



**HAL**  
open science

# Rôle des eaux souterraines sur les étiages des rivières cévenoles : Compréhension et modélisation des contributions pour la gestion des étiages

Maxime Gillet

## ► To cite this version:

Maxime Gillet. Rôle des eaux souterraines sur les étiages des rivières cévenoles : Compréhension et modélisation des contributions pour la gestion des étiages. Hydrologie. Université de Nîmes, 2021. Français. NNT : 2021NIME0005 . tel-03609232

**HAL Id: tel-03609232**

**<https://theses.hal.science/tel-03609232v1>**

Submitted on 15 Mar 2022

**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 l'Université de Nîmes

Préparée au sein de l'école doctorale **583 Risque et Société**  
Et de l'unité de recherche **Chrome**

Spécialité: **Terre solide et enveloppes superficielles**

Présentée par **Maxime Gillet**

Rôle des eaux souterraines sur  
les étiages des rivières  
cévenoles - Compréhension et  
modélisation des contributions  
pour la gestion des étiages

Soutenue le 30 novembre 2021 devant le jury composé de

Corinne LE GAL LA SALLE	Professeur des Universités	Directrice de thèse
Pierre Alain AYRAL	Maitre Assistant	Encadrant de thèse
Didier GRAILLOT	Professeur Emerite	Rapporteur
Marie-Claire PIERRET	Professeure associée	Rapporteure
Philippe MARTIN	Professeur des Universités	Examineur
Claire DELUS	Maitre de Conférence	Examinatrice
Emmanuelle PETELET-GIRAUD	Ingénieure de Recherche	Examinatrice



**Collège  
Doctoral**  
Languedoc-Roussillon



  
**unîmes**  
UNIVERSITÉ

  
**IMT Mines Alès**  
École Mines-Télécom





Ce doctorat a été réalisé au sein du site GIS de l'Université de Nîmes et de l'unité propre de recherche (UPR) CHROME.

La thèse a été financée par l'école doctorale Risque et société sur une bourse du Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche.



## REMERCIEMENTS

Ce travail fut, comme pour un grand nombre de thèses, un travail long, laborieux et plutôt solitaire qui a cependant largement été facilité par une multitude de personnes avec qui j'ai pu travailler ou simplement échanger durant ces trois ans. Je souhaite ainsi les remercier pour l'apport considérable qu'ils ont eu dans ce travail.

Je remercie tout d'abord mes directeurs de thèse de thèse, Corinne et Pierre Alain qui m'ont encadré durant ces trois années, fait confiance et permis de réaliser ce travail dans de très bonnes conditions.

Merci Corinne, pour ton accompagnement durant l'ensemble de la thèse. Tu as toujours réussi à prendre du temps lorsque j'en avais besoin pour discuter et m'aider à mieux construire mes réflexions, certes cela a souvent été le vendredi en fin d'après midi ou dans le couloir entre deux cours, mais cela m'a énormément aidé à avancer. J'ai beaucoup appris à tes côtés et ce travail de thèse a été largement facilité par ta compréhension et ta bienveillance.

Je remercie également Pierre Alain pour m'avoir permis de découvrir les Cévennes à double titre, en me proposant ce sujet de thèse et en m'accompagnant lors de mes premières missions de terrains. Nos discussions m'ont beaucoup apporté et cela a été vrai plaisir de travailler avec toi durant ces trois ans et demi. La positivité et la bienveillance dont tu as fait preuve vis-à-vis de mes travaux m'ont permis d'avancer plus sereinement durant ma thèse et plus particulièrement les périodes de rédaction.

Je tiens ensuite à remercier mes rapporteur(e)s, Marie-Claire Pierret et Didier Graillot, pour avoir accepté d'évaluer mon travail, pour votre lecture approfondie de mon manuscrit et vos commentaires très justes qui m'ont aidé dans la préparation de ma présentation. Merci aussi à Philippe Martin, Claire Delus et Emmanuelle Petelet-Giraud d'avoir accepté d'être membres de mon jury. Je vous remercie pour la qualité de la discussion que l'on a pu avoir durant la soutenance, ce fut un moment très riche et dense qui a donné plus de sens à mon travail.

Je remercie aussi les membres de l'antenne cévenole de l'UMR ESPACE pour leur coopération et leur aide dans la collecte d'échantillons. Merci à Jean-François pour le temps que tu as su prendre pour échanger sur mes premiers résultats et aux autres membres de l'équipe, Stéphane, Nadine et Jean Marc pour leurs gentillesse et leurs aides.

Je remercie également l'ensemble des personnes et des organismes en Cévennes qui ont bien voulu collaborer avec moi pour la collecte d'échantillon. Je remercie ainsi l'ensemble des mairies qui ont accepté de participer aux campagnes et les employés communaux avec lesquels j'ai pu échanger (Mialet, Saumane, Moissac-Vallée-Française, Saint-Etienne-Vallée-Française, le Moleizon, Saint-André-de-Valboirgne, Thoiras, Saint-Jean-du-Gard, Sainte-Croix-Vallée-Française et Lasalle). Merci également aux particuliers qui ont bien voulu collecter des eaux souterraines ou des eaux

pluviales. Cette expérience a été riche pour moi et les discussions avec vous m'ont montré le double intérêt d'une approche de science participative.<sup>1</sup>.

Je témoigne ensuite ma reconnaissance aux membres de l'université de Nîmes et de l'école des mines, qui m'ont accueilli et m'ont fourni les conditions nécessaires pour la réalisation de ma thèse au sein de l'UPR CHROME. Merci également à l'école doctorale « ED 583 : Risques et Société » ainsi que les personnels des services de l'université de Nîmes qui ont su être disponibles pour m'aiguiller dans les méandres administratifs de l'université et de l'ADUM.

Mes sincères remerciements sont destinés aux membres de l'université avec lesquelles j'ai pu cohabiter pendant 3 ans et plus particulièrement ceux du site GIS. Je remercie en premier Patrick pour son dévouement sans faille envers l'université et sa gentillesse qui m'ont fait oublier par moment nos divergences politiques. Tu as très souvent su te rendre disponible pour m'aider, m'accompagner sur le terrain, échanger ou réparer le Picaro. Je te souhaite de tout coeur une fin de carrière moins agitée. Je remercie également Somar pour aide précieuse, sa sympathie, nos échanges et sa passion pour la géologie qu'il m'a en partie transmise. Merci à Loïc pour ta bonne humeur, ta motivation le lundi midi et pour ta disponibilité pour discuter. J'espère qu'on pourra aller boire prochainement la bière dont on a souvent parlé. Je n'oublie pas non plus les autres membres du site, Laure que je remercie pour sa gentillesse et les autres membres du laboratoire que j'ai pu croiser Olivier, Sylvain, Isabelle, Slimane et Christophe.

Je remercie ensuite mes collègues doctorants, pour l'aide fournie pour certains et pour les moments partagés dans l'ensemble. Je commence par mes deux premiers collègues qui ont été assez courageux pour tenter de former un simple géographe à la géochimie. Merci à Julien, pour ton aide, nos échanges, le temps que tu as passé à me transmettre ton savoir et accessoirement tout le soutien logistique que vous m'avez fournis avec Felicia pour ma fin de thèse (hébergement, sardine, transport, trottinette électrique ...). Nos débuts ont été timorés, mais j'ai énormément apprécié l'évolution de notre relation. J'espère continuer à partager des moments et finir la saison de Back Seat ensemble. Je remercie ensuite Manu pour son aide, sa gentillesse et nos discussions. Ce fut très agréable d'avoir un collègue avec qui discuter de code dans ce site rempli d'utilisateur d'Excel. Merci ensuite à Anastasia pour les moments partagés et accessoirement ta grande aide sur les contaminants organique. J'espère pouvoir te rendre la pareille dans un futur proche et promis, nos prochaines escapades nature seront plus adaptées et moins traumatisantes pour toi. Je remercie ensuite Julie, "la demoiselle des étangs", pour sa bonne humeur contagieuse, les balades et nos nombreux échanges amicaux. Marie, je te remercie pour ton engagement au sein de l'ED et les grandes victoires que tu as su gagner ce fut un vrai plaisir de faire ta connaissance et j'espère pouvoir prolonger nos discussions dans de futures randonnées. Je salue et remercie mes autres collègues doctorants pour les instants partagés. , Antoine et Audrey, je vous souhaite une thèse bien plus facile que la mienne.

Je remercie ensuite mes amis Nono, Clément, Antoine, Thomas, Lucie, Lara, Jacques et Sébastien

---

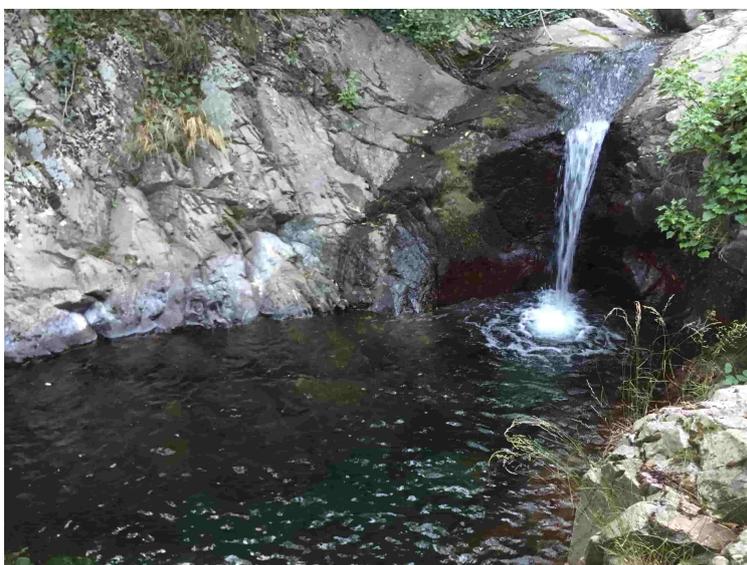
<sup>1</sup> ce dont ma thèse n'a pas fait l'objet, mais que j'espère expérimenter dans un futur proche.

(et les autres que j'ai très certainement oubliés) qui m'ont épaulé durant cette thèse en m'accompagnant pour aller boire des bières, faire des activités nature, des jeux de société et des jeux vidéos. Tous ces moments m'ont beaucoup aidé à sortir la tête de la thèse et à prendre du recul sur mon travail. Arthur, merci pour ces deux années de colloques, nos nombreuses discussions, ton aide sur Python et Latex les jeux et les bières partagées régulièrement. Je pense que ton soutien et tes encouragements durant mes études m'ont permis d'aller beaucoup plus loin que ce que je ne le pensais et m'ont aidé dans la réalisation de ma thèse. Robin, merci pour tous les moments passés ensemble qui m'ont énormément aidé à me reconstruire dans les tréfonds de ces trois ans. Je remercie également Sarah pour ta bonne humeur et ton énergie pendant le confinement, je m'excuse d'avoir été si peu motivant pendant ta rédaction et je te pardonne pour le 1er mai.

Je remercie ensuite les gens du mevck, avec qui j'ai pu retrouver mon intérêt premier pour l'hydrologie et m'évader tous les jeudis soirs dans de brillants Kayak polo.

Je tiens également à remercier les EEDF du groupe de Gap avec qui j'ai pu partager les bouts restants de mes mois de juillet que mes campagnes de terrains ne m'ont pas pris. Passer ces moments sur le camp m'a permis de me ressourcer psychologiquement.

Je remercie enfin ma famille et en particulier mon petit frère pour son soutien, son temps et sa confiance. Je m'excuse Thomas, pour le temps que tu as perdu à m'entendre réfléchir à voix hautes sur mes travaux ou à m'accompagner sur le terrain. Je n'oublie pas mes parents qui malgré mes commentaires sur leurs compréhensions de mon sujet ont toujours été là pour me soutenir de loin, et ma tante Christine pour son écoute et sa relecture d'une partie de mon manuscrit.



**Figure 1.** Photographie de mon site de baignade préféré en Cévennes.

Je finis par une petite pensée pour mon terrain d'étude, les Cévennes que j'ai pu parcourir de long en large une trentaine de fois. J'ai pris énormément de plaisir à explorer cette région, à la recherche de source et de forage, mais aussi par mes nombreuses baignades et mes collectes de châtaigne



# TABLE DES MATIÈRES

Table des figures . . . . .	xiii
Table des tableaux . . . . .	xxi
Glossaire . . . . .	xxiv
Acronymes . . . . .	xxv
<b>Introduction générale . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>1 Présentation de la zone d'étude et méthodologie . . . . .</b>	<b>7</b>
1 Introduction . . . . .	8
2 Présentation de la zone d'étude . . . . .	9
2.1 Contexte géologique et hydrogéologique . . . . .	11
2.1.1 Contexte géologique . . . . .	11
2.1.2 Contexte hydrogéologique . . . . .	15
2.2 Contexte hydroclimatique . . . . .	16
2.2.1 Climat . . . . .	16
2.2.2 Hydrologie générale . . . . .	17
2.3 Occupation du sol . . . . .	18
2.4 Un territoire très étudié . . . . .	21
3 Méthodologie . . . . .	22
3.1 Les campagnes de mesures . . . . .	23
3.1.1 Instrumentation des campagnes de mesures . . . . .	24
3.1.2 La campagne de 2018 . . . . .	26
3.1.3 La campagne de 2019 . . . . .	27
3.1.4 La campagne de 2020 . . . . .	28
3.1.5 Campagne de mesure de l'eau de pluie . . . . .	29
3.1.6 Campagne de lixiviation . . . . .	30

3.2	Méthodes analytiques . . . . .	32
3.2.1	Analyse des éléments majeurs . . . . .	32
3.2.2	Analyse des isotopes stables de la molécule d'eau . . . . .	33
3.2.3	Analyse des contaminants organiques . . . . .	33
3.2.4	Analyse des Éléments et Traces métalliques . . . . .	34
3.3	Données complémentaires aux campagnes de terrain . . . . .	34
3.3.1	Les données pluviométriques . . . . .	35
3.3.2	Les données hydrologiques . . . . .	35
3.3.3	Les données géochimiques . . . . .	36
3.3.4	Les autres ressources utilisées . . . . .	37
3.4	Méthodologie de traitement mis en place . . . . .	37
3.4.1	Traitements généraux . . . . .	37
3.4.1.1	Logiciel utilisé . . . . .	37
3.4.1.2	Traitement des données hydrologiques . . . . .	38
3.4.1.3	Traitement des données pluviométriques . . . . .	38
3.4.1.4	Traitement des données géochimiques . . . . .	38
3.4.1.5	Traitement des données isotopique de la molécule d'eau . . . . .	39
3.4.2	Identification et validation des pôles géochimiques . . . . .	39
3.4.2.1	Analyse des eaux souterraines collectées pour identifier les pôles . . . . .	39
3.4.2.2	Analyse des eaux souterraines de la base ADES pour confirmer les pôles . . . . .	40
3.4.2.3	Sélection des sites suivis . . . . .	40
3.4.3	Méthodologie de validation des pôles géochimiques identifiées . . . . .	40
3.4.3.1	Lixiviation des roches . . . . .	40
3.4.3.2	Validation des pôles géochimiques par classification . . . . .	41
3.4.4	Estimation des contributions des réservoirs par l'utilisation d'un modèle de mélange géochimique . . . . .	42
3.4.4.1	Choix du modèle de mélange . . . . .	42
3.4.4.2	Choix des traceurs . . . . .	43
3.4.4.3	Paramétrage du modèle . . . . .	44

3.4.4.4	Définition de la signature des pôles géochimiques . . .	44
3.4.4.5	Traitement des données obtenues du modèle géochimique . . . . .	45
4	Conclusion . . . . .	47
<b>2</b>	<b>Suivi de la géochimie durant les basses eaux estivales</b>	<b>49</b>
1	Introduction . . . . .	50
2	Suivi des eaux de surface . . . . .	51
2.1	Suivi des paramètres physico-chimiques des eaux de surface . . . . .	51
2.2	Suivi de la concentration des ions majeurs des eaux de surface . . . . .	53
2.3	Relation de la pluie sur la conductivité électrique . . . . .	55
3	Application de la relation débit-conductivité . . . . .	57
3.1	Introduction . . . . .	57
3.2	Méthodologie . . . . .	58
3.2.1	Présentation du jeu de données utilisées . . . . .	58
3.2.2	Traitement et sélection des données . . . . .	60
3.2.3	Correctif appliqué sur le jeu de données et régression calculée . . . . .	60
3.2.4	Validation des régressions . . . . .	61
3.2.5	Sur les autres jeux de données . . . . .	62
3.3	Résultats . . . . .	62
3.3.1	Application sur les stations suivies régulièrement . . . . .	62
3.3.1.1	Analyse des régressions calculées sur les stations . . . . .	62
3.3.1.2	Validation des régressions par validation croisée . . . . .	65
3.3.2	Application sur des sites non suivis régulièrement . . . . .	66
3.3.2.1	Analyse de la cohérence d'une régression commune pour les bassins à dominance schisteuse . . . . .	66
3.3.2.2	Analyse des régressions sur les bassins non jaugés régulièrement . . . . .	68
3.3.2.3	Interprétation spatiale des résultats . . . . .	69
3.3.2.4	Comparaison des débits estimés Vs débits mesurés par ces équations . . . . .	72
3.3.3	Discussion et conclusion . . . . .	73

	3.3.3.1	Sur les stations suivies . . . . .	73
	3.3.3.2	Sur les sites (station non suivie) . . . . .	74
4		Suivi des eaux souterraines durant la période estivale . . . . .	75
	4.1	Analyse des paramètres physico-chimiques dans les eaux souterraines. . .	75
	4.2	Analyse des éléments majeurs dans les eaux souterraines. . . . .	77
	4.2.1	Étude de la variation saisonnière des éléments majeurs des eaux souterraines . . . . .	77
	4.2.2	Étude de la variation saisonnière de la signature géochimique des eaux souterraines . . . . .	79
	4.3	Suivie de la variation des rapports isotopiques des stables de la molécule d'eau . . . . .	81
	4.3.1	Présentation des résultats généraux . . . . .	81
	4.3.2	Variation saisonnière du rapport isotopique . . . . .	83
5		Conclusion . . . . .	86
<b>3</b>		<b>Identification de l'origine de l'eau durant l'étiage. Application au bassin versant du Gardon de Sainte-Croix</b>	<b>89</b>
	1	Introduction . . . . .	90
	2	Identification de la contribution des réservoirs durant les basses eaux . . . . .	93
	2.1	Introduction . . . . .	95
	2.2	Methodology . . . . .	97
	2.2.1	Study area . . . . .	97
	2.2.2	Sampling and analysis . . . . .	99
	2.2.3	Identification of end-members and selection of representative springs for low-flow surveys . . . . .	102
	2.2.3.1	Using groundwater analysis to characterise the end- members . . . . .	102
	2.2.3.2	Validation of the end-member geochemical signature with a rock leaching experiments . . . . .	102
	2.2.4	Mixing analysis . . . . .	104
	2.2.4.1	Choice of tracers for mixing analysis . . . . .	104
	2.2.4.2	End-member Mixing Model . . . . .	104
	2.3	Results . . . . .	105

2.3.1	Identification of the end-members . . . . .	105
2.3.1.1	Identification of the end-members by groundwater analysis . . . . .	105
2.3.1.2	Rock leaching experiment . . . . .	107
2.3.1.3	Validation of the end-member by statistical classification . . . . .	109
2.3.2	Mixing results . . . . .	112
2.3.2.1	Choice of tracers . . . . .	112
2.3.2.2	Result of mixing analysis of time window method . . . . .	114
2.3.2.3	Uncertainty of mixing analysis . . . . .	116
2.3.3	Spatial analysis to modelling results . . . . .	118
2.4	Discussion . . . . .	120
2.4.1	Are the identification of mixing poles and the significance of geochemical end-members correct? . . . . .	120
2.4.2	Discussion about results . . . . .	122
2.5	Conclusion . . . . .	123
3	Essai d'application de la méthode avec des données libres . . . . .	125
3.1	Sélection des points et des paramètres utilisés dans le modèle . . . . .	125
3.2	Définition des pôles géochimiques . . . . .	126
3.3	Résultats . . . . .	128
3.4	Discussion et conclusion . . . . .	129
4	Intercomparaison des résultats avec d'autres traceurs . . . . .	131
4.1	Application de l'approche avec les éléments et traces métalliques comme traceurs . . . . .	131
4.1.1	Méthodologie mise en place . . . . .	131
4.1.2	Identification des pôles . . . . .	132
4.1.3	Comparaison des contributions calculées. . . . .	133
4.2	Utilisation des molécules organiques comme traceurs des stations d'épuration . . . . .	134
4.2.1	Caractérisation des teneurs en contaminants organiques dans les eaux de STEP et les cours d'eau . . . . .	134
4.2.1.1	Caractérisation des contaminants dans les eaux de STEP . . . . .	134
4.2.1.2	Caractérisation des concentrations à l'exutoire du bassin . . . . .	135

4.2.1.3	Caractérisation des concentrations sur l'ensemble du bassin . . . . .	136
4.2.2	Analyse des contributions des eaux anthropiques (STEP, Assainissement individuel) à l'exutoire du bassin . . . . .	137
4.2.3	Analyse des contributions des eaux anthropiques sur l'ensemble du bassin . . . . .	139
4.3	Conclusion . . . . .	141
5	Analyse des isotopes de l'eau sur le Gardon de Sainte-Croix . . . . .	142
6	Conclusion . . . . .	145
<b>4</b>	<b>Généralisation du calcul des contributions à l'ensemble de la zone d'étude</b>	<b>149</b>
1	Introduction . . . . .	150
2	Variabilités spatiale et temporelle des débits et de la géochimie. . . . .	151
2.1	Introduction . . . . .	152
2.2	Méthodologie . . . . .	154
2.2.1	Présentation de la zone d'étude . . . . .	155
2.2.2	Caractérisation des étiages et de la pluviosité sur les bassins . . . . .	158
2.2.2.1	Données utilisées . . . . .	158
2.2.2.2	Analyse spatiale de la pluviométrie . . . . .	158
2.2.3	Stratégie d'échantillonnage . . . . .	158
2.2.4	Identification des pôles géochimiques . . . . .	160
2.2.5	Modélisation des contributions des réservoirs . . . . .	161
2.2.5.1	Choix du modèle . . . . .	161
2.2.5.2	Sélection des traceurs . . . . .	161
2.2.5.3	Définition de la signature géochimique des pôles . . . . .	162
2.3	Résultats . . . . .	162
2.3.1	Le différentiel de pluviosité explique-t-il les différences de débit entre bassins ? . . . . .	162
2.3.1.1	Caractérisation de la pluie . . . . .	162
2.3.1.2	Caractérisation des débits des différents cours d'eau . . . . .	164
2.3.1.3	Interprétation . . . . .	165

2.3.2	Identification des pôles géochimiques par analyse des eaux souterraines . . . . .	166
2.4	Analyse de la relation entre les eaux souterraines et les eaux de surface . . . . .	169
2.4.1	Application du modèle de mélange . . . . .	170
2.4.1.1	Choix des traceurs utilisés . . . . .	170
2.4.1.2	Présentation globale des résultats du modèle . . . . .	172
2.4.2	Couplage de la géochimie et de l'hydrologie . . . . .	174
2.4.2.1	Résultats des contributions couplées aux débits mesurés	174
2.4.2.2	Analyse des résultats des contributions couplées aux débits spécifiques recalculés par réservoir . . . . .	176
2.5	Discussion . . . . .	178
2.5.1	Interprétation des résultats . . . . .	178
2.5.2	Discussion des résultats . . . . .	179
2.6	Conclusion . . . . .	181
3	Résultats et analyses complémentaires . . . . .	183
3.1	Étude des volumes écoulés . . . . .	183
3.1.1	Méthode et traitement appliqués . . . . .	183
3.1.2	Spatialisation des volumes et comparaison avec les résultats de contribution . . . . .	185
3.2	Application sur l'aval du bassin . . . . .	186
3.2.1	Pourquoi les zones aval posent problème dans les mélanges ? . . . . .	186
3.2.2	Adaptation de la méthode appliquée sur les zones aval . . . . .	189
3.2.3	Résultats de la méthode "adaptée" sur les zones aval . . . . .	190
3.3	Apports de l'analyse des isotopes stables de la molécule d'eau dans la dynamique des réservoirs . . . . .	191
3.3.1	Analyse de la relation altitude vs deutérium dans les eaux souterraines . . . . .	192
3.3.2	Analyse par bassin versant . . . . .	193
4	Conclusion . . . . .	196
	<b>Conclusion générale . . . . .</b>	<b>199</b>
	<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>202</b>

<b>Annexe A</b>	<b>Méthodologie complémentaire</b>	<b>229</b>
<b>Annexe B</b>	<b>Tables</b>	<b>233</b>
<b>Annexe C</b>	<b>Figures</b>	<b>281</b>

## TABLE DES FIGURES

1	Photographie de mon site de baignade préféré en Cévennes. . . . .	iii
1.1	Photographies d'un prélèvement d'eau de surface réalisé au niveau du pont de Cambonéral sur le Gardon de Saint-Jean. . . . .	7
1.2	Photographies de cours d'eau prises dans le bassin étudié. . . . .	8
1.3	Localisation de la zone d'étude. . . . .	9
1.4	Topographie de la zone d'étude. Les bassins versants étudiés sont numérotés de 1 à 9. . . . .	10
1.5	Carte des bassins versants étudiés . . . . .	11
1.6	Carte géologique de la zone d'étude. . . . .	12
1.7	Coupes interprétatives construites d'après les travaux de <a href="#">Arnaud (1999)</a> . . . . .	14
1.8	Colonne lithographique de la partie schisteuse d'après les travaux de <a href="#">Arnaud (1999)</a> . . . . .	15
1.9	Variations saisonnière du débit à Ners . . . . .	17
1.10	Photographie du paysage de l'amont du bassin versant du Gardon de Sainte-Croix. . . . .	18
1.11	Occupation du sol sur la zone d'étude. . . . .	19
1.12	Photographies de deux ruisseaux issus du massif de la Croix-de-Pallières 100 mètres avant leurs confluence. . . . .	20
1.13	Schéma de la méthode utilisé pour répondre aux objectifs. . . . .	22
1.14	Mesure des paramètres physico-chimiques sur la fontaine du Pompidou. . . . .	24
1.15	Photographie de quatre sites d'eaux souterraines collectés dans les campagnes. . . . .	25
1.16	Localisation des sites étudiés dans la campagne de 2018. . . . .	26
1.17	Localisation des sites étudiés dans la campagne de 2019. . . . .	27

1.18	Localisation des sites étudiés dans la campagne de 2020. . . . .	29
1.19	Localisation des pluviomètres échantillonnés. . . . .	30
1.20	Photographie de quatre formations échantillonnées durant la campagne de lixiviation. . . . .	31
1.21	Localisation des stations pluviométriques et hydrologiques utilisées. . . . .	35
1.22	Localisation des sites utilisés des bases de données ADES et NAÏADE. . . . .	36
2.1	Évolution des paramètres physico-chimiques lors des campagnes de 2018 et 2019 .	51
2.2	Variation saisonnière estivale de la conductivité électrique pour les différents cours d'eau . . . . .	53
2.3	Évolution de la concentration des ions majeurs en moyennes sur les stations d'eaux de surface suivies . . . . .	54
2.4	Relation pluie débit conductivité électrique pour la station de Roucan (Gardon de Mialet) . . . . .	55
2.5	Relation entre la conductivité électrique et le débit spécifique des différentes stations . . . . .	57
2.6	Localisation des sites de mesures de la conductivité et du débit . . . . .	59
2.7	Relation entre le débit spécifique et la conductivité électrique pour les neuf stations et présentation de la régression calculée sur cette relation . . . . .	64
2.8	Relation Conductivité électrique débit spécifique sur les bassins schisteux . . . . .	67
2.9	Relation entre le RMSE et la superficie des bassins versant. . . . .	69
2.10	Carte des régressions optimales pour les sites non suivis . . . . .	70
2.11	Comparaison du débit mesuré sur les sites non suivis et du débit estimé . . . . .	72
2.12	Variation des paramètre physico-chimiques sur les eaux souterraines . . . . .	76
2.13	Variation des ions majeurs mesurés dans les eaux souterraines par lithologie. . . . .	78
2.14	Variation des pôles géochimiques pour les eaux souterraines . . . . .	80
2.15	Rapport des isotopes stables de la molécule d'eau sur les eaux souterraines . . . . .	82
2.16	Carte du rapport isotopique moyen du Deutérium pour les eaux souterraines . . . . .	83

2.17	Variation de la composition en Deutérium (D) de la molécule d'eau pour les eaux souterraines. . . . .	84
3.1	Geology of the Watershed studied : The Gardon of Sainte-Croix . . . . .	98
3.2	Gardon de Sainte-Croix hydrographs during the low-flow period between 2017 to 2019. . . . .	99
3.3	Rock leaching experimentation. . . . .	103
3.4	Piper diagram of groundwater sampled. . . . .	107
3.5	Bivariate solute-solute diagrams of groundwater. . . . .	108
3.6	Bivariate solute-solute diagrams of leachate result with groundwater sample. . . .	110
3.7	Silhouette Values to define the optimum of cluster. . . . .	111
3.8	Clusters localisation obtained with k-means method. . . . .	112
3.9	Principal component analysis. . . . .	113
3.10	Evolution of the contribution of the various reservoirs during the summer of 2018 and 2019. . . . .	115
3.11	Mixing models result uncertainties for different contributions. . . . .	117
3.12	Map of contribution of the different aquifers in the Gardon de Sainte-Croix basin on 11th October 2019. . . . .	119
3.13	Diagramme bipolaire des eaux issues de la base ADES selon la nature de leur encaissant . . . . .	127
3.14	Comparaison des résultats du modèle entre les données collectées et les données ADES. . . . .	128
3.15	Variation des teneurs en ETM des eaux souterraines des différents réservoirs analysées	132
3.16	Comparaison des contributions entre les mélanges obtenus en utilisant les ions majeurs et en utilisant les ETM . . . . .	133
3.17	Concentrations des contaminants organiques détecté dans le rejet de la STEP de Sainte-Croix-Vallée-Française . . . . .	135
3.18	Variation des concentrations des contaminants organiques dans les cours d'eau du bassin du Gardon de Sainte-Croix. L'axe y est affiché avec une fonction log. . . .	136

3.19	Variation des concentrations des principales molécules organiques détectées sur la station du Martinet et au niveau de la STEP et évaluation de la contribution de la STEP dans le cours d'eau selon ces différents traceurs . . . . .	138
3.20	Variation des concentrations des principales molécules organiques détectées dans les cours d'eau du bassin du Gardon Sainte-Croix. . . . .	139
3.21	Carte des contributions des eaux de STEP selon différents traceurs . . . . .	140
3.22	Relation entre le rapport isotopique du deutérium et l'altitude moyenne de la zone théoriquement drainée par les eaux souterraines. Le calcul des moyennes est effectué via la moyenne de l'altitude des bassins versants topographiques des eaux souterraines calculés à partir de la topographie. . . . .	142
4.1	Carte de la géologie des bassins versants étudiés. . . . .	155
4.2	Carte des collectes des eaux de surface et souterraines durant les campagnes de terrain. . . . .	159
4.3	Comparaison des lames d'eaux précipitées entre 2018 et 2019 selon les saisons. . .	163
4.4	Hydrogrammes des débits spécifiques des années 2018 et 2019. . . . .	164
4.5	Différenciation, selon la géologie, des eaux souterraines sur un diagramme de PIPER. . . . .	166
4.6	Diagramme bipolaire des eaux souterraines par faciès. . . . .	167
4.7	Relation entre la signature des eaux souterraines et des eaux de surface. . . . .	169
4.8	Analyses en composantes principales réalisée des éléments majeurs et mineurs réalisées sur les eaux souterraines et les STEP. . . . .	170
4.9	Proportion de contribution des réservoirs aux principaux cours d'eau étudiés durant les étés 2018 et 2019. . . . .	173
4.10	Carte de la contribution des réservoirs durant les étés 2018 et 2019 . . . . .	175
4.11	Débits spécifiques des différents réservoirs calculés sur les sous bassins du Gardon d'Anduze durant les périodes de basses eaux de 2018 et 2019. . . . .	177
4.12	Carte du volume total écoulé en milliers m <sup>3</sup> durant l'été 2019 des différents réservoirs contribuant aux débits. . . . .	186
4.13	Carte des contributions des réservoirs géologique sur l'ensemble du bassin versant	188

4.14	Carte des contributions estimés après correction des traceurs et des réservoirs pour les cours d'eau à l'exutoire . . . . .	191
4.15	Relation entre le rapport isotopique du deutérium et l'altitude moyenne de la zone théoriquement drainée par les eaux souterraines. . . . .	192
4.16	Relation entre le rapport isotopique du deutérium et de l'altitude moyenne de la zone théoriquement drainée par les eaux souterraines. . . . .	194
C.1	Localisation des Stations d'épuration sur le bassin versant. . . . .	281
C.2	Carte de la localisation des gites miniers selon la Banque des Sous Sols (BSS). . . . .	282
C.3	Localisation des sites de collecte de roches servant à la lixiviation. . . . .	282
C.4	Localisation de l'ensemble des sites collectés dans les campagnes. . . . .	283
C.5	Cartes des codes données aux stations d'eaux de surface et d'eaux souterraines. . . . .	283
C.6	Hydrogrammes des débits spécifiques des rivières cévenoles durant les étés de 2017 à 2019. . . . .	284
C.7	Hydrogrammes des débits spécifiques minimum mobile des rivières cévenoles durant les étés de 2017 à 2019. . . . .	285
C.8	Relation P Q EC pour la station de Saumane (Borgne). . . . .	286
C.9	Relation P Q EC pour la station du pont de l'elze (Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne). . . . .	286
C.10	Relation P Q EC pour la station de Solliège (Gardon de Saint-Étienne). . . . .	287
C.11	Relation P Q EC pour la station du Martinet (Gardon de Sainte-Croix). . . . .	287
C.12	Relation P Q EC pour la station de Cambonéral (Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard). . . . .	288
C.13	Relation P Q EC pour la station de Thoiras (Salendrinque). . . . .	288
C.14	Relation P Q EC pour la station de Lasalle village (Salendrinque). . . . .	289
C.15	Relation P Q EC pour la station de l'Aube Morte (Galeizon). . . . .	289
C.16	Relation entre les paramètres PC et la précipitation pour la moyenne des stations. . . . .	290
C.17	Variation des paramètres physico-chimiques sur les eaux souterraines . . . . .	291
C.18	Variation des ions majeurs mesurés dans les eaux souterraines. . . . .	292

C.19 Régression calculé sur la station de Sollières (Gardon de Saint-Etienne) sans pondération des débits. . . . .	293
C.20 Variation du rapport isotopique de l'oxygène pour les sources durant les basses eaux.	294
C.21 Relation entre le débit spécifique et les éléments majeurs pour les eaux de surface.	295
C.31 Rapport isotopique du $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesuré sur les eaux souterraines collectées. . .	295
C.22 Diagramme bipolaire des eaux du bassin de la Borgne par code de station. . . . .	296
C.23 Diagramme bipolaire des eaux du bassin du Gardon de Saint-Jean Amont par code de station. . . . .	297
C.24 Diagramme bipolaire des eaux du bassin du Gardon de Saint-Etienne par code de station. . . . .	298
C.25 Diagramme bipolaire des eaux du bassin du Gardon de Saint Jean par code de station.	299
C.26 Diagramme bipolaire des eaux du bassin du Gardon de Mialet par code de station.	300
C.27 Diagramme bipolaire des eaux du bassin de la Salendrinque par code de station. .	301
C.28 Diagramme bipolaire des eaux du bassin de la Salendrinque Amont par code de station. . . . .	302
C.29 Diagramme bipolaire des eaux souterraines de la base ADES par faciès. . . . .	303
C.30 Diagramme bipolaire des eaux issue des lixiviats par faciès. . . . .	304
C.32 Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Borgne (A 2018 et B 2019). . . . .	305
C.33 Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Jean amont (A 2018 et B 2019). . . . .	306
C.34 Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Etienne (A 2018 et B 2019). . . . .	307
C.35 Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Jean (A 2018 et B 2019). . . . .	308
C.36 Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Mialet (A 2018 et B 2019). . . . .	309
C.37 Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Salendrinque aval (A 2018 et B 2019). . . . .	310

C.38	Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Salendrinque amont (A 2018 et B 2019). . . . .	311
C.39	Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Borgne. . . . .	312
C.40	Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne. . . . .	312
C.41	Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Etienne. . . . .	313
C.42	Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard. . . . .	313
C.43	Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Mialet. . . . .	314
C.44	Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Salendrinque à Thoiras (aval). . . . .	314
C.45	Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Salendrinque à Lassalle (amont). . . . .	315
C.46	Contribution évaluée par le modèle SIMMR pour les réservoirs du Bassin de Sainte-Croix en 2018. . . . .	315
C.47	Relation entre le temps de lixiviation et la concentration des cations. . . . .	316
C.48	Relation entre les Chlorures et l'altitude moyenne des sources. . . . .	316
C.49	Analyse en composante principale des ions majeurs et mineurs pour les eaux issues des réservoirs schisteux. . . . .	317
C.50	Relation entre le rapport isotopique des principaux isotopes stables de l'eau. . . . .	318
C.51	Photographie de quatre Mine à eau en Cévennes. . . . .	319

C.52 Photographies de cours d'eau du Gardon de Saint-Étienne en août 2019. . . . .	320
C.53 Carte de la zone d'étude avec les codes des stations d'eaux souterraines principale- ment échantillonnées. . . . .	321
C.54 Carte de la zone d'étude avec les codes des stations d'eaux de surface principale- ment échantillonnées. . . . .	321
C.55 Carte de la zone d'étude. . . . .	322

## TABLE DES TABLEAUX

1.1	Table des roches échantillonnées selon la série et le niveau d'altération . . . . .	32
2.1	Table de la qualité des régressions par station . . . . .	63
2.2	Tableau des résultats de la validation croisé . . . . .	66
3.1	Sampling frequency table detailed over both summers. . . . .	101
3.2	Mean proportion in % of the major elements in the cluster result . . . . .	111
3.3	Correlation matrix. . . . .	114
3.4	Fréquence de détection des contaminants détectés plus d'une fois FD : fréquence de détection et CE : cours d'eau . . . . .	137
4.1	Tableau des superficies en km <sup>2</sup> des différentes formations géologiques affleurantes par bassin versant. . . . .	156
4.2	Tableau des pôles et des traceurs définis pour le mélange des différents cours d'eau échantillonnés de manière hebdomadaire. . . . .	171
B.1	Description des caractéristiques des eaux de surface collectées (1) . . . . .	233
B.2	Description des caractéristiques des eaux de surface collectées (2) . . . . .	234
B.3	Description des caractéristiques des eaux souterraines principales collectées dans les campagnes. . . . .	235
B.4	Description des caractéristiques des eaux souterraines secondaires collectées dans les campagnes. . . . .	236
B.5	Table des mesures et analyses des campagnes (1). . . . .	237
B.6	Table des mesures et analyses des campagnes (2). . . . .	238
B.7	Table des mesures et analyses des campagnes (3). . . . .	239

B.8	Table des mesures et analyses des campagnes (4).	240
B.9	Table des mesures et analyses des campagnes (5).	241
B.10	Table des mesures et analyses des campagnes (6).	242
B.11	Table des mesures et analyses des campagnes (7).	243
B.12	Table des mesures et analyses des campagnes (8).	244
B.13	Table des mesures et analyses des campagnes (9).	245
B.14	Table des mesures et analyses des campagnes (10).	246
B.15	Table des mesures et analyses des campagnes (11).	247
B.16	Table des mesures et analyses des campagnes (12).	248
B.17	Table des mesures et analyses des campagnes (13).	249
B.18	Table des mesures et analyses des campagnes (14).	250
B.19	Table des mesures et analyses des campagnes (15).	251
B.20	Table des mesures et analyses des campagnes (16).	252
B.21	Table des mesures et analyses des campagnes (17).	253
B.22	Table des mesures et analyses des campagnes (18).	254
B.23	Table des mesures et analyses des campagnes (19).	255
B.24	Table des mesures et analyses des campagnes (20).	256
B.25	Table des analyses réalisé sur les lixiviats (1).	257
B.26	Table des analyses réalisé sur les lixiviats (2).	258
B.27	Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (1)	259
B.28	Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (2)	260
B.29	Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (3)	261
B.30	Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (4)	262

B.31	Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (5)	263
B.32	Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (6)	264
B.33	Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (7)	265
B.34	Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les pluviomètres (1)	266
B.35	Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les pluviomètres (2)	267
B.36	Tableau des analyses des éléments et traces métalliques réalisés en ICPMS sur les eaux souterraines (1)	268
B.37	Tableau des analyses des éléments et traces métalliques réalisés en ICPMS sur les eaux souterraines (2)	269
B.38	Tableau des analyses mesuré sur les contaminants organique sur les cours d'eau du bassin de Sainte-Croix (1)	270
B.39	Tableau des analyses mesuré sur les contaminants organique sur les cours d'eau du bassin de Sainte-Croix (2)	271
B.40	Tableau des analyses isotopiques du strontium	272
B.41	Présentation des données non collectées et utilisées dans la thèse.	273
B.42	Tableau des analyses de l'échantillon témoin de chromatographie ionique de gamme basse.	274
B.43	Tableau des analyses de l'échantillon témoin de chromatographie ionique de gamme haute.	275
B.44	Table des contaminants organiques recherchés dans les eaux.	276
B.45	Résultats des mesures expérimentales permettant le choix du temps de lixiviation	277
B.46	Tableau 1 des RMSE obtenus selon les différentes régressions.	278
B.49	Tableau de l'occupation du sol par bassin versant.	279
B.47	Tableau 2 des RMSE obtenus selon les différentes régressions.	279
B.48	Tableau du nombre de source par formation.	279

## Glossaire

**alcalinité** : Capacité d'une eau de neutraliser les acides.. 24, 43, 158

**basses eaux** : Période de l'année ou le débit est inférieur au module. 1–6, 17, 18, 21, 23, 28, 35, 38, 40, 50, 53, 60, 66, 73, 75, 77, 80–82, 85–87, 90, 125, 129, 130, 142, 145–147, 150–154, 165, 166, 170, 172, 174–176, 178–183, 189, 191, 195–197

**bassin versant** : Région délimitée, drainée par un cours d'eau et ses tributaires, dont elle constitue l'aire d'alimentation. Tout bassin versant se définit géométriquement, par rapport à un lieu donné d'un cours d'eau (embouchure ou un point quelconque) par un contour (ligne de partage des eaux) et par une superficie. On distingue dans certains cas le bassin versant réel (hydrogéologique) pouvant présenter des différences dans certains cas (interfluves glaciaires, zone karstique ou marécage ...) avec le bassin versant topographie. Dans cette thèse l'usage de bassin peut remplacer le terme bassin versant. xiii, xvi, 5, 6, 9, 12, 13, 17–21, 23, 29, 33, 34, 36, 38, 39, 45, 47, 48, 50, 68, 71, 75, 90, 125, 126, 128–132, 134, 137–139, 141–147, 150, 183, 187–190, 192, 193, 195–197, 199, 200

**conductivité électrique** : Mesure de la capacité de l'eau à conduire un courant électrique, donc une mesure indirecte de la teneur de l'eau en ions. Elle est mesurée en Siemens noté S. xiv, 23, 24, 41, 43, 50–53, 55–58, 60, 62, 64, 66, 67, 72, 73, 76, 77, 158, 159, 168, 172, 183

**courbe de tarage** : Courbe décrivant la relation expérimentale entre les hauteurs d'eau et les débits correspondants d'un cours d'eau ou d'un canal, établie à partir de jaugeages sur une section de référence. 57, 65, 73

**débit de base** : Composante de l'écoulement provenant de la vidange des réserves du bassin, souterraines ou superficielles. Le débit de base est assimilable à l'écoulement qui se produit dans un cours d'eau pendant les périodes sans précipitations, C'est donc l'eau qui vient du tarissement des nappes. La plupart des écoulements d'été, en régions tempérées, sont assimilables à ce type de débit. 3, 5, 38, 179

**débit réservé** : Débit minimal à maintenir en permanence dans un cours d'eau au droit d'un ouvrage pour sauvegarder les équilibres biologiques et les usages de l'eau en aval. 152

**débit spécifique** : Débit par unité de superficie de bassin versant exprimé généralement en litres/seconde/km<sup>2</sup>. Permet la comparaison entre des cours d'eau sur des bassins versants différents. xiv, 18, 51, 57, 60, 63, 66, 87, 90, 150, 164, 165, 176, 178, 196, 197

**eaux de surface** : Eaux localisées dans le réseau hydrographique : cours d'eau, lac, réservoirs artificiels ou toute autre forme de nappe superficielle. 22–25, 27–29, 36, 43, 45, 47, 51, 68, 75, 76, 80, 86, 87, 131, 133–136, 141, 151, 153, 154, 158, 160, 162, 169, 172, 180, 195, 199

**eaux souterraines** : L'eau souterraine désigne l'eau se trouvant sous la surface du sol dans la zone de saturation et en contact direct avec le sol et le sous-sol. xvi, 2–6, 23, 25, 30, 33, 34, 36, 39–41, 44, 45, 47–50, 56, 58, 62, 74–76, 78, 79, 81, 82, 84–87, 90, 125, 126, 130, 132, 133, 141–143, 145–147, 151, 152, 154, 158, 160, 162, 166, 167, 169, 170, 172, 179–181, 292

**éléments majeurs** : (ou ions majeurs) Ensemble des ions se retrouvent fréquemment dans les eaux souterraines. Il s'agit des cations (de charge positive) suivants :  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  ; et des anions (de charge négative) suivants :  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{3-}$ ,  $NO_3^-$ .

xvi, 25, 42, 143, 145, 147, 161, 162, 168, 170, 179, 181

**étiage** : Niveau annuel le plus bas atteint par un cours d'eau, en un point donné. 3, 5, 22, 28, 51, 53, 58, 75, 77, 86, 90, 129, 130, 145, 147, 152, 174–176, 178, 179, 181, 183, 196, 197

**lixiviation** : Extraction d'un composé soluble à partir d'un produit pulvérisé, par des opérations de lavage et de percolation. 23, 30, 40, 47, 145

**module** : Débit moyen pluriannuel en un point d'un cours d'eau. Il est évalué par la moyenne des débits moyens annuels sur une période d'observations suffisamment longue pour être représentatif des débits mesurés ou reconstitués. 3, 17, 18, 38, 152

**nappe d'accompagnement** : Nappe ou partie de nappe souterraine qui est en forte liaison hydraulique avec un cours d'eau permanent et dont l'exploitation peut avoir un effet préjudiciable (supérieur à un seuil à définir) sur le débit d'étiage superficiel. 39

**pôle géochimique** : un ensemble d'eau définie par un faciès géochimique commun ou de fortes similarités dans les concentrations observées entre les individus. Les pôles géochimiques sont dans cette thèse caractérisée pour les eaux souterraines selon l'origine de leur substrat. 44, 145, 161

**potentiel d'oxydoréduction** : Mesure de grandeur empirique exprimée en volt et notée Eh. Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydoréduction pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Par convention, le potentiel standard  $E^\circ$  est mesuré par rapport au couple eau/hydrogène ( $H^+/H_2$ ), de potentiel nul. 23, 51

**superficie affleurante** : Surface sur laquelle une lithologie est à l'affleurement ou en subsurface. 46, 94, 176, 179, 185

**tarissement** : Décroissance du débit d'une source en régime non influencé, liée à la baisse des niveaux et à la diminution de réserve en période sans alimentation du réservoir, ou décroissance de l'écoulement souterrain d'un cours d'eau, dans les mêmes conditions; elle est figurée par la courbe de tarissement. 27, 60, 178

**validation croisée** : Méthode basée sur un apprentissage automatique sur une partie des données puis d'une vérification sur une autre partie permettant l'estimation de fiabilité d'un modèle fondé sur une technique d'échantillonnage automatisé. 61, 65, 66

## Acronymes

**ACP** Analyse en Composante Principale. 43, 170

**ADES** Portail national d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines. 23, 36, 40, 48, 125, 128–130, 147

**AIEA** Agence internationale de l'énergie atomique.. 82

**BRGM** Bureau de recherches géologiques et minières. 176

**DREAL** Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement. 35, 36, 158

**EC** Conductivité électrique (Electrical Conductivity). xvii, 55–58, 64, 67, 70, 73, 74, 76, 86, 87, 189, 286–289

**Eh** Potentiel d'oxydoréduction. 24, 75

**ETM** Éléments et Traces métalliques. 36, 48, 131–133, 141, 147

**G-EMMA** Glue End Member Mixing Model. 42, 43, 47, 48, 94, 104, 114, 125, 161, 170, 181

**IGN** Institut Géographique National.. 38

**MAE** L'erreur absolue moyenne. 63, 65

**mEq** Milliéquivalent.. 78, 166, 168, 190

**MNT** Modèle Numérique de Terrain. 38, 60

**MSN** Micaschistes Noirs. 94, 147

**MSQ** Micaschistes Quartzeux. 71, 94, 147, 171

**MSQF** Micaschistes Quartzeux Feldspathiques. 71, 171

**Q** Débit. xvii, 58, 73, 286–289

**Qi10** Débit mesuré à un instant donnée ayant une chance sur dix d'être atteint chaque année.. 18

**QMNA** Le débit (Q) mensuel (M) minimal (N) de chaque année civile (A).. 18

**Qspe** Débit spécifique. 58, 63, 64, 67, 68, 70

**RMSE** Racine de l'erreur quadratique moyenne. xiv, 62–65, 67–71, 73, 87

**SIE** Système d'Information sur l'Eau. 36

**SIG** Système d'Information Géographique. 60

**SIMMR** Stable Isotope Mixing Models. 42

**STEP** STation d'EPuration. 28, 133–141, 147

**T** Température. 87

**UMR** Unité Mixte de Recherche.. 28, 60

**VCN** Volume consécutif minimal pour x jours.. 18

**ZABR** Zone Atelier Bassin du Rhône. 2



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les basses eaux sont des phénomènes saisonniers qui concernent l'ensemble des cours d'eau et présentant des sévérités et des durées variables (Smakhtin, 2001). Ils correspondent à la période de l'année où le débit est le plus bas. Les écosystèmes et l'activité humaine se sont donc en partie adaptés à ces variations et à ces diminutions de l'eau dans la rivière. Cependant, dans certaines régions plus sévèrement touchées par ces phénomènes, les diminutions importantes des volumes d'eau disponibles posent de nombreux problèmes. La France est très dépendante de ces cours d'eau. En effet, l'alimentation en eau potable est réalisée à 40 % dans les nappes d'accompagnement bordant les cours d'eaux (Margat, 2006). Par ailleurs, les eaux de surface sont également exploitées pour l'irrigation ou la production d'énergie et leur maintien est vital pour la préservation de certains écosystèmes limitrophes. Ces besoins en eau, nécessaires aux activités anthropiques et à la préservation des écosystèmes, demeurent primordiaux, spécifiquement dans les périodes de basses eaux, période pendant laquelle ces besoins ont tendance à augmenter. De nombreux aménagements ont ainsi été créés pour pallier cette diminution de la ressource (création de réservoirs, barrages, canal...), mais ceux-ci ne sont pas suffisants au vu de l'accroissement de la demande en eau liée à la hausse de la population, au développement d'activités consommatrices en eau et au changement climatique (Leflaive et al., 2012; Olmstead, 2014). La hausse de la demande entraîne une augmentation des pompages, ce qui accroît le déficit en eau, notamment lors des périodes d'étiage.

L'aggravation des basses eaux a des conséquences directement observables à l'échelle mondiale, visibles notamment par une hausse des périodes de sécheresse. La Californie en est un bon exemple. Elle a subi 13 années de sécheresse depuis l'année 2000 avec une sécheresse d'une durée record de 340 semaines entre 2011 et 2016 (Becker and Sparks, 2020; Greene, 2021; Stewart et al., 2020). Les aménagements faits pour le maintien des débits dans cette région ont leurs limites (Lac Mead 2016, Lac Oroville 2014 et 2021) et obligent à la mise en place d'une politique de gestion de l'eau drastique entraînant par exemple des rationnements importants dans l'usage de l'eau. Ces problématiques de manque d'eau se généralisent sur l'ensemble de la planète et de nombreuses sécheresses majeures ont été observées dans la dernière décennie (Inde 2016 et 2019, Australie 2019, Tunisie 2016...) (Aadhar and Vimal, 2018; Nguyen et al., 2021). Par exemple, en Tunisie, durant la période estivale de 2016, près de 700 coupures d'eau ont eu lieu dans le pays entraînant de fortes tensions locales (Micheletti, 2016) et la sécheresse australienne (2015-2019) été l'une des plus importantes jamais enregistrée (Fang et al., 2021; Shi et al., 2020). Près d'un quart de la population mondiale serait d'ailleurs soumis à des tensions sur la ressource en eau (Rutger Willem et al., 2019) et l'O.N.U (Organisation des Nations Unies) a par ailleurs déclaré dans un de ces rapports en 2021 que la sécheresse sera la prochaine 'pandémie mondiale' (for Disaster Risk Reduction, 2021). En Europe, la zone méditerranéenne est particulièrement touchée par ces phénomènes. En Espagne, au mois d'août 2016, le lac de Guadalest, qui alimente la province d'Alicante au sud-ouest du pays

n'était rempli qu'à 17 % de sa capacité, entraînant de nombreuses coupures d'eau et obligeant les autorités à importer de l'eau depuis la Catalogne (Gaitán et al., 2020; Rubén and Villar, 2019; Sanchis-Ibor et al., 2019; Van Hateren et al., 2019). Plus localement en France, l'année 2011 a été particulièrement sèche avec 68 % des réservoirs français dont le niveau d'eau était inférieur à la normale (chargé de l'environnement, 2011). L'analyse de l'évolution des basses eaux montre une aggravation de la sévérité de ces phénomènes sur une grande partie du pays à la fois en termes de durée et d'intensité (Giuntoli et al., 2013; Stahl et al., 2010).

La zone méditerranéenne française est particulièrement touchée par ces aléas saisonniers et les projections climatiques futures permettent d'envisager des tensions croissantes sur la ressource (Giorgi and Lionello, 2008; Hertig and Jacobeit, 2008). Il est donc important d'axer des recherches sur la compréhension de l'hydrosystème pour ainsi mieux anticiper ces phénomènes et améliorer leur gestion. Le questionnement sur les basses eaux en zone méditerranéenne et plus particulièrement sur les rivières cévenoles a ainsi été identifié comme un axe de recherche fort à la fois à l'échelle internationale (programme de recherche HyMex - HYdrological cycle in the Mediterranean EXperiment (Drobinski et al., 2014)) et régionale au travers des actions portées par la Zone Atelier Bassin du Rhône (ZABR) avec le soutien de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (Martin et al., 2019a).

Deux programmes de recherche en ce sens, HydroPop 1 et 2 (Martin et al., 2019a), ont débuté respectivement début 2017 et début 2019 dans le cadre des activités du Site Atelier Rivières Cévenoles de la ZABR (Gardon, Cèze et Ardèche). Ils s'intéressent à la problématique des basses eaux dans les Cévennes, au travers de plusieurs actions complémentaires visant à informer la population des différents bassins versants de l'évolution du niveau des cours d'eau en s'appuyant sur un réseau dense de stations hydrométriques dédiées. Ces projets visent également à comprendre les attentes et à inventorier les connaissances des populations sur la question de la ressource en eau grâce à la réalisation d'une enquête estivale. Ils cherchent enfin à associer la population au projet notamment au travers d'une stratégie d'hydrométrie participative.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de cette recherche en s'intéressant aux rôles des eaux souterraines dans le soutien d'étiage et en ajoutant au suivi des eaux de surface réalisé par les projets précités celui des eaux souterraines. L'objectif étant au final de mieux comprendre la relation entre ces deux ensembles et d'identifier la nature et la dynamique des différents réservoirs, présents sur le bassin, et alimentant le cours d'eau durant la période de basses eaux et plus spécifiquement au cours de l'étiage.

Il convient, avant de présenter ces travaux sur les basses eaux, de bien définir les termes pouvant être utilisés. Les eaux de surface sont définies par [Roche \(1986\)](#) comme étant l'eau localisée dans le réseau hydrographique : cours d'eau, lac, réservoirs artificiels ou toute autre forme de nappe superficielle.

Le dictionnaire français d'hydrologie, [Dacharry \(1996\)](#) définit l'étiage comme étant le débit exceptionnellement faible d'un cours d'eau, qu'il ne faut pas confondre avec les basses eaux saisonnières habituelles, même s'il en est l'exacerbation. Cette définition insiste bien sur la différence entre l'étiage et les basses eaux, mais ne prend pas en compte la temporalité. [Roche \(1986\)](#) quant à lui définit l'étiage comme étant le débit (moyen journalier) le plus bas atteint, par un cours d'eau en un point donné, au cours d'une année hydrologique. Ces deux définitions fournissent chacune deux points de vue différents sur la définition de l'étiage. La seconde met en avant la temporalité de l'étiage qui est un phénomène, comme les basses eaux, saisonnier et correspond au débit le plus faible annuellement. Quant à la première définition, elle accentue la différence entre l'étiage et les basses eaux. Ces dernières correspondent à la période durant laquelle le débit d'un cours d'eau est inférieur à son module ([Lang Delus, 2011b](#)). Les basses eaux et l'étiage sont ainsi des phénomènes saisonniers et constituent une partie attendue du cycle hydrologique. La définition de l'étiage retenue dans cette thèse sera donc celle de [Roche \(1986\)](#)

La différence entre l'étiage et la sécheresse est également importante à établir. Les sécheresses constituent un événement résultant d'un manque de précipitations ([Smakhtin, 2001](#)) qui n'est pas systématiquement annuel, mais peut être saisonnier ou pluriannuel. Plusieurs types de sécheresses peuvent être définis : la première dite atmosphérique ou météorologique correspond à un déficit prononcé et prolongé de précipitations, la seconde dite pédologique ou agricole concerne des taux d'humidité très faibles dans le sol et la dernière étant hydrologique. Cette dernière est caractérisée à la fois par une baisse importante des niveaux des eaux souterraines et une diminution des débits de surface ([Dracup et al., 1980](#); [Martin et al., 2020](#)).

Durant ces périodes de sécheresse hydrologiques, l'eau coulant dans la rivière est considérée comme issue principalement du débit de base. Ce débit de base est défini par [Cosandey and Robinson \(2000\)](#) comme la composante de l'écoulement provenant de la vidange des réserves du bassin, souterraines ou superficielles.

Les écoulements alimentant le cours d'eaux sont en hydrologie classiquement subdivisés en trois grands ensembles :

1. le premier est l'écoulement issu des eaux pluviales qui sont définies par [Roche \(1986\)](#) comme l'ensemble des eaux de ruissellement provenant directement des précipitations;
2. le second est l'écoulement issu des eaux de sub surface ou hypodermique qui désignent l'ensemble des eaux issues du ruissellement situé dans les horizons de surface partiellement ou totalement saturés en eau, c'est-à-dire sous la surface du sol, mais au-dessus des aquifères permanentes ;
3. le troisième est l'écoulement issu des eaux souterraines qui est défini par [Roche \(1986\)](#) comme la partie du débit d'un cours d'eau, provenant d'émergences des nappes d'eau souter-

raïne, donc constituée par des eaux ayant transité dans des aquifères. Cet écoulement est souvent subdivisé en deux parties les eaux souterraines proches et les eaux souterraines profondes.

Après avoir défini les notions nécessaires pour traiter la question de la relation entre les eaux souterraines et les eaux de surface, il est intéressant de questionner les travaux en hydrologie sur la question des basses eaux et de l'étiage.

Depuis les années 2000, dans la littérature scientifique, quatre problématiques principales, en lien avec les basses eaux et plus précisément avec les étiages, ont été développées en hydrologie :

- La première concerne l'estimation de débit d'étiage sur des bassins versants jaugé ou non jaugé (Engeland and Hisdal, 2009; Garcia et al., 2017; Hisdal et al., 2001; Lang Delus, 2011a). En effet, la réglementation relative à l'amélioration de la gestion des cours d'eau se base sur les débits d'étiage et le calcul d'indicateurs tels que le volume consécutif minimal (VCN) ou de débits mensuels minimums d'une année hydrologique (QMNA). Les approches développées dans ce thème se basent sur des modèles hydrologiques et une régionalisation des paramètres du ou des modèles pour estimer les débits d'étiage sur des bassins non jaugés;
- La seconde concerne l'impact du changement climatique sur ces phénomènes hydrologiques. En effet, au vu des problématiques posées par la gestion de la ressource en eau actuellement, l'aggravation des phénomènes réduisant cette ressource est extrêmement préoccupante (Stocker et al., 2013). Ce thème est analysé à différentes échelles, via le suivi de chroniques hydrologiques et/ou climatologiques très locales (Fiala et al., 2010; Folegot et al., 2018; Yilmaz and Imteaz, 2011), à une échelle nationale (Dai, 2013; Green et al., 2011; Tague and Grant, 2009) ou encore en se concentrant sur les impacts d'un mécanisme climatique à des échelles continentales (Giuntoli et al., 2013);
- La troisième concerne les problématiques de pollution qui sont souvent exacerbées durant les périodes de basses eaux. Ces analyses sont généralement faites sur les cours d'eau principaux durant des épisodes particulièrement intenses de sécheresse (Chiogna et al., 2018; Nosrati, 2011) ou sur des polluants émergents ou spécifiques à des régions (Liu et al., 2021; Nordstrom, 2011; Resongles et al., 2015);
- Enfin la quatrième concerne des approches de modélisation du fonctionnement de bassins versants durant les étiages (Guo et al., 2019; Partington et al., 2009; Pfannerstill et al., 2014; Trévisan and Perriñez, 2016). Ces modélisations cherchent à reproduire le comportement des cours d'eau et des réservoirs et ainsi mieux comprendre les mécanismes et les dynamiques présentes.

Malgré la diversité de problématiques envisagées, l'analyse des étiages et des basses eaux demeure un pan mineur de l'hydrologie de surface encore majoritairement attachée à la problématique des crues. La question des étiages en zone méditerranéenne a toutefois fait l'objet d'études (Ayadi et al., 2018; Bart and Hope, 2014; Hertig and Tramblay, 2017), notamment sur la partie française (Caetano Bicalho et al., 2012; Canovas et al., 2016; Casiot et al., 2009), du fait des problématiques de sécheresse très présentes dans cette zone.

Cependant, les études présentent rarement une approche quantitative et questionnent peu la relation entre les eaux souterraines et les eaux de surface comme cela a été fait dans d'autres régions (Blumstock et al., 2015; Cartwright and Morgenstern, 2012; Cook et al., 2006). Une analyse poussée de cette relation est donc primordiale pour la compréhension des basses eaux, car durant ces périodes, il est admis que les apports sont presque exclusivement issus des réservoirs souterrains (Christophersen and Hooper, 1992).

Classiquement, le débit d'un cours est compartimenté en deux composantes : le débit de surface ou débit rapide, issu de précipitations récentes, et observables lors de périodes courtes, et le débit de base, aux fluctuations plus lentes et porteur des aléas climatiques plus anciens (Pelletier and Andréassian, 2020). Par contre, durant les périodes de basses eaux, où les pluies sont rares et de faible intensité, on peut considérer que l'eau provient presque exclusivement de ce débit de base issu des réservoirs souterrains. Cette affirmation reste à pondérer, car elle n'est pas exacte pour l'ensemble des bassins versants (zones de montagne présentant des glaciers ou de la neige estivale, zone de plaine ...). Dans les cas d'une alimentation exclusive par le débit de base, il est donc pertinent de centrer l'analyse sur la contribution des eaux souterraines. La quantification des débits des différents réservoirs permettrait ainsi de remonter à leurs capacités de stockage et de restitution des eaux (Richardson et al., 2020), et, donc de mieux comprendre la dynamique de ces réservoirs en basses eaux. Il est donc possible de mettre en place une approche cherchant à quantifier uniquement la contribution des différents réservoirs souterrains.

