposition de la nappe de chaque composé, les eaux de surface ou les eaux karstiques.

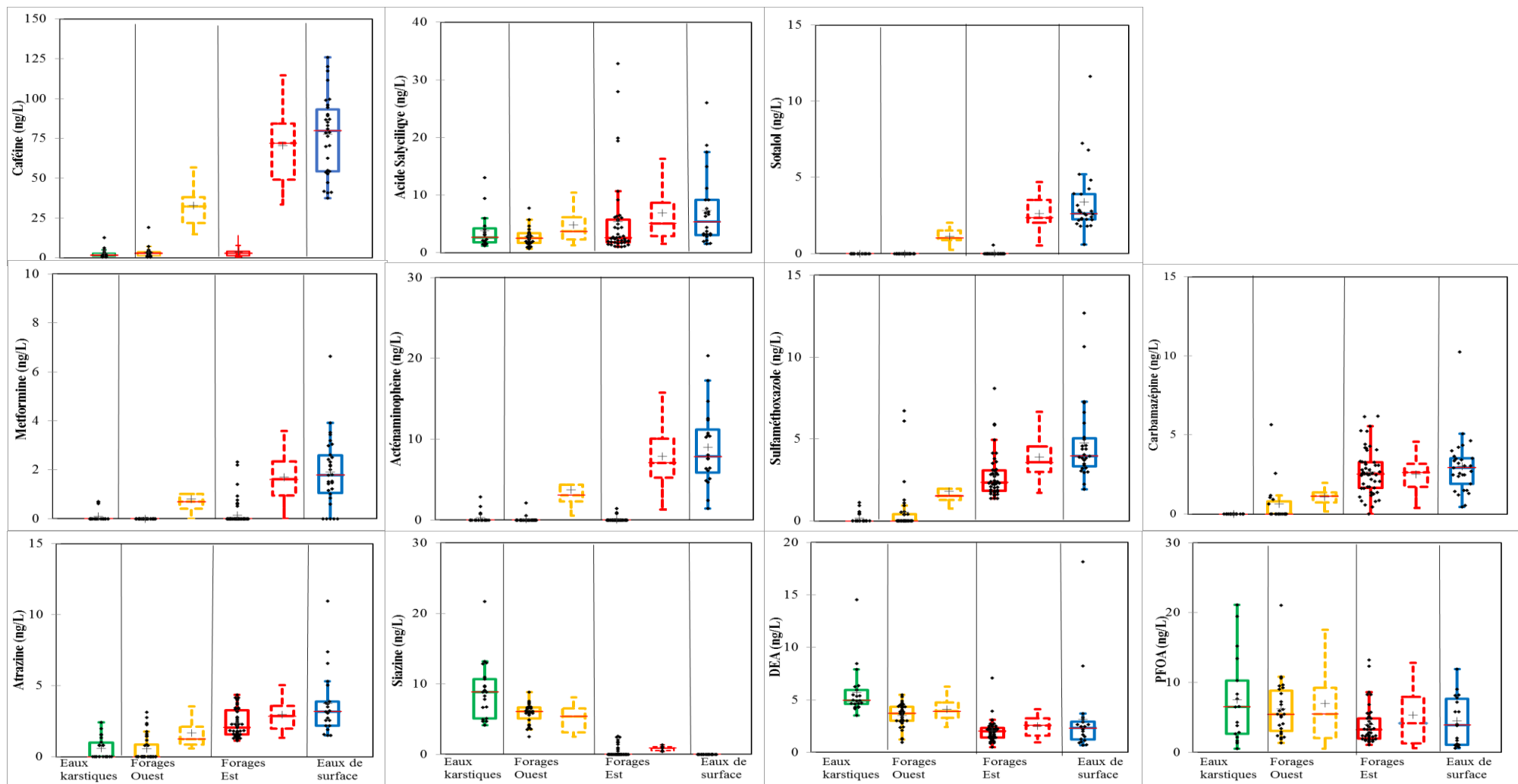


Fig.21 : Devenir des flux de contaminants quantifiés dans 2/3 des échantillons des eaux de surface ou dans les eaux karstiques. Les signatures mesurées sont représentées par les box plot en trait plein. Les signatures théoriques des forages est et ouest sont représentées par les box plots en pointillés et définies à partir d'un mélange conservatif entre les signatures mesurées des eaux de surface et des eaux karstiques.

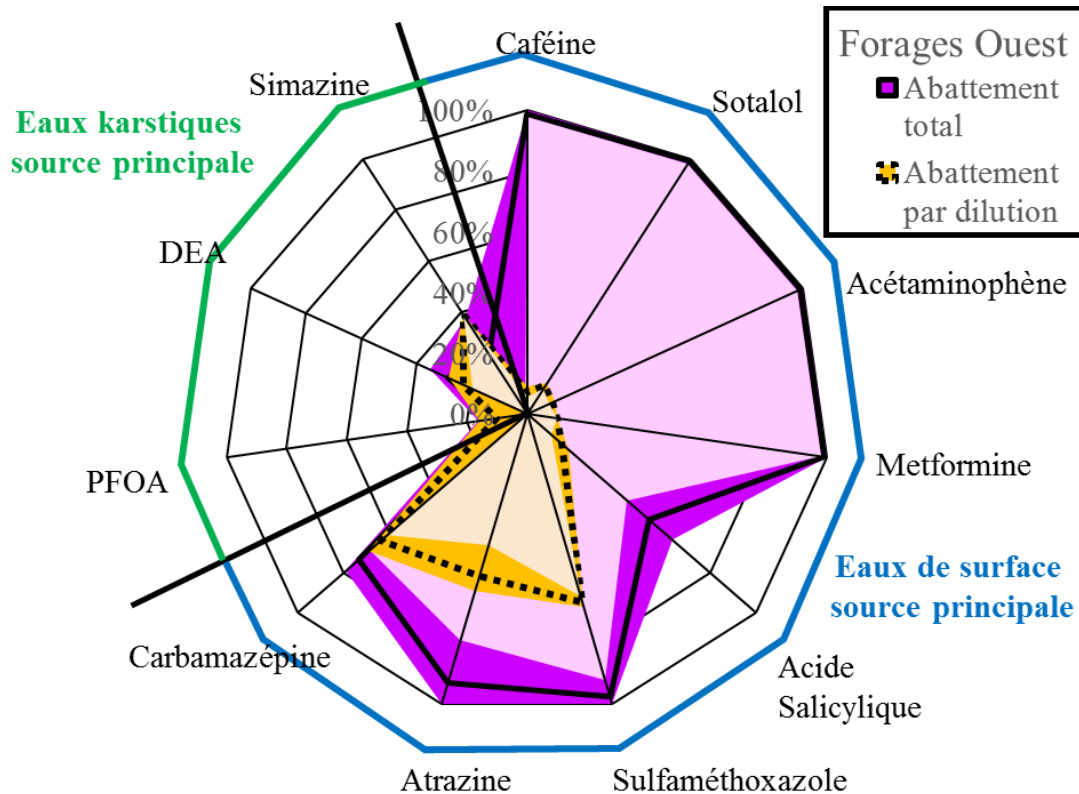
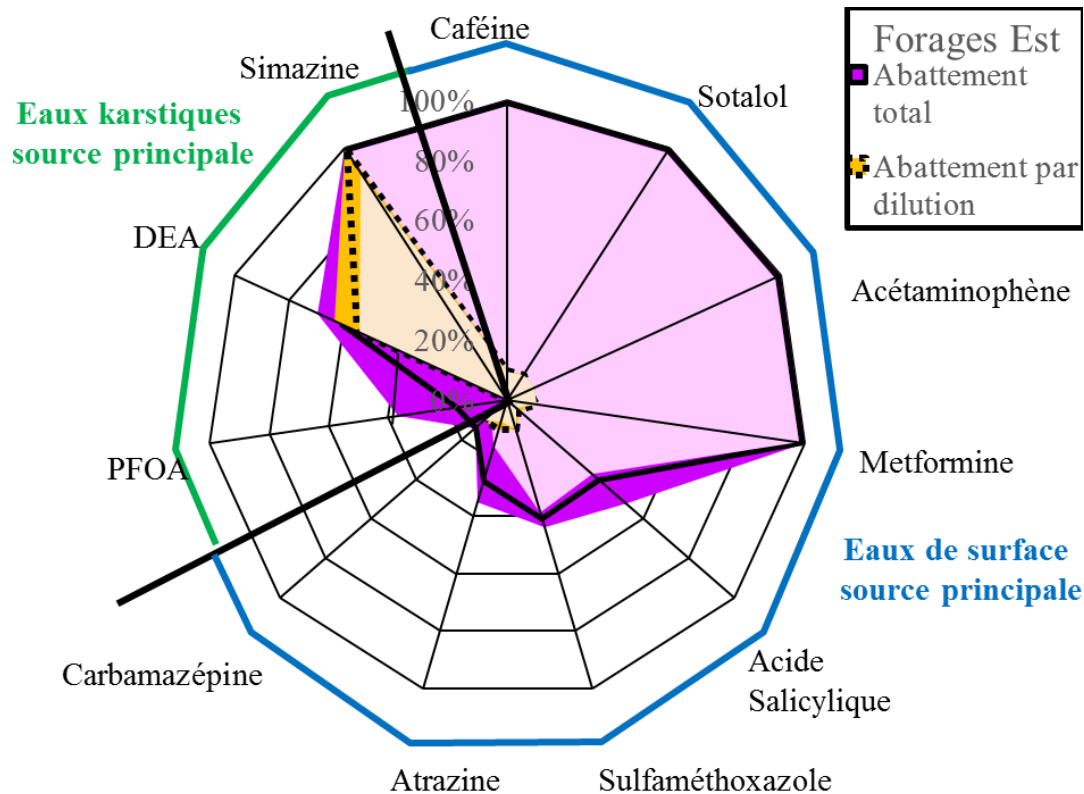


Fig.22 : Évaluation des abattements au droit des forages est (haut) et ouest (bas) pour les 11 composés transférés principalement par les eaux de surface (quadrant bleu) ou par les eaux karstiques (quadrant vert) dans la nappe.

Le graphique en radar des forages est permet, d'une part, une évaluation des processus d'abattement par dégradation et/ou sorption des contaminants transférés par les eaux de surface, représentant 90 % des eaux qui alimente les forages, et d'autre part, une évaluation des processus d'abattement par dilution des contaminants en provenance des eaux karstiques. À l'inverse, le graphique en radar des forages ouest fourni une évaluation des processus de dilution des contaminants transférés par les eaux de surface, représentant 40 % des eaux qui alimente les forages. Pour les 11 composés qui exposent en continu la ressource à une contamination, les résultats mettent en évidence des phénomènes d'atténuation de nature et d'efficacité variable.

	Forage est						Forages ouest					
	Total			Dilution			Total			Dilution		
	Q1	Med	Q3	Q1	Med	Q3	Q1	Med	Q3	Q1	Med	Q3
Caféine	98%	99%	100%	10%	10%	10%	98%	99%	100%	6%	7%	9%
Sotalol	98%	99%	100%	10%	10%	10%	98%	99%	100%	10%	11%	12%
Acétaminophène	98%	99%	100%	10%	8%	10%	98%	99%	100%	8%	9%	10%
Metformine	98%	99%	100%	10%	10%	10%	98%	99%	100%	10%	10%	10%
Acide salicylique	37%	40%	52%	4%	5%	5%	44%	53%	63%	11%	15%	18%
Sulfamethoxazole	39%	41%	44%	10%	10%	10%	92%	97%	100%	63%	65%	66%
Atrazine	16%	28%	35%	7%	10%	10%	78%	93%	100%	45%	56%	61%
Carbamazepine	7%	14%	14%	10%	10%	10%	68%	73%	79%	61%	64%	69%
PFOA	0%	17%	37%	0%	0%	0%	0%	10%	16%	0%	10%	16%
DEA	59%	61%	70%	54%	55%	63%	25%	29%	35%	20%	23%	28%
Simazine	98%	99%	100%	90%	99%	100%	1%	23%	38%	39%	39%	39%

Tableau 6 : Évaluation des abattements par comparaison des écarts interquartiles, entre signatures observées forages et signatures observées signal source pour définir l'abattement total ; entre signatures théoriques forages et signatures observées signal source pour définir l'abattement par dilution.

- Pour la caféine, les signatures des eaux de la nappe de Comps sont significativement plus faibles que celles théoriquement obtenues par mélange des eaux karstiques et des eaux de surface. Les signatures des eaux de surface, source principale de ces composés ($\bar{X}=78$ ng/L), sont atténuées à 98% au droit des forages implantés sur la façade est. Ces molécules présentent donc un comportement très réactif avec des processus d'atténuation par dégradation et/ou sorption suffisamment important pour éliminer la totalité de la caféine transférée par les eaux de surface malgré des concentrations mesurées plus élevées que pour les autres composés.

-
- Pour le sotalol, l'acétaminophène et la metformine, les concentrations dans les eaux de surface sont plus faibles que la caféine, mais restent deux à quatre fois plus élevées que dans les eaux karstiques. Ces contaminants sont atténués à 100 % au droit des forages implantés sur la façade est.
 - Pour l'acide salicylique, le sulfaméthoxazole et l'atrazine, transférés dans la nappe principalement par les eaux de surface, les concentrations sont atténuées entre 30 et 60 % par les processus de dégradation et/ou sorption au droit des forages est. Au droit des forages ouest, les processus de dilution augmentent de 40 à 60% par l'apport d'eaux karstiques, l'abattement du sulfaméthoxazole et l'atrazine y est alors total. Pour l'acide salicylique, l'atténuation par dilution est moins importante puisque les eaux karstiques constituent également une source d'exposition pour la nappe. L'abattement de composé augmente, mais est limité entre 50 et 70 % au droit des forages ouest.
 - Pour la carbamazépine, composé pharmaceutique, les concentrations dans les eaux de surface sont équivalentes à celles mesurées au droit des forages implantés sur la façade est ($\bar{X} = 2.8$ ng/L). Les processus de dégradation et/ou sorption sont donc quasi inexistantes. L'abattement total observé est environ de 10 % et correspond à la contribution de la dilution par les eaux karstiques. Pour les forages implantés en façade ouest, les signatures mesurées sont équivalentes à celles théoriquement obtenues par mélange des eaux karstiques et eaux de surface. L'atténuation par dilution étant plus importante, un abattement de 70 % du signal des eaux de surface est atteint. Ce composé présente un comportement majoritairement conservatif et persistant dont l'atténuation naturelle est commandée par les processus de dilution entre eaux karstiques et eaux de surface.
 - En ce qui concerne la simazine et le DEA, les eaux karstiques constituent le principal vecteur avec des concentrations moyennes de 8.8 et 5.7 ng/L. L'abattement total des composés est d'environ 60 à 80% pour les forages est tandis qu'il varie entre 20 à 40 % au droit des forages ouest. En effet, les processus de dilution du signal karstique sont plus importants au droit des forages est qu'au forage ouest et expliquent ces atténuations. Les processus de dégradation et/ou sorption sont faibles et compris entre 10 et 20 %.
 - Pour la molécule PFOA, les concentrations dans la nappe de Comps pour les forages est et ouest sont équivalentes à celles observées dans les eaux de surface et les eaux karstiques sur l'ensemble de la période d'étude. Avec des concentrations de l'ordre de

4 à 6 ng/L, ce résultat met en évidence la faible influence des processus d'atténuation sur ce composé. Les processus réactifs semblent inefficaces et les processus de dilution inopérants puisque les deux sources d'alimentation de la nappe, les eaux de surface et les eaux karstiques possèdent une signature relativement similaire. Ces résultats mettent en évidence une potentielle vulnérabilité de la nappe de Comps à une contamination des PFOA sans mécanisme d'atténuation efficace.

Les différents comportements identifiés sont cohérents avec les études menées au droit d'aquifères dans des environnements analogues ainsi que des études de reconstitution sur colonnes (Bruchet et al., 2012 ; de Wilt et al., 2018 ; Hillebrand et al., 2015 ; Benotti et al., 2012). Ces études fournissent également une compréhension additionnelle du comportement chimique des composés qui permet d'identifier et de hiérarchiser l'influence des processus d'atténuation par biodégradation et des processus de sorption :

- Les composés caractéristiques d'une contamination urbaine comme la caféine ou le sotalol, la metformine ou encore l'acétaminophène sont en effet éliminés à plus de 95 % lors de leurs transferts dans la nappe de Comps. Ces composés ont une solubilité élevée dans les eaux, une volatilité négligeable et un coefficient de partage octanol-eau relativement faible (caféine : 0.01 ; metformine : -3.5 ; acétaminophène : 0.46 ; sotalol : 0.24). Ils sont ainsi susceptibles d'être persistants dans les eaux. Cependant plusieurs études ont montré l'efficacité des processus de dégradation par des bactéries qui utilisent ces composés comme source d'azote, de carbone et d'énergie pour leur croissance. Ces processus permettent un abattement rapide qui serait prédominant aux phénomènes de sorption (Ibrahim et al. 2014 ; Martínez-Hernández et al. 2016).
- À l'inverse, la carbamazépine présente un comportement particulièrement persistant avec un abattement régulé principalement par les phénomènes de dilution. Malgré un coefficient de partage plus élevé de 2.45 qui favoriserait sa sorption, sa structure chimique hétérocycle (structure en plusieurs cycles caractérisés par des atomes d'azote à la place des atomes de carbone) réduit à la fois l'efficacité des processus de biodégradation et les processus de sorption lors de son transfert dans la nappe. Cette structure serait le principal facteur de persistance du composé dans les eaux (Martínez-Hernández et al. 2016; Andreozzi et al. 2002).
- Pour l'acide salicylique et le sulfaméthoxazole, l'atténuation par dégradation et/ou sorption atteindrait 60%. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus dans des études similaires (Hollender et al., 2018 ; Bradley et al., 2014). Les phénomènes de sorption

seraient prédominants dans l'abattement de ces composés. Cependant l'importance de la biodégradabilité dans la littérature semble variable (Joss et al., 2005 ; Teerlink et al., 2012 ; Bertelkamp et al., 2013) et pourrait être significative en milieu réduit.

- Quant à la simazine et de l'atrazine, bien que leurs utilisations soit interdits (E.U., 2004), ces herbicides peuvent persister dans l'eau et le sol pendant des décennies. Même plus de 16 ans après son interdiction, les données de surveillance de l'état des eaux du bassin Rhône-Méditerranée attestent d'une contamination toujours présente des eaux de surface par ces substances actives (Adoir et al., 2020). L'atténuation par dégradation et/ou sorption de l'atrazine et de son métabolite s'élèverait à 10-20 % dans notre étude ce qui est également cohérent avec une persistance élevée de la molécule.
- Pour le PFOA, le coefficient de partage du composé est relativement élevé 5.8 et les processus de sorption pourraient être efficace. Cependant, comme précédemment observé, les études récentes ont montré que les procédés conventionnels de traitement de l'eau coagulation, floculation, sédimentation et filtration sur berge, sont très peu efficaces pour l'élimination du composé compte tenu de la structure chimique du composé (Appleman et al., 2013 ; Rahman et al. 2014).

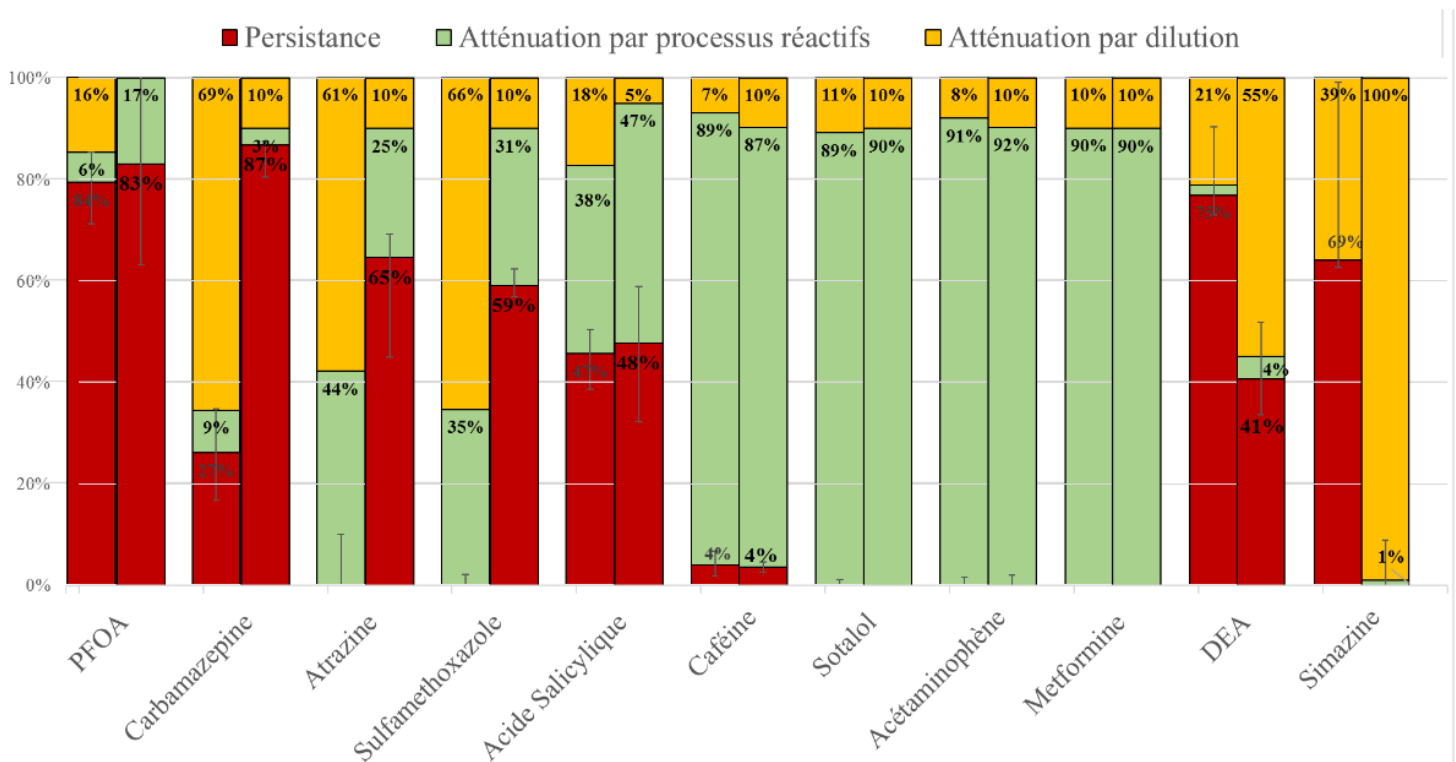


Fig.23 : Comparaison du comportement par composé et par forage (ouest/colonne gauche ; est/colonne droite)

Des études complémentaires sur la nappe de Comps, en particulier au droit de l'interface nappe-rivière permettraient de confronter les données issues de la littérature avec celles obtenues sur le terrain. L'étude de la compréhension du fonctionnement hydrologique du système et plus particulièrement des phénomènes de mélange est ainsi essentielle pour définir les comportements des composés et discriminer les mécanismes d'atténuation. En effet, malgré une taille réduite ainsi qu'une configuration relativement simple, des contrastes significatifs d'alimentations de la nappe existent entre des forages distants de moins de 75 mètres.

5.2. Gestion de la ressource en eau du champ captant de Comps

Au droit de la nappe de Comps, la configuration du champ captant est variable avec:

- un prélèvement moyen journalier est de 1600 m³/h, mais pouvant atteindre 2000 m³/h en période touristique afin de répondre à l'augmentation de la population,
- un roulement entre les 11 forages implantés sur la façade est et ouest de la nappe, mise en place pour répartir l'usure progressive des équipements.

Une fois les eaux pompées, celles-ci sont regroupées, désinfectées par chloration puis injectées dans le réseau de distribution.

La configuration du champ captant détermine ainsi la composition du mélange des eaux distribuées. Compte tenu des abattements calculés au droit des forages est et ouest et des concentrations des eaux, la charge des composés dans les eaux regroupées puis distribuées, pourrait être alors plus ou moins importante.

L'utilisation d'outil de mélange statistique type GLUE-EMMA (chapitre.1) permettrait d'optimiser la configuration du champ captant afin d'obtenir une composition du mélange forages est/forages ouest, présentant un abattement maximum du plus grand nombre de composés. Pour rappel les eaux des forages est sont composées en moyenne à 90 % des eaux de surface et 10 % d'eaux karstiques tandis que les eaux des forages ouest sont composées en moyenne à 61 % d'eaux karstiques et 39 % d'eaux de surface.

Dans le but d'optimiser la qualité de l'eau distribuée, l'outil GLUE-EMMA, a été configuré afin de définir les mélanges des eaux qui respectent un abattement minimum compris entre 0 et 100 % (± 5 %) pour chacun des dix composés suivis précédemment. Le composé PFOA ne sera

pas ici considéré puisque les résultats obtenus ne permettent pas de définir avec précision un abattement. On considère pour l'exercice que les abattements calculés à partir du suivi des forages PN5 et PN7, sont représentatifs de l'ensemble des eaux pompées sur la façade ouest de la nappe et les abattements calculés à partir du suivi des forages Pnord, PN4 et PA1, sont représentatifs de l'ensemble des eaux pompées sur la façade est de la nappe. Pour rappel, les valeurs d'abattement ont été évaluées en considérant le vecteur principal de l'exposition de la nappe de chaque composé, les eaux de surface ou les eaux karstiques.

10^7 itérations de mélange sont produites entre la signature d'abattement des forages est et celles des forages ouest. Les modèles qui respectent l'abattement minimum imposé sont alors retenus. Cette opération est répétée pour des valeurs d'abattement croissant. La figure 23 ci-dessous représente la distribution de l'ensemble des modèles retenus avec les plages des centiles 5-95 du mélange forages est, forages ouest.

À la suite, les proportions eaux de surface - eaux karstiques qui composeraient ces mélanges retenus sont également présentées.

Le mélange des eaux issu de la configuration du champ captant lors des différentes campagnes de prélèvement est représenté par un trait en pointillé. Ce mélange été évalué à partir des données de débits mesurés par le réseau de télésurveillance du site d'exploitation (Figure 19).

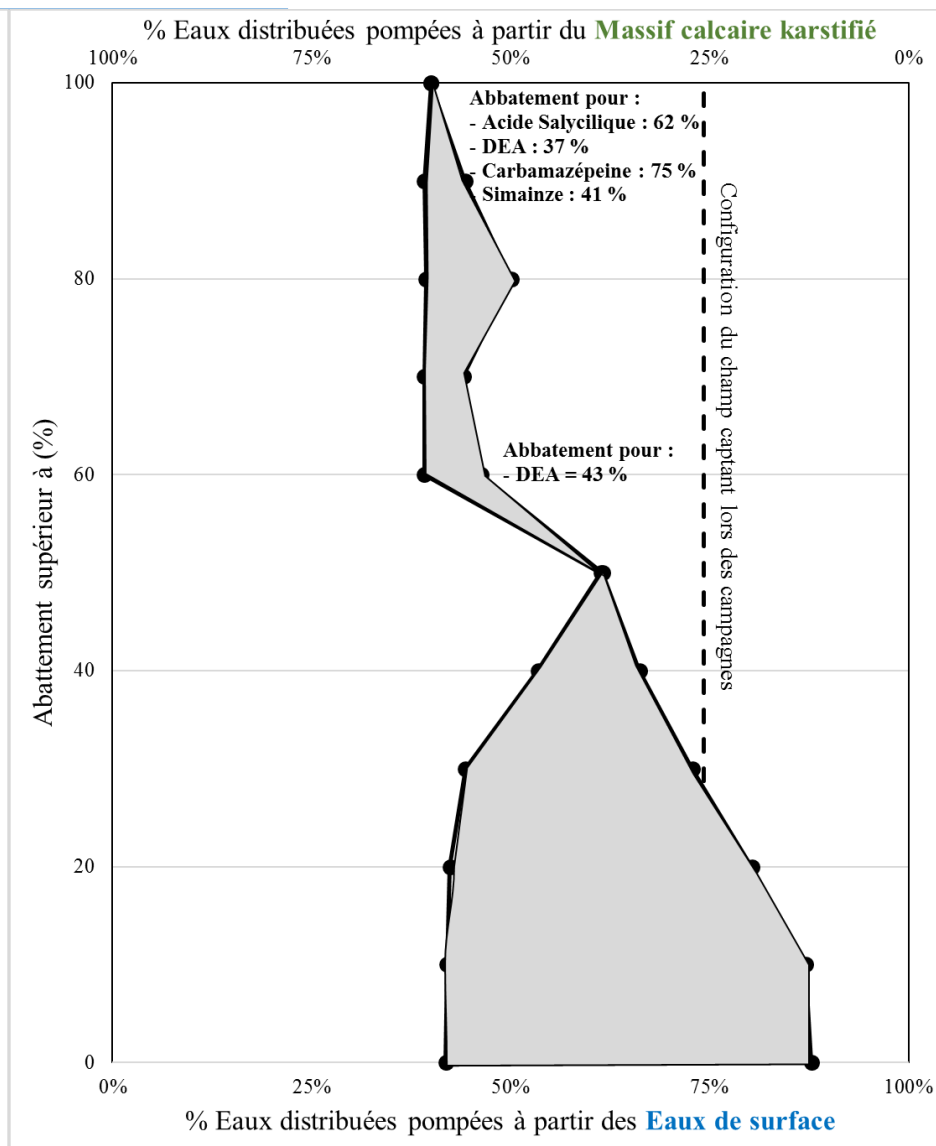
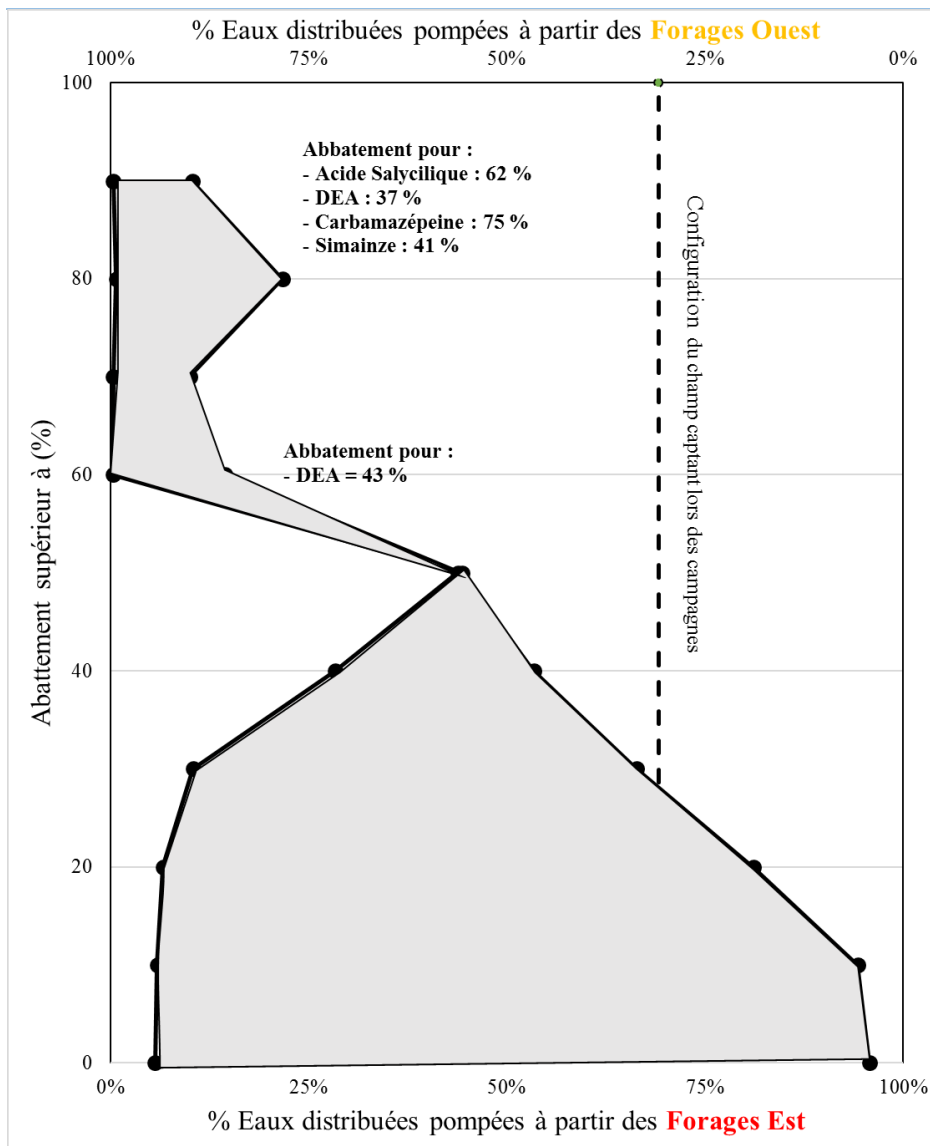


Fig.24: Distribution des modèles de mélange Forages est/Forages ouest (gauche)-Eaux de surface/Eaux karstiques (droite) qui garantit pour les eaux distribuées, un abattement croissant de 0 à 100 % pour les 10 composés suivis. Les centiles 5-95 sont présentés.

Ainsi pour l'ensemble des dix composés étudiés, un abattement minimal de 50 % peut être atteint dans une configuration du champ qui prélève 43 % des eaux sur la façade est et 57 % des eaux sur la façade ouest de la nappe. Dans cette configuration, 61 % des eaux pompées proviennent du fleuve et 39% proviennent du massif karstifié.

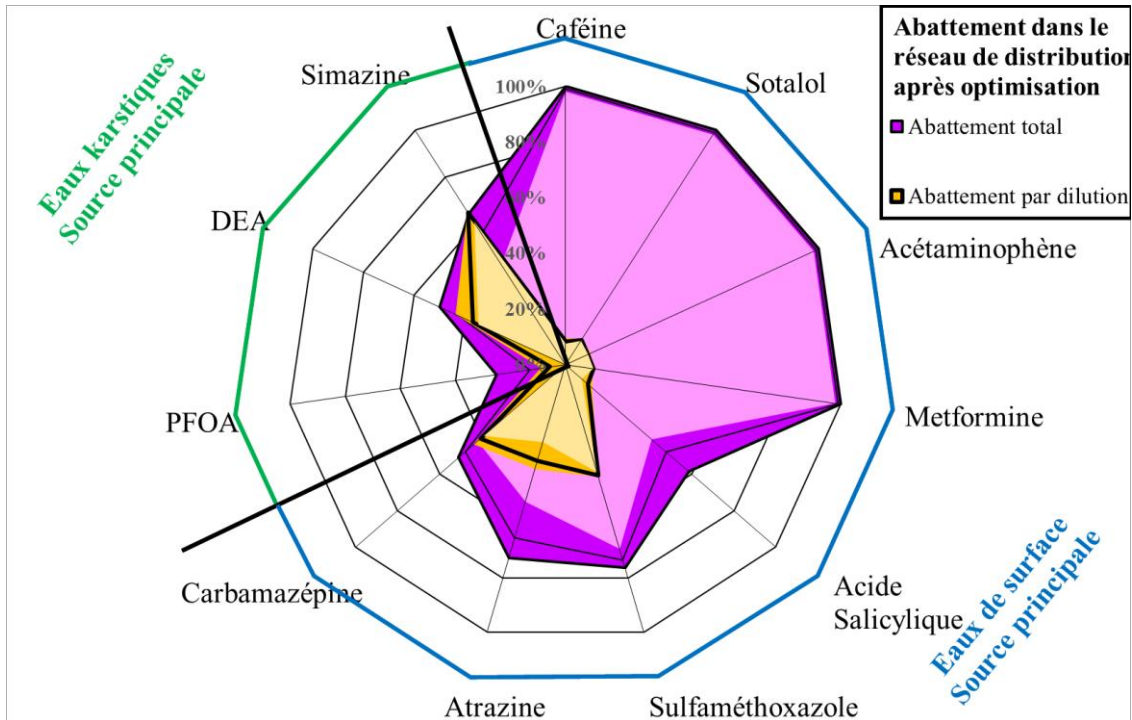


Fig.25: Évaluation pour les eaux du réseau de distribution d'eau potable des abattements des 11 composés lors d'une configuration du champ captant optimisé.

Pour atteindre un abattement minimal de 55 %, la configuration du champ captant doit être adaptée et pour relever 31 % des eaux sur la façade est de la nappe et 69 % des eaux sur sa façade ouest. Dans cette configuration neuf composés sur dix atteignent le niveau d'abattement minimal imposé. Seul, le DEA aurait alors un abattement plus faible d'environ 43 %. Dans cette configuration, les eaux pompées sont issues à 55 % des eaux de surface tandis que 45 % proviennent du massif karstifié.

On observe le même phénomène pour des abattements supérieurs. Une configuration du champ captant où les eaux distribuées sont exclusivement pompées au droit des forages ouest, composé à 60 % des eaux karstiques et 40 % des eaux de surface, permet un abattement supérieur à 80 % pour six composés sur dix. Pour les quatre composés restants, l'abattement de la carbamazépine et l'acide salicylique sont meilleurs que dans les configurations précédentes

avec des valeurs d'environ 62 et 75 %. Cependant pour la simazine et le DEA, transféré dans la nappe principalement par les eaux karstiques, leur abattement diminue à 41 et 37%.

On notera que la configuration du champ captant lors des campagnes de prélèvement garantit un abattement minimum à 30 % des dix composés étudiés. Il serait pertinent d'évaluer l'ensemble des configurations alternatives régulières du champ captant, afin d'identifier celles qui permettrait en l'état d'augmenter l'abattement des composés.

Cette approche constitue une première étape d'optimisation de la qualité des eaux distribuées et justifie l'intérêt pour les gestionnaires de connaître les mécanismes à l'oeuvre ainsi que les leviers à leurs dispositions.

Elle doit pour autant être enrichie et intégrer :

- des composés supplémentaires dans l'évaluation de l'exposition de la ressource afin d'identifier un sous-ensemble de substances représentatives de l'exposition de la ressource. En effet, la plupart des études scientifiques ne comprennent que 15 à 40 composés, ce qui peut entraîner des erreurs d'interprétations et une sous-estimation de l'exposition totale, compte tenu de la diversité des molécules introduites dans l'environnement (Moschet et al., 2014).
- Une priorisation des composés à abattre au regard de leur potentiel impact sanitaire respectif afin de minimiser les risques associés (Pereira et al., 2015).
- les différentes capacités de production des forages implantés sur la nappe de Comps pour garantir une réponse continue à la demande des populations,
- la variabilité de l'alimentation des forages, celle-ci peut être significative comme au droit du forage PN5, implanté sur la façade ouest, avec une contribution des eaux de surface à 90 % sur une courte période de décembre à février 2018.

6. Conclusions

Les nappes d'accompagnement constituent des environnements relativement exposés aux contaminants transportés par les cours d'eau le long de leur bassin versant (Houtman. 2010 ; Pistocchi et al, 2011 ; Robert Loos et al, 2009).

Les écosystèmes naturels fournissent à nos sociétés un service de traitement gratuit et en continu des eaux qui s'infiltrent dans ces nappes. Toutefois, avec les modifications rapides des bassins versants du fait des activités humaines, les capacités des écosystèmes à épurer les eaux sont amenées à réduire. La qualité des eaux brutes est susceptible de diminuer et le coût nécessaire pour compenser artificiellement cette dégradation sera amené à augmenter. Évaluer la capacité des écosystèmes à épurer les eaux permet de définir leurs efficacités, leurs limites et de valoriser les économies que ces services offrent (Sandra et al., 2005).

Au droit des nappes d'accompagnement, ces mécanismes d'atténuation naturelle sont commandés principalement soit par des processus de dégradation-sorption soit par des processus de dilution avec une eau non contaminée. Ces processus se répartissent principalement en deux zones (Hiscock., 2002) :

- lors de la circulation des eaux au travers des berges à l'interface nappe-rivière, où les processus de dégradation et d'adsorption sont les plus importants,
- lors de la circulation des eaux dans la matrice aquifère jusqu'au forage où des processus de dégradations et de sorption sont plus faibles et les phénomènes de mélange plus importants.

Ainsi la compréhension préliminaire des conditions hydrogéologiques et hydrochimiques s'avère essentielle dans l'évaluation des mécanismes d'atténuations.

Ce chapitre a démontré :

- l'intérêt d'une compréhension préliminaire du fonctionnement hydrologique d'un système nappe rivière dans l'évaluation des différents mécanismes d'atténuation,
- l'intérêt pour le gestionnaire de comprendre les mécanismes en jeu afin de définir des outils permettant d'optimiser la qualité des eaux distribuées.

Dans le chapitre 1, les outils géochimiques et isotopiques déployés ont permis de définir le fonctionnement hydrogéologique de la nappe d'accompagnement de Comps et plus particulièrement, la contribution des eaux karstiques et des eaux de surface au droit de 5 forages implantés sur la façade ouest et est de la nappe.

Cette connaissance constitue un atout essentiel pour l'évaluation des mécanismes de protection d'une nappe d'accompagnement puisqu'elle permet de discriminer l'atténuation de contaminants transférés, par des processus de dilution ou par des processus de dégradation et de sorption.

Le suivi des 31 contaminants d'origine agricole, urbaine et hospitalière au droit des différentes masses d'eaux de 2017 à 2018 met en évidence :

- une charge totale moyenne de 120 ng/L pour les eaux de surface avec des valeurs maximales atteignant 200 ng/L) tandis que pour les eaux souterraines (eaux karstiques et eaux de la nappe de Comps) le cumul des concentrations moyen est relativement plus faible à 37 ng/L avec des maximums pouvant atteindre 60 ng/L
- une exposition continue (fréquence de détection supérieure à 70%) de la nappe pour 11 des 31 contaminants via ses deux sources d'alimentation : les eaux de surface et les eaux karstiques. Il s'agit de : la caféine, la carbamazépine, du sulfaméthoxazole, du sotalol, de l'acide salicylique, de la metformine, de l'acétaminophène, du PFOA de l'Atrazine, du DEA, de la simazine. Ces deux derniers composés d'origine agricole proviennent principalement des eaux karstiques, tandis que les autres composés sont transférés dans la nappe principalement par les eaux de surface.

Bien que les concentrations de ces différents contaminants soient relativement faibles de l'ordre du ng/L et respectent les normes de qualité des eaux destinées à la consommation (100 ng/L par composé), ces composés témoignent de différents mécanismes d'atténuation qui opèrent lors de leur transfert dans la nappe.

Pour les 11 composés cités, ces mécanismes d'atténuation permettent un abattement total de quatre des onze composés (caféine, sotalol, acétaminophène, metformine) sur l'ensemble des forages. A contrario, les données actuelles mettent en évidence l'absence de mécanismes de protection pour atténuer suffisamment une contamination continue en PFOA. Pour les six composés restants, l'efficacité de ces mécanismes varie entre 14 et 95 % et dépend principalement de deux paramètres :

- la nature du composé, dont les propriétés physico-chimiques favorisent ou limitent une atténuation par dégradation et/ou sorption,
- l'implantation des forages, où des phénomènes de mélange entre eaux de surface et eaux karstiques peuvent favoriser l'atténuation d'un composé transféré principalement par une des deux masses d'eaux.

L'évaluation de ces paramètres permet alors de proposer des configurations du champ captant qui optimise l'abattement des composés transférés en continu dans la nappe. Dans l'état actuel des données, un abattement minimal de 50 % peut être atteint pour l'ensemble des composés dans une configuration du champ qui prélève 31 % des eaux au droit des forages implantés sur la façade est de la nappe et 69 % des eaux sur la façade ouest de la nappe.

De plus l'évaluation du temps de transfert des eaux de surface vers les forages implantés sur la façade est fourni aux gestionnaires une appréciation de la période de temps nécessaire pour qu'un contaminant peu ou pas atténué soit purgé du système. Cette donnée peut s'avérer essentielle en cas de rejet accidentel en amont de bassin versant et nécessiter une configuration alternative du champ captant pour maximiser la dilution du contaminant.

Ainsi la compréhension préalable du fonctionnement hydrologique d'un système nappe rivière, par l'utilisation des outils géochimiques et isotopiques (Cf Chapitre 1), est essentielle pour :

- la caractérisation et l'évaluation du comportement des composés pour les études in situ, en discriminant ce qui dépend d'un comportement réactif, d'un comportement conservatif,
- la protection des usagers de la ressource, en s'appuyant sur les phénomènes de mélange pour augmenter l'atténuation des composés les moins affectés par les processus de dégradation et/ou sorption.

Chapitre 4 :

Exposition de la ressource en eau au changement climatique : Utilisation des isotopes stables de la molécule d'eau et des débits pour suivre la recharge saisonnière estivale d'un bassin versant.

Résumé

Le long des 98 800 km² du bassin versant du Rhône, 3 millions de personnes dépendent de la ressource fluviale et de sa pérennité. La surveillance du débit des rivières françaises a montré l'importance de la contribution de la partie suisse du Rhône, de l'Isère et de la Durance dans le Rhône en aval pendant l'été, lorsque les autres débits diminuent.

Alors que leur contribution n'est que de 10 à 30 % pendant la plus grande partie de l'année, ces rivières pourraient contribuer à plus de 60 % du débit du Rhône pendant la période la plus sèche. L'étude présentée vise à confirmer le rôle clé de la contribution des rivières alpines au débit du Rhône en aval en étudiant un outil de surveillance alternatif de la contribution des eaux de haute altitude.

En tant que traceur approprié de la latitude et de l'altitude, en particulier dans une morphologie contrastée, comme celle du bassin versant du Rhône, les isotopes stables de l'eau peuvent être adaptés pour déterminer l'origine de la recharge qui alimente le cours d'eau.

Cette étude est basée sur un suivi de la signature des isotopes de l'eau en aval du Rhône entre janvier 2017 et décembre 2018, complétée par le programme de surveillance du débit actuel des rivières alpines. Avec un modèle de régression linéaire entre les données des deux paramètres, l'étude démontre la pertinence de l'utilisation de la signature isotopique de l'eau pour retracer le changement saisonnier de l'origine de l'eau du Rhône en aval de bassin versant et évaluer la contribution des eaux de haute altitude (RQAR): $\delta^2\text{H} \approx 26.0 \times \text{RQAR} - 57.9$ avec $R = 0.88$, $R^2 = 0.79$ et une valeur $p < 0.0001$). Elle confirme également le rôle clé de la contribution des eaux alpines pendant l'été, avec une valeur moyenne de 70 % (± 6), et l'importance de surveiller la durabilité de leur contribution dans les futures périodes de sécheresse. Cette étude confirme également l'origine alpine des eaux distribuées par le champ captant de Comps en période estivale. Dans un contexte du changement climatique, la fonte attendu de 50 % des glaciers alpins d'ici 30 ans, pourrait impacter durablement l'approvisionnement de la ressource.

1. Introduction

Along the Rhône catchment area, 3 million people use the river resource for water supply. Hence, they depend on the hydraulic regime of its different sub-watersheds that contribute to recharge the Rhône River with : oceanic, continental and Mediterranean rainfalls as well as glaciers and snow water melt (Olivier et al., 2009).

Along the year, the relative contribution of each system to the Rhône River recharge evolves to a point that only a few of them sustain the flow rate in summer. Hence their contribution becomes essential. Indeed, monitoring of French rivers' flow rates has indicated the importance of the Alpine waters contribution during summer (Olivier et al., 2009; Ollivier et al., 2011). The Rhône, in Switzerland (measured at station 1), the Isere (station 2) or the Durance (station 3) rivers route those waters downstream and contribute to more than 50 % of the Rhône River flow rate measured at station 4 (Fig. 25). Yet, climate change may impact on the Alpine resources availability through accelerated glaciers melt, altered precipitation regime and regular droughts (Beninson, 2012).

The European Alps are one of the regions of the world where the effects of climate change are noticeable today. Rising temperatures have already led to an increase of up to 2°C since the beginning of the last century. Predictions by regional climate models suggest that higher than current thermal values could be reached by 2100, with ranges of 35°C in winter and 6-7°C in summer, combined with increased precipitation in winter and a drastic decrease in summer. The study show that the Rhone basin will experience significant variations in flow rates and seasonal changes in the hydrological regime, with mountainous and subalpine areas the most affected. Thus, it is essential to confirm the heavy reliance of the Rhône low flow rate in summer on alpine waters, as it may become a key driver of vulnerability for future resources management (Sauquet et al., 2018; Cutillas et al., 2020).

The current study aims at confirming the key role of Alpine rivers contribution to the Rhône downstream flow by investigating an alternative monitoring tracer of high-altitude recharge. Water stable isotope signature may provide useful hydrological information to do so. As a suitable conservative tracer, the water stable isotopes have been widely used to assess the contributions of water bodies that originate from different latitude and altitude (Jiaxin et al., 2015; Tetzlaff et al., 2017). Given the Rhône catchment area configuration and its diversity in terms of latitude and elevation, those tracers can be particularly relevant to witness change of the origin of water and provide an alternative tool to trace Alpine waters specifically.