L'hydrogéochimie possède des outils permettant de traiter ces questions d'identification de l'origine de l'eau et de quantification des réservoirs. Ces outils sont souvent utilisés pour différencier les contributions des grandes composantes du débit (eaux de pluie, eaux souterraines, eaux de sub surface ...). Cependant, comme en hydrologie, la majeure partie des études utilisant ces outils se concentrent sur les crues (Brown et al., 1999; Burns et al., 2001; Correa et al., 2017, 2019; Yang et al., 2015) et les études travaillant sur des années hydrologiques complètes se focalisent aussi sur cette question des crues (Petelet-Giraud and Negrel, 2007; Petelet-Giraud et al., 2018).

Les méthodes utilisées permettent ainsi de différencier principalement les contributions des grands ensembles du bassin versant (eau de pluie, eau du sub surface, eau souterraine proche, eau souterraine profonde). Néanmoins, une approche ciblant uniquement les basses eaux et l'étiage permettrait de s'affranchir de certaines de ces composantes (les eaux de pluie et dans certains cas les eaux de sub surface) et permettrait d'affiner l'analyse sur les eaux souterraines, car comme vu précédemment l'eau durant cette période, est vraisemblablement issue uniquement des eaux souterraines.

Ce travail de thèse envisage donc sur la question de l'identification de l'origine et la quantification des écoulements durant l'été en utilisant les outils de la géochimie. L'intérêt de ce positionnement repose sur les éléments suivants :

1. cette méthodologie, bien que souvent utilisée, n'a que rarement servi sur les étiages. Ainsi la question de la faisabilité d'une application sur les étiages est prise en considération ;

2. l'approche centrée sur les étiages permettra de se focaliser uniquement sur les eaux souterraines, et, cherchera à identifier puis à quantifier la contribution de l'ensemble des réservoirs géologiques présents sur le bassin. Ces réservoirs seront différenciés selon leurs géologies, comme cela a été fait dans des études portant sur les crues ou sur un suivi annuel (Petelet-Giraud et al., 2016, 2018). L'intérêt de l'approche réside dans une application envisagée uniquement durant la période de basses eaux.

Ainsi, l'objectif de cette thèse est ainsi l'étude de la contribution des eaux souterraines durant les périodes de basses eaux. Cette analyse sera conduite via l'identification de l'origine de l'eau présente dans le cours d'eau. Cette identification sera couplée à un questionnement sur une quantification de ces apports. Pour réaliser cet objectif, un suivi de la géochimie des eaux de surface et souterraines sera réalisé durant l'ensemble de la période estivale. Pour bien appréhender la variation temporelle induite par les basses eaux sur la géochimie des différents ensembles, la question de la variabilité saisonnière estivale des eaux sera également abordée. Ce travail constituera un préalable et permettra d'analyser de manière générale, la dynamique globale induite par les basses eaux dans les eaux souterraines, mais aussi dans les eaux de surface.

Pour répondre à cet objectif, trois questions seront envisagées :

1. Comment caractériser la variation saisonnière de la signature géochimique des eaux de surface et des eaux souterraines ? Peut-on utiliser les variations saisonnières de la géochimie comme indicateur de la sévérité des étiages, voire comme un proxy pour le calcul du débit des cours d'eau cévenols ?
2. Peut-on caractériser les différentes masses d'eau pour investiguer puis quantifier leurs origines selon le réservoir géologique et étudier l'évolution de cette contribution durant l'étiage ?
3. L'analyse des différences de débit d'étiage entre les sous-bassins est elle réalisable par le prisme de la quantification des apports en eau des différents réservoirs géologiques ?

Pour répondre à ces différentes questions, la thèse s'organisera selon quatre chapitres :

- le premier présentera la zone d'étude et la méthodologie mise en place ;
- le second chapitre traitera de la question de la variation saisonnière de la géochimie ;
- le troisième chapitre présentera l'application de la méthodologie d'identification des réservoirs et de leurs contribution sur un bassin versant pilote ;
- Enfin, le dernier chapitre envisagera la généralisation de la méthodologie à l'ensemble de la zone d'étude.

# Chapitre 1

## Présentation de la zone d'étude et méthodologie

### Table des matières

---

1. Introduction
  2. Présentation de la zone d'étude
    - 2.1. Contexte géologique et hydrogéologique
    - 2.2. Contexte hydroclimatique
    - 2.3. Occupation du sol
    - 2.4. Un territoire très étudié
  3. Méthodologie
    - 3.1. Les campagnes de mesures
    - 3.2. Méthodes analytiques
    - 3.3. Données complémentaires aux campagnes de terrain
    - 3.4. Méthodologie de traitement mis en place
  4. Conclusion
- 



**Figure 1.1.** Photographies d'un prélèvement d'eau de surface réalisé au niveau du pont de Cambonéral sur le Gardon de Saint-Jean. (Arthur Crespin-Boucaud).

## 1 Introduction

Avant de répondre aux trois questions de cette thèse, la zone d'étude choisie et la méthodologie développée seront présentées dans ce chapitre. Le choix a été fait de décrire la méthodologie générale en complément des sections méthodologiques présentées dans les deux articles. Ce choix résulte d'une volonté de présenter la cohérence de l'approche et de faciliter la lecture et la compréhension de la thèse.

Les photographies de la figure 1.2 montrent un aperçu de la zone étudiée en dévoilant plusieurs des cours d'eau qui la parcourt.



(a) Gardon de Sainte-Croix en aval du Moleizon le 21/07/2020. (b) Ruisseau de Salt au niveau de son exutoire le 21/07/2020. (c) Gardon de Mialet au Pont des Abarines le 10/04/2019.

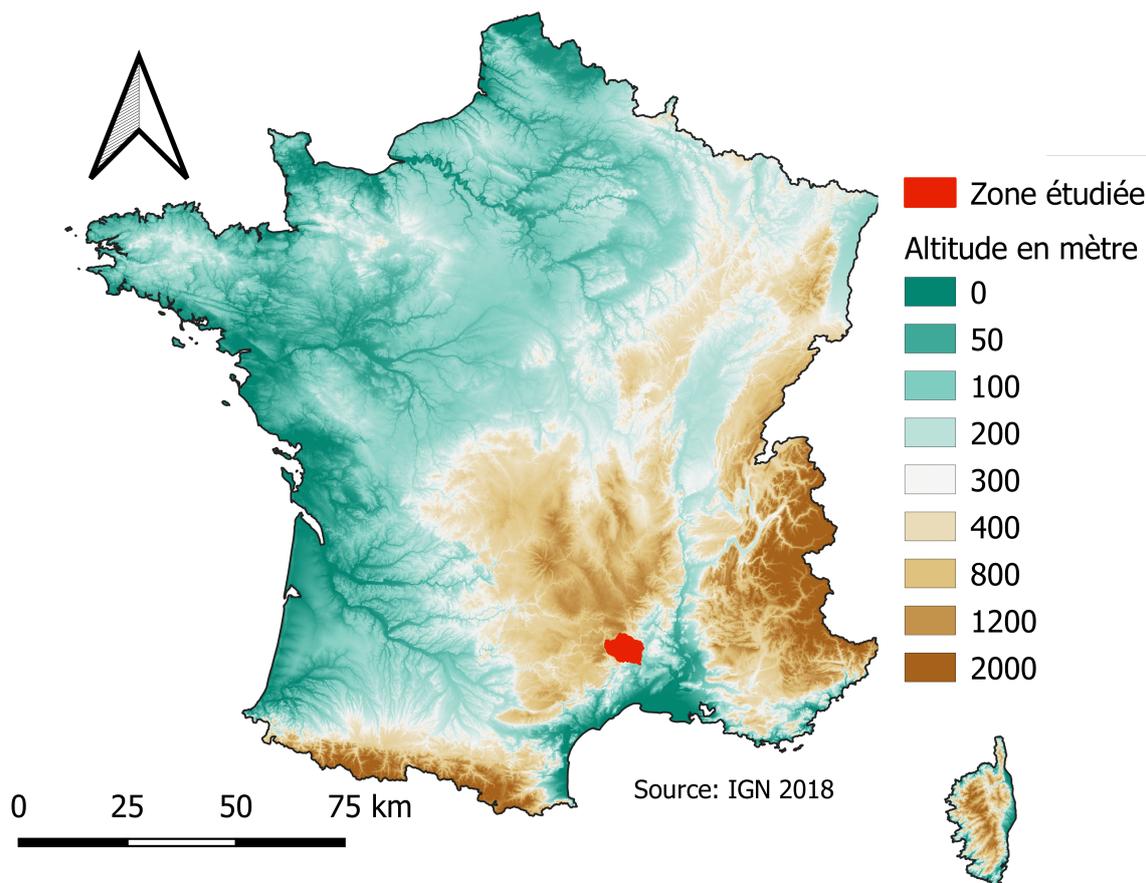


(d) Gardon de Saint-Étienne le 18/09/2019. (e) Gardon de Saint-Martin prise au niveau du Pont de Negasse Saint-Étienne-VF le 6 août 2019

**Figure 1.2.** Photographies de cours d'eau prises dans le bassin étudié. (Maxime Gillet).

## 2 Présentation de la zone d'étude

La zone d'étude correspond à la partie cévenole du bassin des Gardons. Elle est située dans le massif des Cévennes et plus largement dans le quart sud-est de la France, à une cinquantaine de kilomètres au nord de Montpellier (Figure 1.3). Les Cévennes sont une formation montagneuse localisée dans la bordure sud du Massif central. La zone d'étude s'étend sur un tiers de ce massif (partie des vallées cévenoles), mais comprend également une zone de piémont.

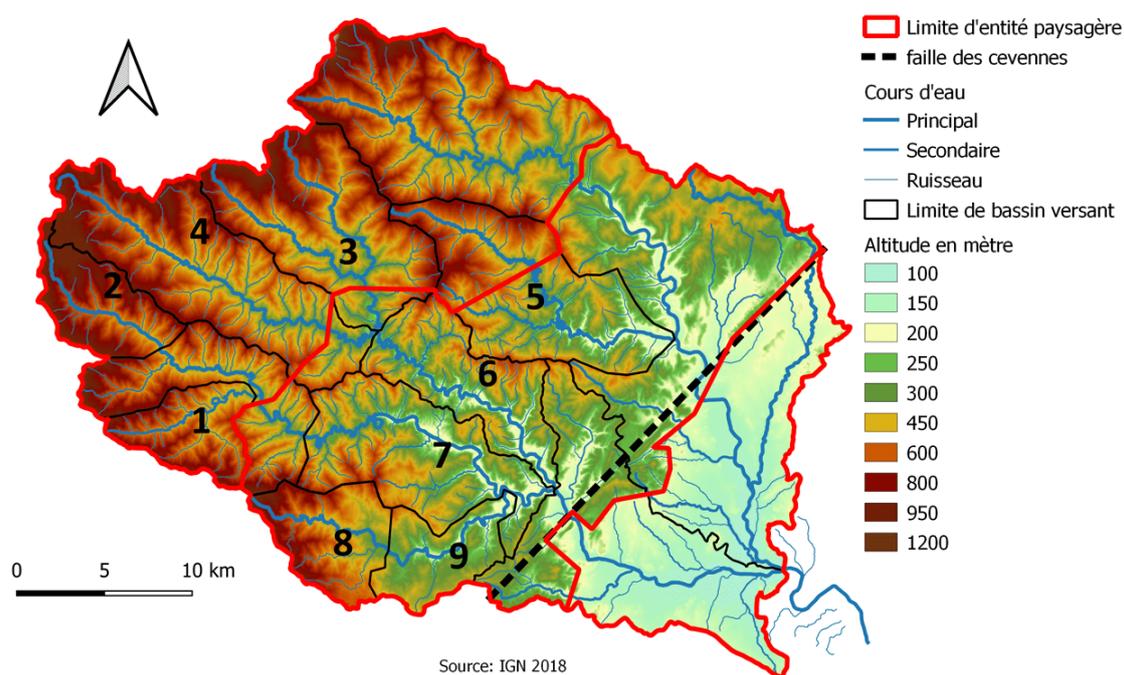


**Figure 1.3.** Localisation de la zone d'étude.

Cette transition entre le piémont et les Cévennes est marquée par une faille d'ampleur régionale, la faille des Cévennes, qui sépare ces deux entités paysagères. Le gradient altitudinal sur le bassin est important avec plus de 1000 mètres entre la tête du bassin versant et son exutoire dans la zone de piémont (Figure 1.4). Le sens d'écoulement des cours d'eau se fait d'ouest en est avec des vallées parallèles les unes envers les autres pour la majorité des cours d'eau. Le bassin se découpe en trois entités paysagères.

- la première correspond à l'entité la plus en aval. Elle se compose d'une large plaine alluviale située à une altitude moyenne d'environ 100 mètres et s'arrête au niveau de la faille des Cévennes ;
- la seconde comprend la transition entre l'amont et l'aval, elle se caractérise par des vallées

- assez larges et des reliefs modérés culminant en moyenne aux alentours de 500 mètres ;
- la dernière correspond aux parties amont du bassin. Cette entité est bien plus haute et atteint des altitudes proches de 1200 mètres pour les points les plus en amont. L'encaissement des cours d'eau y est très marqué avec des écarts d'altitude importants de près de 600 mètres entre le cours d'eau et les crêtes, mais aussi par une altitude du fond de vallée plus élevée que dans les vallées des autres sections (supérieure à 400 m). Cette section est marquée par plusieurs reliefs importants, sa partie ouest est située sur le début des causes et comprend un des premiers causses orientaux, le causse mineur de l'Hospitalet et sa partie sud-est constitue la partie nord du massif de l'Aigoual.



**Figure 1.4.** Topographie de la zone d'étude. Les bassins versants étudiés sont numérotés de 1 à 9.

Neuf sous bassin versant du Gardon dans sa partie cévenole seront ainsi étudiés (Figure 1.4 et 1.5)<sup>1</sup>. La plus grande partie (8 des 9) sont des composantes ou des sous composantes du Gardon d'Anduze et seul le Galeizon (5) un affluent du Gardon d'Alès ne fait pas partie de ce bassin mais est frontalier.

Pour les bassins du Gardon d'Anduze, les deux cours d'eau composants la majeure partie du bassin seront étudiés, le Gardon de Mialet (6) et le Gardon de Saint-Jean (7) ainsi que leurs affluents et leurs composantes amont :

- Pour le Gardon de Mialet, 3 bassins sont étudiés, celui du Gardon de Mialet à son exutoire (6) et ceux du Gardon de Sainte-Croix (4) et du Saint Étienne (3) à leurs confluences. Ces deux cours d'eau sont la composante amont du bassin et leur confluence forme le Gardon de Mialet ;

<sup>1</sup>Une version découppable de la carte 1.5 est disponible en annexe figure C.55.

- Pour le Gardon de Saint-Jean, 5 bassins sont étudiés, celui du Gardon de Saint-Jean-du-Gard à Saint-Jean-du-Gard (7), ceux d'un affluent en aval de Saint-Jean-du-Gard, la Salendrinque analysé à son exutoire (9) mais aussi dans sa partie amont au niveau de Lasalle (8). Un affluent sur la partie amont du bassin, la Borgne (1) et la partie supérieures du bassin au niveau de Saint-André-de-Valborgne (2)

## 1.5

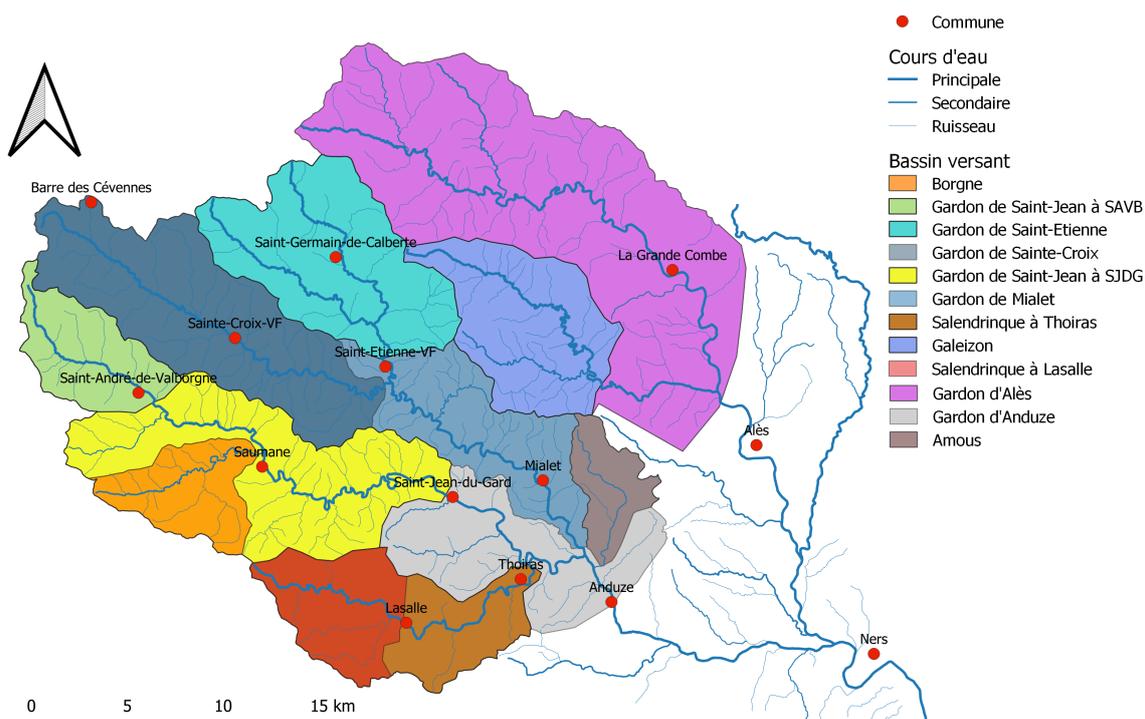


Figure 1.5. Carte des bassins versants étudiés

## 2.1 Contexte géologique et hydrogéologique

### 2.1.1 Contexte géologique

D'un point de vue géologique, on constate que ces trois ensembles topographiques correspondent approximativement à trois grands ensembles géologiques. Ces trois ensembles géologiques, visibles sur la figure 1.6, sont :

1. une partie sédimentaire présente principalement dans la partie aval du bassin ;
2. une partie formée de granite et de gneiss situé au sud-est de la zone ;
3. une partie schisteuse localisée à l'ouest et dans le nord des bassins.

Des sous-ensembles sont également identifiables au sein de ces différents grands ensembles géologiques. La partie schisteuse comporte quatre faciès différents, visibles sur la figure 1.6 :

1. des schistes et micaschistes dans la partie sud de la zone amont (bassins versants de la Borgne (1) et du Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne (2)) ;
2. des micaschistes riches en quartz dans la partie centrale, principalement présente sur le bassin versant dû Gardon de Sainte-Croix (4) et du Gardon de Saint-Étienne (3) ;
3. des micaschistes riches en quartz et en feldspath dans la partie nord localisés dans le bassin versant dû Gardon de Saint-Étienne (4) et sur l'amont du bassin versant Gardon d'Alès (12) ;
4. des micaschistes noirs qui affleurent entre les différentes séries de schistes et micaschistes précédemment citées. On les observe sur le Gardon de Saint-Jean (2 et 7) et sur le Gardon de Saint-Croix (4). Ils affleurent aussi de manière plus étendue dans le bassin versant dû Galeizon (5) et se prolongent dans la partie amont des bassins versants du Gardon d'Alès (12).

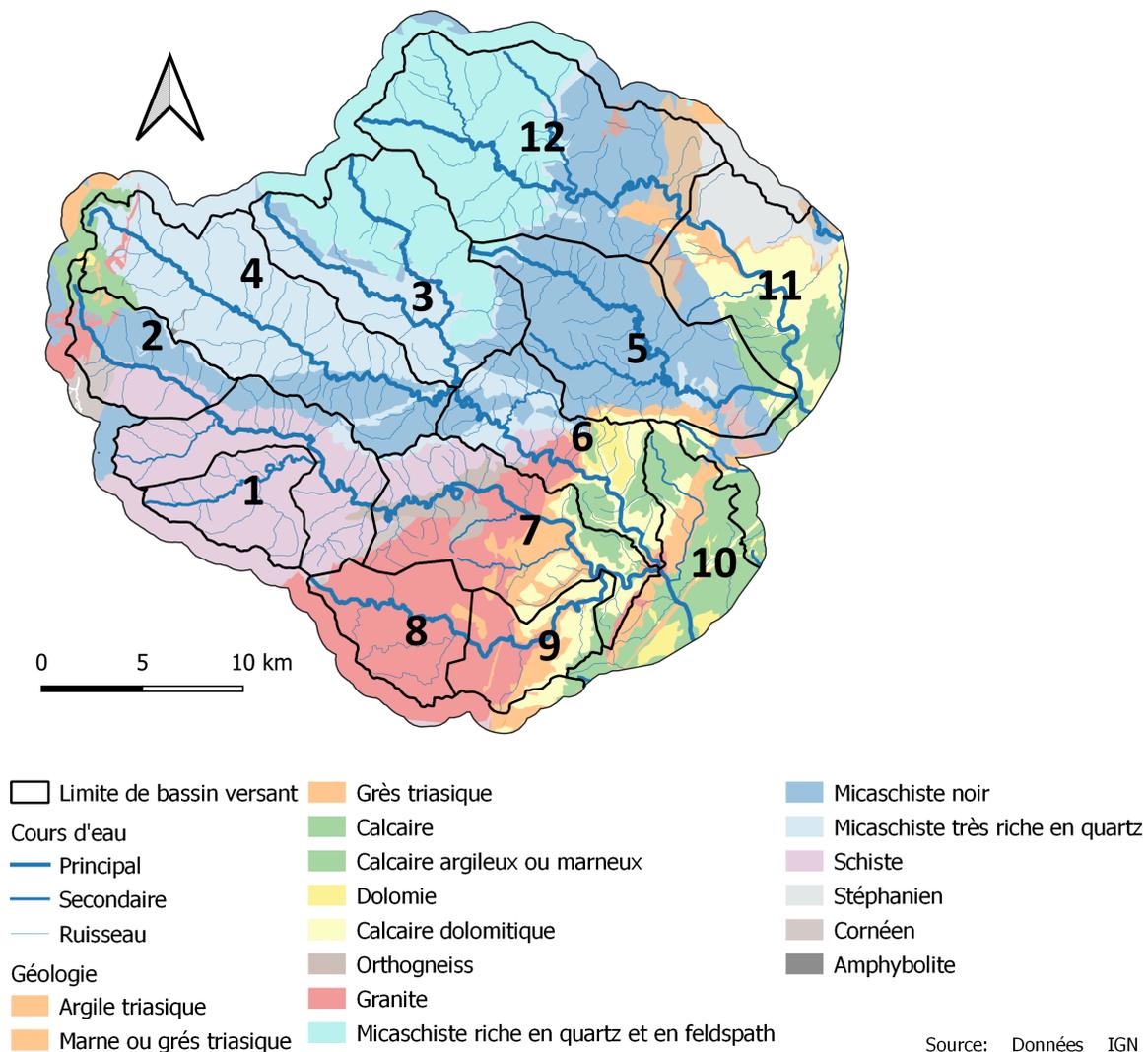


Figure 1.6. Carte géologique de la zone d'étude.

Les roches granitiques sont composées de deux faciès. Le premier, le plus présent, correspond

à des granodiorites localisées au sud de la zone d'étude sur le bassin versant de la Salendrinque (8 et 9) et du Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard (7). C'est un prolongement de la série des granites du massif du Liron. Ces granodiorites se caractérisent par la présence de cristaux de feldspath importants de taille centimétrique. Un faciès d'orthogranite est également visible sur la partie amont des Gardons de Sainte-Croix et de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne (2 et 4), mais il concerne une superficie très faible. On notera aussi la présence de deux faciès de Gneiss, le premier se compose d'orthogneiss, il est localisé en bordure des granodiorites, entre cette formation et les roches schisteuses sur le bassin du Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard (7) et sur le bassin du Galeizon (5). Le second comprend des gneiss et se retrouve au contact entre les schistes et le stéphanien sur le bassin versant du Gardon d'Alès (11 et 12).

L'ensemble sédimentaire lui se découpe en deux sous-ensembles. Le premier, situé entre la partie de socle et la faille des Cévennes (6, 9 et 11), se compose principalement de calcaires et de dolomies auxquelles s'ajoutent des marnes et des argiles triasiques. Ces dernières sont situées dans la zone de transition entre les roches de socle et la série sédimentaire. Ces séries sont datées du Sinémurien à l'Hettangien. Le second sous-ensemble comprend le petit causse sédimentaire implanté sur l'amont du bassin. Il correspond à l'extension méridionale du massif des Grands Causses qui est présent à l'ouest de la zone d'étude. Ce causse est principalement composé de roche datée de l'Hettangien.

L'analyse des coupes géologiques (Figure 1.7) et de la colonne lithographique (Figure 1.8) réalisée dans le cadre de la thèse de Florence Arnaud (Arnaud, 1999) permet d'identifier les positions et les épaisseurs de ces séries lithologiques schisteuses. On constate que la position supérieure est occupée par la série des micaschistes noirs puis par les micaschistes quartzeux et les schistes. Les micaschistes noirs présentent sur leurs sommets une section volcano-sédimentaire ("trièbles de Bassurels") surmontée d'un niveau de quartzites noirs d'extension régionale (Brouder, 1964; Munsch, 1981). Cependant la partie terminale de la série des micaschistes noirs n'est pas observée dans le secteur étudié (Arnaud, 1999). Concernant la série des micaschistes quartzeux feldspathiques décrite précédemment, elle n'est présente que sur le quart nord-ouest de la zone, après une faille identifiée à la limite nord de la série des micaschistes quartzeux. Elle surmonte en position anormale la série des micaschistes noirs. Cette série est analogue aux micaschistes quartzeux avec la présence de feldspath en abondance, redoublés d'une zone de cisaillement. Ce chevauchement entre les couches est marqué par une épaisseur de quartzite feldspathique pouvant atteindre une épaisseur de 10 mètres (Arnaud, 1999). La série des granodiorites et des orthogneiss (gneiss de Peyrolles) est présente sous les formations schisteuses.

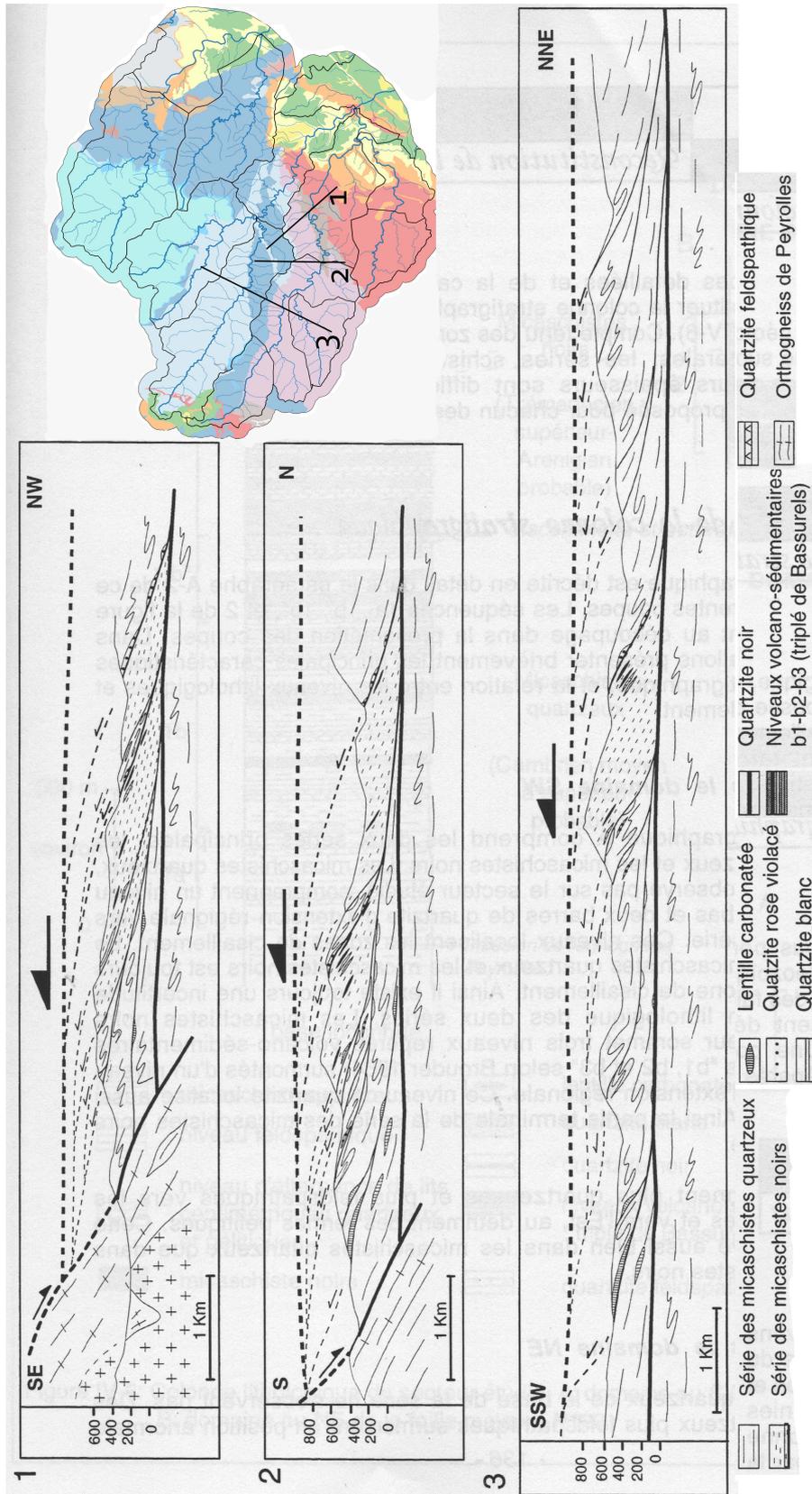
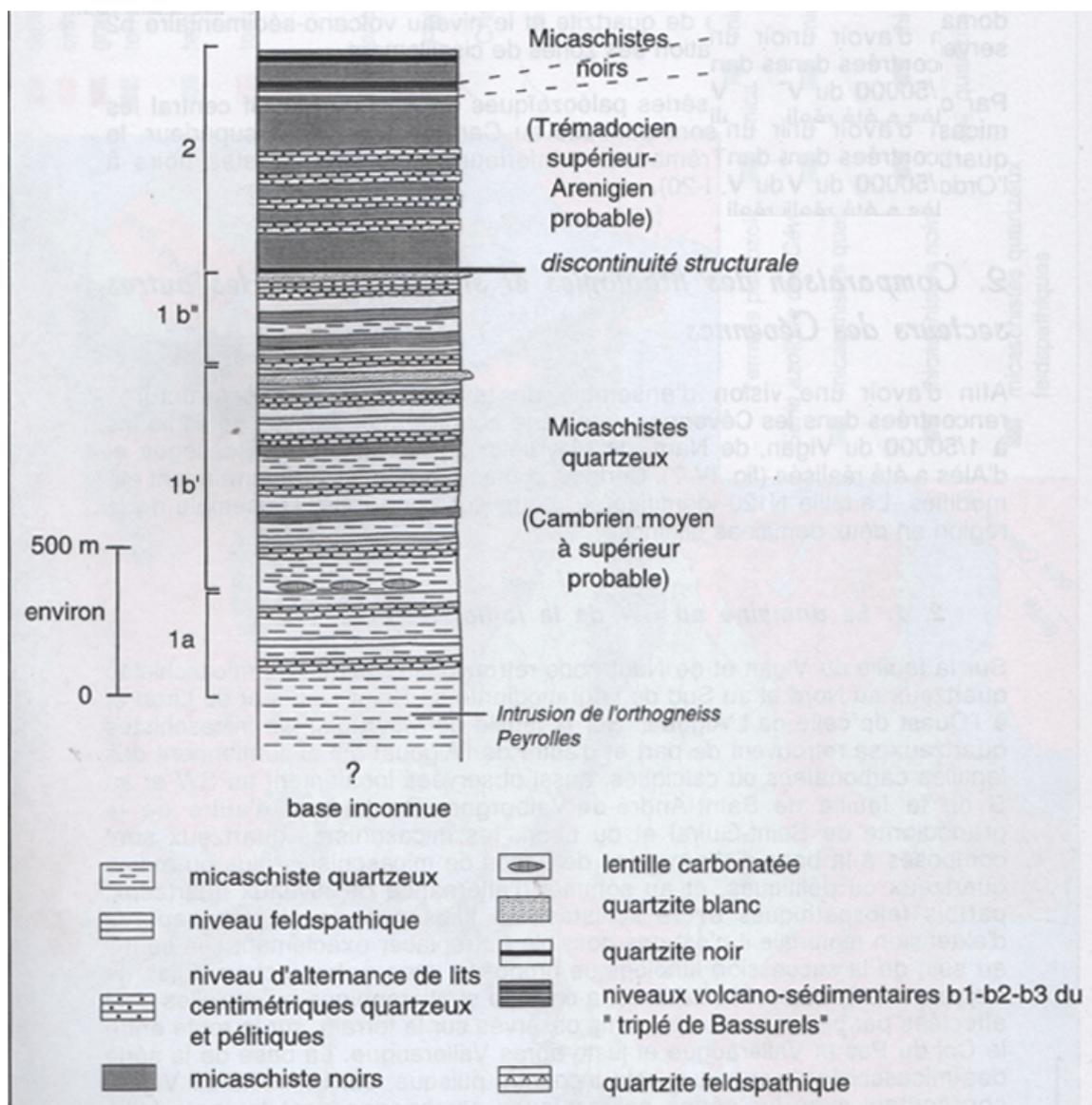


Figure 1.7. Coupes interprétatives construites d'après les travaux de Arnaud (1999)



**Figure 1.8.** Colonne lithographique de la partie schisteuse d'après les travaux de Arnaud (1999)

### 2.1.2 Contexte hydrogéologique

Au niveau de l'hydrogéologie, les ressources en eaux souterraines sont en général évaluées comme médiocres dans l'ensemble de la zone étudiée (Faure et al., 2009). De nombreuses sources sont identifiées en cohérence avec la forte différence topographique, mais n'offrent selon Faure et al. (2009) que des débits très modestes. Ils sont relativement stables dans les schistes mais plus irréguliers dans les granites où les débits de ces sources sont souvent liées à la couverture arénitique superficielle. Cependant aucune donnée permettant de caractériser le régolithe sur l'ensemble de la zone d'étude n'a été trouvée dans la littérature. Ce qui est dommageable au vu de l'importance de l'altération des granites dans la pérennité des sources pour cette formation, mais aussi pour les autres lithologies de socle.

De faibles plaines alluviales sont cependant susceptibles de constituer des aquifères aux possi-

bilités limitées, directement liées à la réalimentation par le lit vif des cours d'eau dans le domaine schisteux.

L'analyse des installations d'alimentations en eau dans la zone montre que les captations d'eau des communes sont faites sur les sources lorsque les besoins sont limités (pour les communes faiblement peuplées), mais dans les agglomérations plus importantes les besoins sont satisfait par les prélèvements en rivière ou par pompage dans les petites plaines alluviales directement réalimentées par le cours d'eau concerné et par-là soumis aux fluctuations de son débit.

Deux ensembles sédimentaires peuvent toutefois être identifiés comme des réservoirs plus importants:

- Le premier est le petit causse de l'Hospitalet situé dans l'amont du bassin étudié. L'entablement de cette section calcaire karstifié est jalonné par une série de résurgences au contact du socle qui restituent approximativement 30 à 50 % de la hauteur pluviométrique tombant sur la surface du Causse. La structure, légèrement synclinal de cet entablement permet possiblement de supposer la présence d'une petite nappe constituant un volant régulateur entre le régime des précipitations et le débit des divers exutoires (Faure et al., 2009).
- Le second est le massif calcaire et dolomitique de Mialet – Saint-Jean-du-Gard. Cet ensemble constitue une zone karstique dépourvue de drainage superficiel et participe à l'alimentation d'une vaste nappe karstique compartimentée, développée dans toute la bordure cévenole. Cette nappe entretient des rapports complexes avec les cours d'eau qui la traversent par un système de pertes, ou au contraire de résurgences selon les fluctuations de l'alimentation du domaine karstique et les réseaux considérés. C'est ainsi qu'a été vérifiée la communication temporaire du réseau de Trabuc avec des sources dans le lit du Gardon (Faure et al., 2009; Martin, 2019).

## 2.2 Contexte hydroclimatique

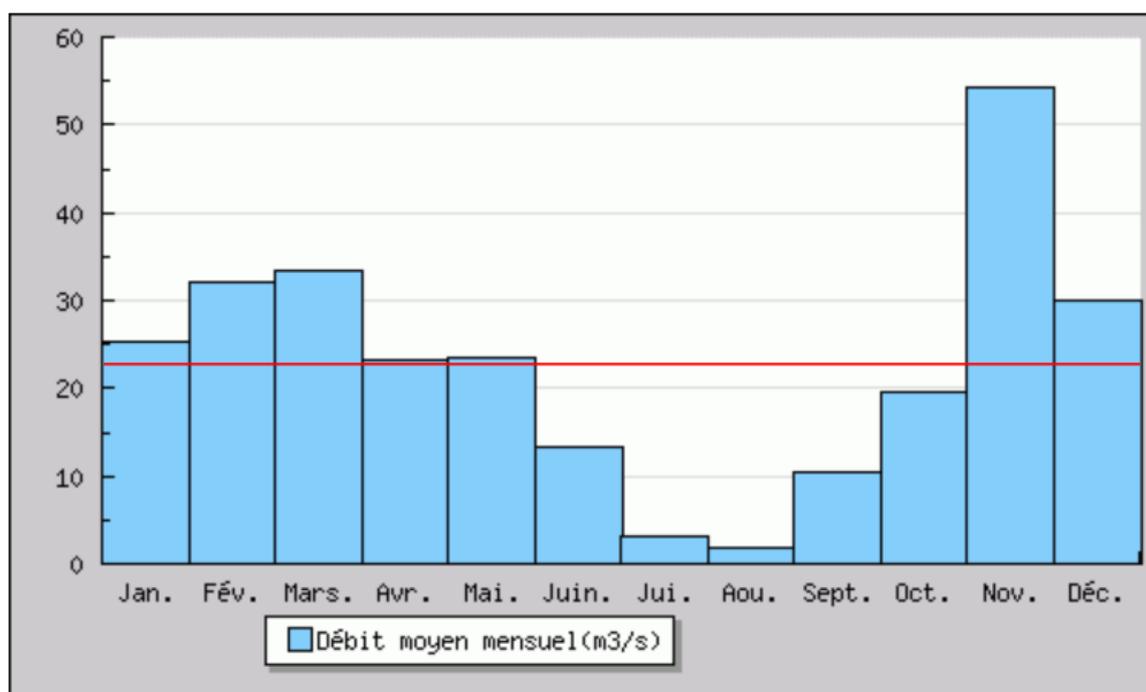
### 2.2.1 Climat

Au niveau climatique, la zone se caractérise par un climat méditerranéen typique, marqué par quatre saisons contrastées : un été sec et chaud, avec une faible pluviométrie, un hiver relativement doux, un printemps et un automne qui concentrent l'essentiel des précipitations. La pluviométrie sur le bassin est assez importante au niveau des quantités moyennes par année et présente des valeurs supérieures à la moyenne métropolitaine. Ainsi, les hauteurs moyennes précipitées chaque année sont relativement importantes et comprises entre 1150 mm et 1600 mm pour les Cévennes (la moyenne en France métropolitaine est d'environ 850 mm (Météo-France, 2020)). Cette forte variation au sein de la zone s'explique par le gradient altitudinal marqué qui entraîne ces écarts sur la pluviométrie. Il est notable que les apports pluviométriques soient principalement concentrés sur quelques évènements orageux, "méditerranéens" ou "cévenols", le plus souvent en automne. Il peut ainsi tomber plusieurs centaines de millimètres d'eau en 24h voire plus. Ces épisodes pluvieux extrêmes et violents donnent lieu aux nombreuses crues « éclair » et inondations exceptionnelles

qui caractérisent cette région. Par exemple deux crues majeures ont eu lieu dans les vingt dernières années. La première, datée du 8 et 9 septembre 2002 a présenté un cumul de près de 600 mm en 24 h sur la zone étudiée (Gaume and Bouvier, 2004). La seconde datée du 19 septembre 2020 a entraîné des cumuls atteignant 500 mm sur la journée (Georges and Retailleu, 2021). De fait, le nombre annuel de jours de pluie est assez faible et varie de 80 à 100 jours. Les pluies dans cette région sont donc caractérisées par une forte intensité et des cumuls importants, mais aussi par un nombre d'évènements assez réduit, tout particulièrement en été.

### 2.2.2 Hydrologie générale

Les cours d'eau sont soumis à des régimes méditerranéens avec des crues importantes durant l'automne (et plus rarement au printemps) causées par des épisodes orageux et des des étiages très marqués. La partie cévenole du bassin versant des Gardons comprend deux cours d'eau principaux qui confluent dans le piémont, en bordure des Cévennes : le Gardon d'Anduze (10) et le Gardon d'Alès (11). D'un point de vue hydrologique, seul le Gardon d'Alès est fortement influencé dans son régime par l'activité humaine, du fait de la présence d'un barrage important dans son lit principal. Ce barrage situé à Saint-Cécile-d'Andorge sert à écrêter les crues, mais à aussi un rôle de soutien d'étiage. Le débit de ce Gardon est donc régulé durant les basses eaux. De ce fait, sur le bassin versant du Gardon d'Alès seul le Galeizon (5) sera étudié car il n'est pas influencé par le barrage. Pour le Gardon d'Anduze huit sous bassin seront étudiés: la Borgne (1), le Gardon de Saint-Jean à Saint André de Valborgne (2), le Gardon de Saint-Étienne (3), le Gardon de Sainte-Croix (4), le Gardon de Mialet (6), le Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard (7), la Salendrinque à Lasalle (8) et la Salendrinque à Thoiras (9).



**Figure 1.9.** Variations saisonnières du débit à Ners. Banque Hydro. Données extraites le 09/06/2021. La ligne rouge correspond au module calculé sur les 14 dernières années.

L'analyse de l'hydrogramme de la station de Ners située en aval de la zone d'étude (à une quinzaine de kilomètres) au niveau de la confluence des deux principaux Gardons cévenols (Gardon d'Alès et Gardon d'Anduze) illustre le caractère méditerranéen de ces cours d'eau (Figure 1.9).

Le module calculé au niveau de la station<sup>2</sup> est de  $22,5 \text{ m}^3/\text{s}$  avec une forte variation annuelle, le QMNA étant de  $0,6 \text{ m}^3/\text{s}$  et le mois présentant le débit le plus haut en moyenne (Novembre) est de  $54 \text{ m}^3/\text{s}$ . On observe des débits très faibles pendant l'été et des débits bien plus importants en automne. La période de basses eaux s'étend de juin à octobre, mais trois autres mois flirtent avec la limite fixée par le module (les mois de janvier, d'avril et de mai). Les crues sont assez marquées avec un débit spécifique de crue supérieur à  $1 \text{ m}^3/\text{s}/\text{km}^2$  pour la crue décennale (Qi10 de  $1,37 \text{ m}^3/\text{s}/\text{km}^2$ ). Les débits d'étiages sont également très bas avec une valeur d'étiage sur trois jours (VCN) inférieur à  $1 \text{ l}/\text{s}/\text{km}^2$  pour la quinquennale sèche (VCN sur cinq ans de  $0,61 \text{ l}/\text{s}/\text{km}^2$ ).

## 2.3 Occupation du sol

Au niveau de l'occupation du sol la zone étudiée est assez homogène (Figure 1.11, table B.49). Celle-ci est composée à plus de 90 % de forêts principalement des forêts de feuillus (65 % observable sur la Figure 1.10). L'activité humaine est réduite, mais deux ensembles urbains sont toutefois visibles : sur les communes de Saint-Jean-du-Gard (7) et de Lasalle (9). La totalité de la zone est située dans le Parc National des Cévennes, soit dans la zone coeur (pour la partie amont), soit dans la zone d'adhésion (pour le reste du bassin versant).

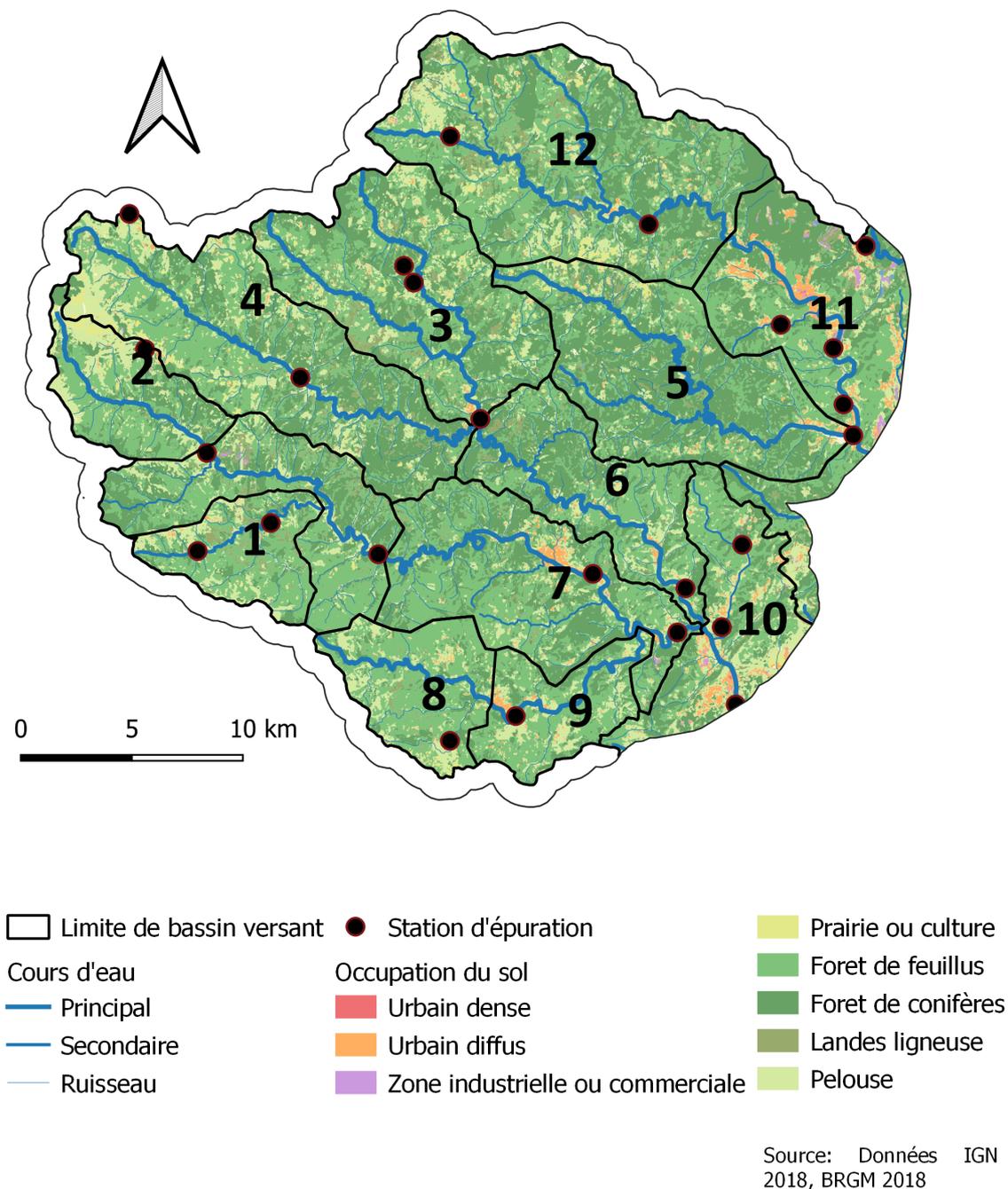


**Figure 1.10.** Photographie du paysage de l'amont du bassin versant du Gardon de Sainte-Croix. (Maxime Gillet le 22/09/2019).

Un léger gradient d'urbanisation est toutefois visible. Les bassins cévenols situés en aval (6, 7 et 9) comportent une plus forte activité humaine (11 habitants par  $\text{km}^2$  sur l'amont contre 33 habitants par  $\text{km}^2$  pour l'aval, table B.49). A noter également que les bassins versants situés plus en amont sont plus forestiers. Une particularité paysagère est également notable dans la partie

<sup>2</sup>Les débits suivants sur la station sont calculés sur dix-huit années, entre 2002 et 2021

amont. Elle est située sur le causse calcaire de l'Hospitalet (sur la tête des bassins 2 et 4) ou la forêt est remplacée par une pelouse, ce qui est typique de ces paysages comportant des formations sédimentaires.



**Figure 1.11.** Occupation du sol sur la zone d'étude.

L'activité humaine est donc relativement faible sur ce bassin versant, ce qui a une importance vis-à-vis d'une influence possible de l'activité anthropique sur la géochimie des eaux. Cependant, cette zone a été fortement impactée par une activité industrielle ancienne, l'activité minière. Elle comprend une partie du bassin houiller des Cévennes où les dernières mines ont fermé dans les

années 2000. L'activité minière est principalement située sur le Gardon d'Alès à proximité de la série du Stéphaniens (Figure 1.6). Cependant, une activité minière souvent plus ancienne est également présente sur le reste du bassin versant (Figure C.2 : col de l'exil, les Baumelles ...). Deux sites miniers importants sont également présents sur la partie aval de la zone étudiée : le site de Saint-Félix-de-Pallières localisé sur la crête entre le bassin de la Salendrinque (9) et du Gardon d'Anduze (11) et celui de Carnoulès situé sur le bassin de l'Amous (un affluent du Gardon d'Anduze (9) confluent avec celui-ci en aval de la zone principalement étudiée). Bien que localisée sur la crête du bassin de la Salendrinque et étant drainé directement vers le Gardon d'Anduze, la mine de Saint-Félix-de-Pallières provoque des impacts sur au moins un ruisseau du bassin de la Salendrinque (Figure 1.12).



(a) Valat de la Calquière.

(b) Valat du Bijournet.

**Figure 1.12.** Photographies de deux ruisseaux issus du massif de la Croix-de-Pallières 100 mètres avant leurs confluences. (Maxime Gillet le 04/03/2019).

L'impact de ces activités minières a cependant été largement étudié et produit encore un impact sur le fond géochimique des cours d'eau de ces zones (Casiot et al., 2009; Resongles et al., 2014; Resongles, 2014; Camizuli, 2013) qu'il faudra prendre en compte dans les analyses de la géochimie.

## 2.4 Un territoire très étudié

Le bassin versant cévenol du Gardon, du fait de sa position et des spécificités de son climat, a été très largement étudié dans le domaine de l'hydrologie. Néanmoins, les études se sont principalement concentrées sur les crues cévenoles, et plus spécifiquement sur les crues éclair et leurs mécaniques (Delrieu, 2003; Artigue, 2012; Vannier, 2013; Berthou, 2015; Zwiebel, 2016; Boudevillain et al., 2016; Emmanuel et al., 2017; Navas, 2017; Navas and Delrieu, 2018; Melese, 2019; Bouvier et al., 2021). Ce foisonnement d'études s'explique par la nécessité d'accroître les connaissances sur la dynamique des crues en vue d'améliorer la gestion des risques. Ce bassin dispose ainsi d'un suivi hydrométrique dense avec une inclusion de différents réseaux et de sites d'études (dont l'Observatoire Hydro-Météorologique Cévennes-Vivarais (OHM-CV) ou encore plus récemment le site atelier Rivières Cévenoles de la Zone Atelier Bassin du Rhône (ZABR)) (Delrieu, 2003; Gaillet et al., 2018). Il faut noter également la présence de deux bassins versants expérimentaux : Valescure et Tourgueille (Delrieu, 2003)).

Concernant l'autre extrême hydrologique : les étiages et plus généralement les basses eaux, un suivi dédié est organisé sur une dizaine de stations depuis 2015 (Martin et al., 2015, 2016, 2017, 2018, 2019c,b) en lien notamment avec les programmes de recherche HydroPop 1 et 2 (Martin et al., 2019a, 2021). Des travaux récents viennent s'appuyer sur ces données dans ce contexte de recherche sur les étiages (Canovas et al., 2016; Canovas, 2016; Martin et al., 2020; Ayrat et al., 2019).

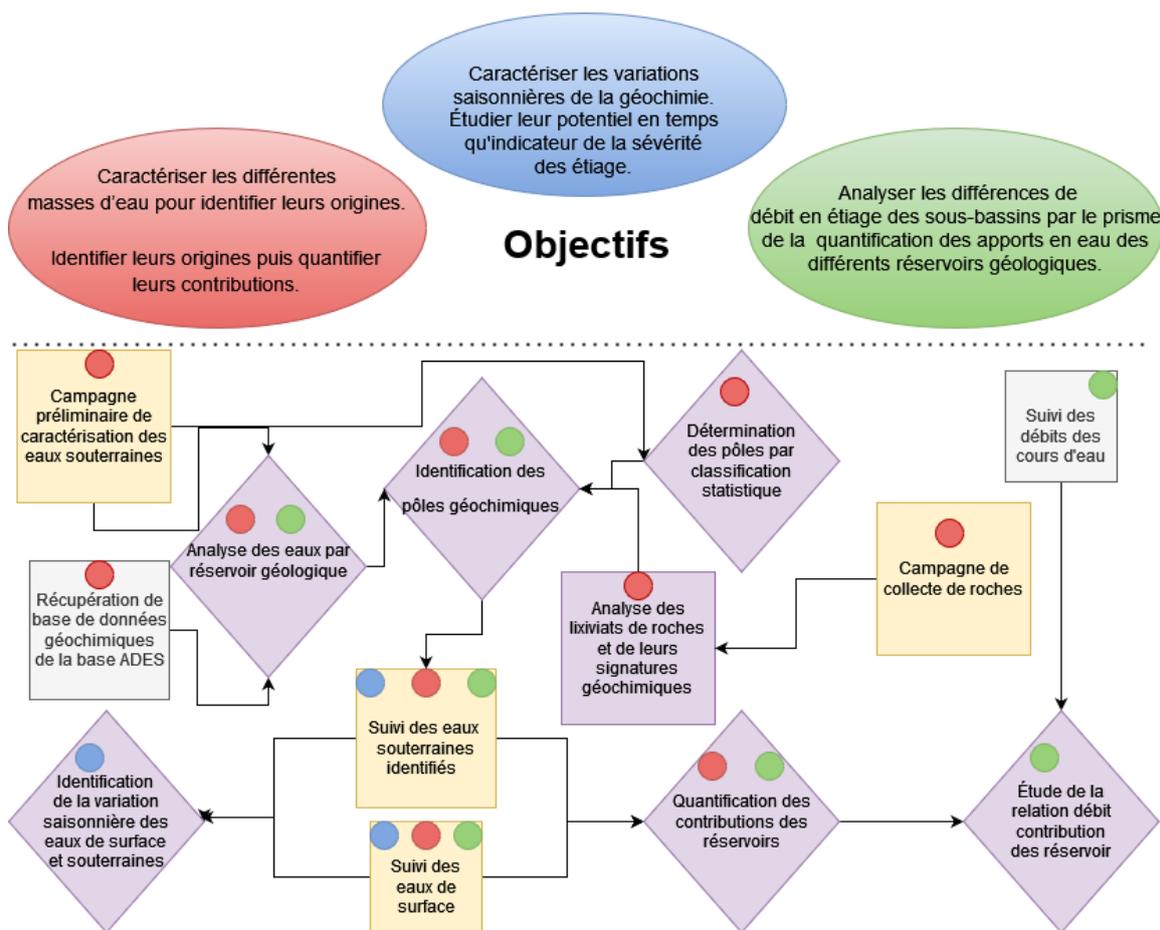
Trois autres thématiques ont également été abordées dans ce secteur, l'impact de la forêt et du changement d'occupation du sol sur les étiages (Cosandey et al., 2005; Martin et al., 2003), l'impact d'aménagements anciens sur les étiages (Martin et al., 2008) et enfin la caractérisation du fond géochimique liée à l'impact de l'activité minière (Resongles et al., 2014, 2015; Casiot et al., 2009; Resongles, 2014).

### 3 Méthodologie

Trois objectifs ont été définis dans cette thèse :

1. caractériser les variations saisonnières de la géochimie puis tester l’hypothèse de leur capacité à servir comme indicateur de la sévérité des étiages ;
2. tester une approche de caractérisation des différentes masses d’eau pour investiguer leurs origines en termes de réservoir géologique puis quantifier leurs contributions ;
3. analyser les différences de débit en étiage des sous-bassins des Gardons cévenols au travers du prisme de la quantification des apports en eau des différents réservoirs géologiques.

Pour répondre à ces trois objectifs, une approche de géochimie a été développée et elle est présentée sur la figure 1.13. Cette méthodologie n’est pas cloisonnée par les objectifs, mais s’appuie sur un socle de campagnes de prélèvements et d’analyses commun aux trois objectifs.



**Figure 1.13.** Schéma de la méthodologie utilisée pour répondre aux objectifs. Les encadrés violets correspondent aux analyses, les gris aux données collectées, les jaunes aux campagnes de mesures. La couleur des pastilles correspond à l’affiliation aux objectifs développés.

Le premier objectif est centré sur l’analyse de la variabilité saisonnière des eaux de surface et des eaux souterraines. Celle-ci s’appuie sur le suivi d’un panel assez large de paramètres

physico-chimiques (température de l'eau, pH, conductivité électrique, potentiel d'oxydoréduction et oxygène dissous) des eaux de surface et des eaux souterraines durant plusieurs périodes estivales (2018, 2019 et dans une moindre mesure 2020). L'étude de cette variabilité saisonnière sera centrée sur la relation avec le débit de ces différents paramètres physico-chimiques.

Le second s'appuie sur les données de la base ADES (Lagarde, 2011) ainsi que sur les données collectées durant une campagne préliminaire de suivi de la géochimie des eaux souterraines pour identifier les pôles géochimiques présents sur le bassin versant. La validation de ces pôles est faite par une approche double, utilisant séparément une analyse statistique et une expérience de lixiviation de roche. Après avoir validé ces pôles, le suivi des eaux souterraines identifiées comme représentatives de leur formation sera couplé à celui des eaux de surface durant l'ensemble de la période de basses eaux estivales permettant, via une modélisation, de quantifier les contributions des réservoirs identifiés. Cette approche sera, dans un premier temps, réalisée sur un bassin versant pilote (le bassin versant du Gardon de Sainte-Croix).

Le troisième objectif suivra la même méthodologie et testera sa transposition à l'ensemble de la zone d'étude. Les résultats de contribution obtenus seront ensuite analysés de manière couplée aux débits spécifiques des différents cours d'eau pour mieux comprendre la relation entre le débit, les eaux souterraines et leurs substrats.

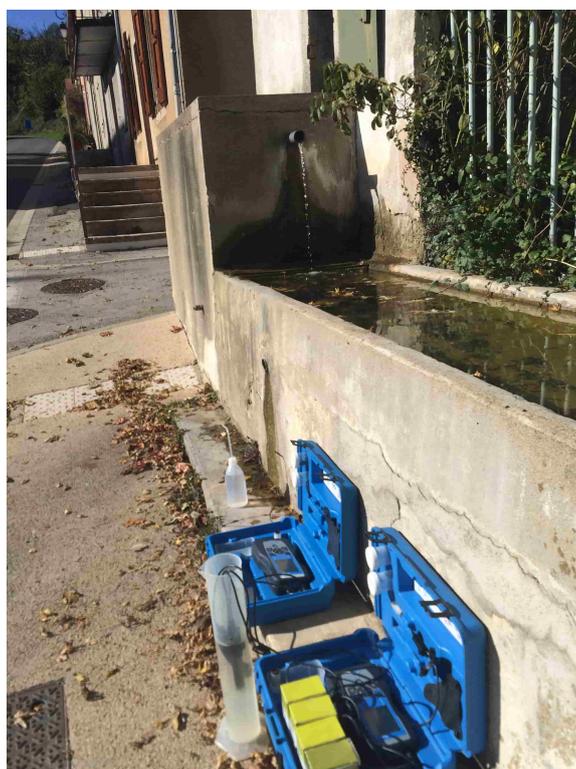
La méthodologie développée dans cette thèse est donc transversale entre les différents objectifs visés. La présentation de cette méthodologie s'organisera donc selon les ensembles présentés sur la figure 1.13 avec dans un premier temps la méthodologie des campagnes de mesures (en jaune sur la figure) puis des analyses réalisées sur les échantillons collectés, les données récoltées en complément des campagnes (en gris sur la figure) et enfin les traitements, interprétations et analyses effectués sur les données (en violet sur la figure).

### 3.1 Les campagnes de mesures

Les campagnes de prélèvement ont été réalisées durant les années 2018, 2019 et 2020 principalement durant la période de basses eaux estivales. Les dates de ces campagnes diffèrent chaque année en lien avec les variations climatiques interannuelles. En effet, les campagnes ciblent les périodes de basses eaux et celles-ci présentent des différences dans leurs dates de début et surtout de fin. Les campagnes commencent au début des basses eaux qui elles sont liées à la quantité de la recharge printanière et s'arrêtent au moment des premières pluies automnales importantes, dont la date différente fortement entre les années (mi-septembre pour 2019 et mi octobre pour 2018). Les campagnes de 2018 et 2019 portaient à la fois sur les eaux souterraines et les eaux de surface et celle de 2020 uniquement sur les eaux de surface. Durant les campagnes de 2018 et 2019, des mesures ont également été faites sur les eaux de pluie.

### 3.1.1 Instrumentation des campagnes de mesures

Pour chaque site de mesure, les paramètres physico-chimiques (température, potentiel redox, potentiel hydrogène, oxygène dissous et alcalinité) ont été mesurés. La mesure de ces paramètres a été réalisée avec un multimètre Hach SL1000 (visible sur la Figure 1.14). La température et le pH ont été mesurés à l'aide d'une sonde PHC201, l'Eh avec une sonde MTC101, l'oxygène dissous avec une sonde SENSION 5130 et l'alcalinité grâce à des clés de mesure 8636200 pour les eaux ayant une faible conductivité électrique (inférieure à 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) et des clés 8636100 pour les eaux ayant une conductivité électrique plus élevée (supérieure à 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Du fait de difficultés liées au matériel concernant la calibration de la sonde de mesure de l'oxygène dissous, la mesure de ce paramètre n'a pas été réalisée sur la campagne 2019. Pour chaque site mesuré durant les campagnes, des échantillons ont été prélevés pour analyser les ions majeurs et les isotopes stables de la molécule de l'eau. De manière plus ponctuelle, d'autres échantillons ont également été collectés pour d'autres analyses (contaminants organiques, isotopes du strontium et éléments et traces métalliques).



**Figure 1.14.** Mesure des paramètres physico-chimiques sur la fontaine du Pompidou. (Maxime Gillet le 25/10/2019)

Des mesures de débits ont également été réalisées durant ces travaux sur certaines stations pour les eaux de surface et souterraines. Pour les sources, ces mesures ont été faites grâce à des jaugeages "capacitifs" par empotement. Pour les eaux de surface, les mesures ont été faites soit par exploration du champ de vitesse, soit par dilution avec du  $\text{NaCl}$  selon la configuration de la section.

Dans l'objectif d'obtenir sur les mêmes stations, les données de géochimie et de débit, les sta-

tions de suivi, de la géochimie sur les eaux de surface ont été positionnées sur des stations de mesures des débits d'étiage existantes. Pour les eaux souterraines, cette sélection a été faite après analyse des éléments majeurs sur les échantillons de la campagne préliminaire (de 2018) qui a permis l'identification des pôles géochimiques propres aux différents réservoirs géologiques. Deux eaux souterraines caractéristiques de chacun des pôles identifiés ont été sélectionnées pour être suivies de manière bi-hebdomadaire (exemples de site d'eau souterraine visibles en figure 1.15).



**Figure 1.15.** Photographie de quatre sites d'eaux souterraines collectés dans les campagnes. (Maxime Gillet le 13/06/2018).

La sélection des eaux souterraines sur les autres fréquences (hebdomadaires et mensuelles) résulte d'une possibilité d'échantillonnage par les agents communaux permettant de faciliter la

collecte et d'étoffer le suivi des eaux souterraines. Dans ces cas de figure, les échantillons ont été collectés dans des flacons de 250 ml avec le moins d'air possible et ont ensuite été stockés au frais jusqu'à l'analyse en laboratoire avec les mêmes appareils utilisés sur le terrain. Sept mairies ont permis ces échantillonnages : Saint-Étienne-Vallée-Française, Moissac-Vallée-Française, Saumane, Mialet, Saint-Jean-du-Gard, Thoiras et le Moleizon ce qui a permis le suivi de 14 sites d'eau souterraine.

### 3.1.2 La campagne de 2018

La campagne de 2018 a été réalisée entre le 17 mars et le 15 octobre 2018. Elle comprend une campagne prospective durant le printemps et une campagne de mesure principale ayant lieu entre le 1<sup>er</sup> juillet et le 15 octobre.

Dans cette campagne prospective, 48 sites d'eaux souterraines ont été analysés ainsi que treize sites d'eaux de surface (Figure 1.16 A). Pour les eaux souterraines, les forages ont été initialement privilégiés, mais du fait de la nature du substrat, ces derniers étaient très rares. La majorité des prélèvements ont donc été faits sur des sources (38 sur des sources, 4 sur des forages, 4 sur des puits et 1 sur des mines à eau<sup>3</sup>).

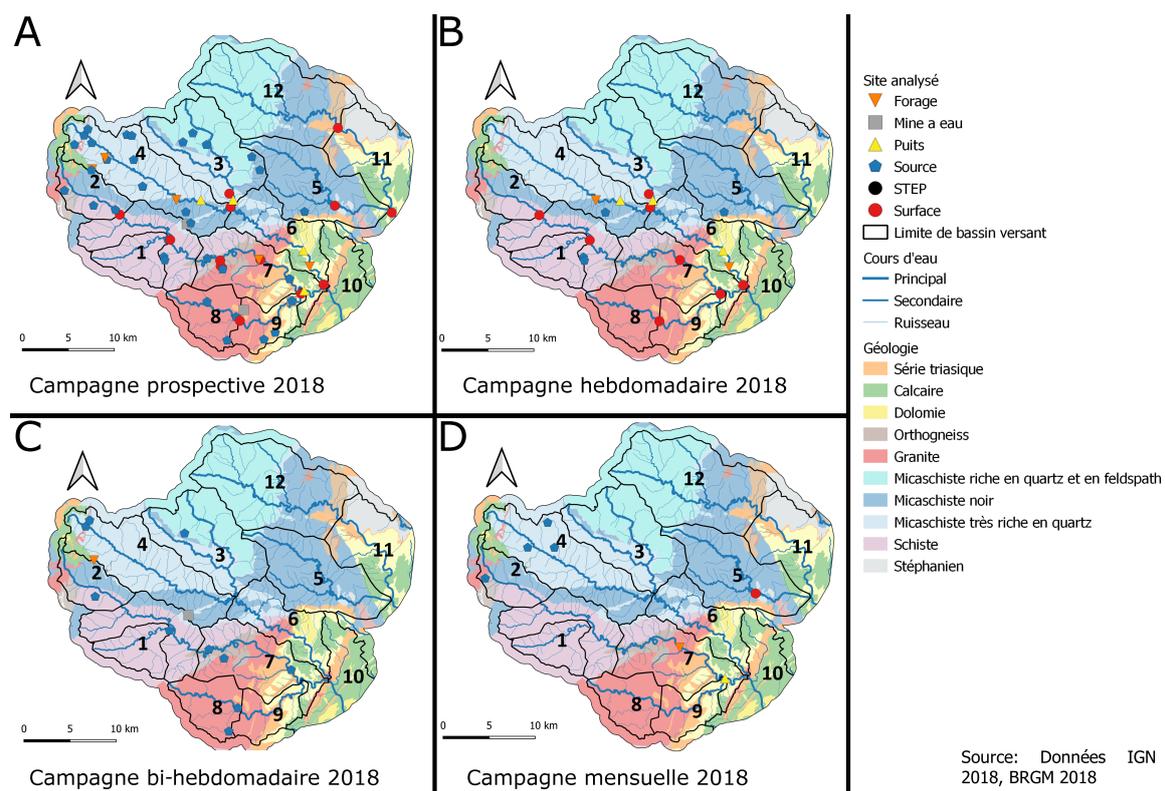


Figure 1.16. Localisation des sites étudiés dans la campagne de 2018.

<sup>3</sup>"Une mine d'eau, appelée souvent "tône" en provençal, fonctionne comme un puits horizontal. Des exemples de mines à eau localisées sur le bassin sont visibles en annexes figure C.51 À partir d'un versant, on creusait une galerie de section suffisante pour le passage du mineur. Pour assurer l'écoulement de l'eau, la galerie était légèrement inclinée vers l'extérieur. Si la galerie devait se poursuivre, des puits étaient alors percés vers la surface, à intervalles réguliers, afin d'évacuer les déblais et d'aérer l'ensemble du réseau." <https://www.ermina.fr/archeologie/Jaulny.html>

Une sélection a ensuite été réalisée sur ces sites pour être échantillonnée durant la campagne estivale avec une fréquence hebdomadaire, bi-hebdomadaire ou mensuelle. L'objectif de cette campagne était d'étudier le potentiel tarissement des eaux souterraines, une fréquence assez élevée (hebdomadaire pour les eaux de surface et bi-hebdomadaire pour les eaux souterraines) a donc été décidée pour étudier leurs évolutions. Des fréquences variables (hebdomadaire ou mensuelle) ont été mises en place pour d'autres sites de suivi des eaux souterraines. Au final, la campagne a permis de collecter :

- huit sites d'eaux de surface échantillonnés de manière hebdomadaire (Figure 1.16 B) ;
- neuf sites d'eaux souterraines échantillonnés de manière hebdomadaire (collectés par des agents communaux sur les AEP des communes, figure 1.16 B) ;
- neuf sites d'eaux souterraines échantillonnés de manière bi-hebdomadaire (Figure 1.16 C) ;
- cinq sites d'eaux souterraines échantillonnés de manière mensuelle (collectés par des agents communaux sur les AEP des communes) et un site d'eaux de surface collecté par l'UMR ESPACE (Figure 1.16 D).

### 3.1.3 La campagne de 2019

La seconde campagne, ayant eu lieu en 2019, a été réalisée entre le 02 janvier et le 31 décembre avec un suivi a minima bi-hebdomadaire entre 1er juillet et 15 septembre.

Pour compléter l'investigation précédente faite sur les eaux souterraines, une campagne prospective a été réalisée durant le printemps 2019 où trente-trois nouveaux sites ont été analysés (6 d'eaux de surface et 27 d'eaux souterraines, figure 1.17) A).

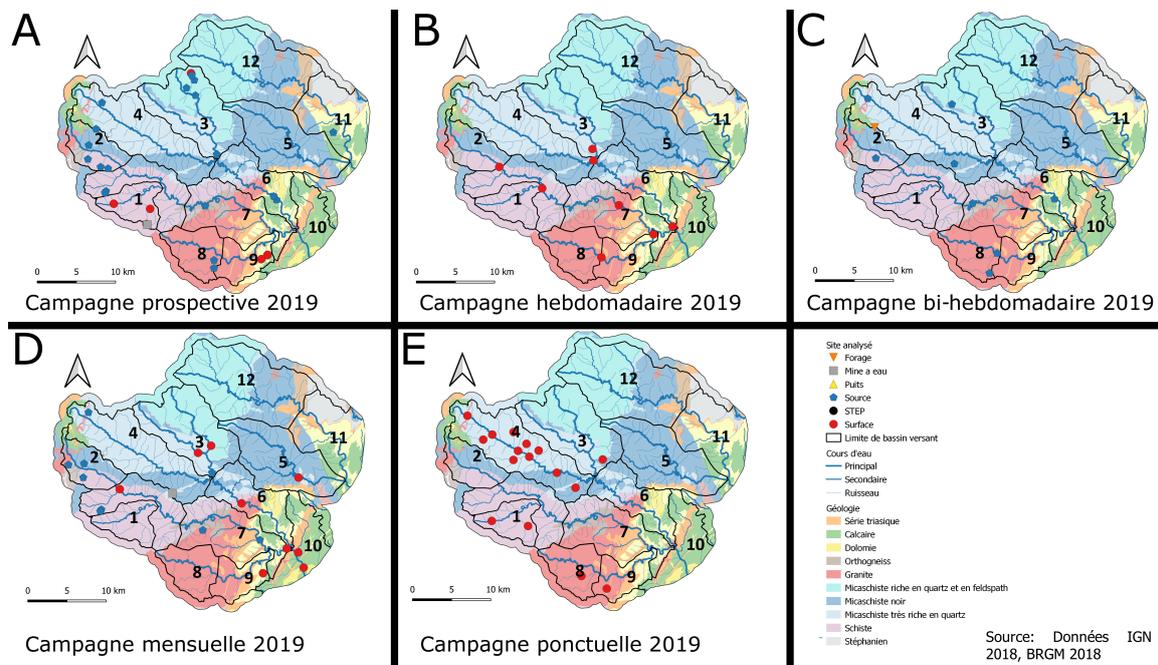


Figure 1.17. Localisation des sites étudiés dans la campagne de 2019.

Ces sites ont principalement été identifiés sur les zones peu étudiées au cours de la précédente

campagne : sur la partie amont du Gardon de Saint-Jean (Borgne et en amont de Saint-André-de-Valborgne), sur la Salendrinque et sur le haut du Gardon de Saint-Germain (un affluent du Gardon de Saint-Étienne, figure 1.17). Une sélection a ensuite été réalisée sur ces sites et ceux de la campagne de 2018 pour la campagne estivale, qui a compris :

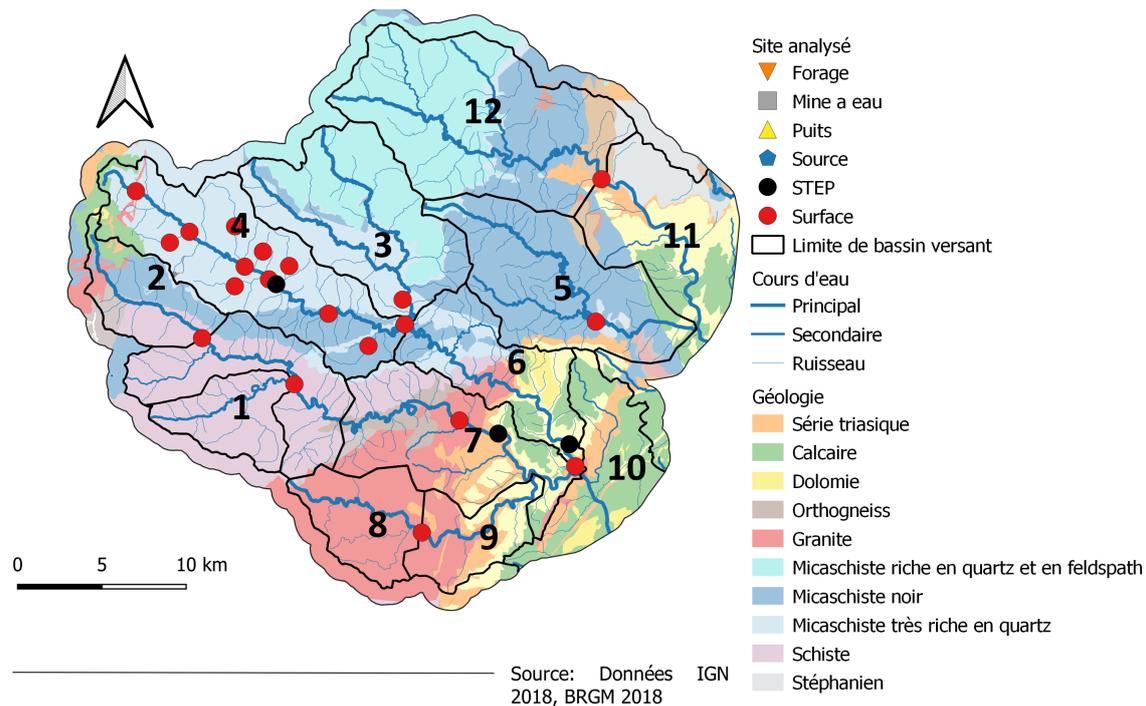
- huit sites d'eaux de surface échantillonnés de manière hebdomadaire (Figure 1.17 B) ;
- huit sites d'eaux souterraines échantillonnés de manière bi-hebdomadaire (Figure 1.17 C) ;
- neuf sites d'eaux souterraines et neuf sites d'eaux de surface échantillonnés de manière mensuelle (Figure 1.17 D) ;
- deux campagnes ponctuelles plus détaillées ciblant le Gardon de Sainte-Croix ou seize autres sites d'eaux de surface ont été échantillonnés en milieu de basses eaux (20 juillet) et proche de l'étiage (09 septembre) figure 1.17 E.

La comparaison de ces deux campagnes montre des différences. En effet, bien que présentant de fortes similarités avec un grand nombre de mêmes sites échantillonnés, ces deux campagnes présentent également des différences ayant des objectifs complémentaires (le suivi temporel pour 2018 et la variabilité spatiale pour 2019). Ce choix se retrouve pour la campagne de 2018, par une priorité donnée sur la fréquence d'échantillonnage, avec des analyses hebdomadaires réalisées majoritairement sur les eaux de surface et sur certaines eaux souterraines. Le choix d'une fréquence d'échantillonnage élevée limite cependant le nombre de sites étudiés du fait des contraintes temporelles. Pour 2019, la campagne a favorisé le nombre de sites avec deux campagnes de "screening" où un grand nombre d'eaux de surface ont été analysées et des campagnes mensuelles plus complètes présentant un plus grand nombre de stations d'eaux de surface et d'eaux souterraines. Cette différence dans les approches permet d'analyser à la fois la question de la variation saisonnière avec une fréquence plus haute sur 2018 et d'étudier de manière plus fine les différences spatiales avec la campagne de 2019.

### 3.1.4 La campagne de 2020

Pour l'année 2020, du fait des difficultés d'organisation en amont de la campagne liées à la pandémie, seules les eaux de surface ont été suivies à fréquence bi-hebdomadaire et collectées par l'UMR ESPACE. Des échantillonnages complémentaires ont toutefois été réalisés, permettant l'analyse de données manquantes comprenant les stations d'épuration (STEP) et certaines eaux de surface.

Les effluents de trois des STEP du bassin collectés sur les communes de Sainte-Croix-Vallée-Française, de Mialet et de Saint-Jean-du-Gard ont ainsi été analysés (Figure 1.18). Les deux STEP des trois plus grandes agglomérations du bassin ont ainsi été analysées et la troisième correspond à une STEP située sur un village à l'amont du bassin (Sainte-Croix-Vallée-Française). L'objectif étant ainsi de documenter la variabilité spatiale des eaux de station d'épuration.



**Figure 1.18.** Localisation des sites étudiés dans la campagne de 2020.

Une campagne de mesure complémentaire des eaux de surface a également été réalisée durant l'été 2020 où un "screening" des eaux de surface du Gardon de Sainte-Croix a été réalisé permettant la mesure du débit et des analyses géochimiques sur dix stations (5 stations sur le cours d'eau principal et 5 stations sur les principaux affluents, figure 1.18).

### 3.1.5 Campagne de mesure de l'eau de pluie

Pour compléter l'analyse des eaux de surface et souterraines, un échantillonnage a également été réalisé sur les eaux de pluie. L'objectif de cette mesure était dans un premier temps d'observer la signature géochimique locale des eaux de pluie et dans un second temps de pouvoir mesurer de manière plus fine la variation spatiale et temporelle des isotopes de la molécule d'eau sur le bassin. Pour cela deux campagnes ont été réalisées, une en 2018 ciblant la signature géochimique de la pluie et une en 2019 traitant de la variation des isotopes stables de l'eau.

L'eau des précipitations a ainsi été collectée à date fixe, chaque semaine, si un évènement pluvieux avait lieu, durant l'été 2018. Le pluviomètre est situé sur le bassin versant de Valescure, un affluent du Gardon de Saint-Jean (7). La mesure des paramètres physico-chimiques et des échantillons pour les ions majeurs ainsi que pour les isotopes stables de l'eau ont été prélevés après chaque évènement pluvieux.

Pour l'année 2019, sept pluviomètres ont été suivis (Figure 1.19) et récoltés par des particuliers. Ces relevés ont été faits sur une période allant du 1er mai au 31 décembre 2019. Cependant, l'ensemble des évènements pluvieux n'ont pas pu être collectés et analysés sur tous les pluviomètres. Les mesures ont pu être faites en continu uniquement durant l'été et le début de

l'automne. Pour ces relevés, des échantillons ont été collectés dans des flacons en verres de 10 ml avec comme consigne de limiter la présence d'air dans le flacon. Cet échantillonnage a uniquement été utilisé pour l'analyse des isotopes stables de la molécule d'eau.

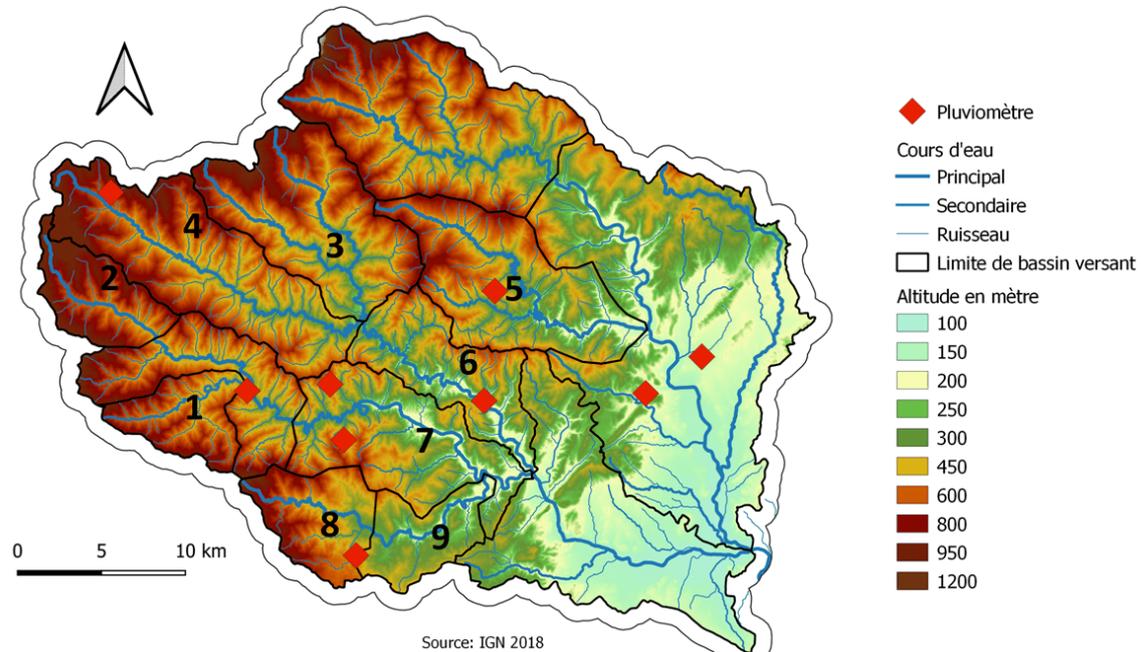
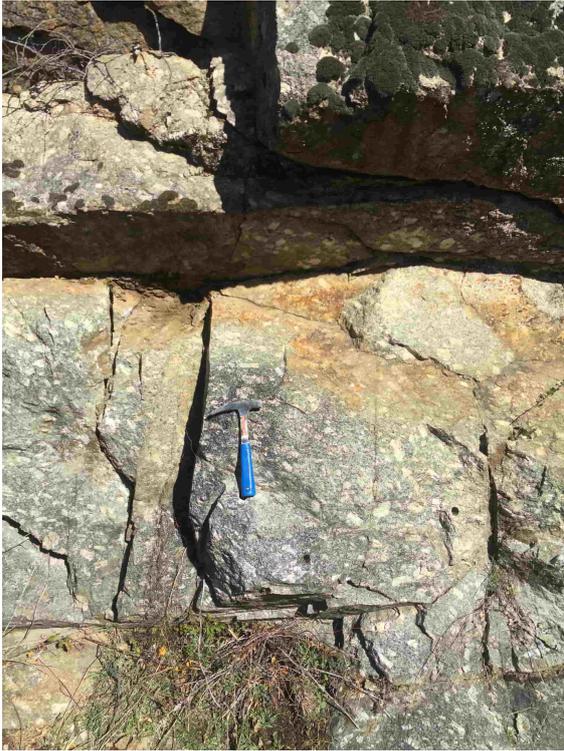


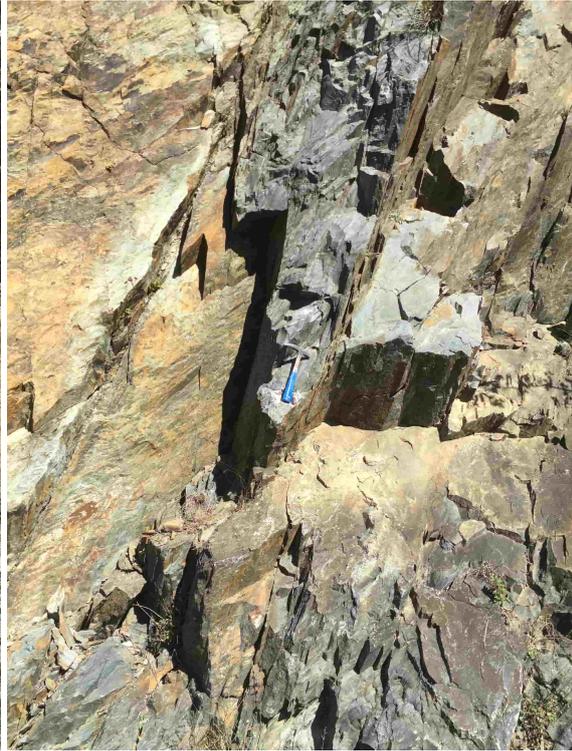
Figure 1.19. Localisation des pluviomètres échantillonnés.

### 3.1.6 Campagne de lixiviation

En complément des échantillonnages d'eau, des échantillons de roches ont également été prélevés durant le printemps 2019 (mars 2019). L'objectif était de comparer la composition chimique des eaux souterraines issues des différentes formations géologiques à la composition des eaux de lixiviation des roches prélevées. Des échantillons ont ainsi été prélevés dans chacune des formations (Figures C.3 et 1.20, table 1.1). Au total, vingt-huit échantillons de roches ont été prélevés avec une distinction faite entre les différentes formations et entre les différents niveaux d'altération de ces roches. Deux roches à minima ont été prélevées dans chacune des formations géologiques et une attention particulière a été mise sur les différences entre les séries schisteuses, sur lesquelles près de la moitié des échantillons ont été collectés (13 sur 28). La série sédimentaire a été peu échantillonnée du fait d'une compréhension générale et d'une documentation dans la littérature plus importante des échanges eaux roches de ces formations (Appelo and Postma, 2005).



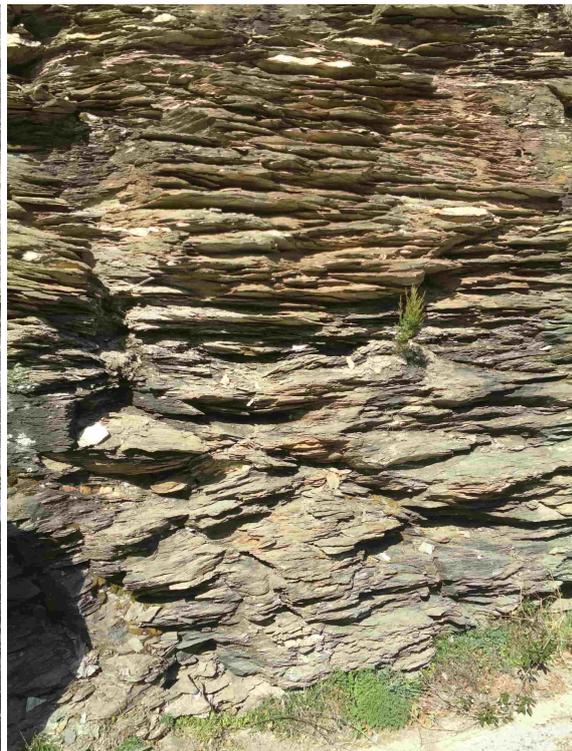
(a) Affleurement de granite.



(b) Affleurement d'orthogneiss.



(c) Affleurement de schistes.



(d) Paroi de Micaschiste riches en quartz.

**Figure 1.20.** Photographie de quatre formations échantillonnées durant la campagne de lixiviation. (Maxime Gillet le 12/03/2019).

**Table 1.1.** Table des roches échantillonnées selon la série et le niveau d'altération

Série	Nombre d'échantillons collecté	Sans altération	Avec signe d'altération léger	Avec altération importante
Série triasique	2	2	0	0
Calcaire	3	3	0	0
Granite	5	3	1	1
Gneiss	2	2	0	0
Micaschistes noirs	6	5	0	1
Micaschistes riches en quartz	5	2	1	2
Micaschistes riches en quartz et en feldspath	2	1	0	1
Schistes	3	2	0	1

## 3.2 Méthodes analytiques

Les échantillons d'eau ont été prélevés et analysés en laboratoire pour mesurer différents paramètres dont les ions majeurs et mineurs, la composition isotopique des isotopes stables de la molécule de l'eau, les éléments et traces métalliques et les contaminants organiques.

### 3.2.1 Analyse des éléments majeurs

Pour l'analyse des ions majeurs et mineurs, des échantillons ont été collectés sur chaque site durant l'ensemble des campagnes de prélèvement et à partir des expériences de lixiviations de roches. Les eaux ont été prélevées puis filtrées à l'aide d'un filtre à membrane de 0.45  $\mu\text{m}$ . Après la filtration, les échantillons ont été stockés au frais dans des tubes en polyéthylènes (1 pour les cations et 1 pour les anions) jusqu'à l'analyse. L'eau des tubes utilisés pour les cations a été préalablement acidifiée avec une goutte d'acide nitrique titrée à 0,5 N pour limiter la précipitation des ions calciques et magnésiens. L'analyse a ensuite été réalisée avec une chromatographie ionique (930 Compact ICFlex, Methrom) située sur le laboratoire CHROME (Laboratoire de Géochimie Isotopique Environnementale, Université de Nîmes, EA 7352 CHROME). L'éluant a été préparé dans 1 l d'eau désionisée (18,2  $M\Omega - \text{cm}$  à 25 °C) avec 50 ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  à 64mM / 20mM pour les anions et avec 25 ml d'acide 2.6-Pyridinedicarboxylique à 0,02 M et 2 ml de  $\text{HNO}_3$  titré à 3 N pour les cations. Les chromatographes obtenus par cette machine ont été étalonnés selon une série d'étalons allant de 0,01 à 100 mg/l pour les ions ciblés. Avant chaque série d'analyse, deux échantillons témoins ont été systématiquement analysés, le premier correspondant à une gamme de concentration en élément proche de celle observée sur les eaux calcaires (environ 600  $\mu\text{S/cm}$ ) et le second correspondant à la gamme basse ayant des concentrations proches de celle retrouvée dans les eaux des formations schisteuses (environ 50  $\mu\text{S/cm}$ ). Ce suivi d'échantillons témoins per-

met d'évaluer l'incertitude de l'appareil et d'identifier l'apparition d'un éventuel biais analytique (Table B.42 et B.43).

### 3.2.2 Analyse des isotopes stables de la molécule d'eau

Pour l'analyse des compositions isotopiques, un échantillonnage a été réalisé sur chaque site durant l'ensemble des campagnes de prélèvement. Ces compositions isotopiques  $\delta^{18}O$  et  $\delta^2H$  ont été déterminées par spectroscopie à cavité optique avec un Picarro L2130i selon le schéma analytique recommandé par l'AIEA (Agence internationale de l'énergie atomique) (Penna et al., 2010). Pour chaque échantillon analysé, quinze mesures sont programmées et seules les mesures faites après stabilisation du signal sont gardées dans les résultats. Les valeurs de  $\delta^{18}O$  et  $\delta^2H$  sont rapportées en pour mille par rapport au matériau de référence V-SMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water), et calibrées avec les trois standards internes du laboratoire. Ces trois standards correspondent à des eaux présentant une large gamme de signatures isotopiques allant d'un  $\delta$  de -76,05 à 9,07 pour les mesures du rapport isotopique de  $\delta^2H$  avec un standard ayant une valeur intermédiaire à -34,06<sup>4</sup>. Ces trois standards internes sont analysés avant et après chaque lot de cinq échantillons. La correction de la composition isotopique est réalisée en s'appuyant sur les valeurs de ces standards. Pour chaque lot de cinq échantillons, l'écart à la valeur recorrigé pour ces standards et calculé puis linéarisé par une régression pour être ensuite appliqué sur les échantillons analysés.

### 3.2.3 Analyse des contaminants organiques

Les analyses des contaminants organiques ont été réalisées sur une journée (le 20 juillet) lors de la campagne de 2020 sur la sortie d'eau de la station d'épuration principale du bassin versant du Gardon de Sainte-Croix (Figure C.1 et 1.18) sur onze sites d'eaux de surface sur ce même bassin versant. Six prélèvements ont été effectués le long du cours d'eau principal et cinq sur des affluents. Les analyses ont été faites au sein de la plateforme analytique de l'Université de Nîmes. L'analyse de ces contaminants organiques a été évaluée au travers de la mesure de 84 contaminants organiques distincts (listé en annexe table B.44) comprenant :

- soixante six composés pharmaceutiques (principalement des antibiotiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires et des bêta-bloquants) ;
- quinze composés phytosanitaires (pesticides, herbicides et métabolites) ;
- trois édulcorants ou stimulants (Acesulfame K, Caféine, Saccharine).

Ces composés ont été sélectionnés à partir de la littérature, en fonction de leur occurrence parmi les composés les plus identifiés lors de la campagne d'investigation des eaux souterraines françaises en 2011 (Lopez et al., 2015) et également sur la base des composés détectés et quantifiés dans le projet de recherche Expovis<sup>5</sup> (Projet national- Anses) traitant les sols, les eaux de surface et

<sup>4</sup>Ces trois standards sont issus d'eau collectée sur trois sites : de l'eau de la station de désalinisation de Barcelone pour l'eau la plus enrichie, une eau locale collectée au niveau de la Maison des Sciences de l'Eau à Montpellier et de l'eau en bouteille de la roche des écrins (mise en bouteille à Chorges) pour l'eau la plus appauvrie.

<sup>5</sup><https://nymphheadistrib.com/1-professionnel-negoce-plantas/anses-expovis-2015-2016/>

les eaux souterraines de la région Nîmoise.. L'objectif était de tracer les différents types d'activités anthropiques sur le bassin versant.

Les prélèvements ont été réalisés en période estivale de façon à maximiser l'impact anthropique. En effet, c'est au cours de cette période estivale (fin juillet) que l'activité touristique est la plus importante et pourrait présenter un impact important en terme de production et de rejet d'eaux usées. Les échantillons ont été prélevés en respectant les recommandations d'échantillonnage et de pré-traitement <sup>6</sup>. L'extraction des molécules en solution dans les échantillons s'effectue dans les 24 h après échantillonnage en suivant un protocole d'extraction adapté des travaux de Gros et al. (2006). L'analyse est effectuée à l'aide d'un système de chromatographie Shimadzu équipé d'une colonne phase inverse Kinetex Polar C18 (100A ; 100 x 2.1 mm – 2.6 µm) munie d'une précolonne de même caractéristique Polar C18 (2.1 mm), à un débit de 0.3 ml/min sous un gradient binaire à l'aide de phases mobiles EUP/MeOH tamponnées à 0.1 % FA. Le volume d'injection est de 10 µl. La source d'ionisation du spectromètre de masse quadripolaire (Shimadzu LCMS-8040) est un électrospray (ESI) utilisé en mode positif (ESI+) et négatif (ESI-) selon la structure et la réponse des composés pharmaceutiques, dont les paramètres ont été préalablement optimisés (une méthodologie plus détaillée de ces mesures et analyses est présentée en annexe A).

### 3.2.4 Analyse des Éléments et Traces métalliques

L'analyse instantanée des éléments et traces métalliques a été réalisée sur des échantillons prélevés le 10 octobre 2019 sur tous les sites suivis régulièrement pour les autres paramètres. Les analyses ont été faites avec un Spectromètre de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) au laboratoire Géosciences (UMR 5243) de l'Université de Montpellier.

## 3.3 Données complémentaires aux campagnes de terrain

En complément de ces campagnes d'échantillonnage et des analyses associées, d'autres données ont été utilisées. Elles comprennent principalement des données pluviométriques, hydrologiques et géochimiques.

---

<sup>6</sup>norme NF EN ISO 5667-3 "Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau" (juin 2004), guide FD T 90-523-1 « Qualité de l'eau – Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement – Prélèvement d'eau naturelle » (février 2008), guide « Le prélèvement d'échantillons en rivière – Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques » Agence de l'eau Loire Bretagne (novembre 2006)

### 3.3.1 Les données pluviométriques

En complément, des données pluviométriques ont également été utilisées. Ces données sont issues de deux bases de données, celle de Météo-France (Table B.41) et celle de la DREAL Auvergne Rhone Alpes (Table B.41). L'utilisation de ces deux bases a permis une couverture spatiale suffisante avec un total de quatorze pluviographes sur une zone de 464 km<sup>2</sup> (Figure 1.21).

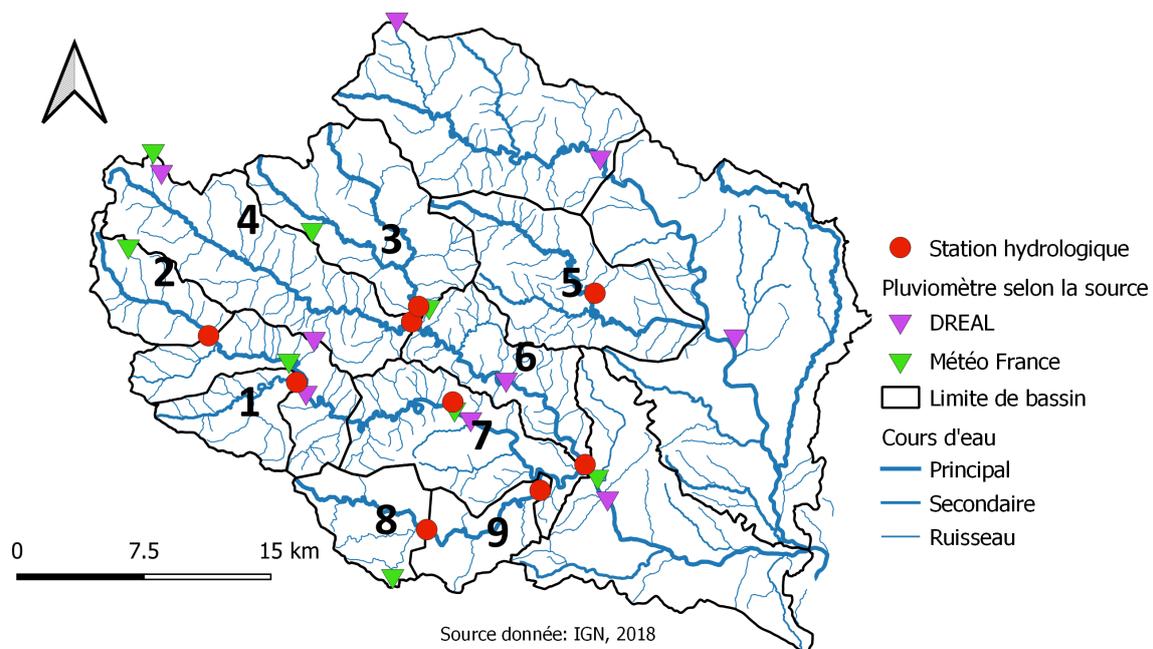


Figure 1.21. Localisation des stations pluviométriques et hydrologiques utilisées.

### 3.3.2 Les données hydrologiques

Concernant les données hydrologiques, elles sont issues de mesures réalisées par l'équipe de l'antenne cévenole de l'UMR Espace (Martin et al., 2015, 2016, 2017, 2018, 2019c,b) de 2015 à 2020. Pour les étés 2018 et 2019, principalement étudiés, neuf stations de mesures sur le bassin cévenol du Gardon ont été utilisées (Figure 1.21), huit situées sur le Gardon d'Anduze et une située sur le Galeizon, un affluent du Gardon d'Alès. Sur ces neuf stations, seule la station de l'Aube Morte (Galeizon) est pérenne, les autres stations ne fonctionnent que durant la période de basses eaux estivales (commençant entre mai et juillet et finissant généralement entre septembre et octobre). Les données utilisées dans ce travail sont issues des chroniques de débit moyen journalier qui ont été recalculées sur la base des mesures à cinq minutes.

### 3.3.3 Les données géochimiques

Pour compléter le jeu de données collectées lors de la campagne préliminaire de 2018, les données de deux bases contenant des informations géochimiques ont été utilisées :

1. la base ADES <sup>7</sup>(Lagarde, 2011) qui intègre une grande partie des analyses effectuées sur les eaux souterraines en France, par exemple dans le cadre des suivis de la qualité des AEP ;
2. la base NAIADES <sup>8</sup>(Table B.41) qui comprend des analyses sur la qualité des eaux de surface.

Ces deux bases contiennent des informations sur les paramètres physico-chimiques et les concentrations de différents éléments présents dans l'eau (ions majeurs, Éléments et Traces Métalliques (ETM) et contaminants organiques). Toutes les données de ces deux bases localisées sur le bassin versant ou dans un rayon de 10 km et postérieures à 2005 ont été extraites. Du fait du faible nombre de données sur les ETM ou sur les contaminants organiques, seules les données sur les ions majeurs ont été utilisées dans ce travail.

Au final, ce sont 1413 analyses qui ont été extraites à partir de 171 sites de prélèvement d'eau souterraine et dix-neuf sites de prélèvement d'eau de surface. La représentation spatiale des différents sites est très satisfaisante (Figure 1.22) avec en moyenne 0,36 sites d'eaux souterraines par  $km^2$ .

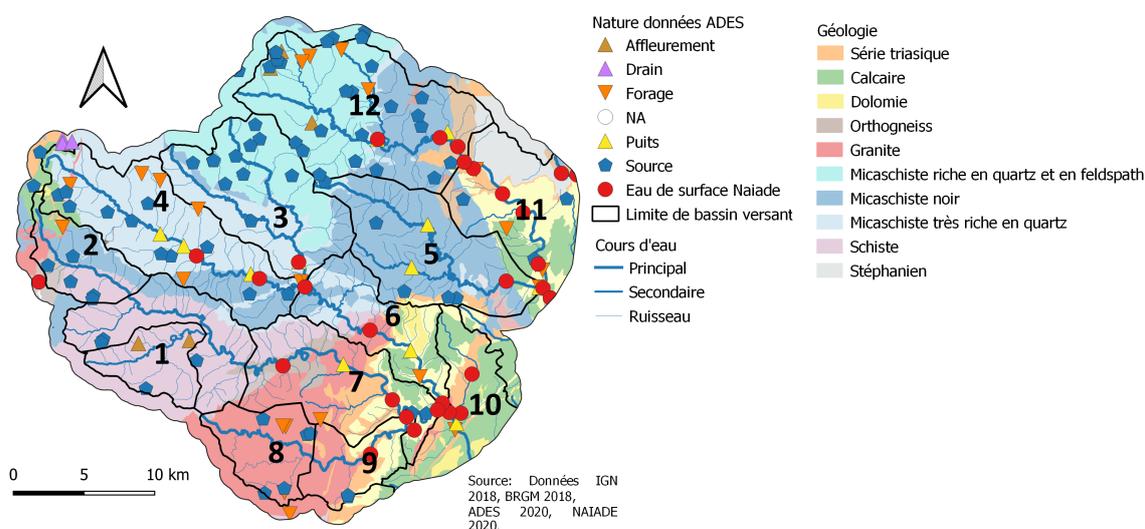


Figure 1.22. Localisation des sites utilisés des bases de données ADES et NAIADE.

<sup>7</sup>développée par le SIE et financée par l'Agence française de l'eau et la DREAL.

<sup>8</sup>Base de données sur la qualité des eaux de surface (NAIADES). "Portail donnant accès aux données des rivières et des lacs collectées par les agences de l'eau, les offices de l'eau et l'Agence Française de la Biodiversité sur les paramètres physiques, les concentrations de substances chimiques, les inventaires d'espèces et l'hydromorphologie en un point unique dans des formats standardisés d'une part, et offrant d'autre part un accès rapide à des données brutes ou agrégées (indicateurs, indices) grâce à des fonctionnalités de recherche, de consultation et d'export accessibles via des interfaces ou à distance."

### 3.3.4 Les autres ressources utilisées

D'autres bases de données ont été utilisées dans ces travaux. Ces différentes bases de données sont :

- les données de l'IGN (Institut Géographique National) comprenant un grand nombre d'informations géographiques au sens large (BD Alti, BD Route 500, BD ADMIN-EXPRESS, BD FORET et RGE ALTI 5 m (Table B.41)). Ces données ont été téléchargées en mars 2018 ;
- des données issues du BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) comprenant les cartes géologiques des différentes zones étudiées, les données de la banque du sous-sols et les données de la base de données Lisa comprenant les informations sur les différentes masses d'eaux (Table B.41) ;
- des données d'occupation du sol (carte d'occupation du sol du CES OSO (Table B.41) sur la France métropolitaine de 2018) produites par le centre d'études spatiales de la biosphère (CES BIO).

## 3.4 Méthodologie de traitement mis en place

Après avoir détaillé les campagnes de prélèvement et les données collectées, cette section s'intéressera à la méthodologie de traitement réalisée sur ces données. L'organisation de cette section se fera en quatre parties : la première exposera les traitements généraux réalisés sur les données, la seconde la méthode d'identification des pôles géochimiques, la troisième des méthodologies indépendantes de validation des pôles identifiés et la dernière présentera les modèles géochimiques utilisés pour estimer les contributions des réservoirs identifiés.

### 3.4.1 Traitements généraux

#### 3.4.1.1 Logiciel utilisé

L'exploitation des données ainsi que les traitements statistiques ou spatiaux ont été réalisés avec le logiciel R. Les packages suivants ont été utilisés :

- packages de traitement des données : dplyr (Wickham, 2021), stringr (Wickham, 2019), lubridate (Spinu et al., 2021), plyr (Hadley, 2020) ;
- packages graphiques : ggplot2 (Wickham and Chang, 2021), smwrGraphs (Lorenz and Diekoff, 2016), ggpubr (Kassambara, 2020), scatterpie (Guangchuang, 2021) ;
- packages de traitement des données géochimiques : hydrogeo (English, 2017), phreeqc (Charlton et al., 2020), simmr (Parnell et al., 2013) ;
- Packages de traitement des données spatiales : rgdal, shapefiles (Stabler, 2015), raster (Hijmans et al., 2021), gridExtra (Auguie and Antonov, 2017), rgeos (Bivand et al., 2021), sf (Pebesma et al., 2021) ;
- packages de traitement statistique : FactoMineR (Husson et al., 2020), stats (Bolar, 2019), caret (Kuhn et al., 2021), MLmetrics (Yan, 2016), hydroGOF (Zambrano-Bigiarini, 2008), Gstat

(Pebesma and Graeler, 2021).

L'ensemble des cartes incluses dans ce manuscrit a été réalisé sur la version Trois de Qatum GIS.

### 3.4.1.2 Traitement des données hydrologiques

Pour être comparable entre les différentes stations hydrométriques étudiées, les données hydrologiques sont présentées dans la majorité des cas en débits spécifiques. Ce débit correspond aux débits du cours d'eau divisés par la superficie du bassin versant. Pour effectuer ce calcul, la superficie de bassin versant a été calculée par analyse de la topographie couplée à une analyse spatiale des écoulements et des bassins versants. Cette analyse a été faite sur un modèle numérique de terrains (MNT) à 1 mètre de l'IGN.

Les stations n'étant pas installées de manière pérenne, le module ne peut pas être calculé sur les bassins. L'absence du module, combinée à l'absence de mesures sur l'année hydrologique complète ne permet pas de calculer la date de début des basses eaux avec exactitude. Dans le cadre de ce travail, l'utilisation du terme début des basses eaux correspond aux débuts des mesures estivales faites entre fin juin et début juillet. Les débits d'étiage calculés dans cette thèse correspondent à la moyenne du débit journalier sur les trois derniers jours du cycle hydrologique.

Pour obtenir une valeur de débit proche de celle du débit de base nécessaire dans certaines analyse, un lissage du débit a été réalisé pour gommer les potentiels impacts des pluies estivales. Cette opération a été faite en calculant un débit minimal mobile sur cinq jours.

### 3.4.1.3 Traitement des données pluviométriques

Pour être analysées de manière spatiale sur les différents bassins versants (par exemple pour le calcul de la hauteur d'eau précipitée par bassin) les données pluviométriques ont été interpolées sur l'ensemble de la zone d'étude. La méthode d'interpolation pondérée par l'inverse de la distance (IDW : *inverse distance weighting*) du package Gstat (Pebesma, 2004) sur le progiciel R a été utilisée dans ce travail (Shepard, 1968). Cette interpolation permet ainsi d'obtenir une lame d'eau moyenne journalière sur les différents bassins versants et donc d'avoir une information pluviométrique comparable entre les différents bassins étudiés.

### 3.4.1.4 Traitement des données géochimiques

Pour faciliter l'analyse des résultats géochimiques l'ensemble de ces données ont été converties en *meq/l*. Les balances ioniques ont été calculées et les données présentant des erreurs supérieures à 10 % n'ont pas été prises en compte ou ont été ré analysés par chromatographie ionique jusqu'à l'obtention d'une balance ionique acceptable. Au vu des faibles concentrations observées (- de 100 mg / l) et des plus fortes variances dans ces gammes de concentration, l'écart toléré dans la balance ionique a été jugé à 10 % plutôt que 5 % comme cela est souvent recommandée.

### 3.4.1.5 Traitement des données isotopique de la molécule d'eau

Les données de composition isotopiques de la molécule d'eau ( $\delta^2H$  et  $\delta^{18}O$ ) sont exprimées en ‰. Les valeurs utilisées correspondent à la moyenne des échantillons après la stabilisation du signal. Cette stabilisation est calculée par la dynamique de variation du signal. Contrairement à ce qui est souvent utilisé dans la littérature, cette stabilisation n'est pas définie par un nombre d'échantillons (généralement entre 3 et 7), mais sur une analyse de la variation du signal automatisée pour chaque échantillon. En effet, le choix de cette méthode résulte d'une observation de traces des précédents échantillons visibles sur les échantillons suivants. La méthode permet de prendre en compte cette variabilité en calculant indépendamment un nombre d'analyse à retenir pour chaque échantillon. La méthode exclut systématiquement les trois premières valeurs, qui permettent de calculer un sens de variation. Les valeurs sont considérées comme stabilisées si la variation présente une variation inverse à celle calculée sur les trois premières valeurs. L'erreur est calculée sur l'écart type des valeurs stabilisées.

## 3.4.2 Identification et validation des pôles géochimiques

Cette partie traite de la méthodologie mise en place pour identifier les pôles géochimiques et la validation associée. Les pôles géochimiques sont des ensembles d'eaux souterraines définis par un faciès géochimique communs ou ayant de fortes similarités dans les concentrations observées entre les individus. Les pôles géochimiques sont dans cette thèse caractérisée pour les eaux souterraines selon l'origine de leur substrat.

### 3.4.2.1 Analyse des eaux souterraines collectées pour identifier les pôles

Pour identifier les pôles géochimiques, l'analyse des eaux souterraines a été faite principalement en tentant de distinguer les pôles selon leurs lithologies respectives. Ce choix s'explique par l'hypothèse faite que les différents pôles géochimiques se différencient de par leur géologie. L'analyse a été faite dans un premier temps sur les données de la partie prospective de la campagne de 2018. Pour limiter les erreurs dans l'identification de ces pôles, seules les eaux souterraines drainant une seule formation géologique ont été utilisées. Les sites d'eaux souterraines localisés soit en bordure de cours d'eau et pouvant drainer la nappe d'accompagnement des cours d'eau, soit ayant un bassin versant topographique théorique (calculé de la même manière que s'il s'agissait d'un cours d'eau) drainant plusieurs lithologies ont ainsi été écartés de l'analyse.

L'identification de ces pôles s'est faite sur l'analyse des ions majeurs en proportion de la minéralogie totale des cations et anions respectivement (digramme de Piper) et en valeur absolue (diagramme bipolaire). Ces analyses ont d'abord été effectuées sur les eaux des mêmes ensembles géologiques pour vérifier que ces ensembles présentaient bien une signature géochimique homogène. Puis une analyse entre les différentes formations géologiques a été réalisée pour finaliser l'identification des pôles géochimiques et vérifier que ces derniers soient bien dissociés les uns

des autres. Une analyse en composante principale (ACP) a ensuite été faite pour valider cette identification.

#### 3.4.2.2 Analyse des eaux souterraines de la base ADES pour confirmer les pôles

En complément de cette identification, une analyse similaire a été réalisée sur les données de la base ADES qui dispose d'un plus grand nombre d'analyses mais plus étalés sur l'année hydrologique entière, contrairement aux observations réalisées dans ces travaux qui sont focalisées sur la période de basses eaux. L'objectif de cette approche était de compléter le jeu de données et de vérifier que les pôles identifiés étaient bien identiques et qu'aucun pôle supplémentaire n'était présents sur les données de la base ADES.

#### 3.4.2.3 Sélection des sites suivis

Après l'identification des différents pôles, deux sites de prélèvements d'eaux souterraines pour chacun de ces pôles, si possibles, ont été sélectionnés pour être échantillonnés durant toute la période estivale en considérant ces eaux comme représentatives de la signature géochimiques de la formation géologique encaissante. Pour valider cette représentativité, les eaux sélectionnées doivent être en tout point similaires avec les pôles géochimiques définis.

### 3.4.3 Méthodologie de validation des pôles géochimiques identifiées

Pour confirmer les pôles géochimiques identifiés et pour compléter la validation faites par la comparaison avec les données ADES deux approches indépendantes ont également été réalisées. Une établie sur des lixiviations des formations identifiées comme formant une entité géologique. La suivante s'appuie sur une classification supervisée utilisant la méthode du *k-means* pour justifier la pertinence des choix des différents pôles.

#### 3.4.3.1 Lixiviation des roches

Cette approche de lixiviation permet de renforcer la validité des pôles définis précédemment en utilisant une approche inverse. Au lieu de définir les pôles géochimiques en analysant l'eau collectée dans chacune des formations, des roches issues de ces formations sont échantillonnées et l'interaction eau-roche est simulée en laboratoire pour obtenir de l'eau ayant la signature géochimique théorique de la formation géologique étudiée. Cette approche permet théoriquement de caractériser de façon indépendante les eaux souterraines issues des différents réservoirs et ainsi de valider les pôles identifiés.

Le protocole de lixiviation choisi repose sur la norme Afnor X31-210 et sur les méthodologies utilisées dans différentes études (Chae et al., 2006; Gong et al., 2011; Grathwohl and Susset, 2009). Les échantillons prélevés ont une taille supérieure à 10 cm. La moitié de chacun de ces échantillons a été broyée avec des billes de tungstène puis tamisée à travers un tamis d'une maille de 4 mm.

Les résultats de ces opérations de broyage ont été ensuite mis en contact avec de l'eau ultrapure ( $18,2 M\Omega$ ) dans une bouteille de 50 ml en respectant un rapport de 1/10 entre l'eau et la roche (3 g d'eau de roche pour 30 g d'eau). Cette bouteille a ensuite été placée dans un agitateur rotatif pendant trois semaines à quinze tours par minute. Cette durée a été calculée à partir d'un test expérimental où deux échantillons de schistes et de granites ont été broyés puis mis en solution en respectant le même protocole dans quinze flacons différents. Les échantillons ont ensuite été analysés à des pas de temps progressifs jusqu'à l'obtention d'une valeur similaire à celle mesurée sur les eaux souterraines des formations et/ou ne présentant plus d'augmentation des concentrations (Figure C.47). Cette valeur de temps permettant d'atteindre une valeur représentative a ensuite été utilisée pour les lixiviations.

Des triplicats ont été effectués pour chaque échantillon afin de vérifier la répétabilité et la précision des résultats. L'eau issue de ces mélanges eau/roche a ensuite été séparée de la roche après décantation puis filtrée pour être ensuite analysée par chromatographie ionique (voir 3.2). La signature de ces eaux a ensuite été comparée à celle identifiée dans les eaux souterraines de la même formation, afin de valider la cohérence des pôles identifiés selon les réservoirs géologiques.

#### 3.4.3.2 Validation des pôles géochimiques par classification

Une deuxième approche indépendante et inverse permettant de valider les pôles identifiés a été conduite via une définition des pôles géochimiques par classification statistique à partir des signatures géochimiques des eaux souterraines analysées. Cette analyse statistique repose sur la méthode du "k-means", souvent utilisée dans la littérature pour définir les pôles géochimiques (Fabbrocino et al., 2019; Monjerezi et al., 2011; Moya et al., 2015). La classification se fait sur les proportions des ions majeurs rapportées à la somme des cations ou des anions. La conductivité électrique a également été ajoutée comme paramètre déterminant. Sa valeur a été normalisée par rapport à la conductivité électrique maximale observée, pour lui donner le même ordre de grandeur et donc le même poids que la proportion en ions majeurs. Le nombre de classes a été défini par l'analyse d'un graphique de silhouette, méthode définie par Rousseeuw (1987). Cette méthode permet d'identifier l'optimum dans le nombre de classes en comparant la variance expliquée selon le nombre de classes. L'objectif est de trouver la valeur optimale pour le minimum de classe. La classification a ensuite été appliquée avec le nombre de classes défini. Enfin, une analyse spatiale des individus des différentes classes a été réalisée. Cette analyse permet ainsi de confirmer si les classes définies par la méthode sont bien cohérentes avec la géologie et donc si les approches par caractérisation des réservoirs sont bien cohérentes.

### 3.4.4 Estimation des contributions des réservoirs par l'utilisation d'un modèle de mélange géochimique

Les modèles de mélange sont des outils permettant la quantification de la contribution des eaux souterraines des réservoirs produisant le débit d'un cours d'eau. L'outil a été développé par [Christophersen \(1992\)](#) et est depuis couramment employé en géochimie ([Ali et al., 2010](#); [Barthold et al., 2017](#); [Bernal et al., 2006](#); [Burns et al., 2001](#); [Cowie et al., 2017](#); [Fei and Harman, 2020](#); [Inamdar et al., 2013](#); [Iwasaki et al., 2015](#); [James and Roulet, 2006](#); [Klaus et al., 2015](#); [Lv et al., 2018](#); [Séraphin et al., 2016](#); [Soulsby et al., 2003](#)). L'utilisation de ces modèles est ainsi largement reconnu et son usage ne se limite pas exclusivement à l'identification de l'origine de l'eau mais peuvent également permettre d'identifier les processus géochimiques actifs ([Pelizardi et al., 2017](#)). Ces outils fonctionnent grâce à l'analyse des mélanges possibles entre les différentes sources identifiées pour obtenir l'eau en sortie. Elle utilise ainsi la composition hydrogéochimique de l'eau du cours d'eau comme eau de sortie pour calculer le mélange hydrogéochimique des différents pôles géochimiques identifiés ([Christophersen et al., 1990](#)). L'ensemble des possibilités sont testées et toutes celles permettant de résoudre les résultats sont retenus offrant ainsi une large gamme de résultats. L'utilisation de ces modèles s'appuie sur deux conditions d'utilisation :

1. les pôles de mélanges doivent avoir un comportement conservatif ;
2. et des processus de mélanges linéaires.

Le respect de ces conditions est donc essentiel pour la validité des résultats. De nombreux chercheurs soulignent également l'importance d'une bonne identification des pôles de mélanges géochimiques dans la validité des résultats ([Barthold et al., 2011](#); [Burns et al., 2001](#); [James and Roulet, 2006](#); [Hooper, 2001, 2003](#)), ce qui est assuré par les approches complémentaires et indépendantes décrites ci dessus.

#### 3.4.4.1 Choix du modèle de mélange

Deux modèles de ce type ont été envisagés pour le calcul des contributions : le modèle Stable Isotope Mixing Models (SIMMR) ([Parnell et al., 2010, 2013](#)) et le modèle EMMA couplés à la méthode GLUE (Generalised Probability Uncertainty Estimate), appelée G-EMMA ([Delsman et al., 2013](#)). Les deux modèles présentant des caractéristiques relativement similaires. Le choix s'est porté sur le modèle G-EMMA conçu spécifiquement pour l'hydrologie alors que le modèle SIMMR ([Parnell et al., 2010](#)) était développé pour des cas de biologie bien qu'ayant été également employé en hydrologie. Le modèle SIMMR est conçu pour utiliser principalement des isotopes alors que les traceurs utilisés pour les mélanges dans notre étude sont les éléments majeurs en solution ce qui a confirmé une préférence pour G-EMMA. De plus, ce choix d'utilisation du modèle G-EMMA permet une meilleure prise en compte de l'incertitude en générant, pour chaque mélange, toutes les différentes possibilités de résolution valides ce que son utilisation est répandu sur des problématiques d'hydrologie et d'hydrogéochimie ([Delsman et al., 2013](#); [Jean-Baptiste et al., 2020](#); [Koutsouris and Lyon, 2018](#)).

Le modèle G-EMMA génère l'ensemble des solutions possibles permettant de résoudre un mélange en s'appuyant sur les concentrations mesurées sur les eaux de surface et les eaux des pôles géochimiques définis (les eaux souterraines). Deux contraintes sont imposées aux modèles, (1) l'ensemble des pôles géochimiques doivent être utilisés par le modèle et (2) la somme de la contribution calculée par ces pôles doit être égale à 1. Pour chaque échantillon, un grand nombre de solutions pour le mélange (au moins  $10^8$ ) est généré grâce à l'algorithme de Monte-Carlo et chacune est évaluée par rapport aux concentrations observées. Les solutions possibles de contribution des pôles géochimiques sont décrites par leur médiane, l'interquartile et l'intervalle de 5 à 95 percentiles.

La méthode GLUE sur laquelle est développé G-EMMA a été conçue par [Beven and Binley \(1992\)](#) et permet de générer l'incertitude en acceptant une variation des ensembles de paramètres d'entrée. En faisant varier les paramètres d'entrée dans une plage définie par l'utilisateur, une gamme complète de résultats plausibles peut donc être explorée avec les exécutions du modèle. La méthode G-EMMA considère à la fois les incertitudes dans la conceptualisation du modèle (validité du choix des pôles géochimiques) et les incertitudes liées aux erreurs des instruments de mesure. Les incertitudes liées au choix des pôles géochimiques sont traitées par une prise en compte de la variation temporelle de ces pôles. Les incertitudes de mesure sont traitées par la variation de la signature géochimique des pôles géochimiques. Cela rend l'approche de mélange des pôles géochimiques plus robuste en explorant toute la gamme des résultats plausibles.

#### 3.4.4.2 Choix des traceurs

Les modèles de mélange nécessitent la définition de traceurs pour résoudre les mélanges. En général, les traceurs sont choisis parmi les éléments suivants ([Barthold et al., 2011](#); [Bresciani et al., 2018](#); [Burns et al., 2001](#)) :

- les ions majeurs (le  $Ca^{2+}$ , le  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ , le  $K^+$ , le  $Cl^-$ , le  $SO_4^{2-}$ , le  $HCO_3^-$  et le  $NO_3^-$ ), ou certaines ions mineurs (le  $Li^+$  ou le  $Br^-$ ) ;
- les isotopes stables de l'eau ou du Strontium ;
- les paramètres physico-chimiques tels que la conductivité électrique ou l'alcalinité.

Dans ce travail ces traceurs seront pris en compte à l'exception des isotopes stables de l'eau, des bromures et des chlorures. Ce choix a été fait, car ces traceurs conservatifs ne sont pas des marqueurs de l'interaction entre l'eau et la roche ([Appelo and Postma, 2005](#)). Ils ne peuvent donc pas être utilisés pour différencier l'origine de l'eau en fonction des réservoirs géologiques. Les traceurs potentiellement étudiés sont donc les ions majeurs et mineurs à l'exception des chlorures et des bromures.

La méthodologie mise en œuvre pour définir les traceurs à utiliser s'appuie sur les travaux de [Barthold et al. \(2011\)](#). Il s'agit de mettre en place une ACP permettant d'étudier la corrélation entre les différents traceurs et les pôles géochimiques définis, avec comme objectif de définir un nombre de traceurs identique au nombre de pôle. Les traceurs choisis doivent avoir une forte explication

de la variance sur un des quatre axes et doivent idéalement être indépendants des autres traceurs choisis pour ne pas donner trop d'importance à un pôle en particulier.

#### 3.4.4.3 Paramétrage du modèle

Concernant la configuration du modèle, les paramètres suivants ont été définis :

- le nombre d'itérations choisi a été fixé à  $10^8$  ;
- tous les traceurs et tous les pôles géochimiques doivent être systématiquement utilisés ;
- les options "*randomsolutes*" et "*randomndmebers*" ont été activées. Elles permettent de faire varier aléatoirement l'ordre dans lequel les traceurs et les pôles sont utilisés dans le calcul de la modélisation ce qui permet une plus grande variabilité dans la gamme des résultats possibles ;
- la variabilité accordée à la signature des pôles géochimiques (nommée "standard déviation" dans le modèle) a été définie sur l'incertitude associée aux appareils utilisés pour analyser les données (5%).

Les autres paramètres sont définis selon la documentation du modèle définie par l'auteur [Delsman et al. \(2013\)](#).

#### 3.4.4.4 Définition de la signature des pôles géochimiques

Les pôles géochimiques peuvent exprimer des variations entre les mêmes sites d'eaux souterraines dans un même réservoir ou de manière temporelle. La question de la définition de la signature du pôle géochimique est donc primordiale dans l'utilisation de ces modèles sur des données de chronique temporelle et spatialisée. Cette question de la définition de la signature des pôles géochimiques est traitée par le modèle par l'attribution de quatre valeurs : une concentration moyenne, les concentrations maximales et minimales utilisables par le modèle et la "standard déviation" précédemment définie (5%). Pour explorer les variations de la signature des pôles induites par le choix d'une méthodologie de caractérisation de ces pôles géochimiques, quatre différentes approches seront ainsi étudiées et comparées avec des degrés de précision de la définition du pôle géochimiques du plus précis, se fondant sur une analyse poussées des sites d'eaux souterraines, au moins précis s'appuyant sur les mesures récoltées sur l'ensemble des sites des formations géologiques. Ces différentes approches sont :

- la première approche, "l'approche de fenêtre temporelle" est une méthode qui s'appuie sur le suivi de la signature géochimique des pôles de mélanges. La signature des eaux souterraines est définie à partir des sites considérés comme représentatifs de la signature géochimique du réservoir de la formation géologique. Les signatures retenues pour les pôles sont définies par les mesures faites sur les eaux souterraines les plus proches temporellement de celle faite sur l'eau de surface considérée. La signature géochimique est définie par la moyenne des concentrations mesurées sur les eaux souterraines représentatives d'une même formation (pour la date retenue). Les bornes min et max sont quant à elles fixées sur les valeurs min et

max observées majorées d'un delta de 5 % pour prendre en compte la variabilité des pôles géochimiques. L'avantage de cette méthode est de considérer la variabilité saisonnière de la concentration en soluté des eaux souterraines.

- la deuxième méthode, "la moyenne inter annuelle estivale" considère que la valeur saisonnière moyenne est représentative de la formation. Tous les mélanges sont donc résolus en utilisant comme pôle de mélange la moyenne des signatures géochimiques des eaux souterraines précédemment définie comme étant représentative de la formation durant la période de basses eaux. La variabilité donnée à ces pôles est définie par la variabilité saisonnière observée sur le pôle géochimique. Les bornes min et max sont fixées sur les concentrations min et max mesurées.
- la troisième approche, "la moyenne par formation géologique" s'affranchit de l'analyse fine de la signature du pôle et considère que la moyenne de l'ensemble des sites d'une formation est représentatif de la signature géochimique du pôle de mélange. Pour donner le même poids à l'ensemble des sites ayant un nombre de mesures très hétérogène, avant de faire la moyenne des sites, la moyenne est d'abord réalisée par sites. Tous les mélanges sont donc résolus en utilisant la moyenne de l'ensemble des sites d'eaux souterraines. La variabilité donnée à ces pôles est définie par la variabilité de l'ensemble des sites de la formation. La concentration moyenne est ainsi calculée sur la moyenne des valeurs mesurées par station, les bornes min et max sont fixées sur les concentrations min et max mesurées sur l'ensemble des stations.
- le quatrième méthode, "la moyenne des lixiviats" utilise les résultats des lixiviats pour la définition des pôles géochimiques. La signature est donc calculée sur la moyenne des concentrations des différentes formations échantillonnées. La variabilité donnée à ces pôles est définie par la variabilité dans les résultats des lixiviations. La concentration moyenne est ici calculée sur la moyenne par formation des valeurs mesurées sur les lixiviats, les borne min et max sont fixées sur les concentrations min et max mesurées sur les lixiviats.