2. *Site description*

The Rhône River is one of the major European rivers with a drainage area of 98 800 km² (Fig. 25). With its head in the Switzerland Alps, at 2 209 m, it flows through 300 km before reaching France after Lake Geneva. From there, the Rhône River flows along the western Alps towards the Camargue delta and ultimately the Mediterranean Sea after a 512 km long journey through France (Olivier et al., 2009).

The Rhône River's watershed comprises is comprised of four major mountainous catchment areas: The Alps, the Jura, the Cevennes, and the Vosges, with maximum heights of 4 807, 1 718, 1 699 and 1 424 meters above sea level respectively. The Rhône's water recharge is ruled by precipitations of multiple origins: oceanic, continental and Mediterranean rainfall, as well as by glacier and snow melt (Olivier et al., 2009; Ollivier et al., 2011). The Rhône catchment area can be divided into three main hydrological sub watersheds (Fig.25). From the head to the Lake Geneva, the upper Swiss watershed is characterised by high mountains and 50 % of its recharge as snow. The mountainous regime of the Rhône in Switzerland is mainly characterised by low flow during winter (350 m³/s) and the highest flow in spring and summer due to glacier and snow melt (502 m³/s). After the confluence with the Ain River (44 to 174 m³/s), draining the Jura mountain, the Rhône River flows into its second main sub watershed from Lyon to Valence. This middle Rhône sub watershed is characterised by two main tributaries: The Saône and the Isere rivers. The Isere River is under an Alpine regime similar to that of the Swiss Rivers, with low flow during winter (155 m³/s) and the highest flow in spring and summer (263 m³/s). The Soane River, which flows from the northern area, is the only typical lowland plain tributary. Unlike the upper catchment regime, its flow rates are ruled by an oceanic pluvial regime with higher rates in winter (700 m³/s) than in summer (160 m³/s). From Valence city to the Rhône's mouth, the third lower Rhône sub watershed is characterised by several tributaries which drain either the Alps (Drome, Durance) or the Cévennes (Eyrieux, Ardèche, Gard). Those last southern tributaries have a typical Mediterranean regime with highest discharge resulting from September to October floods. At the Rhône mouth, this diversity of upstream tributaries and their associated regime leads to highly seasonal flow rate variations from year to year (Ollivier et al., 2011). The Rhône River flow rate, monitored between 1920 and 2014, ranges from 2 000 m³/s in high flow periods to 1 080 m³/s in low flow periods during summer. The flow rate variation is tightly linked to the contrasting regime of the different watershed and thus

to the origin of the recharge water over the year. This study focusses on the investigation of Alpine waters' contribution to low flow sustainability. [Insert Table 1 here]

	Rhône in Switzerland	Rhône in France	Ain	Saône	Isère	Eyrieux	Drôme	Ardèche	Durance	Gard
Catchment Area (km ²)	8 018	98 800	3 713	29 498	11 865	865	1 640	2 376	14 322	2 000
Mean catchment elevation (m)	1 655	700	669	373	1 463	725	900	620	1 137	137
Mean annual precipitation (mm)	1 624	1 031	1 011	952	1 306	1 150	845	1 600	1 079	730
Average volumetric discharge (m ³ /s)	183	1 700	957	475	335	16	25	63	26	33

Table 7: Hydrological characterization of the Rhône River bassin (Olivier et al., 2009; Bravard et al., 2008; Sandre Data base). Alpine tributaries (Isère, Durance) and Rhône in Switzerland are investigated

3. Materials and Methods

The Alpine water contributes to the Rhône River through glacier runoff, snow melt, local groundwater and rainfall that enter to the Swiss (Alpine) part of the Rhône River, and its tributaries Isere and Durance. The Alpine waters contribution to the Rhône River are compared to the others watershed contributions through volumetric discharge flow rates and water stable isotopes monitoring. These contributions are investigated 60 km ahead of the Mediterranean Sea (at Beaucaire) where all other the watershed's inputs have been collected. The monitoring spans from February 2017 to October 2018 allowing to consider two summer, as potential critical periods.

3.1. Discharges data

Daily volumetric flow rates (m³/s) are recorded on the French surface water monitoring database "HYDRO" (hydro.eaufrance.fr) and used to evaluate the volume of Alpine waters transferred to the Rhône River. For that purpose discharge rates were extracted, for the considered period, at four hydrometric stations (Fig. 25): the first one close to the Rhône Alpine source at Surjoux (40 km downstream of the Lemman lake) which represent the Swiss part of the

Rhône River; the second and the third stations on the Isère and Durance tributaries respectively, at the nearest point of their confluence with the Rhône River; and finally the Rhône River downstream, at Beaucaire (60 km ahead of the Mediterranean Sea). Their locations are shown on figure 25, from station one to station four.

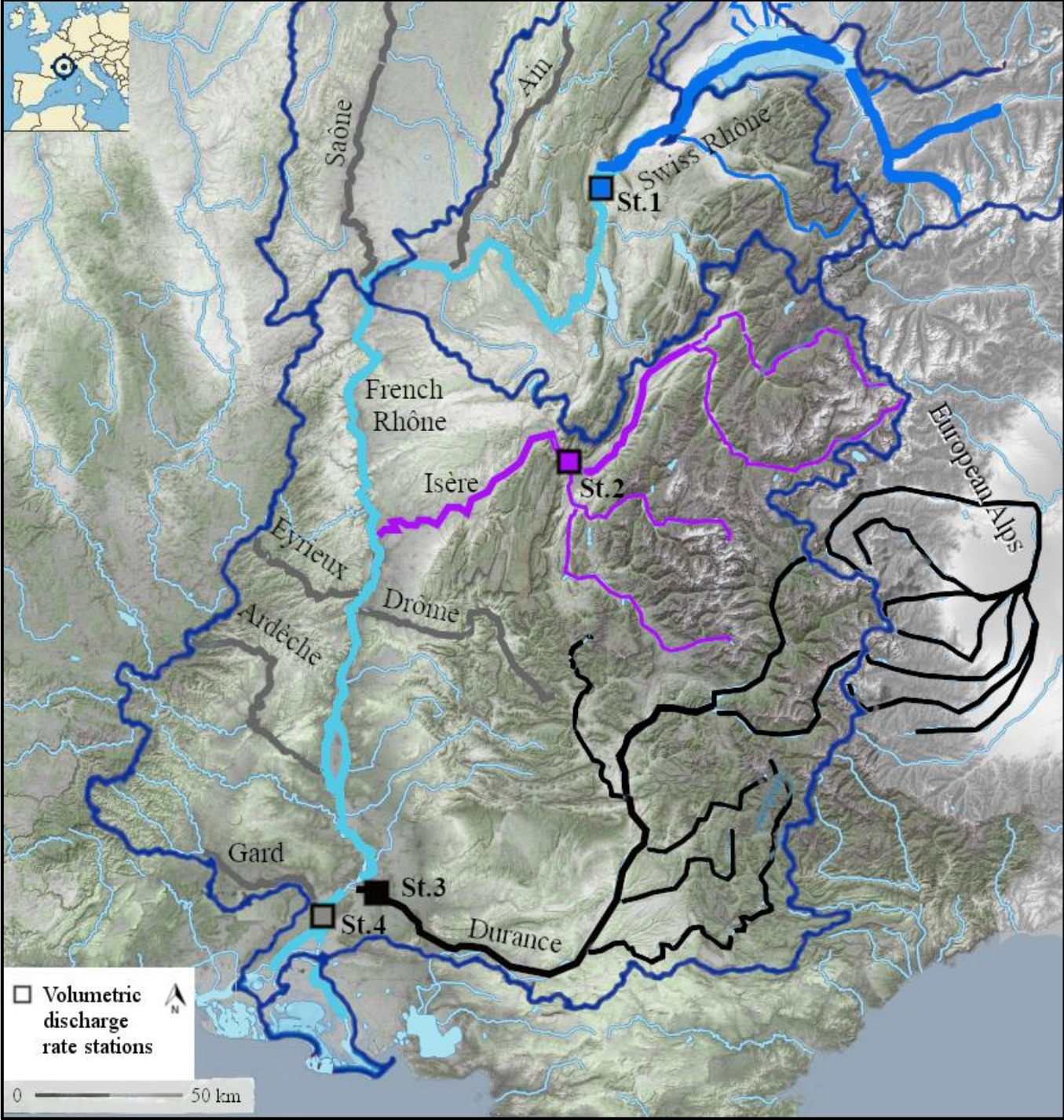


Fig.26: Rhône river watershed with the alpine tributaries identified and surface water monitoring stations location

3.2. Water stable isotopes analysis

The stable isotope signature of water is defined by its geographic origins. Since waters with different origins feed the Rhône in proportions that is expected to vary over the year, the signature of the Rhône water downstream is expected to vary as well. Those variations are used to trace Alpine waters which show naturally depleted signatures.

Over the studied period, Rhône River water samples were collected at Beaucaire on a fortnightly basis for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis.

Raw waters were collected in tightly closed 10 mL glass bottles avoiding air bubbles.

The water stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) compositions were determined by cavity ring down spectrometry using a Picarro L2130i according to the analytical scheme recommended by the IAEA (Penna et al., 2010). $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values are reported in per mil (‰) relative to the V-SMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water) reference material, and calibrated with the internal laboratory standards with maximum uncertainties of 0.2 and 0.5 ‰ respectively.

4. Results

Volumetric flow rates extracted from the database are available in supplementary material.

Based on daily recorded data displayed in Fig. 26, the Rhône River average volumetric flow rate, calculated at Beaucaire, over the period of investigation, is relatively low with respect to the long term average, showing an average of $1\,380\text{ m}^3/\text{s}$, with a standard deviation of $\pm 850\text{ m}^3/\text{s}$. The daily flow rate values range widely from $9\,660\text{ m}^3/\text{s}$ in winter to $230\text{ m}^3/\text{s}$ in summer.

Over all, the high-flow period is observed in winter and spring from December to June, while the low-flow period is observed in summer and autumn, from June to December.

Yet, contrasted volumetric discharge rates are observed between both hydrological years. During the high flow period in 2017-2018, the volumetric discharge rates ($2\,880 \pm 790\text{ m}^3/\text{s}$) are nearly twice as high as in 2016-2017 ($1\,580\text{ m}^3/\text{s} \pm 480\text{ m}^3/\text{s}$).

Regarding the Alpine rivers, flow rate variations are coherent with a dominant mountainous regime. The lowest flow rates are recorded during winter, while the highest flow are recorded in spring and summer.

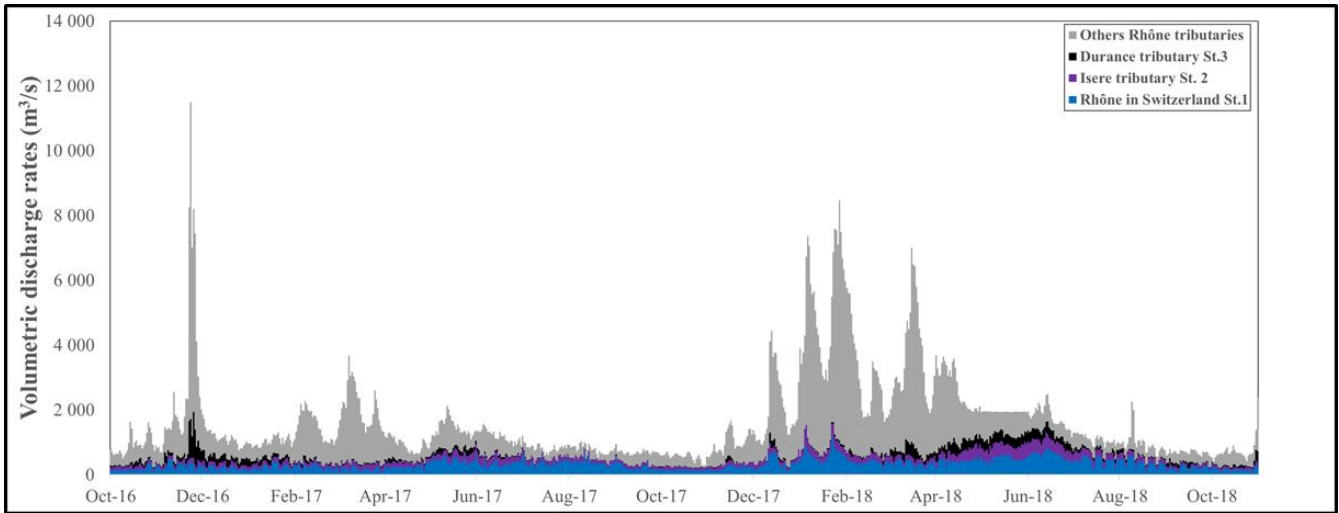


Fig.27: Monitoring of the Rhône volumetric discharge rates at Beaucaire from October 2016 to October 2018 sharing cumulative volumetric discharge rates of the main Alpine rivers (Swiss Rhône, Isere, Durance)

Regarding $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis, the Rhône River water at Beaucaire follows the Global Meteoric Water Line (GMWL: $\delta^2\text{H} = 8.13 \times \delta^{18}\text{O} + 10.8$) (Craig, 1961; Rozanski et al., 1993). The average value is $-70 \pm 6.0 \text{ ‰}$ and $-10 \pm 0.8 \text{ ‰}$ vs. V-SMOW2 for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ respectively. The isotope signatures exhibit significant seasonal variations over the studied period, from -11 to -8 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and from -80 to -60 ‰ for $\delta^2\text{H}$ vs. V-SMOW2 (Fig. 27).

As $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ follow similar trends and as $\delta^2\text{H}$ is the most discriminant parameter of both stable isotopes, $\delta^2\text{H}$ data is used hereafter for interpretation.

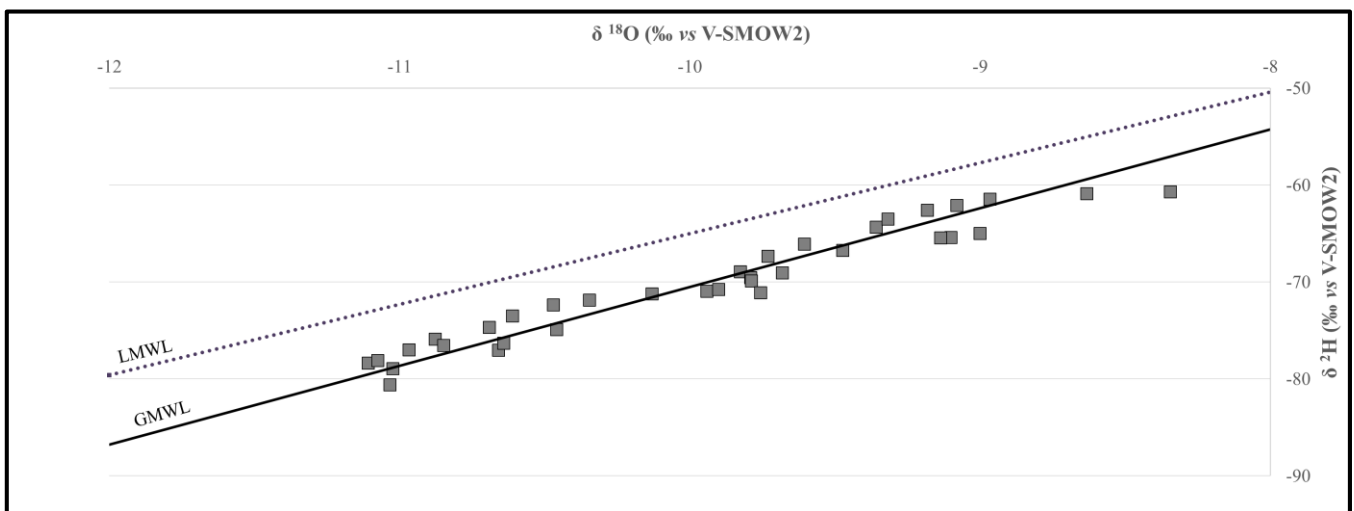


Fig.28: $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. V-SMOW2) of the Rhône river water at St. 4 Beaucaire, from February 2017 to October 2018. The Rhône water follows the GMWL shown for reference. Local Meteoric Water Line (LMWL) $\delta^2\text{H} = 7.3 \times \delta^{18}\text{O} + 7.3$ is displayed in dotted line as additional information (Ladouche et al., 2009).

To evaluate the high altitude Alpine rivers contribution, the $\delta^2\text{H}$ Rhône signature is plotted along with the daily cumulative relative contributions from Alpine rivers (RQ_{AR}) in figure 28. This last parameter is calculated from the daily volumetric flow rates $Q(t)$, taken from the database, according to the following formula :

$$RQ_{AR} (\%) = \frac{Q(t) \text{ Swiss Rhône} + Q(t) \text{ Isere} + Q(t) \text{ Durance}}{Q(t) \text{ Rhône at Beaucaire}}$$

In average and over the studied period, the cumulative Alpine rivers relative contribution to the Rhône further downstream at Beaucaire is 47 %, showing a contrasted importance over the year ($\pm 28 \%$). During the high flow period (December to June), the average contribution decreases to 27 % ($\pm 10 \%$) while it becomes predominant during the low flow period as it reaches 65 % ($\pm 10 \%$) (June to December). All data are available in supplementary material.

Regarding the water deuterium signature, figure 28 reveals a fairly good synchronisation between the cumulative relative Alpine contributions to the volumetric flow rate and the water stable isotope signal variations:

During the low Alpine river contribution period, a significant water stable isotope signature enrichment is observed, from -81.5 to -63.1 ‰, along with a decreasing Alpine rivers contribution (a maximum of 79 % to a minimum of 12 %).

During the high Alpine river's contribution period, the opposite behaviour is observed: the water stable isotope signature decreases along with the increase in Alpine rivers contribution.

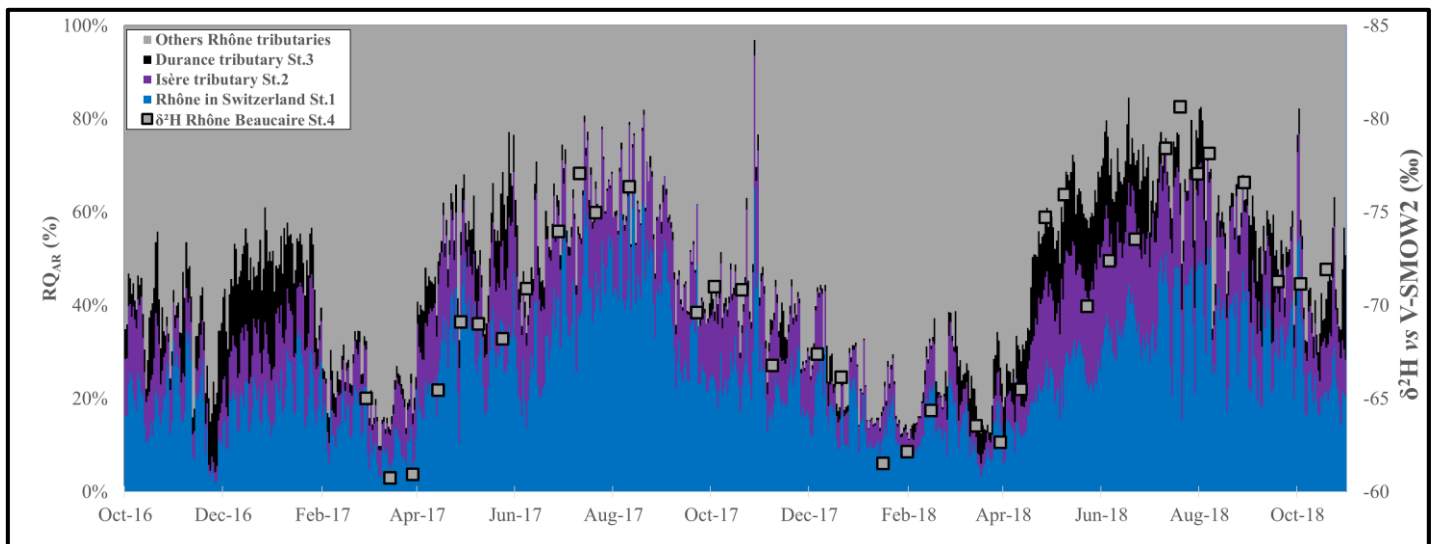


Fig.29: Time series of the cumulative relative Alpine rivers contribution to the Rhône volumetric flow rate (RQ_{AR}) along with the Rhône $\delta^2\text{H}$ signature, following similar seasonal trends. Note that the $\delta^2\text{H}$ scale is decreasing upward

5. Discussions

As seen above, the size of the Rhône river watershed and the diversity of its recharges suggest that the water stable isotopes signature should fluctuate further downstream. Over 2017-2018, the observations confirm this hypothesis and show:

- a seasonal variations of water stables isotopes signature and Alpine waters contributions
- a relationship between the water stable isotope variations and the seasonal Alpine rivers cumulative relative contributions.

To confirm this relationship, a linear modeling approach is carried out between the $\delta^2\text{H}$ signature variations (dependent variable) and the cumulative Alpine rivers relative contribution, RQ_{AR} (explanatory variable).

Performed on XLSTAT software, the linear regression model produced is statistically significant and both parameters are well correlated as show by the test results.

$$\delta^2\text{H} = 26.0 \times RQ_{\text{AR}} - 57.9$$

with $R = 0.88$, $R^2 = 0.79$ and a p-value < 0.0001 .

Consequently, the model confirms that the variations in water stables isotopes signature observed at the Rhône downstream can primarily be explained by the variations of the Alpine rivers contributions. The more depleted the isotope signatures is, the greater the contributions from Alpine rivers is.

According to this linear model, an average signature of the Alpine contributors of -83.9 ‰ is accounted for when the Alpine rivers relative contribution reaches 100 %. Considering a 95 % confidence interval on the mean, this value may vary between -86.5 to 81.2 ‰ . To evaluate the model prediction reliability, this predicted signature is compared to the actual Rhône $\delta^2\text{H}$ signature monitored in Switzerland and reported in the IAEA Global Network of Isotopes in Rivers (GNIR) framework at Chancy (20 km upstream from the Swiss Alpine Rhône part flow rates monitoring station). From 2000 to 2016, the average $\delta^2\text{H}$ signature measured at Chancy is -85.9 ‰ (± 1.5) and can be considered as representative of a 100 % Alpine rivers signature.

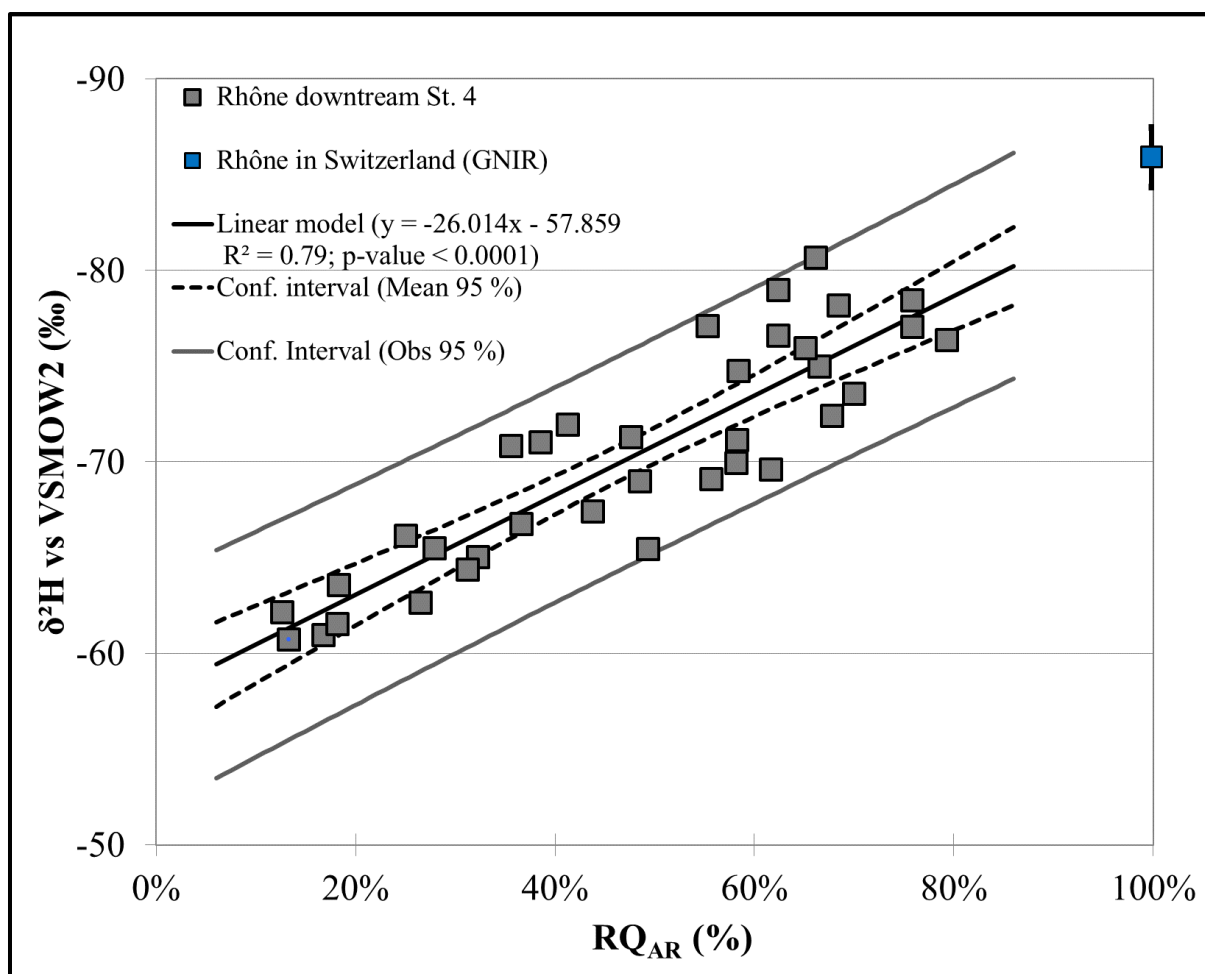


Fig.30: Evolution of the cumulative relative alpine rivers contribution vs $\delta^2\text{H}$ signature

This value falls within the 95 % interval confidence of the predicted 100 % Alpine rivers cumulative contribution signature (-83.9 ‰). The relative differences can be accounted by measurement uncertainties (0.5 ‰), model dispersion, interannual variability and/or potential contrasted signatures between the Swiss and Italian Alpine waters.

Hence, the current study highlights:

- The ability of the stable isotopes of water to confirm and to trace the seasonal change of water origins in a diversified latitude and altitude watershed, which supports Vrzal et al., (2018) and Halder et al., (2015) conclusions on the interest of using $\delta^{18}\text{O}$ as a tracer of the seasonal watershed hydrological processes.
- The key role of Alpine water contribution during the summer (mid-July to early September) with an average supply of 70 ± 6 % and a maximum rate at 79 %.

Being able to monitor their contributions is essential as they may no longer be adapted to face water stress periods in the context of climate change. Indeed this current reliance could become a key driver of vulnerability.

Beniston (2012); Uhlmann et al., (2012); Rahman et al., (2013) highlight the non-negligible influence of the melting of the alpine snowpack and glacier on the Alpine rivers flow rate. During the current generally hottest and driest period of summer (between mid-July and early September), significant quantities of water are provided to Alpine rivers and therefore to the Rhône at Beaucaire. According to Huss (2011), the specific average contribution of the glacier storage water melt was estimated to 25 % (1908-2008) of the total Rhône flow rate at Beaucaire, in August, when Alpine waters recharge reliance is the highest (Fig. 4). In extreme dry years, such as during the 2003 drought, this contribution can increase to 40 % (Huss, 2011).

However, according to the last climate predictions and European glaciers behaviour models, 50 % of existing mountain glaciers would disappear in 30 years and 90 % of it by the end of the century, depending on the extent of future global warming (Zekollari et al., 2019). There will no longer be this water supply which, in the current climate, contributes to avoid severe low water levels downstream. In addition, with the future Alpine glacier's accelerated meltdown, those effects will be higher as altered precipitations regimes may combine with the accelerated glaciers melts. Under such conditions the population will be exposed to an increasing summer scarcity of the Rhône water resource (Beninson, 2012).

6. Conclusions

The Alps in general, and in Switzerland in particular have often, and rightly, been called Europe's water tower. Many of the rivers that supply Western and Central Europe originate from this area. More than 150 million people live in these different basins and depend on water originating in the central Alps. Their regime is thus essential to investigate as it may expose key drivers of vulnerability.

The current study evidences the relevance of using water stable isotope signature to trace the origin of water in a diversified latitude and altitude watershed and to monitor seasonal trend.

Applied to the Rhône River, the study confirms that:

-
- The seasonal isotopic composition of Rhône waters downstream responds to the variation of the Alpine waters routed by the Rhône, in Switzerland, the Isère or the Durance rivers (RQAR): $\delta^2\text{H} = 26.0 \times \text{RQAR} - 57.9$.
 - The Alpine waters play currently a key role to supply the Rhône flow rate during the summer and low flow season (70 % in average ± 6 %) from mid-July to early September.
 - Among other Rhône recharges, Alpine water contribution is essential to investigate, especially in summer, as they sustain water low flow. A key role which in the context of climate change, may no longer be sustainable.

A survey of the Rhône River isotope signature would allow to monitor the contribution of Alpine water to the Rhône River and provide tools to assess the local effects of global warming on surface water runoff

Conclusion générale

Les champs captant implantés en bordure de cours d'eau exploitent la ressource au sein d'un continuum eau de surface-eaux souterraines, qui oblige à considérer l'unicité de la ressource en termes de quantité et de qualité. La gestion des eaux souterraines est donc à mener, de concert avec celle des eaux de surface et doivent d'incorporer des composantes transdisciplinaires afin d'identifier et anticiper les risques présents et futurs pour la ressource. Cette problématique concerne particulièrement les gestionnaires de la ressource en eau potable qui ont pour obligation de maîtriser les risques en amont des captages afin de garantir la continuité et la qualité de leurs services.

La thèse développe une approche pluridisciplinaire dans l'étude de l'exposition d'une nappe d'accompagnement aux contaminants organiques et au changement climatique à partir de la compréhension au préalable du fonctionnement hydrogéologique du continuum eau de surface-eaux souterraines.

Ce travail a été mené au droit du champ captant de Comps qui exploite en continu une nappe d'accompagnement des eaux de surface du Rhône. Ce site d'étude est particulièrement intéressant compte tenu de sa configuration relativement simple, de sa taille réduite et de sa localisation en aval d'un bassin versant anthropisé. Ces éléments facilitent l'instrumentation, le suivi du système afin de mieux circonscrire des paramètres déterminants des expositions. Les connaissances méthodologiques favorisent également la coordination et l'intercomparaison des études au droit d'environnements différents et potentiellement plus complexes.

L'origine de l'eau, les processus de mélange, les temps de résidence des eaux ainsi que les processus réactifs au sein de la matrice alluviale, constituent des paramètres essentiels du fonctionnement hydrologique de la ressource. Les chapitres 1 et 2 définissent ces paramètres et présentent l'intérêt de déployer plusieurs méthodologies d'étude d'un même objet via des outils d'analyses indépendants. Cette approche plurielle permet de renforcer les conclusions communes, confronter leurs divergences et de compenser leurs limites individuelles :

- La capacité des modèles de mélange GLUE-EMMA et PHREEQC à évaluer les processus de mélange et les processus réactifs, dans le temps et dans l'espace, confirme l'intérêt de les combiner en tant qu'outils d'investigation statistique multiprocessus flexible adaptée à un système hydrologique dynamique. Pour la nappe de Comps, les phénomènes de mélanges constituent les processus déterminants de la qualité

géochimique et isotopique des eaux. Étonnamment, des contrastes très importants sont mis en évidence entre des forages distants de 75 mètres, avec une contribution majoritaire des eaux de surface du Rhône au droit des forages implantés à l'est de la nappe et au droit des forages implantés à l'ouest de la nappe un processus de mélange entre eaux de surface du Rhône et les eaux du massif karstifié adjacent. Malgré la caractérisation de flux réactifs, ceux-ci restent mineurs.

- L'utilisation des chroniques des conductivités électriques et des signatures en ^{222}Rn permet une évaluation complémentaire et à différentes échelles des temps de transferts des eaux de surface dans la nappe : Avec d'une part une réponse moyenne d'un système d'écoulements composites et d'autre part le suivi des contributions des composantes de transfert les plus rapides entre périodes de hautes eaux. Pour la nappe de Comps, une configuration de lignes d'écoulement multiple est mise en évidence et qui sollicite en période de basses eaux une combinaison de temps de transfert des eaux comprises entre 1 à 120 jours, pour un temps de transfert moyen de 40 jours (± 10 jours). Lors de la mise en charge du système, cette configuration évolue significativement avec des temps de transfert plus rapides à considérer.

Cette compréhension du fonctionnement hydrologique constitue un atout essentiel pour l'évaluation des mécanismes d'atténuation naturelle de la ressource face aux contaminations puisqu'elle permet d'identifier des mécanismes de protection naturelle à l'œuvre. Le suivi de 31 contaminants organiques issus d'activités hospitalières, urbaines, agricoles, met en évidence une exposition de la ressource à des flux de contaminants via les eaux de surface et les eaux karstiques pour des concentrations de l'ordre du ng/L. Onze composés exposent en continu la ressource, avec des fréquences de quantification supérieures à 69 % et témoignent de processus d'atténuation au sein de la nappe. Leurs efficacités qui varient selon les caractéristiques des contaminants et les conditions hydrogéologiques de la nappe. L'approche pluridisciplinaire adoptée permet alors :

- la caractérisation et l'évaluation du devenir des composés pour les études in situ, en discriminant ce qui dépend d'un comportement réactif, d'un comportement conservatif,
- la protection des usagers de la ressource, en s'appuyant sur les phénomènes de mélange pour augmenter l'atténuation des composés les moins affectés par les processus de dégradation et/ou sorption.

Pour la nappe de Comps, un abattement minimal de 50 % des composés étudiés peut être atteint dans une configuration du champ captant qui prélève 31 % des eaux au droit des forages

implantés sur la façade est de la nappe et 69 % des eaux sur la façade ouest de la nappe. De plus l'évaluation du temps de transfert des eaux de surface vers les forages implantés sur la façade est fournit aux gestionnaires une appréciation de la période de temps nécessaire pour qu'un contaminant, ne subissant pas une atténuation nature elle, soit purgé du système.

Pour rappel, les eaux du Rhône, en amont de sa confluence avec le Gardon, constituent l'alimentation principale du champ captant de Comps. Par extension, la recharge de Comps dépend de celle du Rhône et donc de plusieurs systèmes de recharge : Des précipitations océanique, continentale, méditerranéenne ainsi que la fonte des neiges et des glaciers alpins. Dans un bassin versant contrasté comme celui du Rhône, l'utilisation de la signature isotopique de l'eau constitue un outil de traçage pertinent du changement saisonnier de l'origine des eaux de surface et d'évaluation de la contribution des eaux de haute altitude. À Comps en été, cette contribution de haute altitude est majoritaire par rapport aux autres recharges du Rhône avec une valeur moyenne de 70 % (± 6). L'apport en eau des Alpes est essentiel à étudier, surtout en été, car elles soutiennent le débit d'étiage. Un rôle clé qui, dans le contexte du changement climatique à venir, pourrait ne pas être durable.

Les perspectives de ces travaux de thèse sont de plusieurs ordres et visent d'une part à renforcer la compréhension du fonctionnement hydrologique du système avec :

- Une évaluation, pour l'ensemble des onze forages implantés sur la nappe de Comps, des processus de mélange entre eaux de surface et eaux karstiques. Cette donnée supplémentaire permettra de délimiter les zones d'influences de chacune des masses d'eaux ainsi que l'influence de configurations alternative du champ captant. Ces informations permettront de spatialiser l'information sur l'ensemble de la nappe.
- L'utilisation d'un traceur des temps de transfert ayant une résolution intermédiaire entre temps courts et temps étendu afin de constituer un trait d'union entre la compréhension apportée par le ^{222}Rn et les outils de déconvolution.
- Le déploiement d'outils de mesure géophysique permettrait de caractériser la lithologie de l'aquifère et potentiellement des chenaux d'écoulements préférentiels. Ces informations renforceraient la configuration hétérogène des écoulements modélisée et vérifier la cohérence avec les outils précédents.

D'autre part, les études des expositions du champ captant de Comps, aux contaminants organiques et au changement climatique nécessitent d'être complété avec :

-
- Une évaluation étendue des composés transférés par les eaux de surface et par les eaux karstiques, afin d'une part d'identifier un sous-ensemble de substances représentatif de l'exposition de la ressource caractéristique d'une contamination urbaine. D'autre part de hiérarchiser les composés à abattre en priorité au regard de leur potentiel impact sanitaire,
 - Une évaluation in situ des processus de dégradation et sorption au droit de l'interface nappe rivière et dans la matrice alluviale.
 - La caractérisation spécifique de la contribution des eaux issues de la fonte des glaciers alpins. Cette donnée constitue un enjeu également pour l'ensemble des nappes alluviales exploitées en amont du bassin versant.

Annexes

Chapitre 1

Résultats des analyses des eaux

Sample Name	Station	Date	Nature	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[HCO ₃ ⁻]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	Ionic balance	18O vs V-SMOW2		2H vs V-SMOW2	
				mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	%	‰	Std	‰	Std
C-17-66	Gal	11/08/17	Gardon	5.99E-01	6.45E-02	3.78E-01	1.63E+00	3.00E+00	4.10E-01	1.77E-01	4.80E-01	1.54E+00	-5.2	1.21E-01	-30.9	1.62E-01
C-17-68	Rh	11/08/17	Rhône	6.51E-01	5.04E-02	2.63E-01	1.25E+00	2.19E+00	5.90E-01	5.91E-02	5.99E-01	-4.09E+00	-10.6	5.09E-02	-76.3	1.18E-01
C-17-72	Magnanerie	11/08/17	Eau Karstique	6.37E-01	5.13E-02	4.28E-01	3.68E+00	6.00E+00	7.39E-01	4.09E-01	5.75E-01	3.49E+00	-7.1	2.19E-02	-47.0	2.35E-01
C-17-73	Gal	22/09/17	Gardon	6.19E-01	4.97E-02	2.93E-01	1.63E+00	3.00E+00	4.33E-01	1.03E-02	4.54E-01	1.88E+00	-5.2	3.32E-02	-32.3	1.82E-01
C-17-75	Rh	22/09/17	Rhône	6.26E-01	4.87E-02	2.88E-01	1.61E+00	2.19E+00	6.47E-01	6.58E-02	5.96E-01	4.29E+00	-9.8	3.29E-02	-69.6	7.89E-02
C-17-78	Brasserie	22/09/17	Eau Karstique	5.86E-01	4.00E-02	3.55E-01	3.33E+00	5.00E+00	7.10E-01	3.85E-01	6.35E-01	4.06E+00	-7.3	2.46E-02	-48.5	3.74E-02
C-17-79	Magnanerie	22/09/17	Eau Karstique	5.62E-01	4.11E-02	3.35E-01	3.33E+00	5.00E+00	7.37E-01	4.13E-01	5.77E-01	4.10E+00	-7.0	1.69E-02	-46.5	1.04E-01
C-17-80	Gal	03/10/17	Gardon	5.57E-01	6.39E-02	3.84E-01	1.71E+00	4.10E+00	4.47E-01	9.57E-03	4.61E-01	-6.45E+00	-5.3	2.05E-02	-32.6	1.16E-01
C-17-82	Rh	03/10/17	Rhône	6.93E-01	5.30E-02	2.92E-01	1.59E+00	2.43E+00	7.53E-01	6.68E-02	6.01E-01	5.56E-01	-9.9	2.42E-02	-71.0	6.31E-02
C-17-85	Brasserie	03/10/17	Eau Karstique	5.80E-01	3.92E-02	3.44E-01	3.24E+00	5.26E+00	7.12E-01	3.85E-01	6.34E-01	1.07E+00	-7.1	2.19E-02	-46.0	2.35E-01
C-17-86	Magnanerie	03/10/17	Eau Karstique	7.14E-01	4.76E-02	3.64E-01	3.49E+00	5.68E+00	8.30E-01	4.06E-01	6.84E-01	1.15E+00	-7.0	2.79E-02	-46.3	1.76E-01
C-17-89	PN4	04/10/17	Champ Captant	5.32E-01	4.99E-02	2.76E-01	1.73E+00	2.92E+00	5.85E-01	3.10E-02	5.50E-01	-5.55E-01	-10.1	1.72E-02	-72.1	8.22E-02
C-17-90	PA1	04/10/17	Champ Captant	5.83E-01	5.34E-02	2.80E-01	1.71E+00	2.84E+00	6.28E-01	3.62E-02	5.50E-01	1.33E-01	-9.9	2.27E-02	-70.8	6.93E-02
C-17-91	PN7	04/10/17	Champ Captant	5.72E-01	5.12E-02	3.77E-01	2.67E+00	4.50E+00	6.19E-01	2.11E-01	5.37E-01	2.38E+00	-8.1	1.64E-02	-56.0	2.47E-02
C-17-93	PNORD	20/10/17	Champ Captant	6.14E-01	5.15E-02	2.78E-01	1.68E+00	2.65E+00	7.08E-01	4.43E-02	5.85E-01	2.03E-01	-9.9	2.68E-02	-69.9	4.97E-02
C-17-94	PN4	20/10/17	Champ Captant	6.09E-01	5.30E-02	3.05E-01	1.89E+00	2.84E+00	6.34E-01	3.21E-02	5.68E-01	4.23E+00	-10.1	2.05E-02	-72.0	4.77E-02
C-17-95	PA1	20/10/17	Champ Captant	6.46E-01	5.49E-02	3.09E-01	1.87E+00	2.67E+00	6.76E-01	3.53E-02	5.61E-01	5.75E+00	-10.0	2.00E-02	-70.7	1.64E-02
C-17-96	PN5	20/10/17	Champ Captant	6.17E-01	5.25E-02	4.27E-01	2.77E+00	4.60E+00	7.15E-01	2.47E-01	5.19E-01	3.48E+00	-8.1	1.83E-02	-55.2	8.24E-02
C-17-97	PN7	20/10/17	Champ Captant	5.71E-01	5.02E-02	3.73E-01	2.66E+00	4.52E+00	6.12E-01	1.95E-01	5.28E-01	2.23E+00	-8.2	1.21E-02	-55.9	7.21E-02
C-17-98	Brasserie	20/10/17	Eau Karstique	5.79E-01	3.78E-02	3.44E-01	3.24E+00	5.05E+00	7.14E-01	4.08E-01	6.31E-01	2.35E+00	-7.2	2.98E-02	-47.6	1.34E-01
C-17-99	Magnanerie	20/10/17	Eau Karstique	5.90E-01	3.92E-02	3.38E-01	3.42E+00	5.57E+00	7.44E-01	4.23E-01	5.90E-01	1.38E+00	-7.0	1.89E-02	-46.1	5.48E-02
C-17-102	Rh	20/10/17	Rhône	8.62E-01	5.82E-02	3.36E-01	1.88E+00	2.57E+00	9.79E-01	7.28E-02	6.75E-01	3.76E+00	-9.9	1.10E-02	-70.8	7.95E-02
C-17-100	Gal	20/10/17	Gardon	5.73E-01	6.59E-02	3.97E-01	1.82E+00	3.86E+00	3.68E-01	7.77E-02	3.91E-01	-5.20E-02	-5.3	8.83E-03	-31.7	5.96E-02

Sample Name	Station	Date	Nature	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[HCO ₃ ⁻]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	Ionic balance	18O vs V-SMOW2		2H vs V-SMOW2	
				mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	%	‰	Std	‰	Std
C-17-105	Ga1	08/11/17	Gardon	3.53E-01	5.98E-02	2.59E-01	1.01E+00	1.94E+00	2.52E-01	8.55E-02	3.39E-01	-2.57E-01	-4.4	2.24E-02	-26.8	2.07E-01
C-17-107	Rh	08/11/17	Rhône	8.18E-01	6.25E-02	3.23E-01	1.80E+00	2.56E+00	7.74E-01	8.22E-02	6.48E-01	4.24E+00	-9.5	1.96E-02	-66.7	1.02E-01
C-17-110	Magnanerie	08/11/17	Eau Karstique	5.80E-01	4.16E-02	3.24E-01	3.50E+00	5.63E+00	7.10E-01	4.17E-01	5.73E-01	2.26E+00	-6.6	1.62E-02	-45.0	7.23E-02
C-17-112	PN7	08/11/17	Champ Captant	5.88E-01	5.11E-02	3.79E-01	2.75E+00	4.93E+00	6.53E-01	2.41E-01	5.47E-01	-1.63E-01	-8.1	2.39E-02	-55.4	6.74E-02
C-17-113	PA1	08/11/17	Champ Captant	6.93E-01	5.25E-02	3.04E-01	1.91E+00	2.99E+00	8.07E-01	4.38E-02	5.83E-01	1.68E+00	-9.8	2.09E-02	-69.7	5.61E-02
C-17-114	PN4	08/11/17	Champ Captant	6.85E-01	5.64E-02	3.15E-01	1.98E+00	2.90E+00	7.03E-01	3.71E-02	5.84E-01	5.25E+00	-9.9	3.04E-02	-70.5	1.13E-01
C-17-115	PNORD	08/11/17	Champ Captant	6.83E-01	5.11E-02	2.86E-01	1.73E+00	2.82E+00	8.24E-01	5.69E-02	6.11E-01	-1.58E+00	-9.6	3.50E-02	-68.2	9.42E-02
C-17-116	PN5	08/11/17	Champ Captant	5.82E-01	4.82E-02	4.25E-01	2.72E+00	4.97E+00	7.24E-01	2.67E-01	5.92E-01	-1.64E+00	-7.7	1.69E-02	-51.3	4.07E-02
C-17-117	PA1	22/11/17	Champ Captant	6.60E-01	5.08E-02	3.03E-01	1.80E+00	3.00E+00	7.38E-01	4.22E-02	5.68E-01	7.57E-02	-9.7	1.84E-02	-68.2	8.90E-02
C-17-118	PN4	22/11/17	Champ Captant	6.27E-01	5.20E-02	3.06E-01	1.88E+00	3.00E+00	6.93E-01	3.45E-02	5.82E-01	1.63E+00	-9.9	2.27E-02	-70.8	6.93E-02
C-17-119	PNORD	22/11/17	Champ Captant	6.87E-01	5.29E-02	3.13E-01	1.86E+00	3.00E+00	7.99E-01	3.83E-02	5.39E-01	1.64E+00	-9.5	2.60E-02	-66.3	1.20E-01
C-17-120	PN5	22/11/17	Champ Captant	6.87E-01	5.39E-02	3.28E-01	1.93E+00	3.20E+00	7.54E-01	4.95E-02	5.68E-01	1.11E+00	-9.6	2.40E-02	-67.9	7.61E-02
C-17-121	PN7	22/11/17	Champ Captant	5.68E-01	5.06E-02	3.89E-01	2.74E+00	5.00E+00	6.53E-01	2.47E-01	5.58E-01	-9.56E-01	-8.1	1.64E-02	-54.9	2.47E-02
C-17-124	Rh	22/11/17	Rhône	5.66E-01	4.81E-02	2.72E-01	1.46E+00	3.20E+00	1.28E+00	7.83E-02	4.70E-01	-1.49E+01	-8.9	1.99E-02	-61.9	1.12E-01
C-17-127	Magnanerie	22/11/17	Eau Karstique	5.43E-01	3.84E-02	3.15E-01	3.29E+00	5.00E+00	6.19E-01	3.42E-01	5.77E-01	4.58E+00	-7.1	2.97E-02	-46.6	2.50E-01
C-17-122	Ga1	22/11/17	Gardon	5.31E-01	6.20E-02	3.70E-01	1.77E+00	3.00E+00	4.14E-01	6.79E-02	5.21E-01	3.70E+00	-5.3	2.29E-02	-31.0	2.19E-01
C-17-128	Ga1	06/12/17	Gardon	5.79E-01	6.56E-02	4.01E-01	1.92E+00	3.50E+00	4.22E-01	5.41E-02	5.48E-01	2.01E+00	-5.6	5.49E-02	-32.5	7.98E-02
C-17-130	Rh	06/12/17	Rhône	5.49E-01	4.88E-02	2.29E-01	1.66E+00	2.80E+00	6.39E-01	1.20E-01	4.52E-01	-9.51E-01	-9.7	4.44E-02	-67.4	1.69E-01
C-17-134	PA1	06/12/17	Champ Captant	6.43E-01	4.75E-02	3.02E-01	1.78E+00	3.10E+00	7.30E-01	5.05E-02	5.05E-01	-3.51E-01	-9.9	2.23E-02	-69.7	9.32E-02
C-17-135	PN4	06/12/17	Champ Captant	6.04E-01	4.98E-02	2.89E-01	1.34E+00	2.78E+00	6.84E-01	3.89E-02	5.44E-01	-8.03E+00	-10.3	2.26E-02	-72.4	8.81E-02
C-17-136	PNORD	06/12/17	Champ Captant	6.69E-01	5.02E-02	3.11E-01	1.86E+00	3.08E+00	7.44E-01	4.52E-02	4.81E-01	2.29E+00	-9.8	2.26E-02	-68.3	1.38E-01
C-17-137	PN5	06/12/17	Champ Captant	6.34E-01	4.92E-02	3.10E-01	1.84E+00	3.10E+00	7.30E-01	5.69E-02	5.25E-01	5.65E-01	-9.8	2.15E-02	-69.4	2.22E-01
C-17-138	PN7	06/12/17	Champ Captant	5.55E-01	4.86E-02	3.86E-01	2.71E+00	4.98E+00	6.62E-01	2.51E-01	5.60E-01	-1.54E+00	-8.5	8.13E-02	-57.3	3.76E-01
C-17-140	Ga1	21/12/17	Gardon	6.02E-01	6.66E-02	4.10E-01	2.02E+00	3.96E+00	4.47E-01	5.35E-02	5.65E-01	-5.04E-01	-5.5	3.37E-02	-32.5	5.49E-02
C-17-142	Rh	21/12/17	Rhône	3.73E-01	4.58E-02	1.91E-01	1.65E+00	3.22E+00	3.91E-01	1.42E-01	2.68E-01	-2.31E+00	-9.6	9.10E-03	-66.1	1.12E-01
C-17-144	PA1	21/12/17	Eau Karstique	5.80E-01	4.60E-02	2.99E-01	1.76E+00	3.10E+00	5.91E-01	4.89E-02	4.58E-01	1.06E+00	-9.7	1.92E-02	-68.0	5.85E-02
C-17-145	PN4	21/12/17	Eau Karstique	5.69E-01	4.82E-02	2.93E-01	1.80E+00	2.92E+00	6.16E-01	3.68E-02	5.15E-01	2.05E+00	-9.9	1.67E-02	-69.7	2.28E-02

Sample Name	Station	Date	Nature	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[HCO ₃ ⁻]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	Ionic balance	18O vs V-SMOW2		2H vs V-SMOW2	
				mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	%	‰	Std	‰	Std
C-17-148	PN7	21/12/17	Champ Captant	5.60E-01	4.94E-02	3.89E-01	2.75E+00	5.12E+00	6.18E-01	2.60E-01	5.27E-01	-1.12E+00	-8.1	2.90E-02	-54.8	1.13E-01
C-17-149	Brasserie	21/12/17	Champ Captant	5.52E-01	4.11E-02	3.13E-01	3.43E+00	6.84E+00	6.72E-01	3.73E-01	5.55E-01	-5.35E+00	-7.4	2.98E-02	-48.6	1.34E-01
C-17-150	Magnanerie	21/12/17	Champ Captant	5.37E-01	4.16E-02	3.08E-01	3.35E+00	7.38E+00	6.58E-01	4.25E-01	4.93E-01	-8.97E+00	-7.1	2.47E-02	-46.1	4.38E-02
C-18-1	Brasserie	16/01/18	Eau Karstique	5.67E-01	3.68E-02	3.42E-01	3.21E+00	5.00E+00	7.09E-01	3.81E-01	6.41E-01	2.21E+00	-7.4	3.30E-02	-48.6	1.67E-01
C-18-2	Magnanerie	16/01/18	Eau Karstique	5.29E-01	5.64E-02	3.03E-01	3.43E+00	5.50E+00	6.80E-01	4.43E-01	5.85E-01	1.64E+00	-6.8	2.93E-01	-45.4	4.86E-02
C-18-3	Ga1	16/01/18	Gardon	4.53E-01	4.78E-02	3.45E-01	1.07E+00	1.88E+00	2.98E-01	6.46E-02	4.71E-01	2.32E+00	-5.7	1.61E-02	-33.0	1.60E-01
C-18-5	Rh	16/01/18	Rhône	3.18E-01	4.37E-02	1.98E-01	1.58E+00	2.84E+00	3.39E-01	1.19E-01	2.71E-01	1.03E+00	-9.0	6.66E-02	-61.5	1.73E-01
C-18-8	PN4	16/01/18	Champ Captant	5.32E-01	4.74E-02	2.89E-01	1.81E+00	3.00E+00	5.89E-01	5.21E-02	4.89E-01	1.58E+00	-9.8	2.39E-02	-68.0	4.11E-02
C-18-9	PA1	16/01/18	Champ Captant	5.17E-01	4.66E-02	3.04E-01	1.83E+00	3.00E+00	5.35E-01	6.08E-02	4.17E-01	4.30E+00	-9.6	3.11E-02	-67.0	7.02E-02
C-18-10	PN7	16/01/18	Champ Captant	5.53E-01	4.88E-02	3.75E-01	2.63E+00	4.00E+00	6.37E-01	2.16E-01	5.47E-01	5.26E+00	-8.3	7.63E-02	-56.9	1.20E-01
C-18-11	Brasserie	31/01/18	Eau Karstique	5.46E-01	3.57E-02	3.27E-01	3.06E+00	5.24E+00	6.71E-01	3.56E-01	6.09E-01	-8.58E-01	-7.4	2.39E-02	-49.0	1.15E-01
C-18-12	Magnanerie	31/01/18	Eau Karstique	4.84E-01	7.73E-02	2.79E-01	3.25E+00	5.50E+00	6.04E-01	4.42E-01	5.48E-01	-1.64E-01	-6.9	1.40E-02	-44.0	9.66E-02
C-18-13	Ga1	31/01/18	Gardon	3.03E-01	3.85E-02	2.62E-01	1.00E+00	1.95E+00	2.28E-01	8.31E-02	3.14E-01	-3.42E-01	-6.0	1.74E-02	-34.3	9.82E-02
C-18-15	Rh	31/01/18	Rhône	2.64E-01	4.06E-02	1.77E-01	1.55E+00	2.84E+00	2.59E-01	1.07E-01	2.25E-01	1.42E+00	-9.1	1.22E-02	-62.1	1.22E-01
C-18-18	PNORD	31/01/18	Champ Captant	4.74E-01	4.68E-02	2.78E-01	1.72E+00	3.16E+00	5.19E-01	5.35E-02	4.25E-01	-7.04E-01	-9.3	2.07E-02	-64.0	6.13E-02
C-18-19	PN4	31/01/18	Champ Captant	5.06E-01	4.74E-02	2.82E-01	1.77E+00	3.10E+00	5.43E-01	4.97E-02	4.56E-01	5.69E-01	-9.6	3.10E-02	-66.8	3.33E-02
C-18-20	PA1	31/01/18	Champ Captant	4.83E-01	4.66E-02	2.92E-01	1.79E+00	3.31E+00	4.98E-01	4.50E-02	3.97E-01	4.35E-01	-9.5	1.63E-02	-65.9	7.66E-02
C-18-21	PN5	31/01/18	Champ Captant	4.71E-01	4.43E-02	2.85E-01	1.76E+00	3.27E+00	4.66E-01	5.43E-02	3.86E-01	6.27E-01	-9.3	2.91E-02	-63.7	3.55E-02
C-18-22	PN7	31/01/18	Champ Captant	5.35E-01	4.96E-02	3.49E-01	2.40E+00	4.32E+00	6.05E-01	1.64E-01	5.11E-01	-1.30E-01	-8.7	2.21E-02	-59.0	9.18E-02
C-18-23	Ga1	15/02/18	Gardon	4.02E-01	4.40E-02	3.19E-01	1.26E+00	2.44E+00	2.83E-01	7.12E-02	4.11E-01	-9.02E-02	-5.8	4.02E-02	-33.4	7.35E-02
C-18-25	Rh	15/02/18	Rhône	3.92E-01	4.76E-02	2.31E-01	1.73E+00	3.12E+00	3.83E-01	1.13E-01	3.50E-01	6.16E-01	-9.4	2.19E-02	-64.4	1.12E-01
C-18-26	PNORD	15/02/18	Champ Captant	4.49E-01	4.78E-02	2.80E-01	1.73E+00	3.24E+00	4.20E-01	5.11E-02	3.67E-01	9.08E-01	-9.2	3.42E-02	-62.8	1.13E-01
C-18-27	PN7	15/02/18	Champ Captant	5.95E-01	5.09E-02	4.55E-01	2.94E+00	5.20E+00	7.05E-01	3.14E-01	5.96E-01	9.61E-02	-7.5	2.62E-02	-49.9	7.40E-02
C-18-28	PN5	15/02/18	Champ Captant	5.61E-01	5.19E-02	3.88E-01	2.88E+00	5.18E+00	6.69E-01	3.03E-01	5.92E-01	-1.26E+00	-7.8	4.46E-02	-52.1	9.17E-02
C-18-29	PN4	15/02/18	Champ Captant	4.85E-01	4.72E-02	2.75E-01	1.73E+00	3.08E+00	5.11E-01	5.62E-02	4.39E-01	1.81E-01	-9.6	2.12E-02	-66.2	6.16E-02
C-18-30	PA1	15/02/18	Champ Captant	4.83E-01	4.70E-02	3.06E-01	1.90E+00	3.48E+00	4.90E-01	6.70E-02	4.06E-01	9.07E-01	-9.3	2.26E-02	-64.4	1.06E-01
C-18-32	Magnanerie	15/02/18	Eau Karstique	4.67E-01	6.11E-02	2.96E-01	3.28E+00	6.10E+00	6.04E-01	4.42E-01	5.48E-01	-3.47E+00	-6.8	1.49E-02	-43.7	1.21E-01

Sample Name	Station	Date	Nature	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[HCO ₃ ⁻]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	Ionic balance	18O vs V-SMOW2		2H vs V-SMOW2	
				mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	%	‰	Std	‰	Std
C-18-35	PNORD	28/02/18	Champ Captant	4.49E-01	4.48E-02	2.78E-01	1.70E+00	2.90E+00	4.42E-01	6.19E-02	3.86E-01	3.29E+00	-9.2	9.16E-02	-63.3	4.97E-02
C-18-36	PN4	28/02/18	Champ Captant	4.95E-01	4.85E-02	2.77E-01	1.74E+00	3.30E+00	5.47E-01	5.69E-02	4.63E-01	-2.66E+00	-9.7	1.97E-02	-67.1	8.07E-02
C-18-37	PA1	28/02/18	Champ Captant	4.50E-01	5.27E-02	2.84E-01	1.76E+00	3.44E+00	4.80E-01	5.95E-02	4.06E-01	-2.23E+00	-9.4	2.41E-02	-64.9	5.50E-02
C-18-38	PN7	28/02/18	Champ Captant	5.48E-01	5.84E-02	3.70E-01	2.72E+00	4.70E+00	6.57E-01	2.47E-01	5.64E-01	3.96E-01	-8.1	2.13E-01	-55.9	2.04E-01
C-18-39	PN5	28/02/18	Champ Captant	5.81E-01	6.39E-02	4.53E-01	2.98E+00	4.66E+00	7.31E-01	3.47E-01	6.12E-01	3.74E+00	-8.7	2.81E-02	-59.0	1.01E-01
C-18-41	Gal	14/03/18	Gardon	2.43E-01	3.31E-02	2.56E-01	8.88E-01	1.72E+00	1.78E-01	6.40E-02	2.47E-01	2.15E+00	-6.3	2.47E-02	-36.7	7.91E-02
C-18-42	Rh	14/03/18	Rhône	3.83E-01	4.15E-02	2.10E-01	1.57E+00	2.88E+00	2.80E-01	1.11E-01	3.04E-01	1.22E+00	-9.3	4.07E-02	-63.5	4.18E-01
C-18-45	PNORD	14/03/18	Champ Captant	4.37E-01	4.25E-02	2.71E-01	1.67E+00	3.02E+00	4.13E-01	5.54E-02	3.80E-01	1.36E+00	-8.9	1.42E-02	-60.2	1.05E-01
C-18-46	PN4	14/03/18	Champ Captant	4.96E-01	4.79E-02	2.73E-01	1.72E+00	2.96E+00	5.29E-01	5.83E-02	4.58E-01	8.08E-01	-9.4	6.26E-03	-65.0	7.31E-02
C-18-47	PA1	14/03/18	Champ Captant	4.39E-01	4.51E-02	2.74E-01	1.70E+00	3.02E+00	4.50E-01	5.55E-02	4.11E-01	1.05E+00	-9.3	2.28E-02	-63.4	2.47E-02
C-18-48	PN5	14/03/18	Champ Captant	5.50E-01	4.77E-02	3.96E-01	2.56E+00	4.42E+00	6.52E-01	2.48E-01	5.57E-01	5.65E-01	-8.0	1.66E-02	-52.9	1.22E-01
C-18-49	PN7	14/03/18	Champ Captant	5.35E-01	5.03E-02	3.59E-01	2.58E+00	4.42E+00	6.33E-01	2.40E-01	5.42E-01	6.32E-01	-8.3	1.42E-02	-56.0	6.89E-02
C-18-50	Brasserie	14/03/18	Eau Karstique	5.55E-01	4.04E-02	3.23E-01	2.97E+00	5.70E+00	7.09E-01	3.83E-01	6.42E-01	-5.84E+00	-7.4	1.20E-02	-48.8	3.33E-02
C-18-51	Magnanerie	14/03/18	Eau Karstique	4.78E-01	4.20E-02	2.78E-01	3.22E+00	5.66E+00	6.20E-01	3.96E-01	5.40E-01	-1.63E+00	-6.9	2.72E-02	-44.5	6.39E-02
C-18-52	Gal	30/03/18	Gardon	4.51E-01	4.98E-02	3.76E-01	1.34E+00	2.60E+00	2.95E-01	6.25E-02	4.72E-01	3.43E-01	-5.8	2.58E-02	-33.0	1.32E-01
C-18-53	Rh	30/03/18	Rhône	3.18E-01	3.69E-02	2.04E-01	1.64E+00	3.14E+00	3.28E-01	1.06E-01	2.61E-01	-7.69E-01	-9.2	1.08E-02	-62.6	5.04E-02
C-18-55	PNORD	30/03/18	Champ Captant	4.25E-01	4.23E-02	2.70E-01	1.67E+00	3.08E+00	4.03E-01	4.59E-02	3.68E-01	1.02E+00	-8.9	1.16E-02	-60.0	1.05E-01
C-18-56	PN4	30/03/18	Champ Captant	4.82E-01	4.59E-02	2.71E-01	1.72E+00	3.12E+00	4.80E-01	5.92E-02	4.31E-01	-1.79E-02	-9.3	4.79E-02	-65.2	5.32E-02
C-18-57	PA1	30/03/18	Champ Captant	4.25E-01	4.28E-02	2.67E-01	1.68E+00	3.04E+00	4.20E-01	5.53E-02	3.86E-01	8.38E-01	-9.1	4.77E-02	-62.7	1.71E-01
C-18-58	PN5	30/03/18	Champ Captant	5.50E-01	4.54E-02	4.10E-01	2.61E+00	4.59E+00	6.48E-01	2.73E-01	5.55E-01	1.67E-01	-7.8	1.92E-02	-51.7	5.69E-02
C-18-59	PN7	30/03/18	Champ Captant	5.47E-01	5.23E-02	3.73E-01	2.70E+00	4.61E+00	6.65E-01	3.01E-01	5.79E-01	1.41E-01	-8.1	1.72E-02	-53.7	6.15E-02
C-18-61	Magnanerie	30/03/18	Eau Karstique	4.73E-01	3.88E-02	2.79E-01	3.15E+00	4.97E+00	6.28E-01	4.62E-01	5.52E-01	1.50E+00	-6.9	2.93E-02	-44.6	6.02E-02
C-18-62	PNORD	12/04/18	Champ Captant	3.88E-01	4.05E-02	2.50E-01	1.57E+00	3.16E+00	4.02E-01	6.48E-02	3.63E-01	-3.33E+00	-8.9	9.88E-03	-60.8	8.01E-02
C-18-63	PN4	12/04/18	Champ Captant	4.54E-01	4.42E-02	2.63E-01	1.62E+00	3.38E+00	4.92E-01	6.24E-02	4.41E-01	-6.10E+00	-9.5	2.43E-02	-65.5	7.00E-02
C-18-64	PA1	12/04/18	Champ Captant	4.12E-01	4.17E-02	2.60E-01	1.65E+00	3.18E+00	4.29E-01	5.97E-02	3.93E-01	-2.02E+00	-9.2	1.49E-02	-63.4	8.25E-02
C-18-66	PN7	12/04/18	Champ Captant	5.28E-01	4.91E-02	3.62E-01	2.65E+00	4.46E+00	6.68E-01	3.05E-01	5.81E-01	7.03E-02	-8.1	1.64E-02	-53.4	6.15E-02
C-18-67	PN5	12/04/18	Champ Captant	5.08E-01	4.53E-02	3.78E-01	2.42E+00	4.34E+00	6.52E-01	2.68E-01	5.62E-01	-1.86E+00	-7.7	2.16E-01	-52.4	8.34E-02

Sample Name	Station	Date	Nature	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[HCO ₃ ⁻]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	Ionic balance	18O vs V-SMOW2		2H vs V-SMOW2	
				mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	%	‰	Std	‰	Std
C-18-68	Ga1	12/04/18	Gardon	1.73E-01	4.32E-02	1.68E-01	8.08E-01	2.48E+00	1.44E-01	4.96E-02	1.55E-01	-1.59E+01	-6.4	1.83E-02	-38.9	5.44E-02
C-18-69	Rh	12/04/18	Rhône	3.08E-01	3.59E-02	2.02E-01	1.56E+00	3.04E+00	3.26E-01	1.02E-01	3.17E-01	-2.90E+00	-9.1	2.77E-01	-65.5	3.62E-01
C-18-72	PNORD	27/04/18	Champ Captant	4.13E-01	4.47E-02	2.71E-01	1.71E+00	3.08E+00	3.82E-01	5.91E-02	3.73E-01	1.69E+00	-8.8	3.50E-02	-58.6	1.52E-01
C-18-73	PN4	27/04/18	Champ Captant	4.46E-01	4.43E-02	2.53E-01	1.62E+00	3.22E+00	4.60E-01	6.24E-02	4.37E-01	-4.22E+00	-9.3	2.08E-02	-63.4	1.05E-01
C-18-74	PA1	27/04/18	Champ Captant	3.81E-01	4.06E-02	2.41E-01	1.54E+00	3.00E+00	4.03E-01	5.49E-02	4.01E-01	-3.35E+00	-9.0	2.72E-02	-61.6	7.38E-02
C-18-76	PN7	27/04/18	Champ Captant	5.23E-01	5.07E-02	3.62E-01	2.63E+00	4.41E+00	6.73E-01	3.27E-01	5.94E-01	-2.93E-01	-8.1	2.87E-02	-53.9	5.68E-02
C-18-77	PN5	27/04/18	Champ Captant	5.33E-01	4.54E-02	4.06E-01	2.58E+00	4.64E+00	6.93E-01	3.21E-01	5.92E-01	-2.14E+00	-7.6	5.10E-03	-50.4	6.92E-02
C-18-78	Ga1	27/04/18	Gardon	3.88E-01	4.47E-02	3.19E-01	1.22E+00	2.48E+00	2.71E-01	5.17E-02	4.16E-01	-1.74E+00	-5.9	1.23E-02	-33.8	4.71E-02
C-18-79	Rh	27/04/18	Rhône	3.27E-01	3.56E-02	2.40E-01	1.53E+00	2.88E+00	3.24E-01	7.49E-02	4.44E-01	-3.14E+00	-10.7	5.10E-02	-74.7	1.81E-01
C-18-81	Magnanerie	27/04/18	Eau Karstique	4.33E-01	3.83E-02	2.73E-01	3.03E+00	5.30E+00	5.42E-01	4.46E-01	5.31E-01	-1.96E+00	-7.2	1.01E-02	-46.6	1.63E-01
C-18-82	Brasserie	27/04/18	Eau Karstique	5.55E-01	3.97E-02	3.37E-01	3.16E+00	5.09E+00	7.45E-01	4.91E-01	6.82E-01	-7.13E-01	-7.4	1.01E-02	-49.0	8.04E-02
C-18-83	PNORD	09/05/18	Champ Captant	3.79E-01	4.00E-02	2.47E-01	1.53E+00	3.04E+00	3.67E-01	5.26E-02	3.88E-01	-3.16E+00	-8.9	2.90E-02	-59.8	5.90E-02
C-18-84	PN4	09/05/18	Champ Captant	4.28E-01	5.00E-02	2.48E-01	1.59E+00	2.94E+00	4.52E-01	5.72E-02	4.41E-01	-2.13E+00	-9.4	1.35E-02	-64.3	1.21E-01
C-18-85	PA1	09/05/18	Champ Captant	3.81E-01	4.28E-02	2.45E-01	1.58E+00	3.02E+00	3.92E-01	4.50E-02	4.19E-01	-2.74E+00	-9.2	2.16E-02	-62.6	5.19E-02
C-18-86	PN5	09/05/18	Champ Captant	5.18E-01	4.71E-02	3.88E-01	2.46E+00	4.42E+00	6.43E-01	2.42E-01	5.50E-01	-1.06E+00	-7.9	1.13E-02	-51.9	7.84E-02
C-18-87	PN7	09/05/18	Champ Captant	5.17E-01	4.75E-02	3.65E-01	2.63E+00	4.56E+00	6.66E-01	2.88E-01	5.80E-01	-9.30E-01	-8.0	2.89E-02	-53.4	6.43E-02
C-18-88	Ga1	09/05/18	Gardon	4.06E-01	4.61E-02	3.30E-01	1.23E+00	2.68E+00	2.79E-01	4.67E-02	4.25E-01	-3.71E+00	-5.9	1.75E-02	-33.8	6.42E-02
C-18-89	Rh	09/05/18	Rhône	3.16E-01	3.20E-02	2.39E-01	1.39E+00	2.44E+00	3.35E-01	7.07E-02	5.09E-01	-3.37E+00	-10.9	5.38E-02	-75.9	1.49E-01
C-18-92	PNORD	23/05/18	Champ Captant	3.93E-01	4.20E-02	2.54E-01	1.59E+00	3.14E+00	3.76E-01	4.42E-02	4.04E-01	-2.88E+00	-8.9	3.46E-02	-60.5	4.05E-02
C-18-93	PN4	23/05/18	Champ Captant	4.26E-01	5.50E-02	2.50E-01	1.58E+00	2.84E+00	4.56E-01	5.32E-02	4.52E-01	-1.36E+00	-9.5	2.72E-02	-65.3	5.14E-02
C-18-94	PA1	23/05/18	Champ Captant	3.94E-01	4.85E-02	2.47E-01	1.59E+00	3.04E+00	4.00E-01	3.74E-02	4.45E-01	-2.86E+00	-9.5	6.87E-02	-65.0	7.97E-02
C-18-95	PN5	23/05/18	Champ Captant	5.04E-01	4.08E-02	3.75E-01	2.37E+00	4.42E+00	6.23E-01	2.41E-01	5.53E-01	-2.79E+00	-7.8	2.14E-02	-52.0	8.00E-02
C-18-96	PN7	23/05/18	Champ Captant	5.16E-01	4.96E-02	3.63E-01	2.62E+00	4.64E+00	6.74E-01	3.36E-01	6.04E-01	-2.48E+00	-7.9	3.38E-02	-53.1	6.15E-02
C-18-99	Ga1	23/05/18	Gardon	3.82E-01	4.90E-02	3.29E-01	1.47E+00	3.06E+00	2.84E-01	6.40E-02	4.36E-01	-3.12E+00	-5.9	2.92E-02	-34.7	1.30E-01
C-18-100	Rh	23/05/18	Rhône	3.65E-01	3.94E-02	2.23E-01	1.38E+00	2.48E+00	4.28E-01	9.78E-02	4.45E-01	-3.71E+00	-9.8	3.23E-01	-69.9	4.95E-01
C-18-103	PNORD	06/06/18	Champ Captant	3.85E-01	4.12E-02	2.51E-01	1.56E+00	3.04E+00	3.55E-01	3.82E-02	3.91E-01	-2.01E+00	-9.0	5.31E-02	-60.3	2.30E-01
C-18-104	PN4	06/06/18	Champ Captant	4.53E-01	4.77E-02	2.61E-01	1.66E+00	3.00E+00	4.50E-01	4.65E-02	4.45E-01	-5.61E-01	-9.5	2.63E-02	-65.2	1.31E-01

Sample Name	Station	Date	Nature	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[HCO ₃ ⁻]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	Ionic balance	18O vs V-SMOW2		2H vs V-SMOW2	
				mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	%	‰	Std	‰	Std
C-18-105	PA1	06/06/18	Champ Captant	4.07E-01	4.43E-02	2.46E-01	1.65E+00	3.18E+00	4.08E-01	3.53E-02	4.34E-01	-2.89E+00	-9.3	2.32E-01	-63.7	4.43E-01
C-18-107	PN7	06/06/18	Champ Captant	5.60E-01	6.28E-02	3.81E-01	3.01E+00	4.60E+00	6.72E-01	3.31E-01	5.84E-01	4.52E+00	-7.9	3.01E-02	-52.5	1.03E-01
C-18-108	Ga1	06/06/18	Gardon	3.48E-01	4.25E-02	2.92E-01	1.10E+00	2.10E+00	2.26E-01	4.34E-02	3.49E-01	1.80E+00	-6.0	3.59E-02	-35.1	1.42E-01
C-18-109	Rh	06/06/18	Rhône	3.26E-01	3.67E-02	2.16E-01	1.42E+00	2.68E+00	3.46E-01	7.24E-02	3.91E-01	-3.32E+00	-10.5	6.67E-02	-72.4	2.09E-01
C-18-112	Magnanerie	06/06/18	Eau Karstique	4.80E-01	3.64E-02	2.68E-01	1.74E+00	5.57E+00	6.22E-01	4.34E-01	5.37E-01	-2.58E+01	-7.1	2.38E-02	-46.4	1.10E-01
C-18-113	Brasserie	06/06/18	Eau Karstique	5.60E-01	3.84E-02	3.35E-01	1.78E+00	5.49E+00	7.42E-01	4.78E-01	6.53E-01	-2.49E+01	-7.4	5.49E-02	-49.0	7.24E-02
C-18-114	Ga1	21/06/18	Gardon	4.15E-01	5.12E-02	4.19E-01	1.44E+00	2.68E+00	2.63E-01	3.18E-02	3.83E-01	5.48E+00	-5.8	2.90E-02	-33.8	9.25E-02
C-18-115	Rh	21/06/18	Rhône	3.23E-01	4.01E-02	2.76E-01	1.50E+00	2.60E+00	3.07E-01	6.54E-02	4.12E-01	1.58E+00	-10.6	1.31E-02	-73.5	1.07E-01
C-18-119	Magnanerie	21/06/18	Eau Karstique	4.89E-01	4.62E-02	3.54E-01	3.23E+00	6.10E+00	6.27E-01	4.45E-01	5.32E-01	-3.34E+00	-7.1	1.13E-02	-45.4	1.40E-01
C-18-120	PA1	21/06/18	Champ Captant	4.19E-01	5.24E-02	2.81E-01	1.82E+00	3.08E+00	3.93E-01	3.78E-02	4.00E-01	4.10E+00	-9.4	1.71E-02	-63.9	1.15E-01
C-18-121	PN4	21/06/18	Champ Captant	4.57E-01	5.39E-02	2.79E-01	1.79E+00	3.08E+00	4.37E-01	4.46E-02	4.31E-01	2.48E+00	-9.7	1.07E-02	-66.5	4.77E-02
C-18-123	PN7	21/06/18	Champ Captant	5.95E-01	5.64E-02	4.34E-01	3.15E+00	4.66E+00	6.80E-01	3.45E-01	5.82E-01	6.62E+00	-7.9	5.98E-03	-51.3	6.37E-02
C-18-125	Ga1	11/07/18	Gardon	5.31E-01	6.13E-02	4.74E-01	1.74E+00	3.48E+00	3.44E-01	3.56E-02	4.86E-01	1.84E+00	-5.8	1.86E-02	-33.2	1.16E-01
C-18-126	Rh	11/07/18	Rhône	4.14E-01	4.56E-02	2.88E-01	1.41E+00	2.30E+00	3.95E-01	6.35E-02	5.07E-01	1.18E+00	-11.1	2.26E-02	-78.4	1.21E-01
C-18-129	PNORD	11/07/18	Champ Captant	4.15E-01	5.37E-02	3.14E-01	1.70E+00	2.96E+00	3.64E-01	3.31E-02	4.47E-01	2.78E+00	-9.9	1.58E-02	-67.4	2.10E-02
C-18-130	PA1	11/07/18	Champ Captant	4.13E-01	5.45E-02	3.07E-01	1.74E+00	2.98E+00	3.93E-01	3.46E-02	4.80E-01	2.25E+00	-9.3	2.26E-02	-71.6	1.21E-01
C-18-131	PN4	11/07/18	Champ Captant	4.62E-01	5.39E-02	3.19E-01	1.78E+00	3.02E+00	4.31E-01	4.17E-02	4.77E-01	2.94E+00	-10.1	2.21E-02	-69.3	9.25E-02
C-18-132	PN5	11/07/18	Champ Captant	5.82E-01	5.65E-02	5.40E-01	2.92E+00	5.29E+00	7.36E-01	3.23E-01	6.02E-01	9.69E-02	-7.5	3.28E-02	-47.7	1.45E-01
C-18-133	PN7	11/07/18	Champ Captant	5.74E-01	5.15E-02	4.84E-01	3.21E+00	4.39E+00	7.17E-01	4.07E-01	6.17E-01	8.60E+00	-7.8	1.74E-02	-50.2	5.14E-02
C-18-135	Brasserie	11/07/18	Eau Karstique	5.74E-01	3.92E-02	4.17E-01	3.40E+00	5.58E+00	7.37E-01	4.75E-01	6.63E-01	7.87E-01	-7.3	3.43E-01	-48.4	1.21E-01
C-18-136	Ga1	20/07/18	Gardon	5.22E-01	6.01E-02	4.59E-01	1.82E+00	3.42E+00	3.64E-01	3.40E-02	4.82E-01	3.55E+00	-5.7	1.82E-02	-32.8	1.42E-01
C-18-137	Rh	20/07/18	Rhône	4.13E-01	4.38E-02	3.28E-01	1.45E+00	1.88E+00	4.15E-01	4.39E-02	6.02E-01	6.24E+00	-11.0	2.95E-01	-80.6	4.46E-01
C-18-140	PNORD	20/07/18	Champ Captant	4.18E-01	5.70E-02	3.09E-01	1.69E+00	2.70E+00	3.86E-01	3.59E-02	4.76E-01	4.61E+00	-10.2	3.97E-02	-70.6	4.96E-02
C-18-143	PA1	20/07/18	Champ Captant	4.23E-01	5.35E-02	3.05E-01	1.76E+00	3.00E+00	4.10E-01	3.54E-02	4.97E-01	1.80E+00	-10.3	3.20E-02	-71.4	5.59E-02
C-18-144	PN4	20/07/18	Champ Captant	4.55E-01	5.30E-02	3.16E-01	1.78E+00	2.90E+00	4.47E-01	4.93E-02	4.85E-01	3.60E+00	-10.2	4.16E-02	-70.8	6.58E-02
C-18-145	Magnanerie	20/07/18	Eau Karstique	5.56E-01	3.83E-02	4.03E-01	3.30E+00	5.52E+00	7.55E-01	4.92E-01	5.89E-01	3.22E-01	-7.3	2.04E-02	-46.5	8.28E-02
C-18-146	Brasserie	20/07/18	Eau Karstique	5.68E-01	4.50E-02	4.47E-01	3.34E+00	5.80E+00	7.39E-01	4.79E-01	6.64E-01	-1.01E+00	-7.0	3.76E-01	-47.8	3.98E-01

Sample Name	Station	Date	Nature	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[HCO ₃ ⁻]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	Ionic balance	18O vs V-SMOW2		2H vs V-SMOW2	
				mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	%	‰	Std	‰	Std
C-18-147	Gal	31/07/18	Gardon	5.42E-01	6.30E-02	4.67E-01	1.80E+00	3.52E+00	3.76E-01	2.70E-02	5.01E-01	2.22E+00	-5.7	1.75E-02	-32.7	5.99E-02
C-18-148	Rh	31/07/18	Rhône	5.15E-01	4.52E-02	3.25E-01	1.49E+00	2.30E+00	4.82E-01	5.16E-02	5.83E-01	2.41E+00	-11.0	2.94E-02	-77.0	1.38E-01
C-18-152	Magnanerie	31/07/18	Eau Karstique	5.64E-01	4.34E-02	4.43E-01	3.41E+00	5.84E+00	7.39E-01	5.02E-01	5.84E-01	4.36E-01	-7.3	4.98E-02	-46.5	7.78E-02
C-18-155	PNORD	31/07/18	Champ Captant	4.32E-01	5.29E-02	3.12E-01	1.70E+00	3.00E+00	4.11E-01	3.98E-02	5.08E-01	4.80E-01	-10.3	1.05E-02	-71.2	7.05E-02
C-18-156	PA1	31/07/18	Champ Captant	4.61E-01	5.87E-02	3.25E-01	1.88E+00	2.86E+00	4.34E-01	3.88E-02	5.30E-01	5.70E+00	-10.3	1.70E-01	-72.6	3.21E-01
C-18-157	PN4	31/07/18	Champ Captant	4.44E-01	5.02E-02	3.05E-01	1.72E+00	2.88E+00	4.37E-01	4.17E-02	5.00E-01	2.00E+00	-10.4	1.81E-02	-71.9	7.25E-02
C-18-158	PN5	07/08/18	Champ Captant	5.37E-01	4.95E-02	4.65E-01	2.57E+00	4.95E+00	6.19E-01	2.48E-01	5.78E-01	-2.36E+00	-8.5	3.92E-02	-56.7	3.88E-02
C-18-159	PN7	07/08/18	Champ Captant	5.63E-01	5.00E-02	4.60E-01	3.09E+00	4.98E+00	6.99E-01	3.91E-01	6.28E-01	2.52E+00	-8.0	2.59E-02	-52.8	5.21E-02
C-18-161	PA1	07/08/18	Champ Captant	4.55E-01	5.20E-02	3.10E-01	1.75E+00	2.82E+00	4.37E-01	2.68E-02	5.40E-01	2.87E+00	-10.4	1.06E-02	-72.7	4.10E-02
C-18-162	PN4	07/08/18	Champ Captant	4.53E-01	5.57E-02	3.08E-01	1.78E+00	2.84E+00	4.36E-01	3.85E-02	5.05E-01	3.91E+00	-10.4	1.43E-02	-71.9	4.60E-02
C-18-163	Gal	07/08/18	Gardon	5.42E-01	6.29E-02	4.57E-01	1.80E+00	3.52E+00	3.68E-01	2.13E-02	4.83E-01	2.44E+00	-5.7	2.57E-02	-33.0	9.00E-02
C-18-164	Rh	07/08/18	Rhône	4.93E-01	4.73E-02	3.26E-01	1.43E+00	2.18E+00	4.92E-01	3.85E-02	6.14E-01	1.50E+00	-11.1	3.44E-02	-78.1	1.32E-01
C-18-166	Magnanerie	07/08/18	Eau Karstique	5.85E-01	4.46E-02	4.69E-01	3.45E+00	5.77E+00	7.65E-01	5.44E-01	6.14E-01	9.19E-01	-7.3	1.69E-02	-47.1	6.19E-02
C-18-167	Gal	29/08/18	Gardon	5.13E-01	4.79E-02	3.43E-01	1.52E+00	3.56E+00	3.95E-01	4.91E-02	5.13E-01	-7.94E+00	-5.4	-5.49E+00	-31.7	2.01E-01
C-18-168	Rh	29/08/18	Rhône	5.85E-01	7.60E-02	4.99E-01	2.02E+00	2.50E+00	5.44E-01	5.51E-02	6.69E-01	1.25E+01	-10.8	2.03E-02	-76.6	8.86E-02
C-18-171	PN7	29/08/18	Champ Captant	5.02E-01	4.72E-02	3.87E-01	2.51E+00	3.70E+00	6.00E-01	2.40E-01	5.72E-01	5.55E+00	-8.2	2.82E-01	-57.4	3.08E-01
C-18-172	PN4	29/08/18	Champ Captant	4.92E-01	6.07E-02	3.31E-01	1.91E+00	2.86E+00	4.75E-01	3.00E-02	5.38E-01	6.25E+00	-9.8	6.73E-02	-69.0	2.74E-01
C-18-173	PN4	19/09/18	Champ Captant	4.98E-01	5.40E-02	2.98E-01	1.83E+00	2.86E+00	4.85E-01	3.91E-02	5.70E-01	3.05E+00	-10.3	1.47E-02	-73.2	5.91E-02
C-18-174	PA1	19/09/18	Champ Captant	5.78E-01	7.13E-02	3.74E-01	2.18E+00	2.98E+00	5.10E-01	3.13E-02	5.86E-01	1.02E+01	-10.3	2.44E-02	-72.1	7.56E-02
C-18-175	PN5	19/09/18	Champ Captant	5.73E-01	5.47E-02	5.03E-01	2.75E+00	4.32E+00	6.82E-01	2.70E-01	6.18E-01	4.59E+00	-8.1	4.99E-02	-54.2	6.05E-02
C-18-176	PN7	19/09/18	Champ Captant	6.60E-01	6.28E-02	5.37E-01	3.00E+00	5.35E+00	7.34E-01	4.07E-01	6.47E-01	7.64E-02	-7.7	1.68E-02	-51.1	9.27E-02
C-18-178	PNORD	19/09/18	Champ Captant	5.96E-01	5.47E-02	3.53E-01	1.65E+00	2.90E+00	6.41E-01	6.31E-02	6.77E-01	-3.20E+00	-8.5	3.92E-02	-56.7	3.88E-02
C-18-179	PNORD	03/10/18	Champ Captant	5.21E-01	5.83E-02	3.47E-01	1.87E+00	2.78E+00	5.37E-01	2.70E-02	6.01E-01	4.92E+00	-10.1	9.27E-02	-70.9	1.28E-01
C-18-180	PN5	03/10/18	Champ Captant	5.76E-01	5.27E-02	5.00E-01	2.76E+00	4.50E+00	6.81E-01	2.58E-01	3.48E-01	7.61E+00	-7.8	9.27E-02	-54.9	9.27E-02
C-18-181	PN7	03/10/18	Champ Captant	5.25E-01	4.91E-02	4.14E-01	2.65E+00	4.52E+00	6.32E-01	2.59E-01	5.79E-01	9.58E-01	-8.1	3.15E-01	-55.9	3.74E-01
C-18-182	PN4	03/10/18	Champ Captant	5.50E-01	5.70E-02	3.63E-01	1.99E+00	2.38E+00	5.15E-01	3.99E-02	5.91E-01	1.27E+01	-10.3	5.75E-02	-72.6	4.81E-02
C-18-183	PA1	03/10/18	Champ Captant	5.70E-01	6.80E-02	3.71E-01	2.09E+00	2.94E+00	5.47E-01	3.25E-02	5.79E-01	8.55E+00	-10.1	1.50E-02	-71.5	3.69E-02

Sample Name	Station	Date	Nature	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[HCO ₃ ⁻]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	Ionic balance	18O vs V-SMOW2		2H vs V-SMOW2	
				mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	%	‰	Std	‰	Std
C-18-185	Magnanerie	03/10/18	Eau Karstique	5.53E-01	3.71E-02	3.60E-01	3.49E+00	5.50E+00	7.13E-01	4.98E-01	6.07E-01	2.24E+00	-6.9	2.16E-01	-46.2	3.64E-01
C-18-186	PN5	19/10/18	Champ Captant	6.40E-01	6.14E-02	5.36E-01	3.01E+00	4.17E+00	6.63E-01	2.25E-01	6.23E-01	1.05E+01	-8.5	4.25E-02	-58.1	2.86E-02
C-18-187	PN7	19/10/18	Champ Captant	5.73E-01	5.17E-02	4.55E-01	2.93E+00	4.18E+00	7.01E-01	3.34E-01	6.32E-01	6.55E+00	-8.0	2.31E-01	-54.9	4.42E-01
C-18-188	PNORD	19/10/18	Champ Captant	5.44E-01	6.04E-02	3.55E-01	1.94E+00	2.90E+00	5.66E-01	2.97E-02	6.03E-01	4.95E+00	-10.0	4.74E-02	-70.4	6.08E-02
C-18-189	PN4	19/10/18	Champ Captant	5.15E-01	5.47E-02	3.30E-01	1.86E+00	2.90E+00	5.29E-01	2.80E-02	5.65E-01	3.83E+00	-10.2	8.77E-02	-71.5	9.14E-02
C-18-190	PA1	19/10/18	Champ Captant	5.33E-01	5.72E-02	3.35E-01	1.84E+00	2.86E+00	5.88E-01	3.78E-02	6.12E-01	2.32E+00	-10.1	2.03E-02	-71.0	2.80E-02
C-18-193	Ga1	19/10/18	Gardon	5.75E-01	6.79E-02	4.97E-01	1.50E+00	2.56E+00	3.44E-01	4.78E-02	5.42E-01	6.96E+00	-5.8	6.83E-02	-33.8	8.33E-02
C-18-194	Rh	19/10/18	Rhône	6.49E-01	5.31E-02	3.77E-01	1.73E+00	2.54E+00	6.91E-01	7.14E-02	7.57E-01	1.01E+00	-10.3	2.81E-01	-73.9	2.50E-01
C-18-196	Magnanerie	19/10/18	Eau Karstique	5.45E-01	4.29E-02	3.60E-01	3.57E+00	5.42E+00	6.37E-01	4.55E-01	3.50E-01	7.90E+00	-6.5	2.93E-02	-44.0	9.10E-02

Modèle simulation PHREEQC (Campagne 10)

SOLUTION_MASTER_SPECIES (*Phases organique*)

C (0) CH2O 0 CH2O

SOLUTION_SPECIES

CH2O = CH2O

log_k 0

CO2 + 4H+ + 4e- = CH2O + H2O

log_k 4.76

-gamma 0 0.06

PHASES

M.O

CH2O = CH2O

log_k 0

SOLUTION 1 Rh moyenne campagne 10 (*Signature moyenne des eaux sur 60 jours*)

temp 21.625

pH 7.881

pe 4

redox pe

units mmol/kgw

density 1

Alkalinity 151.5 mg/kgw

Ca 1.643934079

Cl 0.32488379

K 0.044116368

Mg 0.204003909

N(5) 0.124404604

Na 0.327798204

S(6) 0.287717364

-isotope 18O -9.285083333 0.05

-isotope 2H -63.811125 0.05

-water 1 # kg

SOLUTION 2 Karst moyenne campagne 10 (*Signature moyenne des eaux sur 60 jours*)

temp 16.61428571

pH 7.002571429

pe 4

redox pe

units mmol/kgw

density 1

Alkalinity 309.5 mg/kgw

Ca 3.247501709

Cl 0.656338815

K 0.056540054

Mg 0.310588356

N(5) 0.399493427

Na 0.516936251

S(6) 0.567091974

-isotope 18O -7.093533333

-isotope 2H -46.352

-water 1 # kg

SOLUTION 3 Ga moyenne campagne 10 (*Signature moyenne des eaux sur 60 jours*)

temp 22.925

pH 8.0546

pe 4

redox pe

units mmol/kgw

density 1

Alkalinity 146 mg/kgw

Ca 1.51216403

Cl 0.337226751
K 0.052552541
Mg 0.336280601
N(5) 0.068327664
Na 0.452516726
S(6) 0.43990558
-isotope 180 -5.738083333
-isotope 2H -33.41858333
-water 1 # kg

SOLUTION 4 PNord Campagne 10 (*Signature mesuré campagne 10*)
temp 12.1
pH 6.949
pe 4
redox pe
units mmol/kgw
density 1
Alkalinity 145 mg/kgw
Ca 1.704781177
Cl 0.441872056
K 0.044788392
Mg 0.277915244
N(5) 0.061930912
Na 0.449333353
S(6) 0.385758484
-isotope 180 -9.28
-isotope 2H -65.19
-water 1 # kg

SOLUTION 5 PN4 Campagne 10 (*Signature mesuré campagne 10*)
temp 13.6
pH 6.944
pe 4
redox pe
units mmol/kgw
density 1
Alkalinity 165 mg/kgw
Ca 1.740563651
Cl 0.546645982
K 0.048533824
Mg 0.276856614
N(5) 0.056862603
Na 0.495331641
S(6) 0.462540079
-isotope 180 -9.65 0.2
-isotope 2H -67.1 0.2
-water 1 # kg

SOLUTION 6 PA1 Campagne 10 (*Signature mesuré campagne 10*)
temp 14.7
pH 6.943
pe 4
redox pe
units mmol/kgw
density 1
Alkalinity 172 mg/kgw
Ca 1.75519462
Cl 0.479508081
K 0.052702036
Mg 0.284475622
N(5) 0.059535456
Na 0.450446022
S(6) 0.406121382
-isotope 180 -9.39 1
-isotope 2H -64.86 1
-water 1 # kg

SOLUTION 7 PN5 Campagne 10 (*Signature mesuré campagne 10*)

temp 12.3
pH 7.503
pe 4
redox pe
units mmol/kgw
density 1
Alkalinity 210 mg/kgw
Ca 2.975402964
Cl 0.731118382
K 0.0638882
Mg 0.453065213
N(5) 0.34709902
Na 0.581064125
S(6) 0.611647616
-isotope 18O -8.71
-isotope 2H -58.98
-water 1 # kg

SOLUTION 8 PN7 Campagne 10 (*Signature mesuré campagne 10*)

temp 16.1
pH 7.19
pe 4
redox pe
units mmol/kgw
density 1
Alkalinity 235 mg/kgw
Ca 2.720352812
Cl 0.656571799
K 0.058388472
Mg 0.369563464
N(5) 0.247316906
Na 0.548058138
S(6) 0.564437747
-isotope 18O -8.11
-isotope 2H -55.88
-water 1 # kg

INVERSE_MODELING 1 Campagne 10 Pole moyen + 3std +1/0.5 pourmill = COMPS 5%

-solutions 1 2 3 4
-uncertainty 0.05 0.05 0.05 0.1
-phases (*phases reactive utilisées*)

Calcite
CaX2
MgX2
NaX
KX
N2(g) dis
M.O pre

-balances (*% Variabilité des eaux sur 60 jours*)

Alkalinity 0.062706271 0.192245557 0.356164384 0.05
Ca 0.055186119 0.05675317 0.337541051 0.05
Cl 0.202207308 0.079519347 0.324393386 0.05
K 0.080055076 0.368032498 0.267095437 0.05
Mg 0.131884521 0.102582513 0.220399349 0.05
N(5) 0.14120535 0.108839327 0.216791569 0.05
Na 0.19442994 0.097330121 0.330758498 0.05
S(6) 0.21674368 0.130063953 0.285192415 0.05

-isotopes

2H 2.315375 2.615 0.904066667 1
18O 0.319583333 0.284133333 0.234083333 1

-tolerance 1e-012
-mineral_water false
-multiple_precision true
-mp_tolerance 1e-012