Cette pluralité de méthodes permet ainsi d'explorer une plus grande gamme de résultats avec des signatures des pôles plus ou moins contraintes. La variabilité de la signature des eaux de surface a quant à elle été, comme pour l'approche dites des "fenêtres temporelles", définies pour les bornes min et max sur un delta de 5 % par rapport à la valeur mesurée.

#### 3.4.4.5 Traitement des données obtenues du modèle géochimique

Les données issues de la modélisation géochimique utilisant le modèle G-EMMA sont données en % de contribution. Pour analyser ces données de manière croisées avec les débits, ces proportions ont été converties dans les zones où le débit était mesuré en débit. Ce calcul a été fait en multipliant les contributions en proportion par le débit mesuré sur les stations. Cela permet donc d'obtenir un débit estimé pour les différents réservoirs sur le bassin versant. La formule est

détaillée dans l'équation suivante (équation 3.4.4.5).

$$C_{sp} = (C * D_{sp}) / S \quad (1.1)$$

$C_{sp}$  est la contribution donnée par le modèle en proportion de 0 à 1 ,

$D_{sp}$  est la contribution en débit spécifique en l / s / km<sup>2</sup>,

$S$  correspond à la superficie affleurante d'une formation.

Pour compléter ces résultats, deux autres analyses ont été réalisées. La première est une réflexion sur les débits spécifiques des réservoirs, ce qui permet de comparer pour une même surface le débit produit par les différents réservoirs. Pour cela les débits calculés sur les réservoirs ont été divisés par la superficie affleurante de leur formation. Cette approche présente certes un biais fort du fait de la non prise en compte de l'épaisseur précises des formations, mais l'absence d'information plus précise sur la géologie ne permettait pas de meilleure estimation. La seconde approche concerne une analyse des volumes écoulés qui sera détaillée dans le chapitre 4, sous-section 3.1.

## 4 Conclusion

Les bassins versants étudiés sont typiques de la zone méditerranéenne avec des étés secs et des étiages estivaux très marqués. Le bassin cévenol des Gardons est principalement forestier et l'impact anthropique semble assez réduit à part pour les anciennes activités minières. La géologie du bassin se compose principalement de trois grands ensembles. La plus importante est la formation schisteuse localisée sur l'amont des bassins. Elle comporte des différences de faciès (schistes, micaschistes, micaschistes riches en quartz, micaschistes riches en quartz et en feldspath et micaschistes noirs) selon les bassins. La seconde est un ensemble de formations sédimentaires présent essentiellement sur la partie aval formée principalement de calcaire et de dolomie. La dernière est une partie granitique présente dans le sud de la zone d'étude sur le bassin de la Salendrinque et du Gardon de Saint-Jean-du-Gard. Une approche méthodologique à partir de trois campagnes instrumentales a été mise en place pour proposer des éléments de réponse aux trois questions posées dans ce travail de thèse.

Pour la première question, traitant de la caractérisation de la variation temporelle sur les eaux souterraines et les eaux de surface, la méthodologie repose sur un suivi de la géochimie des eaux de surface et des eaux souterraines durant deux étés (2018 et 2019) ; puis sur une analyse comparative des relations entre la géochimie et le débit. Les résultats seront présentés dans le Chapitre 2.

Pour la seconde question, abordant l'identification et la quantification de l'origine de l'eau en fonction de leur réservoir géologique, la méthodologie s'appuie toujours sur le suivi de la géochimie des eaux souterraines et des eaux de surface lors des étés 2018 et 2019. Ce suivi doit permettre l'identification des pôles géochimiques. Une validation de ces pôles est ensuite réalisée à partir d'une analyse statistique et d'une expérience de lixiviation des roches en laboratoire. Le modèle de mélange G-EMMA est ensuite utilisé pour estimer les contributions des différents réservoirs géologiques aux débits des eaux de surface. Cette méthodologie est réalisée dans un premier temps sur un bassin versant pilote. Les résultats apportés à cette question seront abordés dans le Chapitre 3.

Pour la troisième question, traitant de la relation entre le débit et la contribution des réservoirs, il s'agit d'appliquer la méthodologie précédemment décrite sur l'ensemble des sous-bassins-versants étudiés. L'analyse de ces contributions sera ensuite croisée avec les données de débit et permettra d'analyser de manière comparative les contributions et les débits de chacun des bassins versants. L'analyse se fera ensuite entre les différents bassins pour étudier la relation entre leurs productivités et la contributions des différents réservoirs géologiques. Ces résultats seront présentés dans le Chapitre 4.

**POINTS CLÉS DU CHAPITRE 1**

- **Présentation de la zone d'étude :**
  - climat méditerranéen typique avec des étiages estivaux marqués et des crues importantes ;
  - bassins versants très peu anthropisés et principalement forestiers. Intérêt en géochimie, car peu impactés par l'activité anthropique ;
  - division du bassin en trois ensembles géologiques :
    - \* sédimentaire dans la partie aval du bassin et sur une petite partie amont représentant 20 % du bassin ;
    - \* granitique dans le sud-ouest du bassin représentant 17.5 % du bassin ;
    - \* schisteuse sur la partie amont représentant 62 % du bassin ;
  - bassin versant principalement étudié sur la question des crues éclair avec une émergence de recherche sur les étiages depuis 2015.
  
- **Méthodologie :**
  - suivi des eaux souterraines et de surface sur neuf bassins versants ;
  - mesures hebdomadaires des ions majeurs, des isotopes stables de l'eau et mesures ponctuelles des ETM et des contaminants organiques ;
  - identification des pôles géochimiques via l'analyse des eaux souterraines collectées et des données de la base ADES ;
  - validation des pôles géochimiques avec deux approches indépendantes : classification statistique utilisant le k-means et à partir des lixiviations des échantillons de roches ;
  - calcul des contributions des différents réservoirs géologiques par le modèle géochimique G-EMMA ;
  - analyse croisée des résultats de contributions des différents réservoirs géologiques calculés par les modèles de mélanges et des débits pour expliquer la variabilité interbassins observée.

## Chapitre 2

# Suivi de la géochimie durant les basses eaux estivales

### Table des matières

---

1. Introduction
  2. Suivi des eaux de surface
    - 2.1. Suivi des paramètres physico-chimiques des eaux de surface
    - 2.2. Suivi de la concentration des ions majeurs des eaux de surface
    - 2.3. Relation de la pluie sur la conductivité électrique
  3. Application de la relation débit-conductivité
    - 3.1. Introduction
    - 3.2. Méthodologie
    - 3.3. Résultats
    - 3.4. Discussion et conclusion
  4. Suivi des eaux souterraines durant la période estivale
    - 4.1. Analyse des paramètres physico-chimiques dans les eaux souterraines
    - 4.2. Analyse des éléments majeurs dans les eaux souterraines
    - 4.3. Suivi de la variation des rapports isotopiques des stables de la molécule d'eau
  5. Conclusion
- 

#### Questions du chapitre :

- Comment caractériser la variation saisonnière de la signature géochimique des eaux de surface et des eaux souterraines ?
- Peut-on utiliser les variations saisonnières de la géochimie comme indicateur de la sévérité des étiages, voire comme un proxy pour le calcul du débit des cours d'eau cévenols ?

# 1 Introduction

Afin d'analyser en détail la relation entre les eaux souterraines et les eaux de surface, il semble pertinent de commencer par travailler sur la question de la variation saisonnière de la géochimie induite par les basses eaux. En effet, le phénomène saisonnier des basses eaux entraîne de multiples changements en termes de quantité de la ressource en eau, mais aussi en termes de qualité. Les changements de qualité de l'eau sont liés, aux hausses des températures et à la diminution des débits qui sont susceptibles d'affecter la géochimie des eaux (Nosrati, 2011). Les effets en termes de qualité que subissent les cours d'eau, mais aussi les eaux souterraines durant les étiages sont nombreux (Chiogna et al., 2018; Nosrati, 2011). De plus, la méthodologie s'appuyant sur l'analyse d'éléments chimiques en solution pouvant présenter des variations et la zone d'étude étant caractérisée par de fortes sécheresses estivales, il est important de caractériser les changements induits par ces phénomènes.

Ce chapitre s'intéressera donc dans un premier temps à la caractérisation des changements observés sur la géochimie des cours d'eau durant les basses eaux estivales puis élargira cette caractérisation aux eaux souterraines et cherchera à mieux comprendre les dynamiques du bassin versant en basses eaux.

Ce chapitre s'organisera en trois parties :

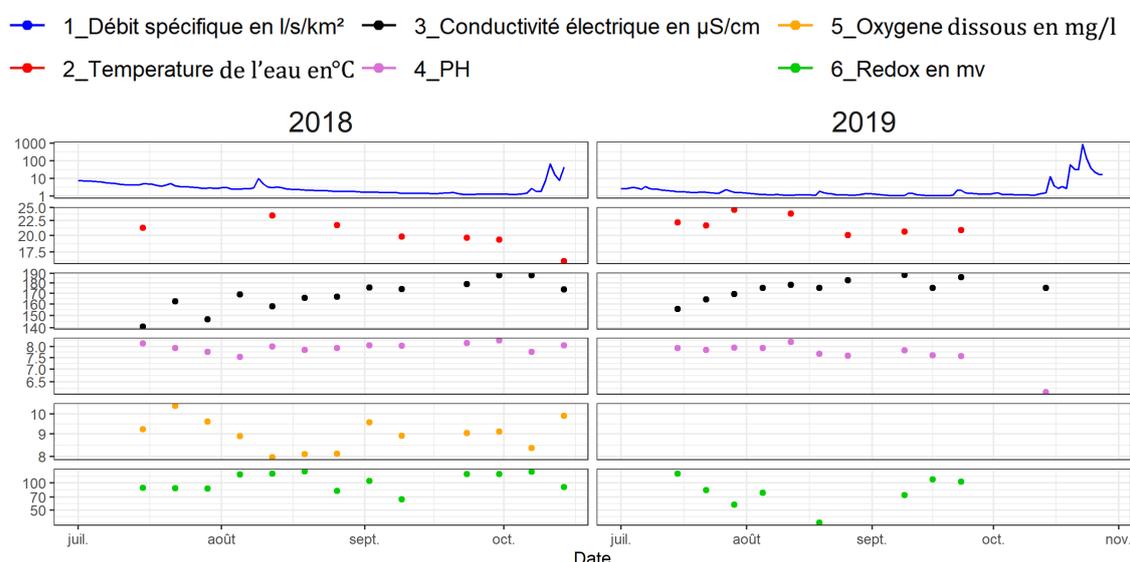
1. la première traitera du suivi de la variation saisonnière des eaux de surface;
2. la seconde investiguera la relation conductivité électrique vs débit ;
3. la troisième traitera du suivi de la variabilité saisonnière des eaux de surface.

## 2 Suivi des eaux de surface

La variabilité saisonnière des eaux de surface sera caractérisée via l'analyse de différents paramètres géochimiques : les paramètres physico-chimiques (température de l'eau, potentiel Hydrogène, conductivité électrique, potentiel d'oxydoréduction et oxygène dissous) et les ions majeurs. Cette caractérisation se fera également en lien avec différents paramètres hydrométéorologiques (pluviométrie et débit).

### 2.1 Suivi des paramètres physico-chimiques des eaux de surface

Le suivi des différents paramètres physico-chimiques des eaux de surface durant les étés 2018 et 2019 révèle des variations importantes (Figure 2.1).



**Figure 2.1.** Évolution des paramètres physico-chimiques lors des campagnes de 2018 et 2019. L'oxygène dissous n'a pu être mesuré que sur la campagne de 2018 du fait d'un défaut de la sonde lors de la campagne 2019.

La température augmente durant l'été avec un pic durant le mois d'août puis baisse à partir de septembre. L'observation du débit spécifique des deux années étudiées 2018 et 2019 permet de mettre en évidence des variations significatives. Les débits spécifiques moyens en étiage calculés sur les huit stations sont de l'ordre de  $1 \text{ l/s/km}^2$  avec des débits légèrement plus importants pour 2018 ( $1.2 \text{ l/s/km}^2$  en 2018 contre  $0.95 \text{ l/s/km}^2$  en 2019). En revanche, en début de saison les différences sont bien plus importantes avec un écart de  $5 \text{ l/s/km}^2$  entre les deux années au 1<sup>er</sup> juillet. Cela s'explique une différence de pluviométrie durant le printemps. Ces écarts de débits d'étiage entre les deux années entraînent des variations uniquement sur la conductivité électrique. Celle-ci est en effet, plus forte de  $15 \text{ µS/cm}$  en 2019 au 15 juillet, mais reste à une valeur similaire en étiage.

Le pH est relativement stable durant l'été autour d'une moyenne de 7,5 et seules les pluies automnales de 2019 entraînent une baisse du pH et le rapproche des valeurs des eaux de pluie (6).

La conductivité électrique exprime une hausse significative durant l'été avec une valeur moyenne calculée (sur les 8 stations) en début d'été d'environ 120  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et de 190  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour la fin de l'été. Cette variation est corrélée avec la variabilité observée sur le débit et sera étudiée plus en détail dans la suite de ce chapitre. La baisse de la conductivité électrique correspond aux pluies automnales qui entraînent une augmentation forte du débit et donc une dilution importante de l'eau souterraine par cette eau de pluie.

L'oxygène dissous présente une baisse de sa concentration durant les premiers mois de l'été puis montre une stagnation en août vers une valeur seuil de 8 mg/l puis remonte ensuite en septembre aux alentours de 9 mg/l. Cette variation peut être associée à celle de la température. En effet, la solubilité de l'oxygène dans l'eau est fonction de la température, si celle-ci diminue la quantité d'oxygène dissous diminue.

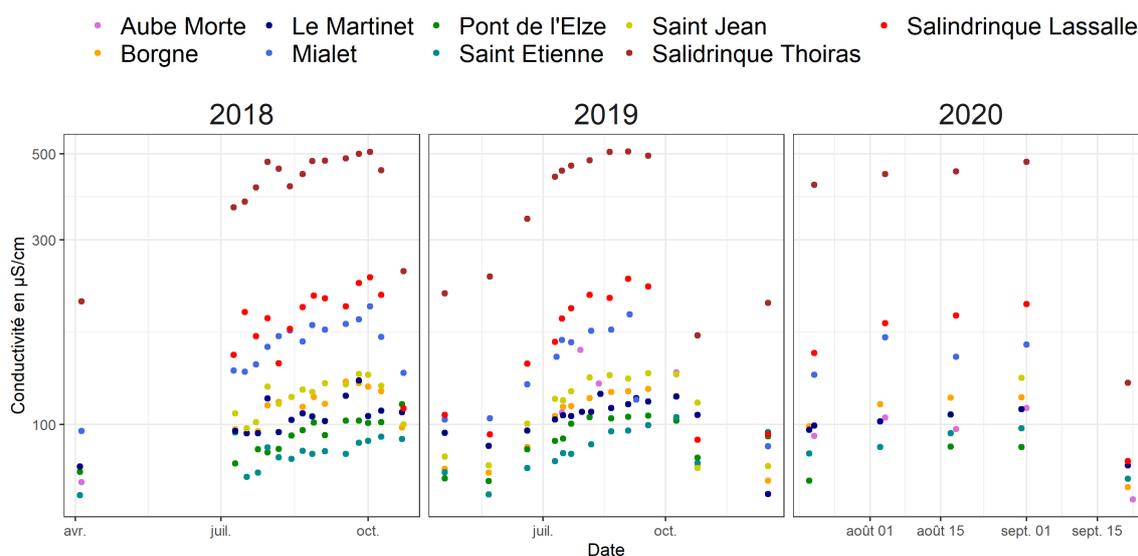
Pour le potentiel redox, les valeurs fluctuent sur les deux années avec des variations plus importantes pour 2019. Ces variations observées ne semblent liées à aucun des autres paramètres mesurés sur le cours d'eau.

L'étude de ces différents paramètres physico-chimiques permet d'identifier que la relation entre leur variation saisonnière et celle du débit n'est pas significative à part pour la conductivité électrique qui présente un fort lien avec les variations du débit spécifique. Pour poursuivre l'analyse de cette relation avec la conductivité et le débit, une étude spécifique détaillée sera menée sur chacune des stations hydrométriques suivies.

Cette analyse révèle de fortes variations en termes de conductivité électrique entre les stations (Figure 2.2). La conductivité électrique exprime ainsi des valeurs assez différentes entre les différents cours d'eau variant de 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 250  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en début d'été. Ces différences semblent liées à la géologie des bassins versants. En effet, on peut classer les bassins versants en trois groupes au regard de la géologie des bassins :

1. les bassins versants presque uniquement composés de schistes présentent une conductivité électrique faible comprise entre 80 et 120  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Les écarts de conductivité électrique semblent être en relation avec l'étendue de la zone sédimentaire dans ces bassins. Les bassins n'ayant pas de composante sédimentaire présentent des conductivités électriques proches de 80  $\mu\text{S}/\text{cm}^2$  (Gardon de Saint-Étienne) et inversement les bassins versants présentant la superficie de zone sédimentaire la plus importante ont des conductivités électriques plus élevées (105  $\mu\text{S}/\text{cm}$  Gardon de Sainte-Croix).
2. les bassins versants composés majoritairement de granites ou de schistes ayant des affleurements sédimentaires importants montrent une conductivité électrique modérée comprise entre 150 et 230  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
3. les bassins versants composés de granites et de zones sédimentaires qui présentent la conductivité électrique la plus élevée comprise entre 350 et 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

L'augmentation de la conductivité électrique au cours des basses eaux est observable sur l'ensemble des cours d'eau (Figure 2.2). Elle est entre le début de l'été et l'étiage de 25 % en moyenne sur les deux années. La hausse est cependant légèrement plus faible pour 2019 (20 %). Cela s'explique par une valeur de conductivité électrique plus forte en début d'été pour 2019 pour une valeur similaire en étiage. Sur 2018, la hausse offre des différences entre les trois types de bassins versants précédemment définis. La hausse est plus marquée pour les granites et les zones plus sédimentaires avec une augmentation moyenne de 40 % contre seulement 20 % pour les bassins versants du 1er type (formation essentiellement schisteuse).



**Figure 2.2.** Variation saisonnière estivale de la conductivité électrique pour les différents cours d'eau par années.

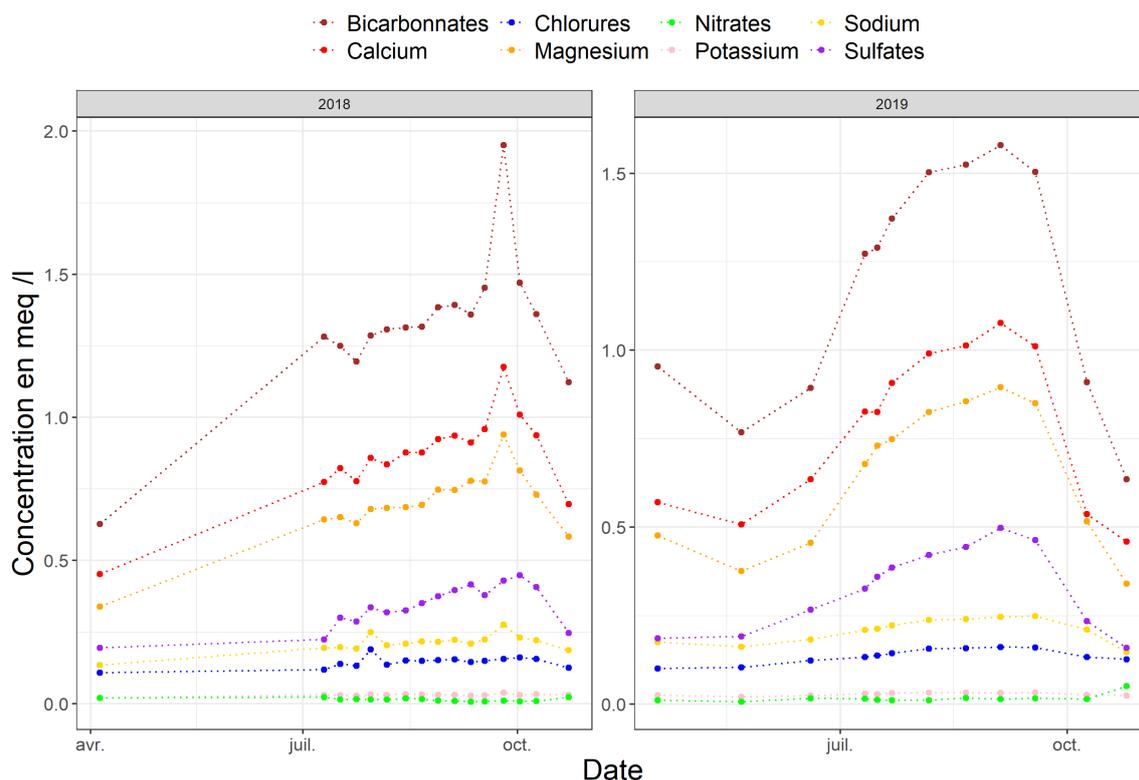
## 2.2 Suivi de la concentration des ions majeurs des eaux de surface

Pour poursuivre cette analyse et pour tenter de mieux comprendre les dynamiques propres à cette variation saisonnière de la conductivité électrique, l'analyse suivante traitera de la variation des ions majeurs. L'observation de la concentration des ions majeurs en solution révèle des variations différenciées durant les périodes estivales (Figure 2.3). La conductivité électrique théoriquement calculée en sommant les cations montre de faibles différences avec la conductivité électrique mesurée. L'écart observé entre la conductivité mesurée et celle recalculée est cohérent et donne un écart moyen inférieur à 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (MAE de 22,5) ce qui indique que ce sont bien ces éléments qui contribuent principalement à la minéralisation des eaux.

L'augmentation de la conductivité électrique provient principalement de trois ions : le  $\text{Ca}^{2+}$ , le  $\text{Mg}^{2+}$  et le  $\text{HCO}_3^{2-}$ , qui sont les ions dominants dans les cours d'eau étudiés. Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , le  $\text{Na}^+$  et le  $\text{Cl}^-$  apparaissent comme secondaires et les concentrations de  $\text{K}^+$  et des  $\text{N}^-$  sont très faibles. L'analyse des variations des concentrations entre le début de l'été et l'étiage permet de

répartir les éléments en trois catégories :

1. les sulfates avec les hausses les plus importantes (+90 % pour 2018 et +50 % pour 2019) ;
2. le calcium, le magnésium et le bicarbonate avec des hausses plus modérées (+50 % pour 2018 et +30 % pour 2019) ;
3. le sodium, le potassium et les chlorures avec des hausses assez faibles (+20 % pour 2018 et +10 % pour 2019) ;
4. les nitrates en revanche présentent une très légère baisse (-5 % pour 2018 et -8 % pour 2019).



**Figure 2.3.** Évolution saisonnière estivale de la concentration des ions majeurs en moyennes sur les stations d’eaux de surface suivies pour les années 2018 et 2019

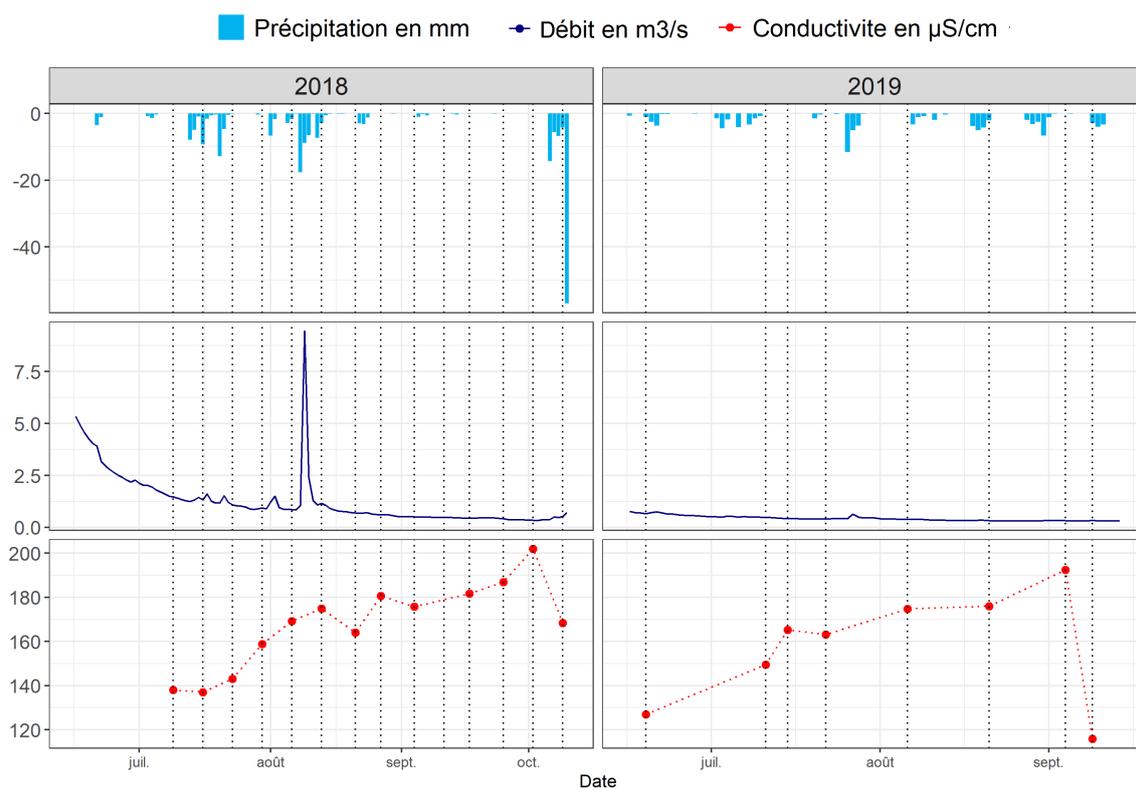
Une réflexion sur l’origine de ces éléments permet de rattacher cette variation saisonnière de ces éléments à des phénomènes naturels plutôt qu’anthropiques. En effet les éléments présentant la plus forte hausse ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $HCO_3^{2-}$ ) sont issus de formation géologique et sont plus précisément, souvent associés aux formations géologiques sédimentaires.

Les sulfates, les nitrates et les chlorures peuvent être cependant liés aux activités humaines, mais les concentrations restent assez faibles, voir très faible pour les nitrates. Les faibles concentrations de nitrates ainsi que la stagnation du signal durant la période estivale sont cohérentes avec une faible pollution issue de l’activité agricole en accord avec la faible extension spatiale de la zone agricole observée sur l’occupation du sol de ces bassins versants.

## 2.3 Relation de la pluie sur la conductivité électrique

Au cours du suivi de la conductivité électrique pendant la période estivale on observe deux épisodes de baisse des concentrations. Ces diminutions sont observables sur deux dates durant l'été 2018 (mi-juillet et mi-septembre) et sont suivies d'une hausse rapide de la conductivité puis d'un retour à la tendance initiale. Elles correspondent à des hausses du débit (Figure 2.1). Il est donc pertinent de regarder ces variations au regard de la pluviométrie.

Les chroniques de pluie, de débit et de conductivité électrique sont analysées sur la station de Roucan (6) durant les étés 2018 et 2019 (Figure 2.4). On observe des réactions modérées du débit aux évènements pluvieux. En effet, on constate que les pluies inférieures à 8 mm n'entraînent pas de variation notable sur le débit moyen journalier. Sept évènements sur les deux ans sont supérieurs à ces valeurs et provoquent des variations de débits. Seuls trois de ces évènements affectent la conductivité électrique au moment de la mesure. Il convient de rappeler que le suivi hebdomadaire de la conductivité électrique et l'analyse des données hydrométriques au pas de temps journalier ne permettent pas d'observer l'impact des petits évènements pluvieux qui peuvent entraîner des réponses et un retour à la tendance saisonnière rapide.



**Figure 2.4.** Relation pluie débit conductivité électrique durant les étés 2018 et 2019 pour la station de Roucan en aval du Gardon de Mialet

Pour les trois évènements impactant la EC, deux clôturent le cycle hydrologique et aucune mesure de EC n'a été faite après ces valeurs. Pour la mesure de fin 2019, la baisse drastique de la EC vient du fait que la mesure a été faite pendant un épisode orageux qui peut impacter fortement

cette mesure. Le seul épisode orageux présentant un suivi avant et après l'évènement a été mesuré en août 2018. On observe dans le suivi de cet évènement que la baisse de la EC n'est pas visible sur la mesure deux jours après l'évènement, mais une semaine plus tard. Cet écart temporel peut venir d'un phénomène de chasse ou des eaux souterraines plus anciennes peuvent être poussées hors du réservoir d'eaux souterraines durant l'orage par un phénomène de "piston" (Cartwright and Morgenstern, 2018) ou par un lessivage du sol pouvant entraînant une hausse de la conductivité à court terme. Cette variation est observable que sur la seule mesure effectuée 10 jours plus tard. La semaine suivante la EC remonte à une valeur proche de celle avant l'évènement. L'impact des pluies sur la conductivité reste donc assez difficilement identifiable au vu du pas de temps des analyses. Les observations faites sur la station de Roucan sont transposables sur les mêmes sur les autres stations (Figures en annexe : Figure C.8, Figure C.9, Figure C.10, Figure C.11, Figure C.12, Figure C.13 et Figure C.14) et la conductivité électrique n'est impactée que sur les pluies de fins de cycle hydrologique et sur l'évènement du 10 août 2018. Ce suivi de la relation observée entre la pluie et la conductivité électrique permet de constater un faible impact des pluies sur la géochimie des eaux durant les deux périodes estivales étudiées. Ces résultats sont connectés en grande partie à la faiblesse de la pluviométrie durant les deux étés étudiés (- de 100 mm en moyenne durant les étés analysés).

En revanche, on observe sur l'ensemble des figures précédemment analysées (Figure 2.2 2.3 et 2.4) une forte corrélation entre la conductivité électrique et le débit ( $R^2$  de 0.85). Il semble donc intéressant de poursuivre l'analyse de cette relation pour questionner les potentialités opérationnelles d'utiliser la EC comme un proxy du débit.

### 3 Application de la relation débit-conductivité

#### 3.1 Introduction

Le jaugeage en hydrologie est une mesure capitale, car elle permet l'estimation du débit, variable nécessaire dans la globalité des études hydrologiques. Cependant, la mesure en continu des débits est complexe et coûteuse à mettre en place et possède de fortes incertitudes dans les valeurs extrêmes hautes et basses souvent estimées à 30 % (Despax, 2016; Kiang et al., 2018).

La mesure en continu du débit est réalisée via la mesure de la hauteur d'eau et l'application d'une courbe de tarage. Cette courbe de tarage établit une relation entre la hauteur d'eau (possible à mesurer) et le débit grâce à des jaugeages. La réalisation de ces courbes de tarage n'est pas une tâche facile que ce soit pour les débits extrêmes (jaugeages difficiles) ou pour des stations où la mobilité des sédiments impacte la morphologie du site de mesure et donc son contrôle aval. Des ouvrages permettent une plus grande facilité dans la mesure, mais des problématiques associées à la préservations des écosystèmes benthiques des cours d'eau entraînent des limites dans leurs installations et leurs maintiens.

Il a été mis en évidence dans les parties précédentes (Chapitre 2 partie 2) la relation possible entre la conductivité électrique et le débit spécifique pour chacune des stations. La figure 2.5 expose cette relation pour les neuf différentes stations hydrologiques présentées dans cette thèse. La relation est évidente sur la figure mais s'affirme de manière indépendante pour les différentes stations avec une pente propre pour chacune d'entre elles. La différence entre les stations correspond aux différences de géologie des bassins avec des conductivités plus importantes pour les bassins comprenant des formations géologiques fournissant des eaux souterraines plus chargées et donc une EC plus importante pour une même valeur de débit.

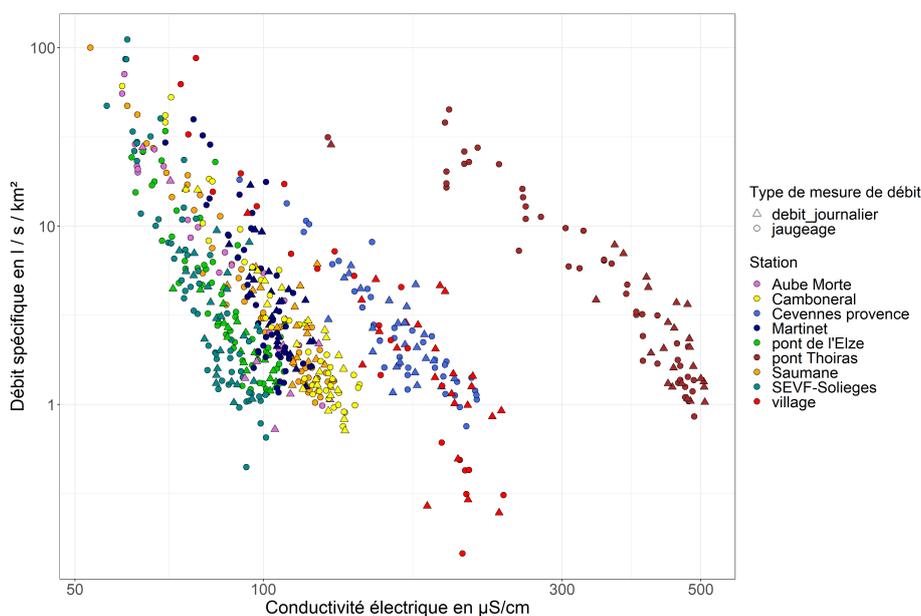


Figure 2.5. Relation entre la conductivité électrique et le débit spécifique des différentes stations

La conductivité électrique est souvent utilisée comme traceurs dans les études de géochimie soit pour distinguer les différents réservoirs contribuant aux débits (Ali et al., 2010; Benettin and Van Breukelen, 2017; Bresciani et al., 2018; Laudon and Slaymaker, 1997; Mosquera et al., 2018; Pellerin et al., 2008) ou pour différencier les eaux souterraines des eaux de surface (Vogt et al., 2010). Néanmoins, quatre études traitent spécifiquement de la relation entre le débit et la conductivité électrique, une aborde principalement la question de la fluctuation journalière (Hayashi et al., 2012) et les trois autres s'intéressent une application couplée avec de la modélisation hydrologique pour améliorer les résultats de jaugeages sur des zones complexes vis-à-vis de ces mesures (Cano-Paoli et al., 2019; Dzikowski and Jobard, 2012; Weijs et al., 2013).

Les travaux de Weijs et al. (2013) ou de Cano-Paoli et al. (2019) sont intéressants, car ils révèlent l'utilisation possible de la conductivité électrique comme proxy du débit. Dans cette section l'étude de la relation EC vs  $Q_{spe}$  sera approfondie avec comme objectif l'application d'une méthode d'évaluation du débit à partir de la mesure seule de la conductivité électrique grâce à une loi calculée sur cette relation. Cela permettra également de questionner l'application de relation sur un autre contexte géographique que celle présentée dans ces deux articles (la haute montagne) pour observer si cette étude très localisée est applicable dans un contexte moins spécifique. En effet, la relation conductivité débit observée dans ces articles est fonction du mélange eaux de fonte, eaux souterraines, les eaux de fontes ayant une conductivité plus faible que les eaux souterraines. Il serait intéressant d'observer si cette relation fonctionne dans un système plus commun en France ou la variation de la conductivité électrique s'expliquerait par une diminution de la part des eaux pluviales couplée à une hausse de la contribution des eaux souterraines.

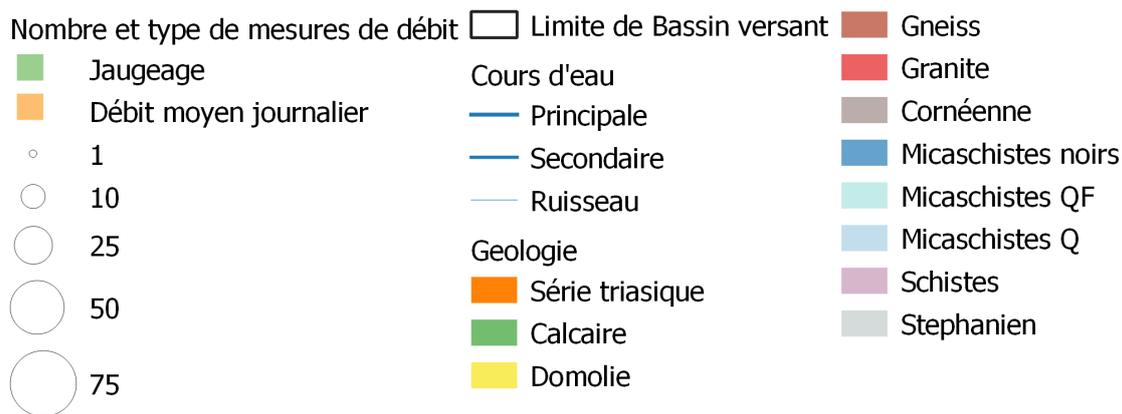
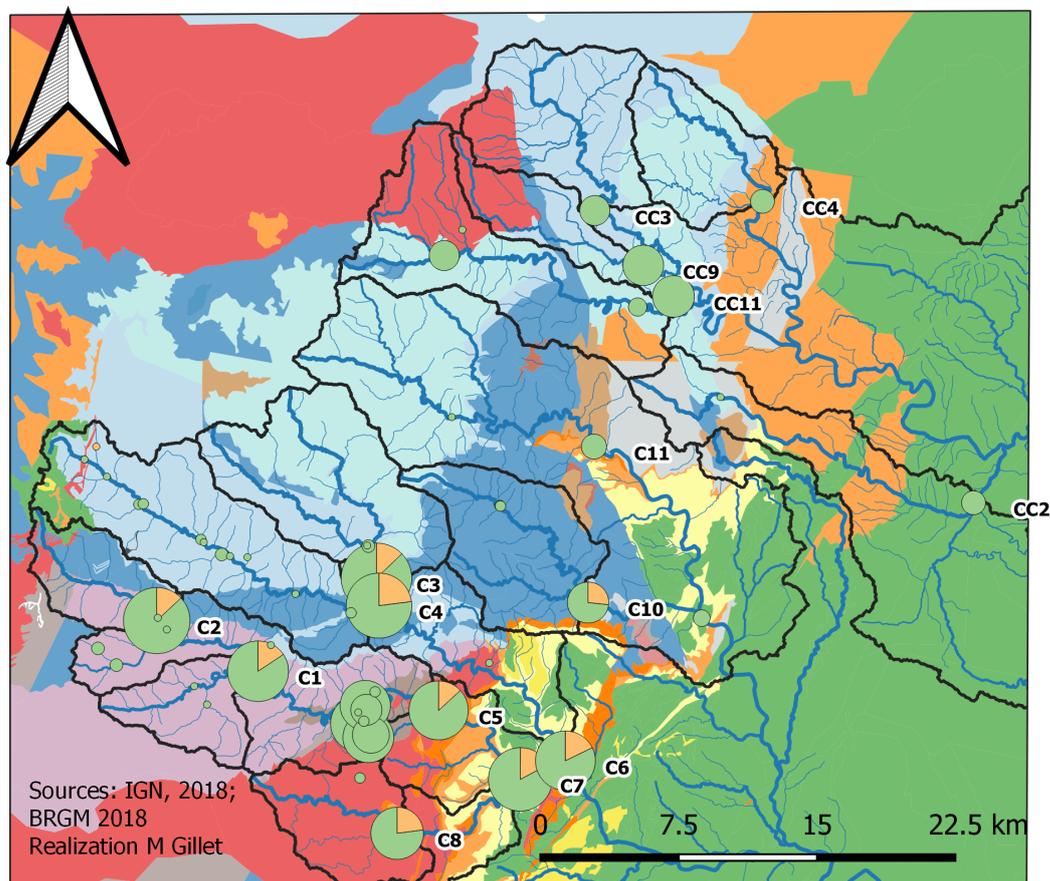
## 3.2 Méthodologie

### 3.2.1 Présentation du jeu de données utilisées

Deux jeux de données ont été utilisés pour appréhender la relation EC vs  $Q$ . La première est la base de données réalisée dans le cadre de cette thèse comprenant les mesures de conductivité électrique faites durant les campagnes de terrain sur les stations de suivi des étiages de l'UMR ESPACE. Les débits utilisés sont les débits moyens journaliers calculés aux droits des stations gérées par l'UMR ESPACE. Cette base de données couvre trois périodes estivales et se prolonge jusqu'à l'étiage en automne (2018, 2019 et 2020). La seconde base de données comprend les jaugeages réalisés par l'UMR ESPACE pour la mise en place des courbes de tarages pour les stations hydrométriques gérées par cet organisme. Les jaugeages utilisés sont réalisés par dilution avec du  $Na^+Cl^-$  lorsque les débits sont faibles et sont donc des débits instantanés. D'autres jaugeages s'ajoutent à cette base réalisée dans le cadre de campagne de mesure complémentaire (Martin et al., 2021).

La base de données complète présente un total de 1038 mesures comprenant une valeur de débit et de conductivité électrique. Sur l'ensemble de ces données, 19 % sont issues de la première base de données (197 mesures) et le reste est issu de la seconde (841 mesures). 62 sites d'eaux de

surface ont été échantillonnés (Figure 2.6). Cependant, plus de 50 % des mesures sont effectuées sur les neuf stations suivies par l'UMR ESPACE (noté C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8 et C10 sur la figure 2.6), près d'un tiers des sites ne compte qu'une mesure (21) et les deux tiers des sites ont été mesurés moins de 10 fois.



**Figure 2.6.** Localisation des sites de mesures de la conductivité et du débit. La taille des diagramme circulaire sur la carte est fonction du nombre de mesure. QF: quartzeux feldspathiques, Q: quartzeux

### 3.2.2 Traitement et sélection des données

Le calcul des régressions a été fait dans un premier temps sur les neuf stations étiages suivies par l'UMR ESPACE. Pour pouvoir appliquer ces régressions sur des bassins versants de taille diverse, le choix d'utiliser des débits spécifiques a été fait. La définition des superficies de l'ensemble des bassins versants a été faite de manière automatique via un traitement SIG d'un MNT à 5 mètres suivi d'une vérification manuelle des limites des bassins.

La conductivité électrique est un paramètre influencé par différents phénomènes que ce soit les phénomènes de chasses après des orages (Cartwright and Morgenstern, 2018; Evans and Davies, 1998; Zuecco et al., 2016) ou les dilutions par les eaux de pluies et présentant une fluctuation journalière (Hayashi et al., 2012). Ainsi, pour limiter l'impact direct des événements pluvieux sur ce paramètre (Figure 2.4) pouvant entraîner des variations n'ayant pas de lien direct avec le débit, les mesures faites hors des périodes de tarissement ont été enlevées. Cette sélection a été faite en s'appuyant sur l'analyse des hydrogrammes des stations et n'a donc pu être réalisée que sur les points présentant une mesure du débit continue durant les basses eaux. Toutes les dates présentant un débit moyen journalier supérieur aux minimums de débits journaliers sur les trois derniers jours ont été éliminées. Ce choix résulte d'une analyse de la cinétique des événements pluvieux sur les stations de l'UMR ESPACE (Martin et al., 2018, 2019c) montrant un retour au débit initial au maximum trois jours après un événement pluvieux estivale.

### 3.2.3 Correctif appliqué sur le jeu de données et régression calculée

Pour étudier la relation entre le débit spécifique et la conductivité électrique, l'application d'une régression a été choisie avec la conductivité électrique en abscisse et le débit spécifique en ordonnée. Ce choix a été fait pour pouvoir estimer ultérieurement le débit à l'aide de la conductivité électrique. La régression a été établie sur un modèle puissance simple décrit dans l'équation suivante :

$$Y = x^a + b \quad (2.1)$$

$a$  et  $b$  comme constante,

$x$  la conductivité électrique en  $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ,

$Y$  le débit spécifique en  $\text{l}/\text{s}/\text{km}^2$ .

Pour limiter le poids des débits les plus importants sur les débits les plus faibles et ainsi limiter l'impact de l'erreur relative sur les valeurs faibles, une pondération a été appliquée dans les régressions avec un poids égal à :  $1 / \text{débit spécifique}$ . L'objectif étant de réaliser un calage donnant des résultats cohérents avec une prise en compte forte des débits les plus faibles représentant la période d'intérêt des bas débits spécifiques avec une valeurs définies inférieurs à  $2 \text{ l}/\text{s}/\text{km}^2$ .

### 3.2.4 Validation des régressions

La validité des régressions a été mesurée par trois paramètres : le coefficient de détermination noté  $R^2$ , l'erreur quadratique moyenne notée  $RMSE$  et l'erreur moyenne absolue notée le  $MAE$ . L'erreur quadratique moyenne n'a pas été utilisée de manière brute, mais a été normalisée et affichée en pourcentage en la divisant par la valeur moyenne de débits spécifiques de la série puis multipliée par 100. Le calcul de ces paramètres est présenté dans les équations suivantes :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_1 (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_1 (y_i - \mu)^2} \quad (2.2)$$

$$RMSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}}{\bar{y}} * 100 \quad (2.3)$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i| \quad (2.4)$$

$n$  l'effectif du jeu de donnée,

$y$  le débit spécifique mesuré en l/s/km<sup>2</sup>,

$\hat{y}$  le débit spécifique prédit par la régression en l/s/km<sup>2</sup>.

La qualité de la régression a également été évaluée par une approche de validation croisée. Cette approche a été choisie, car elle permet d'estimer la fiabilité d'un modèle en s'appuyant sur une méthode d'échantillonnage aléatoire. Les méthodes non croisées de validation s'appuient sur une division de l'échantillon en deux sous échantillons. Le premier servant d'apprentissage pour caler la régression et la seconde de validation. La validation croisée utilise ce même concept, mais divise l'échantillon en un plus grand nombre de sous échantillons<sup>1</sup> (souvent entre 3 et 5), qui sont définis de manière aléatoire. On sélectionne ensuite un pli (nommé  $k$ ) comme ensemble de validation pendant que les autres échantillons constituent l'ensemble d'apprentissages. Après apprentissage, on peut calculer une performance de validation en mesurant des paramètres, le  $R^2$ , le  $MAE$  et le  $RMSE$ . On répète ensuite l'opération pour chaque pli. Ainsi chacun des sous-échantillons sera utilisé successivement comme groupe de validations et d'apprentissages.

À l'issue de la procédure, nous obtenons un score de performances par bloc. La moyenne et l'écart type des plis peuvent être calculés pour estimer le biais et la variance de la performance de validation. La validation croisée permet de tirer plusieurs ensembles de validation d'une même base de données et ainsi d'obtenir une estimation plus robuste. Elle permet de calculer le biais et la variance ainsi que de la performance de validation du modèle (Ross, 2009). Dans notre base de données, du fait de la taille réduite du jeu de données seules quatre plis ont été paramétrés. Ce choix a été fait pour avoir au minimum quinze mesures par pli. Le découpage de ces plis a été réalisé sur le progiciel R avec la package "caret"<sup>2</sup>(Kuhn et al., 2021).

<sup>1</sup>appelés plis

<sup>2</sup>Version 6.0-88

### 3.2.5 Sur les autres jeux de données

Après avoir appliqué la relation sur les données présentant des jeux de données importants ils paraissent importants de questionner également l'application sur les zones non jaugées de manière régulière. L'hypothèse soutenant ces réflexions supposait que les différences des régressions précédemment calculées se basaient sur une distinction géologique. En effet, la différence de conductivité électrique entre les eaux souterraines sur les différents cours d'eau répondait à cette distinction géologique, il semblait pertinent de poursuivre les investigations en s'appuyant sur cette observation. L'objectif est donc de tester si les régressions précédemment calculées étaient transposables aux bassins versant voisins ou emboîtés, mais aussi d'apprécier la validité du choix de la régression en fonction de la différence de géologies entre les sous bassins versants. Pour cela, les neuf régressions sur les stations hydrologiques suivies ont été appliquées sur l'ensemble des autres stations. La régression présentant le RMSE le plus faible a ensuite été défini pour chaque station.

## 3.3 Résultats

### 3.3.1 Application sur les stations suivies régulièrement

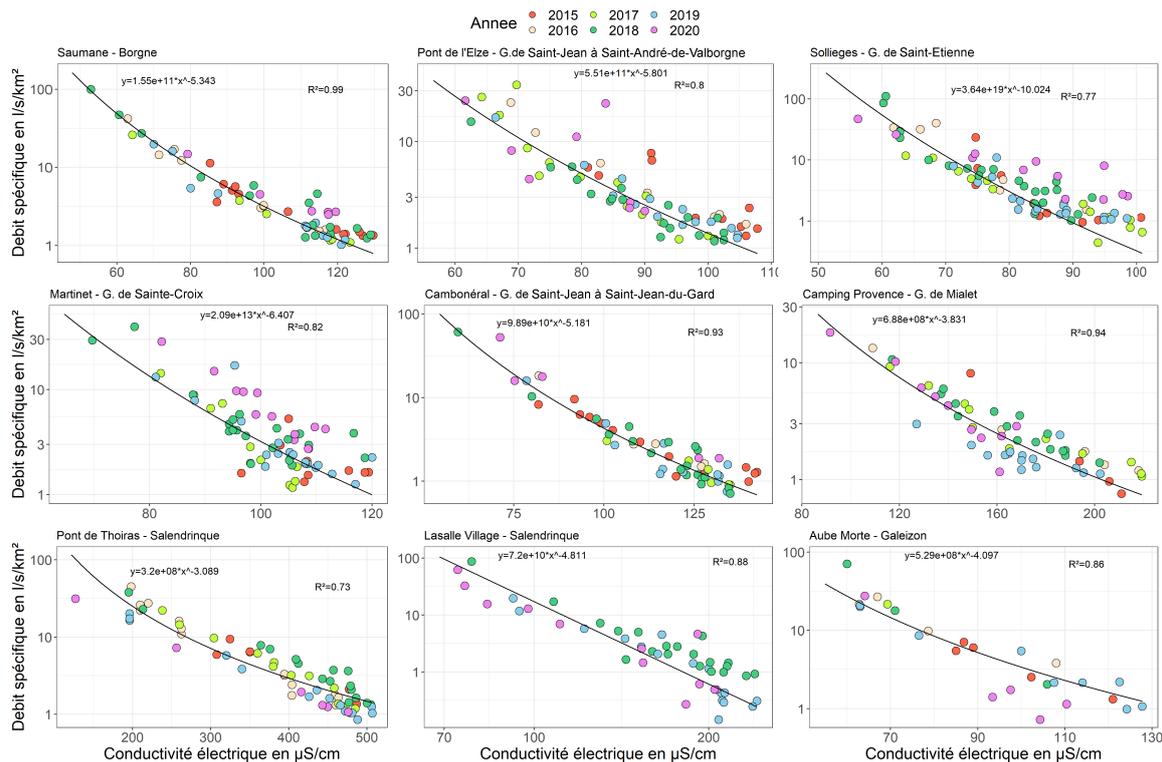
#### 3.3.1.1 Analyse des régressions calculées sur les stations

Les résultats obtenus dans le calcul des régressions sont satisfaisants (Table 2.1 et figure 2.7). Les régressions donnent des  $R^2$  assez bons compris entre 0.79 et 0.99. Sur les neuf stations, trois bassins versants présentent des valeurs très satisfaisantes (Borgne, Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard et Gardon de Mialet, table 2.1) avec des  $R^2$  supérieurs à 0.9.

**Table 2.1.** Table de la qualité des régressions par station. Le RMSE affiché dans le graphique est un RMSE normalisé affiché en %

Station	R <sup>2</sup>	Equation	MAE en l/s/km <sup>2</sup>	RMSE en % par classe de Qspe en l/s/km <sup>2</sup>				
				Global	>10	entre 5 et 2	<2	<1
Borgne	0.99	$1,5 * 10^{11} * x^{-5,3}$	0.68	26	13	28	23	NA
G. de St-Jean à St-André-de-Valborgne	0.80	$5,5 * 10^{11} * x^{-5,8}$	1.27	51	34	30	27	NA
G. de Saint-Etienne	0.77	$3,6 * 10^{19} * x^{-10}$	2.35	101	56	36	43	42
G. de Sainte-Croix	0.82	$2,9 * 10^{13} * x^{-6.4}$	1.13	48	36	27	46	NA
G. de St-Jean à St-Jean-du-Gard	0.93	$9,9 * 10^{10} * x^{-5,2}$	0.7	27	12	22	33	21
G. de Mialet	0.94	$6,8 * 10^8 * x^{-3,8}$	0.75	35	21	30	36	0.08
Salendrinque à Thoiras	0.73	$3,2 * 10^8 * x^{-3,1}$	2.9	51	37	31	42	85
Salendrinque à Lasalle	0.88	$7,2 * 10^{10} * x^{-4,8}$	2.4	99	46	43	68	70
Galeizon	0.88	$5,3 * 10^8 * x^{-4,1}$	1.9	30	22	26	25	41

L'analyse des autres indicateurs exprime des résultats similaires. L'erreur moyenne absolue (MAE) donne des valeurs comprises entre 0.68 et 2.9 l/s/km<sup>2</sup> avec les valeurs plus basses pour les trois bassins versants précédemment présentés et des valeurs plus importantes pour les bassins versants du Gardon de Saint-Étienne et de la Salendrinque amont. Pour l'erreur quadratique moyenne, les écarts obtenus par la régression sont dans une gamme d'erreur moyenne allant de 26 à 100 % au niveau global avec les mêmes distinctions entre les bassins. Cependant, les valeurs plus importantes du MAE sont à nuancer et l'analyse de l'erreur quadratique moyenne en fonction de la valeur du débit spécifique donne des valeurs plus basses. La comparaison a été faite sur les quatre classes de débits spécifiques (supérieurs à 10 l/s/km<sup>2</sup>, entre 10 et 2 l/s/km<sup>2</sup>, inférieurs à 2 l/s/km<sup>2</sup> et inférieurs à 1 l/s/km<sup>2</sup>) ou les erreurs vont de 0.08 à 85 %. Les valeurs moyennes du RMSE selon les classes sont respectivement de 31, 30, 38 et 43 % pour les quatre classes de manière décroissante et de 52 % pour le global.



**Figure 2.7.** Relation entre le débit spécifique et la conductivité électrique pour chacune des neuf stations étudiées et présentation de la régression calculée sur cette relation

La lecture graphique des régressions (Figure 2.7) indique une différence dans la dispersion des mesures dans la relation conductivité débits selon les classes prédéfinies de débits spécifiques. De manière générale, les mesures semblent plus dispersées pour les débits inférieurs à 2 l/s/km<sup>2</sup> et plus proches de la droite sur les valeurs élevées. En analysant plus en détail ces régressions, on observe trois éléments pouvant expliquer un moins bon score sur certaines stations :

1. le premier concerne la dispersion observée sur les valeurs basses de débit spécifique. Cette observation est particulièrement visible sur les deux bassins versants présentant les écarts les plus importants (Salendrinque amont à Lasalle et Gardon de Saint-Étienne). Sur ces deux stations, est observée une dissociation de la droite de régression et des mesures pour les valeurs inférieures à 1.5 l/s/km<sup>2</sup> du fait d'une très forte dispersion des points ou deux nuages sont visibles.
2. le second concerne le bassin du Galeizon (Station de l'Aube Morte) ou du Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne (Pont de l'Elze) où l'on observe la présence de quelques mesures présentant des écarts importants à la droite de régression. La présence de ces mesures fortement différenciées de la droite entraîne une augmentation du RMSE pour ces deux stations.
3. le troisième concerne des différences interannuelles sur la durée des observations. En effet, l'analyse des mesures faites selon les années met en lumière sur certains bassins versants (Salendrinque amont, Gardon de Saint-Étienne ou Gardon de Sainte-Croix) des variations dans la relation  $Q_{spe}$  vs EC. Ces bassins possèdent un décalage dans les mesures qui

s'alignent sur des courbes légèrement différentes selon les années. Cela est particulièrement visible sur le bassin du Gardon de Sainte-Croix où l'année 2020 se démarque clairement en étant présente sur une ligne décalée supérieurement à la régression globale définie. Ces variations pourraient s'expliquer entre les années expliquent en partie les moins bons résultats de ces bassins. Ces variations par de légères différences dans la courbe de tarage entre les années. En effet, les bassins du Gardon de Sainte-Croix ou de Saint-Étienne sont situés sur des secteurs où le lit du cours d'eau est très mobile. Les crues assez importantes en Cévennes provoquent chaque année des remaniements de ces bancs provoquant des ajustements pouvant être importante sur les courbes de tarage.

Les valeurs données par les régressions sont donc très satisfaisantes avec des écarts de 30 à 40 % pour les RMSE recalculés par classes de débit ce qui est très acceptable.

### 3.3.1.2 Validation des régressions par validation croisée

Pour poursuivre l'analyse des résultats des régressions calculées, la validation des résultats a été réalisée par une approche de validation croisée. Les résultats de cette approche sont présentés dans le tableau 2.2. On observe que les résultats moyens du RMSE et de la MAE de la validation croisée sont assez similaires à ceux obtenus sur l'ensemble de la table. En revanche, le  $R^2$  exprime toutefois des valeurs moins bonnes.

L'analyse de la variation de ces paramètres entre les différents plis est différente selon les stations. L'écart type pour le RMSE est inférieur à 15 % pour la moitié des stations. Celles ayant des écarts plus importants ont des RMSE élevés (C3 Sollièges ou C8 Lasalle village) ou des distinctions importantes entre les années pouvant entraîner des erreurs sur des jeux de données réduits (C4 Martinet). Pour la MAE sa variabilité coïncide avec les écarts dans le RMSE et le  $R^2$ , mais aussi avec la moyenne du débit des données de validation. Par exemple pour la station du Roucan (C6) le pli ou le MAE est le plus important ne correspond pas à celui ou les autres indicateurs sont les plus élevés.

**Table 2.2.** Tableau des résultats de la validation croisée, \* RMSE normalisé donné en %

Code	k	N	R2	RMSE *	MAE *	Code	k	N	R2	RMSE *	MAE
C1	1	12	0.98	0.16	0.81	C5	1	8	0.97	0.26	1.71
C1	2	12	0.75	0.42	0.89	C5	2	8	0.89	0.23	0.43
C1	3	11	0.98	0.12	1.39	C5	3	8	0.98	0.15	0.67
C1	4	11	0.95	0.41	0.58	C5	4	8	0.65	0.34	0.57
C1	<b>Moyen</b>	<b>46</b>	<b>0.91</b>	<b>0.28</b>	<b>0.91</b>	C5	<b>Moyen</b>	<b>32</b>	<b>0.87</b>	<b>0.24</b>	<b>1.51</b>
C2	1	14	0.70	0.61	0.8	C6	1	9	0.65	0.51	0.84
C2	2	13	0.69	0.72	1.4	C6	2	10	0.82	0.43	1.02
C2	3	13	0.90	0.32	1.75	C6	3	9	0.78	0.25	0.54
C2	4	12	0.42	0.44	1.39	C6	4	10	0.78	0.41	0.99
C2	<b>Moyen</b>	<b>52</b>	<b>0.68</b>	<b>0.52</b>	<b>1.35</b>	C6	<b>Moyen</b>	<b>38</b>	<b>0.77</b>	<b>0.40</b>	<b>0.86</b>
C3	1	12	0.64	1.43	3.98	C7	1	11	0.71	0.55	4.32
C3	2	14	0.47	1.33	2.87	C7	2	9	0.87	0.35	1.87
C3	3	15	0.67	0.43	0.99	C7	3	8	0.79	0.53	3.21
C3	4	14	0.35	1.11	3.53	C7	4	9	0.73	0.58	2.61
C3	<b>Moyen</b>	<b>55</b>	<b>0.53</b>	<b>1.08</b>	<b>2.84</b>	C7	<b>Moyen</b>	<b>37</b>	<b>0.78</b>	<b>0.51</b>	<b>3.11</b>
C4	1	10	0.62	0.82	2.78	C8	1	8	0.75	1.09	6.47
C4	2	11	0.94	0.19	0.61	C8	2	8	0.76	0.68	1.63
C4	3	11	0.74	0.29	0.94	C8	3	8	0.70	0.55	1.03
C4	4	10	0.86	0.35	0.94	C8	4	8	0.69	0.73	2.03
C4	<b>Moyen</b>	<b>42</b>	<b>0.79</b>	<b>0.41</b>	<b>1.32</b>	C8	<b>Moyen</b>	<b>32</b>	<b>0.72</b>	<b>0.76</b>	<b>2.79</b>

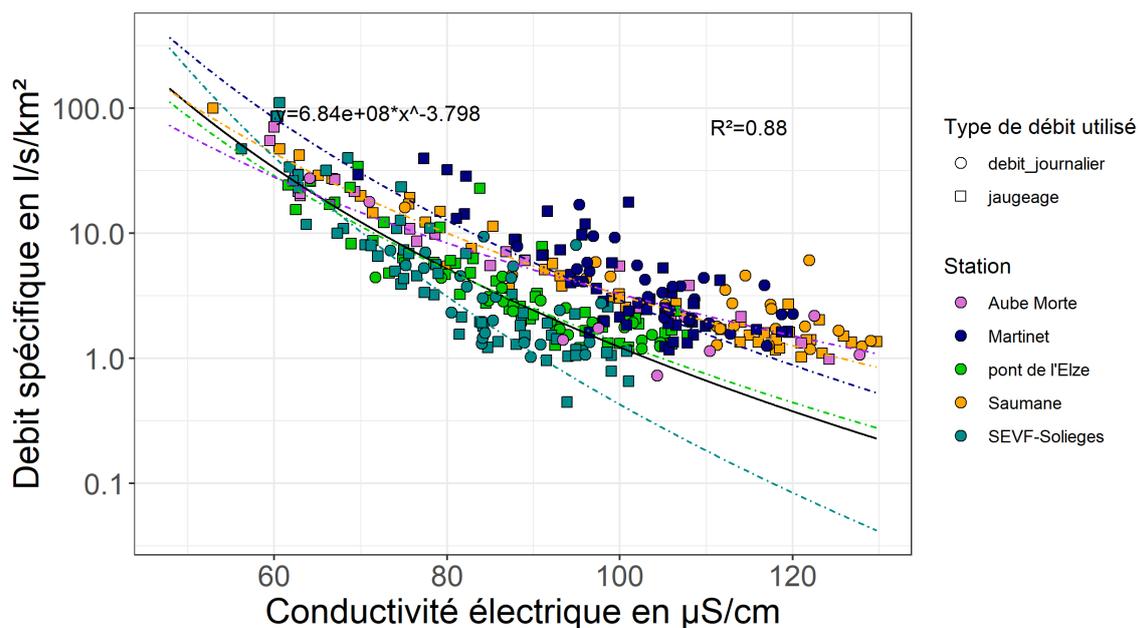
La validation croisée donne donc des résultats satisfaisants et permet de valider la justesse du modèle de régression choisi, car la variation des paramètres entre les plis est assez faible et seules les stations présentant des résultats moins bons présentent des variations importantes. La comparaison des débits recalculés à partir de la conductivité et mesurés est satisfaisante avec des valeurs proches de 30 % sachant que les erreurs dans les jaugeages en basses eaux sont également estimées à 30 % (Despax, 2016; Kiang et al., 2018).

### 3.3.2 Application sur des sites non suivis régulièrement

#### 3.3.2.1 Analyse de la cohérence d'une régression commune pour les bassins à dominance schisteuse

Après avoir appliqué des régressions permettant d'estimer le débit sur des stations jaugées, l'objectif était de juger la possibilité d'une application de ces équations sur d'autres bassins versants voisins non jaugés. L'objectif est de tirer profit d'une observation faite sur la similitude des équations des régressions de cinq bassins schisteux (C1, C2, C3, C4 et C10). La figure 2.8 expose la relation entre la conductivité électrique et le débit spécifique pour cinq bassins à dominante de

schistes et l'application d'une régression sur l'ensemble de ces points donne des résultats corrects avec un RMSE de 65 %. On constate que les points ne s'ajustent pas parfaitement, mais restent proches de la droite. Un décalage des courbes des stations est également visible avec une conductivité électrique plus importante pour les bassins du Gardon de Sainte-Croix, du Galeizon et de la Borgne. Ces différences dans la relation EC vs Qspe pour ces stations semble s'expliquer par des géologies légèrement différentes entre ces bassins (présences de calcaires sur l'amont du bassin du Gardon de Sainte-Croix et majorité de micaschistes noirs sur le Galeizon).



**Figure 2.8.** Relation Conductivité électrique débit spécifique sur les bassins schisteux. Les droites en couleur correspondent à des régressions calculées pour une station. La couleur est similaire à celle des points dans la légende. La droite noir, l'équation et le  $R^2$  correspondent à la droite de la régression calculée sur l'ensemble des points

Ces résultats permettent, malgré de légères variations, de révéler le lien entre la relation  $acshortec$  vs  $Q_{spe}$  et la géologie des bassins versants. La partie suivante cherche donc à prolonger ces résultats en questionnant la viabilité d'une utilisation de cette méthode à des bassins non jaugés. La méthode mise en place diffère de celle faite sur les stations jaugées, mais repose sur leurs résultats. L'ensemble des régressions calculées sur les neuf stations sont testées pour chacun des sites de mesure non jaugés régulièrement et la régression présentant le meilleur RMSE est gardée.

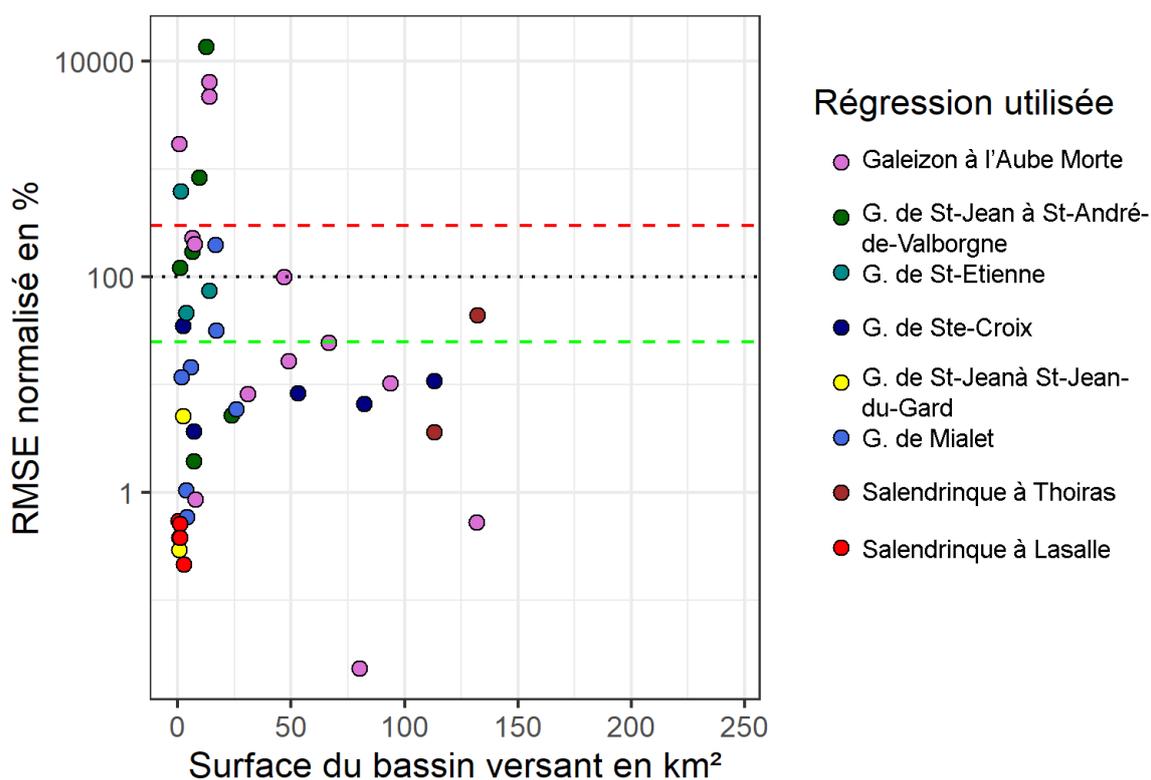
### 3.3.2.2 Analyse des régressions sur les bassins non jaugés régulièrement

L'analyse des résultats de ces opérations de calcul de régression sur des bassins non jaugés régulièrement, est présentée sur la figure 2.9 qui donne le meilleur RMSE obtenu, sur l'application des neuf régressions, pour chaque site en relation avec la taille de son bassin versant. Le RMSE ainsi calculé sur les 42 sites expose de grandes divergences entre ces sites :

- douze ont des RMSE très bons avec des erreurs inférieures à 40 %
- huit ont des RMSE acceptables compris entre 50 et 100 %
- dix ont des RMSE mauvais compris entre 100 et 200 %
- douze ont des RMSE mauvais supérieurs à 200 %

La moitié des sites ont donc des résultats acceptables, dont un quart présentant des résultats très satisfaisants. Concernant les sites ayant des RMSE moins bons, on constate que la plupart des sites ayant des RMSE supérieurs à 100 % ont majoritairement des bassins versants de superficies très faibles, inférieures, à 20 km<sup>2</sup> (Figure 2.9), ou une localisation éloignée de la zone d'étude et sont situés dans le bassin versant de la Cèze. Cette observation est encore plus marquée sur les sites présentant des RMSE supérieurs à 200 %. Les superficies des bassins sont toutes inférieures à 10 km<sup>2</sup> ou sont localisées dans le bassin de la Cèze. Pour les sites situés sur le bassin versant de la Cèze, ce sont les plus éloignées de la zone étudiée dans le calcul des régressions (Figure 2.10) ce qui peut entraîner des différences dans la géochimie des eaux de surface et donc dans la relation conductivité débit spécifique. Les plus forts écarts pour les sites ayant de faibles tailles de bassin versant s'expliquent par plusieurs facteurs :

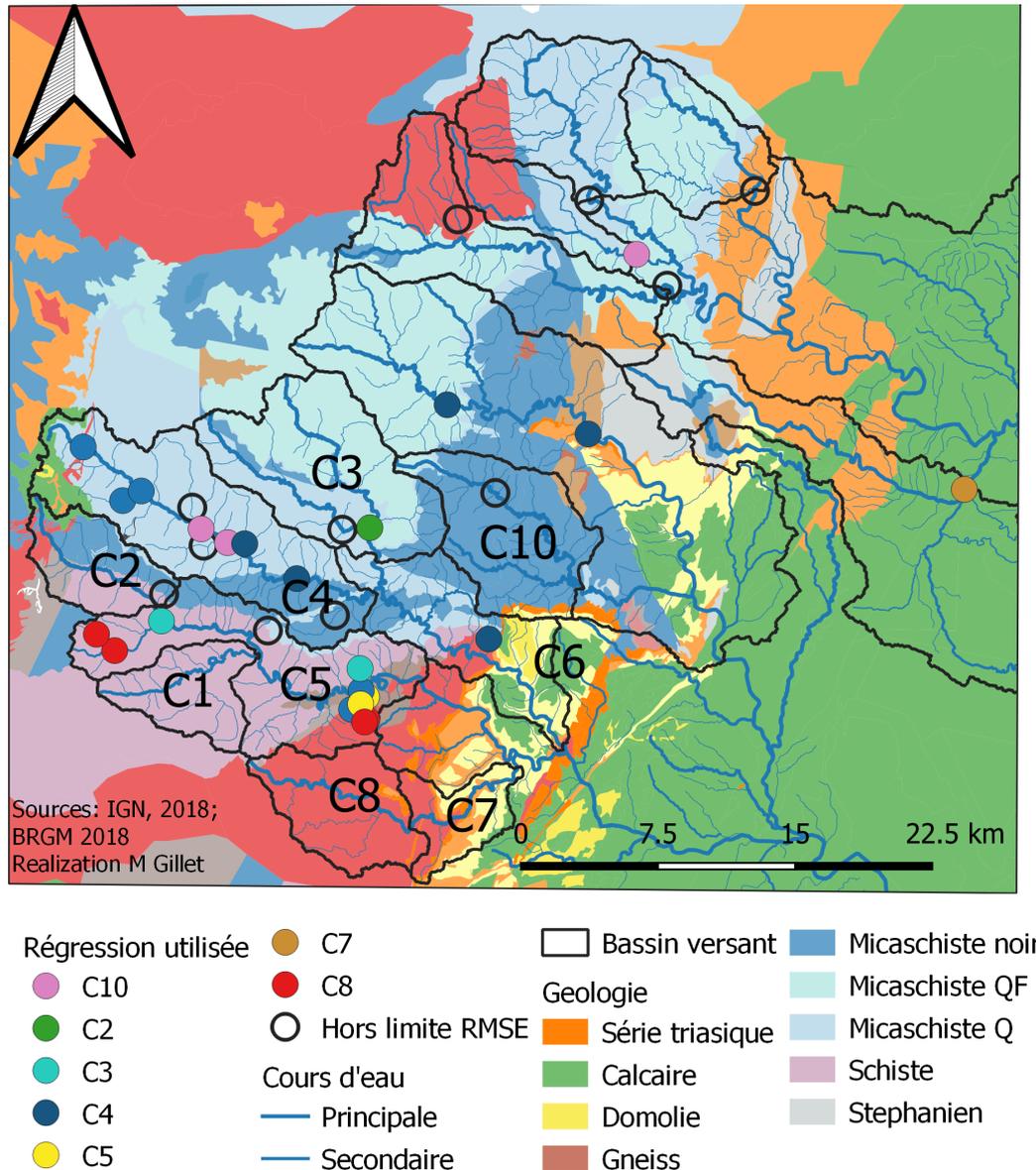
- une incertitude également plus forte sur la mesure des débits ;
- une incertitude plus importante sur la mesure des superficies des bassins versants potentiellement liés à une différence importante entre le bassin versant topographique utilisé dans le calcul et le bassin versant réel
- une dynamique de la relation  $Q_{\text{spé}} \text{ vs } Q_{\text{shortec}}$  pouvant être différente et ne pouvant pas être retranscrite par les régressions calculées sur des bassins de bien plus grande taille.



**Figure 2.9.** Relation entre le RMSE et la superficie des bassins versants. La ligne verte correspond à la limite haute de la première classe (40 %), la noire à celle de la seconde classe (100 %) et la rouge à celle de la troisième classe (200 %).

### 3.3.2.3 Interprétation spatiale des résultats

La carte suivante (Figure 2.10) dévoile la régression optimale définie pour chaque site de mesure de débit. Ces sites présentant des RMSE supérieurs à 200 % apparaissent sur la carte comme non valide. On observe dans un premier temps que les stations qui n'arrivent pas à se caler sur les régressions sont situées principalement dans deux zones : le bassin amont de la Cèze (4 sur 11) et sur les petits affluents dans la partie schisteuse des gardons cévenols (5 sur 11). Cependant, deux sites ayant des bassins plus importants dans la partie schisteuse des Gardon (Gardon de Saint-Martin et Galeizon amont) possèdent également des RMSE supérieurs à 200 %.



**Figure 2.10.** Carte des régressions optimales identifiées pour les sites non suivis. Les résultats plus détaillés par stations sont accessible en Annexe (table B.46 et B.47)

Pour les sites ayant des RMSE inférieurs à 200 % le choix de la régression semble connecté à la géologie du bassin des sites étudiés. La géologie de la zone drainée par le cours d'eau entraîne une différence dans la conductivité électrique des eaux souterraines (Appelo and Postma, 2005), les eaux étant principalement issue des eaux souterraines durant la période de basses eaux, période durant laquelle les mesures des basses ont été faites. Il est donc cohérent que la géologie du bassin soit un facteur clef dans cette relation  $Q_{spe}$  vs EC.

Pour analyser cela plus en détail, une revue de l'utilisation des neuf différentes régressions calculées a été réalisée par site (Tables B.46 et B.47). On observe que ces régressions se retrouvent définies comme optimales (présentant le RMSE le plus faible) dans les bassins suivants :

- la régression du Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne (dont le bassin est com-

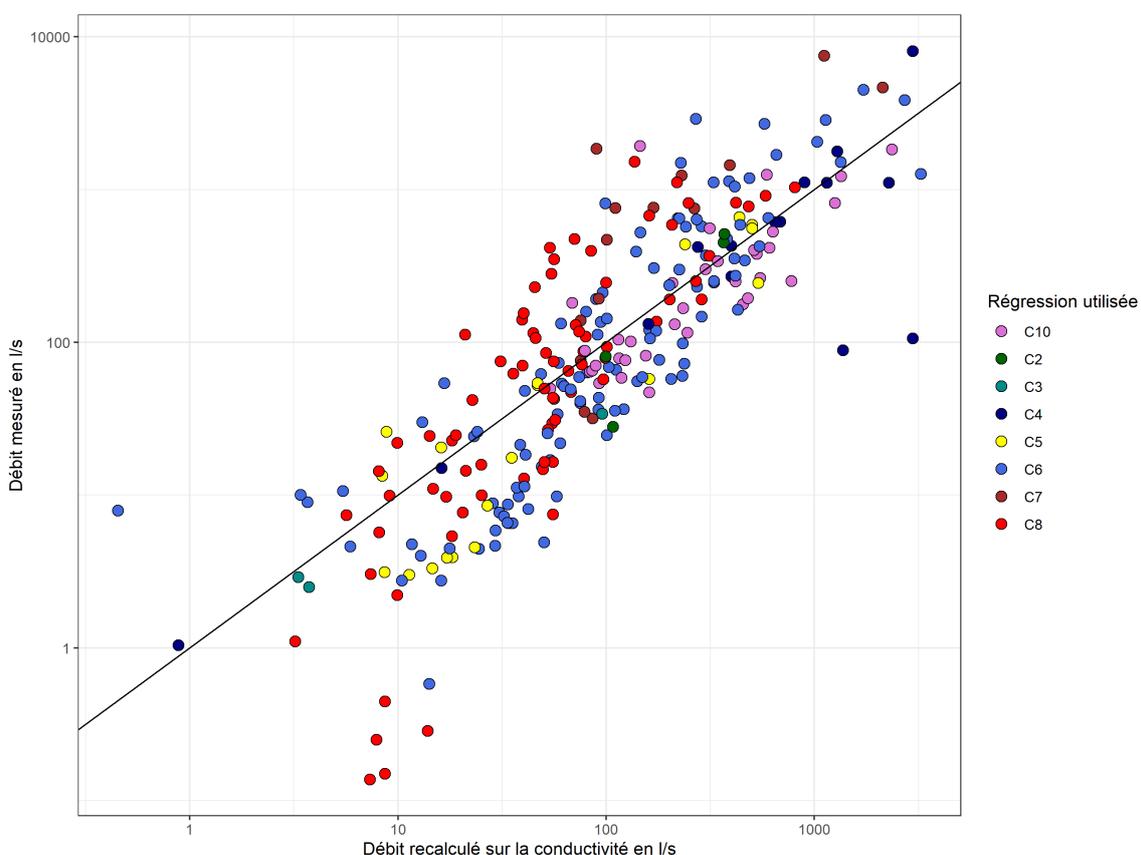
posé principalement de schistes) est optimale que sur des sites localisés sur le Gardon de Saint-Étienne, dont la géologie est assez similaire. Les RMSE de ces sites se caractérisent par de bonnes valeurs ;

- pour celle du Gardon de Saint-Étienne (dont le bassin est composé principalement de MSQ et de MSQF), elle est également peu définie comme optimale. Ces points se retrouvent que sur quelques sites uniquement dans les schistes (dans l'amont du Gardon de Saint-Jean et sur un affluent drainant des schistes dans l'aval de ce même Gardon) ;
- la régression du Gardon de Sainte-Croix en revanche est souvent définie comme optimale. Elle se retrouve adéquate sur le Gardon d'Alès dans sa partie amont, à l'aval du Gardon de Sainte-Croix. On la retrouve également dans les bassins comprenant des schistes et des micaschistes noirs ce qui est cohérent avec sa géologie.
- celle du Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard apparaît optimale uniquement sur les parties aval du bassin versant de Valescure (affluent du Gardon de Saint-Jean) contenant principalement des granites et des orthogneiss.
- la régression du Gardon de Mialet est quant à elle est définie comme optimale sur l'amont du Gardon de Sainte-Croix et sur le bassin versant de Valescure.
- Pour la Salendrinque aval dont le bassin est à principalement granitique avec une large part de formation sédimentaire, on ne retrouve sa régression définie comme optimale que sur un bassin complètement sédimentaire (bassin de l'Homol) sur la Cèze.
- la régression de la Salendrinque amont (à majorité granitiques) est largement utilisée comme régression optimale, on la retrouve sur les bassins amont de Valescure (granitiques) et ceux de Tourgueuille (schisteux)
- celle du Galeizon n'est définie comme optimale que sur les sites au centre du Gardon de Sainte-Croix et sur la Cèze amont ;
- la régression de la Borgne n'est définie optimale sur aucun site.

Ce choix de régression semble donc bien être en lien avec la géologie des bassins versants. Cela est particulièrement visible sur les sites du Gardon de Sainte-Croix. En effet, trois régressions sont définies comme optimales sur le bassin, à l'aval on retrouve le choix de l'application de la régression du Gardon de Sainte-Croix, sur les affluents de la partie centrale du Galeizon et sur l'amont de Mialet. Ce gradient est ainsi lié à la géologie du bassin. L'unique partie sédimentaire étant situé à l'amont, les sites de cette partie et donc ayant une part plus importante de superficie sédimentaire dans leurs bassins sont cohérents la régression du Gardon de Mialet comportant une importante partie sédimentaire. Ceux sur le cours d'eau principal plus en aval sont cohérents avec celle du Gardon de Sainte-Croix et ceux uniquement sur les affluents drainant des parties schisteuses utilisent celle du Galeizon. Cependant on constate que sur les petits bassins versants (localisé principalement dans le bassin de Tourgueilles et de Valescure) donnant des RMSE acceptables le choix des régressions ne semble pas associé à la géologie ce qui conforte la possibilité d'une inadéquation de ces méthodes sur ce type de bassin versant.

### 3.3.2.4 Comparaison des débits estimés Vs débits mesurés par ces équations

Pour réaliser une analyse plus fine de la validité des calculs de débits sur ces sites, la figure 2.11 compare les débits mesurés avec les débits recalculés à partir de la mesure de la conductivité électrique. On constate que les débits estimés par les régressions sont globalement cohérents avec les débits mesurés. Néanmoins les erreurs semblent plus importantes pour les débits supérieurs à 500 l/s, mais restent dans des gammes d'erreurs inférieures à 40 %. L'analyse des résultats qui s'écartent fortement de la droite  $y = x$  met en lumière leurs faibles superficies. Ceux sont en effet de très petits bassins versants qui sont concernés : le Valat de Cartaou, un affluent de Valescure (C6), et Tourgeuille amont (C8), deux cours d'eau ayant des bassins versants dont la superficie est inférieure à 1 km<sup>2</sup>.



**Figure 2.11.** Comparaison du débit mesuré sur les sites non suivis et du débit estimé par les régression sur la conductivité électrique.

### 3.3.3 Discussion et conclusion

Ces résultats exposent la pertinence des estimations du débit faites par la relation de la conductivité électrique à la fois sur une station suivie et sur des secteurs non jaugés. Ils offrent ainsi au final des perspectives intéressantes pour l'hydrométrie en condition de basses eaux.

#### 3.3.3.1 Sur les stations suivies

Concernant les stations suivies, l'erreur moyenne est relativement faible et se situe aux alentours de 30 %. Ce niveau d'erreur faible pourrait permettre une application de ces équations pour des estimations des débits. En effet, la mesure de conductivité est assez simple et présenterait un gain de temps important par rapport à un jaugeage classique. Cela pourrait être réalisé via la création d'un abaque par station et permettrait d'avoir une estimation certes moins précise, mais beaucoup plus rapide de la valeur de débit pour les gestionnaires des stations. D'une manière plus modeste, cette méthode pourrait également être incorporée aux méthodes de jaugeages pour estimer par exemple la quantité de sel à injecter pour un jaugeage par dilution.

Les résultats positifs sur ces stations interrogent également sur le sens de cette relation entre la EC vs Q, son utilisation dans la littérature sur d'autres bassins et la généralisation de l'application de cette méthode. [Weijs et al. \(2013\)](#) ont montré la possibilité d'une application de ces régressions sur un cas bien différent. Ils utilisent l'estimation de débit via la relation EC vs Q en complément d'une mesure standard de débit et utilisent un modèle probabiliste pour déduire le débit à partir de ces deux informations. Cette utilisation différente s'explique par les fortes mobilités des lits des torrents ou rivières torrentielles causant des incertitudes majeures dans la mise en place d'une courbe de tarage fiable. Cela entraîne donc de fortes contraintes de justesse des mesures de débits en continu.

L'étude de ces résultats révèle que les stations présentant les sites les plus adaptés aux mesures de bas débits (lits stables) ont les meilleurs RMSE et ceux situés dans les zones les moins adaptées ont des valeurs plus faibles. Cela est particulièrement visible pour le Gardon de Sainte-Croix et le Gardon de Saint-Étienne, dont les stations sont dans des lits de galets avec une forte mobilité du lit, qui offrent une dispersion importante et des RMSE assez faibles. De plus, l'analyse des régressions fait ressortir l'année 2020 sur ces deux bassins avec un décalage important de ces points à la courbe. Il est pertinent de noter que cette année à la particularité d'avoir été marquée par une crue importante en juin qui a pu provoquer un changement important dans le lit de la rivière est donc entraîner l'écart visible avec les autres mesures. Il semble donc pertinent de discuter de la validité des mesures dans ces années et d'étudier plus en détail l'application d'une méthodologie similaire à celle développée par [Weijs et al. \(2013\)](#) pour les stations présentant ce genre de problématique.

Il est également intéressant de se questionner sur une application plus large de cette méthode. Les travaux précédemment réalisés sur cette relation mettent en évidence la présence de cette relation dans un cadre de haute montagne ([Dzikowski and Jobard, 2012](#); [Hayashi et al., 2012](#); [Weijs et al., 2013](#)). Cette relation dans ces milieux s'explique par le mélange entre les eaux de fontes des

glaciers et les eaux souterraines ayant des conductivités électriques différentes. Or dans la zone étudiée, la relation semble seulement associée à des mélanges entre de différentes eaux souterraines ou à des concentrations de ces eaux souterraines au sein de ce réservoir entraînant une hausse de la EC. Cette application sur un cadre différent de la montagne questionne la possibilité d'une application plus large sur d'autres systèmes hydrologiques.

### 3.3.3.2 Sur les sites (station non suivie)

Concernant l'application de ces régressions sur les zones non jaugées, les résultats sont relativement bons, mais exposent des différences fortes entre les sites avec un quart des points qui ne s'ajustent à aucune régression. Cette incapacité à s'ajuster concerne des sites ayant de petits bassins versants ou étant assez éloignés de la zone d'étude principale. Ces deux conditions dévoilent certaines des limites de cette méthode. Pour les sites de la Cèze, il est intéressant de noter que bien que les sites soient assez éloignés (50 km environ), les géologies sont apparemment assez similaires (majorité de granites et de schistes sur les secteurs amont), mais possèdent visiblement des différences au niveau de la géochimie. Cette distinction est par exemple visible sur la conductivité des petits cours d'eau entre les granites du Mont Lozère et de Saint-Jean du Gard avec une EC de 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  sur le Mont Lozère contre 90  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour les eaux du bassin de Valescure (Martin et al., 2003).

Cela montre donc qu'une analyse poussée de la géologie est à réaliser pour pouvoir se baser sur ces régressions. Cependant, leurs utilisations restent possibles en utilisant des régressions calées sur les mêmes bassins versants ou sur des bassins similaires au niveau de leur géochimie. L'application sur le Gardon de Sainte-Croix illustre bien l'importance de ces proportions, car l'analyse de l'équation optimale correspond parfaitement à ces proportions. Cela désigne encore le rôle primordial des formations géologiques et justifie la focalisation faite dans cette thèse sur la question des eaux souterraines sur les basses eaux.

## 4 Suivi des eaux souterraines durant la période estivale

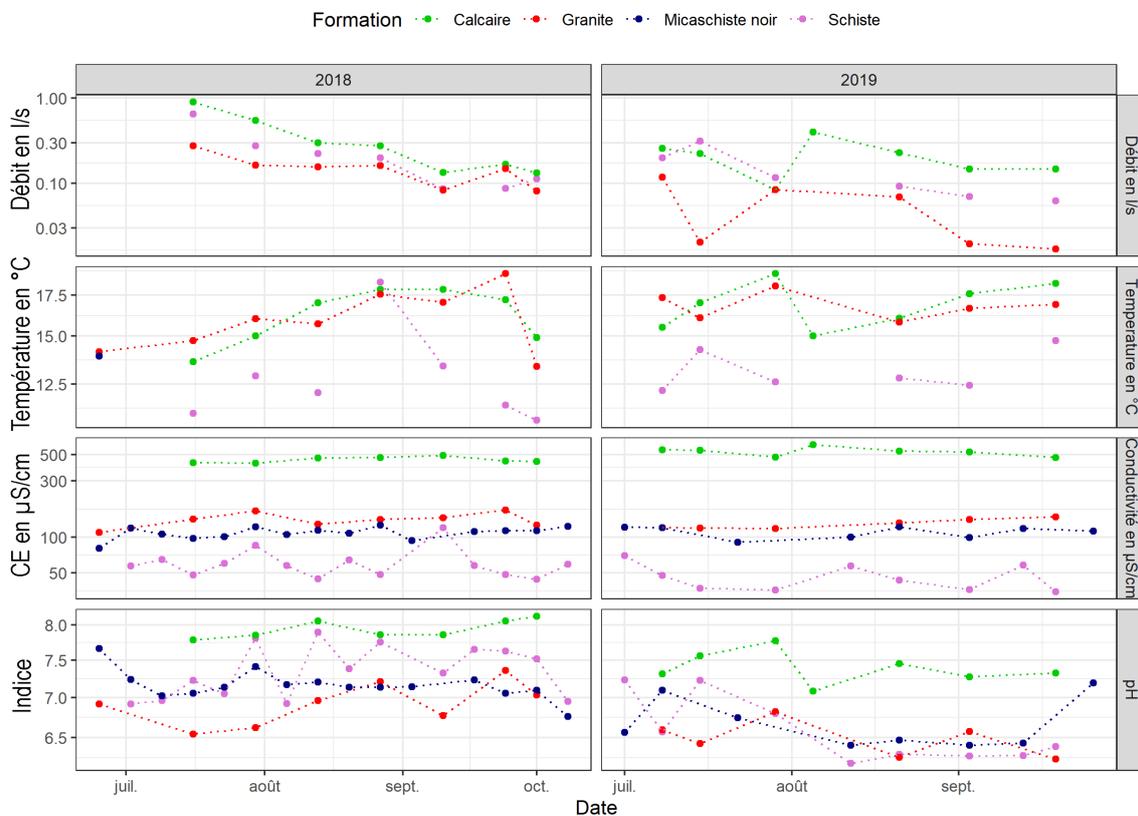
Pour continuer l'analyse de la variabilité saisonnière, après avoir réalisé cette analyse sur les eaux de surface et avoir pointé le rôle de la géologie dans la variation de la géochimie de ces eaux, l'analyse portera sur la variabilité saisonnière des eaux souterraines. Pour réaliser ce suivi durant la période de basses eaux, 68 sites d'eaux souterraines ont été échantillonnés et analysés. Sur ce panel d'eaux souterraines, vingt-trois ont été suivies à minima mensuellement et quatorze l'ont été bi-hebdomadairement sur l'un des deux étés (Figure 1.16 et figure 1.17). Cette section s'organisera en trois parties correspondantes aux suivis de trois indicateurs différents, en premier lieu sera abordé le suivi des paramètres physico-chimiques, ensuite le suivi des ions majeurs et enfin le suivi du rapport isotopique des isotopes stables de la molécule d'eau.

### 4.1 Analyse des paramètres physico-chimiques dans les eaux souterraines.

La figure 2.12 révèle la variation estivale des paramètres physico-chimiques, la température de l'eau, la conductivité électrique, le potentiel hydrogène, le potentiel Redox et l'oxygène dissous, des eaux souterraines suivies à minima bi-hebdomadairement (Table B.3). L'analyse de cette figure permet de constater des variations de comportement entre les différents paramètres et entre les eaux souterraines. Pour l'oxygène dissous et le pH, les valeurs sont relativement stables et ne contiennent pas de variation importante sur l'ensemble de la période. Une variation du pH est toutefois visible au moment des pluies automnales, qui entraînent une baisse significative du pH sur la totalité des eaux souterraines échantillonnées. Pour l'Eh, on observe des fluctuations importantes sur l'ensemble de la période estivale, mais aucun schéma ne semble se dégager dans cette dynamique.

Pour les autres paramètres mesurés, conductivité électrique, température de l'eau et débit, on observe des variations importantes durant la période des basses eaux. La température des eaux souterraines suit la température des eaux de surface avec toutefois un décalage de quelques semaines. Le pic de température a lieu début septembre pour les eaux souterraines (alors qu'il est mi-août pour les températures des eaux de surface). La baisse qui suit ce pic commence avant l'arrivée des premières pluies automnales. La conductivité et le débit des sources sont eux fortement liés aux débits des cours d'eau et donc aux pluies. Le suivi des débits des sources permet d'identifier une forte diminution du débit de l'ensemble des sources durant la période estivale. La hausse des débits des sources après les pluies estivales n'est pas très marquée sur la majorité des sources. L'impact des pluies sur le bassin versant reste modéré, car la pluie importante d'août 2018 n'est observable que sur une des huit sources. Il convient cependant de rappeler que le suivi des débits n'est pas continu et ne permet donc pas de discerner la réactivité des sources aux pluies sur des temps courts. Pour la conductivité électrique, celle-ci augmente jusqu'à l'étiage puis chute lors des premières pluies importantes automnales. Cela s'explique par la dilution des eaux du réservoir amenée par l'infiltration des eaux la pluie. Il est intéressant de noter que l'épisode pluvieux

d'août 2018 n'est pas visible sur le suivi de la conductivité électrique sur les eaux souterraines contrairement aux eaux de surface à part sur une source (station de Mont Redon, figure 2.12).



**Figure 2.12.** Variation des paramètres physico-chimiques sur les eaux souterraines. CE : Conductivité électrique. Le potentiel redox et l'oxygène dissous ne sont pas donnés du fait de la stabilité de ces deux paramètres.

L'analyse de la figure 2.12 permet également de remarquer des différences importantes sur le pH et la conductivité électrique entre les différentes eaux souterraines échantillonnées. Ces écarts sont en lien avec la nature de la formation drainée par les eaux souterraines. Cette analyse en lien avec les formations géologiques permet de les caractériser :

- pour les eaux souterraines issues des formations sédimentaires, les conductivités et les pH sont élevés, supérieurs à 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour la conductivité et proches de 8 pour le pH ;
- sur les formations granitiques (et des orthogneiss) les conductivités et les pH sont modérés, entre à 100 et 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour la conductivité électrique et inférieur de 7 pour le pH ;
- pour les schistes, la EC et le pH sont plus faible, avec des valeurs inférieures à 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour la conductivité électrique et proche entre 6 et 7 pour le pH.

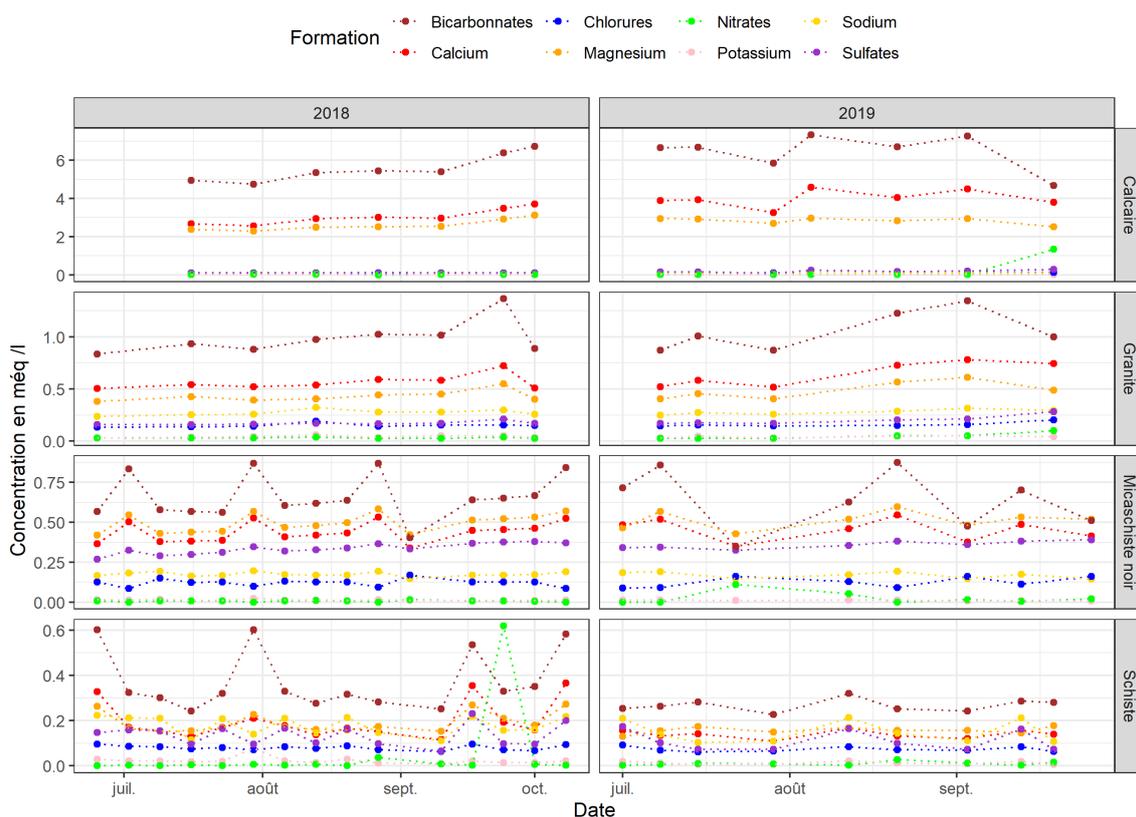
Cependant, la comparaison des variations saisonnières en pourcentage pour la conductivité électrique est comparable pour l'ensemble des eaux souterraines avec une augmentation proche de 15 %. Certaines eaux souterraines très peu concentrées issues des formations schisteuses principalement Mont Redon et le pont de la Barthe présentent toutefois des hausses plus importants de la EC allant jusqu'à 30% (Figure C.17).

Les variations entre les deux années comparées (2018 et 2019) sont similaires sur l'ensemble des paramètres mesurés. Les écarts observés sur la figure 2.12 sont seulement dus à des plages temporelles différentes (de mai à octobre pour 2018 et d'avril à décembre pour 2019).

## 4.2 Analyse des éléments majeurs dans les eaux souterraines.

### 4.2.1 Étude de la variation saisonnière des éléments majeurs des eaux souterraines

Si l'on regarde plus en détail les différents ions présents dans les eaux souterraines. On observe sur la figure 2.13 une variation similaire à celle observée sur la conductivité, avec une hausse des teneurs durant la période de basses eaux puis une baisse après l'étiage et les pluies automnales. Comme sur la conductivité électrique on observe un impact de la pluie d'août 2018 (seule pluie importante durant l'été 2018) uniquement sur quelques sources situées dans les schistes. La proximité géographique de ces points ne semble pas être un élément à prendre en compte, car d'autres sites d'eaux souterraines dans la même zone ne comportent pas cette variation. Au niveau de la variation durant la période estivale, une hausse moyenne des teneurs de 17 % est observée pour toutes les sources échantillonnées (peu importe la formation géologique concernée) et ces valeurs sont comparables entre les deux étés étudiés (18% pour 2018 contre 16% pour 2019).



**Figure 2.13.** Variation des ions majeurs mesurés par lithologie dans les eaux souterraines collectés à minima bi-hebdomadairement durant les étés de 2018 et 2019. Les valeurs sont données en moyenne par formation lithologiques.

Les ions majeurs principaux sont pour la majorité des eaux le bicarbonate, le magnésium et le calcium et les variations observées concernent principalement ces éléments. Cette hausse est particulièrement marquée pour les eaux issues des formations sédimentaires où ces éléments représentent plus de 90 % de la somme totale des ions.

Certaines formations possèdent des variations importantes sur d'autres éléments. Les eaux issues des granites et des schistes et plus particulièrement les micaschistes riches en quartz et en feldspath possèdent une proportion importante de sodium et une forte variation de cet élément. Les micaschistes noirs ressortent également avec une teneur importante en sulfates et en magnésium et expriment des hausses importantes de ces éléments. Les concentrations en mEq/l comprennent de fortes différences en lien avec les géologies drainées par les eaux souterraines. Les valeurs maximums de teneurs sont par exemple de 0,4 mEq/l pour des eaux schisteuses jusqu'à 8 mEq/l pour les eaux calcaires<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Un graphique présentant les résultats individuellement par source sont visible en annexe C.18

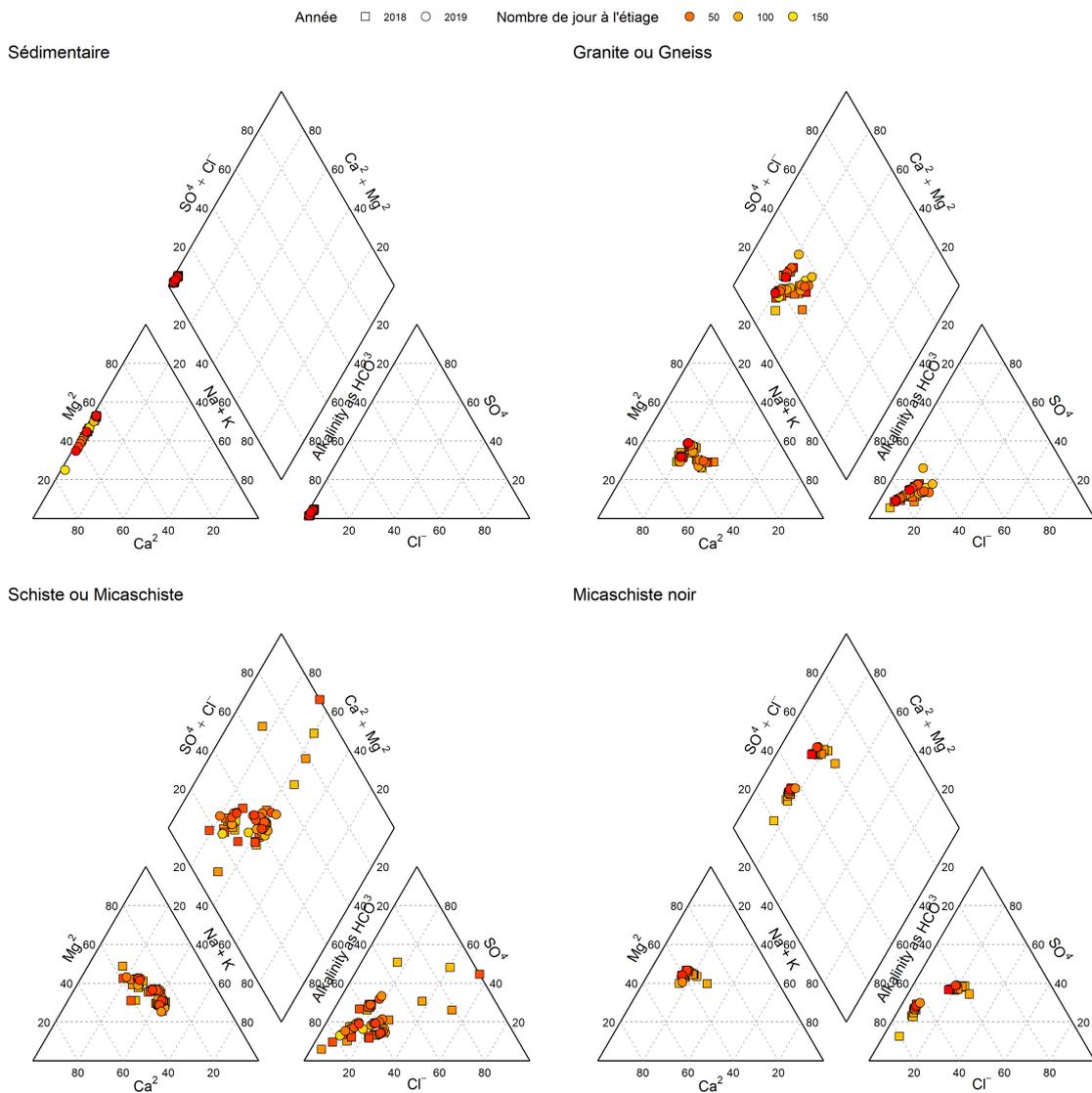
#### 4.2.2 Étude de la variation saisonnière de la signature géochimique des eaux souterraines

Après avoir analysé la variation saisonnière des ions majeurs, l'analyse suivante portera sur l'évolution de la signature géochimique des eaux souterraines. Cette signature se caractérise par l'ensemble des proportions des différents éléments présents dans l'eau (principalement les ions majeurs).

L'analyse des éléments en proportion présentés dans la figure 2.14 expose de légères variations pour les différentes eaux souterraines échantillonnées :

- les eaux issues des formations sédimentaires ne présentent aucune variation dans leurs signatures de manière temporelle. On constate toutefois un gradient de signature entre les eaux issues des calcaires et des calcaires dolomitiques ayant de plus grandes quantités de  $Mg^{2+}$  ;
- les eaux issues des granites, des schistes et des gneiss possèdent une dispersion plus importante dans leurs signatures, mais ne comportent pas de variation temporelle significative à part une tendance légère à la hausse de la proportion de bicarbonate ;
- les eaux provenant des micaschistes noirs identifient une légère variation saisonnière marquée par une hausse de la proportion de  $Mg^{2+}$  pour les cations et une tendance vers un pôle marqué en  $HCO_3^-$  et en  $SO_4^{2-}$  pour les anions.

Ces légères variations saisonnières observées sur les différentes eaux souterraines révèlent l'homogénéité de certains des réservoirs et laissent supposer qu'ils sont alimentés par une seule masse d'eau. En effet, les variations restent faibles et aucun changement de faciès n'est visible dans la géochimie durant la période estivale. Les variations observées correspondent vraisemblablement à des phénomènes de concentration des eaux connectés à l'impluviosité et non à des alimentations plus profondes qui seraient susceptibles de provoquer des changements dans les pôles. Néanmoins, l'impact de la pluie sur certaines sources peut laisser supposer que le bassin comprend des réservoirs moins importants du fait qu'ils sont davantage impactés à l'échelle hebdomadaire par des eaux pluviales.



**Figure 2.14.** Variation des pôles géochimiques pour les eaux souterraines selon les différentes lithologies identifiées dans le bassin.

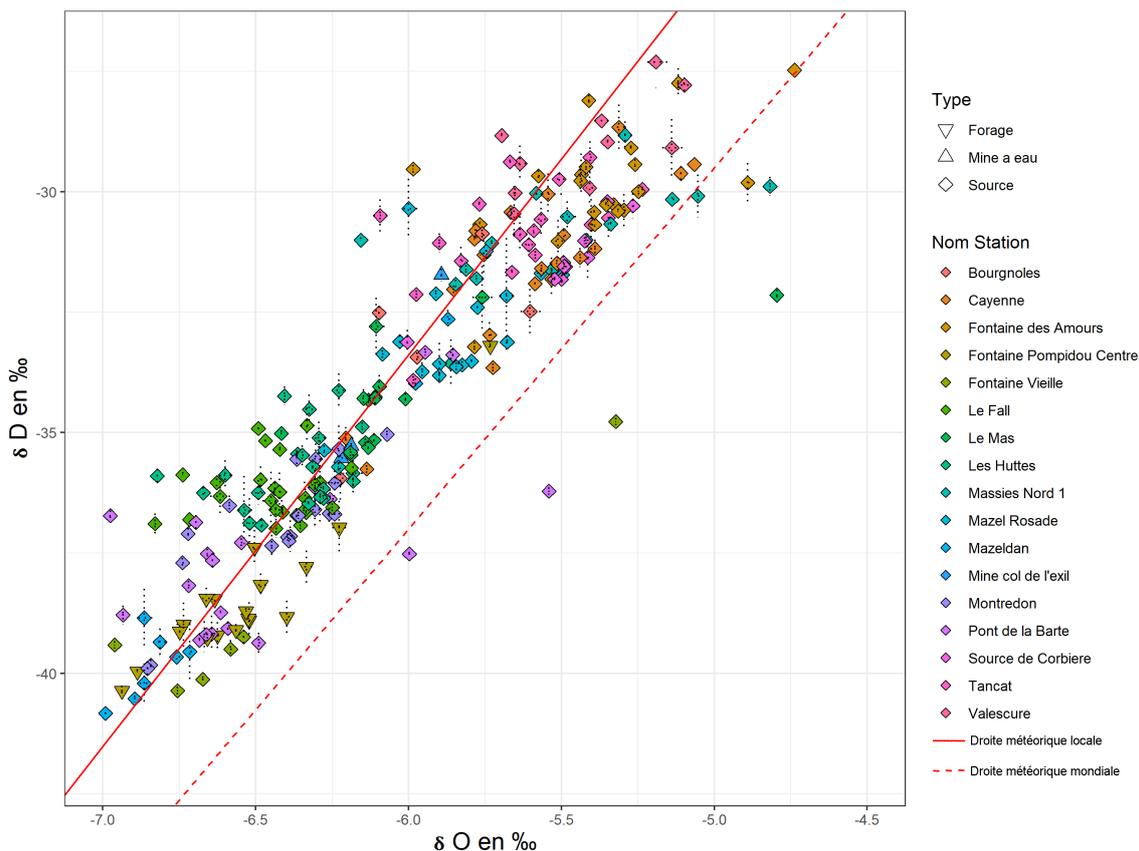
L'analyse de ces éléments est donc cohérente avec celle vue sur les eaux de surface que ce soit au niveau de la concentration des ions majeurs ou de leur variation durant la période estivale. Cela permet aussi de conforter l'hypothèse d'une alimentation des eaux de surface durant les basses eaux principalement faites par les eaux souterraines.

## 4.3 Suivie de la variation des rapports isotopiques des stables de la molécule d'eau

### 4.3.1 Présentation des résultats généraux

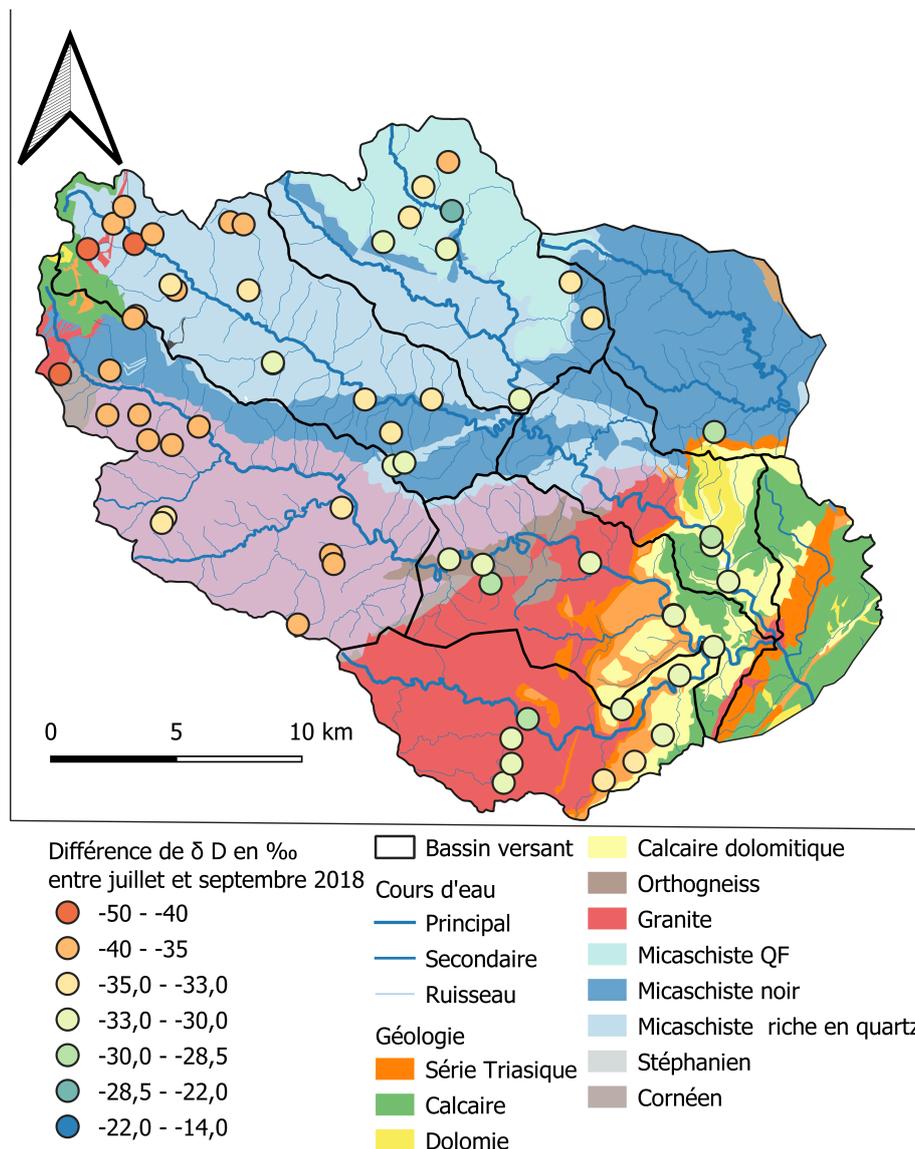
Après avoir constaté le suivi des ions majeurs permettant de constater la faible variation des pôles géochimiques des eaux durant les basses eaux, le suivi des isotopes stables de la molécule d'eau a été réalisé. L'intérêt d'ajouter ces analyses à celles déjà présentées vient du caractère conservatif des rapports isotopiques, ce qui permet d'en faire des traceurs pertinents pour différencier les eaux selon l'origine de leurs précipitations ou, l'altitude de leurs recharges. Les rapports des isotopes stables de la molécule de l'eau sont exprimés par le rapport en  $^2H$  et le  $^1H$  en ‰. De nombreuses études montrent la relation de ces isotopes avec l'origine du champ précipitant, l'altitude de la recharge ou l'intensité d'un évènement pluvieux (Celle, 2000).

L'analyse des résultats du rapport isotopique réalisée sur les eaux souterraines est observable sur la figure 2.15. Elle expose des variabilités assez importantes tant au niveau du rapport des isotopes de l'oxygène que de l'hydrogène (-40 à -28  $\delta H$  et de -7 à -4.5  $\delta^{18}O$ ). On remarque que les points s'alignent bien sur la droite météorique locale permettant de valider la cohérence des analyses. La variabilité du rapport isotopique semble liée à l'altitude de la zone de recharge. Un gradient apparaît entre les sources selon leurs altitudes dans le bassin. Les sources les moins appauvries (-30 en  $\delta H$  et -5.5 en  $\delta^{18}O$ ) sont localisées sur l'aval du bassin et celles les plus enrichies sont localisées sur les zones les plus en amont (-40 en  $\delta H$  et -6.5 en  $\delta^{18}O$ ).



**Figure 2.15.** Rapport des isotopes stables de la molécule d'eau sur les eaux souterraines. La ligne rouge en pointillé correspond à la droite météorique mondiale définie par l'AIEA (Bouchaou et al., 2009; Klaus et al., 2015)<sup>4</sup> et celle pleine correspond à la droite météorique locale.<sup>5</sup>

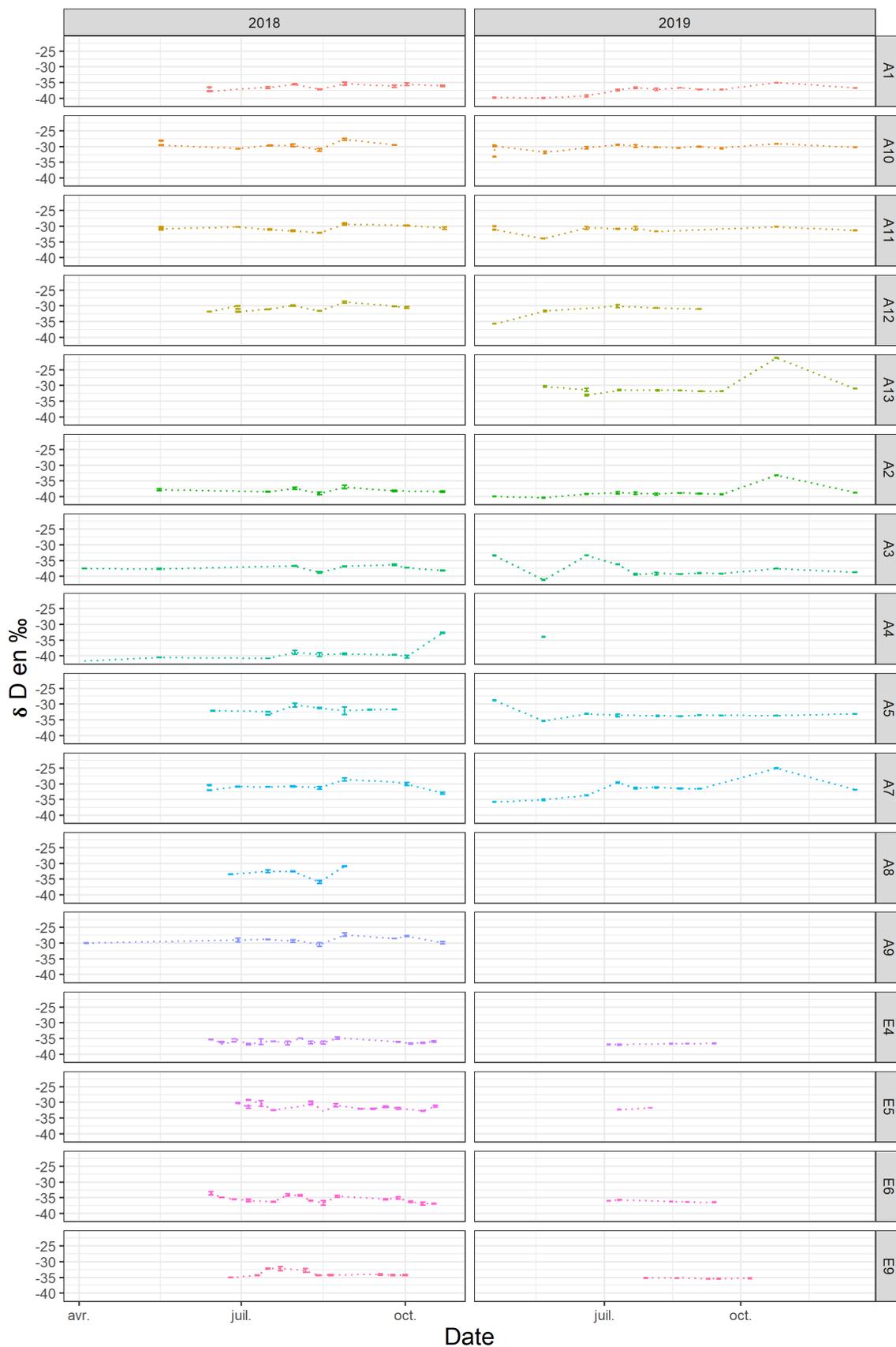
Cette observation est particulièrement visible au travers d'une présentation spatialisée des résultats du rapport des isotopes stables de l'hydrogène (Figure 2.16). Le choix de représenter uniquement le rapport des isotopes de l'hydrogène vient de la plus grande gamme de variabilité dans ce rapport ce qui permet de simplifier l'observation des variations entre les eaux souterraines. On constate en analysant cette carte, qu'un gradient amont aval d'appauvrissement du deutérium est observable. Les valeurs sont ainsi plus enrichies à l'aval du bassin et dans le versant sud et plus appauvri sur la partie amont et dans les nord-ouest du bassin. Cette variation est cohérente avec la topographie du bassin de supposer que l'origine des eaux souterraines en période de basses eaux est majoritairement méditerranéenne.



**Figure 2.16.** Carte du rapport isotopique moyen du Deutérium pour les eaux souterraines.

#### 4.3.2 Variation saisonnière du rapport isotopique

Concernant la variation saisonnière du rapport isotopique, celui-ci ( $^2H$ ) est présenté sur la figure 2.17. On observe que celle-ci est très faible durant la période estivale. Elle est pour la plupart des stations inférieures à 0.2 ‰ pour les isotopes de l'hydrogène. La figure 2.17 présente uniquement les variations pour les isotopes de l'hydrogène, mais les résultats sont similaires pour les isotopes de l'oxygène (Figure C.20).



**Figure 2.17.** Variation de la composition en Deutérium (D) de la molécule d’eau pour les eaux souterraines. Le delta D est exprimé en rapport entre le  $^2D$  et le  $^1H$ . Les eaux souterraines A8 et A9 n’ont pas été échantillonnées en 2019. Une carte positionnant les codes des eaux souterraines est disponible en annexe (Figure C.5)

L'analyse de la variabilité par stations permet d'identifier la variation d'une seule station : A1 (source de Mont Redon), mais celle-ci reste très limitée (inférieur à 5 points). Cette même station expose également des différences importantes sur sa signature géochimique. L'influence des pluies reste faible, mais visible sur quelques événements de pluies automnales (un en 2018 et un en 2019). Le plus important est celui de 2019 avec un pic dont le signal est visible sur six des huit stations analysées à cette date. Cependant, cet événement ne provoque pas de changement durable et malgré le pic important observé sur certaines stations, la valeur revient à la normale sur la mesure suivante.

Les variations restent donc très faibles ce qui révèle une stabilité dans ce rapport pour les différentes eaux souterraines et donc une même origine de la recharge durant l'ensemble de la période de basses eaux. Cette stabilité permet de déduire une homogénéité dans la recharge sur l'ensemble du bassin. De plus, la stabilité du signal après des événements pluvieux pourrait également laisser entrevoir une ressource en eau importante dans les réservoirs, du fait de l'impact faible de la pluviométrie dans le signal.

## 5 Conclusion

En conclusion, le suivi des eaux de surface des paramètres physico-chimiques expose une relation forte du débit avec la conductivité ( $R^2$  de 0.99 sur certaine station) et faible avec les autres paramètres mesurés. Cette relation conductivité vs débit est d'ailleurs suffisamment forte pour mettre en place des régressions permettant d'estimer les débits de stations jaugés directement à partir de la mesure de conductivité. Les résultats présentent des incertitudes de 30 % similaires à celles des jaugeages traditionnels (Despax, 2016; Kiang et al., 2018). Cette technique pourrait d'ailleurs être mise en oeuvre en complément des jaugeages traditionnels et pourrait améliorer ainsi la fiabilité des estimations de débit de certaines stations. L'application de ces régressions sur d'autres sites limitrophes donne des résultats légèrement moins précis notamment sur les bassins de très petites tailles ou les plus éloignés des bassins versants étudiés. L'analyse du choix des régressions révèle le lien important entre la géologie des bassins et la conductivité électrique du cours d'eau soulignant ainsi l'importance des eaux souterraines en situation de basses eaux.

Le suivi des eaux souterraines confirme cette affirmation et montre des conductivités électriques ainsi que des concentrations des ions majeurs similaires à celles observées dans les eaux de surface. Les variations dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface sont relativement faible et très similaires (entre 15 et 20 % de hausse de juillet à l'étiage pour la EC et les ions majeurs) ce qui renforce encore l'hypothèse d'une alimentation des cours d'eau majoritairement issue des eaux souterraines. L'analyse de la variation des eaux souterraines ne dévoile pas de rupture dans leur signature géochimique au cours de la période d'observation. Les variations observées s'expliquent par une absence de dilution ou une concentration des ions en solution des eaux dans les réservoirs associés à une absence de recharge durant la période estivale. Cette similarité dans les résultats sur la conductivité électrique, les ions majeurs et les isotopes stables de l'eau révèlent une certaine homogénéité des réservoirs et une absence probable de contribution d'eaux souterraines profondes et anciennes. La stabilité de ces paramètres permet également de supposer une taille assez importante des réservoirs, car les signatures géochimiques plupart des sources sont peu ou pas affectées par les précipitations estivales.

## POINTS CLÉS DU CHAPITRE 2

- **Suivi des eaux de surface :**
  - l'étude de la relation entre le débit et les paramètres physico-chimiques identifient :
    - \* une relation forte entre la EC et le débit où la EC  $\uparrow$  quand le débit  $\downarrow$  ;
    - \* une absence de relation avec le potentiel redox
    - \* les autres paramètres : pH, T (température) de l'eau et  $O_2$  dissous sont liés à la pluviométrie pour le pH et à la T de l'air pour la T de l'eau et  $O_2$  dissous ;
  - une relation identique à celle entre le débit et la CE est également visible pour les ions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $HCO_3^-$  et dans une moindre mesure pour les ions  $Na^+$ . Les ions  $K^+$ ,  $Cl^-$  et  $NO_3^-$  n'expriment pas de variations saisonnières ;
  - les précipitations estivales entraînent de faibles impacts sur le débit et la EC. Les variations sont de courtes durées et le niveau initial est atteint au maximum au bout de trois jours.
  
- **Application de la relation débit conductivité pour une estimation du débit :**
  - l'établissement d'une régression entre le débit spécifique et la CE est satisfaisant avec des indicateurs mesurés relativement bons ( $R^2$  moyen de 0.86 et RMSE moyen de 55 %) ;
  - les stations présentent toutefois des régressions de qualités différentes :
    - \* les stations de la Borgne, de Saint-Jean-du-Gard et de Mialet ont des résultats très satisfaisants ( $R^2 > \grave{a}$  0.92 et un RMSE  $<$  à 25 %) ;
    - \* les stations de l'Aube Morte, du Martinet et de Saint-André-de-Valborgne ont des résultats satisfaisants ( $R^2 > \grave{a}$  0.8 et un RMSE  $<$  à 50 %) ;
    - \* les stations sur la Salendrinque et celle de Sollières (Gardon de Saint-Étienne) ont des résultats mitigés ( $R^2 > \grave{a}$  0.7 et un RMSE  $<$  à 102 %).
  - l'application de ces relations sur des stations connues permet de recalculer les débits à partir de la EC et d'obtenir des débits ayant une RMSE moyenne de 30 % avec les débits mesurés ce qui reste acceptable et ouvre la possibilité d'une utilisation plus large ;
  - l'application de ces régressions sur les zones non jaugées révèle dans un premier temps l'importance de la nature du substratum dans le choix de la régression utilisée. Les résultats obtenus sont bons sur une partie stations (erreurs moyennes  $<$  à 60 % pour 16 des 42 stations). Les résultats non satisfaisants mettent en évidence les limites de la méthode (besoin d'une forte proximité géographique et d'une taille de bassin  $>$  à 10 km<sup>2</sup>).
  
- **Suivi des eaux souterraines :**
  - le suivi des eaux souterraines permet d'observer une hausse de la EC et des ions majeurs similaires entre les eaux souterraines et de surface. Les eaux de surface sont donc alimentées majoritairement par les eaux souterraines durant la période de basses eaux estivales ;
  - la signature géochimique des eaux souterraines par contre n'exprime pas de variation dans sa signature à part une hausse du % de  $HCO_3^-$  pour deux formations (granite et schistes) ;
  - le suivi de la signature des isotopes stables de l'eau dans les eaux souterraines permet de noter le lien entre l'altitude de la recharge et la signature isotopique, mais ne présente pas de variation saisonnière pouvant révéler un changement de réservoir ;
  - l'impact des pluies sur les eaux souterraines autant que ce soit sur les ions majeurs ou sur les isotopes stables de l'eau est de très courte durée, ce qui semble indiquer une stabilité dans la production des sources et donc une taille des réservoirs pouvant être importante.