Résultats simulations GLUE-EMMA + PHREEQC

Sample name	Station	Date	GLUE-EMMA simulations results															Average behavioral runs / campagne	% Tolerance limits
			Rhône					Limestone massif					Gardon						
			0.05	0.25	0.5	0.75	0.95	0.05	0.25	0.5	0.75	0.95	0.05	0.25	0.5	0.75	0.95		
C-17-89	PN4	04/10/2017	88.1%	90.0%	91.9%	94.3%	97.2%	0.2%	1.4%	3.2%	5.6%	8.7%	0.5%	2.2%	4.0%	5.8%	8.0%	16590	5.0%
C-17-90	PA1	04/10/2017	83.5%	86.4%	88.9%	92.2%	96.9%	0.4%	2.2%	5.3%	9.3%	14.5%	0.3%	1.8%	4.2%	6.7%	10.0%		5.0%
C-17-91	PN7	04/10/2017	34.9%	36.9%	38.3%	40.1%	42.7%	46.9%	48.9%	50.7%	52.6%	55.2%	6.8%	9.0%	10.6%	12.3%	14.5%	17357	3.0%
C-17-93	PNORD	20/10/2017	80.9%	84.1%	87.0%	90.2%	95.2%	0.6%	3.4%	7.2%	11.4%	16.8%	0.4%	2.1%	4.4%	7.2%	11.5%	60579	5.0%
C-17-94	PN4	20/10/2017	86.3%	88.8%	90.6%	93.0%	96.5%	0.9%	3.3%	5.9%	8.4%	12.3%	0.2%	1.1%	2.5%	4.4%	7.2%		5.0%
C-17-95	PA1	20/10/2017	81.9%	85.1%	87.7%	90.8%	95.5%	0.9%	3.6%	7.1%	11.7%	16.5%	0.3%	1.7%	3.5%	6.3%	9.8%		5.0%
C-17-96	PN5	20/10/2017	28.7%	31.7%	33.8%	36.0%	39.1%	51.1%	56.2%	60.2%	64.2%	68.9%	0.7%	3.1%	5.7%	8.5%	12.6%		5.0%
C-17-97	PN7	20/10/2017	36.0%	38.4%	40.2%	42.2%	45.5%	40.4%	43.3%	45.7%	48.6%	51.9%	9.2%	11.8%	13.7%	15.6%	18.0%	5.0%	
C-17-112	PN7	08/11/2017	36.3%	38.5%	40.1%	42.0%	44.8%	49.5%	52.4%	54.5%	56.7%	59.8%	1.9%	3.7%	5.0%	6.4%	8.6%	98864	5.0%
C-17-113	PA1	08/11/2017	94.4%	95.7%	96.7%	97.7%	98.9%	0.2%	1.0%	2.1%	3.4%	5.0%	0.1%	0.4%	0.8%	1.5%	2.6%		5.0%
C-17-114	PN4	08/11/2017	96.3%	97.2%	97.7%	98.4%	99.0%	0.6%	1.0%	1.7%	2.6%	3.2%	0.0%	0.2%	0.4%	0.6%	1.2%		5.0%
C-17-115	PNORD	08/11/2017	90.6%	92.5%	94.0%	95.8%	98.2%	0.2%	1.3%	2.9%	4.8%	7.8%	0.2%	1.1%	2.4%	3.8%	5.8%		5.0%
C-17-116	PN5	08/11/2017	22.7%	25.7%	28.1%	30.4%	33.3%	53.1%	58.2%	61.7%	65.7%	70.6%	4.6%	7.6%	10.1%	12.7%	15.6%	5.0%	
C-17-117	PA1	22/11/2017	89.5%	91.9%	93.5%	95.4%	97.9%	0.3%	1.8%	3.7%	5.9%	9.3%	0.1%	0.9%	1.9%	3.4%	5.4%	10367	5.0%
C-17-118	PN4	22/11/2017	98.0%	98.6%	98.9%	99.4%	99.7%	0.0%	0.2%	0.5%	1.0%	1.7%	0.0%	0.1%	0.3%	0.4%	0.9%	56	10.0%
C-17-119	PNORD	22/11/2017	82.5%	85.5%	88.2%	91.0%	95.8%	1.0%	4.1%	7.7%	11.3%	16.1%	0.3%	1.4%	3.2%	5.4%	8.6%	10367	5.0%
C-17-120	PN5	22/11/2017	87.7%	89.8%	91.7%	93.6%	96.8%	1.0%	3.8%	6.3%	8.6%	11.3%	0.1%	0.7%	1.6%	2.8%	4.8%	10367	5.0%
C-17-121	PN7	22/11/2017	39.6%	43.2%	45.3%	48.7%	52.7%	45.9%	49.4%	52.4%	55.1%	57.7%	0.0%	0.0%	0.0%	2.8%	7.9%	10367	5.0%
C-17-134	PA1	06/12/2017	94.7%	96.0%	97.0%	97.9%	99.0%	0.1%	0.7%	1.6%	2.8%	4.6%	0.1%	0.4%	1.0%	1.7%	2.7%	1515	5.0%
C-17-135	PN4	06/12/2017	96.8%	97.6%	98.3%	98.9%	99.6%	0.1%	0.4%	0.9%	1.7%	2.7%	0.1%	0.3%	0.6%	1.0%	1.7%		5.0%
C-17-136	PNORD	06/12/2017	90.1%	92.0%	93.5%	95.3%	97.6%	0.5%	2.3%	4.1%	6.2%	9.0%	0.2%	0.7%	1.7%	3.0%	4.8%		5.0%
C-17-137	PN5	06/12/2017	93.7%	95.1%	96.1%	97.3%	98.8%	0.2%	1.1%	2.3%	3.8%	5.5%	0.1%	0.5%	1.1%	1.9%	3.0%		5.0%

			Rhône					Limestone massif					Gardon						
			0.05	0.25	0.5	0.75	0.95	0.05	0.25	0.5	0.75	0.95	0.05	0.25	0.5	0.75	0.95		
C-17-138	PN7	06/12/2017	54.6%	58.5%	59.9%	61.7%	64.9%	22.3%	29.2%	32.5%	36.3%	43.6%	1.2%	5.5%	7.3%	9.4%	13.1%	5.0%	
C-17-144	PA1	21/12/2017	89.2%	91.8%	93.7%	95.4%	98.0%	0.3%	1.5%	3.4%	6.0%	9.5%	0.2%	0.9%	2.0%	3.7%	5.5%	5.0%	
C-17-145	PN4	21/12/2017	95.1%	96.3%	97.2%	98.0%	99.0%	0.2%	0.8%	1.6%	2.7%	4.3%	0.1%	0.4%	0.9%	1.5%	2.5%	15275	5.0%
C-17-148	PN7	21/12/2017	32.1%	35.5%	38.1%	40.6%	44.9%	52.2%	56.1%	59.0%	62.4%	66.8%	0.2%	1.0%	2.2%	3.8%	6.7%	5.0%	
C-18-8	PN4	16/01/2018	98.5%	99.1%	99.5%	99.6%	99.8%	0.0%	0.1%	0.3%	0.5%	1.0%	0.0%	0.1%	0.2%	0.3%	0.5%	30	10.0%
C-18-9	PA1	16/01/2018	96.7%	97.3%	98.1%	98.8%	99.4%	0.1%	0.7%	1.2%	2.0%	2.9%	0.1%	0.2%	0.4%	0.9%	1.5%	1300	5.0%
C-18-10	PN7	16/01/2018	45.3%	47.4%	49.4%	51.3%	53.9%	44.2%	47.0%	49.3%	51.5%	54.0%	0.1%	0.5%	1.0%	1.9%	3.6%	5.0%	
C-18-18	PNORD	31/01/2018	86.2%	88.4%	90.4%	92.6%	96.0%	1.2%	3.8%	6.0%	8.6%	11.6%	0.2%	1.3%	2.8%	4.6%	7.2%	5.0%	
C-18-19	PN4	31/01/2018	95.2%	95.9%	96.4%	97.2%	97.9%	1.6%	2.2%	3.0%	3.7%	4.3%	0.0%	0.1%	0.4%	0.7%	1.3%	12397	5.0%
C-18-20	PA1	31/01/2018	91.7%	93.0%	93.9%	94.9%	96.1%	3.0%	4.1%	5.1%	6.3%	7.9%	0.1%	0.3%	0.7%	1.2%	2.2%	5.0%	
C-18-21	PN5	31/01/2018	84.5%	86.7%	88.6%	90.9%	94.0%	3.1%	5.8%	8.0%	10.5%	13.8%	0.2%	1.2%	2.5%	4.4%	7.0%	5.0%	
C-18-22	PN7	31/01/2018	55.2%	57.0%	58.4%	59.8%	61.8%	37.1%	38.9%	40.4%	42.1%	44.1%	0.1%	0.4%	0.8%	1.6%	2.8%	5.0%	
C-18-26	PNORD	15/02/2018	80.0%	84.1%	87.5%	90.8%	95.8%	0.7%	3.4%	7.1%	12.2%	18.0%	0.3%	1.7%	3.9%	6.9%	10.4%	5.0%	
C-18-27	PN7	15/02/2018	5.2%	7.6%	10.3%	13.8%	20.2%	79.1%	85.1%	88.5%	91.3%	94.3%	0.1%	0.3%	0.7%	1.4%	2.7%	5.0%	
C-18-28	PN5	15/02/2018	20.8%	25.6%	30.1%	34.8%	41.6%	55.2%	62.4%	67.3%	72.5%	78.0%	0.1%	0.9%	1.9%	3.7%	6.3%	13199	5.0%
C-18-29	PN4	15/02/2018	93.9%	95.6%	96.8%	97.8%	99.1%	0.1%	0.7%	1.7%	3.0%	5.1%	0.1%	0.5%	1.2%	1.9%	3.0%	5.0%	
C-18-30	PA1	15/02/2018	84.7%	86.9%	88.4%	89.8%	92.2%	5.9%	8.3%	10.0%	11.8%	14.3%	0.1%	0.6%	1.2%	2.1%	3.9%	5.0%	
C-18-35	PNORD	28/02/2018	85.4%	87.8%	90.1%	93.2%	96.7%	0.3%	2.2%	4.5%	7.0%	10.5%	0.4%	2.2%	4.3%	6.8%	9.5%	10252	15.0%
C-18-36	PN4	28/02/2018	97.1%	97.9%	98.4%	99.0%	99.5%	0.1%	0.4%	0.9%	1.6%	2.5%	0.1%	0.2%	0.4%	0.7%	1.4%	10252	15.0%
C-18-37	PA1	28/02/2018	88.8%	91.0%	92.6%	94.6%	97.2%	0.6%	2.6%	4.6%	6.9%	10.0%	0.2%	1.0%	2.0%	3.5%	5.7%	10252	15.0%
C-18-38	PN7	28/02/2018	38.3%	40.6%	42.2%	43.9%	46.1%	52.6%	54.8%	56.6%	58.4%	61.1%	0.1%	0.4%	0.8%	1.6%	3.1%	10252	15.0%
C-18-39	PN5	28/02/2018	47.7%	48.7%	49.4%	50.2%	51.2%	48.3%	49.0%	50.1%	50.7%	52.0%	0.0%	0.2%	0.4%	0.7%	1.2%	10252	15.0%
C-18-45	PNORD	14/03/2018	81.6%	84.1%	86.5%	88.9%	91.6%	6.4%	8.1%	9.6%	11.0%	12.7%	0.6%	2.2%	3.7%	5.5%	7.7%	2754	5.0%
C-18-46	PN4	14/03/2018	89.4%	91.6%	93.2%	94.9%	97.2%	0.5%	2.2%	4.0%	6.0%	8.9%	0.2%	1.0%	2.3%	3.7%	5.7%		
C-18-47	PA1	14/03/2018	89.1%	89.8%	90.6%	91.3%	92.1%	7.5%	8.4%	9.0%	9.6%	10.6%	0.0%	0.1%	0.3%	0.5%	1.0%		
C-18-48	PN5	14/03/2018	23.2%	27.2%	30.3%	33.9%	38.5%	59.6%	63.5%	67.1%	70.5%	75.1%	0.1%	0.9%	2.0%	3.3%	5.8%	2754	5.0%
C-18-49	PN7	14/03/2018	39.7%	42.1%	43.8%	45.7%	48.3%	50.6%	53.0%	55.1%	56.9%	59.8%	0.1%	0.3%	0.7%	1.5%	2.8%	5036	
C-18-55	PNORD	30/03/2018	80.2%	82.7%	84.7%	86.8%	89.2%	5.5%	7.6%	9.3%	11.0%	13.0%	2.3%	4.4%	6.0%	7.6%	9.6%		5.0%
C-18-56	PN4	30/03/2018	87.8%	89.2%	90.2%	91.2%	92.3%	6.9%	8.0%	9.0%	10.1%	11.8%	0.0%	0.2%	0.6%	1.1%	2.0%		

			Rhône					Limestone massif					Gardon						
			0.05	0.25	0.5	0.75	0.95	0.05	0.25	0.5	0.75	0.95	0.05	0.25	0.5	0.75	0.95		
C-18-57	PA1	30/03/2018	88.8%	90.3%	91.2%	92.1%	93.2%	6.2%	7.2%	8.1%	9.0%	10.4%	0.0%	0.3%	0.5%	1.0%	1.7%		5.0%
C-18-58	PN5	30/03/2018	18.4%	20.2%	21.6%	23.2%	25.2%	73.8%	75.6%	77.1%	78.5%	80.7%	0.1%	0.4%	1.0%	1.7%	3.0%		5.0%
C-18-59	PN7	30/03/2018	26.3%	27.7%	28.8%	29.9%	31.4%	68.0%	69.4%	70.5%	71.7%	73.2%	0.0%	0.2%	0.4%	0.9%	1.6%	415	10.0%
C-18-62	PNORD	12/04/2018	81.6%	84.8%	88.0%	91.0%	93.8%	3.0%	4.4%	5.6%	6.8%	8.3%	2.1%	4.3%	6.3%	8.7%	11.1%	707	5.0%
C-18-63	PN4	12/04/2018	89.1%	90.3%	91.2%	91.8%	92.8%	6.6%	7.6%	8.3%	9.1%	10.5%	0.0%	0.2%	0.5%	0.8%	1.4%		
C-18-64	PA1	12/04/2018	87.4%	88.8%	89.3%	90.8%	91.4%	8.3%	8.9%	9.5%	10.1%	11.3%	0.0%	0.2%	0.8%	1.0%	1.7%	707	5.0%
C-18-66	PN7	12/04/2018	23.5%	25.2%	26.6%	28.0%	30.0%	69.2%	71.0%	72.6%	74.0%	76.1%	0.0%	0.3%	0.6%	1.1%	2.2%		10.0%
C-18-67	PN5	12/04/2018	22.3%	25.2%	27.2%	29.3%	32.5%	66.3%	68.7%	70.8%	72.6%	75.3%	0.1%	0.8%	1.6%	3.0%	5.2%		10.0%
C-18-72	PNORD	27/04/2018	52.3%	56.0%	60.6%	67.7%	75.8%	14.3%	16.9%	18.7%	20.8%	23.4%	8.2%	14.5%	19.9%	23.6%	27.3%	11986	5.0%
C-18-73	PN4	27/04/2018	62.8%	66.8%	70.4%	75.1%	79.4%	18.0%	19.7%	21.2%	22.6%	24.6%	1.2%	4.6%	8.3%	11.1%	14.2%	21889	
C-18-74	PA1	27/04/2018	60.1%	63.3%	65.9%	69.9%	79.0%	11.3%	13.4%	14.7%	15.9%	17.7%	9.1%	16.0%	18.9%	21.3%	24.0%	2164	10.0%
C-18-76	PN7	27/04/2018	19.5%	20.5%	21.4%	22.3%	23.5%	75.8%	77.0%	77.8%	78.6%	80.0%	0.0%	0.2%	0.5%	1.1%	2.2%		5.0%
C-18-77	PN5	27/04/2018	9.0%	11.9%	14.0%	16.0%	18.2%	80.4%	81.2%	81.5%	81.9%	83.2%	0.7%	2.5%	4.4%	6.0%	7.6%	11986	5.0%
C-18-83	PNORD	09/05/2018	55.5%	59.8%	66.1%	74.9%	83.2%	8.7%	11.0%	13.0%	14.9%	17.6%	6.3%	13.5%	20.6%	25.6%	29.6%		5.0%
C-18-84	PN4	09/05/2018	63.4%	67.4%	71.4%	76.5%	79.5%	19.2%	20.2%	21.2%	22.3%	23.8%	0.7%	3.1%	7.1%	10.3%	13.4%		10.0%
C-18-85	PA1	09/05/2018	62.4%	66.6%	72.0%	78.7%	85.8%	12.2%	14.1%	15.4%	16.8%	18.8%	1.0%	6.8%	12.6%	16.9%	20.4%	6098	5.0%
C-18-86	PN5	09/05/2018	17.7%	20.5%	23.1%	25.5%	28.5%	69.8%	71.3%	72.3%	73.4%	74.8%	0.5%	2.4%	4.4%	6.6%	9.1%		5.0%
C-18-87	PN7	09/05/2018	17.7%	19.5%	20.9%	22.5%	24.3%	74.6%	76.2%	77.4%	79.0%	81.1%	0.1%	0.5%	1.2%	2.1%	3.5%		5.0%
C-18-92	PNORD	23/05/2018	55.9%	61.7%	68.1%	75.7%	84.4%	2.6%	9.0%	15.4%	21.7%	29.8%	2.8%	9.0%	15.3%	21.3%	29.1%		5.0%
C-18-93	PN4	23/05/2018	65.0%	68.3%	71.7%	76.4%	84.5%	11.9%	18.4%	23.1%	27.6%	33.1%	0.3%	1.6%	3.6%	6.4%	10.3%		5.0%
C-18-94	PA1	23/05/2018	66.3%	71.1%	76.1%	82.8%	91.5%	1.8%	7.3%	13.7%	20.4%	28.3%	0.8%	3.7%	7.9%	12.5%	19.0%	56449	5.0%
C-18-95	PN5	23/05/2018	14.8%	19.1%	22.2%	25.5%	30.2%	64.7%	69.5%	73.5%	77.5%	82.7%	0.4%	1.5%	3.4%	5.7%	9.8%		5.0%
C-18-96	PN7	23/05/2018	16.5%	18.6%	20.6%	22.9%	25.9%	72.5%	75.5%	77.6%	79.8%	82.2%	0.1%	0.6%	1.3%	2.3%	4.3%		5.0%
C-18-103	PNORD	06/06/2018	58.0%	62.8%	68.8%	76.6%	85.9%	0.8%	4.2%	8.2%	12.5%	18.9%	7.4%	15.3%	21.8%	27.3%	33.0%		5.0%
C-18-104	PN4	06/06/2018	64.7%	68.4%	72.0%	77.1%	85.7%	10.2%	17.2%	22.2%	26.8%	32.8%	0.4%	2.0%	4.2%	7.1%	11.4%		5.0%
C-18-105	PA1	06/06/2018	66.7%	71.7%	78.1%	84.2%	92.3%	3.6%	8.2%	11.5%	14.3%	18.1%	1.1%	5.5%	10.3%	15.0%	20.0%	96550	5.0%
C-18-107	PN7	06/06/2018	15.4%	17.9%	20.0%	22.4%	26.2%	72.2%	75.5%	77.8%	80.2%	83.4%	0.1%	0.7%	1.5%	2.7%	5.0%		5.0%
C-18-120	PA1	21/06/2018	66.8%	71.5%	76.6%	82.8%	90.8%	1.5%	6.7%	11.5%	16.9%	22.6%	1.0%	5.8%	10.2%	14.9%	21.5%		5.0%
C-18-121	PN4	21/06/2018	70.3%	73.0%	76.0%	79.3%	84.3%	13.0%	16.4%	19.1%	21.3%	24.5%	0.4%	2.4%	4.4%	6.6%	9.9%	83756	5.0%

			Rhône					Limestone massif					Gardon						
			0.05	0.25	0.5	0.75	0.95	0.05	0.25	0.5	0.75	0.95	0.05	0.25	0.5	0.75	0.95		
C-18-123	PN7	21/06/2018	9.2%	11.2%	12.9%	14.8%	17.3%	81.3%	83.4%	85.5%	87.5%	89.7%	0.1%	0.5%	1.1%	2.2%	3.9%	5.0%	
C-18-129	PNORD	11/07/2018	71.4%	74.7%	78.2%	82.2%	86.6%	8.0%	10.4%	12.2%	14.3%	16.9%	1.2%	5.5%	9.3%	12.7%	16.5%	5.0%	
C-18-130	PA1	11/07/2018	71.0%	74.3%	77.8%	82.3%	88.2%	6.2%	10.2%	13.7%	17.6%	21.9%	0.7%	3.9%	7.1%	10.6%	15.4%		
C-18-131	PN4	11/07/2018	73.8%	75.8%	77.8%	80.3%	84.1%	12.7%	15.2%	17.3%	19.7%	22.5%	0.3%	2.0%	4.0%	6.2%	9.2%	46465	5.0%
C-18-132	PN5	11/07/2018	1.3%	4.0%	5.9%	7.7%	8.9%	89.0%	89.7%	90.3%	90.7%	91.2%	1.1%	2.3%	3.9%	5.5%	7.8%	5.0%	
C-18-133	PN7	11/07/2018	4.8%	6.7%	8.1%	9.8%	12.3%	85.8%	88.2%	90.2%	92.0%	94.3%	0.1%	0.5%	1.2%	2.3%	4.0%	5.0%	
C-18-140	PNORD	20/07/2018	75.0%	77.5%	80.8%	84.0%	88.6%	7.1%	9.9%	12.2%	14.6%	17.6%	0.7%	3.3%	6.5%	9.8%	13.6%	81921	5.0%
C-18-143	PA1	20/07/2018	75.2%	77.1%	79.1%	81.7%	85.6%	10.9%	13.7%	15.9%	18.4%	21.1%	0.4%	2.0%	4.1%	6.4%	9.3%	5.0%	
C-18-144	PN4	20/07/2018	73.5%	75.8%	77.9%	80.3%	84.5%	12.5%	15.5%	17.7%	19.9%	22.2%	0.3%	1.9%	3.8%	6.0%	8.7%	5.0%	
C-18-155	PNORD	31/07/2018	73.6%	78.2%	81.7%	86.3%	92.4%	1.1%	4.9%	9.6%	15.7%	22.8%	0.7%	3.2%	6.3%	10.4%	16.0%	5.0%	
C-18-156	PA1	31/07/2018	77.2%	81.5%	84.7%	88.5%	94.0%	0.7%	3.9%	7.9%	12.4%	19.5%	0.6%	2.7%	5.4%	9.2%	14.1%	43024	5.0%
C-18-157	PN4	31/07/2018	75.3%	79.7%	83.1%	87.3%	93.2%	0.9%	4.3%	9.0%	14.2%	21.5%	0.6%	2.9%	6.0%	10.0%	15.5%	5.0%	
C-18-158	PN5	07/08/2018	28.0%	31.2%	33.3%	35.9%	39.5%	53.1%	58.9%	62.6%	66.1%	70.0%	0.3%	1.7%	3.5%	6.2%	10.3%	5.0%	
C-18-159	PN7	07/08/2018	13.9%	16.2%	18.3%	20.7%	23.7%	72.7%	76.5%	79.5%	82.0%	85.0%	0.1%	0.9%	1.9%	3.4%	6.2%	71898	5.0%
C-18-161	PA1	07/08/2018	78.3%	82.1%	85.3%	89.4%	95.3%	0.7%	3.4%	7.4%	12.5%	19.3%	0.4%	2.3%	4.8%	8.7%	13.7%	5.0%	
C-18-162	PN4	07/08/2018	76.3%	80.0%	83.3%	87.6%	93.7%	0.9%	4.1%	8.5%	14.3%	21.3%	0.6%	2.7%	5.7%	9.8%	14.5%	5.0%	
C-18-171	PN7	29/08/2018	33.3%	36.2%	38.0%	39.8%	42.4%	38.4%	44.9%	49.9%	54.9%	61.2%	4.4%	8.7%	12.1%	15.6%	20.4%	308154	5.0%
C-18-172	PN4	29/08/2018	70.2%	73.1%	75.3%	77.4%	80.4%	1.0%	5.6%	11.7%	17.1%	24.1%	4.2%	9.0%	12.9%	16.9%	21.2%	5.0%	
C-18-173	PN4	19/09/2018	80.3%	83.1%	85.0%	87.4%	90.2%	1.0%	4.2%	8.4%	12.4%	16.8%	0.6%	3.4%	6.2%	9.0%	12.8%	5.0%	
C-18-174	PA1	19/09/2018	76.0%	78.0%	79.8%	82.1%	85.0%	9.4%	13.6%	16.8%	19.6%	22.4%	0.2%	1.5%	2.9%	4.9%	8.4%	89816	5.0%
C-18-175	PN5	19/09/2018	23.1%	24.5%	25.6%	26.8%	28.4%	61.7%	65.3%	67.6%	70.1%	73.4%	2.5%	4.9%	6.7%	8.3%	10.9%	5.0%	
C-18-176	PN7	19/09/2018	13.5%	14.6%	15.4%	16.1%	17.3%	76.8%	78.2%	79.4%	80.5%	81.8%	2.9%	4.3%	5.3%	6.2%	7.5%	5.0%	
C-18-178	PNORD	19/09/2018	78.2%	79.2%	80.2%	81.6%	82.3%	16.9%	18.0%	18.5%	19.1%	19.6%	0.1%	0.4%	1.1%	1.7%	2.7%	5.0%	
C-18-179	PNORD	03/10/2018	78.2%	80.3%	81.6%	83.3%	85.1%	2.5%	8.0%	12.4%	16.2%	19.9%	0.8%	3.3%	6.0%	9.0%	12.7%	5.0%	
C-18-180	PN5	03/10/2018	26.3%	27.8%	28.8%	29.8%	31.4%	61.1%	64.9%	67.8%	70.3%	72.8%	0.3%	1.7%	3.4%	5.3%	8.0%	5.0%	
C-18-181	PN7	03/10/2018	30.5%	32.3%	33.9%	35.5%	37.6%	47.3%	53.2%	57.8%	62.5%	67.5%	1.5%	5.0%	8.1%	11.5%	15.6%	264323	5.0%
C-18-182	PN4	03/10/2018	83.9%	85.8%	87.2%	88.4%	90.0%	0.9%	3.8%	6.7%	10.2%	14.2%	0.9%	3.6%	6.1%	8.2%	10.3%	5.0%	
C-18-183	PA1	03/10/2018	79.8%	81.6%	83.1%	84.6%	86.4%	3.2%	8.5%	12.7%	15.7%	19.0%	0.5%	2.2%	4.4%	7.2%	10.9%	5.0%	
C-18-186	PN5	19/10/2018	39.3%	40.4%	41.2%	42.2%	43.4%	55.9%	56.9%	58.0%	58.9%	60.2%	0.0%	0.3%	0.6%	1.0%	1.8%	75021	5.0%

			Rhône					Limestone massif					Gardon					
			0.05	0.25	0.5	0.75	0.95	0.05	0.25	0.5	0.75	0.95	0.05	0.25	0.5	0.75	0.95	
C-18-187	PN7	19/10/2018	30.3%	32.0%	33.5%	34.8%	36.5%	58.6%	61.8%	64.1%	66.5%	68.9%	0.2%	1.0%	2.2%	3.8%	6.3%	5.0%
C-18-188	PNORD	19/10/2018	83.4%	85.2%	86.8%	88.4%	90.2%	0.9%	3.0%	5.6%	8.4%	12.4%	2.2%	5.4%	7.3%	9.3%	11.7%	5.0%
C-18-189	PN4	19/10/2018	86.9%	88.5%	89.9%	91.3%	93.1%	0.2%	1.3%	2.8%	4.4%	7.3%	3.3%	5.4%	6.9%	8.6%	10.5%	5.0%
C-18-190	PA1	19/10/2018	85.8%	87.5%	88.9%	90.4%	92.1%	0.3%	1.6%	3.5%	5.9%	8.7%	3.1%	5.4%	7.2%	9.0%	11.4%	5.0%

PHREEQC simulation results MIX COMPONENT

Sample name	Station	Date	Rhône			Limestone massif			Gardon			Nb suitable models	% Tolerance limits
			Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max		
COMPS-17-89	PN4	04/10/2017	89.4%	89.0%	90.1%	1.1%	0.0%	2.6%	9.5%	8.3%	11.0%	9	5.00%
COMPS-17-90	PA1	04/10/2017	86.7%	86.3%	86.9%	0.0%	0.0%	0.3%	13.2%	13.1%	13.7%	8	5.00%
COMPS-17-91	PN7	04/10/2017	31.7%	31.2%	32.1%	57.6%	57.5%	57.7%	10.7%	10.3%	11.1%	12	5.00%
COMPS-17-93	PNORD	20/10/2017	90.8%	85.3%	100.0%	5.5%	0.0%	11.6%	3.7%	0.0%	14.7%	42	5.00%
COMPS-17-94	PN4	20/10/2017	89.2%	86.0%	94.4%	3.6%	0.0%	8.5%	7.2%	3.9%	14.0%	17	5.00%
COMPS-17-95	PA1	20/10/2017	89.7%	85.8%	97.1%	7.2%	0.0%	11.4%	3.1%	2.7%	6.1%	18	5.00%
COMPS-17-96	PN5	20/10/2017	36.3%	36.1%	36.7%	39.4%	39.0%	39.6%	24.3%	24.3%	24.3%	12	5.00%
COMPS-17-97	PN7	20/10/2017	38.9%	37.9%	40.2%	41.3%	40.0%	42.4%	19.8%	19.8%	19.8%	12	5.00%
COMPS-17-112	PN7	08/11/2017	34.5%	33.3%	34.8%	59.7%	59.2%	60.8%	5.8%	5.7%	6.0%	4	8.00%
COMPS-17-113	PA1	08/11/2017	92.3%	92.2%	92.5%	7.7%	7.5%	7.8%	0.0%	0.0%	0.0%	12	5.00%
COMPS-17-114	PN4	08/11/2017	95.8%	95.8%	95.8%	4.2%	4.2%	4.2%	0.0%	0.0%	0.0%	12	6.00%
COMPS-17-115	PNORD	08/11/2017	93.6%	92.7%	94.0%	6.4%	6.0%	7.3%	0.0%	0.0%	0.0%	12	5.00%
COMPS-17-116	PN5	08/11/2017	23.2%	18.9%	26.8%	73.3%	64.6%	79.4%	3.5%	0.0%	10.9%	16	5.00%
COMPS-17-117	PA1	22/11/2017	97.2%	91.7%	100.0%	2.8%	0.0%	8.3%	0.0%	0.0%	0.0%	37	5.00%
COMPS-17-118	PN4	22/11/2017	100.0%	100.0%	100.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	24	6.00%
COMPS-17-119	PNORD	22/11/2017	96.3%	89.7%	100.0%	3.7%	0.0%	10.3%	0.0%	0.0%	0.0%	39	5.00%
COMPS-17-120	PN5	22/11/2017	94.9%	87.1%	100.0%	5.1%	0.0%	12.9%	0.0%	0.0%	0.0%	36	5.00%
COMPS-17-121	PN7	22/11/2017	45.7%	41.4%	58.2%	49.2%	22.5%	57.9%	5.2%	0.0%	19.3%	72	7.00%
COMPS-17-134	PA1	06/12/2017	96.6%	91.0%	100.0%	3.4%	0.0%	9.0%	0.0%	0.0%	0.0%	28	5.00%
COMPS-17-135	PN4	06/12/2017	100.0%	100.0%	100.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	16	5.00%
COMPS-17-136	PNORD	06/12/2017	97.0%	90.7%	100.0%	2.2%	0.0%	9.3%	0.8%	0.0%	2.3%	72	5.00%
COMPS-17-137	PN5	06/12/2017	97.0%	93.3%	100.0%	3.0%	0.0%	6.7%	0.0%	0.0%	0.0%	36	5.00%
COMPS-17-138	PN7	06/12/2017	51.7%	39.6%	58.6%	45.0%	33.0%	60.4%	3.3%	0.0%	9.1%	34	5.00%
COMPS-17-144	PA1	21/12/2017	97.3%	94.1%	100.0%	2.7%	0.0%	5.9%	0.0%	0.0%	0.0%	48	5.00%
COMPS-17-145	PN4	21/12/2017	99.3%	97.9%	100.0%	0.7%	0.0%	2.1%	0.0%	0.0%	0.0%	38	5.00%
COMPS-17-148	PN7	21/12/2017	41.1%	36.3%	45.4%	58.4%	54.6%	63.7%	0.5%	0.0%	2.2%	36	5.00%
COMPS-18-8	PN4	16/01/2018	99.5%	98.5%	100.0%	0.5%	0.0%	1.5%	0.0%	0.0%	0.0%	36	5.00%
COMPS-18-9	PA1	16/01/2018	99.2%	97.8%	100.0%	0.8%	0.0%	2.2%	0.0%	0.0%	0.0%	37	5.00%

			Rhône			Limestone massif			Gardon			Nb suitable models	% Tolerance limits
			Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max		
COMPS-18-10	PN7	16/01/2018	55.8%	53.2%	59.6%	43.9%	37.8%	46.8%	0.3%	0.0%	2.7%	30	5.00%
COMPS-18-18	PNORD	31/01/2018	95.3%	88.7%	100.0%	3.1%	0.0%	11.3%	1.6%	0.0%	6.7%	32	5.00%
COMPS-18-19	PN4	31/01/2018	97.6%	94.1%	100.0%	2.2%	0.0%	5.9%	0.2%	0.0%	1.7%	21	5.00%
COMPS-18-20	PA1	31/01/2018	95.4%	91.7%	100.0%	4.6%	0.0%	8.3%	0.0%	0.0%	0.0%	18	5.00%
COMPS-18-21	PN5	31/01/2018	90.6%	80.2%	100.0%	5.6%	0.0%	19.8%	3.9%	0.0%	11.3%	53	5.00%
COMPS-18-22	PN7	31/01/2018	62.2%	56.4%	68.0%	37.8%	32.0%	43.6%	0.0%	0.0%	0.0%	8	5.00%
COMPS-18-26	PNORD	15/02/2018	88.7%	87.5%	89.8%	11.3%	10.2%	12.5%	0.0%	0.0%	0.0%	11	5.00%
COMPS-18-27	PN7	15/02/2018	19.0%	13.2%	22.9%	79.0%	70.4%	86.8%	2.1%	0.0%	6.7%	24	5.00%
COMPS-18-28	PN5	15/02/2018	30.5%	25.9%	34.2%	68.3%	60.2%	74.1%	1.3%	0.0%	5.6%	24	5.00%
COMPS-18-29	PN4	15/02/2018	93.5%	92.8%	93.6%	6.5%	6.4%	7.2%	0.0%	0.0%	0.0%	12	5.00%
COMPS-18-30	PA1	15/02/2018	83.8%	83.5%	83.9%	16.2%	16.1%	16.5%	0.0%	0.0%	0.0%	12	5.00%
COMPS-18-35	PNORD	28/02/2018	88.7%	88.7%	88.7%	11.3%	11.3%	11.3%	0.0%	0.0%	0.0%	2	5.00%
COMPS-18-36	PN4	28/02/2018	96.4%	96.4%	96.5%	3.5%	3.3%	3.6%	0.1%	0.0%	0.2%	6	15.00%
COMPS-18-37	PA1	28/02/2018	90.1%	89.7%	92.6%	9.9%	7.4%	10.3%	0.0%	0.0%	0.0%	12	10.00%
COMPS-18-38	PN7	28/02/2018	37.0%	37.0%	37.0%	63.0%	63.0%	63.0%	0.0%	0.0%	0.0%	16	10.00%
COMPS-18-39	PN5	28/02/2018											NA
COMPS-18-45	PNORD	14/03/2018	83.2%	76.2%	89.5%	11.5%	0.0%	23.8%	5.3%	0.0%	13.2%	44	5.00%
COMPS-18-46	PN4	14/03/2018	94.7%	94.4%	94.7%	5.3%	5.3%	5.6%	0.0%	0.0%	0.0%	12	5.00%
COMPS-18-47	PA1	14/03/2018	84.8%	82.6%	85.6%	13.9%	12.0%	17.4%	1.3%	0.0%	2.5%	8	5.00%
COMPS-18-48	PN5	14/03/2018	26.2%	24.8%	28.3%	71.3%	71.0%	71.7%	2.4%	0.0%	4.2%	6	10.00%
COMPS-18-49	PN7	14/03/2018	39.4%	39.3%	39.8%	60.2%	60.1%	60.2%	0.4%	0.0%	0.6%	4	5.00%
COMPS-18-55	PNORD	30/03/2018	81.1%	74.6%	89.2%	16.3%	9.8%	25.4%	2.5%	0.0%	9.0%	29	5.00%
COMPS-18-56	PN4	30/03/2018	91.9%	91.4%	92.5%	8.1%	7.5%	8.6%	0.0%	0.0%	0.0%	14	15.00%
COMPS-18-57	PA1	30/03/2018	83.7%	79.8%	90.1%	14.6%	9.1%	20.2%	1.8%	0.0%	6.1%	27	5.00%
COMPS-18-58	PN5	30/03/2018	27.1%	25.4%	28.8%	72.9%	71.2%	74.6%	0.0%	0.0%	0.0%	4	5.00%
COMPS-18-59	PN7	30/03/2018	31.5%	31.5%	31.5%	68.5%	68.5%	68.5%	0.0%	0.0%	0.0%	4	5.00%
COMPS-18-62	PNORD	12/04/2018	82.3%	79.5%	90.6%	14.9%	9.4%	20.5%	2.8%	0.0%	7.9%	26	5.00%
COMPS-18-63	PN4	12/04/2018	90.3%	90.3%	90.3%	9.7%	9.7%	9.7%	0.0%	0.0%	0.0%		5.00%
COMPS-18-64	PA1	12/04/2018	84.1%	81.5%	87.9%	15.1%	12.1%	18.5%	0.8%	0.0%	3.0%	11	5.00%

			Rhône			Limestone massif			Gardon			Nb suitable models	% Tolerance limits
			Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max		
COMPS-18-66	PN7	12/04/2018	27.6%	27.6%	27.6%	72.4%	72.4%	72.4%	0.0%	0.0%	0.0%	16	5.00%
COMPS-18-67	PN5	12/04/2018	30.1%	30.1%	30.1%	69.9%	69.9%	69.9%	0.0%	0.0%	0.0%	4	5.00%
COMPS-18-72	PNORD	27/04/2018	70.9%	63.8%	88.4%	21.3%	11.6%	30.6%	7.7%	0.0%	18.1%	42	5.00%
COMPS-18-73	PN4	27/04/2018	64.1%	62.4%	70.1%	29.7%	19.2%	35.9%	6.1%	0.0%	18.4%	18	5.00%
COMPS-18-74	PA1	27/04/2018	71.4%	67.5%	72.9%	20.8%	8.7%	28.9%	7.8%	0.0%	18.5%	36	5.00%
COMPS-18-76	PN7	27/04/2018	27.8%	26.6%	29.2%	72.2%	70.8%	73.4%	0.0%	0.0%	0.0%	16	5.00%
COMPS-18-77	PN5	27/04/2018	20.7%	19.1%	23.5%	77.9%	76.5%	79.8%	1.4%	0.0%	3.4%	16	5.00%
COMPS-18-83	PNORD	09/05/2018	73.9%	66.6%	86.4%	21.0%	13.6%	30.4%	5.1%	0.0%	14.1%	48	5.00%
COMPS-18-84,	PN4	09/05/2018	67.1%	67.1%	67.5%	32.9%	32.5%	32.9%	0.0%	0.0%	0.0%	7	5.00%
COMPS-18-85	PA1	09/05/2018	75.0%	70.1%	84.1%	22.6%	15.9%	29.9%	2.4%	0.0%	8.1%	47	5.00%
COMPS-18-86	PN5	09/05/2018	25.8%	24.0%	27.5%	72.7%	72.5%	72.8%	1.6%	0.0%	3.2%	4	5.00%
COMPS-18-87	PN7	09/05/2018	25.9%	22.9%	32.5%	72.8%	67.5%	77.1%	1.4%	0.0%	5.6%	8	5.00%
COMPS-18-92	PNORD	23/05/2018	72.0%	65.9%	83.6%	23.8%	16.4%	34.1%	4.2%	0.0%	14.5%	46	5.00%
COMPS-18-93	PN4	23/05/2018	77.8%	65.9%	87.4%	18.8%	12.6%	34.1%	3.4%	0.0%	15.3%	20	5.00%
COMPS-18-94	PA1	23/05/2018	78.3%	68.4%	86.0%	19.5%	13.4%	31.6%	2.1%	0.0%	10.5%	21	5.00%
COMPS-18-95	PN5	23/05/2018	30.6%	10.9%	41.6%	64.8%	57.1%	84.9%	4.6%	0.0%	13.8%	33	5.00%
COMPS-18-96	PN7	23/05/2018	23.2%	21.6%	25.9%	76.8%	74.1%	78.4%	0.0%	0.0%	0.0%	8	5.00%
COMPS-18-103	PNORD	06/06/2018	75.7%	68.0%	86.1%	17.8%	13.9%	22.8%	6.5%	0.0%	15.8%	48	5.00%
COMPS-18-104	PN4	06/06/2018	70.6%	63.1%	83.7%	27.6%	14.7%	36.9%	1.8%	0.0%	11.6%	25	5.00%
COMPS-18-105	PA1	06/06/2018	75.5%	63.0%	83.2%	22.1%	16.8%	37.0%	2.4%	0.0%	11.8%	39	5.00%
COMPS-18-107	PN7	06/06/2018	19.9%	13.2%	24.9%	80.1%	75.1%	86.8%	0.0%	0.0%	0.0%	20	7.00%
COMPS-18-120	PA1	21/06/2018	76.3%	71.9%	83.5%	19.7%	14.7%	28.1%	4.0%	0.0%	9.7%	28	5.00%
COMPS-18-121	PN4	21/06/2018	77.4%	68.8%	81.9%	22.3%	18.1%	31.2%	0.3%	0.0%	4.3%	15	5.00%
COMPS-18-123	PN7	21/06/2018	18.6%	17.2%	20.5%	81.2%	79.5%	82.8%	0.3%	0.0%	1.7%	33	10.00%
COMPS-18-129	PNORD	11/07/2018	79.0%	73.3%	84.2%	17.7%	15.8%	19.9%	3.3%	0.0%	10.1%	28	5.00%
COMPS-18-131	PN4	11/07/2018	81.0%	75.9%	83.5%	18.5%	16.1%	23.9%	0.5%	0.0%	6.6%	19	5.00%
COMPS-18-132	PN5	11/07/2018	5.9%	0.0%	10.5%	91.0%	87.2%	94.4%	3.1%	0.0%	8.7%	48	5.00%
COMPS-18-133	PN7	11/07/2018	19.1%	18.5%	19.7%	80.4%	80.3%	80.4%	0.5%	0.0%	1.0%	8	10.00%

			Rhône			Limestone massif			Gardon			Nb suitable models	% Tolerance limits
			Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max		
COMPS-18-130	PA1	11/07/2018	66.3%	56.1%	71.4%	24.3%	15.5%	31.4%	9.4%	0.0%	15.2%	26	5.00%
COMPS-18-140	PNORD	20/07/2018	86.0%	84.0%	88.1%	13.6%	11.9%	15.9%	0.4%	0.0%	3.6%	18	5.00%
COMPS-18-143	PA1	20/07/2018	80.4%	79.6%	80.9%	19.6%	19.1%	20.4%	0.0%	0.0%	0.0%	14	5.00%
COMPS-18-144	PN4	20/07/2018	80.3%	77.9%	82.4%	19.7%	17.6%	22.1%	0.0%	0.0%	0.4%	15	5.00%
COMPS-18-155	PNORD	31/07/2018	79.2%	76.6%	81.8%	20.8%	18.2%	23.4%	0.0%	0.0%	0.0%	14	5.00%
COMPS-18-156	PA1	31/07/2018	83.4%	83.1%	83.8%	16.6%	16.2%	16.9%	0.0%	0.0%	0.0%	14	10.00%
COMPS-18-157	PN4	31/07/2018	82.3%	80.9%	84.5%	17.6%	15.5%	19.1%	0.1%	0.0%	1.1%	27	5.00%
COMPS-18-158	PN5	07/08/2018	37.1%	32.6%	40.3%	59.0%	51.3%	62.9%	3.9%	0.0%	10.9%	68	5.00%
COMPS-18-159	PN7	07/08/2018	22.2%	20.3%	22.9%	77.7%	76.2%	79.7%	0.1%	0.0%	1.0%	72	6.00%
COMPS-18-161	PA1	07/08/2018	83.5%	82.1%	86.4%	16.2%	13.6%	17.9%	0.3%	0.0%	2.0%	29	5.00%
COMPS-18-162	PN4	07/08/2018	83.5%	81.7%	84.9%	16.4%	15.1%	18.3%	0.1%	0.0%	0.5%	18	5.00%
COMPS-18-171	PN7	29/08/2018	39.3%	36.8%	40.6%	45.8%	39.5%	59.4%	14.8%	0.0%	20.6%	60	7.00%
COMPS-18-172	PN4	29/08/2018	74.3%	70.9%	80.3%	23.6%	18.4%	29.1%	2.1%	0.0%	7.5%	44	7.00%
COMPS-18-173	PN4	19/09/2018	82.6%	82.3%	83.0%	17.3%	16.9%	17.7%	0.1%	0.0%	0.4%	14	5.00%
COMPS-18-174	PA1	19/09/2018	79.3%	79.1%	79.3%	20.7%	20.7%	20.9%	0.0%	0.0%	0.0%	24	15.00%
COMPS-18-175	PN5	19/09/2018	28.8%	27.3%	30.0%	62.6%	61.0%	64.8%	8.6%	6.3%	10.0%	24	5.00%
COMPS-18-176	PN7	19/09/2018	13.4%	11.7%	15.6%	85.0%	78.4%	88.3%	1.7%	0.0%	6.0%	7	5.00%
COMPS-18-178	PNORD	19/09/2018											NA
COMPS-18-179	PNORD	03/10/2018	85.2%	81.3%	88.0%	14.0%	11.1%	18.7%	0.8%	0.0%	2.7%	32	5.00%
COMPS-18-180	PN5	03/10/2018	29.7%	27.8%	31.7%	65.4%	58.4%	72.0%	4.8%	0.0%	11.1%	36	5.00%
COMPS-18-181	PN7	03/10/2018	33.6%	30.1%	38.0%	58.1%	45.2%	69.9%	8.4%	0.0%	18.4%	72	5.00%
COMPS-18-182	PN4	03/10/2018	87.0%	84.3%	89.4%	7.5%	0.0%	15.5%	5.4%	0.0%	13.6%	73	15.00%
COMPS-18-183	PA1	03/10/2018	77.8%	77.7%	77.9%	22.2%	22.0%	22.3%	0.0%	0.0%	0.2%	29	10.00%
COMPS-18-186	PN5	19/10/2018	45.9%	39.0%	49.3%	45.5%	31.4%	58.8%	8.7%	0.0%	19.3%	53	15.00%
COMPS-18-187	PN7	19/10/2018	33.7%	30.7%	36.9%	65.0%	61.3%	69.3%	1.3%	0.0%	3.6%	96	7.00%
COMPS-18-188	PNORD	19/10/2018	83.0%	83.0%	83.1%	17.0%	16.9%	17.0%	0.0%	0.0%	0.0%	24	5.00%
COMPS-18-189	PN4	19/10/2018	84.2%	83.3%	85.1%	15.8%	14.9%	16.7%	0.0%	0.0%	0.0%	24	5.00%
COMPS-18-190	PA1	19/10/2018	83.7%	83.6%	83.9%	16.1%	15.6%	16.4%	0.1%	0.0%	0.5%	38	5.00%

PHREEQC simulation results REACTIVE COMPONENT

Sample name	Station	Date	Calcite			CaX2			MgX2			NaX			KX			N²			Nb suitable models	% Tolerance limits
			Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L		
C-17-89	PN4	4/10/17	3.5E-04	3.1E-04	3.8E-04	4.6E-05	0.0E+00	6.4E-05	5.1E-06	-4.1E-06	2.7E-05	-1.0E-04	-1.2E-04	-5.5E-05	-5.0E-07	-1.6E-06	1.2E-06	-2.3E-05	-2.5E-05	-2.2E-05	9	5%
C-17-90	PA1	4/10/17	2.5E-04	2.4E-04	2.5E-04	1.6E-05	0.0E+00	3.4E-05	2.8E-06	0.0E+00	1.0E-05	-4.0E-05	-6.8E-05	-4.7E-06	1.9E-06	0.0E+00	4.9E-06	-2.1E-05	-2.1E-05	-2.1E-05	8	5%
C-17-91	PN7	4/10/17	4.5E-04	4.4E-04	4.5E-04	-2.0E-05	-6.7E-05	7.5E-06	2.3E-05	-1.5E-06	6.6E-05	-8.7E-06	-2.1E-05	0.0E+00	1.7E-06	0.0E+00	3.0E-06	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	12	5%
C-17-93	Pnord	20/10/17	2.0E-05	-1.1E-04	1.9E-04	4.9E-05	0.0E+00	9.0E-05	-2.1E-06	-3.1E-05	2.7E-05	-9.3E-05	-1.3E-04	-3.2E-05	-8.2E-07	-2.6E-06	0.0E+00	5.4E-05	2.9E-05	8.0E-05	42	5%
C-17-94	PN4	20/10/17	6.6E-05	0.0E+00	1.8E-04	6.5E-05	0.0E+00	9.7E-05	-5.8E-06	-3.9E-05	3.3E-05	-1.2E-04	-1.3E-04	-7.1E-05	1.1E-06	0.0E+00	6.1E-06	6.4E-05	4.4E-05	7.9E-05	17	5%
C-17-95	PA1	20/10/17	1.4E-04	0.0E+00	3.3E-04	4.2E-05	0.0E+00	6.7E-05	1.2E-05	-7.4E-06	4.1E-05	-1.1E-04	-1.3E-04	-7.2E-05	3.9E-08	-6.9E-07	4.8E-07	7.9E-05	5.0E-05	9.5E-05	18	5%
C-17-96	PN5	20/10/17	5.5E-04	5.4E-04	5.7E-04	-5.8E-05	-9.8E-05	0.0E+00	7.9E-05	4.1E-05	1.0E-04	-4.4E-05	-8.5E-05	0.0E+00	7.5E-07	0.0E+00	1.5E-06	-4.8E-07	-2.5E-06	3.1E-07	12	5%
C-17-97	PN7	20/10/17	4.4E-04	3.8E-04	5.0E-04	2.3E-05	0.0E+00	5.0E-05	2.7E-05	0.0E+00	5.0E-05	-9.9E-05	-1.0E-04	-9.8E-05	-2.4E-07	-5.8E-07	0.0E+00	5.9E-06	0.0E+00	1.4E-05	12	5%
C-17-112	PN7	8/11/17	3.4E-04	3.1E-04	4.0E-04	-2.7E-05	-5.6E-05	0.0E+00	5.3E-05	5.0E-05	5.7E-05	-5.3E-05	-1.0E-04	0.0E+00	1.6E-06	0.0E+00	3.3E-06	3.5E-05	0.0E+00	7.1E-05	4	8%
C-17-113	PA1	8/11/17	2.0E-04	1.9E-04	2.0E-04	9.7E-06	0.0E+00	2.5E-05	-3.9E-07	-1.1E-05	1.2E-05	-1.7E-05	-4.3E-05	2.1E-06	-1.2E-06	-2.1E-06	0.0E+00	7.6E-05	7.5E-05	7.7E-05	12	5%
C-17-114	PN4	8/11/17	2.3E-04	2.3E-04	2.3E-04	-1.0E-05	-1.6E-05	0.0E+00	2.2E-05	1.5E-05	2.6E-05	-2.4E-05	-4.9E-05	0.0E+00	1.1E-06	0.0E+00	2.3E-06	8.4E-05	8.3E-05	8.4E-05	12	6%
C-17-115	Pnord	8/11/17	8.9E-05	4.2E-05	1.1E-04	1.9E-05	0.0E+00	5.7E-05	-9.9E-06	-2.8E-05	1.9E-06	-1.6E-05	-5.4E-05	1.2E-05	-2.2E-06	-3.7E-06	0.0E+00	4.9E-05	4.6E-05	5.6E-05	12	5%
C-17-116	PN5	8/11/17	7.0E-05	-4.6E-05	3.3E-04	-4.3E-05	-9.0E-05	0.0E+00	7.8E-05	5.8E-05	9.0E-05	-7.2E-05	-1.3E-04	0.0E+00	1.0E-06	0.0E+00	2.9E-06	3.6E-05	0.0E+00	8.6E-05	16	5%
C-17-117	PA1	22/11/17	4.6E-05	0.0E+00	1.4E-04	9.6E-06	0.0E+00	3.0E-05	-5.4E-07	-3.3E-06	2.2E-06	-1.6E-05	-5.4E-05	9.6E-06	-2.3E-06	-4.5E-06	0.0E+00	5.1E-05	4.0E-05	7.2E-05	37	5%
C-17-118	PN4	22/11/17	9.6E-05	0.0E+00	2.0E-04	3.2E-06	-5.3E-06	1.5E-05	4.6E-06	-5.6E-07	1.2E-05	-1.6E-05	-4.3E-05	0.0E+00	6.5E-07	0.0E+00	1.1E-06	5.0E-05	5.0E-05	5.0E-05	24	6%
C-17-119	Pnord	22/11/17	7.0E-05	0.0E+00	2.1E-04	1.7E-06	-9.4E-06	1.5E-05	4.1E-06	0.0E+00	9.4E-06	-1.0E-05	-2.7E-05	2.4E-06	-1.1E-06	-2.4E-06	0.0E+00	5.9E-05	4.5E-05	8.5E-05	39	5%
C-17-120	PN5	22/11/17	1.8E-04	0.0E+00	3.0E-04	-3.5E-06	-2.4E-05	1.4E-05	1.1E-05	-6.5E-08	2.4E-05	-1.5E-05	-4.8E-05	1.4E-06	-4.6E-07	-1.4E-06	2.5E-07	5.1E-05	3.1E-05	8.1E-05	36	5%
C-17-121	PN7	22/11/17	1.1E-04	0.0E+00	6.4E-04	-1.3E-05	-6.7E-05	4.3E-05	4.2E-05	-7.2E-07	6.9E-05	-5.8E-05	-1.4E-04	2.3E-06	7.3E-07	-2.3E-06	2.6E-06	-2.0E-05	-1.4E-04	7.4E-06	72	7%
C-17-134	PA1	6/12/17	3.9E-05	-1.1E-05	1.5E-04	-2.1E-07	-1.9E-05	1.7E-05	1.3E-05	0.0E+00	1.9E-05	-2.3E-05	-6.3E-05	0.0E+00	-3.2E-06	-7.8E-06	0.0E+00	6.6E-05	5.4E-05	8.6E-05	28	5%
C-17-135	PN4	6/12/17	2.3E-05	0.0E+00	1.0E-04	1.0E-05	-6.4E-06	4.7E-05	5.1E-06	0.0E+00	6.4E-06	-2.8E-05	-1.0E-04	0.0E+00	-2.7E-06	-5.4E-06	0.0E+00	6.8E-05	6.8E-05	6.8E-05	16	5%
C-17-136	Pnord	6/12/17	8.2E-05	0.0E+00	1.9E-04	-2.5E-06	-2.9E-05	2.1E-05	1.3E-05	0.0E+00	2.9E-05	-1.9E-05	-5.8E-05	5.2E-06	-2.8E-06	-5.2E-06	0.0E+00	6.8E-05	5.9E-05	9.4E-05	72	5%
C-17-137	PN5	6/12/17	1.0E-04	0.0E+00	2.0E-04	3.8E-06	-2.8E-05	3.9E-05	1.3E-05	0.0E+00	2.8E-05	-3.1E-05	-7.1E-05	6.1E-06	-3.3E-06	-6.1E-06	0.0E+00	5.7E-05	4.6E-05	7.0E-05	36	5%
C-17-138	PN7	6/12/17	4.5E-04	0.0E+00	6.8E-04	-1.3E-05	-7.8E-05	5.3E-05	4.8E-05	0.0E+00	7.8E-05	-6.9E-05	-1.6E-04	3.2E-06	-8.3E-07	-3.2E-06	9.5E-07	-2.0E-05	-8.3E-05	5.1E-05	34	5%
C-17-144	PA1	21/12/17	4.4E-05	0.0E+00	1.3E-04	-4.1E-06	-3.6E-05	2.3E-05	1.7E-05	0.0E+00	3.6E-05	-2.2E-05	-7.2E-05	8.1E-06	-4.5E-06	-8.1E-06	0.0E+00	8.6E-05	7.7E-05	9.7E-05	48	5%
C-17-145	PN4	21/12/17	3.5E-05	0.0E+00	1.1E-04	2.1E-07	-2.9E-05	2.7E-05	1.4E-05	0.0E+00	2.9E-05	-2.5E-05	-5.8E-05	6.0E-06	-3.3E-06	-6.0E-06	0.0E+00	9.4E-05	9.2E-05	9.9E-05	38	5%
C-17-148	PN7	21/12/17	1.9E-04	0.0E+00	3.2E-04	-5.6E-05	-9.3E-05	0.0E+00	8.0E-05	5.4E-05	9.2E-05	-5.1E-05	-1.4E-04	0.0E+00	1.8E-06	0.0E+00	4.4E-06	8.2E-06	0.0E+00	2.9E-05	36	5%

Sample name	Station	Date	Calcite			CaX2			MgX2			NaX			KX			N ²			Nb suitable models	% Tolerance limits
			Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L		
C-18-8	PN4	16/1/18	6.0E-05	0.0E+00	2.1E-04	-3.3E-06	-3.1E-05	2.1E-05	1.6E-05	0.0E+00	3.1E-05	-2.1E-05	-6.2E-05	5.7E-06	-3.3E-06	-5.7E-06	0.0E+00	7.4E-05	7.3E-05	7.8E-05	36	5%
C-18-9	PA1	16/1/18	3.9E-05	0.0E+00	1.4E-04	-1.4E-06	-3.3E-05	2.9E-05	1.6E-05	0.0E+00	3.3E-05	-2.6E-05	-6.7E-05	6.5E-06	-3.7E-06	-6.5E-06	0.0E+00	6.4E-05	6.2E-05	6.9E-05	37	5%
C-18-10	PN7	16/1/18	1.2E-04	0.0E+00	4.1E-04	-5.7E-05	-9.0E-05	0.0E+00	8.4E-05	7.2E-05	9.1E-05	-5.3E-05	-1.5E-04	0.0E+00	-7.4E-07	-2.0E-06	0.0E+00	1.1E-05	0.0E+00	3.3E-05	30	5%
C-18-18	Pnord	31/1/18	4.0E-05	-5.7E-05	1.4E-04	-4.2E-06	-3.3E-05	2.4E-05	2.8E-05	2.9E-07	5.3E-05	-4.9E-05	-9.0E-05	0.0E+00	4.1E-07	-4.7E-06	2.2E-06	1.5E-04	1.3E-04	1.8E-04	32	5%
C-18-19	PN4	31/1/18	8.5E-05	0.0E+00	1.7E-04	-1.1E-05	-3.1E-05	0.0E+00	2.8E-05	2.6E-05	2.9E-05	-3.4E-05	-5.6E-05	0.0E+00	1.2E-06	0.0E+00	2.7E-06	1.5E-04	1.4E-04	1.6E-04	21	5%
C-18-20	PA1	31/1/18	1.2E-04	0.0E+00	2.4E-04	-3.0E-05	-6.9E-05	0.0E+00	5.5E-05	3.7E-05	6.8E-05	-5.0E-05	-7.8E-05	0.0E+00	6.9E-07	0.0E+00	1.9E-06	1.5E-04	1.4E-04	1.7E-04	18	5%
C-18-21	PN5	31/1/18	7.8E-05	-1.7E-04	2.4E-04	-1.3E-05	-6.1E-05	4.6E-05	2.5E-05	0.0E+00	6.1E-05	-2.4E-05	-9.4E-05	4.6E-05	-1.1E-06	-8.8E-06	0.0E+00	1.6E-04	1.3E-04	2.1E-04	53	5%
C-18-22	PN7	31/1/18	1.2E-04	0.0E+00	2.5E-04	-7.6E-05	-7.8E-05	-7.0E-05	7.9E-05	7.7E-05	8.3E-05	-6.0E-06	-1.4E-05	0.0E+00	2.2E-07	-2.5E-07	1.1E-06	2.7E-04	2.5E-04	2.9E-04	8	5%
C-18-26	Pnord	15/2/18	-1.5E-05	-6.0E-05	0.0E+00	-5.2E-05	-8.0E-05	0.0E+00	6.0E-05	4.7E-05	6.4E-05	-1.6E-05	-1.0E-04	3.0E-05	9.7E-07	0.0E+00	1.9E-06	1.3E-04	1.3E-04	1.3E-04	11	5%
C-18-27	PN7	15/2/18	9.9E-05	-1.3E-04	3.2E-04	-1.8E-04	-2.1E-04	-1.6E-04	1.6E-04	1.6E-04	1.7E-04	4.0E-05	0.0E+00	8.8E-05	-1.7E-06	-4.1E-06	0.0E+00	1.8E-05	0.0E+00	6.1E-05	24	5%
C-18-28	PN5	15/2/18	1.8E-04	0.0E+00	3.7E-04	-1.2E-04	-1.3E-04	-1.0E-04	1.1E-04	1.0E-04	1.1E-04	1.8E-05	0.0E+00	3.8E-05	-5.1E-07	-1.6E-06	0.0E+00	3.4E-06	-2.0E-05	2.9E-05	24	5%
C-18-29	PN4	15/2/18	5.7E-06	-1.6E-05	2.5E-05	-5.5E-05	-1.0E-04	0.0E+00	5.3E-05	3.2E-05	6.4E-05	2.0E-06	-6.5E-05	7.1E-05	9.1E-07	0.0E+00	1.8E-06	1.1E-04	1.1E-04	1.1E-04	12	5%
C-18-30	PA1	15/2/18	3.1E-05	-3.7E-06	1.1E-04	-6.7E-05	-1.1E-04	0.0E+00	7.1E-05	4.2E-05	8.5E-05	-8.5E-06	-8.5E-05	5.9E-05	2.0E-07	0.0E+00	4.0E-07	1.3E-04	1.3E-04	1.3E-04	12	5%
C-18-35	Pnord	28/2/18	-9.0E-05	-9.0E-05	-9.0E-05	-1.1E-04	-1.1E-04	-1.1E-04	6.2E-05	6.2E-05	6.2E-05	1.0E-04	1.0E-04	1.0E-04	-3.7E-07	-7.3E-07	0.0E+00	-4.7E-05	-4.7E-05	-4.7E-05	2	5%
C-18-36	PN4	28/2/18	4.1E-04	4.0E-04	4.2E-04	-7.5E-05	-1.1E-04	-4.3E-05	4.6E-05	0.0E+00	6.9E-05	5.7E-05	0.0E+00	8.5E-05	1.7E-06	0.0E+00	3.5E-06				6	15%
C-18-37	PA1	28/2/18	1.2E-04	9.7E-05	2.4E-04	-4.2E-05	-1.3E-04	0.0E+00	2.5E-05	-5.9E-07	7.3E-05	3.1E-05	-2.2E-05	1.1E-04	3.8E-06	0.0E+00	7.7E-06	-4.6E-05	-4.7E-05	-4.3E-05	12	10%
C-18-38	PN7	28/2/18	4.6E-05	0.0E+00	1.0E-04	-1.3E-04	-1.5E-04	-9.8E-05	9.8E-05	9.8E-05	9.8E-05	5.1E-05	0.0E+00	1.0E-04	3.2E-06	0.0E+00	6.4E-06	-1.3E-05	-2.5E-05	0.0E+00	16	10%
C-18-39	PN5	28/2/18																				NA
C-18-45	Pnord	14/3/18	-7.7E-05	-3.9E-04	2.0E-04	-3.0E-05	-1.0E-04	2.3E-06	1.5E-05	-8.7E-06	5.6E-05	3.2E-05	-4.0E-06	9.9E-05	-2.0E-06	-4.6E-06	0.0E+00	1.2E-04	7.7E-05	1.7E-04	44	5%
C-18-46	PN4	14/3/18	2.7E-05	0.0E+00	8.1E-05	-5.7E-05	-1.1E-04	0.0E+00	5.1E-05	2.5E-05	6.4E-05	1.0E-05	-5.3E-05	8.4E-05	1.3E-06	0.0E+00	2.6E-06				12	5%
C-18-47	PA1	14/3/18	-5.8E-05	-1.6E-04	0.0E+00	-7.3E-05	-9.7E-05	-5.1E-05	5.2E-05	5.2E-05	5.5E-05	4.2E-05	0.0E+00	8.6E-05	-3.9E-07	-1.1E-06	0.0E+00	1.3E-04	1.3E-04	1.5E-04	8	5%
C-18-48	PN5	14/3/18	-4.4E-04	-4.5E-04	-4.3E-04	-8.3E-05	-9.6E-05	-7.1E-05	7.7E-05	6.6E-05	8.6E-05	1.5E-05	0.0E+00	3.2E-05	-2.7E-06	-5.5E-06	0.0E+00	5.3E-05	4.2E-05	5.9E-05	6	10%
C-18-49	PN7	14/3/18	-2.6E-04	-2.7E-04	-2.6E-04	-4.5E-05	-4.7E-05	-4.1E-05	4.1E-05	4.1E-05	4.3E-05	1.2E-05	1.1E-05	1.4E-05	-5.4E-06	-1.4E-05	0.0E+00	-3.2E-06	-4.5E-06	0.0E+00	4	5%
C-18-55	Pnord	30/3/18	-1.1E-04	-3.0E-04	0.0E+00	-3.2E-05	-9.3E-05	1.7E-06	2.1E-05	-4.1E-06	5.4E-05	2.3E-05	-1.1E-05	7.8E-05	-1.6E-06	-9.4E-06	0.0E+00	-5.2E-05	-6.6E-05	-4.2E-05	29	5%
C-18-56	PN4	30/3/18	9.4E-06	-4.5E-05	9.4E-05	-5.7E-05	-1.3E-04	0.0E+00	1.5E-05	-5.5E-06	5.9E-05	8.2E-05	2.8E-06	1.4E-04	6.8E-07	-2.8E-06	2.6E-06	-3.9E-05	-4.0E-05	-3.8E-05	14	15%
C-18-57	PA1	30/3/18	-1.1E-04	-2.6E-04	0.0E+00	-3.1E-05	-9.2E-05	1.2E-06	1.8E-05	-1.4E-06	5.2E-05	2.6E-05	-1.0E-05	8.0E-05	-1.3E-06	-7.3E-06	0.0E+00	-5.0E-05	-5.9E-05	-4.2E-05	27	5%
C-18-58	PN5	30/3/18	-1.8E-04	-2.1E-04	-1.4E-04	-1.5E-04	-1.7E-04	-1.2E-04	1.3E-04	1.3E-04	1.3E-04	4.4E-05	0.0E+00	8.8E-05	-3.6E-06	-7.5E-06	0.0E+00	-4.1E-05	-4.3E-05	-3.8E-05	4	5%
C-18-59	PN7	30/3/18	-4.9E-05	-9.9E-05	0.0E+00	-1.4E-04	-1.4E-04	-1.4E-04	9.6E-05	9.6E-05	9.6E-05	8.9E-05	8.9E-05	8.9E-05	1.4E-07	0.0E+00	2.7E-07	-3.8E-05	-3.8E-05	-3.8E-05	4	5%

Sample name	Station	Date	Calcite			CaX2			MgX2			NaX			KX			N ²			Nb suite models	% Tolerance limits
			Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L		
C-18-62	Pnord	12/4/18	-1.2E-04	-2.7E-04	0.0E+00	-2.0E-05	-6.7E-05	2.1E-06	1.3E-05	-7.6E-06	4.5E-05	1.6E-05	0.0E+00	4.3E-05	-2.5E-06	-8.5E-06	0.0E+00	1.1E-04	8.9E-05	1.3E-04	26	5%
C-18-63	PN4	12/4/18	2.0E-04	2.0E-04	2.0E-04	-6.8E-05	-1.0E-04	-4.9E-05	3.2E-05	0.0E+00	4.9E-05	7.2E-05	0.0E+00	1.1E-04	5.1E-07	0.0E+00	1.0E-06					5%
C-18-64	PA1	12/4/18	-7.2E-05	-1.8E-04	0.0E+00	-3.6E-05	-7.6E-05	0.0E+00	1.5E-05	-1.4E-06	4.4E-05	4.5E-05	6.7E-06	6.2E-05	-3.1E-06	-1.2E-05	0.0E+00	1.2E-04	1.0E-04	1.3E-04	11	5%
C-18-66	PN7	12/4/18	-1.4E-04	-2.9E-04	0.0E+00	-1.1E-04	-1.3E-04	-9.9E-05	1.0E-04	1.0E-04	1.0E-04	2.4E-05	0.0E+00	4.8E-05	-3.6E-06	-7.2E-06	0.0E+00	1.3E-05	0.0E+00	2.7E-05	16	5%
C-18-67	PN5	12/4/18	-1.6E-04	-1.6E-04	-1.6E-04	-1.1E-04	-1.3E-04	-8.8E-05	8.9E-05	8.9E-05	8.9E-05	3.6E-05	0.0E+00	7.2E-05	-1.5E-06	-3.0E-06	0.0E+00	6.3E-05	6.3E-05	6.3E-05	4	5%
C-18-72	Pnord	27/4/18	-1.6E-04	-4.1E-04	0.0E+00	-1.7E-05	-6.5E-05	0.0E+00	1.3E-05	-9.2E-07	4.0E-05	8.3E-06	-3.0E-05	4.8E-05	7.8E-07	0.0E+00	2.1E-06	1.3E-04	9.3E-05	1.7E-04	42	5%
C-18-73	PN4	27/4/18	-3.0E-04	-4.7E-04	0.0E+00	-1.9E-05	-6.7E-05	8.7E-08	9.4E-08	-1.6E-05	1.7E-05	3.8E-05	0.0E+00	9.8E-05	1.6E-07	-1.7E-07	1.2E-06	1.5E-04	7.5E-05	1.9E-04	18	5%
C-18-74	PA1	27/4/18	-2.8E-04	-4.9E-04	0.0E+00	8.2E-07	-1.4E-05	1.3E-05	-1.0E-06	-1.3E-05	5.8E-06	1.9E-06	-1.1E-05	2.5E-05	-1.6E-06	-3.4E-06	0.0E+00	1.3E-04	7.8E-05	1.7E-04	36	5%
C-18-76	PN7	27/4/18	-6.0E-05	-1.4E-04	0.0E+00	-9.8E-05	-1.2E-04	-7.9E-05	8.0E-05	7.9E-05	8.1E-05	3.5E-05	0.0E+00	7.1E-05	1.6E-06	0.0E+00	3.3E-06	1.3E-05	0.0E+00	3.1E-05	16	5%
C-18-77	PN5	27/4/18	-1.9E-04	-2.4E-04	-1.5E-04	-1.4E-04	-1.6E-04	-1.2E-04	1.2E-04	1.2E-04	1.2E-04	3.6E-05	0.0E+00	7.3E-05	-1.3E-06	-2.7E-06	0.0E+00	2.4E-05	0.0E+00	5.1E-05	16	5%
C-18-83	Pnord	9/5/18	-1.6E-04	-3.8E-04	0.0E+00	-3.9E-06	-2.6E-05	5.8E-06	2.6E-06	-8.2E-06	1.9E-05	1.3E-06	-1.2E-05	1.4E-05	1.3E-06	0.0E+00	2.8E-06	1.4E-04	1.1E-04	1.8E-04	48	5%
C-18-84	PN4	9/5/18	-4.5E-04	-4.6E-04	-4.4E-04	-8.2E-06	-2.3E-05	0.0E+00	-2.8E-06	-1.3E-05	0.0E+00	1.0E-05	-1.2E-05	3.4E-05	1.2E-05	1.2E-05	1.2E-05	2.6E-04	2.5E-04	2.6E-04	7	5%
C-18-85	PA1	9/5/18	-1.5E-04	-3.4E-04	0.0E+00	-2.5E-06	-1.9E-05	5.4E-06	9.0E-07	-5.4E-06	1.1E-05	5.4E-08	-9.2E-06	1.1E-05	3.1E-06	0.0E+00	5.5E-06	2.1E-04	1.8E-04	2.4E-04	47	5%
C-18-86	PN5	9/5/18	-2.2E-04	-2.2E-04	-2.1E-04	-6.5E-05	-6.6E-05	-6.3E-05	5.7E-05	5.5E-05	6.0E-05	7.6E-06	0.0E+00	1.5E-05	8.2E-06	8.1E-06	8.3E-06	3.7E-04	3.7E-04	3.8E-04	4	5%
C-18-87	PN7	9/5/18	-1.5E-04	-3.1E-04	0.0E+00	-1.3E-04	-1.5E-04	-1.1E-04	1.1E-04	1.0E-04	1.1E-04	3.2E-05	0.0E+00	7.0E-05	7.8E-06	7.7E-06	8.0E-06	4.3E-04	4.1E-04	4.5E-04	8	5%
C-18-92	Pnord	23/5/18	-1.5E-04	-3.8E-04	0.0E+00	-7.7E-06	-3.3E-05	1.8E-06	4.1E-06	-4.5E-06	2.4E-05	5.0E-06	-4.6E-06	2.6E-05	2.4E-06	0.0E+00	4.7E-06	1.6E-04	1.3E-04	2.1E-04	46	5%
C-18-93	PN4	23/5/18	-1.3E-04	-5.0E-04	0.0E+00	-1.8E-05	-5.8E-05	0.0E+00	-4.9E-08	-2.4E-05	1.8E-05	1.8E-05	-1.7E-05	6.3E-05	1.7E-05	1.7E-05	1.8E-05	1.3E-04	9.9E-05	1.9E-04	20	5%
C-18-94	PA1	23/5/18	-9.6E-05	-3.4E-04	0.0E+00	-9.0E-06	-3.3E-05	0.0E+00	9.0E-07	-8.9E-06	1.4E-05	5.2E-06	-1.1E-05	2.9E-05	1.1E-05	1.1E-05	1.1E-05	1.5E-04	1.2E-04	2.0E-04	21	5%
C-18-95	PN5	23/5/18	-4.3E-05	-5.4E-04	1.5E-04	-1.1E-04	-1.4E-04	0.0E+00	9.5E-05	2.8E-05	1.0E-04	3.0E-05	-5.3E-05	7.8E-05	6.9E-07	-3.5E-06	2.1E-06	5.9E-05	0.0E+00	1.4E-04	33	5%
C-18-96	PN7	23/5/18	3.0E-06	-1.9E-05	4.8E-05	-9.8E-05	-1.2E-04	-8.2E-05	7.8E-05	7.7E-05	8.0E-05	2.9E-05	0.0E+00	6.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.5E-05	0.0E+00	3.2E-05	8	5%
C-18-103	Pnord	6/6/18	-9.2E-05	-2.3E-04	0.0E+00	-9.5E-06	-3.8E-05	0.0E+00	3.1E-06	-1.5E-05	2.3E-05	1.1E-05	-3.6E-06	2.8E-05	1.5E-06	0.0E+00	3.7E-06	1.4E-04	1.3E-04	1.7E-04	48	5%
C-18-104	PN4	6/6/18	-2.4E-04	-5.1E-04	0.0E+00	-2.5E-05	-8.1E-05	0.0E+00	-5.1E-07	-5.0E-05	3.0E-05	4.7E-05	-7.3E-06	9.3E-05	5.2E-06	0.0E+00	9.9E-06	1.8E-04	1.2E-04	2.2E-04	25	5%
C-18-105	PA1	6/6/18	-8.9E-05	-3.9E-04	0.0E+00	-1.1E-05	-4.1E-05	0.0E+00	-2.1E-07	-2.5E-05	1.6E-05	2.0E-05	-6.1E-06	4.4E-05	3.4E-06	0.0E+00	6.5E-06	1.7E-04	1.4E-04	2.4E-04	39	5%
C-18-107	PN7	6/6/18	1.3E-05	-1.3E-04	1.4E-04	-2.4E-05	-7.8E-05	4.4E-05	-1.3E-05	-1.0E-04	7.0E-05	5.9E-05	-5.3E-06	1.0E-04	1.6E-05	5.3E-06	1.7E-05	5.6E-05	0.0E+00	1.0E-04	20	7%
C-18-120	PA1	21/6/18	-3.7E-05	-2.1E-04	7.9E-05	-1.6E-05	-5.7E-05	0.0E+00	-6.9E-07	-3.8E-05	3.6E-05	2.1E-05	-1.4E-05	6.3E-05	1.3E-05	1.3E-05	1.4E-05	1.5E-04	1.2E-04	1.9E-04	28	5%
C-18-121	PN4	21/6/18	-5.2E-05	-3.2E-04	1.7E-05	-1.9E-05	-5.6E-05	0.0E+00	-4.8E-06	-5.4E-05	3.3E-05	3.4E-05	-1.3E-05	9.2E-05	1.4E-05	5.7E-06	1.6E-05	1.5E-04	1.3E-04	2.0E-04	15	5%
C-18-123	PN7	21/6/18	-1.9E-05	-8.1E-05	1.5E-05	1.2E-05	-4.9E-05	9.9E-05	-5.7E-05	-1.4E-04	0.0E+00	8.6E-05	8.3E-05	9.0E-05	3.7E-06	0.0E+00	1.0E-05	1.4E-05	0.0E+00	3.6E-05	33	10%
C-18-129	Pnord	11/7/18	-2.6E-05	-9.2E-05	0.0E+00	-1.9E-05	-6.0E-05	0.0E+00	9.4E-06	-1.6E-05	4.4E-05	6.3E-06	-1.3E-05	3.0E-05	1.3E-05	1.2E-05	1.3E-05				28	5%

Sample name	Station	Date	Calcite			CaX2			MgX2			NaX			KX			N ²			Nb suitabl e models	% Tolera nce limits
			Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L		
C-18-130	PA1	11/7/18	-1.9E-04	-3.7E-04	0.0E+00	-3.2E-06	-2.3E-05	1.9E-05	-1.2E-06	-1.4E-05	1.6E-05	-1.1E-06	-1.2E-05	1.2E-05	9.9E-06	0.0E+00	1.3E-05	1.7E-04	1.2E-04	2.0E-04	26	5%
C-18-131	PN4	11/7/18	-2.8E-05	-1.6E-04	0.0E+00	-1.9E-05	-6.6E-05	0.0E+00	-7.0E-07	-4.2E-05	4.4E-05	2.7E-05	-1.3E-05	7.1E-05	1.3E-05	4.7E-06	1.3E-05	1.4E-04	1.2E-04	1.6E-04	19	5%
C-18-132	PN5	11/7/18	-2.1E-04	-3.9E-04	0.0E+00	-2.8E-06	-1.4E-04	7.5E-05	-1.6E-05	-9.9E-05	1.4E-04	3.2E-05	-8.2E-06	7.2E-05	4.5E-06	0.0E+00	8.4E-06	1.1E-04	7.0E-05	1.4E-04	48	5%
C-18-133	PN7	11/7/18	-2.4E-04	-2.5E-04	-2.4E-04	1.7E-04	1.7E-04	1.8E-04	-1.8E-04	-1.8E-04	-1.7E-04	4.9E-06	0.0E+00	1.0E-05	-3.3E-07	-9.2E-07	0.0E+00	-1.1E-04	-1.1E-04	-1.0E-04	8	10%
C-18-140	Pnord	20/7/18	-4.7E-05	-1.4E-04	0.0E+00	-1.1E-05	-4.0E-05	0.0E+00	-2.6E-07	-2.3E-05	3.1E-05	8.3E-06	-1.5E-05	3.1E-05	1.5E-05	1.5E-05	1.5E-05	1.1E-04	1.0E-04	1.2E-04	18	5%
C-18-143	PA1	20/7/18	-2.8E-05	-7.5E-05	0.0E+00	-1.1E-05	-3.5E-05	0.0E+00	1.5E-06	-1.8E-05	1.8E-05	8.6E-06	-1.1E-05	2.4E-05	1.1E-05	1.1E-05	1.1E-05	1.4E-04	1.4E-04	1.4E-04	14	5%
C-18-144	PN4	20/7/18	-7.3E-05	-1.7E-04	0.0E+00	-1.4E-05	-6.4E-05	0.0E+00	-6.6E-07	-3.4E-05	2.9E-05	2.0E-05	-1.0E-05	5.8E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.1E-05	1.2E-04	1.1E-04	1.4E-04	15	5%
C-18-155	Pnord	31/7/18	-9.5E-05	-2.0E-04	0.0E+00	-1.7E-05	-9.7E-05	1.3E-06	9.9E-06	-5.2E-06	7.1E-05	3.5E-06	-1.3E-05	7.2E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.3E-04	1.2E-04	1.4E-04	14	5%
C-18-156	PA1	31/7/18	1.9E-06	-8.0E-06	1.5E-05	-5.3E-06	-1.1E-05	0.0E+00	-1.6E-06	-8.2E-06	3.2E-06	-2.6E-06	-1.6E-05	2.0E-07	1.6E-05	1.6E-05	1.6E-05	1.1E-04	1.1E-04	1.1E-04	14	10%
C-18-157	PN4	31/7/18	-3.9E-05	-1.0E-04	0.0E+00	-1.8E-05	-6.5E-05	0.0E+00	1.0E-05	-8.2E-06	6.4E-05	1.1E-05	-7.9E-06	8.6E-05	4.0E-06	0.0E+00	7.9E-06	1.1E-04	1.0E-04	1.2E-04	27	5%
C-18-158	PN5	7/8/18	6.7E-05	-3.8E-05	3.8E-04	-2.0E-05	-1.1E-04	5.3E-05	8.0E-06	-5.6E-05	9.1E-05	2.2E-05	-3.3E-06	5.7E-05	1.8E-06	0.0E+00	3.3E-06	6.1E-05	0.0E+00	1.0E-04	68	5%
C-18-159	PN7	7/8/18	1.6E-05	0.0E+00	4.7E-05	-2.9E-06	-2.8E-05	1.6E-05	-1.1E-05	-4.5E-05	8.5E-06	2.7E-05	-2.9E-06	5.5E-05	1.7E-06	0.0E+00	2.9E-06	1.1E-07	-7.5E-06	1.0E-05	72	6%
C-18-161	PA1	7/8/18	-3.2E-05	-9.9E-05	0.0E+00	-1.9E-05	-9.0E-05	0.0E+00	1.0E-05	-1.5E-05	7.0E-05	1.4E-05	-9.1E-06	9.5E-05	4.3E-06	0.0E+00	9.1E-06	1.2E-04	1.1E-04	1.3E-04	29	5%
C-18-162	PN4	7/8/18	-3.7E-05	-1.1E-04	0.0E+00	-1.5E-05	-7.6E-05	0.0E+00	4.6E-06	-1.5E-05	7.0E-05	8.2E-06	-1.3E-05	9.7E-05	1.3E-05	1.2E-05	1.3E-05	1.1E-04	1.0E-04	1.2E-04	18	5%
C-18-171	PN7	29/8/18	-9.2E-05	-3.1E-04	0.0E+00	4.2E-06	-5.2E-06	1.6E-05	-5.1E-06	-1.5E-05	2.0E-06	3.7E-06	-9.6E-07	1.0E-05	-2.0E-06	-4.1E-06	0.0E+00	1.6E-05	-2.0E-05	9.4E-05	60	7%
C-18-172	PN4	29/8/18	-9.0E-05	-2.7E-04	0.0E+00	5.0E-07	-3.1E-05	6.8E-05	-7.7E-06	-7.5E-05	1.4E-05	1.1E-05	-7.2E-06	6.3E-05	3.8E-06	0.0E+00	7.3E-06	1.6E-04	1.3E-04	1.9E-04	44	7%
C-18-173	PN4	19/9/18	-8.6E-06	-4.0E-05	8.1E-06	3.1E-05	0.0E+00	5.5E-05	-4.2E-05	-4.7E-05	-3.2E-05	2.5E-05	-1.3E-05	6.6E-05	-1.4E-06	-2.8E-06	0.0E+00	-4.4E-05	-4.5E-05	-4.3E-05	14	5%
C-18-174	PA1	19/9/18	5.4E-05	0.0E+00	1.3E-04	1.2E-06	-4.0E-05	4.3E-05	-2.1E-05	-4.3E-05	0.0E+00	3.1E-05	-1.5E-05	6.4E-05	8.9E-06	0.0E+00	1.5E-05	-5.6E-05	-5.6E-05	-5.6E-05	24	15%
C-18-175	PN5	19/9/18	-3.6E-05	-9.8E-05	0.0E+00	-1.9E-05	-5.5E-05	0.0E+00	1.7E-05	0.0E+00	5.3E-05	1.5E-07	-8.6E-06	2.5E-05	3.3E-06	-1.4E-06	7.0E-06	-2.8E-05	-3.7E-05	-2.3E-05	24	5%
C-18-176	PN7	19/9/18	-1.4E-05	-1.3E-04	1.3E-04	-1.7E-04	-1.7E-04	-1.6E-04	1.1E-04	1.0E-04	1.1E-04	1.0E-04	9.8E-05	1.0E-04	1.8E-05	1.7E-05	1.9E-05	-9.7E-06	-2.5E-05	0.0E+00	7	5%
C-18-178	Pnord	19/9/18																				NA
C-18-179	Pnord	3/10/18	7.4E-06	-9.1E-05	5.7E-05	2.1E-05	0.0E+00	6.0E-05	-1.1E-05	-5.8E-05	8.6E-07	-1.9E-05	-4.9E-05	0.0E+00	1.1E-06	-2.9E-06	1.1E-05	1.1E-04	8.8E-05	1.4E-04	32	5%
C-18-180	PN5	3/10/18	-9.5E-05	-2.4E-04	0.0E+00	-3.8E-05	-1.1E-04	0.0E+00	3.4E-05	-2.2E-06	1.1E-04	5.7E-06	-1.3E-05	3.5E-05	3.0E-06	0.0E+00	6.4E-06	1.4E-04	9.8E-05	1.9E-04	36	5%
C-18-181	PN7	3/10/18	-8.2E-08	-2.2E-04	2.6E-04	-4.8E-06	-6.6E-05	1.7E-05	1.2E-05	-1.2E-06	6.5E-05	-1.5E-05	-3.5E-05	1.6E-06	2.4E-07	-1.7E-06	2.3E-06	7.2E-05	0.0E+00	1.5E-04	72	5%
C-18-182	PN4	3/10/18	1.4E-05	-1.5E-04	1.3E-04	3.7E-05	0.0E+00	1.4E-04	-3.1E-05	-1.0E-04	1.5E-06	-1.1E-05	-7.6E-05	4.7E-05	-1.1E-06	-5.9E-06	0.0E+00	5.0E-05	0.0E+00	1.0E-04	73	15%
C-18-183	PA1	3/10/18	-9.1E-07	-4.5E-06	3.6E-06	-1.7E-06	-8.1E-06	0.0E+00	-5.9E-06	-1.8E-05	1.3E-06	8.4E-06	-1.2E-05	2.5E-05	6.9E-06	0.0E+00	1.2E-05	1.5E-04	1.5E-04	1.5E-04	29	10%
C-18-186	PN5	19/10/18	2.5E-04	-1.4E-05	5.9E-04	-6.8E-05	-1.9E-04	0.0E+00	6.0E-05	-3.9E-06	1.5E-04	1.2E-05	-6.2E-05	7.6E-05	4.3E-06	-5.5E-06	1.2E-05	3.3E-05	-4.2E-05	1.3E-04	53	15%
C-18-187	PN7	19/10/18	-5.0E-05	-1.4E-04	0.0E+00	-6.8E-06	-4.6E-05	1.7E-05	1.4E-05	-2.2E-06	4.4E-05	-1.7E-05	-3.5E-05	0.0E+00	2.1E-06	0.0E+00	4.5E-06	-3.8E-06	-3.6E-05	3.9E-05	96	7%

Sample name	Station	Date	Calcite			CaX2			MgX2			NaX			KX			N ²			Nb suitable models	% Tolerance limits
			Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L	Mean mol/L	Min mol/l	Max mol/L		
C-18-188	Pnord	19/10/18	-2.7E-07	-7.3E-07	0.0E+00	2.7E-05	0.0E+00	6.7E-05	-1.7E-05	-6.6E-05	5.5E-06	-1.9E-05	-5.3E-05	3.9E-07	-2.3E-07	-4.0E-07	0.0E+00	1.3E-04	1.3E-04	1.4E-04	24	5%
C-18-189	PN4	19/10/18	4.7E-05	0.0E+00	9.8E-05	3.5E-05	0.0E+00	1.0E-04	-2.2E-05	-7.5E-05	2.9E-05	-2.3E-05	-5.5E-05	3.8E-06	-2.1E-06	-3.8E-06	0.0E+00	1.3E-04	1.2E-04	1.3E-04	24	5%
C-18-190	PA1	19/10/18	-8.5E-06	-2.8E-05	7.5E-06	2.8E-05	0.0E+00	7.0E-05	-2.1E-05	-6.9E-05	3.4E-06	-1.3E-05	-3.7E-05	1.2E-06	-6.7E-07	-1.2E-06	0.0E+00	1.2E-04	1.1E-04	1.2E-04	38	5%

Chapitre 2

Analyses en radon des eaux du Rhône, du sondage S2 et des forages PA1 et PN4

Rhône			ID
Date	intensité	+/- 2S	
29/01/2018 10:05	285	33	GIS 09
31/01/2018 16:28	290	41	GIS 17
02/02/2018 11:45	91	24	GIS 22
03/02/2018 12:15	392	23	GIS 25
04/02/2018 15:45	191	27	GIS 28
06/02/2018 11:52	419	41	GIS 31
09/02/2018 16:05	291	39	GIS 36
11/02/2018 13:15	431	47	GIS 43
15/02/2018 13:15	388	23	GIS 44
22/02/2018 15:50	181	26	GIS 49

Sondage S2			ID
Date	intensité	+/- 2S	
26/10/2018 10:35	2340	103	GIS 68
26/10/2018 11:35	15263	268	GIS 71
26/10/2018 11:41	16584	478	GIS 72

PN4 [222Rn]		
Date	intensité	+/- 2S
29/01/2018 10:45	13759	273
31/01/2018 13:33	14433	266
01/02/2018 14:22	15080	219
02/02/2018 11:59	15358	300
03/02/2018 12:15	15603	282
04/02/2018 15:50	15754	210
06/02/2018 12:20	16388	290
07/02/2018 11:23	16232	262
09/02/2018 17:10	16233	290
10/02/2018 12:55	16086	316
11/02/2018 12:35	15739	281
15/02/2018 14:50	16021	236
22/02/2018 15:25	16288	265
27/02/2018 11:55	15334	240
28/02/2018 12:10	15046	255
01/03/2018 10:15	15423	205
03/03/2018 12:00	16487	290
05/03/2018 11:45	16077	246
06/03/2018 10:30	16248	258
09/03/2018 11:46	16096	295
14/03/2018 13:06	15635	300
16/03/2018 11:50	15721	316

PA1 [222Rn]		
Date	intensité	+/- 2S
30/01/2018 12:08	13645	256
01/02/2018 14:34	14021	348
02/02/2018 12:05	14392	288
03/02/2018 12:07	15327	289
04/02/2018 16:00	15034	286
06/02/2018 12:06	15075	166
07/02/2018 11:45	16311	261
09/02/2018 16:55	16165	315
10/02/2018 13:06	16370	303
11/02/2018 13:00	16126	308
15/02/2018 15:49	16029	253
22/02/2018 15:15	15765	212
27/02/2018 11:55	16230	256
28/02/2018 12:30	15724	260
01/03/2018 10:05	16580	210
03/03/2018 11:55	15572	265
05/03/2018 11:30	16187	242
06/03/2018 10:35	15988	235
09/03/2018 11:59	15502	251
14/03/2018 13:34	15397	333
16/03/2018 12:02	15911	263

Donnes de conductivité électriques

Rhône					PN4				PA1			
Date	Temp journalière	Cond journalère	Composante saisonnière	Composante haute fréquence	Temp journalière	Cond journalère	Composante saisonnière	Composante haute fréquence	Temp journalière	Cond journalère	Composante saisonnière	Composante haute fréquence
01/12/2017			477.1	-25.4			499.2	-9.4			499.2	-9.4
02/12/2017	8.6	450.1	475.3	-20.3	15.2		497.1	-11.1	16.1	486.0	497.1	-11.1
03/12/2017	7.6	455.0	473.4	-7.2	15.0		495.1	-10.1	16.1	485.0	495.1	-10.1
04/12/2017	6.7	466.2	471.5	4.2	14.9		493.2	-7.8	16.0	485.4	493.2	-7.8
05/12/2017	6.6	475.7	469.6	8.2	15.1		491.4	-5.9	16.0	485.5	491.4	-5.9
06/12/2017	6.6	477.8	467.7	-3.2	15.1		489.6	-4.4	15.9	485.3	489.6	-4.4
07/12/2017	6.3	464.4	465.7	-18.3	15.1		488.0	-2.7	15.8	485.3	488.0	-2.7
08/12/2017	6.8	447.4	463.8	-9.8	15.4		486.4	-1.2		485.2	486.4	-1.2
09/12/2017	7.1	454.0	461.8	8.4	15.4		485.0	0.2		485.2	485.0	0.2
10/12/2017	7.1	470.2	459.8	17.3	15.2		483.6	1.5		485.1	483.6	1.5
11/12/2017	7.4	477.1	457.8	24.2	15.1		482.2	2.7		485.0	482.2	2.7
12/12/2017	8.4	482.0	455.9	2.7	15.3	486.8	481.0	4.2	15.3	485.2	481.0	4.2
13/12/2017	8.3	458.6	453.9	-8.8		487.4	479.8	4.0	15.1	483.8	479.8	4.0
14/12/2017	7.6	445.1	451.9	-20.8		488.7	478.7	3.3	15.0	482.0	478.7	3.3
15/12/2017	7.7	431.1	449.9	-31.3		491.1	477.7	6.6	14.8	484.3	477.7	6.6
16/12/2017	7.7	418.7	447.9	-24.0		491.5	476.7	7.8	14.9	484.6	476.7	7.8
17/12/2017	7.5	424.0	446.0	-22.8		490.8	475.8	9.3	14.7	485.1	475.8	9.3
18/12/2017	7.6	423.1	444.0	-26.3		489.9	475.0	10.9	14.7	485.9	475.0	10.9
19/12/2017	7.6	417.6	442.0	-29.8		489.8	474.2	12.1	14.6	486.4	474.2	12.1
20/12/2017	7.4	412.2	440.1	-23.5		489.8	473.5	13.0	14.6	486.5	473.5	13.0
21/12/2017	7.3	416.6	438.2	17.0	15.0	489.7	472.8	14.1	14.6	487.0	472.8	14.1
22/12/2017	7.3	455.2	436.3	41.4	15.0	488.4	472.2	12.0	14.6	484.2	472.2	12.0
23/12/2017	7.9	477.6	434.4	41.2	15.0	486.9	471.7	11.7	14.6	483.4	471.7	11.7

24/12/2017	8.2	475.6	432.5	36.2	15.0	485.4	471.2	10.9	14.6	482.0	471.2	10.9
25/12/2017	8.1	468.6	430.6	37.3	15.0	483.9	470.7	9.4	14.5	480.1	470.7	9.4
26/12/2017	8.0	467.9	428.8	40.9	15.0	482.9	470.3	6.8	14.4	477.1	470.3	6.8
27/12/2017	8.8	469.7	427.0	49.1	15.1	481.3	469.9	5.9	14.5	475.8	469.9	5.9
28/12/2017	8.6	476.1	425.2	56.7	15.0	479.9	469.6	4.1	14.4	473.7	469.6	4.1
29/12/2017	8.3	481.9	423.4	63.6	14.9	478.9	469.3	2.2	14.3	471.5	469.3	2.2
30/12/2017	8.0	487.1	421.7	70.8	14.9	477.6	469.0	0.7	14.2	469.7	469.0	0.7
31/12/2017	8.4	492.5	420.0	60.8	15.0	476.6	468.8	-0.7	14.2	468.0	468.8	-0.7
01/01/2018	8.2	480.8	418.3	49.1	15.0	475.9	468.6	-2.5	14.1	466.1	468.6	-2.5
02/01/2018	8.1	467.4	416.7	22.3	15.0	475.7	468.4	-6.0	14.0	462.4	468.4	-6.0
03/01/2018	8.0	439.0	415.1	3.5	15.0	475.5	468.2	-5.5	13.9	462.7	468.2	-5.5
04/01/2018	8.0	418.6	413.5	9.3	15.0	475.7	468.1	-5.3	13.9	462.8	468.1	-5.3
05/01/2018	8.4	422.8	412.0	1.5	15.1	475.7	468.0	-5.2	13.8	462.9	468.0	-5.2
06/01/2018	8.8	413.5	410.5	-29.2	15.1	475.5	467.9	-6.6	13.6	461.3	467.9	-6.6
07/01/2018	8.9	381.2	409.0	-49.5	15.1	474.5	467.9	-6.3	13.7	461.6	467.9	-6.3
08/01/2018	9.1	359.5	407.5	-52.0	15.0	473.8	467.9	-5.5	13.8	462.4	467.9	-5.5
09/01/2018	9.2	355.6	406.1	-43.9	14.9	472.7	467.8	-5.1	13.8	462.7	467.8	-5.1
10/01/2018	9.5	362.3	404.8	-30.4	14.8	471.3	467.8	-5.4	13.9	462.4	467.8	-5.4
11/01/2018	9.6	374.4	403.4	-42.2	14.8	469.9	467.8	-5.6	13.9	462.2	467.8	-5.6
12/01/2018	9.6	361.3	402.2	-38.7	14.7	468.3	467.8	-6.3	13.8	461.5	467.8	-6.3
13/01/2018	9.4	363.5	400.9	-35.0	14.7	466.5	467.9	-7.0	13.8	460.9	467.9	-7.0
14/01/2018	9.2	366.0	399.7	-32.5	14.7	464.9	467.9	-7.8	13.7	460.1	467.9	-7.8
15/01/2018	9.1	367.2	398.5	-28.5	14.7	463.3	467.9	-7.3	13.8	460.7	467.9	-7.3
16/01/2018	9.1	370.0	397.4	-23.1	14.7	461.9	468.0	-5.7	13.8	462.3	468.0	-5.7
17/01/2018	9.2	374.3	396.3	-17.8	14.7	460.7	468.0	-4.3	13.8	463.7	468.0	-4.3
18/01/2018	9.2	378.5	395.2	-15.7	14.8	460.5	468.1	-3.8	13.8	464.3	468.1	-3.8
19/01/2018	9.0	379.5	394.2	-13.1	14.8	461.0	468.1	-4.3	13.8	463.8	468.1	-4.3
20/01/2018	9.0	381.2	393.3	-6.7	14.8	461.4	468.2	-2.0	13.8	466.2	468.2	-2.0
21/01/2018	9.0	386.6	392.3	2.0	14.8	461.9	468.2	-3.7	13.8	464.6	468.2	-3.7
22/01/2018	8.8	394.3	391.4	0.7	14.8	462.6	468.3	-6.0	13.8	462.3	468.3	-6.0
23/01/2018	8.7	392.1	390.6	-3.3	14.9	463.1	468.3	-12.0	13.7	456.3	468.3	-12.0
24/01/2018	8.6	387.2	389.8	-5.0	14.9	463.8	468.4	-15.1	13.8	453.2	468.4	-15.1