## Chapitre 3

# Identification de l'origine de l'eau durant l'étiage. Application au bassin versant du Gardon de Sainte-Croix

### Table des matières

---

1. Introduction
  2. Identification de la contribution des réservoirs durant les basses eaux
  3. Essai d'application de la méthode avec des données libres
    - 3.1. Sélection des points et des paramètres utilisés dans le modèle
    - 3.2. Définition des pôles géochimiques
    - 3.3. Résultats
    - 3.4. Discussion et conclusion
  4. Intercomparaison des résultats avec d'autres traceurs
    - 4.1. Application de l'approche avec les éléments et traces métalliques comme traceurs
    - 4.2. Utilisation des molécules organiques comme traceurs des stations d'épuration
  5. Analyse des isotopes de l'eau sur le Gardon de Sainte-Croix
  6. Conclusion
- 

#### Question du chapitre :

- Peut-on caractériser les différentes masses d'eau pour investiguer puis quantifier leurs origines selon le réservoir géologique et étudier l'évolution de cette contribution durant l'étiage ?

# 1 Introduction

La question de l'origine de l'eau qui alimente les rivières a été identifiée comme une question principale en hydrologie (Smakhtin, 2001). L'importance de cette question s'intensifie au vu des problématiques de raréfaction de la ressource en eau qu'entraîne le changement climatique. Les périodes de basses eaux et particulièrement l'étiage sont spécifiquement affectées par ces changements avec une diminution du débit. De plus, durant ces périodes, la ressource est limitée et le besoin de comprendre les dynamiques de stockage et de restitution des réservoirs est plus fort. Les bassins versants méditerranéens cévenols sont particulièrement concernés par cette thématique. Ils présentent des étiages très marqués, typiques de ces zones méditerranéennes. L'année 2017 s'illustre à ce titre avec des basses eaux se prolongeant jusqu'en décembre pour les bassins étudiés. En parallèle, avec l'augmentation de la population estivale et l'irrigation à des fins agricoles, la demande en eau augmente durant les basses eaux et conduit à une aggravation des tensions sur la ressource.

Ce chapitre s'intéresse au développement d'une méthode d'identification puis de quantification de la contribution des différents réservoirs contribuant au débit du cours d'eau. Comme nous avons pu le constater dans le chapitre précédent (Chapitre 2), la différenciation des eaux souterraines est liée principalement à la géologie des réservoirs. Le choix a donc été fait de différencier la contribution des différents réservoirs à partir de la géologie. La méthode mise en place sera développée et appliquée sur un sous-bassin-versant, avant d'envisager la généralisation de la méthode sur la totalité de la zone d'étude. Le choix du bassin versant du Gardon de Sainte-Croix a été fait, car il possède des propriétés favorables à cette étude :

- il rassemble une grande partie de la géologie des Cévennes avec la présence des trois formations principales identifiées sur l'ensemble du bassin versant (présence de schistes, de granite et de formation calcaire) ;
- son débit spécifique d'étiage est également plus important que sur les bassins versants voisins ce qui pose la question d'une explication de cette plus grande productivité ;
- il offre également une faible anthropisation et peu d'anciennes activités minières, ce qui limite donc l'impact anthropique dans le fond géochimique.

Ce chapitre s'organisera autour de quatre parties :

1. la première sera la présentation d'un article soumis à la revue *Hydrology and Earth System Sciences (HESS)* s'intitulant : *Identification of the contributing area to river discharge during low-flow period* ;
2. la seconde présentera un test de la méthode en utilisant des données publiques et accessibles en France issue du Portail national d'accès aux données sur les eaux souterraines (ADES) en lieu et place des échantillonnages et analyses menées spécifiquement pour cette étude;
3. la troisième partie traitera d'une comparaison des résultats sur les contributions des réservoirs en utilisant la même méthode, mais de nouveaux traceurs (éléments et traces métalliques et les molécules organiques);

4. enfin la quatrième partie dévoilera l'analyse des isotopes de la molécule d'eau sur ce bassin sera présentée et permettra de discuter des résultats.



## 2 Identification of the contributing area to river discharge during low-flow period

**Author** : Gillet Maxime<sup>1,2</sup>, Le Gal La Salle Corinne<sup>1</sup>, Ayrat Pierre Alain<sup>2,3</sup>, Khaska Somar<sup>1</sup>, Martin Philippe<sup>3</sup>, Verdoux Patrick<sup>1</sup>

1: Université de Nîmes, unité de recherche Chrome France, F-30021 Nîmes Cedex 1

2: Hydrosociences Montpellier, Univ. Montpellier, IMT Mines Ales, IRD, CNRS, Ales, France

3: UMR 7 300 Espace CNRS, Université d'Avignon France

Soumis à Hydrology and Earth System Sciences le 20/05/2021

Accepté le 09 Novembre 2021.

Publié le 13 Décembre 2021.

### Résumé étendu

La sévérité croissante des sécheresses hydrologiques dans le bassin méditerranéen liée au changement climatique soulève le besoin d'améliorer la compréhension des processus hydrologiques durant les périodes de basses eaux jusqu'à l'étiage. L'objectif de cet article est ainsi d'évaluer la viabilité d'approches utilisant des traceurs simples, telles que les ions majeurs dans une approche de modélisation géochimique. Cette modélisation a pour objectif, dans un premier temps, d'identifier la contribution des différents réservoirs géologiques contribuant au début puis de quantifier leur contribution durant l'ensemble de la période de basses eaux estivales.

L'approche développée ainsi couple les données géochimiques et hydrologiques, et, est appliquée à un bassin versant cévenol (le bassin versant du Gardon de Sainte-Croix). Pour cela, un suivi des eaux souterraines et des eaux de surface est réalisé durant deux périodes de basses eaux estivales (sur les années 2018 et 2019).

La méthode développée se fonde sur une identification des pôles géochimiques par l'analyse de la signature des eaux souterraines collectées sur les différentes formations présentes sur le bassin versant. L'identification cible donc une différenciation des pôles géochimiques selon la nature du substratum drainé. Après l'identification des pôles, une approche de validation multiple a été mise en place pour renforcer leurs robustesses.

La première de ces deux approches se base sur une approche de lixiviation dont le but est pour chaque formation géologique de comparer la signature du pôle géochimique obtenu sur les eaux souterraines et sur les eaux issues de lixiviations des roches. Cela permet de confirmer la validité des signatures des différents pôles géochimiques définis et confirme également que l'eau du pôle géochimique est bien issue de la formation géologique. La seconde approche est statistique. Elle repose sur une méthode de classification statistique, le k-means, pour identifier les pôles géochimiques au sein de l'ensemble des eaux souterraines collectées. Cette classification est ensuite analysée spatialement pour examiner le lien entre la géologie et les différentes classes définies par la méthode.

Ces deux approches permettent ainsi de renforcer grandement la validité des pôles géochimiques définis. Ce qui est souvent pointée comme un des points problématiques de l'utilisation des modèles de mélange en géochimie.

L'utilisation du modèle de mélange G-EMMA est ensuite utilisée pour estimer la part d'eau de la rivière issue des différentes formations géologiques. Puis ces proportions sont couplées aux débits mesurés permettant d'obtenir des débits par formation. Pour permettre de renforcer la validité de la signature géochimique définie, quatre différentes méthodes définissant différemment cette signature sont testées et comparées ("fenêtre temporelle", Moyenne inter annuelle estivale, moyenne par formation géologique et la moyenne des lixiviats). Les résultats observés sont comparables sur les tendances observées et permettent de renforcer la validité des résultats.

La méthode mise en place présente des résultats concluants. Trois pôles sont ainsi identifiés, est correspondent aux trois principales formations du bassin versant : les micaschistes riches en quartz, les micaschistes noirs et les calcaires. Les approches de validation permettent de valider ces pôles identifiés en comparant les résultats des différentes méthodes. Les quatre méthodes utilisées pour définir la signature géochimique dans le modèle présenté des résultats très similaires (différence de moins de 10 %) bien que les méthodes plus englobantes dans la variabilité accordée à la signature donnent des résultats présentant des gammes de résultats plus importantes. Un pôle géochimique d'eaux anthropiques correspondant à la STEP du bassin versant a été ajouté aux autres pôles pour permettre de quantifier la contribution des eaux issues des activités humaines.

L'analyse de la contribution des trois différentes formations et de celle de la STEP montre des résultats très différents. Le débit dans le cours d'eau en étiage est principalement fourni par les eaux des micaschistes noirs (60 %), puis par les eaux des micaschistes riches en quartz (30 %) et ensuite par l'eau des calcaires (10 %). Cependant, les proportions sont bien différentes en début d'été ou les contributions des micaschistes riches en quartz et des micaschistes noirs sont pratiquement inversées par rapport à l'étiage (55 % pour les MSQ et 35 % pour les MSN). La contribution des calcaires reste relativement stable durant les basses eaux (de 5 à 8 % du début des basses eaux à l'étiage). La contribution des eaux anthropiques est très minoritaire (- de 2 %) et ne présente que peu de variation durant les basses eaux.

Cette dynamique de contribution des formations schisteuses est très intéressante au vu de leurs proportions affleurantes. Au début de la période estivale, les contributions restent proches de la proportion d'affleurements en surface. Puis la contribution des micaschistes quartzeux chute au profit de la contribution des micaschistes noirs qui peut atteindre pour l'étiage le plus intense près de 70 % pour seulement 25 % de la superficie affleurante.

En complément de ces mesures de contribution sur l'aval du bassin, une approche spatialisée a également été menée permettant de mesurer le débit et d'estimer la contribution des réservoirs le long du cours d'eau principal et sur les principaux affluents. L'analyse de ces résultats permet d'identifier une forte dissymétrie entre les versants du bassin. Les débits spécifiques mesurés sur les cours d'eau du versant nord sont autour des 0.1 l/s/km<sup>2</sup> alors qu'ils sont proches de 2 l/s/km<sup>2</sup> en étiage pour le versant sud. Cette différence concorde avec les résultats de contribution générale, car le versant sud est marqué par la présence de micaschistes noirs alors que la partie nord n'est composée que de micaschistes riches en quartz.

Cette différence significative dans la productivité des séries schisteuses semble s'expliquer par une différence d'altération de la formation. Cependant, les résultats ne permettent pas de valider cette hypothèse. En effet, cela peut également venir d'une différence d'orientation de la schistosité entre les versants (effet "boite aux lettres" pour le versant sud) ou par des différences marquées dans la fracturation des roches.

## 2.1 Introduction

An increase in the severity of hydrological droughts, both in terms of duration and intensity found to be related to climate change, has been observed in the Mediterranean basin (Aubé, 2017; Bard et al., 2012; Giuntoli et al., 2015; Marx et al., 2018; Ruiz-Villanueva et al., 2014; Sauquet et al., 2015; Van Vliet et al., 2013; Vidal et al., 2016). The increase in the severity of low-water levels contributes to degrading the water resources both in terms of quantity and quality, (Nosrati, 2011; Chiogna et al., 2018) thus impacting ecosystems connected to the river (Folegot et al., 2018). This trend enhances the need for a better understanding of the hydrological processes during these periods of resource scarcity (Buytaert et al., 2006; Chiogna et al., 2018; Correa et al., 2017). Investigations on the processes that sustains streamflow have been identified as a requirement to understanding the dynamics of the hydrological system (Smakhtin, 2001). Hence, as a first step, identifying the origin of the water that feeds streamflow during low-water episodes is essential.

The approach often used in the study of low-flows targets the contribution dynamics of the different units of the watershed during those periods (Blumstock et al., 2015; Cartwright and Morgenstern, 2012; Cook et al., 2006) by focusing on the differences of contributions amongst the major units of the watershed, i.e. shallow groundwater, deep groundwater, rainfall, sub-surface, or on the exchanges with the water table in lowland areas (Petelet-Giraud et al., 2018; Blumstock et al., 2016). Many studies emphasize the predominance of groundwater in maintaining flows in mountain areas (Tetzlaff and Soulsby, 2008) and more generally in maintaining baseflow. It is also commonly accepted that the process of baseflow generation is controlled by the nature of the geology of the watershed (Bloomfield et al., 2009; Farvolden, 1963; Freeze and Cherry, 1979; Neff et al., 2005; Smakhtin, 2001; Tague and Grant, 2004). Some studies investigated the origin of water in a stream based on the geological nature of the reservoir during high flow (Petelet-Giraud et al., 2018; Floriancic et al., 2018), but this has rarely been applied to low-flow. The aim of this study was, therefore, to identify and then quantify the contributions of the different geological reservoirs during low-water conditions in a watershed showing a variety of geological facies.

The methods usually used to investigate the origin of water commonly conceptualise catchment areas in different landscape entities with specific geochemical signatures, and then unravel each reservoir contribution using hydrogeochemical mixing models, such as the End-Member Mixture Analysis (EMMA) (Christophersen and Hooper, 1992; Ali et al., 2010; Correa et al., 2017; Inamdar et al., 2013; Hooper, 2001). This approach considers the hydrogeochemical composition of the river water to be the result of the mixture of the different reservoirs contributing to the flow (Christophersen et al., 1990). Assumptions of conservative behaviour and linear mixing process are both equally necessary to run mixing models (Hooper, 2001). The contribution of each end-members is identified by tracing all potential water contribution to the stream flow, selected according to their ability to represent the overall variability of the geochemical signature of the stream data (Levia, 2011). The main interest of the EMMA analysis resides in its ability to consider the whole dispersion of the tracers and thus considering all possible mixing configuration associated with their output probabilities in the runs of the model (Barthold et al., 2017, 2011). With

this tool, hydrogeochemical information is particularly valuable when used in combination with hydrometric data (Buttle, 1994; Inamdar et al., 2013). The use of this model with geochemical and hydrological data permits the decomposition of the discharge in several ways. It is thus possible to quantify the proportion of water coming from different seasonal recharges or to quantify the proportion coming from different units of the discharge (Ali et al., 2010; Correa et al., 2017; Delsman et al., 2013; Inamdar and Mitchell, 2007; Inamdar et al., 2013; Morel et al., 2009). Model uncertainties are assessed based on the propagation of Gaussian errors (Genereux, 1998; Phillips and Gregg, 2001). Uncertainties in the contribution estimation obtained with these models can only be minimised if the assumptions made for these tools (use of non-reactive tracer and marked difference in the end-member) are followed (Barthold et al., 2011). Estimates of the contribution of each end-member depend on tracers (Genereux, 1998), their numbers (Barthold et al., 2011), measurement uncertainties (Bazemore et al., 1994; Genereux, 1998) and the number of end-members included in the analysis (Delsman et al., 2013).

The majority of the studies using EMMA analyses focus on the identification of water during flood peaks (Brown et al., 1999; Burns et al., 2001; Engel et al., 2016; Evans and Davies, 1998; Fröhlich et al., 2008; Lloyd et al., 2016; Tetzlaff et al., 2014; Tunaley et al., 2017; Yang et al., 2015). Some authors also worked on the whole hydrological year (Correa et al., 2019; Petelet-Giraud et al., 2018, 2016; Petelet-Giraud and Negrel, 2007) but the focus generally remains on floods rather than on low-flows. Most studies conceptualise water catchments into several major components : deep groundwaters, shallow groundwaters, soil water and rainwaters. By focusing only on low-water period in a watershed where the alluvial water table is limited, it is possible to consider the contribution of groundwaters and differentiate the reservoirs according to their geology. This paper shows the applicability of the EMMA method for identifying the origin of surface water during low-flow to understand flows dynamics in catchments during periods of scarcity. This will provide a better understanding of the behaviour of this watershed during low-flow periods and allow the identification of reservoirs offering the highest runoff-generation contribution , which will ultimately allow improvement in resource management by concentrating protection on these reservoirs.

This approach of dealing exclusively with low-water levels is of interest as, although the application of these methods is frequent in hydrology, it is rarely applied during low-flow. The water contribution of each groundwater reservoir feeding the mainstream during the drying period will, first, be identified based on the geochemical properties of the reservoir and, second, be quantified. Then the drying-out curve of each of the reservoirs will be computed. Hence, in this present paper, we intend to identify the geological reservoirs contributing to river flows and then quantify their respective contributions during low-flow. Two strong assumptions are made : an exclusive origin of low-flow waters from groundwater, and possible discrimination of the end-members geochemical signatures related to their geological formation. The proposed approach is applied to a real case study. In order to take into account the limitations raised in the use of EMMA, includes the assumption of the conservative behaviour of the end-member tracers in the model, and fulfil the need to implement an unbiased method to define the end-members in terms of their number and

the accuracy of their signatures, the approach presented will combine different tools (Barthold et al., 2011; James and Roulet, 2006; Hooper, 2001, 2003). To take into account this limitation, our approach will include statistical classification, a leaching approach and a multiple definition of the end-member signature. This combined approach will limit the problems of this geochemical modelling. Moreover, focusing on this period, and not on the whole hydrological year, facilitates a higher sampling rate and provides a finer analysis of the reservoirs' drying up mechanisms feeding the river (Floriantic et al., 2018).

The article is organized into three sections. The first presents the watershed studied and the methodology proposed to identify the groundwater end-members in terms of the geological nature of the reservoir and then quantify their contributions. The second section describes the results obtained on identifying the end-members and on the contributions produced by the mixing models, whilst the third section provides a discussion on the followed methodology and results.

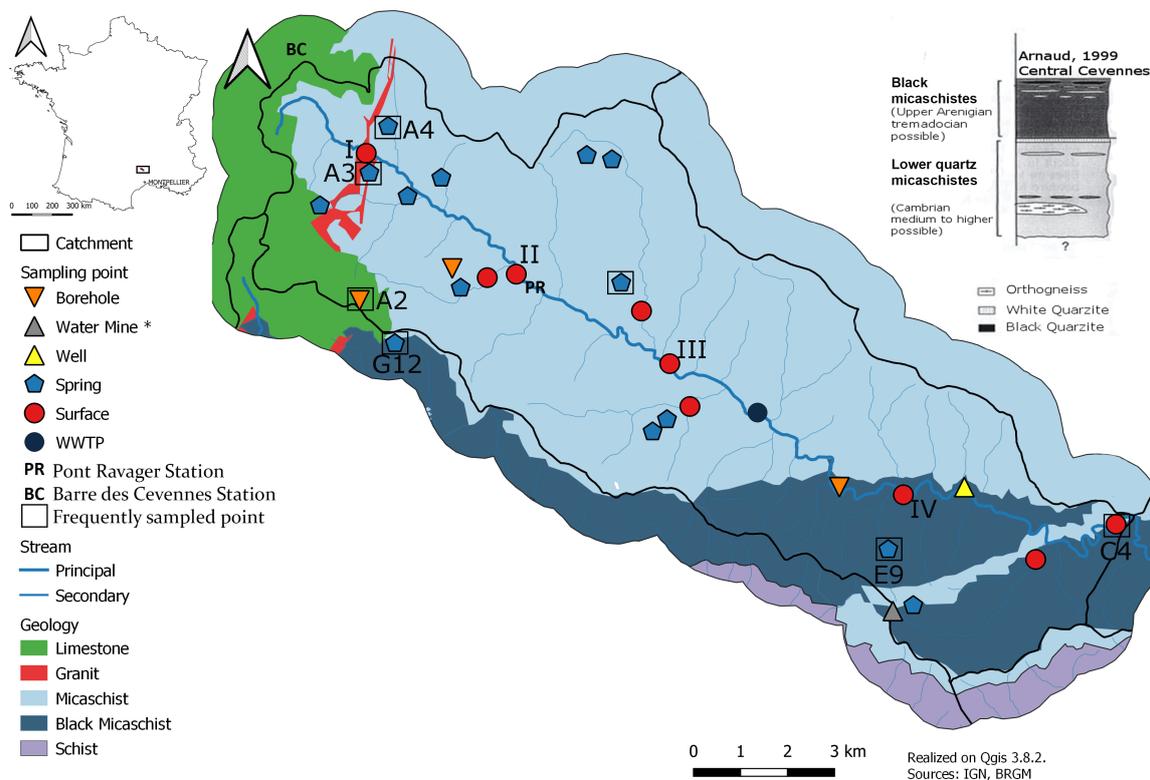
## 2.2 Methodology

This study aims to differentiate, during the low-flow period, the origin of surface water according to the geological nature of the contributing reservoir. This approach is based on the assumption that only groundwater supplies streamflow during low-flow periods. This allows us to exclude rainwater from the process and disregard these reservoirs, letting us limit the number of contributing reservoirs, thus minimising the dispersion of our approach. The methodology relies first on the identification of different hydrogeochemical end-members present in the study area. These identified hydrogeochemical end-members are then linked to the different geological formations. Finally, a weekly hydrogeochemical survey of groundwater and surface water during the summer allowed us to quantify the contributions of each reservoir to surface water.

### 2.2.1 Study area

The study area is located in the south of France, in the *Cévennes* region, a Mediterranean mountainous chain 100 km North of Montpellier (see figure 3.1). Our approach was developed on the Gardon de Sainte-Croix watershed, which presents an area of 95 km<sup>2</sup>. This watershed located in the Cévennes area presents a relatively simple geology, with three dominant geological units and limited anthropisation, which facilitate geochemical analyses and interpretation. The climate in the studied region is defined as Mediterranean with a very high annual rainfall of 1,110 mm average per year (Barre-des-Cévennes rain recorder, 1981 to 2010, Météo-France, noted BC on figure 3.1). Although total rainfall is high, summer rainfall is very low, less than 50 mm (July to September), and almost half of the total annual rainfall falls in autumn (October to December) during high-intensity rainfall events. The Gardon de Sainte-Croix river has a mean annual discharge of 960 l/s, and its mean monthly annual minimum discharge is equal to 0.135 l/s at the hydrometric station located at approximately one-third of the basin length (*Pont Ravagers*, noted PR on figure 3.1). The river is incised quite deeply into the relief showing fairly steep slopes. The altitudinal gradient is quite pronounced with an altitude ranging from 250 to 1,100 m over 30 km. From a

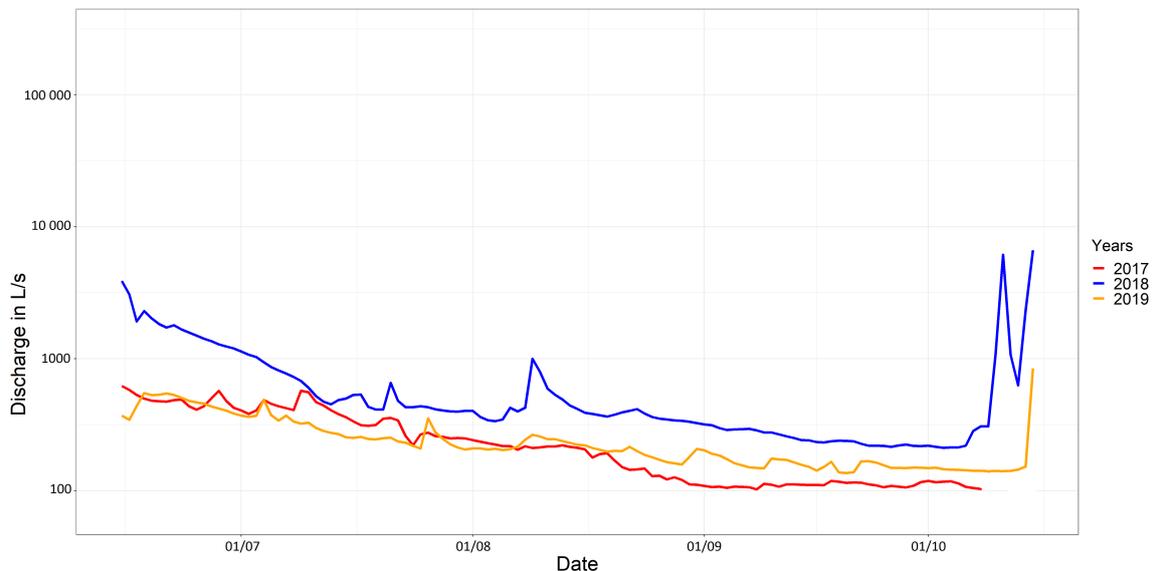
geological viewpoint, the watershed is located at the beginning of the central zone of the Massif Central, showing a predominance of mica schists (figure 3.1). A few granite stripes cross the upper section of the watershed, and a small limestone plateau forms the head of the basin. On the southern downstream slopes of the basin, mica schists turn into black mica schists (Arnaud, 1999). Rocks are dated between Cambrian and Ordovician for basement rocks and between Bajocian and Hettangian for sedimentary rocks. In terms of land cover, the basin is composed of 90 % forests and is sparsely populated with low agricultural activity showing less than 2 % of agricultural land. There are about 1,200 inhabitants on average during the year. Anthropogenic activities that can impact the stream water quality include tourism, with only two campsites, one waste water treatment plant and a cheese factory, all located in the downstream section of the basin. Hence the basin can be considered to be hardly affected by human activity and hence suitable to trial our approach. Hydrogeological analyses in the watershed suggest the existence of a water body in the small limestone cause due to its slightly synclinal structure (Faure et al., 2009). The presence of this aquifer corroborates with the presence of a large number of springs at the edge of the sedimentary area. For the schistose part of the basin, no study suggests, to our knowledge, the presence of a water body in these areas. Only the small alluvial plains (very restricted in our basin) are likely to constitute an aquifer with limited capacity, directly connected to the live river channels (Faure et al., 2009).



**Figure 3.1.** Geology of the Watershed studied : The Gardon of Sainte-Croix. \* A water mine is a horizontal well dug a slope.

Low-flow values are severe in this watershed, with a discharge rate as low as 100 l/s, namely

$< 1 \text{ l/s/km}^2$ , at the end of the dry season (figure 3.2). Those low-flow levels occur rather late, with a minimum flow often found during September or October. The end of the dry season is determined by heavy autumn thunderstorms typical of the region—this study span over, two years 2018 and 2019. A large inter-annual variability can be detected in the period between 2017 and 2019. The year 2018 is notable with a relatively high low-water flow, twice as high as in other years. Therefore, it can be assumed that the analysis of the contributions during these periods may shed some light on the differences in processes leading to this inter-annual variability in the flows. The importance of the volumetric discharge rate at the beginning of the monitoring period is linked to the amount of rainfall during winter and spring. But during the summer period the rainy events have a low impact on the stream's volumetric discharge rate which shows small and brief peaks following these events. The flow in fact returned to a level lower than that of the flow measured before the event in 1 to 3 days. This implies that the recharge brought by these rains to the subsurface reservoirs is negligible and hence it is possible to disregard their impact on those reservoirs in our future modelling.



**Figure 3.2.** Gardon de Sainte-Croix hydrographs during the low-flow period between 2017 to 2019. The end of low-flow period is different for each year and depends of the date of first important rainfall events. This hydrological data has been measured at the outlet of the catchment (Le Martinet Hydrometric station) by the UMR ESPACE 7300 CNRS (Martin et al., 2019a)

### 2.2.2 Sampling and analysis

To identify the hydrogeochemical end-members, a prospecting campaign was carried out before the low-flow period between April and June 2018. Groundwater samples were collected at 17 sites in the watershed (see figure 3.1). Boreholes were preferred, but only a small number of relevant boreholes exist in the area, so most groundwater samples were collected from springs. The prospecting campaign was completed with existing data from the French National Groundwater Data Access Portal (ADES) to increase the number of observation points and consolidate the characterisation of the geochemical end-members. Physical and chemical parameters (temperature,

redox potential, hydrogen potential and alkalinity) were measured in situ at sampling sites. These measurements were carried out using a Hach SL 1000 multimeter. Temperature and electrical conductivity were measured with a CDC 401 probe, pH with a PHC 201 probe and redox potential with an MTC 101 probe. Alkalinity was also measured with a Hach multimeter using the reactive chemkey 8 636 200 for schist and granitic groundwater and 8 636 100 for limestone groundwater. Samples for the analysis of major ions were collected in closed polyethene tubes suitable for analyses on the IC (one for the cation and one for the anion). Water was filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  cellulose acetate membrane filter. Tubes for the cation analysis were acidified to pH 2 with a drop of nitric acid titrated to 0.5 N and stored in a cold place until analysis done within 24 hours. A spare bottle of sample was collected to allow to double analyses if needed. The analysis was performed by ion chromatography (930 Compact ICFlex, Methrom). Major elements were carried out at the Laboratory of Environmental Isotope Geochemistry, University of Nîmes, EA 7352 CHROME. The mobile phase was prepared in 1 L of deionized water (18.2 MOhms-cm at 25 °C) with 50 ml of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / $\text{NaHCO}_3$  at 64mM/20mM for the anions and 25 ml of 2,6-Pyridinedicarboxylic acid at 0.02 M and 2 ml of  $\text{HNO}_3$  3N for the cations. The chromatographs obtained were calibrated according to a series of standards ranging from 0.01 to 100 mg/L for the target ions. Two control samples, one with low concentrations close to water found in metamorphic waters (EC of 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) and the other with high concentrations close to water from sedimentary reservoirs (EC of 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). These control samples, were analysed at the beginning of each series of analysis as well in order to ensure the absence of instrumental contamination or drift. A verification step was carried out on the integration of the chromatographs obtained.

To facilitate the monitoring during the low-flow period, the observations site area was downsized to two representative sites for each geological reservoir identified as potential end-members. These points were selected based on the results of the prospective campaign and the identification of the geochemical end-members (Table 3.1). Rainwater samples were collected using the same methodology as for groundwater. The water was collected from a rain gauge located in a neighbouring catchment area less than 10 km south of the catchment.

**Table 3.1.** Sampling frequency table detailed over both summers. The red row in the table correspond at main groundwater site sample weekly .

ID	Type	Outsourcing collection	Geology	Sampling in 2018	Sampling in 2019
A2	Borehole	No	Limestone	9	11
A3	Spring	No	Mica schist	9	11
A4	Spring	No	Granite	10	11
A6	Water Mine	No	Black mica schist	4	1
C4	Surface Water	No		16	16
E9	Spring	Yes	Black mica schist	11	7
E10	Borehole	Yes	mica schist	11	0
E11	Well	Yes	Mica schist	12	0
F1	Spring	Yes	Mica schist	4	4
F2	Spring	Yes	Mica schist	4	4
F3	Spring	Yes	Mica schist	4	4
G1	Spring	No	Mica schist	1	0
G7	Spring	No	Black mica schist	1	0
G8	Spring	No	Limestone	1	0
G12	Spring	No	Black mica schist	4	8
G23	Spring	No	Mica schist	1	0
H2	Borehole	No	Mica schist	1	0
H4	Spring	No	Mica schist	4	0
H5	Spring	No	Mica schist	1	0
H6	Spring	No	Mica schist	1	0
J1	WWTP	No		0	1

The selection of groundwater sites was made based on logistical reasons because not all sites could be monitored during the low-water period due to their non-perenity or poor accessibility. Springs with groundwater samples showing the influence of several geologies or boreholes located in the alluvial aquifer were also discarded from the monitoring to avoid bias in the characterisation of the end-members as they draw directly on surface water, and hence do not represent the geochemical signature of the local geological basement. Two monitoring campaigns were carried out during the summer of 2018 and 2019. Both spanned at least from June to October; six springs and borehole sites and one surface water point located at the basin outlet were sampled every week. The 2018 campaign focused on the characterisation of the groundwater contribution during the drying up period of the river with a high frequency, weekly sampling for surface water and bi-monthly for groundwater. The 2019 monitoring period was complemented to include a spatial analysis where the stream was sampled in four sections (noted I, II, III and IV on figure 3.1) and the campaigns including a larger panel of groundwater sampling site (8 spring or boreholes sites) were carried out every month, and with sampling continuing until December. The frequency of

sampling for this campaign was done every month, both for ground and surface water.

Water from the Wastewater Treatment Plant (WWTP) of the main village (Sainte-Croix-Vallée-Française, 350 inhabitants) was also collected for analysis (figure 3.1). An additional campaign was carried out in 2019 to analyse the spatial contribution of tributaries to the main watercourse throughout its route. Gauging and sampling were performed on five sites distributed along the main river, and also on six tributaries (3 on each side of the river) using the same sampling and laboratory analysis method presented above. The discharge measurements were carried out by the salt dilution method on the tributaries and by exploring the velocity field using a current meter for the main watercourse. The operation aimed to analyse the contribution of the reservoirs with a spatial approach. However, only one tributary on the northern slope could be analysed as the two others were dry.

### 2.2.3 Identification of end-members and selection of representative springs for low-flow surveys

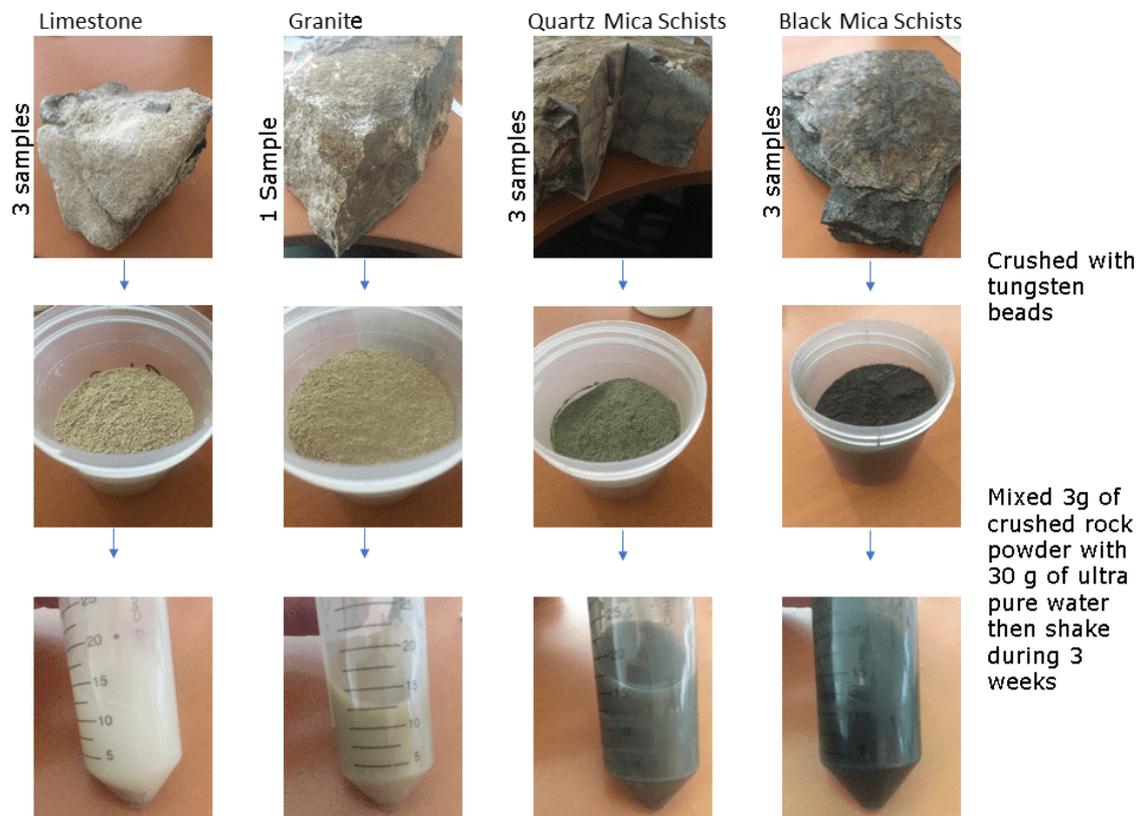
#### 2.2.3.1 Using groundwater analysis to characterise the end-members

The main assumption behind the geochemical approach is that the stream is a discrete mixture of the different groundwater sources in the watershed. The samples analyses were categorised according to the reservoir geological nature and independent statistical analysis based on different graphical representations. Two diagrams for graphical representation are used : the piper diagram, which presents the relative concentration of major elements, and the bivariate solute-solute plots that show absolute value results. End-members were defined by investigating the results from these two graphs, seeking to differentiate groundwaters according to the geology of their reservoirs. To validate the identified hydrogeochemical end-members, a principal component analysis (Christophersen, 1992; Long and Valder, 2011) was applied. This PCA was done on R using FactoMineR package. A definition of end-members by classification was also carried out. This was done by cluster analysis using “k-means”, a classification method used in other studies (Fabbrocino et al., 2019; Monjerezi et al., 2011; Moya et al., 2015) to define end-members in a more complex system. The k-means analysis was done on R with stats packages. Mean analyses were based on major ion concentration normalised to the total dissolved solids to avoid dilution. The number of end-members was defined by the average silhouette method defined by Rousseeuw (1987).

#### 2.2.3.2 Validation of the end-member geochemical signature with a rock leaching experiments

To confirm the validity of the defined hydrogeochemical end-members, a rock leaching approach was implemented. It aimed to strengthen the validity of the previously defined end-members by using an inverse approach. Rock samples representative from these formations were collected, and the rock leaching interaction experiment was carried out in the laboratory, to ascertain the geochemical signature of the formation representing the geology (see figure 3.3). This

approach defined pristine groundwater and allowed us to eliminate end-members showing mixed signatures between formations.



**Figure 3.3.** Rock leaching experimentation.

The leaching protocol was based on the widely used Afnor X31-210 standard and other articles (Chae et al., 2006; Gong et al., 2011; Grathwohl and Susset, 2009; Yu et al., 2015). For this purpose, three rock samples if possible were collected in each of the identified geological units in different locations. The rock samples were extracted from the bedrock and all had to be larger than 10 cm sized blocks. Each sample was then stored individually until analysis. A portion of each sample was set aside for rock sample collection whilst the rest was crushed with tungsten beads and then sieved through a 4 mm mesh. Rock powder was mixed with ultrapure water (18.2 M $\Omega$ ) in a 50 mL bottle, with a ratio of 1/10 (3g rock water to 30g water). The leaching time was calculated through an experiment to obtain the rock water equilibrium. This test was performed only on a schist sample where a single sample was analysed at several different time steps (1 hour, 6 hours, 12 hours, 24 hours, one day, three days, one week, two weeks, three weeks and four weeks) and the stabilisation of the major element point was obtained after three weeks. This bottle was then placed in a shaker for three weeks at 15 revolutions per minute. The result of this leachate was then analysed on the ionic chromatography machine. Triplicates were made for each sample to improve repeatability and the accuracy of results. Four lithologies were sampled, limestones, granites, black mica schists and quartz mica schists. For each of these formations, three samples were taken from different catchment areas, except for granites, where their limited spatial coverage did not allow

multiple sampling sites.

## 2.2.4 Mixing analysis

### 2.2.4.1 Choice of tracers for mixing analysis

Following the characterisation of the end-members, mixing models were implemented to estimate the contribution of each end-members to the streamflow. This model relies on a sound choice of tracers to calculate the part of mixing. Usually, two to six tracers are considered depending on the number of considered end-members. They often include  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  and stable isotopes of water, as well as physicochemical parameters such as electrical conductivity and alkalinity (Barthold et al., 2011; Bresciani et al., 2018; Burns et al., 2001). In contrast to most research papers, usual conservative tracers are not considered in this study (the stable isotopes of water, bromides and chlorides), as conservative tracers are not affected by interactions with rocks, and hence cannot be used to differentiate the water according to their geological reservoirs (Appelo and Postma, 2005). One of the study objectives was to test a simple method based on common and cheap tracers. Thus major elements are preferred to other more sophisticated tracers such as the strontium isotope ratio, for instance, used in other studies (Rose and Fullagar, 2005). The methodology to define the number of required tracers and the parameterisation for the use of the mixing model was based on a methodology developed by Barthold et al. (2011). This method first investigates correlations between the different tracers in order to eliminate redundant tracers and retain a number of tracers equal to the number of end-members plus one. Tracers showing little variability or little correlation with the different end-members are also disregarded for this purpose.

### 2.2.4.2 End-member Mixing Model

The End-Member Mixing Analysis (EMMA) was chosen to assess the contribution of the different geochemical end-members identified. Our approach used EMMA coupled with the Generalised Likelihood Uncertainty Estimate (GLUE), called G-EMMA and developed by Delsman et al. (2013). This GLUE method, developed by Beven and Binley (1992), manages uncertainties by accepting variation in sets of input parameters. A full range of plausible results can be explored with model executions within a user-defined range by varying the input parameters. The G-EMMA method considers both the uncertainties in the conceptualisation of the model (validity of the choice of the end-members) and the measurement uncertainties related to the analytical errors. The variability accorded to the tracers chosen for the surface water is defined by the uncertainty associated with the devices used in the measurement (5 %). A temporal variation treats uncertainties associated with the choice of geochemical poles. Measurement uncertainties are defined by the variation in the measurements of the control samples. Considering this variability makes the geochemical end-member approach more robust by providing results over the full range of plausible results.

In terms of the model configuration, the number of iterations chosen was set at  $10^8$ . To solve

mixtures, all defined end-members and all tracers must systematically be used. The option of “randomsolutes” was activated. This allows the random variation of the order in which the tracers are used in the modelling calculation.

To investigate the impact of the definition of geochemical end-members and its variability, four different methods were envisaged and compared. These methods are sorted in descending order according to their expected robustness and accuracy. The objective was to evaluate the loss incurred in the quality of results between these methods, which demand very distinct degrees of treatment :

1. the first approach so-called hereafter “Time window ”. Each end-member is defined by its concentration in elements observed at a specific time in the groundwater and used to calculate the part of the mixture in the stream at the closest time measure of observation recorded in the watercourse (preferably before or if suitable just after the measure). The advantage of this method is to consider the seasonal variability of the solute concentration of groundwater.
2. the second method, so-called hereafter “Seasonal Mean”, considered the mean seasonal value of the groundwaters selected as representative of the reservoir. Therefore, all mixtures are resolved using the average of the groundwater sites previously defined as representative of the formation. The variability given to these end-members is defined by the observed seasonal variability of the end-member.
3. the third method, so-called hereafter “Geological Mean ”, is based on an end-member signature defined by the average of the geochemical signatures of all groundwater collected in the same geological formation for each reservoir without assessment of their representativeness. To give the same importance to each groundwater site, when some were sampled frequently whilst others were sampled just once, the average of the groundwater geochemical signature is calculated at each site before averaging the full results. The variability defines the variability given to these end-members observed in each of the formations.
4. the last method, the so-called “Leaching Method ”, uses the results of the leachate experiment and considers these results as representative of different end-members. End-members are simply calculated by averaging the three leachates carried out for each formation. Due to the relatively small number of samples, the variability of these end-members is defined by the variability of the results added to the ion chromatography analysis results (5 %).

## 2.3 Results

### 2.3.1 Identification of the end-members

#### 2.3.1.1 Identification of the end-members by groundwater analysis

On the Piper diagram, three end-members are identified visually (see figure 3.4) : The first one (visible in green) is marked by a magnesium and calcium signature for cations and bicarbonate

for anions. This end-member is composed exclusively of water from sedimentary rock reservoirs, mainly limestones and dolomites, hence consistent with the composition of limestone groundwater found in the literature (Clark and Fritz, 1997). This end-member is also identifiable on the bivariate solute-solute diagram where we can see that these waters have conductivity values much higher than other end-members, ranging between 400 and 450  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , while most of the others are below 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (see figure 3.5). This high conductivity is related to high concentrations of three elements, calcium, magnesium and bicarbonate (3, 2, 5 mEq/l), while concentrations of other elements remain relatively low.

A predominance of sulphate for anions marks the second end-member (visible in navy). The signature for cations is relatively undifferentiated but tends towards a slightly more magnesian facies. This leads to groundwater marked by a predominance of sulfates ions located in water hosted in the black mica schist formation. However, all springs sampled in this formation did not systematically show an excess in sulphate. In fact, sulphate contents varied from 0.3 to 1 mEq/l. Sulphate remained relatively low for all other end-members. According to previous studies, this sulphated signature could result from schists alteration (Mayer et al., 2010).

Groundwaters from the third pole come from quartz mica schists reservoir (visible in light blue). The end-member shows a large dispersion with an undifferentiated signature. These waters are characterised by a very low conductivity (less than 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) and very low concentration in all elements, which strongly differentiates them from other analysed end-members (figure 3.5). Therefore, this end-member can be considered as undifferentiated, i.e. no element is present in greater proportion than the others. The observed dispersion of the signature on the Piper diagram can be explained by the very low concentrations of elements, leading to a large variation of the geochemical facies due to only small variations of individual element concentrations.

Also presented in figure 3.4 and 3.5, a unique groundwater sample collected in the granite show surprisingly high bicarbonate, calcium and magnesium content (2, 1 and 1 mEq/l) and also, to a lesser extent, the presence of sulphates. These concentrations place this sample on the mixing line between two previously defined end-members, the limestone and the black mica schist end-members. The influence of the limestone end-members seems coherent because of the topography and stratigraphic position of the granitic layer crossing the limestone plateau. Moreover, drillings in the area show that the black mica schist layer is present just below the limestone plateau. It is, therefore, possible that springs collected in the granite sections are, in fact, water that percolated through the limestones and then the black mica schists. For these different reasons and the very small extension of the granitic part on the watershed, this reservoir was not considered as an end-member.

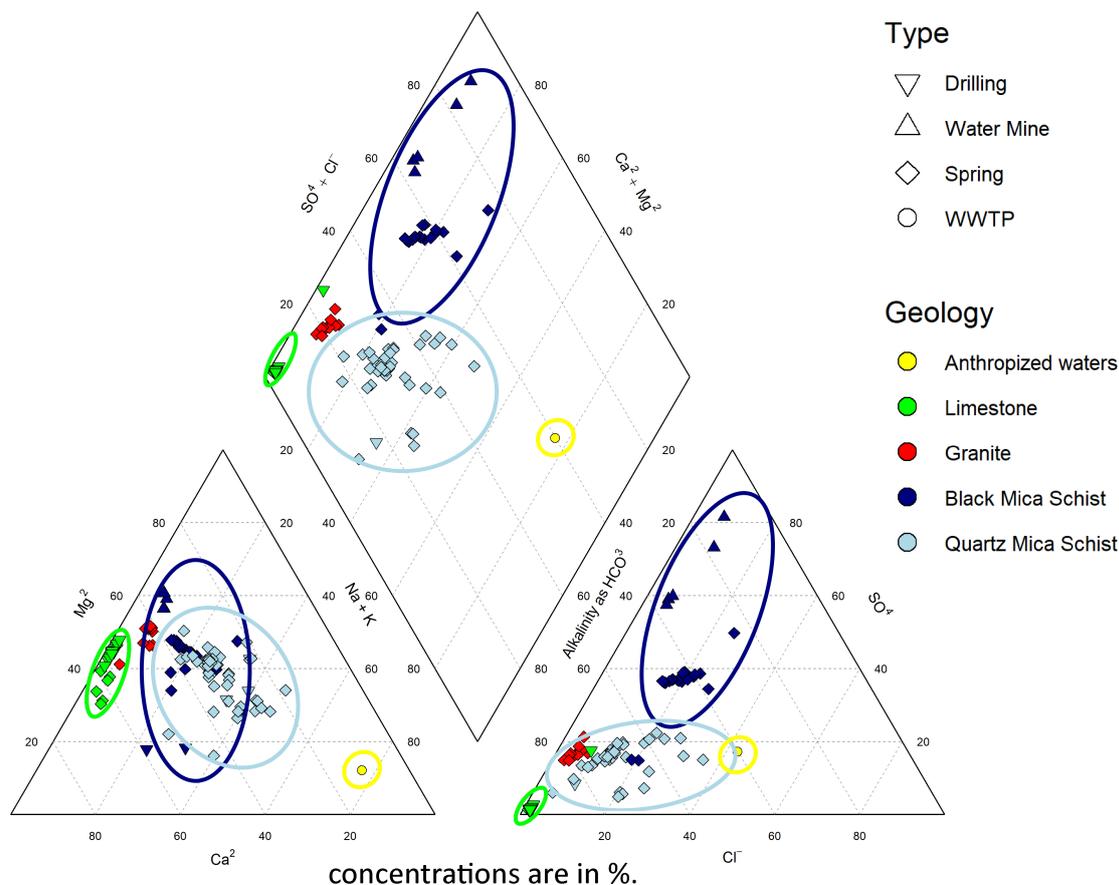


Figure 3.4. Piper diagram of groundwater sampled.

A seasonal evolution in ion concentrations is clear in both the waters of the black mica schists and the limestones (see figure 3.5). During the drought period, ions concentrations increase, particularly visible for Ca, Mg,  $HCO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$ . This increase in concentration is 12 % for the limestone waters and 20 % for the black mica schists waters.

Finally sodium facies marks the water from wastewater treatment plants for cations and high concentrations of sulphates and chlorides for anions with a relatively high electric conductivity ( $350 \mu S/cm$ ).

### 2.3.1.2 Rock leaching experiment

The results of the rock leaching experiments lead to leachate geochemical signatures quite close to the observed signatures from groundwater samples analyses. The differences observed between groundwater and leachate water are of the order of 20 % in conductivity with lower concentrations on average for leachate water. Four end-members of leaching are visible on the bivariate solute-solute diagrams of groundwater and leachate samples (figure 3.6). These results can be summarised as follow :

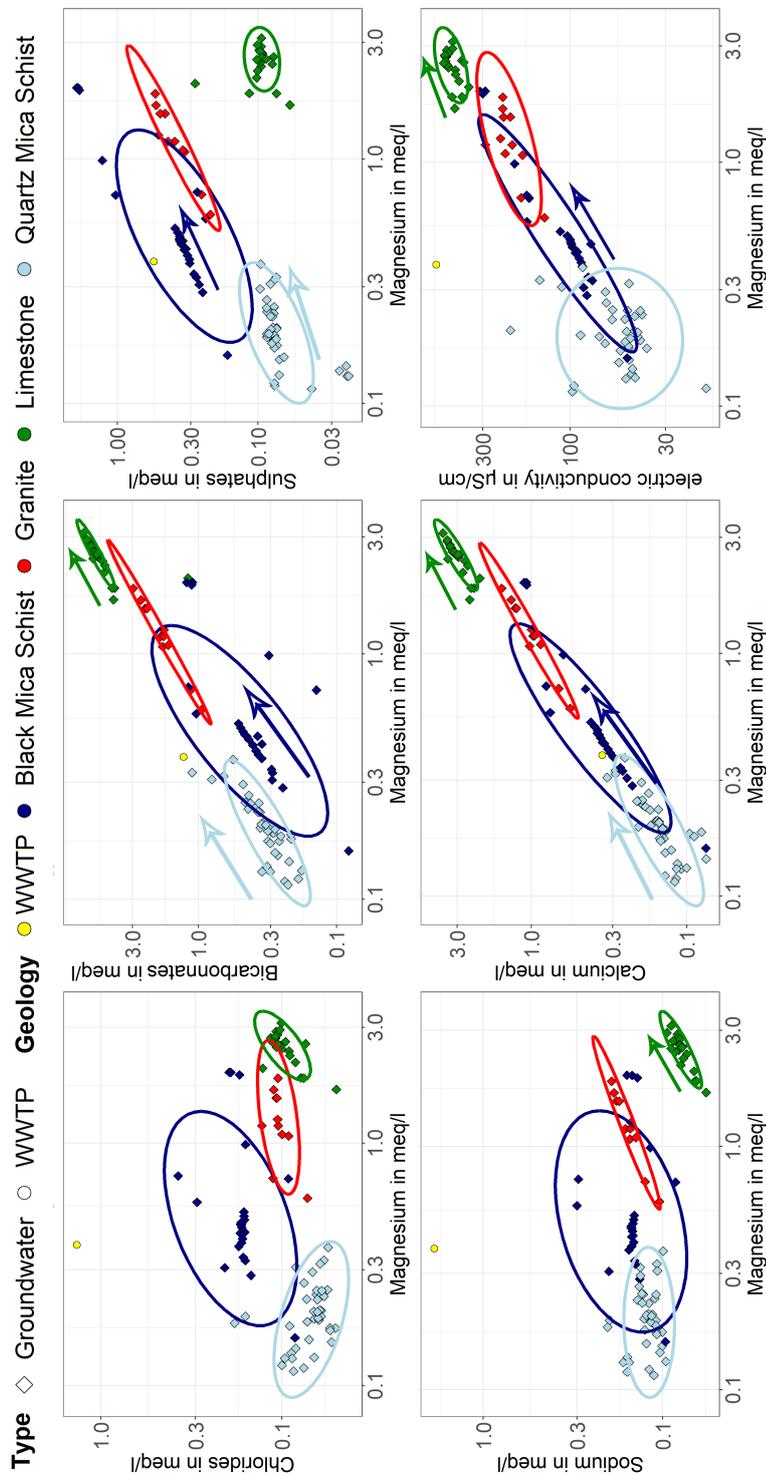


Figure 3.5. Bivariate solute-solute diagrams of groundwater. Ellipse in the graphs was calculated with stat ellipse (ggplot2 package). The arrows mark the seasonal variation of the different geological reservoirs.

- black mica schist leachates show a high proportion of sulphates and higher magnesium than calcium contents.
- quartz mica schists leachates are defined by a neutral signature with conductivity lower than 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- limestone leachates are marked by higher  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  content. However, values observed in leachates (1 mEq/l) are three times lower than those observed in springs and boreholes (3 mEq/l). This may be inherent to the leaching experiment carried in a closed bottle with a limited quantity of  $\text{CO}_2$ . The lack of exchange with the atmosphere during the leaching process could indeed limit the concentration of dissolved elements in the leachate (Appelo and Postma, 2005).
- a granite pole marked by the presence of sodium and potassium in very large quantities can be identified here. The obtained leachate geochemical signature differs to that observed for the groundwater collected in this formation (showing both low Na and K content). Large amounts of potassium is observed in the leachates of the crystalline rock samples typical of the weathering of potassium feldspars (Appelo and Postma, 2005; Clark and Fritz, 1997). Since no collected water shows this signature marked in sodium and considering that this layer has a very small spatial footprint, this granitic reservoir is disregarded from the estimations of the contributions to streamflow.

Leachate results raise questions regarding the relatively large amount of potassium in the metamorphic rock samples. These quantities are three times higher than those observed in the groundwaters. These differences can be explained by the leaching method (crushing of the rocks to a very fine granulometry), which favours the potassium solution via the alteration of potassium feldspars (Appelo and Postma, 2005; Clark and Fritz, 1997) while K in situ may already have been lixiviated.

### 2.3.1.3 Validation of the end-member by statistical classification

In order to confirm the end-members' characterisation and clustering independence, a statistical approach has been carried out on collected groundwaters. Focussing on the groundwater end-member analyses, the WWTP's water was not included in the statistical analysis. The first step in this method is to define the number of clusters. The inertia curvature of groundwaters shows in both cases that the optimum number of classes is three (figure 3.7). This number of three classes corresponds to the number of identifiable end-members found in the catchment. This number is to be used for upcoming k-means analyses.

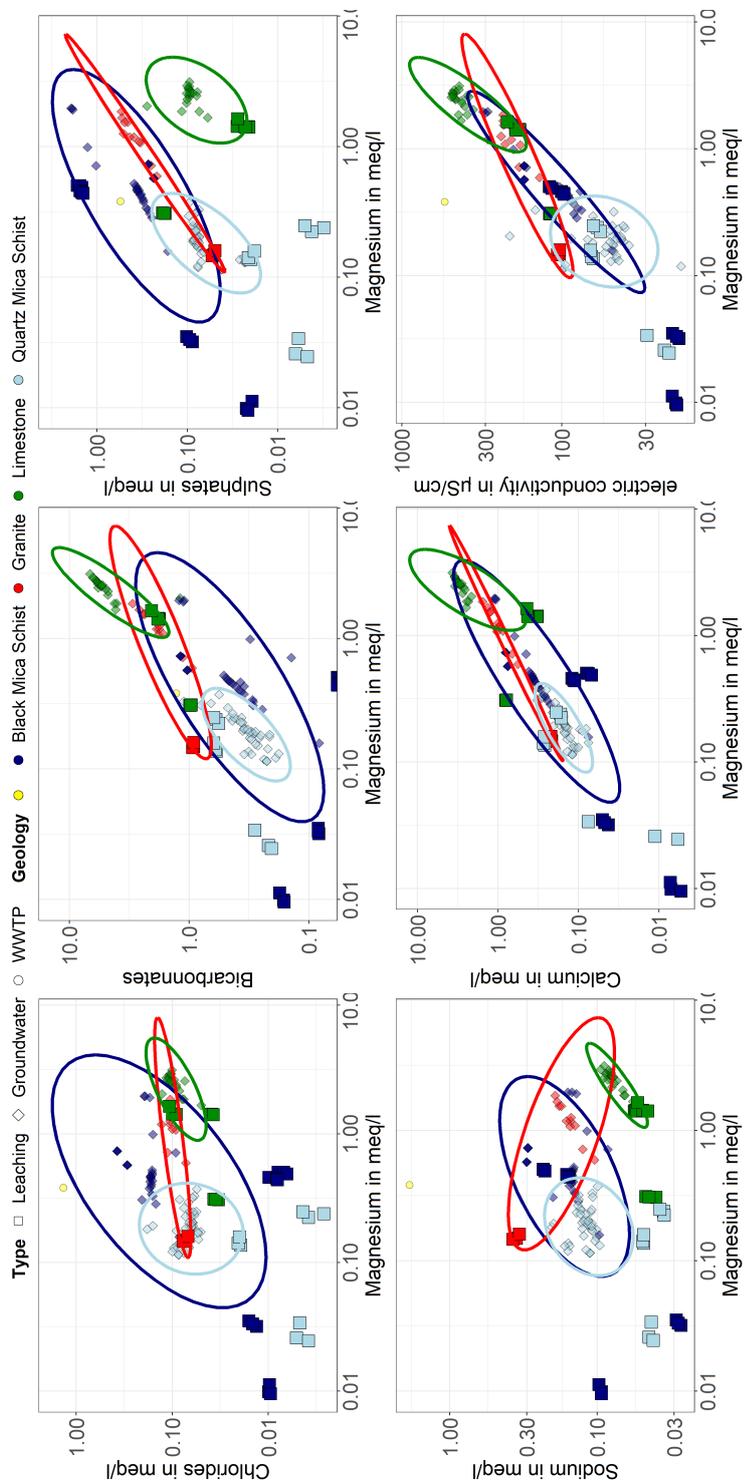
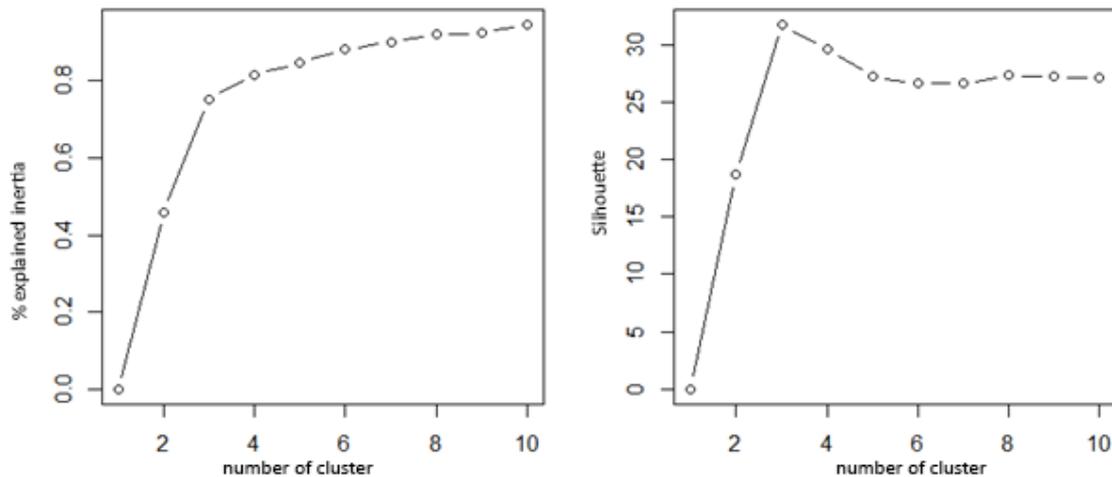


Figure 3.6. Bivariate solute-solute diagrams of leachate result with groundwater sample.



**Figure 3.7.** Silhouette Values to define the optimum of cluster.

Inertia curves define an optimal value of three classes, and giving equivalent results to previous analyses on groundwater samples to characterise the end-members. Moreover, the three clusters defined by this method correspond to the three identified end-members and hence to the three main geological reservoirs, namely limestone, quartz mica schists and black mica schists.

Indeed, the first cluster is defined by a low conductivity and high proportion of bicarbonates in the water, which is coherent with the quartz mica schists reservoir (Table 3.2).

The second cluster is defined by high sulphates and magnesium proportion and corresponds to the black mica schists reservoir. The third shows a high proportion of calcium, magnesium and bicarbonates in the water, and high electrical conductivity, which is coherent with the limestone reservoir.

The location of the groundwater samples, identified by clusters, are plotted on the geological map showing the good correspondence between the three clusters and the three geological reservoirs (see figure 3.8). Only two outliers are visible. The first corresponds to the point present in the granite formation and previously identified as a mixture of limestone and black mica schist. The second corresponds to the black mica schist spring identified by the classification as being from the quartz mica schist pole. Conversely, the K-means method attributes this point to the sedimentary rock clusters' in coherence with the mixing hypothesis of groundwater issued from limestone and black mica schists.

**Table 3.2.** Mean proportion in % of the major elements in the cluster result

	Ca	Mg	Na	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	EC
<b>Cluster 1</b>	32	33	28	22	15	63	15
<b>Cluster 2</b>	32	47	19	19	53	28	25
<b>Cluster 3</b>	54	42	4	4	5	90	82

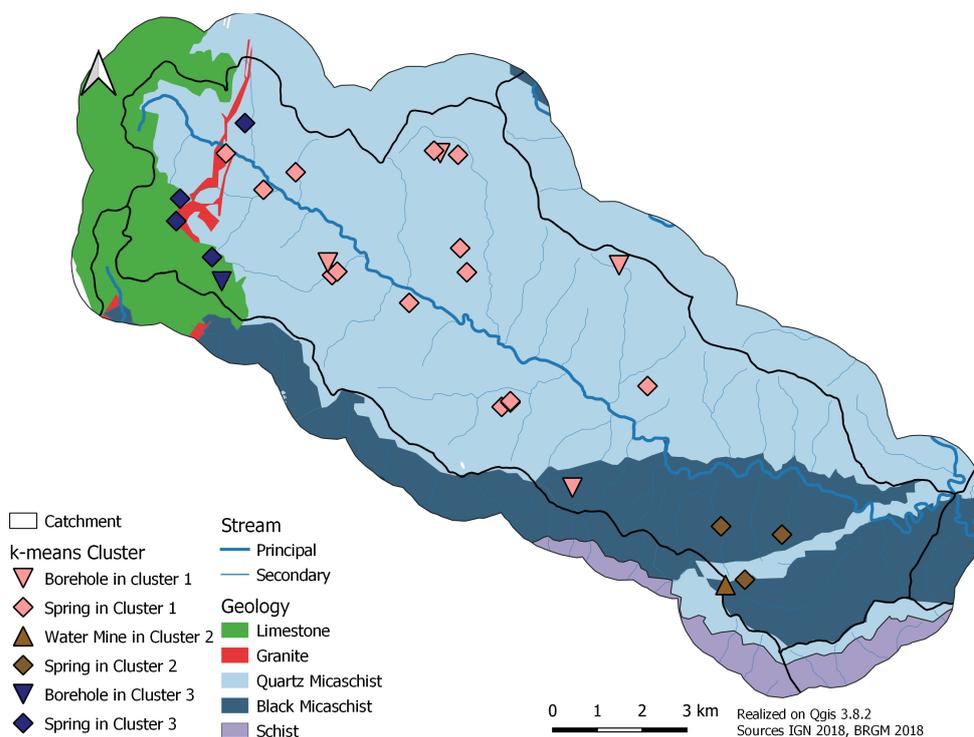


Figure 3.8. Clusters localisation obtained with k-means method.

## 2.3.2 Mixing results

### 2.3.2.1 Choice of tracers

Regarding the choice of tracers used in the mixing model, previous studies, such as (Barthold et al., 2011; Christophersen, 1992) recommend disregarding those with too strong inter-correlation or too weak variances. The principal component analysis (figure 3.9) shows the strong correlation between the limestone end-members (in green) with the  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  and  $Sr^{2+}$  tracers. Black mica schist (in navy blue) is significantly connected to  $SO_4^{2-}$  and to a lesser extent to  $Cl^-$  and  $F^-$ . The pole of quartz mica schist (in cyan) shows a very low variance with both axes. However, it shows a slight inverse correlation with the axis 2, the variance of which is explained by  $SO_4^{2-}$ .