25/01/2018	8.7	384.8	389.0	-16.4	14.9	464.4	468.4	-14.5	14.1	453.9	468.4	-14.5
26/01/2018	8.9	372.5	388.2	-21.3	14.8	464.7	468.4	-13.0	14.2	455.4	468.4	-13.0
27/01/2018	9.1	367.0	387.5	-22.8	14.7	464.5	468.4	-11.3	14.2	457.1	468.4	-11.3
28/01/2018	9.1	364.8	386.9	-27.5	14.7	464.1	468.4	-12.8	14.3	455.6	468.4	-12.8
29/01/2018	9.0	359.4	386.2	-36.9	14.6	463.4	468.4	-11.8	14.3	456.6	468.4	-11.8
30/01/2018	9.1	349.4	385.7	-26.2	14.6	462.3	468.4	-9.0	14.2	459.4	468.4	-9.0
31/01/2018	8.2	359.4	385.1	-26.8	14.4	461.6	468.4	-6.7	14.1	461.7	468.4	-6.7
01/02/2018	4.8	358.3	384.6	-26.6	14.4	460.5	468.3	-5.4	14.1	463.0	468.3	-5.4
02/02/2018	5.1	357.9	384.1	-24.5	14.5	459.6	468.3	-5.0	14.1	463.2	468.3	-5.0
03/02/2018	5.8	359.6	383.6	-14.4	14.4	459.2	468.2	-5.8	14.0	462.4	468.2	-5.8
04/02/2018	6.8	369.3	383.2	-1.8	14.4	457.9	468.1	-5.9	14.0	462.2	468.1	-5.9
05/02/2018	7.1	381.5	382.8	6.8	14.4	456.8	468.0	-5.9	13.9	462.1	468.0	-5.9
06/02/2018	7.6	389.6	382.5	14.9	14.4	455.7	467.9	-4.6	13.7	463.3	467.9	-4.6
07/02/2018	8.1	397.4	382.1	15.7	14.4	455.2	467.8	-2.9	13.7	464.9	467.8	-2.9
08/02/2018	8.7	397.8	381.9	16.9	14.4	455.0	467.7	-2.1	13.7	465.6	467.7	-2.1
09/02/2018	9.0	398.7	381.6	11.1	14.4	454.6	467.5	-2.9	13.7	464.6	467.5	-2.9
10/02/2018	8.8	392.7	381.3	12.8	14.3	453.7	467.3	1.4	13.7	468.7	467.3	1.4
11/02/2018	9.1	394.1	381.1	16.8	14.3	453.4	467.2	9.0	13.8	476.1	467.2	9.0
12/02/2018	10.1	398.0	380.9	18.1	14.3	453.4	467.0	14.0	13.9	480.9	467.0	14.0
13/02/2018	10.5	399.0	380.8	17.2	14.3	453.2	466.7	16.5	14.0	483.2	466.7	16.5
14/02/2018	10.2	398.0	380.6	19.1	14.3	453.1	466.5	18.7	14.0	485.2	466.5	18.7
15/02/2018	10.2	399.7	380.5	23.8	14.3	452.8	466.2	19.5	14.0	485.7	466.2	19.5
16/02/2018	10.4	404.4	380.4	27.7	14.3	452.6	466.0	18.8	14.0	484.8	466.0	18.8
17/02/2018	10.3	408.1	380.4	30.2	14.3	452.3	465.7	19.2	14.1	484.9	465.7	19.2
18/02/2018	10.3	410.6	380.3	36.2	14.3	452.0	465.4	18.4	14.1	483.8	465.4	18.4
19/02/2018	10.3	416.5	380.3	32.9	14.4	452.0	465.1	9.6	13.9	474.6	465.1	9.6
20/02/2018	9.8	413.1	380.3	27.2	14.3	451.4	464.8	8.8	13.9	473.6	464.8	8.8
21/02/2018	9.6	407.5	380.3	26.5	14.3	451.0	464.4	11.0	13.9	475.4	464.4	11.0
22/02/2018	8.9	406.7	380.3	32.4	14.3	450.9	464.0	12.9	13.8	477.0	464.0	12.9
23/02/2018	8.3	412.7	380.3	33.1	14.3	448.0	463.7	15.4	13.8	479.1	463.7	15.4
24/02/2018	8.2	413.4	380.3	31.6	14.2	450.4	463.3	19.2	13.7	482.5	463.3	19.2
25/02/2018	8.8	412.0	380.4	35.5	14.2	450.1	462.9	21.0	13.7	483.8	462.9	21.0

26/02/2018	9.3	415.9	380.4	39.4	14.2	449.3	462.5	26.4	13.8	488.9	462.5	26.4
27/02/2018	10.0	419.8	380.5	39.3	14.2	448.9	462.0	26.6	13.6	488.6	462.0	26.6
28/02/2018	10.3	419.9	380.6	50.7	14.1	449.0	461.6	17.3	13.4	478.9	461.6	17.3
01/03/2018	10.7	431.3	380.7	56.9	14.0	448.8	461.1	13.8	13.3	475.0	461.1	13.8
02/03/2018	11.7	437.5	380.8	50.0	14.1	449.4	460.6	11.3	13.3	472.0	460.6	11.3
03/03/2018	11.5	430.8	380.9	11.9	14.2	450.2	460.2	8.5	13.4	468.7	460.2	8.5
04/03/2018	11.2	392.8	381.0	-12.7	14.2	451.4	459.7	5.5	13.4	465.1	459.7	5.5
05/03/2018	11.0	368.2	381.1	-54.7	14.1	452.0	459.2	3.2	13.3	462.4	459.2	3.2
06/03/2018	11.1	326.4	381.2	-79.5	14.1	452.3	458.7	0.5	13.2	459.2	458.7	0.5
07/03/2018	11.4	301.7	381.3	-64.8	14.1	452.5	458.1	-1.3	13.2	456.9	458.1	-1.3
08/03/2018	11.9	316.5	381.4	-51.9	14.1	453.2	457.6	-1.8	13.1	455.8	457.6	-1.8
09/03/2018	12.2	329.4	381.5	-36.0	14.1	454.8	457.1	-1.8	13.1	455.3	457.1	-1.8
10/03/2018	12.4	345.4	381.6	-47.3	14.1	455.7	456.5	-3.9	13.1	452.6	456.5	-3.9
11/03/2018	12.3	334.2	381.7	-67.8	14.2	455.5	456.0	-6.9	13.0	449.0	456.0	-6.9
12/03/2018	12.4	313.9	381.8	-61.5	14.2	455.0	455.4	-9.6	13.0	445.8	455.4	-9.6
13/03/2018	12.6	320.2	381.9	-24.5	14.2	455.2	454.8	-12.0	12.8	442.9	454.8	-12.0
14/03/2018	12.6	357.3	381.9	-2.3	14.2	455.6	454.3	-13.7	12.8	440.6	454.3	-13.7
15/03/2018	10.7	379.7	382.0	16.9	14.2	454.4	453.7	-14.6	13.0	439.1	453.7	-14.6
16/03/2018	11.3	398.9	382.1	19.8	14.3	453.5	453.1	-14.6	12.8	438.5	453.1	-14.6
17/03/2018	11.8	401.9	382.2	7.4	14.3	453.7	452.5	-15.1	12.4	437.4	452.5	-15.1
18/03/2018	12.4	389.5	382.2	4.2	14.3	452.2	451.9	-15.2	12.6	436.7	451.9	-15.2
19/03/2018	13.8	386.4	382.3	0.6	14.3	450.5	451.3	-13.7	12.8	437.7	451.3	-13.7
20/03/2018	14.5	382.9	382.3	-4.6	14.3	449.7	450.8	-12.7	12.9	438.0	450.8	-12.7
21/03/2018	15.1	377.7	382.3	-18.2	14.2	448.3	450.2	-12.1	12.8	438.0	450.2	-12.1
22/03/2018	16.0	364.2	382.3	-27.1	14.2	447.8	449.6	-11.6	12.7	437.9	449.6	-11.6
23/03/2018	16.5	355.2	382.3	-17.6	14.2	446.7	449.0	-11.1	12.7	437.8	449.0	-11.1
24/03/2018	16.9	364.7	382.3	-7.6	14.2	445.1	448.4	-11.1	12.7	437.3	448.4	-11.1
25/03/2018	17.2	374.7	382.3	-9.0	14.2	444.5	447.8	-9.9	12.7	437.9	447.8	-9.9
26/03/2018	17.5	373.3	382.3	-8.8	14.2	443.6	447.2	-7.8	12.8	439.4	447.2	-7.8
27/03/2018	18.1	373.4	382.2	1.3	14.2	444.4	446.6	-6.6	12.8	440.1	446.6	-6.6
28/03/2018	18.1	383.5	382.1	5.3	14.2	446.5	446.1	-3.2	12.8	442.9	446.1	-3.2
29/03/2018	17.4	387.5	382.1	19.0	14.2	448.7	445.5	-1.8	12.9	443.7	445.5	-1.8

30/03/2018	17.5	401.1	382.0	36.8	14.3	449.2	444.9	-2.1	12.9	442.8	444.9	-2.1
31/03/2018	17.5	418.8	381.9	49.0	14.3	447.1	444.3	-4.4	12.8	440.0	444.3	-4.4
01/04/2018	16.8	430.8	381.7	54.5	14.3	447.1	443.8	-6.1	12.8	437.7	443.8	-6.1
02/04/2018	16.6	436.2	381.6	46.0	14.3	448.4	443.2	-8.0	12.8	435.2	443.2	-8.0
03/04/2018	15.9	427.6	381.5	44.6	14.3	449.2	442.7	-7.2	12.8	435.4	442.7	-7.2
04/04/2018	15.4	426.0	381.3	54.7	14.4	450.3	442.1	-6.0	12.8	436.1	442.1	-6.0
05/04/2018	15.2	436.0	381.1	32.8	14.4	450.9	441.6	-4.8	12.8	436.8	441.6	-4.8
06/04/2018	15.3	413.9	380.9	21.2	14.5	452.1	441.1	-4.1	12.8	436.9	441.1	-4.1
07/04/2018	16.0	402.1	380.7	24.4	14.4	453.7	440.6	-3.0	12.7	437.6	440.6	-3.0
08/04/2018	16.5	405.1	380.5	26.8		454.1	440.0	-1.9		438.2	440.0	-1.9
09/04/2018	17.2	407.3	380.2	25.1		453.9	439.5	-0.8		438.7	439.5	-0.8
10/04/2018	17.7	405.3	380.0	23.5		453.8	439.1	0.2		439.3	439.1	0.2
11/04/2018	18.2	403.5	379.7	21.8		453.5	438.6	1.2		439.8	438.6	1.2
12/04/2018	18.0	401.6	379.4	-78.4		453.8	438.1	2.3		440.4	438.1	2.3
13/04/2018	17.6	301.1	379.1	-71.9	14.6	453.6	437.6	3.1	12.8	440.7	437.6	3.1
14/04/2018	17.5	307.3	378.8	-49.4	14.6	453.5	437.2	3.6	12.8	440.8	437.2	3.6
15/04/2018	16.7	329.4	378.5	-108.4	14.6	453.2	436.8	4.1	12.8	440.9	436.8	4.1
16/04/2018	14.7	270.1	378.2	-94.7	14.6	452.8	436.3	5.0	12.9	441.3	436.3	5.0
17/04/2018	15.1	283.5	377.8	-67.1	14.7	452.3	435.9	5.9	13.0	441.8	435.9	5.9
18/04/2018	15.8	310.7	377.5	-49.9	14.7	451.7	435.5	7.0	13.0	442.5	435.5	7.0
19/04/2018	16.3	327.6	377.1	-38.5	14.7	451.0	435.1	8.0	13.0	443.1	435.1	8.0
20/04/2018	17.1	338.6	376.7	-27.1	14.7	449.5	434.7	7.9	13.0	442.6	434.7	7.9
21/04/2018	17.8	349.6	376.3	-19.3	14.7	448.4	434.4	6.5	13.1	440.9	434.4	6.5
22/04/2018	18.5	357.0	375.9	-13.6	14.8	447.9	434.0	4.7	13.1	438.7	434.0	4.7
23/04/2018	18.5	362.3	375.5	-10.8	14.8	448.2	433.7	3.6	13.1	437.2	433.7	3.6
24/04/2018	18.3	364.7	375.1	-9.8	14.9	447.2	433.3	1.7	13.1	435.0	433.3	1.7
25/04/2018	18.9	365.2	374.7	-10.6	14.9	445.9	433.0	0.1	13.2	433.1	433.0	0.1
26/04/2018	18.8	364.1	374.2	-7.1	15.0	445.3	432.7	-0.8	13.2	431.8	432.7	-0.8
27/04/2018	18.9	367.1	373.8	1.6	15.0	443.8	432.4	-1.6	13.3	430.8	432.4	-1.6
28/04/2018	19.3	375.4	373.3	16.7	15.0	442.8	432.1	-1.5	13.5	430.6	432.1	-1.5
29/04/2018	19.4	390.1	372.9	22.4		442.1	431.8	-1.4	13.4	430.5	431.8	-1.4
30/04/2018	19.2	395.3	372.4	22.0		441.7	431.6	-1.2	13.4	430.4	431.6	-1.2

01/05/2018	19.4	394.5	372.0	23.7	441.6	431.3	-1.0	13.5	430.3	431.3	-1.0
02/05/2018	19.3	395.7	371.5	14.1	441.4	431.1	-0.6	13.5	430.5	431.1	-0.6
03/05/2018	18.4	385.6	371.1	12.6	441.3	430.9	-0.3	13.7	430.6	430.9	-0.3
04/05/2018	18.7	383.7	370.6	17.8	441.3	430.7	-0.1	13.7	430.6	430.7	-0.1
05/05/2018	19.6	388.5	370.2	17.3	440.9	430.5	0.3	13.8	430.8	430.5	0.3
06/05/2018	19.9	387.5	369.7	25.5	441.0	430.3	0.5	13.9	430.7	430.3	0.5
07/05/2018	20.0	395.2	369.2	34.2	441.7	430.1	0.4	13.9	430.5	430.1	0.4
08/05/2018	20.1	403.4	368.8	27.1	441.3	429.9	0.5	14.0	430.5	429.9	0.5
09/05/2018	20.1	395.9	368.3	22.6	441.0	429.8	0.3	14.1	430.1	429.8	0.3
10/05/2018	19.9	390.9	367.9	15.7	440.9	429.6	0.1	14.3	429.8	429.6	0.1
11/05/2018	19.8	383.6	367.5	10.2	441.5	429.5	0.1	14.1	429.6	429.5	0.1
12/05/2018	20.3	377.6	367.0	13.8	442.1	429.4	0.6	14.5	430.0	429.4	0.6
13/05/2018	20.4	380.8	366.6	14.5	441.9	429.2	0.0	14.3	429.3	429.2	0.0
14/05/2018	20.4	381.1	366.2	-3.8	440.7	429.1	0.4	14.3	429.5	429.1	0.4
15/05/2018	19.9	362.4	365.8	-13.2	440.2	429.0	1.0	14.4	430.0	429.0	1.0
16/05/2018	19.6	352.6	365.4	-0.1	439.1	429.0	0.9	14.5	429.9	429.0	0.9
17/05/2018	19.0	365.3	365.0	0.9	439.0	428.9	1.3	14.7	430.2	428.9	1.3
18/05/2018	18.9	365.9	364.6	3.6	438.2	428.8	1.5	14.8	430.3	428.8	1.5
19/05/2018	19.5	368.2	364.3	15.5	439.7	428.7	1.2	14.8	429.9	428.7	1.2
20/05/2018	20.0	379.8	363.9	27.4	440.8	428.7	1.3	14.9	429.9	428.7	1.3
21/05/2018	20.1	391.3	363.6	26.5	441.7	428.6	1.2	14.9	429.9	428.6	1.2
22/05/2018	20.8	390.0	363.3	23.9	441.0	428.6	1.8	15.0	430.4	428.6	1.8
23/05/2018	21.5	387.1	362.9	32.7	440.0	428.5	1.9	15.0	430.4	428.5	1.9
24/05/2018	22.2	395.7	362.7	28.3	439.3	428.5	2.1	15.0	430.6	428.5	2.1
25/05/2018	21.6	391.0	362.4	20.5	437.9	428.5	2.9	15.0	431.4	428.5	2.9
26/05/2018	21.1	382.9	362.1	23.8	437.8	428.5	2.9	15.0	431.4	428.5	2.9
27/05/2018	21.0	386.0	361.9	21.5	437.3	428.5	3.1	15.0	431.6	428.5	3.1
28/05/2018	20.9	383.4	361.7	24.8	436.8	428.4	3.3	15.1	431.8	428.4	3.3
29/05/2018	21.4	386.4	361.5	28.5	436.4	428.4	3.5	15.1	431.9	428.4	3.5
30/05/2018	21.9	390.0	361.3	35.2	436.1	428.4	3.8	15.2	432.2	428.4	3.8
31/05/2018	22.0	396.5	361.2	-39.9	435.8	428.4	4.1	15.2	432.5	428.4	4.1
01/06/2018	22.2	321.2	361.0	-43.6	436.7	428.4	4.2	15.2	432.7	428.4	4.2

02/06/2018	22.3	317.4	360.9	-40.9	436.6	428.5	4.5	15.3	432.9	428.5	4.5
03/06/2018	22.7	320.0	360.8	-34.4	436.2	428.5	4.2	15.3	432.6	428.5	4.2
04/06/2018	23.4	326.5	360.8	-27.1	435.1	428.5	3.7	15.4	432.2	428.5	3.7
05/06/2018	24.0	333.7	360.7	-17.0	435.6	428.5	2.6	15.4	431.1	428.5	2.6
06/06/2018	24.2	343.7	360.7	-16.8	437.8	428.5	1.5	15.4	430.0	428.5	1.5
07/06/2018	24.3	343.9	360.7	-42.8	437.9	428.5	-0.4	15.5	428.1	428.5	-0.4
08/06/2018	24.2	317.9	360.8	-37.1	437.8	428.6	-2.8	15.5	425.7	428.6	-2.8
09/06/2018	23.9	323.7	360.8	-23.6	438.4	428.6	-3.4	15.6	425.2	428.6	-3.4
10/06/2018	23.9	337.2	360.9	-6.2	438.8	428.6	-3.7	15.7	424.9	428.6	-3.7
11/06/2018	23.6	354.7	361.0	-3.8	439.7	428.6	-3.6	15.7	425.1	428.6	-3.6
12/06/2018	23.5	357.2	361.1	7.1	439.7	428.7	-3.0	15.7	425.7	428.7	-3.0
13/06/2018	23.4	368.2	361.3	0.1	439.4	428.7	-2.7	15.8	426.0	428.7	-2.7
14/06/2018	23.5	361.4	361.5	2.4	438.9	428.7	-3.3	15.9	425.4	428.7	-3.3
15/06/2018	23.7	363.9	361.7	6.2	438.7	428.8	-3.7	15.9	425.1	428.8	-3.7
16/06/2018	23.8	367.9	362.0	-8.7	439.1	428.8	-2.6	15.9	426.2	428.8	-2.6
17/06/2018	24.1	353.2	362.2	-21.0	439.5	428.8	-0.7	16.0	428.1	428.8	-0.7
18/06/2018	23.8	341.3	362.5	-9.8	439.3	428.8	0.8	16.0	429.7	428.8	0.8
19/06/2018	23.8	352.8	362.8	12.0	438.8	428.9	3.2	16.0	432.0	428.9	3.2
20/06/2018	23.7	374.9	363.2	21.6	438.5	428.9	5.3	16.1	434.2	428.9	5.3
21/06/2018	23.5	384.7	363.6	-1.3	438.2	428.9	5.9	16.1	434.8	428.9	5.9
22/06/2018	24.4	362.3	364.0	11.4	437.4	428.9	5.2	16.2	434.1	428.9	5.2
23/06/2018	25.0	375.3	364.4	8.8	436.6	429.0	4.4	16.3	433.4	429.0	4.4
24/06/2018	24.6	373.2	364.8	7.3	436.2	429.0	4.1	16.3	433.1	429.0	4.1
25/06/2018	24.5	372.1	365.3	5.2	435.9	429.0	4.1	16.3	433.1	429.0	4.1
26/06/2018	25.0	370.5	365.8	5.2	435.9	429.0	4.1	16.4	433.1	429.0	4.1
27/06/2018	25.3	371.0	366.4	6.9	435.7	429.1	3.3	16.4	432.4	429.1	3.3
28/06/2018	25.1	373.2	366.9	-6.5	435.4	429.1	2.7	16.5	431.8	429.1	2.7
29/06/2018	25.3	360.4	367.5	-23.9	435.3	429.1	0.9	16.6	430.0	429.1	0.9
30/06/2018	25.8	343.6	368.1	-27.0	435.2	429.1	-0.1	16.7	429.0	429.1	-0.1
01/07/2018	25.9	341.1	368.7	-24.7	435.2	429.1	-1.1	16.8	428.1	429.1	-1.1
02/07/2018	26.2	344.1	369.4	-23.3	435.3	429.1	-1.9	16.9	427.2	429.1	-1.9
03/07/2018	26.6	346.1	370.0	-10.1	435.3	429.2	-2.9	17.0	426.3	429.2	-2.9

04/07/2018	26.8	359.9	370.7	-6.2	435.2	429.2	-2.7	17.1	426.5	429.2	-2.7
05/07/2018	26.7	364.6	371.4	-7.2	435.0	429.2	-3.1	17.2	426.1	429.2	-3.1
06/07/2018	26.6	364.3	372.2	-11.7	434.7	429.2	-4.0	17.3	425.2	429.2	-4.0
07/07/2018	26.7	360.4	372.9	-7.5	434.3	429.2	-4.4	17.4	424.8	429.2	-4.4
08/07/2018	27.0	365.4	373.7	-11.7	433.9	429.2	-4.5	17.5	424.7	429.2	-4.5
09/07/2018	27.3	362.0	374.5	3.9	434.1	429.3	-4.6	17.6	424.7	429.3	-4.6
10/07/2018	28.0	378.4	375.3	-5.0	433.9	429.3	-4.7	17.7	424.6	429.3	-4.7
11/07/2018	28.2	370.3	376.1	-3.1	433.7	429.3	-4.5	17.8	424.8	429.3	-4.5
12/07/2018	27.2	373.0	377.0	26.5	433.5	429.3	-4.5	17.9	424.8	429.3	-4.5
13/07/2018	25.4	403.5	377.8	25.3	432.9	429.3	-4.4	18.0	425.0	429.3	-4.4
14/07/2018	23.7	403.1	378.7	-6.0	432.4	429.4	-4.4	18.1	425.0	429.4	-4.4
15/07/2018	24.3	372.7	379.6	-14.9	432.2	429.4	-4.6	18.2	424.8	429.4	-4.6
16/07/2018	24.9	364.7	380.5	-7.5	432.5	429.4	-4.9	18.4	424.5	429.4	-4.9
17/07/2018	25.2	373.0	381.4	-0.5	432.0	429.5	-4.9	18.5	424.6	429.5	-4.9
18/07/2018	25.2	380.9	382.4	6.2	431.7	429.5	-4.8	18.6	424.7	429.5	-4.8
19/07/2018	25.1	388.6	383.3	-0.1	431.8	429.5	-4.7	18.7	424.8	429.5	-4.7
20/07/2018	25.1	383.2	384.3	1.2	431.9	429.6	-4.8	18.8	424.8	429.6	-4.8
21/07/2018	25.0	385.4	385.2	3.7	431.0	429.6	-4.9	20.0	424.7	429.6	-4.9
22/07/2018	24.9	388.9	386.2	16.2	430.1	429.7	-4.9	21.2	424.7	429.7	-4.9
23/07/2018	24.8	402.4	387.2	28.7	429.6	429.7	-4.7	21.2	425.0	429.7	-4.7
24/07/2018	25.0	415.9	388.2	25.0	429.6	429.8	-4.3	21.1	425.5	429.8	-4.3
25/07/2018	25.4	413.2	389.1	20.2	429.6	429.9	-4.0	21.1	425.9	429.9	-4.0
26/07/2018	25.5	409.4	390.1	27.0	430.1	429.9	-3.5	21.0	426.4	429.9	-3.5
27/07/2018	25.3	417.2	391.1	25.3	430.4	430.0	-2.9	21.0	427.1	430.0	-2.9
28/07/2018	24.4	416.4	392.1	18.4	430.5	430.1	-2.3	21.0	427.7	430.1	-2.3
29/07/2018	23.8	410.5	393.1	21.3	430.4	430.2	-1.9	21.0	428.2	430.2	-1.9
30/07/2018	23.7	414.5	394.2	10.8	430.7	430.3	-1.6	21.0	428.7	430.3	-1.6
31/07/2018	23.8	404.9	395.2	12.7	430.6	430.4	-1.2	21.0	429.2	430.4	-1.2
01/08/2018	24.3	407.8	396.2	8.3	430.6	430.5	-0.9	21.0	429.6	430.5	-0.9
02/08/2018	23.6	404.5	397.2	8.2	431.1	430.6	-0.5	21.0	430.2	430.6	-0.5
03/08/2018	23.2	405.4	398.2	6.2	431.2	430.8	-0.1	21.0	430.7	430.8	-0.1
04/08/2018	22.6	404.4	399.2	-1.4	432.1	430.9	0.2	21.0	431.1	430.9	0.2

05/08/2018	22.2	397.8	400.2	-10.2	432.3	431.0	0.7	21.0	431.7	431.0	0.7
06/08/2018	22.2	390.0	401.2	-11.9	432.5	431.2	1.2	20.9	432.3	431.2	1.2
07/08/2018	22.6	389.3	402.2	-10.9	432.3	431.4	1.7	20.9	433.1	431.4	1.7
08/08/2018	23.1	391.3	403.2	-8.1	432.2	431.5	2.2	20.8	433.7	431.5	2.2
09/08/2018	23.5	395.1	404.2	-16.6	432.6	431.7	2.7	20.8	434.4	431.7	2.7
10/08/2018	23.4	387.6	405.2	-0.3	433.2	431.9	3.3	20.8	435.3	431.9	3.3
11/08/2018	23.4	404.8	406.1	-35.9	436.4	432.1	5.1	19.8	437.3	432.1	5.1
12/08/2018	23.5	370.3	407.1	-34.2	442.2	432.4	5.7	19.6	438.0	432.4	5.7
13/08/2018	23.5	372.9	408.1	19.4	441.7	432.6	5.7	19.9	438.2	432.6	5.7
14/08/2018	24.0	427.5	409.0	-4.0	438.8	432.8	5.8	19.7	438.6	432.8	5.8
15/08/2018	24.3	405.0	409.9	-7.6	438.6	433.1	6.5	19.4	439.6	433.1	6.5
16/08/2018	24.6	402.3	410.9	-7.7	437.2	433.3	6.1	19.1	439.4	433.3	6.1
17/08/2018	24.3	403.2	411.8	-11.4	436.7	433.6	5.3	18.9	438.9	433.6	5.3
18/08/2018	23.9	400.4	412.7	-18.3	436.9	433.9	4.9	19.0	438.8	433.9	4.9
19/08/2018	23.6	394.4	413.6	22.9	436.9	434.2	4.6	19.2	438.7	434.2	4.6
20/08/2018	23.3	436.6	414.5	5.1	436.7	434.5	4.4	20.1	438.9	434.5	4.4
21/08/2018	23.9	419.6	415.4	10.2	436.5	434.8	4.3	21.2	439.2	434.8	4.3
22/08/2018	24.9	425.7	416.3	-0.5	436.3	435.2	4.3	21.2	439.5	435.2	4.3
23/08/2018	25.3	415.8	417.2	5.3	436.2	435.5	4.3	21.2	439.8	435.5	4.3
24/08/2018	25.0	422.5	418.0	-9.1	435.8	435.9	4.3	20.1	440.2	435.9	4.3
25/08/2018	24.3	408.9	418.9	1.4	436.9	436.2	3.9	19.9	440.1	436.2	3.9
26/08/2018	24.0	420.3	419.7	-5.1	438.4	436.6	3.5	20.4	440.0	436.6	3.5
27/08/2018	22.4	414.6	420.5	8.4	438.7	437.0	3.0	20.4	440.0	437.0	3.0
28/08/2018	21.8	428.9	421.3	11.1	439.0	437.4	2.5	20.4	439.9	437.4	2.5
29/08/2018	21.8	432.5	422.1	4.4	439.2	437.8	2.0	20.4	439.8	437.8	2.0
30/08/2018	21.9	426.5	422.9	6.5	439.2	438.2	1.6	20.4	439.8	438.2	1.6
31/08/2018	21.9	429.4	423.7	4.6	439.1	438.6	1.1	20.3	439.7	438.6	1.1
01/09/2018	21.8	428.3	424.5	-1.9	439.1	439.1	0.6	20.3	439.6	439.1	0.6
02/09/2018	21.6	422.6	425.3	-1.1	439.1	439.5	0.0	20.3	439.6	439.5	0.0
03/09/2018	20.8	424.2	426.0	0.1	439.2	440.0	-0.5	20.3	439.5	440.0	-0.5
04/09/2018	19.5	426.1	426.8	-5.3	439.3	440.4	-1.0	20.3	439.4	440.4	-1.0
05/09/2018	18.8	421.5	427.6	-10.0	439.4	440.9	-1.6	20.3	439.3	440.9	-1.6

06/09/2018	19.0	417.6	428.3	-7.3	439.6	441.4	-2.1	20.3	439.3	441.4	-2.1
07/09/2018	19.3	421.0	429.0	3.3	439.7	441.9	-2.7	20.3	439.2	441.9	-2.7
08/09/2018	19.4	432.3	429.8	-1.1	438.2	442.4	-3.2	21.2	439.1	442.4	-3.2
09/09/2018	19.6	428.7	430.5	-5.4	435.5	442.9	-3.0	21.7	439.9	442.9	-3.0
10/09/2018	19.7	425.1	431.3	-9.8	435.4	443.4	-2.5	21.6	440.8	443.4	-2.5
11/09/2018		421.5	432.0	-18.0	435.1	443.9	-2.4	21.6	441.5	443.9	-2.4
12/09/2018		413.9	432.7	-23.3	434.8	444.4	-2.2	21.5	442.2	444.4	-2.2
13/09/2018		409.4	433.4	-24.8	434.6	444.9	-2.3	21.3	442.6	444.9	-2.3
14/09/2018		408.6	434.2	-16.9	434.6	445.4	-2.1	21.4	443.3	445.4	-2.1
15/09/2018		417.3	434.9	-6.7	434.2	445.9	-2.1	21.4	443.8	445.9	-2.1
16/09/2018		428.2	435.7	7.3	433.7	446.4	-2.5	21.3	443.9	446.4	-2.5
17/09/2018		442.9	436.4	18.3	434.2	446.9	-2.7	21.2	444.3	446.9	-2.7
18/09/2018		454.7	437.2	11.1	434.1	447.4	-2.8	21.2	444.6	447.4	-2.8
19/09/2018		448.2	437.9	14.9	434.8	447.9	-2.8	21.2	445.1	447.9	-2.8
20/09/2018		452.8	438.7	14.5	436.4	448.4	-2.4	21.2	446.0	448.4	-2.4
21/09/2018		453.2	439.5	19.6	438.7	448.9	-2.1		446.8	448.9	-2.1
22/09/2018		459.1	440.3	19.2	439.3	449.4	-1.7		447.7	449.4	-1.7
23/09/2018		459.5	441.1	13.4	439.7	449.9	-1.2		448.7	449.9	-1.2
24/09/2018		454.5	441.9	7.9	440.4	450.4	-0.7		449.6	450.4	-0.7
25/09/2018		449.8	442.8	-1.9	441.1	450.8	-0.3		450.5	450.8	-0.3
26/09/2018		440.9	443.6	-7.1	441.5	451.3	0.1		451.4	451.3	0.1
27/09/2018		436.5	444.5	-7.9	441.8	451.7	0.7		452.4	451.7	0.7
28/09/2018		436.6	445.4	-0.4	441.9	452.1	0.9		453.0	452.1	0.9
29/09/2018		445.0	446.4	-2.9	441.7	452.5	1.1		453.6	452.5	1.1
30/09/2018		443.5	447.3	-4.7	441.5	452.9	0.9		453.9	452.9	0.9
01/10/2018		442.6	448.3	-6.0	441.6	453.3	0.7		454.0	453.3	0.7
02/10/2018		442.3	449.3	-2.7	441.6	453.6	0.5		454.1	453.6	0.5
03/10/2018		446.6	450.4	-3.8	441.5	454.0	0.2		454.1	454.0	0.2
04/10/2018		446.5	451.5	-6.3	441.5	454.3	-0.1		454.2	454.3	-0.1
05/10/2018		445.2	452.6	-4.9	441.6	454.6	-0.3		454.3	454.6	-0.3
06/10/2018		447.7	453.8	5.9	441.7	454.8	-0.8		454.1	454.8	-0.8
07/10/2018		452.4	455.0	-0.7	441.7	455.1	-1.0		454.0	455.1	-1.0

08/10/2018	454.2	456.2	4.4	441.8	455.3	-1.4	453.8	455.3	-1.4
09/10/2018	456.8	457.5	-2.2	442.2	455.4	-1.8	453.7	455.4	-1.8
10/10/2018	455.3	458.8	2.8	442.7	455.6	-1.9	453.7	455.6	-1.9
11/10/2018	458.7	460.2	-2.3	444.7	455.7	-2.0	453.6	455.7	-2.0
12/10/2018	457.9	461.7	0.9	445.6	455.8	-1.5	454.2	455.8	-1.5
13/10/2018	458.0	463.2	-0.4	445.8	455.8	-0.9	454.9	455.8	-0.9
14/10/2018	462.8	464.7	-1.1	446.2	455.8	-0.2	455.6	455.8	-0.2
15/10/2018	476.7	466.3	17.7	446.9	455.7	0.5	456.3	455.7	0.5
16/10/2018	484.0	468.0	-3.4	448.4	455.7	1.3	457.0	455.7	1.3
17/10/2018	483.2	469.7	14.2	450.2	455.5	2.1	457.6	455.5	2.1
18/10/2018	483.9	471.5	-5.9	451.8	455.4	3.0	458.3	455.4	3.0
19/10/2018		473.4	-13.8		455.2	3.9	459.0	455.2	3.9

Chapitre 3

Tableau des résultats des analyses contaminants

N°ech	Date	Station	Caffeine		Sulfamethoxazole		Carbamazepine		Atrazine		DEA		DIA		PFOA		PFOS		Metformine		Acide Salicylique		Simazine		Sotalol		Atenolol		Terbutulazine desethyl		Clarithromycine		Roxithromycine		
			ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	
17-108	08/11/2017	Rh+Ga1	27.3	1.8	12.7	0.1	2.5	0.7	2.6	0.1	3.7	0.2					2.7		2.1	0.5					7.2	3.7									
17-110	08/11/2017	Magnanerie	1.8	0.5							6.2	1.9												6.7	2.0										
17-111	08/11/2017	Piezo	3.5	1.4	3.9	2.3			1.6	0.7	2.1	1.1											1.6	0.5					1.6						
17-112	08/11/2017	PN7																																	
17-113	08/11/2017	PA1																																	
17-114	08/11/2017	PN4																																	
17-115	08/11/2017	PNORD																																	
17-116	08/11/2017	PN5																																	
17-118	22/11/2017	PN4																																	
17-119	22/11/2017	Phord			4.9	2.2	4.2	1.2					4.5	1.3	4.4	1.3					2.3	0.7													
17-120	22/11/2017	PN5								5.3	0.3				21.1	6.3					5.7	1.7	6.8	2.0											
17-121	22/11/2017	PN7			6.1	0.2			2.3	0.1	3.0	0.2																1.1							
17-125	22/11/2017	Rh+Ga1	86.9	2.5	10.6	0.3	2.7	0.1	2.7	0.0	3.2	0.1					2.0		2.0	1.4					11.6	3.6	1.8	0.3			5.7	5.4	1.9		
17-131	06/12/2017	Rh+Ga1	89.1	1.5	7.3	0.7	10.3	2.0			2.9	0.9							1.8	0.5					6.8	2.0	0.9	0.1							
17-134	06/12/2017	PA1	3.4	1.0	5.9		6.2	1.9	1.6	0.5	2.0	0.6																							
17-135	06/12/2017	PN4	14.0	4.2	4.1		5.2	1.6	2.1	0.6	2.5	0.8																							
17-136	06/12/2017	PNORD	2.3	0.2	8.1	0.2	5.5	0.6	2.0	0.0	2.3	0.4																							
17-137	06/12/2017	PN5	3.2	2.3	6.7	4.8	5.6	4.0	1.6	1.1	2.1	1.5																							
17-138	06/12/2017	PN7	2.2	0.6			1.1	0.3			4.0	0.5												6.0	0.8										
17-143	20/12/2017	Rh+Ga1	37.3	14.0	5.0	0.7	4.0	4.3	3.2	1.0	1.7	0.6							1.2	1.0					4.2	0.7									
17-144	20/12/2017	PA1	2.6	0.8	4.1		6.2	1.8			2.7	0.8			3.3	1.0					2.9	0.9													
17-145	20/12/2017	PN4	2.2	1.5	3.6		5.3	2.3	1.8	0.5	1.5	1.0			4.1	1.2					4.9	1.5													
17-148	20/12/2017	PN7	3.7	0.1	0.4						3.0	1.0			10.6	2.4	2.9				1.7	0.8	5.8	1.2					2.4	0.9					

18-181	03/10/2018	PN7								2.8	0.8	4.4	1.3									8.8	2.6																
18-182	03/10/2018	PN4	3.1	0.9	3.8		2.4	0.6	3.7	1.1	7.1	2.1			3.4	1.0	2.9				4.4	1.3																	
18-183	03/10/2018	PA1	33.4	25.8	5.8	1.0			4.2	1.2			3.3	1.0	2.6	0.8	2.6		2.9	0.9	3.8	1.1														1.9	0.6		
18-184		Rh + Ga 1	40.8	30.5	6.0	2.9	3.1	1.5	3.8	0.4	0.7	0.2	3.5	1.0					0.6	0.2							3.2	0.9							3.1	0.9			
18-185	03/10/2018	Magnanerie		0.243	0.936						4.355	0.166													7.815	0.491													
18-186	04/10/2018	Rh + Ga 1	119.9	8.471	7.219	0.657	4.355	1.307	3.866	0.112			3.968	0.016													5.203	0.33							3.697	0.542			

N°ech	Date	Station	0-epoxycarbamazepine		Acetaminophen		Azithromycin		Cefalexine		Chlorpyrifos		Ciprofloxacin		Diuron		Erythromycin		Flumequine		Ofloxacin		Propranolol		Spiramycin		Terbutylazine		Trimethoprim		Warfarin		Diclofenac		Ibuprofen				
			ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std	ng/L	Std			
17-108	08/11/2017	Rh+Ga1															2.4	0.7							2.3														
17-110	08/11/2017	Magnanerie																																					
17-111	08/11/2017	Piezo																																					
17-112	08/11/2017	PN7																																					
17-113	08/11/2017	PA1																																					
17-114	08/11/2017	PN4																																					
17-115	08/11/2017	PNORD																																					
17-116	08/11/2017	PN5																																					
17-118	22/11/2017	PN4																																					
17-119	22/11/2017	Pnord																																					
17-120	22/11/2017	PN5																																					
17-121	22/11/2017	PN7																							2.0														
17-125	22/11/2017	Rh+Ga1																																					
17-131	06/12/2017	Rh+Ga1			1.4	0.4												4.1	1.2																				
17-134	06/12/2017	PA1																																					
17-135	06/12/2017	PN4																																					
17-136	06/12/2017	PNORD																																					
17-137	06/12/2017	PN5																																					
17-138	06/12/2017	PN7																																					
17-143	20/12/2017	Rh+Ga1																							2.0														
17-144	20/12/2017	PA1																																					
17-145	20/12/2017	PN4																																					
17-148	20/12/2017	PN7																																					
17-149	20/12/2018	Brasserie																																					
17-150	20/12/2017	Magnanerie																																					

Chapitre 4

GNIR database CHANCY Station isotopie et signatures isotopique du Rhône mesuré à proximité de Beaucaire.

GNIR data (<https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx>)

GNIR data					Sampling campaign					
Station	Code	Date	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	Code	Station	Date	$\delta^2\text{H}$ Rhône Beaucaire	$\delta^{18}\text{O}$ Rhône Beaucaire	Calculated Alpine rivers contribution
RHONE - Chancy	335	2011-01-18	-11.78	-85.72	COMPS-17-8	Rh	28/02/2017	-65.00	-9.00	32.3%
RHONE - Chancy	335	2011-02-15	-11.84	-85.6	COMPS-17-13	Rh	15/03/2017	-60.72	-8.34	13.3%
RHONE - Chancy	335	2011-03-15	-11.76	-85.35	COMPS-17-18	Rh	29/03/2017	-60.92	-8.63	16.8%
RHONE - Chancy	335	2011-04-12	-11.81	-85.49	COMPS-17-23	Rh	14/04/2017	-65.44	-9.10	49.4%
RHONE - Chancy	335	2011-05-10	-11.81	-85.59	COMPS-17-28	Rh	28/04/2017	-69.08	-9.68	55.7%
RHONE - Chancy	335	2011-06-07	-11.85	-85.17	COMPS-17-33	Rh	09/05/2017	-68.98	-9.83	48.6%
RHONE - Chancy	335	2011-07-05	-11.64	-83.5	COMPS-17-49	Rh	28/06/2017	-78.95	-11.02	62.5%
RHONE - Chancy	335	2011-08-02	-11.64	-83.22	COMPS-17-55	Rh	11/07/2017	-77.05	-10.66	55.4%
RHONE - Chancy	335	2011-08-30	-11.57	-83.68	COMPS-17-61	Rh	21/07/2017	-74.95	-10.46	66.6%
RHONE - Chancy	335	2011-09-27	-11.38	-81.53	COMPS-17-68	Rh	11/08/2017	-76.34	-10.64	79.3%
RHONE - Chancy	335	2011-10-25	-11.5	-83	COMPS-17-75	Rh	22/09/2017	-69.59	-9.79	61.7%
RHONE - Chancy	335	2011-11-21	-11.58	-84.04	COMPS-17-82	Rh	03/10/2017	-70.98	-9.94	38.6%
RHONE - Chancy	335	2011-12-19	-11.54	-84.11	COMPS-17-102	Rh	20/10/2017	-70.80	-9.90	35.6%
RHONE - Chancy	335	2012-01-16	-11.48	-84.51	COMPS-17-107	Rh	08/11/2017	-66.75	-9.47	36.7%
RHONE - Chancy	335	2012-02-20	-11.64	-86.56	COMPS-17-130	Rh	06/12/2017	-67.37	-9.73	43.8%
RHONE - Chancy	335	2012-03-12	-11.66	-85.81	COMPS-17-142	Rh	21/12/2017	-66.13	-9.60	25.1%

RHONE - Chancy	335	2012-04-09	-11.59	-84.98	COMPS-18-5	Rh	16/01/2018	-61.50	-8.97	18.2%
RHONE - Chancy	335	2012-05-07	-11.85	-86.55	COMPS-18-15	Rh	31/01/2018	-62.13	-9.08	12.7%
RHONE - Chancy	335	2012-06-04	-11.95	-88.28	COMPS-18-25	Rh	15/02/2018	-64.35	-9.36	31.3%
RHONE - Chancy	335	2012-07-02	-11.86	-86.46	COMPS-18-42	Rh	15/03/2018	-63.53	-9.32	18.4%
RHONE - Chancy	335	2012-07-30	-11.81	-86.41	COMPS-18-53	Rh	30/03/2018	-62.63	-9.18	26.6%
RHONE - Chancy	335	2012-08-27	-11.65	-85.77	COMPS-18-69	Rh	12/04/2018	-65.48	-9.14	28.0%
RHONE - Chancy	335	2012-09-24	-11.65	-85.24	COMPS-18-79	Rh	27/04/2018	-74.71	-10.69	58.5%
RHONE - Chancy	335	2012-10-22	-11.66	-85.6	COMPS-18-89	Rh	09/05/2018	-75.91	-10.88	65.1%
RHONE - Chancy	335	2012-11-18	-11.69	-85.41	COMPS-18-100	Rh	23/05/2018	-69.92	-9.79	58.3%
RHONE - Chancy	335	2012-12-20	-11.58	-84.7	COMPS-18-109	Rh	06/06/2018	-72.38	-10.47	67.8%
RHONE - Chancy	335	2013-01-17	-11.66	-85.17	COMPS-18-115	Rh	22/06/2018	-73.53	-10.61	70.1%
RHONE - Chancy	335	2013-02-11	-11.69	-85.62	COMPS-18-126	Rh	11/07/2018	-78.40	-11.11	75.9%
RHONE - Chancy	335	2013-03-14	-11.76	-85.66	COMPS-18-137	Rh	20/07/2018	-80.63	-11.03	66.2%
RHONE - Chancy	335	2013-04-08	-11.9	-86.93	COMPS-18-148	Rh	31/07/2018	-77.04	-10.97	75.9%
RHONE - Chancy	335	2013-05-06	-11.97	-88.37	COMPS-18-164	Rh	07/08/2018	-78.13	-11.07	68.5%
RHONE - Chancy	335	2013-06-03	-12.07	-88.97	COMPS-18-168	Rh	29/08/2018	-76.56	-10.85	62.5%
RHONE - Chancy	335	2013-06-24	-12.06	-88.06	COMPS-18-177	Rh	19/09/2018	-71.26	-10.13	47.7%
RHONE - Chancy	335	2013-07-15	-11.88	-87.19	COMPS-18-184	Rh	03/10/2018	-71.12	-9.76	58.3%
RHONE - Chancy	335	2013-09-02	-11.74	-86.22	COMPS-18-194	Rh	19/10/2018	-71.90	-10.35	41.3%
RHONE - Chancy	335	2013-09-23	-11.69	-85.19						
RHONE - Chancy	335	2013-10-21	-11.53	-82.73						
RHONE - Chancy	335	2013-11-18	-11.59	-85.38						
RHONE - Chancy	335	2013-12-16	-11.69	-86.14						
RHONE - Chancy	335	2014-01-13	-11.71	-86.4						
RHONE - Chancy	335	2014-02-10	-11.76	-86.3						
RHONE - Chancy	335	2014-03-10	-11.81	-85.9						
RHONE - Chancy	335	2014-03-31	-11.89	-86.6						

RHONE - Chancy	335	2014-04-28	-11.88	-87.7
RHONE - Chancy	335	2014-06-02	-11.78	-87.1
RHONE - Chancy	335	2014-06-30	-11.83	-87.4
RHONE - Chancy	335	2014-07-28	-11.91	-87.2
RHONE - Chancy	335	2014-08-25	-11.77	-86.4
RHONE - Chancy	335	2014-09-15	-11.75	-87.4
RHONE - Chancy	335	2014-10-20	-11.44	-84.1
RHONE - Chancy	335	2014-11-17	-11.78	-86.25
RHONE - Chancy	335	2014-12-15	-11.68	-86.29
RHONE - Chancy	335	2015-01-12	-11.7	-86.5
RHONE - Chancy	335	2015-02-09	-11.86	-87.6
RHONE - Chancy	335	2015-03-09	-11.75	-86.5
RHONE - Chancy	335	2015-04-10	-11.57	-86.1
RHONE - Chancy	335	2015-05-04	-12	-88.5
RHONE - Chancy	335	2015-06-01	-11.9	-88.1
RHONE - Chancy	335	2015-06-29	-11.88	-88
RHONE - Chancy	335	2015-07-27	-11.79	-87.7
RHONE - Chancy	335	2015-08-24	-11.7	-87.1
RHONE - Chancy	335	2015-09-24	-11.74	-87.4
RHONE - Chancy	335	2015-10-23	-11.71	-87
RHONE - Chancy	335	2015-11-16	-11.75	-87.2
RHONE - Chancy	335	2015-12-21	-11.66	-86.7
RHONE - Chancy	335	2016-01-11	-11.59	-83.93
RHONE - Chancy	335	2016-02-08	-11.67	-84.43
RHONE - Chancy	335	2016-03-07	-11.65	-85.21
RHONE - Chancy	335	2016-04-04	-11.56	-86.16
RHONE - Chancy	335	2016-05-02	-11.62	-85.5

RHONE - Chancy	335	2016-05-30	-11.92	-87.75
RHONE - Chancy	335	2016-06-27	-11.82	-87.29
RHONE - Chancy	335	2016-07-25	-11.58	-85.51
RHONE - Chancy	335	2016-08-22	-11.45	-85.24
RHONE - Chancy	335	2016-09-19	-11.4	-82.48
RHONE - Chancy	335	2016-10-17	-11.36	-82.45
RHONE - Chancy	335	2016-11-14	-11.37	-84.07
RHONE - Chancy	335	2016-12-12	-11.62	-87.15

Chronique de débits du Rhône en sortie du Lac Léman, des affluents Alpins (Isère, Durance) et à Beaucaire.

French monitoring flow rate data (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>) 2010-2018

Date	Rhône Switzerland	Isere	Durance	Rhône Beaucaire	Others affluents	RQ _{AR} (%)
01/10/2016	129	98.3	51.3	798.95	520.35	34.9%
02/10/2016	114	86.4	51	701	449.6	35.9%
03/10/2016	142	101	42.6	610.51	324.91	46.8%
04/10/2016	164	94.2	35.3	641.31	347.81	45.8%
05/10/2016	159	87	31.8	655.71	377.91	42.4%
06/10/2016	139	118	31.8	646.81	358.01	44.6%
07/10/2016	145	130	30.5	745.01	439.51	41.0%
08/10/2016	116	119	27	670.71	408.71	39.1%
09/10/2016	130	78.3	26.2	505.71	271.21	46.4%
10/10/2016	141	93.3	25.6	586.02	326.12	44.4%
11/10/2016	142	132	26	654.64	354.64	45.8%
12/10/2016	151	93.6	37.8	740.51	458.11	38.1%
13/10/2016	139	113	46.8	981.59	682.79	30.4%
14/10/2016	172	141	46.1	1625.8	1266.7	22.1%
15/10/2016	153	139	108	1418.2	1018.2	28.2%
16/10/2016	100	81.6	136	849.7	532.1	37.4%
17/10/2016	147	90.5	148	991	605.5	38.9%
18/10/2016	127	140	162	1062.4	633.4	40.4%
19/10/2016	138	118	134	893.5	503.5	43.6%
20/10/2016	196	153	138	910.7	423.7	53.5%
21/10/2016	187	142	186	923.43	408.43	55.8%

22/10/2016	133	125	77.5	814.33	478.83	41.2%
23/10/2016	131	78.7	70.2	910.77	630.87	30.7%
24/10/2016	174	89.2	138	1014.8	613.6	39.5%
25/10/2016	262	112	71.4	1294.2	848.8	34.4%
26/10/2016	335	145	61.8	1615.8	1074	33.5%
27/10/2016	401	120	30.4	1468.2	916.8	37.6%
28/10/2016	326	88.1	23.7	1290.5	852.7	33.9%
29/10/2016	114	86.9	22.4	919.5	696.2	24.3%
30/10/2016	112	89.2	22.7	745.4	521.5	30.0%
31/10/2016	294	72.1	23.9	901.68	511.68	43.3%
01/11/2016	218	65.7	23	809.32	502.62	37.9%
02/11/2016	254	65.8	22.8	858.46	515.86	39.9%
03/11/2016	184	72.8	22.4	688.34	409.14	40.6%
04/11/2016	146	70	22.9	698.59	459.69	34.2%
05/11/2016	147	77.1	101	955.52	630.42	34.0%
06/11/2016	219	152	316	1457.48	770.48	47.1%
07/11/2016	235	109	236	1395.28	815.28	41.6%
08/11/2016	483	130	138	1402.74	651.74	53.5%
09/11/2016	461	122	103	1436	750	47.8%
10/11/2016	470	107	94.5	1388.02	716.52	48.4%
11/11/2016	464	138	89.9	1656.12	964.22	41.8%
12/11/2016	192	123	91.8	2550.22	2143.42	16.0%
13/11/2016	125	114	87.7	1840.31	1513.61	17.8%
14/11/2016	375	97	121	1779.47	1186.47	33.3%
15/11/2016	325	102	121	1640.26	1092.26	33.4%
16/11/2016	296	104	105	1398.79	893.79	36.1%
17/11/2016	306	111	105	1239.81	717.81	42.1%

18/11/2016	362	112	90.9	1288.98	724.08	43.8%
19/11/2016	345	198	110	1791.58	1138.58	36.4%
20/11/2016	187	156	153	2349.39	1853.39	21.1%
21/11/2016	323	119	189	2331.1	1700.1	27.1%
22/11/2016	346	130	1180	8256	6600	20.1%
23/11/2016	362	159	1200	11486	9765	15.0%
24/11/2016	374	155	649	7014	5836	16.8%
25/11/2016	322	201	1410	8195	6262	23.6%
26/11/2016	140	173	1080	7453	6060	18.7%
27/11/2016	96.6	130	646	4116	3243.4	21.2%
28/11/2016	333	128	582	3023.4	1980.4	34.5%
29/11/2016	261	142	423	2392.8	1566.8	34.5%
30/11/2016	203	180	347	2015.7	1285.7	36.2%
01/12/2016	271	172	325	1841.4	1073.4	41.7%
02/12/2016	265	162	323	1725.8	975.8	43.5%
03/12/2016	133	131	235	1454.1	955.1	34.3%
04/12/2016	127	92.2	195	1354.2	940	30.6%
05/12/2016	279	115	183	1363.4	786.4	42.3%
06/12/2016	272	150	216	1398.5	760.5	45.6%
07/12/2016	274	147	133	1256.2	702.2	44.1%
08/12/2016	251	150	278	1276.7	597.7	53.2%
09/12/2016	270	127	272	1285	616	52.1%
10/12/2016	144	128	224	1115.2	619.2	44.5%
11/12/2016	135	124	213	1023.3	551.3	46.1%
12/12/2016	229	138	144	1079.4	568.4	47.3%
13/12/2016	229	165	177	1119.4	548.4	51.0%
14/12/2016	210	161	233	1144.6	540.6	52.8%

15/12/2016	273	144	239	1163.1	507.1	56.4%
16/12/2016	292	134	234	1237.2	577.2	53.3%
17/12/2016	135	109	233	1052.4	575.4	45.3%
18/12/2016	132	94.8	236	921.1	458.3	50.2%
19/12/2016	184	121	147	1045.2	593.2	43.2%
20/12/2016	304	153	136	1231.2	638.2	48.2%
21/12/2016	263	142	125	1150.2	620.2	46.1%
22/12/2016	206	151	131	1053.1	565.1	46.3%
23/12/2016	240	164	135	1093	554	49.3%
24/12/2016	147	137	232	956.2	440.2	54.0%
25/12/2016	111	81.2	135	758.2	431	43.2%
26/12/2016	162	83	139	803.4	419.4	47.8%
27/12/2016	193	102	200	812.2	317.2	60.9%
28/12/2016	187	112	198	885.8	388.8	56.1%
29/12/2016	159	122	189	950.2	480.2	49.5%
30/12/2016	154	127	247	1026.2	498.2	51.5%
31/12/2016	113	117	246	962.9	486.9	49.4%
01/01/2017	137	118	247	971.7	469.7	51.7%
02/01/2017	142	113	153	951.5	543.5	42.9%
03/01/2017	195	123	85.6	832.4	428.8	48.5%
04/01/2017	189	156	73.8	874.2	455.4	47.9%
05/01/2017	182	148	115	914	469	48.7%
06/01/2017	245	131	140	940.5	424.5	54.9%
07/01/2017	141	133	114	830.1	442.1	46.7%
08/01/2017	151	112	205	827.6	359.6	56.5%
09/01/2017	191	110	158	865.6	406.6	53.0%
10/01/2017	298	130	139	982	415	57.7%

11/01/2017	308	135	159	1097	495	54.9%
12/01/2017	310	121	182	1110.2	497.2	55.2%
13/01/2017	217	132	140	918.6	429.6	53.2%
14/01/2017	167	122	158	1000.1	553.1	44.7%
15/01/2017	162	118	168	942.5	494.5	47.5%
16/01/2017	357	116	115	1082.53	494.53	54.3%
17/01/2017	432	119	121	1251.18	579.18	53.7%
18/01/2017	397	143	127	1205.27	538.27	55.3%
19/01/2017	364	179	112	1236.52	581.52	53.0%
20/01/2017	353	202	84	1302.68	663.68	49.1%
21/01/2017	156	188	132	1130.83	654.83	42.1%
22/01/2017	151	142	177	947.09	477.09	49.6%
23/01/2017	232	157	143	1147.55	615.55	46.4%
24/01/2017	288	145	89.7	943.67	420.97	55.4%
25/01/2017	312	183	105	1059.73	459.73	56.6%
26/01/2017	297	219	111	1182.72	555.72	53.0%
27/01/2017	220	160	171	1272.1	721.1	43.3%
28/01/2017	155	127	71.9	1071.7	717.8	33.0%
29/01/2017	155	76.8	31.3	859.6	596.5	30.6%
30/01/2017	249	77.8	32.3	1007	647.9	35.7%
31/01/2017	305	93.8	31.5	1089.9	659.6	39.5%
01/02/2017	211	111	30.2	1332.2	980	26.4%
02/02/2017	292	80.8	26.1	1542.4	1143.5	25.9%
03/02/2017	314	108	20.8	1822.8	1380	24.3%
04/02/2017	184	94.9	87.6	2177.3	1810.8	16.8%
05/02/2017	115	92.9	108	1984.6	1668.7	15.9%
06/02/2017	342	127	127	1962.7	1366.7	30.4%

07/02/2017	276	121	193	2277	1687	25.9%
08/02/2017	260	105	91	2166.7	1710.7	21.0%
09/02/2017	194	125	83.2	1990.9	1588.7	20.2%
10/02/2017	278	138	87.9	1947.8	1443.9	25.9%
11/02/2017	266	140	67.5	1967.2	1493.7	24.1%
12/02/2017	259	115	50.6	1775.9	1351.3	23.9%
13/02/2017	369	112	54.4	1838	1302.6	29.1%
14/02/2017	395	113	61.1	1800.6	1231.5	31.6%
15/02/2017	252	108	32.8	1669.7	1276.9	23.5%
16/02/2017	260	108	25.5	1420	1026.5	27.7%
17/02/2017	259	113	23.4	1398.6	1003.2	28.3%
18/02/2017	139	117	22.7	1205.3	926.6	23.1%
19/02/2017	120	85.4	21.8	995.8	768.6	22.8%
20/02/2017	197	92.7	20.5	1052.3	742.1	29.5%
21/02/2017	232	98.8	20.6	1021.1	669.7	34.4%
22/02/2017	213	90.8	19.2	992.6	669.6	32.5%
23/02/2017	187	99.4	49	971.6	636.2	34.5%
24/02/2017	241	113	25.8	1104.5	724.7	34.4%
25/02/2017	128	118	21.2	1066.2	799	25.1%
26/02/2017	120	94.5	20.5	927.5	692.5	25.3%
27/02/2017	236	91.5	20.4	1043.4	695.5	33.3%
28/02/2017	253	93.3	21.6	1137.3	769.4	32.3%
01/03/2017	114	149	29.7	1425.4	1132.7	20.5%
02/03/2017	78.1	161	26.7	1683.7	1417.9	15.8%
03/03/2017	258	158	27	2038.7	1595.7	21.7%
04/03/2017	189	108	27.3	2249.1	1924.8	14.4%
05/03/2017	217	104	27.6	2203.4	1854.8	15.8%

06/03/2017	217	164	27.9	2055.7	1646.8	19.9%
07/03/2017	177	262	28.2	2914.1	2446.9	16.0%
08/03/2017	123	208	28.5	3678.4	3318.9	9.8%
09/03/2017	96.9	173	28.8	3043.8	2745.1	9.8%
10/03/2017	272	189	29.1	3173.1	2683	15.4%
11/03/2017	296	161	29.4	3036.5	2550.1	16.0%
12/03/2017	233	125	29.7	2889.9	2502.2	13.4%
13/03/2017	232	142	30	2550.3	2146.3	15.8%
14/03/2017	144	155	30.3	2372.7	2043.4	13.9%
15/03/2017	117	167	30.6	2361.1	2046.5	13.3%
16/03/2017	108	162	30.9	1859.4	1558.5	16.2%
17/03/2017	112	157	31.2	1613.7	1313.5	18.6%
18/03/2017	215	132	31.5	1582	1203.5	23.9%
19/03/2017	173	145	31.8	1296.9	947.1	27.0%
20/03/2017	173	172	32.1	1489.4	1112.3	25.3%
21/03/2017	158	177	32.4	1472	1104.6	25.0%
22/03/2017	119	196	32.7	1506.1	1158.4	23.1%
23/03/2017	111	197	33	1547	1206	22.0%
24/03/2017	132	207	33.3	1868.9	1496.6	19.9%
25/03/2017	149	172	33.6	2595.2	2240.6	13.7%
26/03/2017	249	158	33.9	2316.4	1875.5	19.0%
27/03/2017	223	150	34.2	2052.5	1645.3	19.8%
28/03/2017	231	158	34.5	1674.6	1251.1	25.3%
29/03/2017	80.9	136	34.8	1497.7	1246	16.8%
30/03/2017	88.3	150	35.1	1356.2	1082.8	20.2%
31/03/2017	153	134	35.7	1311.7	989	24.6%
01/04/2017	262	162	55.7	1178.3	698.6	40.7%

02/04/2017	209	145	78.2	1139.2	707	37.9%
03/04/2017	219	164	131	1284	770	40.0%
04/04/2017	205	163	139	1297.1	790.1	39.1%
05/04/2017	189	156	127	1219.2	747.2	38.7%
06/04/2017	271	142	135	1140	592	48.1%
07/04/2017	249	174	102	1191.4	666.4	44.1%
08/04/2017	229	155	80.6	1006.6	542	46.2%
09/04/2017	213	148	54.7	917.8	502.1	45.3%
10/04/2017	241	172	66.8	1068	588.2	44.9%
11/04/2017	245	183	55.4	1087	603.6	44.5%
12/04/2017	244	164	57.7	1009.9	544.2	46.1%
13/04/2017	161	174	45.4	1007.8	627.4	37.7%
14/04/2017	227	172	43.6	896.5	453.9	49.4%
15/04/2017	237	169	23.3	838.3	409	51.2%
16/04/2017	233	137	17.4	721.2	333.8	53.7%
17/04/2017	247	141	17.5	654	248.5	62.0%
18/04/2017	242	140	22.4	759.8	355.4	53.2%
19/04/2017	261	132	23.7	715.3	298.6	58.3%
20/04/2017	165	110	24.4	627.4	328	47.7%
21/04/2017	226	102	20.4	646.01	297.61	53.9%
22/04/2017	282	127	23.9	676.54	243.64	64.0%
23/04/2017	271	96.6	24.8	631.4	239	62.1%
24/04/2017	219	121	28.3	683.69	315.39	53.9%
25/04/2017	355	131	48.3	811.58	277.28	65.8%
26/04/2017	236	163	63	1112.7	650.7	41.5%
27/04/2017	112	169	62.4	1057.8	714.4	32.5%
28/04/2017	339	155	47.9	973.1	431.2	55.7%

29/04/2017	376	132	45.2	849.57	296.37	65.1%
30/04/2017	401	101	45	803.74	256.74	68.1%
01/05/2017	401	112	61.7	997.2	422.5	57.6%
02/05/2017	430	149	70.2	1202	552.8	54.0%
03/05/2017	511	137	67.1	1231.9	516.8	58.0%
04/05/2017	420	159	92.2	1195.9	524.7	56.1%
05/05/2017	494	128	132	1338.1	584.1	56.3%
06/05/2017	495	136	156	1238.7	451.7	63.5%
07/05/2017	448	222	176	1638.5	792.5	51.6%
08/05/2017	428	175	210	1700.1	887.1	47.8%
09/05/2017	484	195	128	1661.6	854.6	48.6%
10/05/2017	575	189	50.5	1571.6	757.1	51.8%
11/05/2017	569	190	45.3	1732.1	927.8	46.4%
12/05/2017	481	227	47.6	2127.1	1371.5	35.5%
13/05/2017	336	247	99.1	2023.1	1341	33.7%
14/05/2017	318	224	122	1837.9	1173.9	36.1%
15/05/2017	371	233	96.3	1664.9	964.6	42.1%
16/05/2017	497	229	99	1648.7	823.7	50.0%
17/05/2017	553	255	95.8	1511.5	607.7	59.8%
18/05/2017	548	257	117	1393.7	471.7	66.2%
19/05/2017	472	274	128	1554.3	680.3	56.2%
20/05/2017	386	239	158	1455.6	672.6	53.8%
21/05/2017	385	195	147	1296.8	569.8	56.1%
22/05/2017	380	192	131	1308.1	605.1	53.7%
23/05/2017	500	209	153	1348.4	486.4	63.9%
24/05/2017	481	235	195	1329.6	418.6	68.5%
25/05/2017	316	247	201	1240.5	476.5	61.6%

26/05/2017	342	238	175	1341.2	586.2	56.3%
27/05/2017	346	264	196	1271.07	465.07	63.4%
28/05/2017	391	252	201	1094.3	250.3	77.1%
29/05/2017	397	288	136	1201.75	380.75	68.3%
30/05/2017	445	313	103	1312.59	451.59	65.6%
31/05/2017	647	293	110	1372.1	322.1	76.5%
01/06/2017	436	287	104	1322.29	495.29	62.5%
02/06/2017	353	271	148	1352.48	580.48	57.1%
03/06/2017	269	243	57.5	1312.66	743.16	43.4%
04/06/2017	273	288	38.6	1382.85	783.25	43.4%
05/06/2017	253	271	30.3	1562.03	1007.73	35.5%
06/06/2017	431	245	39.4	1512.29	796.89	47.3%
07/06/2017	273	257	49.4	1422.64	843.24	40.7%
08/06/2017	178	230	35.1	1303.07	859.97	34.0%
09/06/2017	262	213	29.9	1332.52	827.62	37.9%
10/06/2017	311	194	45.1	1282.98	732.88	42.9%
11/06/2017	365	192	41.7	1243.25	644.55	48.2%
12/06/2017	346	223	34.2	1323.37	720.17	45.6%
13/06/2017	456	246	39.4	1122.54	381.14	66.0%
14/06/2017	450	253	75.1	1098.75	320.65	70.8%
15/06/2017	254	263	69	1112.9	526.9	52.7%
16/06/2017	273	273	89.2	1322.99	687.79	48.0%
17/06/2017	241	221	75.2	1193.2	656	45.0%
18/06/2017	262	208	66.5	1182.46	645.96	45.4%
19/06/2017	280	202	58	1232.56	692.56	43.8%
20/06/2017	356	224	64.6	1070.59	425.99	60.2%
21/06/2017	346	212	28.9	1030.68	443.78	56.9%

22/06/2017	281	213	22.8	983.78	466.98	52.5%
23/06/2017	325	191	23.8	1041.96	502.16	51.8%
24/06/2017	388	183	22.2	1032.15	438.95	57.5%
25/06/2017	380	174	23.3	873.17	295.87	66.1%
26/06/2017	358	191	25.2	1024.17	449.97	56.1%
27/06/2017	384	184	23.1	930.17	339.07	63.5%
28/06/2017	444	186	34.7	1064.24	399.54	62.5%
29/06/2017	351	192	35.9	1141.29	562.39	50.7%
30/06/2017	455	174	29.8	885.27	226.47	74.4%
01/07/2017	644.6	148	40	1200.32	367.72	69.4%
02/07/2017	569.8	138	30.9	1006.38	267.68	73.4%
03/07/2017	370.7	150	25.5	974.5	428.3	56.0%
04/07/2017	286	143	16.9	847.5	401.6	52.6%
05/07/2017	284.9	150	14.8	858.52	408.82	52.4%
06/07/2017	300.3	157	18.2	837.91	362.41	56.7%
07/07/2017	410.3	160	16.7	905.05	318.05	64.9%
08/07/2017	374	140	10	879.1	355.1	59.6%
09/07/2017	191.4	123	14.7	744.1	415	44.2%
10/07/2017	298.1	132	13.5	780.12	336.52	56.9%
11/07/2017	350.9	160	10.2	941.14	420.04	55.4%
12/07/2017	375.1	140	10.7	968.14	442.34	54.3%
13/07/2017	370.7	139	8.99	803.14	284.45	64.6%
14/07/2017	544.5	124	12	844.14	163.64	80.6%
15/07/2017	418	114	12.7	738.17	193.47	73.8%
16/07/2017	356.4	96.4	11.4	601.18	136.98	77.2%
17/07/2017	294.8	121	11.7	683.17	255.67	62.6%
18/07/2017	268.4	149	9.69	614.19	187.1	69.5%

19/07/2017	257.4	143	10.5	710.19	299.29	57.9%
20/07/2017	283.8	138	11	731.19	298.39	59.2%
21/07/2017	368.5	139	12.5	781.21	261.21	66.6%
22/07/2017	385	171	9.87	917.23	351.36	61.7%
23/07/2017	339.9	115	10.1	761.23	296.23	61.1%
24/07/2017	277.2	139	6.08	712.26	289.98	59.3%
25/07/2017	412.5	185	4.61	769.28	167.17	78.3%
26/07/2017	413.6	189	4.42	845.3	238.28	71.8%
27/07/2017	383.9	156	4.74	905.31	360.67	60.2%
28/07/2017	398.2	136	4.01	827.85	289.64	65.0%
29/07/2017	496.1	106	3.77	905.38	299.51	66.9%
30/07/2017	429	107	5.14	824.15	283.01	65.7%
31/07/2017	504.9	132	4.86	935.22	293.46	68.6%
01/08/2017	385	153		913.34	375.34	58.9%
02/08/2017	370.7	127	8.98	843.28	336.6	60.1%
03/08/2017	370.7	139	8.21	859.33	341.42	60.3%
04/08/2017	367.4	125	6.87	892.58	393.31	55.9%
05/08/2017	477.4	117	7.32	866.57	264.85	69.4%
06/08/2017	429	101	10.2	722.06	181.86	74.8%
07/08/2017	324.5	135	10.2	789.72	320.02	59.5%
08/08/2017	381.7	164	12.2	975.63	417.73	57.2%
09/08/2017	422.4	171	11.2	1022.66	418.06	59.1%
10/08/2017	390.5	156	7.07	862.73	309.16	64.2%
11/08/2017	644.6	144	6.58	1002.6	207.42	79.3%
12/08/2017	367.4	126	6.09	940.5	441.01	53.1%
13/08/2017	467.5	102	4.9	771	196.6	74.5%
14/08/2017	616	118	4.38	961.1	222.72	76.8%

15/08/2017	347.6	106	3.63	857.1	399.87	53.3%
16/08/2017	350.9	117	4.69	757.1	284.51	62.4%
17/08/2017	348.7	121	3.7	783.1	309.7	60.5%
18/08/2017	346.5	130	2.91	833.11	353.7	57.5%
19/08/2017	400.4	106	4.11	654.24	143.73	78.0%
20/08/2017	323.4	99.1	5.43	522.64	94.71	81.9%
21/08/2017	333.3	107	5.68	731.94	285.96	60.9%
22/08/2017	352	109		651.13	190.13	70.8%
23/08/2017	323.4	111		652.14	217.74	66.6%
24/08/2017	327.8	107	15.2	625.15	175.15	72.0%
25/08/2017	317.9	99.7	7.07	618.14	193.47	68.7%
26/08/2017	249.7	87.3	6.52	622.14	278.62	55.2%
27/08/2017	210.1	81	6.78	637.14	339.26	46.8%
28/08/2017	311.3	109	5.54	723.13	297.29	58.9%
29/08/2017	317.9	125		751.13	308.23	59.0%
30/08/2017	323.4	114	8.06	722.14	276.68	61.7%
31/08/2017	342.1	105	20.8	808.14	340.24	57.9%
01/09/2017	482.9	102	34.8	942.14	322.44	65.8%
02/09/2017	377.3	94.9		697.23	225.03	67.7%
03/09/2017	376.2	84.7	9.19	724.13	254.04	64.9%
04/09/2017	342.1	95.8	8.11	759.06	313.05	58.8%
05/09/2017	326.7	99.2	6.83	728.52	295.79	59.4%
06/09/2017	253	111	8.05	643.97	271.92	57.8%
07/09/2017	218.9	114	10.9	617.13	273.33	55.7%
08/09/2017	204.6	102	9.84	673.12	356.68	47.0%
09/09/2017	154	83.1	14.1	703.12	451.92	35.7%
10/09/2017	163.9	99.9	7.3	595.13	324.03	45.6%

11/09/2017	194.7	84.8	6.7	603.12	316.92	47.5%
12/09/2017	155.1	88.9	6.5	607.12	356.62	41.3%
13/09/2017	149.6	96	4.87	633.12	382.65	39.6%
14/09/2017	177.1	111	4.44	657.13	364.59	44.5%
15/09/2017	203.5	117	3.65	718.14	393.99	45.1%
16/09/2017	158.4	95.3	4.6	665.13	406.83	38.8%
17/09/2017	150.7	90.3	3.64	635.13	390.49	38.5%
18/09/2017	242	106	3.05	677.12	326.07	51.8%
19/09/2017	288.2	100	4.45	797.14	404.49	49.3%
20/09/2017	290.4	93.6	5.97	725.14	335.17	53.8%
21/09/2017	257.4	96.1	4.7	753.12	394.92	47.6%
22/09/2017	367.4	98.1		754.15	288.65	61.7%
23/09/2017	155.1	82.8		669.13	431.23	35.6%
24/09/2017	141.9	79	16.2	620.12	383.02	38.2%
25/09/2017	199.1	99	6.29	731.13	426.74	41.6%
26/09/2017	181.5	97	6.61	700.14	415.03	40.7%
27/09/2017	179.3	92.1	6.13	708.16	430.63	39.2%
28/09/2017	148.5	100		689.17	440.67	36.1%
29/09/2017	148.5	101	6.5	690.19	434.19	37.1%
30/09/2017	149.6	82.4	20.3	624.19	371.89	40.4%
01/10/2017	147	75.9	33.8	590.19	333.49	43.5%
02/10/2017	148	84.3	12.7	593.19	348.19	41.3%
03/10/2017	145	79	11.9	611.19	375.29	38.6%
04/10/2017	144	129	11.8	652.19	367.39	43.7%
05/10/2017	129	129	30.8	718.19	429.39	40.2%
06/10/2017	129	118	13.6	595.22	334.62	43.8%
07/10/2017	150	96.4	12.3	503.24	244.54	51.4%

08/10/2017	116	79.1	12.6	557.2	349.5	37.3%
09/10/2017	131	93.4	12.3	586.2	349.5	40.4%
10/10/2017	159	102	11.9	657.19	384.29	41.5%
11/10/2017	138	106	9.85	650.19	396.34	39.0%
12/10/2017	155	103	8.54	637.19	370.65	41.8%
13/10/2017	174	104	8.25	584.19	297.94	49.0%
14/10/2017	150	88.9	8.03	582.19	335.26	42.4%
15/10/2017	145	76.8	8.34	526.19	296.05	43.7%
16/10/2017	184	77.8	8.47	554.52	284.25	48.7%
17/10/2017	148	91.8	8.48	569	320.72	43.6%
18/10/2017	152	84.1	8.59	668	423.31	36.6%
19/10/2017	124	82.9	8.75	723	507.35	29.8%
20/10/2017	152	77.7	10.9	675	434.4	35.6%
21/10/2017	149	73.5	9.02	576	344.48	40.2%
22/10/2017	124	74.9	8.75	451	243.35	46.0%
23/10/2017	122	87.9	8.69	347	128.41	63.0%
24/10/2017	118	86.1	8.87	470.3	257.33	45.3%
25/10/2017	128	78.1	8.64	556	341.26	38.6%
26/10/2017	120	91.5	8.67	604.99	384.82	36.4%
27/10/2017	146	81.7	8.52	483.97	247.75	48.8%
28/10/2017	170	73.2	8.77	260.17	8.2	96.8%
29/10/2017	129	68.4	8.79	295.96	89.77	69.7%
30/10/2017	132	74.9	9.76	282.85	66.19	76.6%
31/10/2017	146	80.3	9.8	566.94	330.84	41.6%
01/11/2017	170	73.3	9.76	539.91	286.85	46.9%
02/11/2017	145	111	9.88	551.91	286.03	48.2%
03/11/2017	160	103	10.2	619.91	346.71	44.1%

04/11/2017	140	78.3	11.9	709.9	479.7	32.4%
05/11/2017	123	75.8	23.7	950	727.5	23.4%
06/11/2017	112	99.8	13.4	705.1	479.9	31.9%
07/11/2017	117	111	22.1	676.8	426.7	37.0%
08/11/2017	117	145	14.2	753.44	477.24	36.7%
09/11/2017	148	137	12.9	775.49	477.59	38.4%
10/11/2017	178	141	11.3	726.41	396.11	45.5%
11/11/2017	135	108	11.1	599.9	345.8	42.4%
12/11/2017	205	95.1	11.2	904.43	593.13	34.4%
13/11/2017	268	115	100	1331.8	848.8	36.3%
14/11/2017	264	136	179	1426.77	847.77	40.6%
15/11/2017	304	134	165	1553.03	950.03	38.8%
16/11/2017	311	148	95.1	1670.1	1116	33.2%
17/11/2017	278	157	61.5	1519.1	1022.6	32.7%
18/11/2017	271	119	19.1	1140.1	731	35.9%
19/11/2017	201	104	14.6	801	481.4	39.9%
20/11/2017	259	131	13.1	886.14	483.04	45.5%
21/11/2017	200	116	12.7	882.14	553.44	37.3%
22/11/2017	221	119	19.3	890.14	530.84	40.4%
23/11/2017	225	82.2	11.7	840.14	521.24	38.0%
24/11/2017	275	92.1	9.71	879.14	502.33	42.9%
25/11/2017	291	97.6	9.72	962.15	563.83	41.4%
26/11/2017	177	96.6	9.65	1077.18	793.93	26.3%
27/11/2017	217	107	9.35	1191.13	857.78	28.0%
28/11/2017	224	140	8.38	1405.1	1032.72	26.5%
29/11/2017	237	156	8.04	1421.1	1020.06	28.2%
30/11/2017	215	159	9.82	1243.1	859.28	30.9%

01/12/2017	217	174	10.2	1380.12	978.92	29.1%
02/12/2017	149	152	9.31	1254.68	944.37	24.7%
03/12/2017	126	146	8.84	1034.46	753.62	27.1%
04/12/2017	171	157	9.11	1058.56	721.45	31.8%
05/12/2017	253	166	9.34	1077.17	648.83	39.8%
06/12/2017	244	162	9.16	947.16	532	43.8%
07/12/2017	235	150	9.74	925.17	530.43	42.7%
08/12/2017	317	134	11.7	1043.16	580.46	44.4%
09/12/2017	382	155	14.4	1265.18	713.78	43.6%
10/12/2017	290	113	14.7	1416.16	998.46	29.5%
11/12/2017	550	217	23.9	1784.17	993.27	44.3%
12/12/2017	670	286	335	4118.18	2827.18	31.3%
13/12/2017	635	180	232	4438.21	3391.21	23.6%
14/12/2017	672	167	221	3642.13	2582.13	29.1%
15/12/2017	712	182	226	3778.11	2658.11	29.6%
16/12/2017	635	157	70.5	3739.1	2876.6	23.1%
17/12/2017	580	138	53	3210.12	2439.12	24.0%
18/12/2017	330	140	74.8	2891.13	2346.33	18.8%
19/12/2017	252	160	66.7	2775.12	2296.42	17.2%
20/12/2017	224	145	61	2372.17	1942.17	18.1%
21/12/2017	335	138	51	2089.15	1565.15	25.1%
22/12/2017	334	110	48.8	1943.12	1450.32	25.4%
23/12/2017	156	90.8	20.5	1524.51	1257.21	17.5%
24/12/2017	123	82.2	17.5	1223.14	1000.44	18.2%
25/12/2017	120	92	16.8	1233.12	1004.32	18.6%
26/12/2017	341	86.9	16.4	1441.1	996.8	30.8%
27/12/2017	342	92.6	16.2	1563.61	1112.81	28.8%

28/12/2017	359	99.2	15.3	1508.03	1034.53	31.4%
29/12/2017	395	94.2	14.2	1603.68	1100.28	31.4%
30/12/2017	374	156	12.5	1696.69	1154.19	32.0%
31/12/2017	514	253	11.5	2852.5	2074	27.3%
01/01/2018	328	219	11.4	3893.48	3335.08	14.3%
02/01/2018	512	226	12	3404.48	2654.48	22.0%
03/01/2018	581	204	13.1	3763.48	2965.38	21.2%
04/01/2018	899	493	14.2	4287.42	2881.22	32.8%
05/01/2018	847	669	15.3	6717.3	5186	22.8%
06/01/2018	713	396	16.4	7347.18	6221.78	15.3%
07/01/2018	661	283	17.5	7057.15	6095.65	13.6%
08/01/2018	630	256	18.6	5876.63	4972.03	15.4%
09/01/2018	524	340	19.7	5567	4683.3	15.9%
10/01/2018	529	263	20.8	5647.9	4835.1	14.4%
11/01/2018	494	227	21.9	5070.3	4327.4	14.7%
12/01/2018	470	225	23	4538	3820	15.8%
13/01/2018	475	186	24.1	4312.6	3627.5	15.9%
14/01/2018	326	185	25.5	3933.3	3396.8	13.6%
15/01/2018	363	200	27.5	3458.7	2868.2	17.1%
16/01/2018	353	175	29.6	3062.4	2504.8	18.2%
17/01/2018	423	240	31.7	2941.7	2247	23.6%
18/01/2018	395	201	33.7	3234.1	2604.4	19.5%
19/01/2018	537	240	35.8	2902.8	2090	28.0%
20/01/2018	571	217	37.9	3559.7	2733.8	23.2%
21/01/2018	738	297	40	3957.2	2882.2	27.2%
22/01/2018	1130	443	42.7	5487.6	3871.9	29.4%
23/01/2018	1060	516	45.4	6858.7	5237.3	23.6%

24/01/2018	838	348	48.2	7589.4	6355.2	16.3%
25/01/2018	758	292	51	7549.6	6448.6	14.6%
26/01/2018	737	303	53.7	7100.6	6006.9	15.4%
27/01/2018	722	264	56.5	8455	7412.5	12.3%
28/01/2018	672	212	59.2	7497	6553.8	12.6%
29/01/2018	644	215	62.5	6687.6	5766.1	13.8%
30/01/2018	627	219	65.9	6334.7	5422.8	14.4%
31/01/2018	542	183	31.2	5963.8	5207.6	12.7%
01/02/2018	425	211	16.7	5749.2	5096.5	11.4%
02/02/2018	522	214	14.5	5602.9	4852.4	13.4%
03/02/2018	406	236	154	5585.8	4789.8	14.3%
04/02/2018	382	169	176	4967.9	4240.9	14.6%
05/02/2018	369	182	79.8	4328.6	3697.8	14.6%
06/02/2018	371	212	18.6	4062.2	3460.6	14.8%
07/02/2018	378	231	15.2	3851.6	3227.4	16.2%
08/02/2018	348	209	14.5	3531.6	2960.1	16.2%
09/02/2018	347	212	13.2	2948.9	2376.7	19.4%
10/02/2018	316	190	59.4	2651.8	2086.4	21.3%
11/02/2018	322	132	58.7	1971.9	1459.2	26.0%
12/02/2018	352	156	41.6	1764.1	1214.5	31.2%
13/02/2018	343	149	14.7	1787.8	1281.1	28.3%
14/02/2018	401	173	13.6	1788.3	1200.7	32.9%
15/02/2018	403	174	14	1889.4	1298.4	31.3%
16/02/2018	404	181	14.9	1809	1209.1	33.2%
17/02/2018	532	188	126	2275.6	1429.6	37.2%
18/02/2018	435	226	163	3479.2	2655.2	23.7%
19/02/2018	447	217	40.3	3297	2592.7	21.4%

20/02/2018	448	221	16.3	3220.1	2534.8	21.3%
21/02/2018	419	224	15.3	3188	2529.7	20.6%
22/02/2018	331	201	15	3016.7	2469.7	18.1%
23/02/2018	369	199	14.9	2776.5	2193.6	21.0%
24/02/2018	332	181	167	2631.2	1951.2	25.8%
25/02/2018	149	151	138	1942.9	1504.9	22.5%
26/02/2018	368	179	84.3	1636.7	1005.4	38.6%
27/02/2018	422	213	36	1748.3	1077.3	38.4%
28/02/2018	375	195	20.3	1765.5	1175.2	33.4%
01/03/2018	344	211	17	1839.1	1267.1	31.1%
02/03/2018	390	213	182	2025.9	1240.9	38.7%
03/03/2018	359	201	203	2440.3	1677.3	31.3%
04/03/2018	253	155	310	2672.6	1954.6	26.9%
05/03/2018	389	167	285	2983	2142	28.2%
06/03/2018	436	149	137	3027	2305	23.9%
07/03/2018	474	153	88.3	2848.1	2132.8	25.1%
08/03/2018	484	143	97.4	2845.2	2120.8	25.5%
09/03/2018	479	125	102	2566	1860	27.5%
10/03/2018	314	138	227	2613	1934	26.0%
11/03/2018	244	141	267	3266	2614	20.0%
12/03/2018	494	142	453	4379	3290	24.9%
13/03/2018	416	183	454	4757	3704	22.1%
14/03/2018	465	169	356	4480.3	3490.3	22.1%
15/03/2018	429	159	332	4999	4079	18.4%
16/03/2018	410	164	443	6995	5978	14.5%
17/03/2018	342	168	437	6483	5536	14.6%
18/03/2018	209	179	416	6428	5624	12.5%

19/03/2018	272	198	356	5801.6	4975.6	14.2%
20/03/2018	302	174	239	5316	4601	13.4%
21/03/2018	320	157	116	4509	3916	13.2%
22/03/2018	391	143	71.4	4227.8	3622.4	14.3%
23/03/2018	305	138	64.9	3994.2	3486.3	12.7%
24/03/2018	213	121	67.8	3164.1	2762.3	12.7%
25/03/2018	171	124	153	2428.9	1980.9	18.4%
26/03/2018	322	118	186	2201.8	1575.8	28.4%
27/03/2018	305	115	177	2036.4	1439.4	29.3%
28/03/2018	367	117	165	1896.4	1247.4	34.2%
29/03/2018	381	142	132	2022.3	1367.3	32.4%
30/03/2018	351	152	148	2448.5	1797.5	26.6%
31/03/2018	394	191	120	3043	2338	23.2%
01/04/2018	211	185	274	3684.4	3014.4	18.2%
02/04/2018	217	178	272	3279.3	2612.3	20.3%
03/04/2018	459	159	213	3031.5	2200.5	27.4%
04/04/2018	469	174	156	3082.7	2283.7	25.9%
05/04/2018	511	233	143	3455.3	2568.3	25.7%
06/04/2018	486	217	145	3640.9	2792.9	23.3%
07/04/2018	458	199	268	3510.6	2585.6	26.3%
08/04/2018	283	222	272	3382.5	2605.5	23.0%
09/04/2018	456	283	278	3046	2029	33.4%
10/04/2018	468	262	282	3225.9	2213.9	31.4%
11/04/2018	383	239	299	3020.5	2099.5	30.5%
12/04/2018	412	231	334	3493	2516	28.0%
13/04/2018	428	230	474	3590	2458	31.5%
14/04/2018	410	187	411	3297	2289	30.6%

15/04/2018	374	182	369	2865	1940	32.3%
16/04/2018	395	244	211	2423	1573	35.1%
17/04/2018	382	258	147	2272.6	1485.6	34.6%
18/04/2018	423	272	271	2201.6	1235.6	43.9%
19/04/2018	431	300	406	2258.7	1121.7	50.3%
20/04/2018	429	315	393	2232.4	1095.4	50.9%
21/04/2018	463	333	290	2139.1	1053.1	50.8%
22/04/2018	396	338	297	2045.9	1014.9	50.4%
23/04/2018	470	372	289	2024.8	893.8	55.9%
24/04/2018	433	372	259	2002	938	53.1%
25/04/2018	414	389	260	1945.2	882.2	54.6%
26/04/2018	444	398	233	1945.7	870.7	55.3%
27/04/2018	533	411	256	2052.2	852.2	58.5%
28/04/2018	579	390	280	2050.3	801.3	60.9%
29/04/2018	428	386	292	1947.9	841.9	56.8%
30/04/2018	554	385	299	2102	864	58.9%
01/05/2018	508	326	304	1929.6	791.6	59.0%
02/05/2018	485	315	308	1953.3	845.3	56.7%
03/05/2018	376	336	303	1949.7	934.7	52.1%
04/05/2018	422	325	306	1955.2	902.2	53.9%
05/05/2018	434	356	302	1951.6	859.6	56.0%
06/05/2018	301	357	296	1947.9	993.9	49.0%
07/05/2018	475	413	300	1945.1	757.1	61.1%
08/05/2018	346	455	321	1942.4	820.4	57.8%
09/05/2018	519	431	313	1938.7	675.7	65.1%
10/05/2018	580	426	329	1946	611	68.6%
11/05/2018	577	421	322	1943.3	623.3	67.9%

12/05/2018	532	450	314	1941.6	645.6	66.7%
13/05/2018	558	424	348	1939.9	609.9	68.6%
14/05/2018	599	441	360	1938.2	538.2	72.2%
15/05/2018	630	393	346	1936.5	567.5	70.7%
16/05/2018	558	348	252	1945.8	787.8	59.5%
17/05/2018	594	330	314	1944	706	63.7%
18/05/2018	628	321	313	1942.3	680.3	65.0%
19/05/2018	614	329	307	1940.6	690.6	64.4%
20/05/2018	572	317	307	1938.9	742.9	61.7%
21/05/2018	560	324	271	1937.2	782.2	59.6%
22/05/2018	478	356	303	1935.5	798.5	58.7%
23/05/2018	448	362	323	1944.8	811.8	58.3%
24/05/2018	425	367	306	1943.1	845.1	56.5%
25/05/2018	450	388	305	1941.4	798.4	58.9%
26/05/2018	456	419	285	1939.6	779.6	59.8%
27/05/2018	417	423	305	1937.7	792.7	59.1%
28/05/2018	475	477	307	1945.9	686.9	64.7%
29/05/2018	448	477	281	1944	738	62.0%
30/05/2018	547	482	305	1943.1	609.1	68.7%
31/05/2018	505	463	332	1926.9	626.9	67.5%
01/06/2018	597	427	339	1950.3	587.3	69.9%
02/06/2018	582	395	325	1818.2	516.2	71.6%
03/06/2018	611	406	327	1740.7	396.7	77.2%
04/06/2018	687	425	330	1811.1	369.1	79.6%
05/06/2018	673	430	329	1881.5	449.5	76.1%
06/06/2018	676	410	318	2069.5	665.5	67.8%
07/06/2018	690	415	319	1995.4	571.4	71.4%

08/06/2018	668	420	311	2230.7	831.7	62.7%
09/06/2018	623	402	301	2132.2	806.2	62.2%
10/06/2018	542	395	304	1928.1	687.1	64.4%
11/06/2018	688	398	296	1875.6	493.6	73.7%
12/06/2018	715	420	323	2128.2	670.2	68.5%
13/06/2018	836	479	318	2456.1	823.1	66.5%
14/06/2018	816	430	393	2485.5	846.5	65.9%
15/06/2018	771	382	310	2168.1	705.1	67.5%
16/06/2018	729	369	300	1972.8	574.8	70.9%
17/06/2018	723	334	297	1719	365	78.8%
18/06/2018	715	349	293	1605.7	248.7	84.5%
19/06/2018	634	326	142	1568.5	466.5	70.3%
20/06/2018	664	360	160	1561	377	75.8%
21/06/2018	622	380	125	1551.3	424.3	72.6%
22/06/2018	604	359	167	1612.7	482.7	70.1%
23/06/2018	569	350	263	1662.8	480.8	71.1%
24/06/2018	579	322	268	1594.6	425.6	73.3%
25/06/2018	496	321	203	1573.1	553.1	64.8%
26/06/2018	408	306	239	1428.4	475.4	66.7%
27/06/2018	455	307	265	1378.3	351.3	74.5%
28/06/2018	433	288	237	1416.2	458.2	67.6%
29/06/2018	467	276	208	1369.4	418.4	69.4%
30/06/2018	369	277	186	1158.8	326.8	71.8%
01/07/2018	361	264	96.6	1297.9	576.3	55.6%
02/07/2018	441	272	102	1306.8	491.8	62.4%
03/07/2018	462	300	89.8	1276.49	424.69	66.7%
04/07/2018	382	311	86.9	1294.8	514.9	60.2%

05/07/2018	383	287	106	1251.9	475.9	62.0%
06/07/2018	438	291	104	1241.14	408.14	67.1%
07/07/2018	590	245	97.9	1259.14	326.24	74.1%
08/07/2018	583	240	79.5	1170.59	268.09	77.1%
09/07/2018	564	249	68.2	1260.36	379.16	69.9%
10/07/2018	536	243	46.9	1141.17	315.27	72.4%
11/07/2018	557	236	33.5	1089.19	262.69	75.9%
12/07/2018	499	234	31.8	1114.07	349.27	68.6%
13/07/2018	413	225	35.8	1026.76	352.96	65.6%
14/07/2018	237	238	58.8	877.24	343.44	60.8%
15/07/2018	174	260	63.2	848.65	351.45	58.6%
16/07/2018	490	245	110	1124.72	279.72	75.1%
17/07/2018	587	232	79.8	1215.84	317.04	73.9%
18/07/2018	524	234	81.1	1089.51	250.41	77.0%
19/07/2018	567	243	96.2	1182.3	276.1	76.6%
20/07/2018	444	241	78.6	1153.4	389.8	66.2%
21/07/2018	155	240	99.5	1012.28	517.78	48.9%
22/07/2018	212	202	37.7	838.49	386.79	53.9%
23/07/2018	443	198	27.5	997.52	329.02	67.0%
24/07/2018	461	189	22.4	1042.79	370.39	64.5%
25/07/2018	442	178	20.2	992.47	352.27	64.5%
26/07/2018	456	196	22.8	974.5	299.7	69.2%
27/07/2018	482	202	115	1002.68	203.68	79.7%
28/07/2018	389	178	166	1083.94	350.94	67.6%
29/07/2018	186	163	128	885.61	408.61	53.9%
30/07/2018	461	172	125	977.6	219.6	77.5%
31/07/2018	480	149	123	990.89	238.89	75.9%

01/08/2018	469	198	114	951.27	170.27	82.1%
02/08/2018	482	205	116	973.56	170.56	82.5%
03/08/2018	493	196	124	1020.65	207.65	79.7%
04/08/2018	317	177	120	846.93	232.93	72.5%
05/08/2018	234	151	74.9	790.76	330.86	58.2%
06/08/2018	496	174	28.5	944.52	246.02	74.0%
07/08/2018	563	204	25.9	1157.47	364.57	68.5%
08/08/2018	599	171	24	1147.41	353.41	69.2%
09/08/2018	573	163	53.2	2259.6	1470.4	34.9%
10/08/2018	544	166	60.3	1990.5	1220.2	38.7%
11/08/2018	251	143	45.3	985.1	545.8	44.6%
12/08/2018	327	131	44.2	839.7	337.5	59.8%
13/08/2018	457	164	46.3	1050	382.7	63.6%
14/08/2018	389	187	37.3	1054.9	441.6	58.1%
15/08/2018	356	159	31.9	911.8	364.9	60.0%
16/08/2018	444	151	33.2	1086.48	458.28	57.8%
17/08/2018	379	155	34.6	1025.02	456.42	55.5%
18/08/2018	117	136	35	678.5	390.5	42.4%
19/08/2018	150	140	34.7	687.31	362.61	47.2%
20/08/2018	352	161	28.8	884.15	342.35	61.3%
21/08/2018	332	171	25.5	825.07	296.57	64.1%
22/08/2018	372	173	26	891.56	320.56	64.0%
23/08/2018	349	156	23.8	933.93	405.13	56.6%
24/08/2018	353	171	21.1	827.22	282.12	65.9%
25/08/2018	141	145	21.2	559.51	252.31	54.9%
26/08/2018	166	115	23.3	553.06	248.76	55.0%
27/08/2018	300	118	22.9	737.24	296.34	59.8%