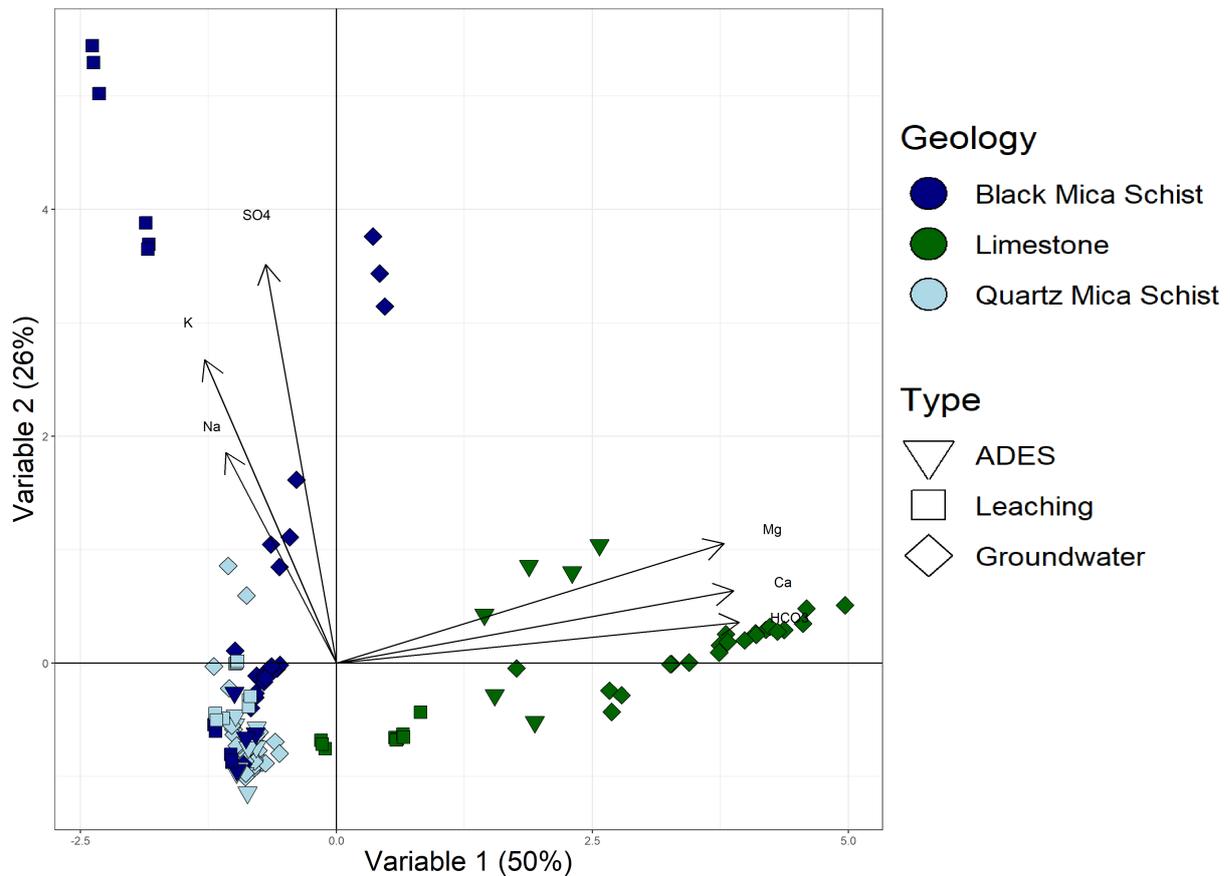


Figure 3.9. Principal component analysis.

Based on those observations selected tracers are  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Na^+$ .  $HCO_3^-$  was selected for its correlation with the limestone end-members and  $SO_4^{2-}$  for its correlation with the black mica schist end-member. Sodium was also selected due to its connection to the wastewater pole. Minor ions have been disregarded because they are often below the detection limits, particularly for fluorides on limestone water. Due to the low concentration of total dissolved solids in all of measured dissolved ionic elements of groundwater from the quartz mica schist reservoir, no tracers were specifically identified for this reservoir. This reservoir acts as a dilution end-member for all tracers. Low mineralisation in all tracers is the marker of this end-member. To improve the efficiency of the model and to conform and follow the methodology developed in [Barthold et al. \(2011\)](#), the choice was made to add one additional tracer to the tracers chosen by the end-members. Due to their strong explanation of variance, calcium and magnesium were selected, but with the high correlation between these elements (Table 3), only magnesium is selected to limit the weight of the calcareous water contribution to the mixtures. Magnesium is preferred to calcium because it is slightly correlated to the pole of black mica schists making it more relevant and different to Bicarbonates (figure 3.9). These selected tracers have the particularity of being reactive in groundwater reservoirs, allowing them to be marked by the passage in this reservoir but can be considered as conservative in the watercourse. In the stream, water-rock interactions are reduced, and equilibrium is rapidly obtained with the atmosphere. The measurement of dissolved oxygen in the springs confirms this by revealing identical oxygen concentrations to those found

in the streams.

**Table 3.3.** Correlation matrix. The red values show the correlation greater than 0.5.

	PH	EC	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	St <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PH	1									
EC	0.31	1								
Ca <sup>2+</sup>	0.36	0.96	1							
Mg <sup>2+</sup>	0.33	0.96	0.97	1						
Na <sup>+</sup>	-0.44	-0.29	0.33	-0.30	1					
K <sup>+</sup>	-0.11	0.02	0.33	-0.03	0.20	1				
St <sup>2+</sup>	0.33	0.36	0.34	0.41	0.08	0.03	1			
Li <sup>+</sup>	-0.33	-0.09	-0.16	-0.7	0.01	0.01	-0.03	1		
Cl <sup>-</sup>	-0.49	0.04	-0.01	0.01	0.83	0.18	-0.17	0.14	1	
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-0.32	0.11	-0.02	0.18	0.18	0.09	0.08	0.56	0.30	1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.41	0.93	0.98	0.94	0.34	-0.003	0.38	-0.22	-0.07	0.10

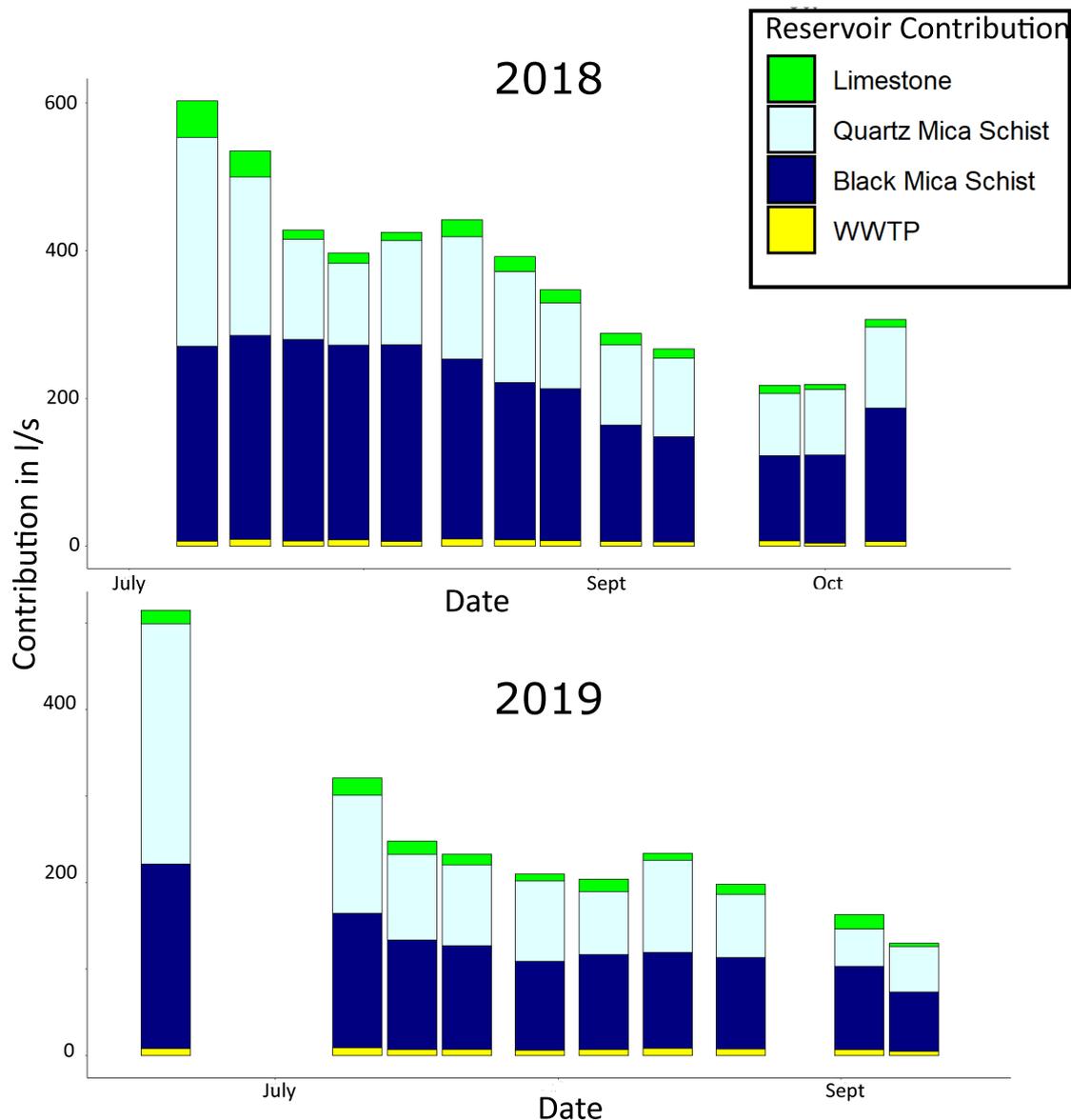
In this analysis, it is evident that it is impossible to differentiate waters of quartz mica schists and rainwater. Rainwater collected in the area has an electrical conductivity of 14 µS/cm, only slightly lower than that of the mica schist water, which has an average electrical conductivity of 44 µS/cm<sup>2</sup>. Moreover, rainwater shows an undifferentiated signature, similar to the water from the quartz mica schists reservoir. Hence, this model must be used exclusively in low-flow conditions so that the proportions of water identified as issued from quartz mica schists are not confused with the portion issued from rainwater.

### 2.3.2.2 Result of mixing analysis of time window method

The results obtained using the G-EMMA with the “time window” method are shown in figure 3.10. To start with, it is noticeable that both summer periods, 2018 and 2019, differs strongly in terms of hydrology. The Gardon de Sainte-Croix discharge varied from 600 to 200 l/s in 2018 and 300 to 150 l/s in 2019. These differences in flow rates can be explained by higher cumulative precipitation in spring 2018 (700 mm) than spring 2019 (375 mm). This difference in the amount of precipitations is interesting as it allows for comparisons of the behaviour of this river system both during low-flow and slightly more severe drought period. Nevertheless, the mixing model gives overall relatively similar results for both summers. A relatively limited contribution from sedimentary rock reservoirs (under 10 %) is observed, while the largest part came from schist rocks (90 %). The quartz mica schists and black mica schists contribute roughly in the same proportion at the beginning of the summer (see figure 3.10), then a decrease in the contribution of quartz mica schists and a relative increase of the contribution of black mica schists is evident towards the end of the dry season. WWTP effluents show an extremely low contribution of 1 to 2 %. A more important contribution of WWTP can be observed from mid-July to the end of August, coherent

with the decrease of natural streams and the increase of WWTP effluent due to the increase of population during summer but remaining nevertheless below 4 %.

The distribution of the calculated contributions allowed by the model is very low for the results on water contributions from the limestone end-member and WWTPs, remaining below 1 % of the contribution. They are greater for schist waters, ranging from 10 to 25 %. The relative similarity in mineralisation between the two end-members (Quartz mica schist and black mica schists) and their dispersion leads to a wider range of possible results.



**Figure 3.10.** Evolution of the contribution of the various reservoirs during the summer of 2018 and 2019. The difference in the number of samples between 2018 and 2019 is due to the differences in sampling frequency between the two years, weekly and fortnightly for 2018 and for 2019 respectively. The uncertainty associated with these proportions is less than 15 % for WWTP and limestone waters and less than 35% for quartz and black mica schist waters.

At the beginning of the monitoring period in 2018, the quartz mica schists brought 290 l/s and dropped to 75 l/s in low-flow, while the black mica schists reservoir contribution varied only from 270 to 130 l/s. In 2019, the quartz mica schists contribution brought 120 l/s initially and dropped to 30 l/s at the end of the low-flow period whilst black mica schists flow only drops from 160 Ls to 90l/s.

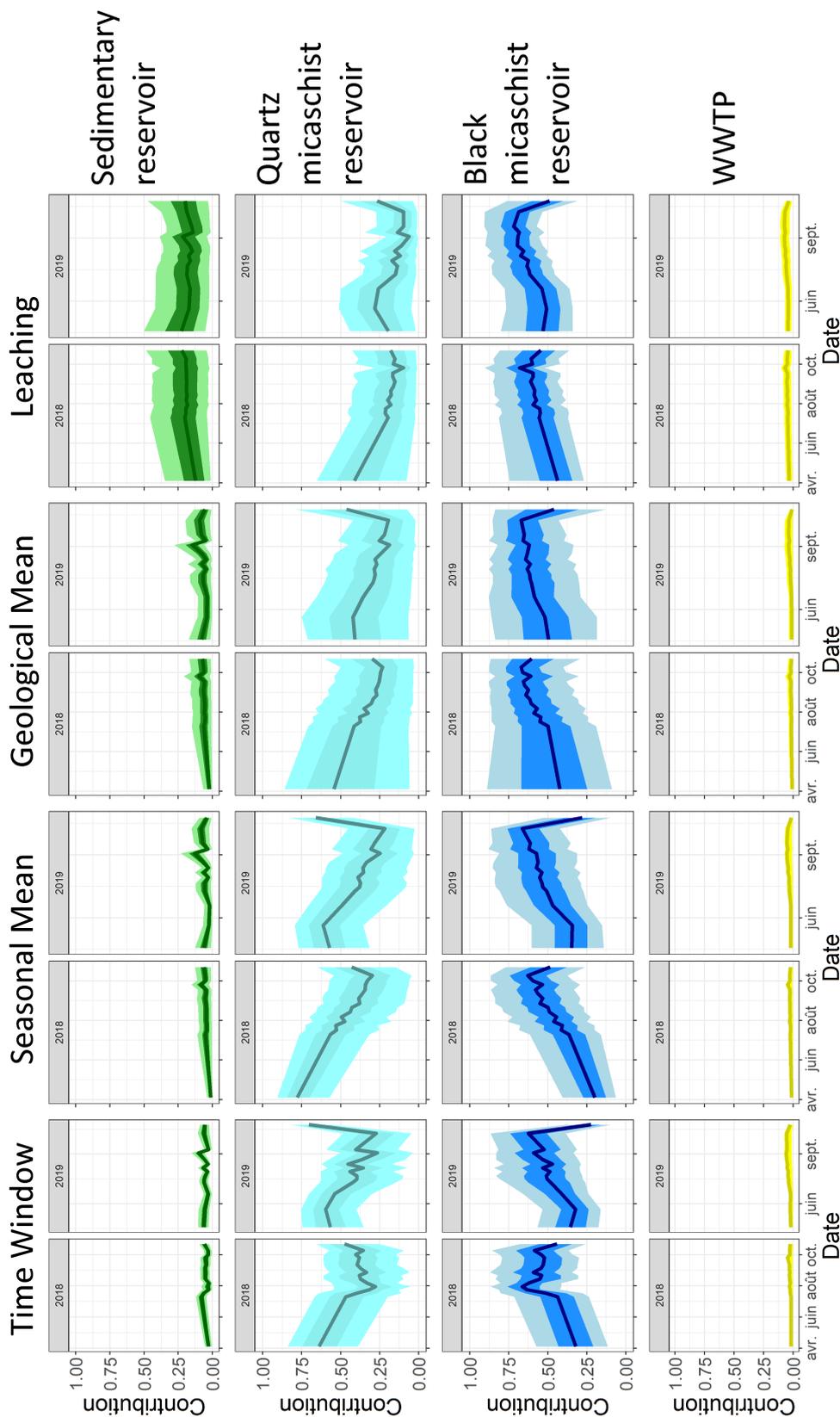
Expressed in % of the flow rate, in 2018, the contribution to the flow rate is about 45 % for the black mica schists reservoir and 50 % for quartz mica schists. At the end of the summer, the contribution of the quartz mica schists reservoir drops slightly to 30 % while the black mica schists reservoir provides 65 % of the flow. For the year 2019, the contribution is already unequal at the beginning of the season between the two formations, with nearly 55 % ensured by the black mica schists and 45 % by the quartz mica schists. The relative contribution of the black mica schists reservoir increases significantly during low-flow conditions, where it reaches 75 % of the total flow. The limestone reservoir shows a relatively low contribution whilst remaining relatively constant with a value between 5 and 10 % throughout both summers. Hence, at the beginning of the summer (June 2019), most of the water flow comes from quartz mica schists, while the contribution of the black mica schists became preponderant during the low-flow period. Surprisingly, the contribution of the black mica schist reservoir is very high for the small surface area of this formation outcrop, approximately 20 % of the surface area.

The decreasing flow rate is very different between both schist reservoirs. They show relatively equivalent flows at the beginning of the season, which decreased during the dry season, with a reduction of the flow by four for the quartz mica schists and only by two for the black mica schists.

The drying curve of these two reservoirs is consequently very different, reflecting two very different behaviours with a much steeper slope and therefore demonstrating a much lower low-water production capacity for the quartz mica schists during the low-flow period. The specific flow rates calculated with respect to the outcropping surfaces of each geology are less than 1 l/s/km<sup>2</sup> for quartz mica schists and more than 2 l/s/km<sup>2</sup> for black mica schists. All of this highlights the importance of the black mica schists reservoir in the maintenance of the discharge during low-flow period levels. The contribution of this reservoir became even more essential in times of extremely low flows.

### 2.3.2.3 Uncertainly of mixing analysis

To compare the results obtained with the different approaches considered for end-members signature characterisation, the outputs of the four models (Time window, seasonal mean, geological mean and leaching experiment) were plotted together in figure 3.11. All four approaches gave similar results and trends to those observed with the "Time window" method. Dispersion in the contributions remained high, reaching a variation of 25 % between the two quantiles and nearly 50 % between the limit of the models : time window and seasonal mean present low dispersion in the range of possible contributions.



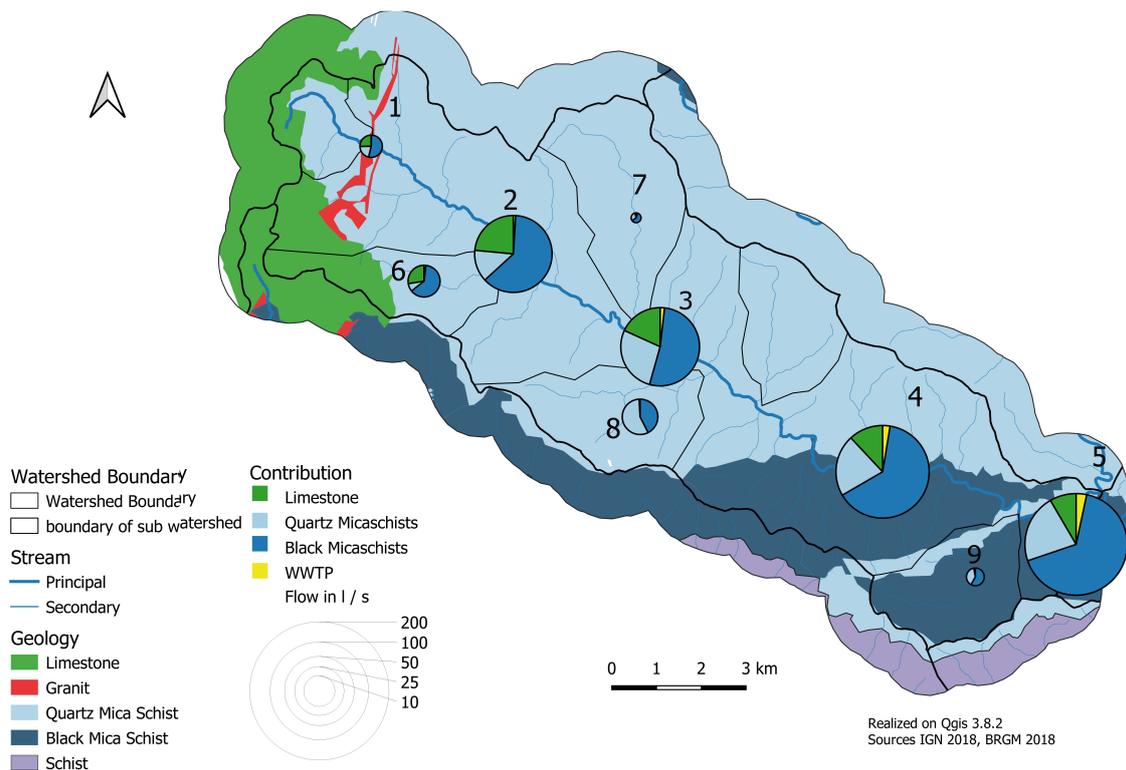
**Figure 3.11.** Mixing models results uncertainties for different contributions. The green colour represents the contribution of the limestones, the cyan represents the contribution of the quartz mica schists, the dark blue represents the contribution of the black mica schists and the yellow represents the contribution of the WWTP waters. For each variable the central line is the median value of the model, the outer limits are the limits of the model (respectively 5 and 95 %) and the limit of the darker colours corresponds to the quantile of the model. The contributions are expressed in an index ranging between 0 and 1, where 1 corresponds to the sum of the contribution.

However, general trends seen on contribution graphs remain identifiable and consistent from one model to another, with an increase in the contribution of black mica schists and a decrease in the contribution of quartz mica schists during summers. The first autumn rains can explain the steep increase in the contribution of quartz mica schists and the decrease in black mica schists' contribution at the end of the season. The autumn rains reverses the contribution of these two reservoirs as they recharge the quartz mica schist reservoirs, which are much larger in surface area than those of the black mica schists and directly diluting the river water, acting, as a contributing of the quartz mica schists reservoir diluting the surface water. Differences are nevertheless visible between the four outputs : The selection graph by geology, which uses average values of all water collected in the same formation, shows the greater variability for the contribution of the quartz mica schists reservoir. This variability can be explained by a larger dispersion in water signatures encompassing all groundwater analyses over the observed period, thus integrating seasonal variations and leading to the definition of less constrained end-members. This gives the model greater freedom to solve mixtures.

The "leaching method" also shows less constrained outputs. These are mainly visible on the contribution of the limestone pole, of which the contribution is more important than for the other three model outputs. This relates to the fact that limestone leachate end-member is artificially less concentrated than other approaches, leading to an overestimation of its contribution. There is also a difference between the "Time window" method and the "Seasonal mean" method while the signal appears smoothed. This difference can be explained by the account being taken or not of the seasonal drift (see figure 3.11). Regarding the "seasonal average" output, the results show a lower contribution of the waters with the highest low-flow electrical conductivity (Limestone) and a higher contribution of the waters with the lowest electrical conductivity (Quartz mica schist).

### 2.3.3 Spatial analysis to modelling results

The investigation of the spatial distribution of the different reservoir contributions was carried out. This spatial approach consisted of collecting samples and measuring the flow rate along the river length along with the main tributaries on the same day. This campaign was carried out during the 2019 low-water period (October 10th). At that time, the measured flow rate was 142 l/s, while this year's lowest flow rate was 135 l/s. The measurement was performed on the three biggest tributaries in the right and left banks. Only one of the targeted tributaries was surveyed on the left bank, as all other streams had dried out.



**Figure 3.12.** Map of contribution of the different aquifers in the Gardon de Sainte-Croix basin on 11th October 2019.

The results underline the black mica schists' predominant contribution to low-flow throughout the watershed (see figure 3.12). The results also show an uneven spatial distribution of the specific flow rate. The mainstream specific discharge varies widely from the headwater to the outlet, with more than  $2 \text{ l/s/km}^2$  at the most upstream section (station 1, 6 or 8) decreasing to approximately  $1 \text{ l/s/km}^2$  at the outlet (station 5). With regards to the tributaries, the differences are even greater with specific flows of less than  $0.1 \text{ l/s/km}^2$  on the Northern slope (left bank, station 7), and reaching nearly  $2 \text{ l/s/km}^2$  on the Southern slope (right bank, 6,7,9). The contribution of the upper limestone reservoir remains nevertheless a minor contribution ( $< 20 \%$ , at station 1 or 6) and cannot explain the observed upstream high flow rates. It is noticeable that the upstream flow already relies heavily on the black mica schists and quartz mica schists reservoirs. The high upstream and southern slope-specific flow rates may be explained by the presence of a black mica schist stratum, identified as the main source of water during low-water levels, located below the upper limestone plateau and extending on the southern slope (Arnaud et al., 2004). In terms of contribution levels, the black mica schist reservoir remains the main contributor throughout the basin. The quartz mica schists reservoir contributes only as a secondary source, on the order of 25 % of the low-flow rate, except on a tributary of the south slope located downstream of the watershed. The wastewater treatment plant (WWTP) contribution is insignificant on small tributaries and increases slightly down stream along the mainstream with increasing urbanisation.

## 2.4 Discussion

### 2.4.1 Are the identification of mixing poles and the significance of geochemical end-members correct?

Mixture models are powerful tools that can deal with many scenarios and thus provide a wide range of possible solutions (Soulsby et al., 2003; Uhlenbrook and Hoeg, 2003). They deliver valuable information if the decisive parameters, such as uncertainties and end-members, are properly considered. The main challenge in studies using this tool concerns the availability for the end-members identification and the definition of their signatures. Regarding the first point, in this study, where the identified end-members match the geological reservoirs, it must first be demonstrated that the geochemical signature of water in the different geological reservoirs differs significantly according to the geology. The approach chosen in this article to address these issues is multifaceted. It is based on a geological analysis of the groundwater collected in the basin consolidated by two complementary approaches. The first one is based on rock leaching, which validates that the defined end-member signatures are sound, and proves that the springs collected in the formations reflect well the formation's geochemical signature. The second is based on a supervised classification that allows the validation of the idea that the end-members are distinguishable by the geology of their reservoir.

The definition of the correct geochemical signature of the different poles is complicated by the seasonal variation of the concentration in groundwater. This increase of different ion concentrations ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ) during summer observed in groundwater can be explained by a decrease in precipitation leading to both a decrease in the dilution process of groundwater and a possible increase in the residence time of water in the reservoir and thus an increase in concentrations. A standard method, used in most studies, focusing on flood events, recommends using extreme values to characterise the signature of each pole (Ali et al., 2010; Christophersen, 1992; Correa et al., 2019; Genereux, 1998; Iwasaki et al., 2015). However, for the groundwater reservoir with the highest mineralisation, if only the high extreme values are considered to define the signature of the end-member, the amount of water contributed by the less mineralised water of this reservoir, i.e. with a higher dilution and shorter residence time, would be underestimated in the mixing part of the calculation. This would lead to an underestimation of the contribution of these reservoirs in terms of volumetric flow. Conversely, for the reservoirs with the lowest concentration of dissolved elements, the choice of the most diluted end-member would lead to an overestimation of their contribution to the volumetric flow. Furthermore, the natural variability in the geochemical signature of different water samples taken from the same formation or leachate illustrates some heterogeneity in the geological formation or the weathering conditions and the need to consider a more appropriate value for defining end-members rather than a maximum or minimum.

In response to this issue, we tested four different methods to define the end-members' signatures and assess their relevance. As a reminder, the first two are based on the analysis of collected

groundwater defined as representative of a specific reservoir, one considering the “seasonal mean” of the groundwater geochemical signature as an end-member, and the other taking into account the geochemical signature of the groundwater samples, collected at roughly the same time as the modelled surface water. The third method considers an average signature on all groundwater samples from the geological formation over the entire watershed, the “Geological Mean” approach, and the last one is based on the results of the rock leaching experiments, the “Leaching” approach. It appears that the methods based on rock leachate analyses and the “geological mean” present structural limitations. Regarding the “Leaching” approach, the shortcomings are linked to the limestone leachate experiments, with leachates showing significantly lower mineralisation than was observed for the groundwater, for the limestone rock formation due to a close system concerning the gas  $CO_2$  during the leaching experiment, imposed by the experimental conditions. Regarding the “geological mean” method, the over-representation of the data on water collected during the pre-campaign period, between March and May 2018, i.e. in a hydrological situation of low average flow, induces an underestimation of the mineralisation of the end-member and an increase of the standard deviation (caused by a wider range of results). This leads to high variability in the obtained results and their uncertainties.

The other two approaches, the “Time Window” and the “Seasonal Mean” approach, give very concordant results. However, slight discrepancies appear in the modelled parts of mixing (see figure 3.11). This is especially visible in the second part of summer 2018 when the “Time Window” method differs from the “Seasonal Mean” method showing a minor decrease in the black mica schist reservoir contribution and a minor increase in the quartz mica schists reservoir contribution. This discrepancy may result from the impact of a heavy rainfall episode that fell at the beginning of August on the basin (about 30 mm), inducing a visible dynamic after this event. This result suggests that the average seasonal method would not consider certain variations during the low-water period due to its excessive smoothing of the poles. Therefore, the ‘Time Window’ method would allow for results with greater temporal precision. Moreover, the absence of considering the seasonal variations of the end-members leads to an overestimation in low-flow of the mixing proportions of the reservoirs with a greater seasonal increase than the others. Despite the greater fluctuations for the “time window” method, it gives visibly finer results and allows a good understanding of temporal dynamics.

Based on those observations, it can be recommended to use the “Time Window” approach to identify the signature of end-members in a context of significant seasonal variability. The other approaches allow one to assess the trends, but are not precise enough to compute the precise part of mixing.

### 2.4.2 Discussion about results

The study of the contribution at the level of the watershed's outlet or, more generally, over the whole watershed shows the importance of black mica schists during low-water periods. At the beginning and at the end of the low-water periods, it can be seen that the majority of the water flow comes from the quartz mica schists. Nevertheless, the contribution of the black mica schist reservoir remains very important considering its small surface area, making up only 20 % of the catchment area. The drying curves of these two reservoirs are very different, reflecting two very different behaviours with a much steeper slope and demonstrating a much lower water production capacity in low-water levels for the quartz mica schists during the low-flow period. The specific flows in low-flow calculated with the outcropping surfaces of each geology are less than 1 l/s/km<sup>2</sup> for the quartz mica schists and more than 2 l/s/km<sup>2</sup> for the black mica schists. All this underlines the importance of the black mica schist reservoir in supporting the low-water levels, which is even more marked when the flows are lower.

The analysis of the spatial distribution is in agreement with the location of the reservoirs and provides relevant results on the distribution of the productive reservoirs. We can see that the black mica schists are the biggest contributors, and the main resource area of this formation comes from the upstream part of the catchment. This result may appear contradictory due to the absence of outcrops of this formation in this part but can be justified by the presence of this formation under the limestone plateau (Arnaud, 1999). Other factors support this assertion : on the slopes where the black mica schists are inexistent, the flow rates are much lower than on the rest of the basin, and almost all of the tributaries dry up during severe low-water. These results allow the clear identification of the main reservoir in the low-water support and could be used to guide stream water management in this catchment area to preserve the resources of this essential reservoir.

These robust results in the contribution consolidate the conclusions made by other authors who highlight the importance of groundwater in the hydrology of mountain areas (Gabrielli et al., 2012; Hale et al., 2016; Uchida et al., 2006). Nevertheless, the significant contribution of groundwater from metamorphic rocks in the basin is in contrast to traditional hydrological assumptions that consider such basement rocks in mountainous regions as having limited aquifer potential (Younger, 2007). However, there are significant differences between both schist reservoirs, with overall higher contributions from the black mica and lower contributions from the quartz mica schists. The analysis of the tributary contributions highlights an ever-greater variability linked to the upstream-downstream and south side north side oppositions. These show that the flow is mainly produced during low-flow on the southern slope and, more precisely, on its upstream part. The contribution is mainly from the black mica schists in this upstream zone. One another tributary (the Valat des Oules 8 in figure 3.5) has a very high specific flow (1.7 l/s/km<sup>2</sup>), with contributions coming mainly from the quartz mica schists. This singularity lends credence to another hypothesis in which this difference in low-water runoff-generation comes from a difference in weathering in the mica schists. This difference in alteration would give the more weathered rocks a greater storage capacity and higher runoff-generation at low-water.

This higher runoff-generation of the weathered zone has been evidenced in other studies (Floriantic et al., 2018; Mwakalila et al., 2002; Smith and Patton, 1981; Witty et al., 2003). It was shown that these weathered zones (e.g. saprolite or other regoliths) can serve as a larger baseflow maintenance reservoir than the underlying bedrock (Smith and Patton, 1981; Witty et al., 2003). This possible predominance of the weathered zone causes complications in interpreting the influence of bedrock type on baseflow due to the difficulty of separating it from the contribution of the unweathered zone (Mwakalila et al., 2002). It would be relevant to test methods to differentiate these contributions such as the investigation based on the lithium isotopes (Millot et al., 2010). Others may be considered ; indeed, a more important fracturing of a rock may cause great differences in contributions (Uchida et al., 2006), or the orientation of the schistosity plane of the layers oriented mainly towards the north (Arnaud, 1999) which can lead to more important storage of the reservoirs on the southern slope and more rapid draining of the groundwater from the northern slope.

## 2.5 Conclusion

The results presented in this article are convincing. They show that the use of tracers, as basic as major elements, was revealed to be relevant to identify the contribution of the different geological reservoirs to streamflow during a low-flow period in small catchment areas. The method using groundwater major element analysis of each geological reservoir to characterise the end-members leads to sound results and validation by statistical analysis, and rock leaching analysis provided robustness to the end-members characterisation. Hence, the paper's first objective is validated : to identify and characterise the contributors to the stream flows based on simple major element analysis.

The second objective relates to the quantification of the contributions of each identified end-member. The different approaches used to characterise the geochemical signature of the end-member, i.e., "time window", "seasonal mean", "geological mean", and "leaching", lead to comparable results. The distinction of a specific geochemical end-member associated with each geological reservoir and the measure of discharge rates allowed us to quantify their contributions to the river flow. The results outline the discrepancy between the outcropping surface area of each geological reservoir and its contribution in terms of flow to the river.

It can be seen for this catchment area that the black mica schists reservoir become the predominant contributors during low-flow periods , although it only occupies a relatively small spatial coverage. Moreover, the spatial analysis of flow contributions shows that the main contribution of this formation comes from the upstream part of the catchment where this formation hardly outcrops. Therefore, we can foresee a relatively large cover reservoir of this formation on this part of the catchment. These results highlight the key role of this reservoir and alert the stakeholders to the need to efficiently manage and preserve these specific water resources, especially under increasing pressure and the effects of climate change.

These encouraging results were probably facilitated because the basin is relatively simple from

a geological perspective and shows very little anthropic activity that could significantly impact the river's chemistry and complexify the analysis. It would appear relevant to trial this method on more complex catchments and/or those with a higher anthropic impact. The results of this study underline the predominance of a reservoir, with a small spatial extent in the support to low-water periods of the basin as a whole. They highlight the importance of a greater understanding of the functioning of watersheds at low-flows to develop a better strategy for the management and preservation of the resource due to future climate trends.

## 3 Essai d'application de la méthode avec des données libres

Après avoir obtenu des résultats concluants pour l'identification des réservoirs contribuant au débit la question d'une application qui serait plus facilement déployable s'est posée.

La difficulté pour déployer cette méthode est la collecte des données d'eaux souterraines qui demande une grande disponibilité en temps pour la recherche des sites d'eaux souterraines, la collecte et ensuite l'analyse des échantillons prélevés. Pour pallier à ces difficultés, il a donc été décidé de tester cette approche sur ce même bassin versant, mais en utilisant des données issues de bases déjà disponibles en France sur l'ensemble du territoire. Les données utilisées proviennent ainsi de la base de données ADES, qui a été développée dans le cadre du Système d'Information sur l'Eau (SIE). Cette base de données répertorie les analyses effectuées sur les eaux souterraines en France notamment dans le cadre des suivis de la qualité des sites d'alimentation en eau potable (AEP). Ces données n'ont pas été utilisées dans la précédente analyse, car elles sont associées à de nombreuses incertitudes liées à leur collecte et les analyses associées. Ces incertitudes résultent de la multiplicité des collecteurs et des laboratoires qui permettent l'analyse de ces eaux. Cela peut entraîner des biais analytiques visibles notamment sur les chlorures où les valeurs sont souvent égales au seuil limite de détection des différents laboratoires. De plus, pour l'analyse des basses eaux, très peu de données sont disponibles sur cette période de l'année (moins de 10 %), ce qui peut amener une limite dans la définition d'une signature des pôles géochimiques durant la période estivale.

### 3.1 Sélection des points et des paramètres utilisés dans le modèle

Pour tester l'application de cette approche avec les données de la base ADES, malgré les limites identifiées, une sélection des points utilisables a d'abord été effectuée. Cette sélection sur la base ADES a été réalisée avec une requête de proximité à partir du centroïde du bassin versant. Ce sont tous les sites disponibles présents à 30 km ou moins du centroïde qui ont été sélectionnés (Figure 1.22). Les sites décrits comme étant des forages ou des puits implantés dans la nappe de la rivière ont été supprimés de l'analyse, car ils ne sont pas représentatifs d'un réservoir géologiques mais de l'eau coulant dans le cours d'eau.

Pour les d'eaux de surface, le site du Martinet (aussi notée C4) échantillonné lors de la campagne présentée précédemment (Section 2) et situé à l'aval du Gardon de Sainte-Croix, a été utilisé.

Le modèle G-EMMA et la méthodologie précédemment utilisés dans la section précédente ont été utilisés (Section 2). Du fait de l'hétérogénéité temporelle des données qui couvrent plusieurs décennies et le très faible nombre de mesures faites durant la période estivale, les pôles géochimiques ont été définis en s'appuyant sur les données triées en fonction des formations géologiques con-

cernées et la signature géochimiques a été définie en utilisant la méthode précédemment définie dites de "moyennes géologiques".

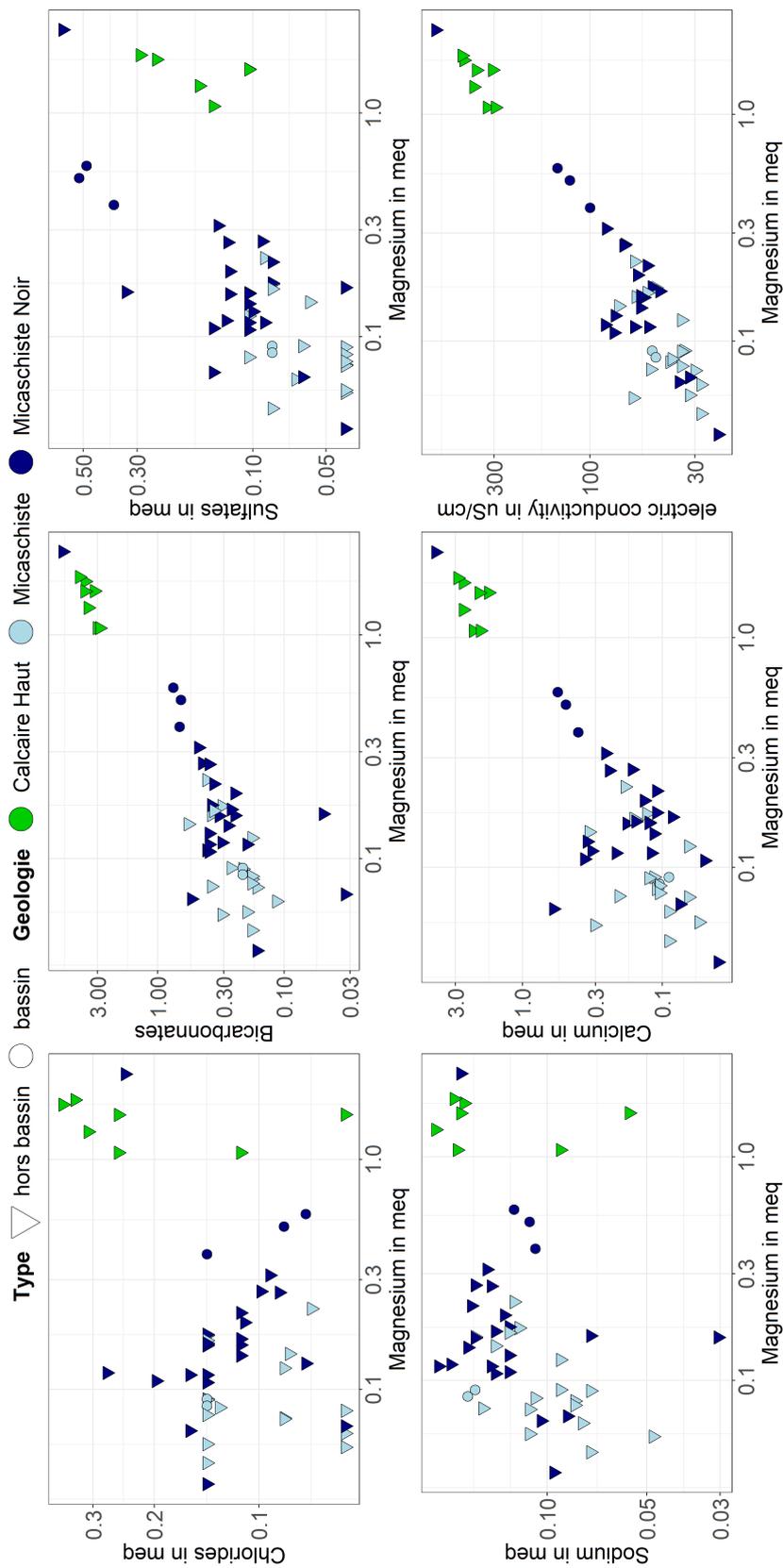
## 3.2 Définition des pôles géochimiques

L'analyse des résultats des concentrations en élément majeur présentés sur la figure 3.13 permet de distinguer approximativement trois pôles correspondant aux géologies du bassin versant. Cependant les pôles sont moins distincts que sur les données collectées et présentent de légères variations :

- le pôle correspondant aux eaux calcaires est relativement contraint avec des teneurs marquées pour les ions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $HCO_3^-$ ;
- les eaux des MSQ (Micaschistes riches en quartz) sont marquées par des teneurs faibles dans l'ensemble des éléments et non comme dans la partie précédente aucun faciès géochimique distinguable ;
- les eaux issues des MSN (Micaschistes noirs) se distinguent par une conductivité plus élevée que celle des micaschistes riches en quartz et par des teneurs plus marquées en sulfates. Néanmoins, cette différenciation est assez variable avec un grand nombre d'échantillons qui n'expriment pas ce marquage en sulfates.

Le modèle a donc été initialisé avec des paramètres définis avec la méthode de la "moyenne géologique". Deux essais ont été effectués, l'un utilisant uniquement les eaux collectées sur le bassin versant du Gardon de Sainte-Croix et l'autre exploitant l'ensemble des données collectées (dans les 30 km). En raison de l'absence d'eau de station d'épuration dans la base, le pôle d'eau anthropique n'a pas été considéré dans cette analyse. Les pôles utilisés sont donc les eaux souterraines issues :

1. des formations calcaires du causse mineur de l'Hospitalet ;
2. des micaschistes riches en quartz ;
3. et des micaschistes noirs

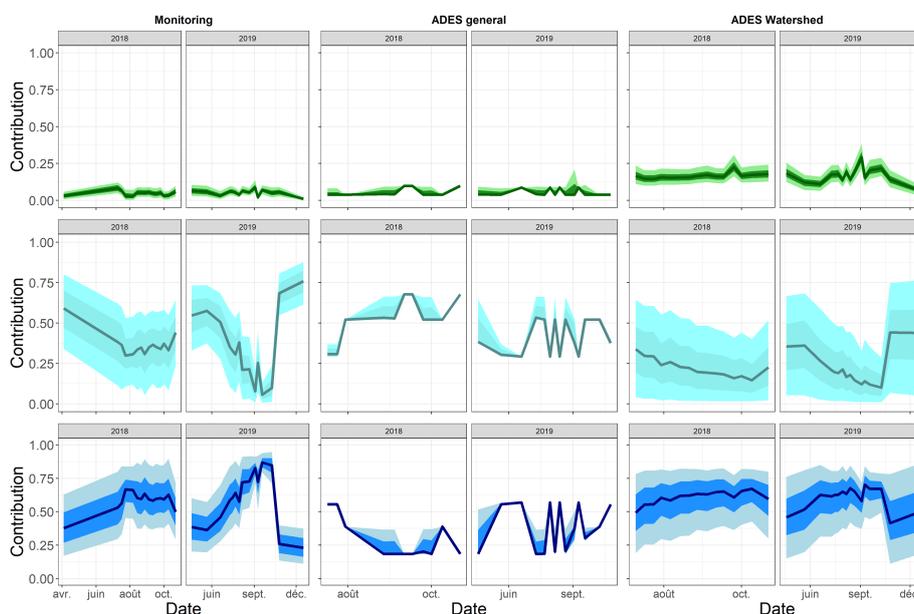


**Figure 3.13.** Diagramme bipolaire des eaux issues de la base ADES selon la nature de leur encaissant. Les sites sont différenciés au niveau de la forme du point selon leur localisation dans le bassin de Sainte-Croix ou en périphérie dans les 30 km

### 3.3 Résultats

L'application du modèle sur ces deux tests est présentée sur la figure 3.14. Les résultats révèlent que le test réalisé sur l'ensemble des données ADES n'a pas permis d'obtenir des contributions cohérentes et satisfaisantes. Les résultats présentent en effet des variations erratiques pour les micaschistes riches en quartz et les micaschistes noirs. En effet, des variations très importantes sont visibles dans les résultats, tout particulièrement sur l'année 2019. La contribution des calcaires reste faible, mais le modèle peine à différencier les eaux des micaschistes riches en quartz de celle des micaschistes noirs. Cela entraîne donc une forte variabilité et des inversions fréquentes des deux contributions du fait de la similitude entre ces deux pôles.

En revanche, l'utilisation du modèle avec uniquement les données localisées dans le bassin versant donne, elle, des résultats mieux définis. Les tendances et la dynamique restent cohérentes par rapport aux données modélisées dans la précédente partie (Section 2).



**Figure 3.14.** Comparaison des résultats du modèle entre les données collectées et les données ADES. La couleur verte représente la contribution des formations calcaires, le cyan représente la contribution des micaschistes riches en quartz et le bleu foncé représente la contribution des micaschistes noirs. Pour chaque variable, la ligne centrale est la valeur médiane du modèle, les limites extérieures sont les limites du modèle (respectivement 5 et 95%) et la limite des couleurs plus foncées correspond au quantile du modèle.

La corrélation entre les deux méthodes est assez élevée atteignant un  $R^2$  de 0.76 entre les résultats de l'approche de référence et de celle sur ADES utilisant uniquement les données collectées sur le bassin versant.

Cependant, la gamme de résultats possible donnée par la modèle utilisant les données de ADES est bien plus large (40 % en moyenne pour ADES contre 21 % pour la méthode de référence pour l'année 2019). De plus, la variation saisonnière de la contribution des différents réservoirs est

moins marquée pour le modèle utilisant ADES. Cette variation semble être lissée par rapport aux résultats du modèle utilisant la méthode dite de référence. En effet, en comparant la contribution des micaschistes noirs pour les deux modèles on constate que le modèle utilisant les données ADES présente une proportion d'eau issue de cette formation plus élevée au début de basses eaux (50% contre 40%), mais celle-ci dévoile une augmentation bien plus faible et donc une proportion en étiage moins importante (65% contre 75%).

Les contributions données par le modèle sur les deux années révèlent ainsi une variabilité plus faible et des écarts moins importants entre les contributions des différents réservoirs que sur les précédents résultats. Par exemple la contribution en étiages des micaschistes noirs est moins marquée (60% contre 80%) et le corollaire s'observe sur les contributions des micaschistes riches en quartz (proportion plus faible en début de saison pour ADES, mais plus forte en étiage avec une variation plus limitée entre ces deux moments...). Les calcaires eux montrent une contribution plus forte d'environ 10% pour ADES avec des variations plus élevées que sur les résultats de la méthode de référence, mais la tendance est relativement stable avec des contrastes légèrement moins marqués.

### 3.4 Discussion et conclusion

La différence observée entre les résultats de modélisation obtenus à partir des échantillonnages mis en oeuvre et des données de la base ADES peut s'expliquer par le peu de données disponibles pendant la période estivale pour la base ADES. En période de hautes eaux, les eaux de pluie entraînent en effet une dilution des eaux des réservoirs, les pôles ainsi caractérisés sont donc moins représentatifs des conditions de basses eaux et ce différencient moins les uns des autres.

L'impossibilité du modèle de fonctionner sur les données intégrant des données hors du bassin étudié pourrait venir d'une prise en compte de site d'eaux souterraines peu pertinent vis-à-vis de l'approche ciblant la géologie du réservoir. En effet, aucun tri n'a été réalisé sur les données de la base ADES permettant, pour les sites situés à l'extérieur du bassin versant (dans la zone des 30 km), d'éliminer les sites présents dans les nappes d'accompagnement d'un cours d'eau, les sources drainant plusieurs formations géologiques. Sur le bassin versant, ces types de sites ont été éliminés de la base de données du fait d'une connaissance précise de la topographie et de la géologie. La prise en compte de ces points augmente la variabilité de la signature géochimique des pôles et donc de ce fait la gamme des résultats possibles. Cependant, d'autres éléments peuvent également expliquer ces différences comme par exemple une variation de la signature géochimique des formations géologiques en dehors du bassin versant. En effet, la présence de sulfates est moins marquée dans les micaschistes noirs situés en dehors du bassin du Gardon Sainte-Croix. Cette observation coïncide avec des remarques préalablement faites sur l'impossibilité des régressions à fonctionner sur des bassins légèrement éloignés (Chapitre 2 sous section 3.3). Cela tendrait ainsi à montrer une forte hétérogénéité spatiales au sein des formations et le besoin d'une analyse très local dans les approches géochimiques.

Au vu de la différence de résultats entre les deux modélisations s'appuyant sur les données

de la base ADES, il semblerait pertinent d'appliquer un tri similaire à celui réalisé sur le bassin versant étudié sur l'ensemble des données utilisées. Cela pourrait se faire via un traitement spatial automatisé filtrant les données issues des puits ou de forages présents dans la nappe phréatique d'accompagnement et par un examen des signatures géochimiques afin d'éliminer les valeurs des eaux souterraines ayant des écarts importants par rapport à la valeur moyenne de la géologie.

Les biais observés sur les résultats obtenus via la base ADES pourraient également être limités en ne prenant en compte que les analyses effectuées durant les basses eaux pour limiter la dilution des eaux souterraines réservoirs.

Ces résultats illustrent ainsi la complexité de l'utilisation de modèles de mélange et démontrent la nécessité d'une méthode et de données robustes pour définir les pôles de mélange. Néanmoins, la méthodologie développée reste applicable avec des données libres sous réserve de certaines précautions et en respectant les recommandations d'usage de ces modèles ([Barthold et al., 2011](#); [Genereux et al., 1993](#)). Ils sembleraient pertinents de généraliser ce type d'approche pour permettre une meilleure compréhension du fonctionnement des bassins versants en étiage dans l'objectif de mieux gérer la ressource en eau.

## 4 Intercomparaison des résultats avec d'autres traceurs

Pour tester la validité des contributions identifiées sur la base des ions majeurs, la même approche a également été menée en utilisant un set de traceurs indépendants. L'objectif de cette partie sera donc de comparer les contributions précédemment obtenues avec des contributions estimées en reposant sur de nouveaux traceurs. Cette approche reste prospective, car elle ne permet pas réellement de valider l'approche développée avec les ions majeurs, mais simplement d'en tester la cohérence. Deux types de traceurs seront utilisés, les éléments traces métalliques et les molécules organiques. Cette partie s'organisera autour des résultats obtenus avec ces deux traceurs.

### 4.1 Application de l'approche avec les éléments et traces métalliques comme traceurs

Dans cette section, les contributions des réservoirs seront estimées en utilisant les éléments et traces métalliques comme traceurs. Ces éléments sont rarement utilisés pour résoudre des mélanges. Cependant, les solutions proposées pour expliquer l'origine des sulfates dans les micaschistes noirs laissaient penser qu'il était possible de différencier certains réservoirs géologiques avec ces éléments. En effet, si l'origine de ces sulfates dans cette formation est liée à la présence de Pyrite, celle-ci s'accompagne généralement d'autres éléments traces métalliques. De plus, les Cévennes comportent une importante activité minière ancienne (Casiot et al., 2009; Resongles et al., 2015) et certaines mines sont répertoriées dans la formation des micaschistes noirs en bordure du bassin versant. On pourrait donc supposer que les micaschistes noirs présenteraient des concentrations en ETM plus importantes que les autres réservoirs ce qui permettrait de différencier les eaux grâce à ces traceurs.

#### 4.1.1 Méthodologie mise en place

Pour calculer les contributions des différents réservoirs en utilisant les éléments traces métalliques, la méthodologie de modélisation est identique à celle utilisée que ceux mis en oeuvre avec les ions majeurs (Gillet et al., 2021b). Il convient de rappeler que l'approche réalisée sur les ETM ne respecte pas les règles strictes d'utilisation des modèles de mélanges (Barthold et al., 2011) en effet ces traceurs sont souvent considérés comme réactif. Cette approche reste donc avant tout exploratoire.

À cause du coût important des analyses des ETM, en comparaison des ions majeurs, ces contributions n'ont pu être faites que de manière épisodique (Chapitre 1 Section 3.1) et non de manière périodique comme pour les ions majeurs. Les échantillons ont été collectés à une seule date (le 10 octobre 2019) où les eaux de surface et souterraines ont été échantillonnées. Les ETM et les ions majeurs simultanément ont été analysés lors de cette campagne.

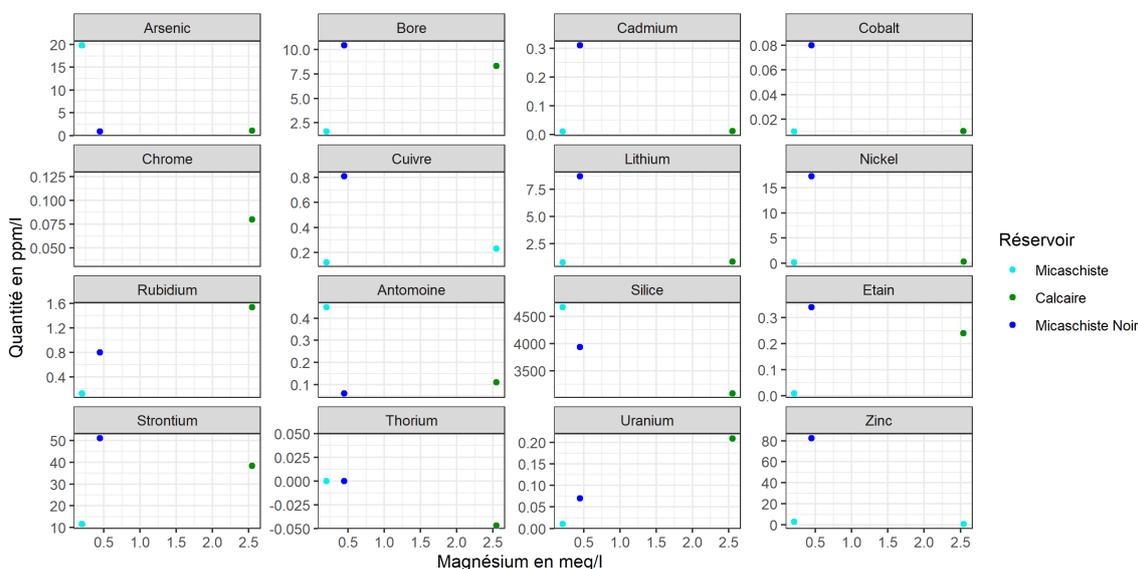
Trente-et-une analyses de ces éléments ont été réalisées sur l'ensemble de la zone étudiée. Sur

ces analyses sept ont été réalisées sur le bassin versant de Sainte-Croix étudiée dans ce chapitre. Les pôles géochimiques ont été définis sur l'analyse des trois sites précédemment utilisés et définis comme représentatifs des formations du bassin pour le calcul des contributions en se fondant sur l'analyse des majeurs (Section 2, sites nommée : A2, A3 et E9 sur la figure C.5). La station aval d'eaux de surface du Martinet localisée en aval du Gardon de Sainte-Croix a également été échantillonnée et analysée.

#### 4.1.2 Identification des pôles

L'analyse de la concentration des ETM sur les trois sites permet de détecter et de quantifier la présence de vingt ETM sur les quatre-vingt recherchés. Sur ces vingt éléments, seulement quinze de ces ETM sont présents à la fois sur les eaux souterraines et les eaux de surface, ce qui est requis pour l'application des modèles de mélanges. Ces quinze éléments sont présentés dans la figure 3.15. L'analyse de la concentration de ces éléments dans les échantillons collectés de ces trois réservoirs identifie des teneurs importantes dans les éléments suivants :

- Bore, Rubidium, Strontium et Uranium pour les eaux issues des réservoirs calcaires ;
- Arsenic, Antimoine et Silice pour eaux issues réservoirs des micaschistes riches en quartz ;
- Bore, Cadmium, Cobalt, Cuivre, Lithium, Nickel, Silice, Étain, Strontium et Zinc pour les eaux issues des micaschistes noirs.



**Figure 3.15.** Variation des teneurs en ETM des eaux souterraines des différents réservoirs analysés. Une sélection de 16 éléments a été réalisée pour ne pas surcharger le document.

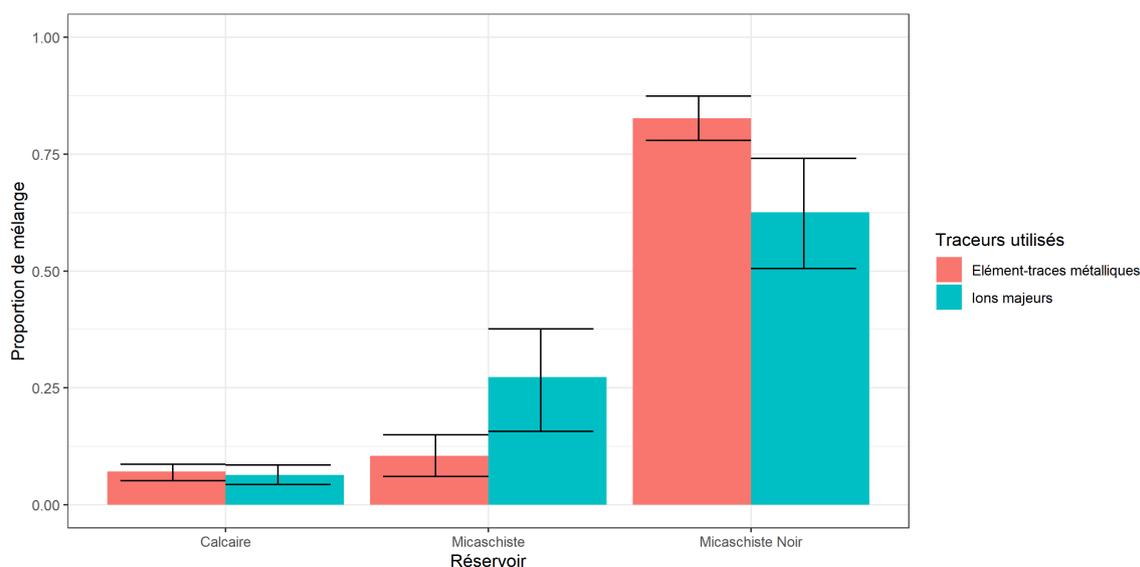
Ces résultats permettent donc de distinguer des traceurs identifiables pour chaque réservoir parmi les ETM. L'échantillon collecté au sein des micaschistes noirs révèle des teneurs assez importantes dans une grande gamme de métaux ce qui reste cohérent avec l'hypothèse précédemment développée sur l'origine des sulfates (associée à une présence de pyrite dans la formation).

Pour les choix des traceurs utilisés dans les mélanges, les traceurs présentant de trop fortes

variations entre les concentrations observées dans les eaux souterraines et les eaux de surface n'ont pas été sélectionnés (Cadmium, Cobalt, Nickel, Silice, Nickel, Zinc). Ce choix vise à limiter la prise en compte de traceurs réactifs qui ne peuvent pas être utilisés pour les calculs de mélanges. La méthode utilisée pour les mélanges a été identique à celle utilisée pour les majeurs ou un traceur spécifique a été défini par pôle plus un traceur supplémentaire (Section 2). Les traceurs sélectionnés sont donc : le cuivre pour les micaschistes noirs, l'antimoine pour les micaschistes riches en quartz et le rubidium pour les calcaires. Pour faciliter la distinction des eaux issues du réservoir calcaire et du réservoir des micaschistes riches en quartz, le bicarbonate a été ajouté aux traceurs choisis. Au niveau des paramètres, ce sont les mêmes que pour les travaux précédents (Section 2) avec toutefois une plus forte variabilité donnée aux pôles (10 %).

#### 4.1.3 Comparaison des contributions calculées.

Les résultats du modèle sont illustrés sur la figure 3.16. Les gammes de résultats possibles sont inférieures aux gammes obtenues pour le modèle se fondant sur les ions majeurs avec une amplitude moyenne inférieure à 10 %. La comparaison des deux résultats donne donc des résultats très proches. Pour les calcaires les résultats sont quasiment identiques entre les deux approches. Les micaschistes noirs et riches en quartz exposent de faibles variations de 10-15 %. Le modèle utilisant les ETM comme traceurs donne une contribution légèrement plus importante pour les micaschistes noirs et plus faibles pour les micaschistes riches en quartz. Cependant, ces différences restent dans des variations acceptables et les gammes de résultats possibles se recoupent très largement. Les deux modèles identifient bien les micaschistes noirs comme réservoir principal dans le soutien d'étiage. Il faut noter que les ETM n'ont pas été analysés pour les eaux de STEP. La comparaison des deux résultats possède donc un biais à ce niveau.



**Figure 3.16.** Comparaison des contributions estimées par le modèle de mélanges en se basant sur les mesures faites sur les ions majeurs ou sur les ETM.

Ces résultats sont donc pertinents vis-à-vis de l'étude, car ils sont cohérents avec ceux obtenus avec les ions majeurs. En effet les différents réservoirs proposent des contributions très proches entre les deux méthodes.

## 4.2 Utilisation des molécules organiques comme traceurs des stations d'épuration

Après avoir comparé les résultats des mélanges sur les eaux venant des différentes formations géologiques, l'approche suivante tente de consolider l'estimation des proportions d'eau issue des activités anthropiques (eaux de STEP) dans le cours d'eau. Cette proportion a été identifiée dans la section 2 grâce à des modèles de mélanges utilisant le sodium comme traceur spécifique des eaux de STEP (2). Il a été montré que les STEP sont la source principale des contaminants organiques dans les cours d'eau (Martín et al., 2012). De plus, le bassin du Gardon de Sainte-Croix présente une faible urbanisation (moins de mille habitants recensés sur le bassin avec une densité de 9 habitants par km<sup>2</sup>) et aucune activité industrielle importante (une fromagerie est cependant localisée en bordure du cours d'eau en aval de Moissac-Vallée-Française) ce qui accrédite d'autant plus cette affirmation. Ce bassin versant ne comptabilise qu'une seule STEP (donnée du Ministère de la transition écologique: table B.41) se déversant dans le Gardon de Sainte-Croix ou un de ces affluents.

La contribution de cette STEP dans les eaux de surface en période d'étiage sera évaluée au travers d'un calcul de proportion entre la concentration en contaminant organique mesurée dans les eaux de surface et celle mesurée dans les eaux de la STEP. Il convient de noter cette approche reste très prospective. En effet, la campagne de mesure a été effectuée sur une seule date (pas de prise en compte la variabilité temporelle) et la réactivité des composés n'a pas été prise en compte. Les résultats obtenus seront comparés avec ceux obtenus précédemment à l'exutoire du bassin, mais aussi de manière plus spatialisée sur les affluents principaux et le long du cours d'eau (figure 3.12). L'intérêt de cette analyse spatialisée sera d'observer l'influence des eaux de la STEP amont sur l'aval bassin, mais également d'examiner l'apport des contaminants des assainissements non collectif, car certains sites mesurés ne se situent pas à l'aval d'une STEP.