28/08/2018	384	144	20.8	807.6	258.8	68.0%
29/08/2018	369	149	21	863	324	62.5%
30/08/2018	319	152	22.9	787.47	293.57	62.7%
31/08/2018	322	134	40.5	742.82	246.32	66.8%
01/09/2018	131	124	97.2	594.53	242.33	59.2%
02/09/2018	139	94.7	135	644.34	275.64	57.2%
03/09/2018	281	112	110	791.98	288.98	63.5%
04/09/2018	192	105	93.4	661.99	271.59	59.0%
05/09/2018	185	88.9	95.4	660.55	291.25	55.9%
06/09/2018	140	104	80.9	720.27	395.37	45.1%
07/09/2018	181	115	82.9	725.06	346.16	52.3%
08/09/2018	120	100	116	638.64	302.64	52.6%
09/09/2018	116	88.1	102	655.72	349.62	46.7%
10/09/2018	301	90	41.3	758.38	326.08	57.0%
11/09/2018	262	86.7	38.3	749.06	362.06	51.7%
12/09/2018	313	88.3	38.8	730.1	290	60.3%
13/09/2018	270	95.4	39.8	693.96	288.76	58.4%
14/09/2018	261	94.9	48.6	704.41	299.91	57.4%
15/09/2018	137	70.2	154	650.34	289.14	55.5%
16/09/2018	144	64.7	176	647.89	263.19	59.4%
17/09/2018	235	86.2	79.8	791.35	390.35	50.7%
18/09/2018	268	86.7	44.2	769.76	370.86	51.8%
19/09/2018	224	102	40	767.38	401.38	47.7%
20/09/2018	215	81.2	41.2	768.7	431.3	43.9%
21/09/2018	250	81.7	44.8	698.26	321.76	53.9%
22/09/2018	213	79.4	28.1	628.8	308.3	51.0%
23/09/2018	167	55.8	24.2	594.46	347.46	41.6%

24/09/2018	177	92.9	23.9	559.81	266.01	52.5%
25/09/2018	239	108	23.6	720.59	349.99	51.4%
26/09/2018	242	88.9	22.8	680.2	326.5	52.0%
27/09/2018	280	102	22.2	711.13	306.93	56.8%
28/09/2018	287	109	24	697.22	277.22	60.2%
29/09/2018	122	67.5	29.8	612.85	393.55	35.8%
30/09/2018	147	76	18.4	559.48	318.08	43.1%
01/10/2018	277	102	19.3	520.7	122.4	76.5%
02/10/2018	222	92.3	22.2	409.62	73.12	82.1%
03/10/2018	202	91.6	18.5	535.14	223.04	58.3%
04/10/2018	213	94.8	16.5	591.74	267.44	54.8%
05/10/2018	160	77.2	15.8	640.45	387.45	39.5%
06/10/2018	107	82.4	17.7	637.25	430.15	32.5%
07/10/2018	108	78.6	27.6	665.91	451.71	32.2%
08/10/2018	159	84.2	29.3	629.79	357.29	43.3%
09/10/2018	183	97.6	27.4	704.51	396.51	43.7%
10/10/2018	169	96.2	34.5	780.43	480.73	38.4%
11/10/2018	161	81.4	39.2	847.63	566.03	33.2%
12/10/2018	162	73.6	32.2	652.47	384.67	41.0%
13/10/2018	127	61.7	28.7	644.95	427.55	33.7%
14/10/2018	122	66.3	28	724.76	508.46	29.8%
15/10/2018	146	67.3	91.5	898.89	594.09	33.9%
16/10/2018	156	84.6	86.8	769.4	442	42.6%
17/10/2018	136	81.4	31.9	678.2	428.9	36.8%
18/10/2018	144	78.1	28.2	674.8	424.5	37.1%
19/10/2018	144	63	69.8	669.8	393	41.3%
20/10/2018	131	82.6	91.2	675.99	371.19	45.1%

21/10/2018	137	79.8	87.8	635.65	331.05	47.9%
22/10/2018	136	63.3	71.5	597.23	326.43	45.3%
23/10/2018	148	88	55.2	514.5	223.3	56.6%
24/10/2018	129	107	26.2	415.04	152.84	63.2%
25/10/2018	141	87.7	25.5	585.96	331.76	43.4%
26/10/2018	142	89.6	21.8	644.11	390.71	39.3%
27/10/2018	119	84.6	21.3	634.53	409.63	35.4%
28/10/2018	95.9	94.8	40.6	666.06	434.76	34.7%
29/10/2018	195	100	139	909.1	475.1	47.7%
30/10/2018	281	135	355	1362.44	591.44	56.6%
31/10/2018	293	113	322	1435.95	707.95	50.7%
01/11/2018	129	91.6	514	2385	1650.4	30.8%
02/11/2018	246	87.2	511	2019.4	1175.2	41.8%
03/11/2018	117	86	348	1245	694	44.3%
04/11/2018	106	75.2	271	1112.7	660.5	40.6%
05/11/2018	210	96.3	182	1134	645.7	43.1%
06/11/2018	158	105	192	1426.1	971.1	31.9%
07/11/2018	126	97.1	339	1948	1385.9	28.9%
08/11/2018	129	110	292	2020	1489	26.3%
09/11/2018	130	117	311	1902	1344	29.3%
10/11/2018	109	88.4	267	2611	2146.6	17.8%
11/11/2018	102	76.5	247	1967	1541.5	21.6%
12/11/2018	133	101	276	2036	1526	25.0%
13/11/2018	178	99.3	274	1932	1380.7	28.5%
14/11/2018	171	97.8	246	1558	1043.2	33.0%
15/11/2018	143	99.4	257	1315.2	815.8	38.0%
16/11/2018	144	124	99.6	1124.6	757	32.7%

17/11/2018	137	126	134	1199	802	33.1%
18/11/2018	115	90	167	1105.1	733.1	33.7%
19/11/2018	129	89.5	70.2	1042.3	753.6	27.7%
20/11/2018	140	118	31.2	1079.8	790.6	26.8%
21/11/2018	135	159	38.5	1639.1	1306.6	20.3%
22/11/2018	150	138	34.8	1487	1164.2	21.7%
23/11/2018	167	144	38	1686.8	1337.8	20.7%
24/11/2018	136	125	253	5455	4941	9.4%
25/11/2018	112	86.8	414	2841	2228.2	21.6%
26/11/2018	197	103	390	2323	1633	29.7%
27/11/2018	193	117	314	1902.4	1278.4	32.8%
28/11/2018	210	108	301	1643.6	1024.6	37.7%
29/11/2018	217	100	140	1383.7	926.7	33.0%
30/11/2018	235	69.2	124	1549.7	1121.5	27.6%
01/12/2018	127	80.1	90.5	1501	1203.4	19.8%
02/12/2018	89	77.4	105	1378.4	1107	19.7%
03/12/2018	410	146	94.5	2053.8	1403.3	31.7%
04/12/2018	445	209	91	2576.8	1831.8	28.9%
05/12/2018	418	157	89.1	2411.1	1747	27.5%
06/12/2018	460	138	90	2172.2	1484.2	31.7%
07/12/2018	449	121	119	2370.1	1681.1	29.1%
08/12/2018	206	103	156	2027.5	1562.5	22.9%
09/12/2018	221	101	129	1698.4	1247.4	26.6%
10/12/2018	363	156	76.2	1841.9	1246.7	32.3%
11/12/2018	393	152	58	1976.8	1373.8	30.5%
12/12/2018	407	161	59.1	2183.2	1556.1	28.7%
13/12/2018	281	178	71.2	2012.1	1481.9	26.4%

14/12/2018	402	166	70.3	1967.7	1329.4	32.4%
15/12/2018	161	172	73.6	1594.4	1187.8	25.5%
16/12/2018	109	156	80.1	1460.9	1115.8	23.6%
17/12/2018	230	187	69.1	1419.6	933.5	34.2%
18/12/2018	349	157	63.4	1502.5	933.1	37.9%
19/12/2018	426	142	66.8	1694.1	1059.3	37.5%
20/12/2018	437	156	283	2093.3	1217.3	41.8%
21/12/2018	447	130	342	2122.7	1203.7	43.3%
22/12/2018	479	245	248	2164.8	1192.8	44.9%
23/12/2018	396	194	272	2820.1	1958.1	30.6%
24/12/2018	376	169	240	2538.2	1753.2	30.9%
25/12/2018	291	188	184	2775.2	2112.2	23.9%
26/12/2018	400	164	190	2422.9	1668.9	31.1%
27/12/2018	494	168	177	2569.7	1730.7	32.6%
28/12/2018	445	136	144	2503.5	1778.5	29.0%
29/12/2018	327	116	141	2016.3	1432.3	29.0%
30/12/2018	248	98.7	138	1604.2	1119.5	30.2%
31/12/2018	294	110	145	1324.6	775.6	41.4%

Bibliographie



Chapitre 1

Benedicto, A., Labaume, P., Séguret, M., and Séranne, M. (1996), Low-angle crustal ramp and basin geometry in the Gulf of Lion passive margin: Oligocene-Aquitainian Vistrenque graben, SE France, *Tectonics*, 15(6), 1192– 1212, doi:[10.1029/96TC01097](https://doi.org/10.1029/96TC01097).

Barthold, F. K., Tyralla, C., Schneider, K., Vaché, K. B., Frede, H.-G., and Breuer, L. (2011), How many tracers do we need for end member mixing analysis (EMMA)? A sensitivity analysis, *Water Resour. Res.*, 47, W08519, doi:[10.1029/2011WR010604](https://doi.org/10.1029/2011WR010604).

Christophersen, Nils & Hooper, Richard. (1992). Multivariate Analysis of Stream Water Chemical Data: The Use of Principal Components Analysis for the End-Member Mixing Problem. *Water Resources Research - WATER RESOUR RES.* 28. 99-107. [10.1029/91WR02518](https://doi.org/10.1029/91WR02518).

Delsman, Joost & Oude Essink, Gualbert & Beven, Keith & Stuyfzand, Pieter. (2013). Uncertainty estimation of end member mixing using generalized likelihood uncertainty estimation (GLUE), applied in a lowland catchment. *Water Resources Research.* 49. 4792–4806. [10.1002/wrcr.20341](https://doi.org/10.1002/wrcr.20341).

Garrels, R & Mackenzie, F.. (1967). Origin of the Chemical Compositions of Some Springs and Lakes. [10.1021/ba-1967-0067.ch010](https://doi.org/10.1021/ba-1967-0067.ch010). Elsevier, 2012, 163, pp.287-303. [10.1016/j.envpol.2011.12.034](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034). [hal-00687127](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00687127)

Hooper, R. P. (2003), Diagnostic tools for mixing models of stream water chemistry, *Water Resour. Res.*, 39, 1055, doi:[10.1029/2002WR001528](https://doi.org/10.1029/2002WR001528), 3.

Huss, M. (2011), Present and future contribution of glacier storage change to runoff from macroscale drainage basins in Europe, *Water Resour. Res.*, 47, W07511, doi:[10.1029/2010WR010299](https://doi.org/10.1029/2010WR010299).

Jakeman, A.J. & Barreteau, Olivier & Hunt, Randall & Rinaudo, Jean-Daniel & Ross, Andrew & Arshad, Muhammad & Hamilton, Serena. (2016). Integrated Groundwater Management: An Overview of Concepts and Challenges. [10.1007/978-3-319-23576-9_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-23576-9_1).

James, A. L., and Roulet, N. T. (2006), Investigating the applicability of end-member mixing analysis (EMMA) across scale: A study of eight small, nested catchments in a temperate forested watershed, *Water Resour. Res.*, 42, W08434, doi:[10.1029/2005WR004419](https://doi.org/10.1029/2005WR004419).

Ladouche, Bernard & Aquilina, Luc & Dörfliger, Nathalie. (2009). Chemical and isotopic investigation of rainwater in Southern France (1996–2002): Potential use as input signal for

karst functioning investigation. *Journal of Hydrology*. 367. 150-164. 10.1016/j.jhydrol.2009.01.012.

Lapworth, Nicole Baran, M.E. Stuart, R.S. Ward. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*

Margat, J. (2006) Exploitation des eaux souterraines. In : Aquifères et eaux souterraines en France. Sous la direction de J.C. Roux. Association Internationale des Hydrogéologues et BRGM, Orléans, France, pp.840-847

Mathilde Chauveau, Sébastien Chazot, Charles Perrin, Pierre-Yves Bourgin, E. Sauquet, et al.. Quels impacts des changements climatiques sur les eaux de surface en France à l'horizon 2070?. *La HouilleBlanche - Revue internationale de l'eau*, EDP Sciences, 2013, p. 5-15. 10.1051/lhb/2013027. meteo-00979

Parkhurst, David & Appelo, Tony. (1999). User's guide to PHREEQC version 3 - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.

Plagnes, V. (1994) Identification des origines des eaux souterraines sur le champ de captage de C (Gard) par dosage d'éléments en trace et d'isotopes

Penna, Daniele & Stenni, B. & Anda, M. & Wrede, Sirpa & Bogaard, T. & Gobbi, A. & Borga, Marco & Fischer, Benjamin & Bonazza, Mattia & Chárová, Z.. (2010). On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for $\delta^{2}\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic analysis. *Hydrology and Earth System Sciences*. 14. 1551-1566.

Pereira, Lílían & Souza, Alecsandra & Franco-Bernardes, Mariana & Pazin, Murilo & Tasso, Maria & Pereira, Paulo & Dorta, Daniel. (2015). A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health. *Environmental Science and Pollution Research*. 22. 10.1007/s11356-015-4896-6.

Rozanski, Kazimierz & Araguás-Araguás, Luis & Gonfiantini, Roberto. (1992). Isotopic patterns in Global Precipitation. *Journal of Geophysical Research*. 78. 10.1029/GM078p0001.

Craig, Harmon. (1961). Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. *Science (New York, N.Y.)*. 133. 1833-4. 10.1126/science.133.3467.1833.

Scanlon, Bridget & Jolly, Ian & Sophocleous, Marios & Zhang, Lu. (2007). Global Impacts of Conversions From Natural to Agricultural Ecosystems on Water Resources: Quantity Versus Quality. *Water Resour. Res.* 43. 10.1029/2006WR005486.

Schwartz, Franklin & Ibaraki, Motomu. (2010). Groundwater: A Resource in Decline. *ELEMENTS*. 7. 175-179. 10.2113/gselements.7.3.175.

Scheili, Anna & Delpla, Ianis & Sadiq, Rehan & Rodriguez, Manuel. (2016). Impact of Raw Water Quality and Climate Factors on the Variability of Drinking Water Quality in Small Systems. *Water Resources Management*. 30. 10.1007/s11269-016-1312-z.

Séranne, M., Benedicto, A., Truffert, C., Pascal, G. and Labaume, P., 1995. Structural style and evolution of the Gulf of Lion Oligo-Miocene rifting : Role of the Pyrenean orogeny. *Marine and Petroleum Geology*, 12: 809-820.

T. Grischek, K.M. Hiscock, T. Metschies, P.F. Dennis, W. Nestler, Factors affecting denitrification during infiltration of river water into a sand and gravel aquifer in Saxony, Germany, *Water Research*, Volume 32, Issue 2, 1998, Pages 450-460, ISSN 0043-1354, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00208-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00208-X).

Wold, S., Esbensen, K. and Geladi, P. (1987) Principal Component Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2, 37-52. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-7439\(87\)80084-](http://dx.doi.org/10.1016/0169-7439(87)80084-9)

Chapitre 2

Arrêté du 6 août 2020 relatif aux modalités d'instauration d'un simple périmètre de protection immédiate pour les captages d'eau destinée à la consommation humaine pris en application des dispositions de l'article L. 1321-2 du code de la santé publique

Benedicto, A., Labaume, P., Séguret, M., and Séranne, M. (1996), Low-angle crustal ramp and basin geometry in the Gulf of Lion passive margin: Oligocene-Aquitainian Vistrenque graben, SE France, *Tectonics*, 15(6), 1192– 1212, doi:10.1029/96TC01097.

CETE Méditerranée (2008) Etude hydrogéologique dans le cadre de la redéfinition des périmètre de protection et diagnostic captage

Cirpka, Olaf & Fienen, Michael & Hofer, Markus & Hoehn, Eduard & Tessarini, Aronne & Kipfer, Rolf & Kitanidis, Peter. (2007). Analyzing Bank Filtration by Deconvoluting Time Series of Electric Conductivity. *Ground water*. 45. 318-28. 10.1111/j.1745-6584.2006.00293.x.

Cirpka, Olaf. (2010). Fluctuations of Electrical Conductivity as a Natural Tracer for Bank Filtration in a Losing Stream. *Advances in Water Resources*. 33. 1296-1308. 10.1016/j.advwatres.2010.02.007.

Diem, Samuel & Renard, Philippe & Schirmer, Mario. (2014). Assessing the effect of different river water level interpolation schemes on modeled groundwater residence times. *Journal of Hydrology*. 510. 393–402. 10.1016/j.jhydrol.2013.12.049.

GIAP, TRINH. (2003). Use of radon-222 as tracer to estimate groundwater infiltration velocity in a river bank area. *Nuclear Science and Technology*. 2.

Hoehn, E., & Von Gunten, H. R. (1989), Radon in groundwater: A tool to assess infiltration from surface waters to aquifers, *Water Resour. Res.*, 25(8), 1795– 1803, doi:10.1029/WR025i008p01795

Kalbus, Edda & M, Schirmer. (2006). Measuring methods for groundwater ? surface water interactions: a review. *Hydrology and Earth System Sciences*. 10. 10.5194/hessd-3-1809-2006.

Lewandowski, Jörg & Lischeid, Gunnar & Nützmann, Gunnar. (2009). Drivers of water level fluctuations and hydrological exchange between groundwater and surface water at the lowland River Spree (Germany): Field study and statistical analyses. *Hydrological Processes*. 23. 2117 - 2128. 10.1002/hyp.7277.

-
- Liao, Zijie & Osenbrück, Karsten & Cirpka, Olaf. (2014). Non-stationary nonparametric inference of river-to-groundwater travel-time distributions. *Journal of Hydrology*. 519. 3386-3399. 10.1016/j.jhydrol.2014.09.084.
- Margat, J. (2006) Exploitation des eaux souterraines. In : *Aquifères et eaux souterraines en France*. Sous la direction de J.C. Roux. Association Internationale des Hydrogéologues et BRGM, Orléans, France, pp.840-847
- Plagnes, V. (1994) Identification des origines des eaux souterraines sur le champ de captage de C (Gard) par dosage d'éléments en trace et d'isotopes
- Reilly, Thomas & Plummer, L. & Phillips, Patrick & Busenberg, Eurybiades. (1994). The Use of Simulation and Multiple Environmental Tracers to Quantify Groundwater Flow in a Shallow Aquifer. *Water Resources Research - WATER RESOUR RES.* 30. 421-434. 10.1029/93WR02655.
- Séranne, M., Benedicto, A., Truffert, C., Pascal, G. and Labaume, P., 1995. Structural style and evolution of the Gulf of Lion Oligo-Miocene rifting : Role of the Pyrenean orogeny. *Marine and Petroleum Geology*, 12: 809-820.
- Vogt, Tobias & Hoehn, Eduard & Schneider, Philipp & Freund, Anja & Schirmer, Mario & Weissmann, Gary & Zhang, Yong & LaBolle, Eric & Fogg, Graham. (2002). Dispersion of groundwater age in alluvial aquifer system. *Water Resources Research*. 38.
-

Chapitre 3

Altenburger, Rolf & Ait-Aissa, Selim & Antczak, Philipp & Backhaus, Thomas & Barcelo, Damia & Seiler, Thomas-Benjamin & Brion, François & Busch, Wibke & Chipman, Kevin & Alda, Maria & Umbuzeiro, Gisela & Escher, B. & Falciani, Francesco & Faust, Michael & Focks, Andreas & Hilscherová, Klára & Hollender, Juliane & Hollert, Henner & Jäger, Felix & Brack, Werner. (2015). Future water quality monitoring - Adapting tools to deal with mixtures of pollutants in water resource management. *The Science of the total environment*. 512-513C. 540-551. 10.1016/j.scitotenv.2014.12.057.

Andreozzi, Roberto & Marotta, Raffaele & Pinto, Gabriele & Pollio, Antonino. (2002). Carbamazepine in water: Persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water research*. 36. 2869-77. 10.1016/S0043-1354(01)00500-0.

Ascott, D.J. Lapworth, D.C. Goody, R.C. Sage, I. Karapanos, Impacts of extreme flooding on riverbank filtration water quality, *Science of The Total Environment*, Volumes 554–555, 2016.

Olivier, Jean-Michel & Carrel, Georges & Lamouroux, Nicolas & Dole-Olivier, Marie-José & Malard, Florian & Bravard, Jean-Paul & Amoros, Claude. (2009). The Rhône river basin. 10.1016/B978-0-12-369449-2.00007-2.

ANUS.S., FLORIAT.M., LACROIX.J., LAUZIER.B., SENECHAL.C. (2010). Nappes alluviales du Rhône – Identification et protection des ressources en eau majeures pour l'alimentation en eau potable. AGENCE DE L'EAU RHONE-MEDITERRANEE-CORSE

Appleman, Timothy & Higgins, Christopher & Quinones, Oscar & Vanderford, Brett & Kolstad, Chad & Holady, Janie & Dickenson, Eric. (2013). Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water research*. 51. 10.1016/j.watres.2013.10.067.

Bertelkamp, C. & Reungoat, Julien & Cornelissen, Emile & Singhal, Naresh & Reynisson, Jóhannes & Cabo, Anoushka & Verliefdde, Arne. (2013). Sorption and biodegradation of organic micropollutants during river bank filtration: A laboratory column study. *Water research*. 52. 10.1016/j.watres.2013.10.068.

Bradley, Paul & Barber, Larry & Duris, Joseph & Foreman, William & Furlong, Edward & Hubbard, Laura & Hutchinson, Kasey & Keefe, Steffanie & Kolpin, Dana. (2014). Riverbank filtration potential of pharmaceuticals in a wastewater-impacted stream. *Environmental Pollution*. 193. 173–180. 10.1016/j.envpol.2014.06.028.

BRGM (2020), Notice carte géologique Nîmes 0965N,

D'Alessio, Matteo & Yoneyama, Bunnie & Ray, Chittaranjan. (2014). Fate of selected pharmaceutically active compounds during simulated riverbank filtration. *The Science of the total environment*. 505C. 615-622. 10.1016/j.scitotenv.2014.10.032.

E.U. (2004) E.U. Commission Decision of 10 March 2004. *Official Journal of the European Union*

EUROPEAN COMMISSION. (2019). *European Union Strategic Approach to Pharmaceuticals in the Environment*

E. Adoir, Nadia Carluer, Véronique Gouy, C. Margoum, G. Le Hénaff. *Origine des contaminations récurrentes de pesticides interdits. Rapport final. irstea. 2017, pp.188. hal-02607060*

Gros, Meritxell & Rodríguez-Mozaz, Sara & Barcelo, Damia. (2012). Fast and Comprehensive Multi-residue Analysis of a Broad Range of Human and Veterinary Pharmaceuticals and Some of Their Metabolites in Surface and Treated Waters by Ultra-high-performance Liquid Chromatography Coupled to Quadrupole-linear Ion Trap Tandem Mass Spectrometry. *Journal of chromatography. A*. 1248. 104-21. 10.1016/j.chroma.2012.05.084.

Hollender, Juliane & Rothardt, Judith & Radny, Dirk & Loos, Martin & Epting, Jannis & Huggenberger, Peter & Borer, Paul & Singer, Heinz. (2018). Comprehensive micropollutant screening using LC-HRMS/MS at three riverbank filtration sites to assess natural attenuation and potential implications for human health. *Water Research X*. 1. 100007. 10.1016/j.wroa.2018.100007.

Hiscock, Kevin & Grischek, Thomas. (2001). Attenuation of groundwater pollution by bank filtration. *Journal of Hydrology*. 266. 139-144. 10.1016/S0022-1694(02)00158-0.

Hollender, Juliane & Rothardt, Judith & Radny, Dirk & Loos, Martin & Epting, Jannis & Huggenberger, Peter & Borer, Paul & Singer, Heinz. (2018). Comprehensive micropollutant screening using LC-HRMS/MS at three riverbank filtration sites to assess natural attenuation and potential implications for human health. *Water Research X*. 1. 100007. 10.1016/j.wroa.2018.100007.

Huntscha (Stötzer), Sebastian & Velosa, Diana & Schroth, Martin & Hollender, Juliane. (2013). *Degradation of Polar Organic Micropollutants during Riverbank Filtration: Complementary*

Results from Spatiotemporal Sampling and Push-Pull Tests. *Environmental science & technology*. 47. 10.1021/es401802z.

Ibrahim, Salihu & Shukor, M. & Syed, Mohd & Rahman, N.A. & Abdul Khalil, Khalilah & Khalid, Ariff & Ahmad, S.A.. (2014). Bacterial degradation of caffeine: A review. *Asian Journal of Plant Biology*. 2. 24-33.

Jablonowski, Nicolai & Schaeffer, Andreas & Burauel, Peter. (2011). Still present after all these years: Persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. *Environmental science and pollution research international*. 18. 328-31. 10.1007/s11356-010-0431-y.

Jaramillo, Marcela. (2012). Riverbank filtration: An efficient and economical drinking-water treatment technology. *DYNA*. 79. 148-157.

Köck-Schulmeyer, Marianne & Villagrasa, Marta & Lopez de Alda, Miren & Céspedes-Sánchez, Raquel & Ventura, Francesc & Barcelo, Damia. (2013). Occurrence and behaviour of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *The Science of the total environment*. 458-460C. 466-476. 10.1016/j.scitotenv.2013.04.010.

Loos, Robert & Gawlik, Bernd & Locoro, Giovanni & Rimaviciute, Erika & Contini, Serafino & Bidoglio, Giovanni. (2008). EU-Wide Survey of Polar Organic Persistent Pollutants in European River Waters. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*. 157. 561-8. 10.1016/j.envpol.2008.09.020.

Lutz, Alex & Carroll, Rosemary & Keteles, Kristen & Dahlin, Kenneth & Murphy, Mark & Nguyen, David. (2018). Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds. *Chemosphere*. 200. 10.1016/j.chemosphere.2018.02.106.

Lapworth, Nicole Baran, M.E. Stuart, R.S. Ward. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, Elsevier, 2012, 163, pp.287-303. [10.1016/j.envpol.2011.12.034](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034). [hal-00687127](#)

Lopez, Benjamin & Ollivier, Patrick & Togola, Anne & Baran, Nicole & Ghestem, Jean-Philippe. (2015). Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *The Science of the total environment*. 518-519C. 562-573. 10.1016/j.scitotenv.2015.01.110.

Miege, Cecile & Choubert, Jean-marc & Ribeiro, L & Eusèbe, M & Coquery, M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*. 157. 1721-6. 10.1016/j.envpol.2008.11.045.

Moschet, Christoph & Wittmer, Irene & Simovic, Jelena & Junghans, Marion & Piazzoli, Alessandro & Singer, Heinz & Stamm, Christian & Leu, Christian & Hollender, Juliane. (2014). How a Complete Pesticide Screening Changes the Assessment of Surface Water Quality. *Environmental science & technology*. 48. 10.1021/es500371t.

Pereira, LÍlian & Souza, Alecsandra & Franco-Bernardes, Mariana & Pazin, Murilo & Tasso, Maria & Pereira, Paulo & Dorta, Daniel. (2015). A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health. *Environmental Science and Pollution Research*. 22. 10.1007/s11356-015-4896-6.

Plumlee, Megan & Stanford, Benjamin & Debroux, Jean-Francois & Hopkins, & Snyder, Shane. (2014). Costs of Advanced Treatment in Water Reclamation. *Ozone: Science and Engineering*. 36. 10.1080/01919512.2014.921565.

Schaffer, Mario & Licha, Tobias. (2015). Review: A framework for assessing the retardation of organic molecules in groundwater: Implications of the species distribution for the sorption-influenced transport.. *Science of The Total Environment*. 524–525. 187–194. 10.1016/j.scitotenv.2015.04.006.

Chapitre 4

Beniston, M. (2012a) Impacts of climatic change on water and associated economic activities in the Swiss Alps. *Journal of Hydrology*, 412-413, 291-296

Beniston, M., and Stoffel, M. (2014). Assessing the impacts of climatic change on mountain water resources. *Science of the Total Environment*, DOI: 10.1016/d.scitotenv.2013.11.122

Huss, Matthias. (2011). Present and future contribution of glacier storage change to runoff from macroscale drainage basins in Europe. *Water Resources Research*. 47. W07511. 10.1029/2007WR010299.

Bravard, J.-P. & Clemens, Anne. dir., 2008, *Le Rhône en 100 Questions*, ZABR, GRAIE, Villeurbanne, 295 p.

Craig, Harmon. (1961). Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. *Science* (New York, N.Y.). 133. 1833-4. 10.1126/science.133.3467.1833.

Eric, Sauquet & Richard, Bastien & Devers, Alexandre & Prudhomme, Christel. (2019). Water restrictions under climate change: a Rhône–Mediterranean perspective combining bottom-up and top-down approaches. *Hydrology and Earth System Sciences*. 23. 3683-3710. 10.5194/hess-23-3683-2019.

Halder, Janine & Terzer, Stefan & Wassenaar, Leonard & Araguás-Araguás, Luis & Aggarwal, Pradeep. (2015). The Global Network of Isotopes in Rivers (GNIR): integration of water isotopes in watershed observation and riverine research. *Hydrology and Earth System Sciences*. 19. 3419-3431. 10.5194/hess-19-3419-2015.

Ladouche, Bernard & Aquilina, Luc & Dörfli, Nathalie. (2009). Chemical and isotopic investigation of rainwater in Southern France (1996–2002): Potential use as input signal for karst functioning investigation. *Journal of Hydrology*. 367. 150-164. 10.1016/j.jhydrol.2009.01.012.

Olivier, Jean-Michel & Carrel, Georges & Lamouroux, Nicolas & Dole-Olivier, Marie-José & Malard, Florian & Bravard, Jean-Paul & Amoros, Claude. (2009). The Rhône river basin. 10.1016/B978-0-12-369449-2.00007-2.

Ollivier, Patrick & Radakovitch, Olivier & HAMELIN, Bruno. (2011). Major and Trace Partition and Fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology*. 285. 15-31. 10.1016/j.chemgeo.2011.02.011.

Service d'administration nationale des données et référentiels sur l'eau

<http://www.sandre.eaufrance.fr/>

Perez Cutillas, Pedro & Páez, Pedro & Banos-González, Isabel. (2020). Variability of Water Balance under Climate Change Scenarios. Implications for Sustainability in the Rhône River Basin. *Sustainability*. 12. 6402. 10.3390/su12166402.

Rozanski, Kazimierz & Araguás-Araguás, Luis & Gonfiantini, Roberto. (1992). Isotopic patterns in Global Precipitation. *Journal of Geophysical Research*. 78. 10.1029/GM078p0001.

Global Network of Isotopes in Rivers

http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnir.html

Vrzel, Janja & Solomon, D. & Blažeka, Željko & Ogrinc, Nives. (2017). The study of the interactions between groundwater and Sava River water in the Ljubljansko polje aquifer system (Slovenia). *Journal of Hydrology*. 556. 10.1016/j.jhydrol.2017.11.022.

P Barnett, T & Adam, J & P Lettenmaier, D. (2005). Potential Impacts of a Warming Climate on Water Availability in Snow-Dominated Regions. *Nature*. 438. 303-9. 10.1038/nature04141.

Zekollari, H., Huss, M., and Farinotti, D.: Modelling the future evolution of glaciers in the European Alps under the EURO-CORDEX RCM ensemble, *The Cryosphere*, 13, 1125-1146, <https://doi.org/10.5194/tc-13-1125-2019>, 2019.

Table des matières

RÉSUMÉ	5
ABSTRACT	6
INTRODUCTION GÉNÉRALE	10
OBJECTIFS	12
MÉTHODOLOGIES.....	14
CHAPITRE 1 : UTILISATION DES MODÈLES DE MÉLANGE POUR SUIVRE LES PROCESSUS DE MÉLANGE ET LES PROCESSUS RÉACTIFS QUI DÉTERMINE LA QUALITÉ DES EAUX DE LA NAPPE D'ACCOMPAGNEMENT DE C	16
RÉSUMÉ	17
1. INTRODUCTION	19
2. STUDY AREA CHARACTERISTICS.....	20
2.1. GEOGRAPHICAL SETTINGS	20
2.2. GEOLOGICAL SETTINGS.....	20
2.3. HYDROLOGICAL AND HYDROGEOLOGICAL SETTINGS.....	21
3. MATERIALS AND METHODS.....	23
3.1. SAMPLING PROCEDURE	23
3.2. ANALYTICAL METHODS.....	24
3.3. MIXING MODELS	24
4. RESULTS.....	26
4.1. C AQUIFER HYDROLOGICAL CONFIGURATION	26
4.2. PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS	28
4.3. WATER FACIES AND MAJOR IONS CONCENTRATIONS.....	28
4.4. WATER STABLE ISOTOPIC SIGNATURE	30
4.5. PCA AND BINARY TRACERS' DIAGRAMS	31
4.6. MIXING MODELS.....	34
5. DISCUSSIONS.....	41

5.1.	MIXING MODELS	41
5.2.	C WATER RESOURCE MANAGEMENT	42
6.	CONCLUSIONS.....	43

CHAPITRE 2 : EVALUATION DES TEMPS DE RÉSIDENCE DES EAUX SOUTERRAINES PAR SUIVI DE TRACEURS NATURELS 45

RÉSUMÉ	46
1. INTRODUCTION	48
2. SITE D'ÉTUDE.....	50
3. MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	51
3.1. ANALYSES DES SÉRIES CHRONOLOGIQUES DES VARIATIONS DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE	52
3.2. ANALYSES DES SÉRIES CHRONOLOGIQUES DES SIGNATURES EN ²²² Rn	56
4. RÉSULTATS.....	57
4.1. HAUTEURS D'EAUX ET DÉBITS	57
4.2. ANALYSES DES SÉRIES CHRONOLOGIQUES DES VARIATIONS DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE	59
4.3. ANALYSES DES SÉRIES CHRONOLOGIQUES DES VARIATIONS DU ²²² Rn.....	64
5. DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS	68

CHAPITRE 3 : EXPOSITION ET DEVENIR DES CONTAMINANTS ORGANIQUES: EFFICACITÉS ET LIMITES DES MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELS D'UNE NAPPE D'ACCOMPAGNEMENT 73

RÉSUMÉ	74
1. INTRODUCTION	76
2. SITE D'ÉTUDE.....	78
3. MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	79
3.1. PROCÉDURE D'ÉCHANTILLONNAGE	82
3.2. CONDITIONNEMENT DES ÉCHANTILLONS ET ANALYSES	83
3.3. ANALYSE SUR HPLC-ESI-MS/MS	85
3.4. RÉSULTATS : QUALIFICATION ET QUANTIFICATION	88
4. RÉSULTATS.....	91
4.1. CONFIGURATION HYDROLOGIQUE DU SITE D'ÉTUDE	91
4.2. CONTAMINANTS ORGANIQUES	92
5. DISCUSSIONS.....	101
5.1. EXPOSITION ET DEVENIR DES CONTAMINANTS ORGANIQUES	101

5.2.	GESTION DE LA RESSOURCE EN EAU DU CHAMP CAPTANT DE C	111
6.	CONCLUSIONS.....	116

CHAPITRE 4 : EXPOSITION DE LA RESSOURCE EN EAU AU CHANGEMENT CLIMATIQUE : UTILISATION DES ISOTOPES STABLES DE LA MOLÉCULES D’EAU ET DES DÉBITS POUR SUIVRE LA RECHARGE SAISONNIÈRE ESTIVALE D’UN BASSIN VERSANT.....119

RÉSUMÉ	120
1. INTRODUCTION	121
2. SITE DESCRIPTION	122
3. MATERIALS AND METHODS.....	123
3.1. DISCHARGES DATA	123
3.2. WATER STABLE ISOTOPES ANALYSIS	125
4. RESULTS.....	125
5. DISCUSSIONS.....	128
6. CONCLUSIONS.....	130

CONCLUSION GÉNÉRALE132

ANNEXES.....136

CHAPITRE 1.....	137
RÉSULTATS DES ANALYSES DES EAUX.....	138
MODÈLES SIMULATIONS GLUE-EMMA + PHREEQC	146
RÉSULTATS SIMULATIONS GLUE-EMMA + PHREEQC.....	149
CHAPITRE 2.....	163
ANALYSES EN RADON DES EAUX DU RHÔNE, DU FORAGE PA1 ET PN4	164
DONNES DE CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUES	165
CHAPITRE 3.....	176
CHAPITRE 4.....	189

BIBLIOGRAPHIE225

CHAPITRE 1.....	226
CHAPITRE 2.....	229

CHAPITRE 3.....	231
CHAPITRE 4.....	235
<u>TABLE DES MATIÈRES</u>	<u>237</u>
<u>TABLE DES ILLUSTRATIONS</u>	<u>241</u>
<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	<u>243</u>

Table des illustrations

Fig.1: Studied area geological description and sample site locations	22
Fig.2: 2017-2018 a) Water levels of Rhône river (blue), limestone massif (green) and C boreholes (red/yellow) are displayed on principal axis, precipitation (black) are displayed on secondary axis, sampling campaign dates are represented with crossed marks on horizontal axis; b) river flow rate (blue) and borehole pumping rate (red/yellow) are displayed on primary and secondary axis	26
Fig.3: Piper's diagram of studied waters in the area	29
Fig.4: $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. V-SMOW2) diagram. The GMWL is plotted in straight line and the LMWL in dotted line (local rainfall values are displayed from Ladouche et al., 2009).	30
Fig.5: Principal Component Analysis diagram	31
Fig.6: Binary diagrams: Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} vs $\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW2	33
Fig.7 : GLUE-EMMA median (dark colored marker), 25–75 percentile range (dark-colored band), and 5 – 95 percentile range (light-colored band) of components contributions; PHREEQC average (light colored marker) with minimum and maximum (error bars)of components contributions, bloxplots of reactive processes with minimum, maximum (blue diamonds) and average (redcross) relative fluxes contribution. $\text{N}_2(\text{g})$ fluxes are displayed on secondary axis.	40
Fig.8 : Carte géologique du site d'étude et localisation des points de prélèvements	51
Fig.9 : Variations du gradient hydraulique des forages PA1 et PN4 (a) des hauteurs d'eaux (b) et des débits (c) du Rhône et des forages PA1 et PN4	58
Fig.10 : Variations des conductivités électriques au droit du Rhône et des forages PA1 et PN4 et fonctions sinusoïdales sélectionnées.	60
Fig.11 : Composantes hautes fréquence des chroniques du Rhône et des forages PA1/PN4.	60
Fig.12 : Fonctions de transfert calculées et $y_{\text{sim}}(t)$ des chroniques des forages PN4 (haut) et PA1 (bas)	62
Fig.13 : Variations des différences de charge (a) des hauteurs d'eaux (b) et de la signature en ^{222}Rn du Rhône et des forages PA1 et PN4.	66
Fig.14 : Occurrence temps de résidence apparent du forage PN4 (gauche) et PA1 (droite)	68
Fig.15 : Distribution des contributions théoriques des temps de résidence propre pour une eau composite de temps de résidence apparent de 9 jours calculée par GLUE-EMMA	71
Fig.16 : Description géologique du site d'étude et localisation des points de prélèvements	81

Fig.17: Gradient éluants aqueux, organique sous colonne Xselect et Xbridge.	85
Fig.18: Chromatogrammes d'un mélange standard de 120 µg/L des composés cibles analysés sous électrospray positif (A) et négatif (B)	88
Fig.20 : Chronique des signatures des composés les plus fréquemment quantifiés dans les différentes eaux.	100
Fig.21 : Devenir des flux de contaminants quantifiés dans 2/3 des échantillons des eaux de surface ou dans les eaux karstiques. Les signatures mesurées sont représentées par les box plot en trait plein. Les signatures théoriques des forages est et ouest sont représentées par les box plots en pointillés et définies à partir d'un mélange conservatif entre les signatures mesurées des eaux de surface et des eaux karstiques.	105
Fig.22 : Évaluation des abattements au droit des forages est (haut) et ouest (bas) pour les 11 composés transférés principalement par les eaux de surface (quadrant bleu) ou par les eaux karstiques (quadrant vert) dans la nappe.	106
Fig.23 : Comparaison du comportement par composé et par forage (ouest/colonne gauche – est/colonne droite)	110
Fig.24: Distribution des modèles de mélange Forages est/Forages ouest (gauche)-Eaux de surface/Eaux karstiques (droite) qui garantit pour les eaux distribuées, un abattement croissant de 0 à 100 % pour les 10 composés suivis. Les centiles 5-95 sont présentées.	113
Fig.25: Évaluation pour les eaux du réseau de distribution d'eau potable des abattements des 11 composés lors d'une configuration du champ captant optimisé.	114
Fig.26: Rhône river watershed with the alpine tributaries identified and surface water monitoring stations location	124
Fig.27: Monitoring of the Rhône volumetric discharge rates at Beaucaire from October 2016 to October 2018 sharing cumulative volumetric discharge rates of the main Alpine rivers (Swiss Rhône, Isere, Durance)	126
Fig.28: $\delta^{2}\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. V-SMOW2) of the Rhône river water at St. 4 Beaucaire, from February 2017 to October 2018. The Rhône water follows the GMWL shown for reference. Local Meteoric Water Line (LMWL) $\delta^{2}\text{H} = 7.3 * \delta^{18}\text{O} + 7.3$ is displayed in dotted line as additional information (Ladouche et al., 2009).	126
Fig.29: Time series of the cumulative relative Alpine rivers contribution to the Rhône volumetric flow rate (RQAR) along with the Rhône $\delta^{2}\text{H}$ signature, following similar seasonal trends. Note that the $\delta^{2}\text{H}$ scale is decreasing upward	127
Fig.30: Evolution of the cumulative relative alpine rivers contribution vs $\delta^{2}\text{H}$ signature	129

Liste des tableaux

Table 2: Darcy velocities estimate from each end-members	35
Tableau 3 : Performances et caractéristiques des modèles de déconvolutions des chroniques des forages des forages PN4 (haut) et PA1 (bas)	63
Tableau 4 : Composés et couples standards internes-surrogates analysés	84
Tableau 5 : Bilan des signatures des composés pour les différentes masses d’eaux de novembre 2017 à octobre 2018 avec leurs concentrations minimales, maximales, moyennes, écarts types et fréquences de détection respectives. Les fréquences de détections \geq à 66 % sont marqués en rouges et supérieures à 33 % en jaunes.	94
Tableau 6 : Évaluation des abattements par comparaison des écarts interquartiles, entre signatures observées forages et signatures observées signal source pour définir l’abattement total ; entre signatures théorique forages et signatures observées signal source pour définir l’abattement par dilution.	107
Table 7: Hydrological characterization of the Rhône River bassin (Olivier et al., 2009; Bravard et al., 2008; Sandre Data base). Alpine tributaries (Isère, Durance) and Rhône in Switzerland are investigated.....	123

Résumé

La France puise près de 40 % de ses eaux souterraines au droit de nappes alluviales en relation directe avec des entités de surface. Les champs captant qui y sont implantés, exploitent une ressource dans un continuum eau de surface-eaux souterraines. L'impact des activités anthropiques au travers de contaminants transférés par les eaux de surface ou encore les effets du changement climatique constitue des risques prioritaires que les gestionnaires ont l'obligation de maîtriser afin de garantir la continuité et la qualité de leurs services.

Cette thèse développe une approche d'étude de ces risques en s'appuyant sur la compréhension du fonctionnement hydrogéologique d'une nappe d'accompagnement type : la nappe de Comps. Son champ captant exploite en continu la nappe alluviale du Rhône et possède une configuration simple et adaptée permettant la caractérisation de paramètres déterminants face à ces risques. Cette approche permet de vérifier la cohérence des résultats entre des outils indépendants et de confronter leurs divergences afin d'aboutir à une interprétation synthétique tenant compte de leurs caractéristiques spécifiques. Les connaissances acquises au cours de ces travaux favorisent l'inter-comparaison avec des études similaires et fournissent aux décideurs des outils opérationnels de gestion de la ressource.

Ainsi, au droit de la nappe de Comps, l'utilisation de traceurs géochimiques, isotopiques et d'outils statistiques révèle que :

- Le Rhône, et non le Gardon, alimente principalement les eaux des forages implantés au plus près de la berge du fleuve,
- Un mélange entre les eaux du Rhône et celles du massif calcaire karstifié bordant la nappe de Comps sur sa limite ouest, alimente les forages éloignés des berges,
- Le temps de transfert des eaux de surface jusqu'aux forages implantés près de la berge se caractérise par une combinaison de temps de transfert variant de 1 à 120 jours, pour un temps de transfert moyen de 40 jours (± 10). Cette configuration évolue significativement en période de crue avec des temps de transfert plus rapides qu'il est nécessaire de prendre en considération.

L'exposition de la ressource aux contaminants organiques est par conséquent assujettie à cette double alimentation de la nappe, ainsi qu'à des temps de transfert s'étalant sur plusieurs mois pour les contaminants provenant des eaux de surface.

Le suivi des différentes masses d'eaux met en évidence une exposition quasi continue de la nappe à 11 des 31 contaminants analysés via ses deux sources d'alimentation. Il s'agit de composés issus d'activités urbaines, industrielles, agricoles, hospitalières pour des concentrations de l'ordre du ng/L : la caféine, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole, le sotalol, l'acide salicylique, la metformine, l'acétaminophène, l'atrazine, du DEA, la simazine et le PFOA.

Lors de leurs transferts dans la nappe, le devenir de ces contaminants met en évidence l'existence de mécanismes de protection naturels : des processus réactifs de dégradation-sorption et des processus de dilution. L'efficacité de ces mécanismes est toutefois variable selon les caractéristiques des contaminants et les conditions hydrogéologiques. L'évaluation de ces processus permet de définir une coordination permanente de la configuration des forages du champ captant afin de répondre aux besoins de la collectivité par une optimisation des capacités d'exploitation de la ressource associée à un abattement maximal pour ces onze contaminants.

Enfin, la contribution des eaux alpines dans le Rhône a été évaluée à 70 ± 6 % en période estivale (mi-juillet à début septembre pour les années étudiées). Cet apport est essentiel à l'alimentation du champ captant de Comps.

Abstract

France draws nearly 40% of its groundwater from alluvial aquifers in direct contact with surface entities. The catchment fields located there exploit a resource in a surface water-groundwater continuum. The impact of anthropogenic activities through contaminants transferred by surface water or the effects of climate change are priority risks that managers are obliged to control in order to guarantee the continuity and quality of their services.

This thesis develops an approach to study these risks based on the understanding of the hydrogeological functioning of a typical accompanying water table: the Comps water table. Its catchment field continuously exploits the alluvial groundwater of the Rhône and has a simple and adapted configuration allowing the characterisation of determining parameters in the face of these risks. This approach makes it possible to check the consistency of the results between independent tools and to compare their divergences in order to arrive at a synthetic interpretation taking into account their specific characteristics. The knowledge acquired in the course of this work favours intercomparison with similar studies and provides decision-makers with operational tools for resource management.

Thus, in the law of the Comps aquifer, the use of geochemical and isotopic tracers and statistical tools reveals that :

- The Rhône, and not the Gardon, mainly supplies water from boreholes located as close as possible to the river bank,
- A mixture between the waters of the Rhône and those of the karstified limestone massif bordering the Comps tablecloth on its western limit, feeds the boreholes far from the banks,
- The transfer time from surface water to the boreholes located near the river bank is characterised by a combination of transfer times ranging from 1 to 120 days, with an average transfer time of 40 days (± 10). This configuration evolves significantly during flood periods with faster transfer times that need to be taken into consideration.

The exposure of the resource to organic contaminants is therefore subject to this double feeding of the water table, as well as to transfer times spread over several months for contaminants coming from surface water.

The monitoring of the different water masses shows an almost continuous exposure of the water table to 11 of the 31 contaminants analysed via its two sources of supply. These are compounds from urban, industrial, agricultural and hospital activities at concentrations of the order of ng/L: caffeine, carbamazepine, sulfamethoxazole, sotalol, salicylic acid, metformin, acetaminophen, atrazine, DEA, simazine and PFOA.

During their transfer into the water table, the fate of these contaminants highlights the existence of natural protection mechanisms: reactive degradation-sorption and dilution processes. However, the effectiveness of these mechanisms varies according to the characteristics of the contaminants and the hydrogeological conditions. The evaluation of these processes makes it possible to define a permanent coordination of the configuration of the boreholes in the catchment field in order to meet the needs of the community by optimising the exploitation capacities of the resource associated with a maximum reduction for these eleven contaminants.

Finally, the contribution of Alpine waters in the Rhône has been evaluated at 70 ± 6 % during the summer period (mid-July to early September for the years studied). This contribution is essential for the supply of water to the Comps catchment field.