### 4.2.1 Caractérisation des teneurs en contaminants organiques dans les eaux de STEP et les cours d'eau

#### 4.2.1.1 Caractérisation des contaminants dans les eaux de STEP

L'analyse des molécules organiques détectées dans les eaux de STEP montrent que trente-neuf des quatre-vingt-trois composés (Table B.44) analysés sont détectés et quantifiés (figure 3.17). Concernant les autres composés, onze sont détectés, mais ne sont pas quantifiables et trente-trois ne sont pas détectés. L'analyse des concentrations des composés révèle une prédominance des produits pharmaceutiques (85 % des contaminants détectés) dans les eaux de STEP. Deux

classes thérapeutiques de composés sont majoritaires : les hypnotiques avec 39 % de la concentration totale (oxazépam principalement) et les antibiotiques avec 19 % de la concentration totale (ciprofloxacine principalement). À l'exception des produits pharmaceutiques, seule la caféine est présente dans des concentrations importantes (795 ng/l). Un pesticide (Linuron) et deux édulcorants (Saccharine et Acesulfame) sont également détectés, mais leurs quantifications donnent des concentrations très faibles (inférieures à 50 ng/l). Comparées aux résultats obtenus sur la STEP de Nîmes (Sassine, 2014), les concentrations mesurées sont ici 70 % plus faibles en moyenne sur les composés majoritaires (Tramadol, Ciprofloxacine, Oxazepam, Cafeine).

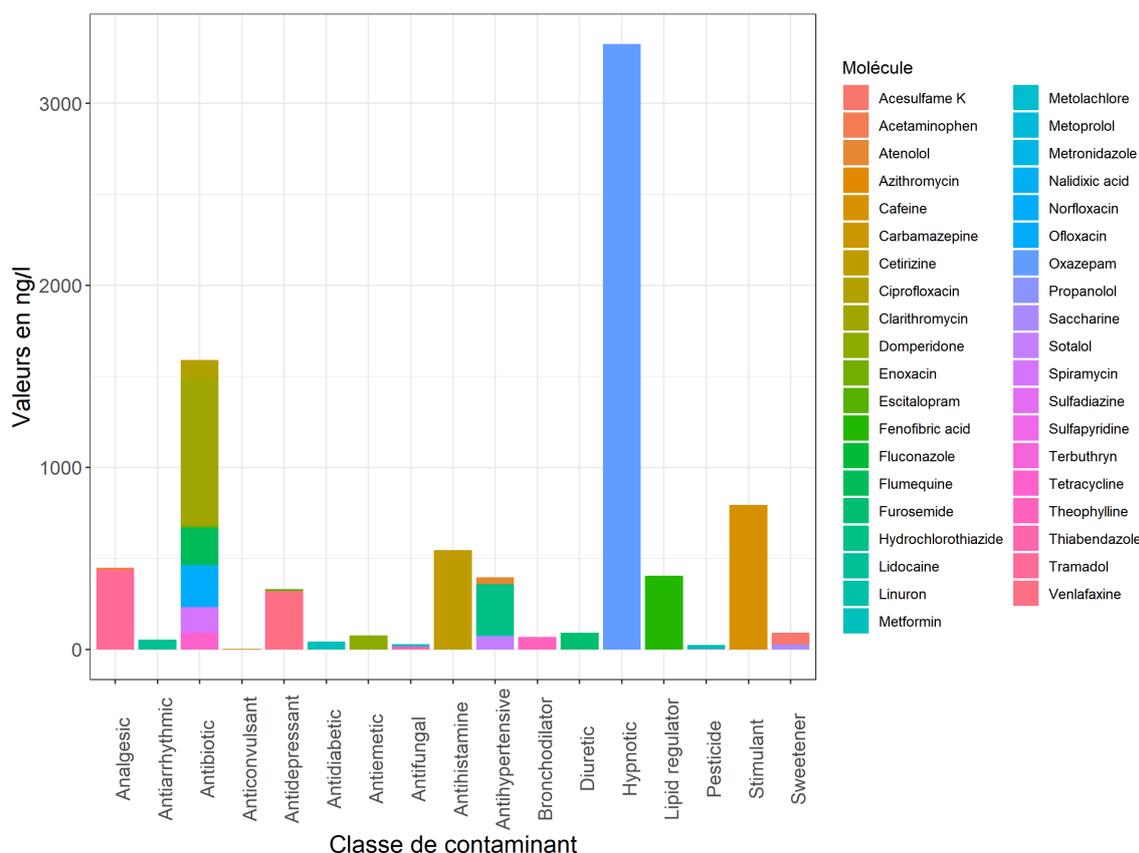


Figure 3.17. Concentrations des contaminants organiques détecté dans le rejet de la STEP de Sainte-Croix-Vallée-Française

#### 4.2.1.2 Caractérisation des concentrations à l'exutoire du bassin

Les concentrations totales mesurées sur les eaux de surface sont de trois ordres de grandeur plus faibles que celles observées dans les eaux de STEP (figure 3.18, en moyenne un rapport de 16), avec une concentration totale de contaminant en moyenne de 19 ng/l pour les eaux de surface et de 315 ng/l pour la STEP. Seules sept molécules sont détectées dans les eaux de surface soit cinq fois moins que pour les eaux de la STEP (7 contre 39). Les concentrations d'éléments détectées à la fois sur les eaux de surface et la STEP sont 90 fois moins concentrées sur les eaux de surface (2.3 ng/l en moyenne contre 213 ng/l en moyenne pour la STEP). Le rapport de concentration entre les eaux de surface et les eaux de STEP exprime toutefois de fortes variations entre les différents

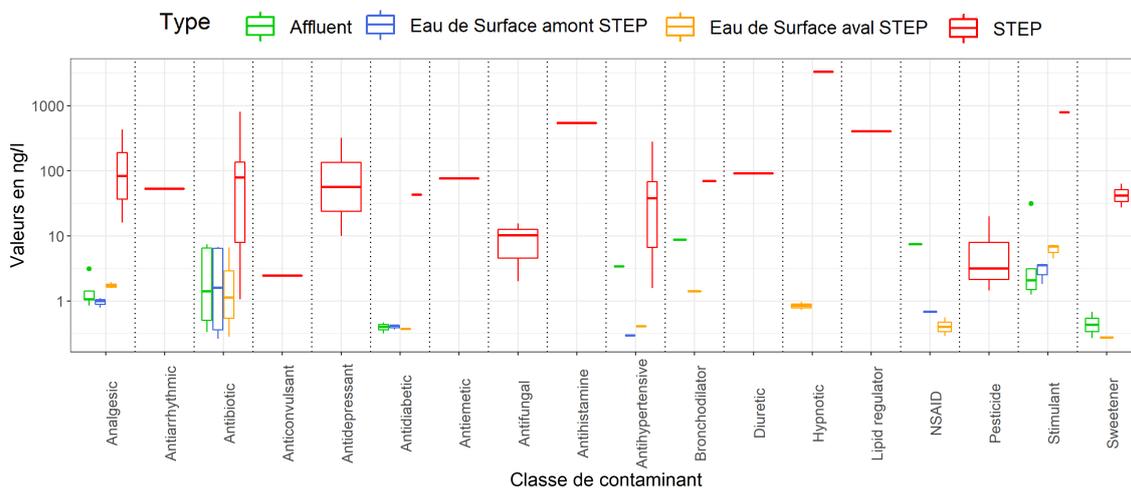
types de contaminants (figure 3.18). On peut distinguer quatre groupes en analysant les différents rapports de concentration eaux de surface vs eaux de STEP :

- un premier comprenant uniquement les bronchodilatateurs avec des rapports de concentrations entre les eaux de STEP et les eaux de surface de moins de 15 % ;
- un second comprenant les antihypertenseurs et les antibiotiques affichant des rapports compris entre 50 et 75% ;
- un troisième groupe comprenant les antidiabétiques, les stimulants et les édulcorants ayant des rapports compris entre 100 et 130 % ;
- un quatrième comprenant uniquement les hypnotiques avec des rapports très importants atteignant plus de 3000 %.

Ces différences importantes dans les rapports peuvent s'expliquer par des temps de demi-vie différents selon les composés (Moreno-González et al., 2014).

#### 4.2.1.3 Caractérisation des concentrations sur l'ensemble du bassin

Les autres stations mesurées sur les eaux de surface possèdent des contributions assez similaires sur l'ensemble des eaux de surface avec des variations de 10 à 65 ng/l sur la somme des composés mesurés. L'analyse spatiale des concentrations dans les différents sites d'eaux de surface selon leurs positions dans le bassin (aval ou amont de la STEP et affluent) identifie néanmoins l'influence de la STEP par rapport aux apports liés à l'assainissement non collectif sur les concentrations (figure 3.18).



**Figure 3.18.** Variation des concentrations des contaminants organiques dans les cours d'eau du bassin du Gardon de Sainte-Croix. L'axe y est affiché avec une fonction log.

Ces concentrations sont globalement plus fortes dans les parties aval de la STEP et certaines molécules (oxazépan notamment) ne sont détectées que sur les zones aval de la STEP. La détection de composés tels que l'oxazépan exclusivement dans les eaux de surface en aval de la STEP appuie l'influence du déversement des eaux traitées dans les cours d'eau. Cependant, cette obser-

vation est valable uniquement sur quelques molécules et certaines, dont les antibiotiques et les NSAID (Antiinflammatoire non stéroïdien) sont exprimés dans des concentrations assez proches sur l'ensemble du bassin versant.

#### 4.2.2 Analyse des contributions des eaux anthropiques (STEP, Assainissement individuel) à l'exutoire du bassin

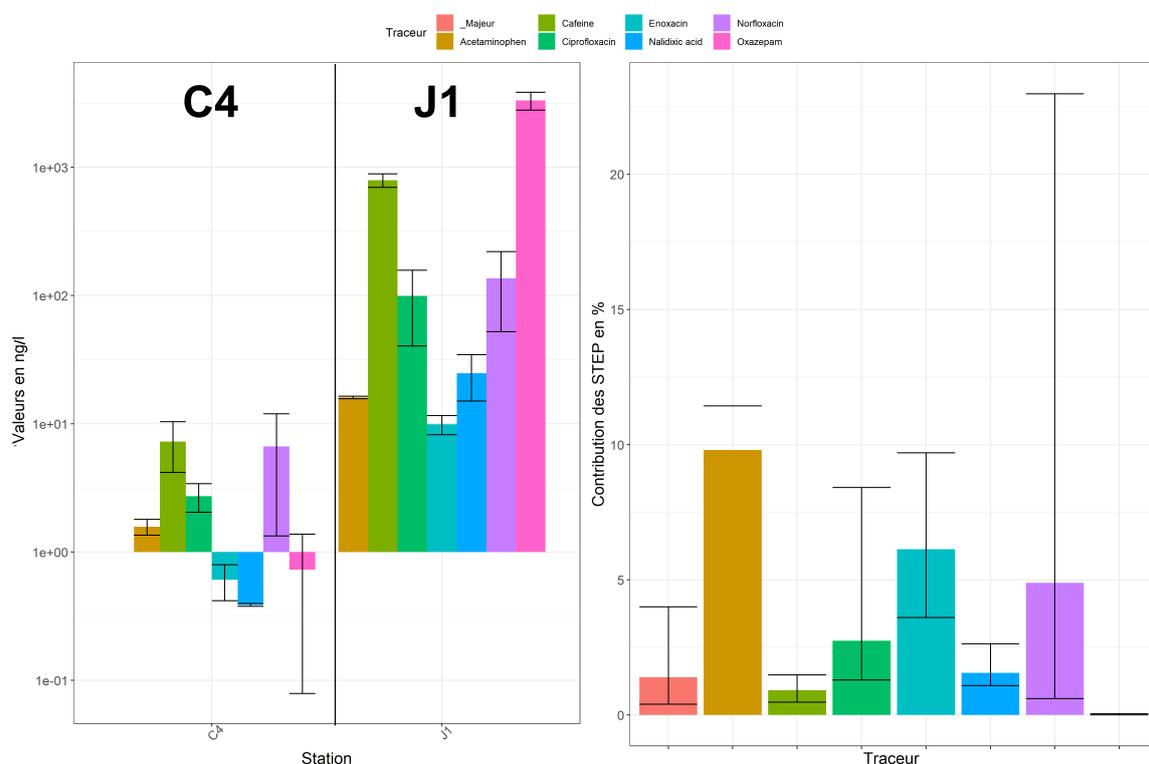
Le calcul des contributions des eaux de STEP a été ensuite effectué sur un nombre restreint de sept contaminants (Acétaminophène, Acide Nalidixic, Norfloxacin, Caféine Ciprofloxacine, Enoxacin, Oxazépam). La sélection s'est faite sur deux critères. Le premier est la détection des molécules sur l'ensemble des sites drainant les eaux de la STEP. Ce choix résulte du besoin d'un caractère persistant des traceurs dans l'environnement. Ainsi, l'absence de détection après la STEP atteste de processus de dégradation (bio-, photo-) ou de sorption et permet d'écartier ce type de molécules. Le second critère concerne l'incertitude sur l'erreur de la mesure des concentrations. Celle-ci doit être inférieure aux tiers de la concentration donnée pour limiter les erreurs analytiques et statistiques. Sept molécules sont compatibles avec ces deux critères (Table 3.4, Acétaminophène, Acide Nalidixic, Norfloxacin, Caféine, Ciprofloxacine, Enoxacin, Oxazépam) et seront donc utilisées pour le calcul des contributions.

**Table 3.4.** Fréquence de détection des contaminants détectés plus d'une fois FD : fréquence de détection et CE : cours d'eau

Étiquettes de lignes	FD Affluent	FD des CE à l'amont STEP	FD STEP	FD des CE à l'aval STEP	FD général	Classe
Acétaminophène	100	100	100	100	100	Analgésique
Acide Nalidixic	100	100	100	100	100	Antibiotique
Norfloxacin	100	100	100	100	100	Antibiotique
Caféine	100	100	100	100	100	Stimulant
Glibenclamide	80	75	0	50	66	Antidiabétique
Ciprofloxacine	60	25	100	100	58	Antibiotique
Enoxacin	60	25	100	100	58	Antibiotique
Diclofenac	20	50	0	50	33	NSAID
Theophylline	20	0	100	50	25	Bronchodilatator
Oxazépam	0	0	100	100	25	Hypnotic
Atenolol	0	25	100	0	16	Antihypertensive
Irbesartan	0	25	0	33	16	Antihypertensive

La comparaison des contributions des STEP entre l'approche utilisée sur les ions majeurs (Section 2) et celle-ci centrée sur les molécules organiques se fera dans un premier temps sur la comparaison des résultats sur le site à l'exutoire du bassin au niveau de la station du Martinet. La figure 3.19 montre la concentration en molécules organiques choisies au niveau de ce site (identifié en C4 sur la figure 3.19) et la STEP (identifié en J1 dans la figure 3.19) ainsi que les contributions

des eaux de STEP évaluées selon le traceur utilisé. La contribution moyenne des eaux de issue des STEP données par les différentes molécules organiques sont comprise entre 0.05 et 10 %. Les résultats présentent des gammes de contribution possibles variant en moyenne de 4 %, mis à part pour la norfloxacine pour laquelle les variations dans la gamme des résultats atteignent près de 20 %. Les contributions des eaux de STEP calculées, à part pour ce composé, sont globalement supérieures à celles données par l'approche de référence, mais restent cohérentes avec des contributions évaluées sur la base des ions majeurs qui conduisent à une contribution comprise entre 1 et 4 %. Les contributions sont ainsi plus importantes pour l'acétaminophène, la norfloxacine, la cirprofloxacine et l'énoxacin, de mêmes ordres pour la caféine et l'acide nalidixique et inférieur pour l'oxazepam.



**Figure 3.19.** Variation des concentrations des principales molécules organiques détectées sur la station du Martinet et au niveau de la STEP et évaluation de la contribution de la STEP dans le cours d'eau selon ces différents traceurs. L'évaluation est calculée sur le rapport entre la concentration dans le cours d'eau et sur l'eau de STEP

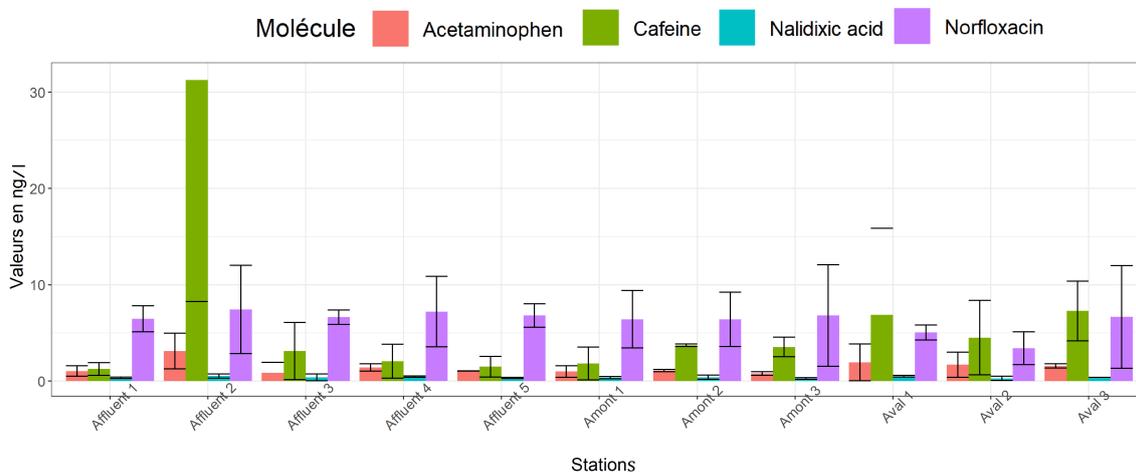
La faible contribution évaluée en utilisant l'oxazepam comme traceur ainsi que sa présence uniquement dans les eaux du cours d'eau après la STEP (Table 3.4) pourrait indiquer que ce traceur soit spécifique aux eaux de la STEP. Les contributions estimées par les autres traceurs correspondraient alors à la contribution de l'ensemble des eaux usées générales du bassin versant comprenant potentiellement les eaux usées issues d'assainissement non collectif. Cela semble cohérent avec la présence de certains contaminants pouvant être connectés aux habitations humaines (stimulant, antibiotique) sur l'ensemble des affluents et des cours d'eaux ne drainant pourtant pas de station d'épuration. On pourrait supposer que la contribution des eaux de la STEP sur

le débit au Matinet serait alors de 0.01 % pour la STEP de la commune de Sainte-Croix et de 7% pour l'ensemble des eaux usées.

### 4.2.3 Analyse des contributions des eaux anthropiques sur l'ensemble du bassin

Il est donc pertinent, après avoir analysés ces résultats, de questionner la variabilité spatiale de ces contaminants et de la contribution des eaux usées sur l'ensemble du bassin versant. Pour quantifier la contribution des eaux anthropiques sur l'ensemble du bassin versant sur les autres sites de prélèvement d'eau de surface, le choix des molécules organiques a été réduit à quatre, pour ne sélectionner que les composés présents sur l'ensemble des sites étudiés (Table 3.4 : l'acétaminophène, la caféine, la norfloxacine et l'acide nalidixique). La figure 3.20 expose les concentrations des molécules organiques choisies sur les différents sites d'eau de surface analysés. L'analyse de ce graphique permet de distinguer trois principaux éléments :

1. un gradient amont aval visible sur la caféine et l'acétaminophène avec des teneurs de 20 % plus fortes sur la partie aval de la STEP ;
2. une concentration de norfloxacine et d'acide nalidixique relativement stable sur l'ensemble des sites ;
3. un affluent (ruisseau de la Devèze) qui possède des concentrations particulièrement hautes en caféine et qui est marqué en acétaminophène (concentrations 30 fois plus fortes que sur les autres sites d'eaux de surface).



**Figure 3.20.** Variation des concentrations des principales molécules organiques détectées dans les cours d'eau du bassin du Gardon Sainte-Croix.

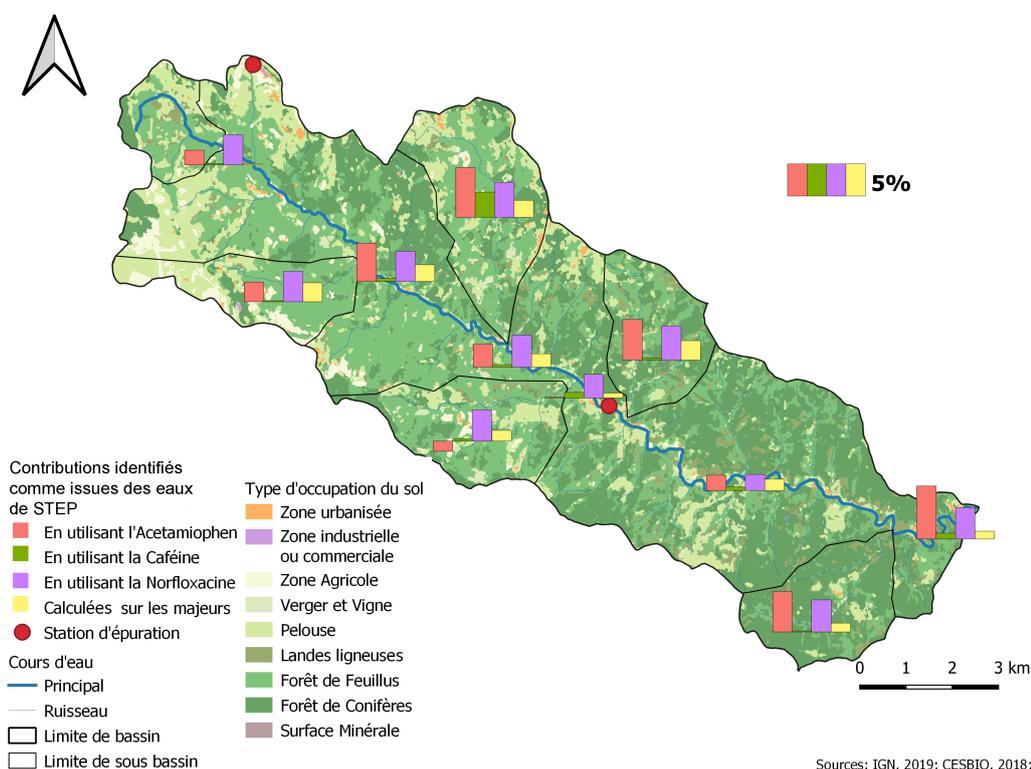
Il reste surprenant, à première vue, de constater la présence de contaminants organiques dans l'ensemble des cours d'eau étudiés alors que ce bassin, bien que très légèrement touristique, est peu peuplé (en moyenne 11 habitants par km<sup>2</sup> <sup>1</sup>), ne possède pas d'activités anthropiques importantes et dispose d'une occupation du sol majoritairement forestière (figure 3.21). Cependant, de nombreuses études confirment la présence de ces composés dans la plupart des milieux (Liu et al.,

<sup>1</sup>Population légale par commune INSEE Table B.41

2021; Paíga and Delerue-Matos, 2016; Lopez et al., 2015) et une étude détecte des concentrations deux fois plus importantes pour la plupart des contaminants pour un bassin méditerranéen relativement similaire<sup>2</sup> dans le Var (Feitosa-Felizzola and Chiron, 2009).

L'analyse de la contribution des eaux usées sur le bassin révèle une contribution entre 1 et 10% sur l'ensemble des cours d'eau avec toutefois des différences selon les traceurs (figure 3.21) :

- la caféine conduit aux contributions les plus faibles de l'ordre de 2 % avec des contributions calculées légèrement plus importantes sur le cours d'eau principal en aval de la STEP ;
- l'acetaminophen donne des contribution comprises entre 2 et 10 %. Les sites sur l'amont du bassin et sur le versant sud révèlent des contributions plus faibles (inférieures à 3 %) et la station de l'exutoire et celles sur le versant nord présentent des contributions plus fortes proches de 10 % ;
- l'acide nalidixique offre une concentration faible sur l'ensemble des sites ;
- la norfloxacine donne des contributions entre 5 et 7 % avec des contributions légèrement plus fortes sur les affluents du versant nord.



**Figure 3.21.** Carte des contributions des eaux de STEP selon différents traceurs utilisées

Cette différence entre les versants peut cependant s'expliquer par des différences de débit spécifique observés entre ces versants. Les débits spécifiques plus importants des affluents du versant sud et des cours d'eau de l'amont du bassin permettent de diluer plus fortement les contaminants dans les cours d'eau pour une répartition de l'habitat à première vue homogène. Ce phénomène est

<sup>2</sup>avec néanmoins une population plus importante

d'ailleurs particulièrement visible pour le ruisseau de la Devèze pour lequel le débit est très faible (1.1 l/s) et donc les concentration et les contributions sont plus importantes (13 % pour les contributions données par l'acétaminophen et 11 % pour celle utilisant la norfloxacine). La présence de certains contaminants sur l'ensemble du bassin versant, même sur des cours d'eau ne drainant pas de STEP ainsi que la relative homogénéité des contributions sur l'ensemble du bassin versant laisse supposer que la principale source de ces contaminants sont les ANC (systèmes d'assainissements individuels). Cela est cohérent avec les résultats précédent sur l'exutoire où on constate que la proportion donnée par le traceur identifié comme spécifique aux eaux de STEP (Oxazepam) donne des contributions bien plus basses (0.01 %). La contribution calculée précédemment à l'exutoire du bassin correspond donc à l'ensemble des eaux usées et non aux eaux provenant spécifiquement des STEP. Cette analyse reste cohérente du fait de la dispersion de l'habitat dans les Cévennes qui ne favorise pas la mise en place de système d'assainissement collectif. Néanmoins, cette interprétation est à pondérée, ainsi certains traceurs repérés sur l'ensemble du bassin versant peuvent également être issues de l'activité agropastorale, tels que la norfloxacine qui est utilisée ici comme traceur et dont l'usage est répandue dans l'élevage des ovins, également présente dans le bassin versant.

Dans tous les cas, la présence de ces composés sur l'ensemble du bassin versant questionne la capacité de dégradation de ces molécules dans l'environnement. Il serait intéressant, dans une prochaine étude, de mesurer également ces concentrations dans les eaux souterraines des différentes formations pour affiner l'interprétation de ces résultats.

La mesure des contaminants sur l'ensemble des cours d'eau dans un bassin versant pourtant très peu anthropisé contribue à révéler l'omniprésence de ces molécules dans les eaux de surface en France. De nombreuses études montrent également leurs présences dans les eaux souterraines (Liu et al., 2021; Paíga and Delerue-Matos, 2016; Schaidler et al., 2014; Abbassy, 2018; Berni et al., 2021). Au vu des problématiques de quantité d'eaux qu'entraînera le changement climatique (Aubé, 2017), les concentrations de ces molécules risquent d'augmenter et la problématique de la qualité de l'eau risque de devenir majeur dans la gestion cette ressource.

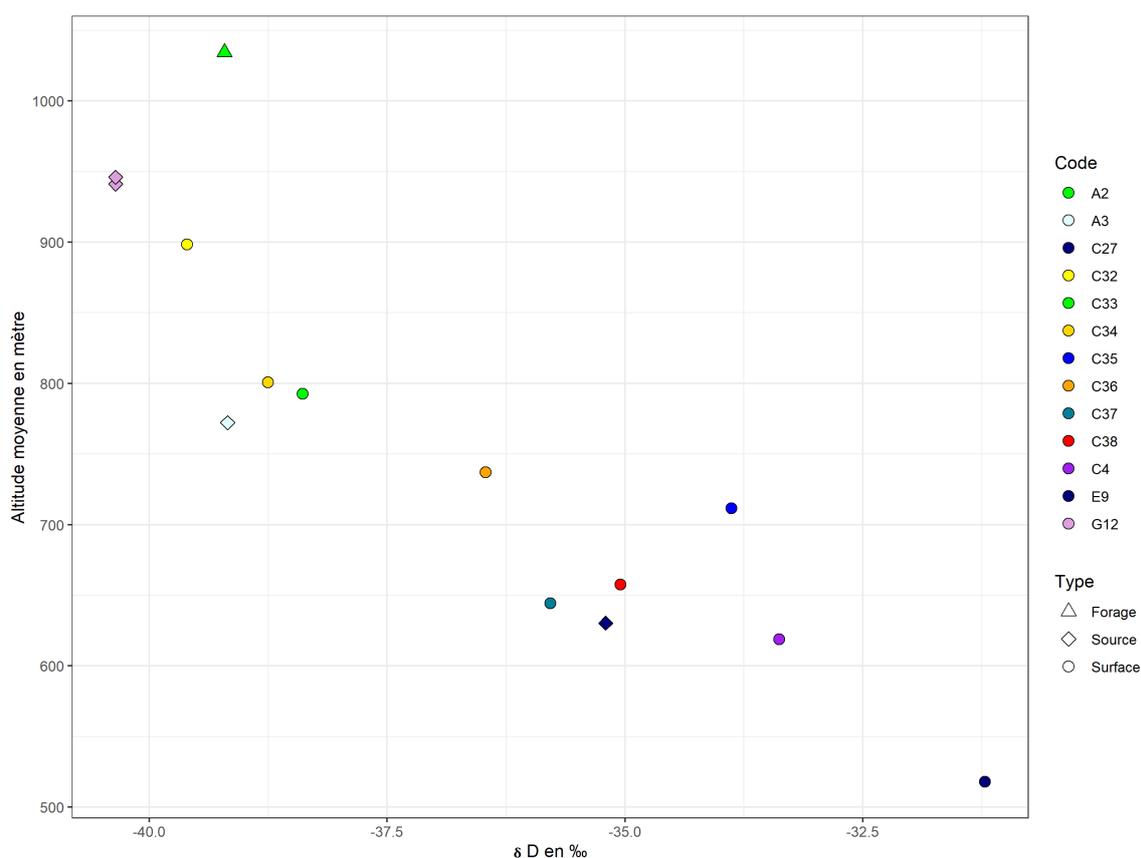
### 4.3 Conclusion

L'intercomparaison réalisée avec des traceurs différents donne des résultats similaires permettant de renforcer la validité des contributions des différents réservoirs identifiés. La comparaison des contributions obtenues que ce soit en utilisant les ETM ou les contaminants organiques avec les résultats obtenus avec les ions majeurs affichent des écarts faibles inférieurs à 10 % sur la comparaison des contributions. Cependant l'utilisation de ces nouveaux traceurs reste délicate au regard de leur problématique de réactivité dans le cours d'eau. En effet, le comportement réactif des molécules utilisées comme traceurs entraîne une hausse de l'incertitude et conduit à une plus large gamme de résultats de contribution.

## 5 Analyse des isotopes de l'eau sur le Gardon de Sainte-Croix

En complément des analyses réalisées sur l'évaluation de la contribution des différents réservoirs géologiques et anthropiques, une analyse des isotopes stables de l'eau a été réalisée. L'objectif de cette partie est de compléter l'analyse de la dynamique des basses eaux dans ce bassin versant en ajoutant une analyse de l'origine de la recharge à l'origine précédente traitant de l'origine du réservoir géologique. Cette analyse s'appuie sur la relation observée dans la partie précédente (Chapitre 2 Section 4.3) et sur les travaux de Barbier (2005) entre la signature isotopique de la molécule d'eau et l'altitude moyenne des eaux drainées par les sources pour définir l'origine de l'eau à l'exutoire en fonction de l'altitude de la zone de recharge. Cette relation sera analysée à la fois sur les eaux souterraines et sur les eaux de surface.

Les analyses des eaux souterraines sur le bassin du Gardon de Sainte-Croix (figurés en triangle et en losange sur la figure 3.22) permettent d'observer la présence de cette relation  $^2H/Altitude$  pour les eaux souterraines.



**Figure 3.22.** Relation entre le rapport isotopique du deutérium et l'altitude moyenne de la zone théoriquement drainée par les eaux souterraines. Le calcul des moyennes est effectué via la moyenne de l'altitude des bassins versants topographiques des eaux souterraines calculés à partir de la topographie.

Pour simplifier l'analyse de la figure celle-ci n'introduit les résultats que sur une date unique (le 5 août 2019) ou un maximum de sites ont été échantillonnés sur ce bassin. Sur les cinq stations d'eaux souterraines quatre s'alignent très bien sur une même tendance  $^2H/Altitude$ . La Station A2, qui ne s'aligne pas, dévoile un écart que l'on peut supposer être dû à une mauvaise estimation de la zone drainée par le forage. En effet, celui-ci étant situé dans le causse mineur de l'Hospitalet, l'estimation de la zone drainée est complexe vis-à-vis du fonctionnement karstique de ce réservoir qui entraîne une augmentation très forte de l'incertitude dans l'estimation de l'altitude de la recharge.

Concernant les eaux de surface, les différents sites collectés le long du cours d'eau ainsi que les affluents s'ajustent parfaitement sur la même tendance que pour les eaux souterraines. Cela donne de nouveaux éléments pour consolider l'hypothèse d'une alimentation des cours d'eau en étiages par les eaux souterraines uniquement.

Les stations d'eaux de surface se répartissent de manière amont aval de manière très cohérente selon plusieurs groupes :

- les eaux collectées sur la tête du bassin (C32 à un  $\delta$  de -39 ‰);
- les eaux issues dans la partie amont (C33, C34 à un  $\delta$  de -38 ‰);
- un groupe plus dispersé comprenant les stations d'eaux de surface collectées au centre du bassin versant jusqu'à l'exutoire (C35, C36, C37, C38 et C4 avec des valeurs de  $\delta$  comprises entre -37 et -34 ‰);
- les eaux collectées sur les affluents de la partie aval (C27 à un  $\delta$  de -32.5 ‰).

Le rapport peu appauvri concernant la station située à l'exutoire du bassin pose toutefois quelques questions. En effet, ce rapport semble indiquer une alimentation conséquente des eaux par les réservoirs de basses altitudes. Ces résultats permettent ainsi de compléter l'analyse des contributions et des débits avec un nouvel éclairage. L'analyse des débits sur cette même date identifie que le débit sur la tête du bassin versant (C34) possède un débit déjà important, voisin 65 % du débit mesuré à l'exutoire du bassin. Or, les résultats des isotopes apportent une information différente et indiquent que l'alimentation est aussi importante sur l'aval du bassin, avec un rapport à -38 ‰ pour la station de l'amont (C34) et de -34 ‰ pour l'exutoire (C4). Ce qui implique au vu des écarts isotopiques dans le bassin qu'il n'est pas possible que 65 % de l'eau issue de la partie amont fournissent 65 % du débit à l'aval.

Ce résultat d'analyse soulève de nouvelles problématiques et laisse présager une dynamique assez complexe de l'écoulement sur la partie aval. Cela concorde toutefois, avec des observations d'assèchement du cours d'eaux en amont de la commune de Moissac-Vallée-Française rapportées durant les étés 2018 et 2019 à une date proche de l'étiage. Cet assèchement n'est présent que sur la partie du lit la plus étendue, mais la signature du cours d'eau, au niveau des éléments majeurs et des isotopes, ne varie que légèrement entre l'amont et l'aval de cet assèchement. Ces variations réduites dans la géochimie identifient cependant une continuité dans l'origine de l'eau et les écarts semblent s'expliquer par des phénomènes de légères pertes le long du cours d'eau couplé à une circulation de l'eau dans les sédiments sur les parties les plus larges du lit. Les contributions des

réservoirs vont également dans ce sens, car le réservoir calcaire présente une continuité dans ces contributions avant et après l'évènement alors que ce réservoir n'est présent que dans la partie amont.

L'analyse plus fine de la contribution de ce réservoir géologique révèle également l'intérêt de pouvoir quantifier les pertes le long du cours d'eau. Du fait de la localisation de cette formation uniquement sur la tête du bassin versant, la baisse du débit de cette formation le long du cours d'eau devrait correspondre en proportion aux pertes subites par le cours d'eau. La comparaison de ces débits sur les quatre stations en aval du réservoir exprime des débits variant entre 7 et 14 l/s. On constate que les débits sont décroissant d'amont en aval avec 14 l/s pour la zone mesurée la plus en amont au niveau du pont de la Barthe (C34), 11 l/s à pont Ravagers (C36), 9 l/s à Moissac-Vallée-Française (C38) après l'assèchement du cours d'eau et 7 l/s à l'exutoire (C4). Cette diminution de près de 50 % de l'eau issue de la zone calcaire montre les pertes importantes que subit le cours d'eau le long de son parcours pourtant assez réduit (25km) et les ressources en eau également localisées dans la partie aval du bassin permettant un renouvellement d'une partie de l'eau et l'augmentation du débit malgré ces pertes.

L'analyse de ces isotopes stables permet ainsi de renforcer la compréhension de la dynamique du bassin versant et permet de mettre en avant des phénomènes précis au niveau de la recharge et des pertes subies par le cours d'eau. Cela permet ainsi de soulever des questions intéressantes sur l'origine des pertes durant le parcours.

## 6 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre sont très encourageants. Ils montrent que l'utilisation de traceurs simples, tels que les ions majeurs, sont pertinents pour identifier la contribution des différents réservoirs géologiques au débit des cours d'eau pendant une période d'étiage sur des bassins versants de méso échelles (de 10 à 150 km<sup>2</sup>). La méthode utilisant l'analyse des éléments majeurs des eaux souterraines de chaque réservoir géologique pour caractériser les pôles géochimiques conduit donc à des résultats solides. Le premier objectif concernant l'identification des réservoirs est validé de manière multiple :

- par une approche de lixiviation qui confirme la signature des pôles identifiés et permet de s'assurer que cette signature soit bien associée à la roche composant le réservoir et non à un autre réservoir situé en profondeur ;
- par une analyse statistique, utilisant une classification non supervisée, permettant de valider que les pôles géochimiques soient bien différenciés par leurs natures géologiques et qu'ils soient bien distincts ;
- par une identification de ces pôles par d'autres traceurs.

Le second objectif concerne la quantification des contributions de chaque réservoir identifié comme présentant un pôle géochimique. Les différentes approches utilisées pour caractériser la signature géochimique du pôle géochimique, à savoir "*temporal window*", "*Seasonal mean*", "*Geological mean*" et "*leaching*", ainsi que l'intercomparaison avec d'autres traceurs conduisent à des résultats assez proches. L'intercomparaison des résultats de ces méthodes produits des résultats similaires avec des écarts inférieurs à 10 %, ce qui permet de valider ces résultats.

La distinction d'un pôle géochimique spécifique associé à chaque réservoir géologique couplé à la mesure des débits du cours d'eau permettent de quantifier la contribution des réservoirs et d'obtenir leurs contributions en débit. On observe que les contributions sont très variables entre les formations. Les calcaires, souvent identifiés comme productifs ayant des ressources importantes (Baudement, 2018; El-Ouafi, 1993; Malard et al., 1997), ont une contribution très faible et l'eau vient principalement des deux réservoirs schisteux (90 %). Ces deux réservoirs présentent une contribution relativement similaire au début de la période des basses eaux, mais la contribution des micaschistes riches en quartz s'effondre progressivement pendant les basses eaux alors que la contribution des micaschistes noirs se maintient. En situation d'étiage, la contribution est ainsi principalement assurée par les eaux issues des micaschistes noirs, bien qu'il ne comporte qu'une couverture spatiale affleurante relativement faible (25% de la superficie du bassin versant).

L'analyse spatialisée des contributions et des débits sur l'ensemble du bassin révèle que l'eau en étiage provient principalement de la partie amont du bassin versant et du versant sud. Cela coïncide avec les contributions spécifiques associées aux différents réservoirs et permet d'identifier spatialement les zones du bassin versant les plus productives en étiage. Ces résultats mettent ainsi en évidence le rôle clé de certains réservoirs et alertent les gestionnaires locaux sur la nécessité de gérer efficacement et de préserver spécifiquement ces zones du bassin versant très productives,

surtout dans un contexte de pression croissante et de changement climatique.

Une application de cette méthodologie avec des données libres a également été réalisée permettant de remarquer qu'il est possible d'appliquer cette approche en s'appuyant sur des données publiques et déjà disponibles. Les résultats de cette application présentent toutefois des incertitudes plus fortes du fait d'un manque de données collectées sur les eaux souterraines durant la période estivale. Cette collecte faite principalement hors des périodes de basses eaux entraînant une potentielle dilution de la signature des eaux souterraines par les eaux de pluie. Néanmoins les résultats restent cohérents et permettent de mieux comprendre les dynamiques des réservoirs et le fonctionnement du bassin versant.

Ces résultats encourageants ont été rendus possibles, car le bassin est relativement "simple" d'un point de vue géologique et comporte très peu d'activités anthropiques qui pourraient avoir un impact significatif sur la chimie de la rivière et complexifier l'analyse. Il semble donc pertinent de tester cette méthode sur des bassins versants plus complexes et/ou présentant un impact anthropique plus important. Cela permettrait également de voir si l'analyse de ces contributions sur des bassins plus importants apporte également des clefs de compréhension dans leur fonctionnement et si une généralisation de la méthodologie mise en oeuvre ici est pertinente.

### POINTS CLÉS DU CHAPITRE 3

- **Identification des réservoirs contribuant aux débits :**
  - identifier des réservoirs selon leur géologie est possible en reposant sur les éléments majeurs pour le bassin versant étudié. Les eaux des différentes formations géologiques présentent des distinctions fortes et la différenciation avec les eaux de STEP est également possible. Cette identification des pôles géochimiques s'établit sur l'analyse des eaux souterraines issues des différentes formations est validée par deux autres approches complémentaires;
    - \* par une comparaison des concentrations obtenues sur les eaux souterraines issues des différentes formations avec l'analyse des concentrations dans des lixiviats de roches issues de ces mêmes formations. Cela permet d'affirmer que les concentrations obtenues sont bien issues d'eau de ces formations et pas d'autres séries de roches localisées hors du bassin versant ou en profondeur ;
    - \* par une approche de classification supervisée qui identifie bien les pôles géochimiques selon la nature de leur substrat.
- **Quantification des contributions des réservoirs géologiques :**
  - les contributions dévoilent d'importantes différences entre les réservoirs. Le réservoir sédimentaire présente une contribution très faible et la majeure partie de l'eau en basses eaux est issue des formations schisteuses;
  - les réservoirs schisteux offrent des différences fortes et la plupart de l'eau est issue des MSN. Cette différence entre les réservoirs varie durant les basses eaux. Les MSQ alimentent principalement le cours d'eau en début de basses eaux et chutent progressivement en se rapprochant de l'étiage. Les MSN ont une contribution relativement forte en début de basses eaux qui se maintient durant cette période. En étiage ce réservoir contribue à près de 70 % du débit total ;
  - l'analyse spatialisée de ces résultats permet d'identifier les zones productives sur le bassin versant. On constate que le versant sud est très productif contrairement au versant nord. Cela coïncide avec la présence des MSN sur ce versant. On constate également que 75 % de l'eau du cours d'eau en étiage est issue de la tête du bassin versant et principalement du versant sud. Cette analyse, couplant contribution et débit permet donc d'identifier précisément les zones productives à protéger pour maintenir efficacement le débit d'étiage.
- **Intercomparaison des résultats avec d'autres traceurs et tests avec des données libres :**
  - l'utilisation des contaminants organiques comme traceurs permet également de valider la contribution faite pour les eaux usées dans le bassin versant. La quantification de composés liés uniquement aux STEP permet de différencier la contribution des eaux de STEP et celle des eaux usées de manière générale.
  - l'utilisation des ETM comme traceurs permet également de renforcer la validité des résultats de contributions en obtenant des résultats similaires.
  - l'utilisation de la base ADES donne des résultats concluants, mais présente toutefois une plus forte incertitude et des variations plus lissées sur les dynamiques.



## Chapitre 4

# Généralisation du calcul des contributions à l'ensemble de la zone d'étude

### Table des matières

---

1. Introduction
  2. Variabilités spatiale et temporelle des débits et de la géochimie
  3. Résultats et analyses complémentaires
    - 3.1. Étude des volumes écoulés
    - 3.2. Application sur l'aval du bassin
  4. Conclusion
- 

#### Question du chapitre :

- L'analyse des différences de débit d'étiage entre les sous-bassins est elle réalisable par le prisme de la quantification des apports en eau des différents réservoirs géologiques ?

# 1 Introduction

Après avoir analysé dans le chapitre précédent les résultats obtenus par la modélisation des contributions des réservoirs géologiques appliquée sur le bassin du Gardon de Sainte-Croix, il sera présenté dans ce chapitre une généralisation de cette approche sur l'ensemble du bassin versant. Le choix d'une zone d'étude plus étendue permet de répondre aux questions posées à la fin du chapitre précédent, qui porte sur l'adéquation de la méthode à une zone présentant à la fois une géologie plus diversifiée et une anthropisation plus importante. La partie méthodologique ayant été détaillée dans la partie précédente, ce chapitre se focalisera davantage sur l'analyse des contributions et des éléments de compréhension qu'apporte cette approche dans les dynamiques des cours d'eau cévenols en basses eaux. En effet, les résultats sur le bassin du Gardon de Sainte-Croix ont permis de mettre en évidence la prépondérance de la contribution d'un réservoir dans le soutien d'étiage. Il apparaît donc pertinent de se questionner sur l'importance de cette formation à une plus grande échelle ou sur la possibilité d'un soutien d'étiage assuré par d'autres formations dans la zone d'étude. De manière plus large, une investigation sera menée sur la relation entre les contributions des différentes formations et le débit spécifique des différents cours d'eau.

Cette analyse sera appliquée sur deux bassins versants cévenols et leurs sous-bassins-versants : le Gardon d'Anduze et un bassin frontalier le Galeizon (affluent en rive droite du Gardon d'Alès).

Ce chapitre s'organisera en deux parties :

- la première sera composée d'un article soumis à *Physio-géo* s'intitulant : "Variabilités spatiale et temporelle des débits et de la géochimie d'affluents cévenols du Gardon (Gard, France). Contribution à l'analyse des basses eaux." ;
- la seconde présentera trois approches prolongeant les résultats de l'article et traitant :
  - pour la première d'une estimation des volumes d'eau issue des différentes formations ;
  - pour la seconde de l'application et des difficultés de l'approche dans les zones aval du bassin ;
  - la troisième exposera les résultats obtenus sur l'analyse des isotopes stables de l'eau et cherchera à mettre en relation ces résultats avec ceux présentés sur l'analyse des contributions (Chapitre 3 Section 5).

## 2 Variabilités spatiale et temporelle des débits et de la géochimie d'affluents cévenols du Gardon (Gard, France). Contribution à l'analyse des basses eaux.

**Auteurs** : GILLET Maxime<sup>1,2</sup>, AYRAL Pierre Alain<sup>2,3</sup>, LE GAL LA SALLE Corinne<sup>1</sup>, VERDOUX Patrick<sup>1</sup>, MARTIN Philippe<sup>3</sup>, DOMERGUE Jean Marc<sup>3</sup>, GRARD Nadine<sup>3</sup>.

1 Université de Nîmes, Unité de recherche Chrome France, F-30021 Nîmes Cedex 1, France

2 Hydrosociences Montpellier, Univ. Montpellier, IMT Mines Ales, IRD, CNRS, Ales, France

3 UMR 7300 ESPACE du CNRS, Avignon Université, France

Soumis à Physio-géo le 20 mai 2021.

Accepté le 28 septembre 2021.

Publié le 19 décembre 2021.

### Résumé

Mieux comprendre l'origine de la ressource en eau afin d'en améliorer la gestion est aujourd'hui une nécessité. Les cours d'eau de l'amont cévenol du bassin versant des Gardons présentent des différences dans leurs débits de basses eaux. Ces écarts de débit s'expliquent, à l'exception des différences liées aux précipitations (orages, ...), par des contributions particulières des réservoirs géologiques dans la mesure où les basses eaux correspondent, globalement, à un régime hydrologique non influencé (tarissement).

L'étude a été réalisée principalement durant les étés 2018 et 2019. Les débits et la minéralisation des eaux de surface et des eaux souterraines ont été suivis sur neuf sous-bassins-versants. Un modèle de mélange, en complément du suivi géochimique, permet de quantifier la contribution des différentes formations aquifères. Les résultats obtenus montrent de fortes différences de contribution entre les formations géologiques. Deux formations (les micaschistes noirs et les calcaires) sont prépondérantes dans le soutien du débit à l'étiage. Elles contribueraient à hauteur de 70 % du débit des cours d'eau étudiés durant l'étiage 2019. L'analyse de ces contributions montre une forte relation entre la variabilité observée dans les débits spécifiques et la contribution, et la superficie apparente drainée, des différentes formations. Ces contributions à l'étiage, couplées à l'analyse des chroniques de débits permettent d'identifier les réservoirs les plus productifs.

## 2.1 Introduction

Selon de nombreuses prévisions (Aubé, 2017; Wanders and Wada, 2015) les cours d'eau méditerranéens devraient être soumis, à l'avenir, à de fortes pressions environnementales liées aux changements climatiques. Cela laisse entrevoir des conséquences certaines pour ces cours d'eau en termes de quantité comme de qualité de la ressource en eau (Chiogna et al., 2018; Dai, 2013; Nosrati, 2011). Le cas des Gardons cévenols est un bon exemple. Les besoins en eau de cette région conduisent à des tensions relativement fortes entre la population, les gestionnaires et les décideurs.

L'ajout de nouvelles normes, déterminant un débit réservé (la Directive Cadre sur l'Eau, 2000<sup>1</sup>) favorable à la continuité écologique, accroît la tension sur la ressource en eau. Il devient donc nécessaire de mettre en place des approches portant sur la quantification des ressources en eaux des différents réservoirs durant l'étiage, et donc de répondre au besoin d'une gestion plus fine que demandent les phases de sécheresse (Van Lanen et al., 2016). Un étiage se définit comme le débit (moyen journalier) le plus bas atteint, par un cours d'eau, en une section donnée (Roche, 1986), au cours du cycle hydrologique qu'il clôt. Il existe souvent une confusion entre l'étiage (au sens strict) et les basses eaux. Celles-ci correspondent à la période durant laquelle le débit d'un cours d'eau est inférieur à son module (Lang Delus, 2011b).

Il convient également de différencier les basses eaux et les sécheresses. Les basses eaux sont un phénomène saisonnier et constituent une partie attendue du cycle hydrologique. Les sécheresses constituent un événement résultant d'un manque de précipitations (Smakhtin, 2001). Plusieurs types de sécheresses peuvent être définis (atmosphérique, pédologique, météorologique ou hydrologique). La sécheresse hydrologique envisagée ici se caractérise par une baisse des niveaux des eaux souterraines et une diminution des débits de surface (Dracup et al., 1980; Martin et al., 2020).

Depuis les années 1980, quatre grandes problématiques relatives aux basses eaux et à l'étiage ont été développées :

- le calcul de débit réglementaire, pour une meilleure gestion ; cela a conduit à un ensemble de modélisations de bassins versants jaugés ou non (Engeland and Hisdal, 2009; Hisdal et al., 2001; Garcia et al., 2017; Lang Delus, 2011a) et aux calculs de volumes consécutifs minimaux (VCN) ou de débits mensuels minimaux d'une année hydrologique (QMNA) ;
- (2) l'impact du changement climatique sur les étiages (Fiala et al., 2010; Foulon et al., 2018; Giuntoli et al., 2013) ;
- (3) les problématiques de pollution durant les périodes de basses eaux (Chiogna et al., 2018; Nosrati, 2011) ;
- (4) la modélisation du fonctionnement de bassins versants durant les étiages (Guo et al., 2019; Partington et al., 2009; Pfannerstill et al., 2014; Trévisan and Perriñez, 2016).

- (1) le calcul de débit réglementaire, pour une meilleure gestion ; cela a conduit à un ensemble de modélisations de bassins versants jaugés ou non (Engeland and Hisdal, 2009; Hisdal et al.,

<sup>1</sup><https://solidarites-sante.gouv.fr/sante-et-environnement/eaux/article/une-nouvelle-directive-eau-potable>

- 2001; Garcia et al., 2017; Lang Delus, 2011a) et aux calculs de volumes consécutifs minimaux (VCN) ou de débits mensuels minimaux d'une année hydrologique (QMNA) ;
- (2) l'impact du changement climatique sur les étiages (Fiala et al., 2010; Foulon et al., 2018; Giuntoli et al., 2013) ;
  - (3) les problématiques de pollution durant les périodes de basses eaux (Chiogna et al., 2018; Nosrati, 2011) ;
  - (4) la modélisation du fonctionnement de bassins versants durant les étiages (Guo et al., 2019; Partington et al., 2009; Pfannerstill et al., 2014; Trévisan and Periáñez, 2016).

Malgré cela, peu d'articles traitent encore de ces minimums extrêmes. La zone méditerranéenne a toutefois été en partie étudiée (Ayadi et al., 2018; Bart and Hope, 2014; Hertig and Trambly, 2017), notamment sa partie française (Caetano Bicalho et al., 2012; Canovas et al., 2016; Casiot et al., 2009), mais peu d'études quantitatives ont été réalisées en se focalisant sur les eaux souterraines, comme cela a été fait dans d'autres régions (Blumstock et al., 2015; Cartwright and Morgenstern, 2012; Cook et al., 2006). De telles études permettraient une bien meilleure compréhension des étiages en précisant d'où vient l'eau qui coule dans ces cours d'eau.

Durant ces périodes de basses eaux, les apports sont presque exclusivement issus des réservoirs souterrains. Classiquement le débit d'un cours a deux composantes : le débit de surface ou débit rapide, issu de précipitations récentes, et observables lors de périodes courtes, et le débit de base, aux fluctuations plus lentes et porteur des aléas climatiques plus anciens (Pelletier and Andréassian, 2020).

Lors des périodes de tarissement, il est admis que l'eau coulant dans le cours d'eau provient exclusivement de ces débits de base issus des réservoirs souterrains. L'approche centrée sur ces objets géologiques des bassins versants est donc pertinente en phase de tarissement. Elle permet de s'affranchir de l'influence des eaux de surface et ainsi d'avoir une analyse plus fine du fonctionnement des différents réservoirs souterrains. La quantification des débits des différents aquifères permet ainsi d'accéder à un grand nombre de propriétés de ces réservoirs, dont leurs capacités de stockage et de restitution des eaux (Richardson et al., 2020).

Un faible nombre d'études portent sur les schistes qui sont la formation la plus répandue des Cévennes. Cette formation est souvent considérée comme étant imperméable et ne disposant que de très faibles capacités de stockage. Or les débits spécifiques d'étiage ( $l/s/km^2$ ) de ces cours d'eau ne sont pas particulièrement faibles. Ceci conduit à se questionner (Martin et al., 2018). Les cours d'eaux cévenoles présentent également des variations assez importantes de leurs débits spécifiques en basses eaux entre sous-bassins proches et ayant un substrat géologique assez similaire. Ces variations sont visibles à la fois entre les différents sous-bassins-versants et entre les années (Martin et al., 2019a).

Cet article questionnera donc l'origine de cette variabilité entre sous-bassins-versants. Il tentera de l'expliquer par l'analyse des contributions des différents réservoirs géologiques. Ceux-ci possèdent des propriétés spécifiques qui peuvent expliquer un certain niveau de productivité hydraulique en hautes eaux comme en basses eaux. Nous défendrons ici l'explication de cette

variabilité observée par des capacités de stockage et de production différentes selon la formation géologique pour des bassins versants ayant des géologies assez proches. La quantification de cette productivité devrait permettre de mieux comprendre le fonctionnement de ces sous-bassins-versants en basses eaux (plus précisément en phase de tarissement) et d'expliquer les différences de débits entre les vallées.

La méthodologie mise en place utilise les outils de l'hydrogéochimie pour différencier l'origine des eaux s'écoulant en surface. Ces méthodes ont souvent été utilisées pour les crues (Ali et al., 2010; Brown et al., 1999; Burns et al., 2001; Correa et al., 2017, 2019; Petelet-Giraud and Negrel, 2007; Yang et al., 2015). Les études ne ciblant pas spécifiquement les crues, mais l'année hydrologique entière, se concentrent généralement sur ces phases extrêmes de hautes eaux (Petelet-Giraud et al., 2018).

Nous nous proposons d'appliquer, à des échantillons collectés pendant les périodes estivales de 2018 et 2019, sur des eaux souterraines et des eaux de surface, les modèles de mélange de géochimie en nous basant uniquement sur les ions majeurs afin de calculer la contribution relative de chaque formation. Ces outils, lorsqu'ils sont combinés à des mesures de débit, permettent de quantifier l'apport en eau de chacune des formations. Ces résultats sont ensuite mis en relation avec les différences de débits observées afin de valider, ou non, les hypothèses développées.

Notre texte s'organisera en trois parties. La première décrira la méthodologie mise en place. La seconde traitera des résultats obtenus, avec en premier lieu une analyse de la relation entre la pluie et le débit, puis abordera les contributions des différents réservoirs. La troisième partie tentera d'interpréter ces résultats et de les mettre en lien avec d'autres études hydrologiques réalisées sur des sujets connexes.

## 2.2 Méthodologie

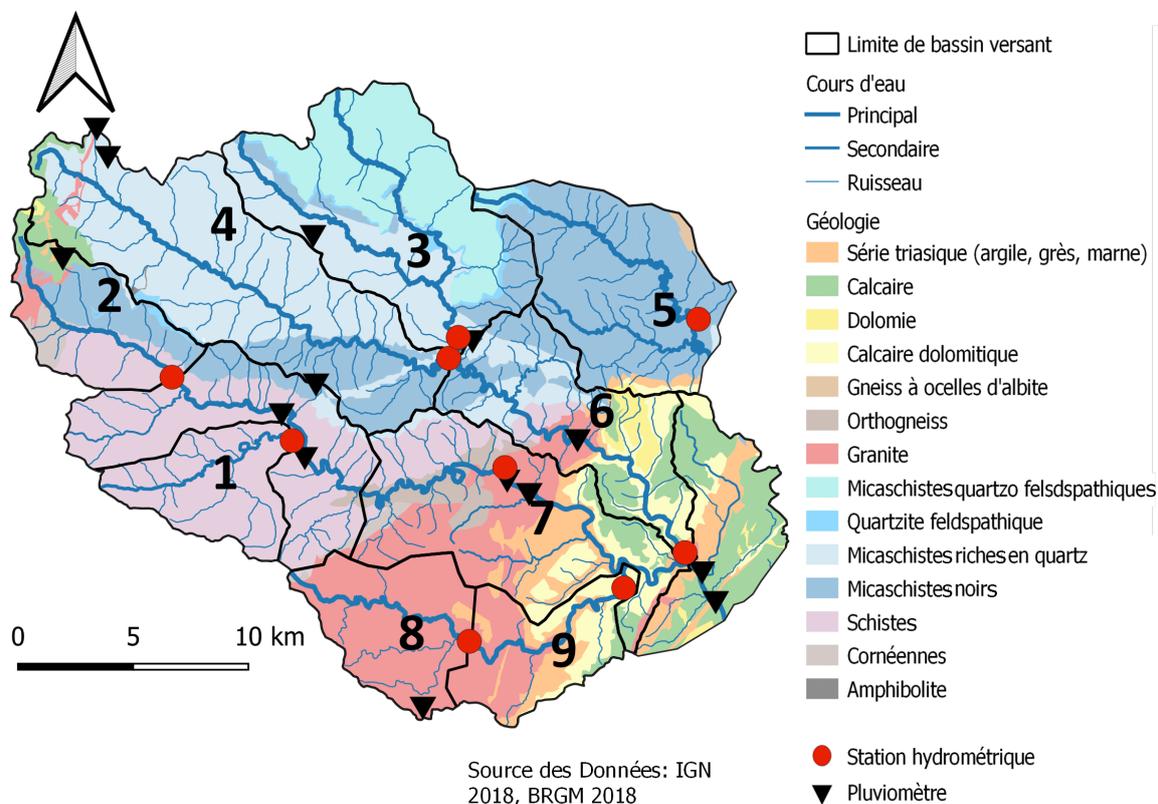
Cette partie s'organise en quatre points :

- 1- la zone d'étude,
- 2- les données et la méthodologie utilisée dans l'analyse de la pluviométrie et des débits des cours d'eau,
- 3- la collecte des eaux de surface et souterraines,
- 4- les traitements réalisés.

### 2.2.1 Présentation de la zone d'étude

La zone d'étude choisie se situe dans les Cévennes qui constituent un relief de moyenne montagne correspondant à la bordure sud du Massif Central, dans le sud-est de la France. Elle est peu peuplée (16 000 habitants pour 540 km<sup>2</sup>) et possède un gradient de population amont aval, les zones aval étant plus densément peuplées. L'ensemble de ce territoire est situé dans le Parc National des Cévennes (PNC), principalement en zone d'adhésion, mais une partie amont est dans la zone cœur du Parc.

Les cours d'eau cévenols ont tous des régimes méditerranéens avec des étiages marqués et des crues automnales importantes qui sont dues à de forts épisodes orageux. Le choix a été fait de considérer huit sous bassins du Gardon d'Anduze auxquels s'ajoute le Galeizon (5), affluent du Gardon d'Alès (voir figure 4.1).



**Figure 4.1.** Carte de la géologie des bassins versants étudiés. Les bassins versants étudiés sont ici numérotés de 1 à 9.

La présence de stations de mesures hydrologiques spécifiquement dédiées au suivi des bas débits a conditionné le choix de ces bassins versants. Cela permet d'avoir des débits cohérents pendant l'ensemble des périodes étudiées. Ces stations ont été mises en place et gérées par Avignon université et l'UMR 7300 ESPACE du CNRS. Elles dépendent de conventions entre l'Établissement Public Territorial de Bassin (EPTB) Gardons et Avignon Université et sont utilisées dans le projet HydroPop (Martin et al., 2019a, 2020, 2021).

La géologie de cette zone est composée en trois grands ensembles : -1- une partie sédimentaire

présente principalement dans la partie aval du bassin, -2- une partie formée de granite et de gneiss situé au sud de la zone et -3 une partie schisteuse localisée en amont des sous bassins et plus généralement au nord (Figure 4.1, Table 2.2.1, (Arnaud, 1999; Faure et al., 2009)).

La partie schisteuse présente quatre faciès différents : -1- des schistes et des micaschistes dans la partie sud de la zone (bassins de la Borgne (1) et de Saint-André-de-Valborgne (2)), -2- des micaschistes riches en quartz dans la partie centrale, -3- des micaschistes riches en quartz et en feldspath dans la partie nord (présents dans le bassin de St Etienne (4)) et -4- des micaschistes noirs qui affleurent entre les différentes séries de schistes et micaschistes précédemment présentés.

Les roches granitiques sont présentes sous deux faciès, le premier, le plus important, correspond à des granodiorites localisées au sud de la zone d'étude. C'est un prolongement des granites du massif de l'Aigoual. Un faciès d'orthogranites est également visible sur les parties amont, mais il concerne une superficie très faible. On notera aussi la présence d'orthogneiss en bordure des granodiorites, entre cette formation et les roches schisteuses.

L'ensemble sédimentaire, est composé principalement de calcaires et de dolomies auxquelles s'ajoutent des marnes et des argiles triasiques, ces dernières étant situées dans la zone de transition entre les roches de socle et la série sédimentaire. Ces roches de la partie aval sont datées du Sinémurien à l'Hettangien. Un petit cause sédimentaire est également présent à l'amont. Il correspond à l'extension méridionale du bassin des Grandes Causes qui se prolonge à l'ouest de la zone d'étude. Il est principalement composé de roches datées de l'Hettangien.

Surface en (km <sup>2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Totale
Amphibolites	0,00	0,01	0,00	0,16	0,00	0,16	0,01	0,00	0,00	0,17
Calcaire	0,00	3,71	0,00	5,74	0,34	16,69	3,71	0,00	1,24	45,63
Dolomie	0,00	0,00	0,00	0,02	0,98	9,44	0,00	0,00	7,83	32,71
Granite	0,00	2,57	0,00	1,14	0,00	6,38	23,00	36,42	50,10	95,41
Micaschistes riches en quartz	0,00	0,47	26,34	73,16	0,01	114,59	3,42	0,00	0,00	118,01
Micaschistes riches en quartz et en Feldspath	0,00	0,18	46,20	0,00	2,49	46,20	0,18	0,00	0,00	46,38
Micaschistes Noir	0,00	12,47	10,45	20,24	56,51	43,10	18,30	0,00	0,00	61,50
Schistes	30,76	14,91	0,00	0,90	0,00	3,95	104,01	0,48	0,48	108,42
Série triasique	0,00	0,00	0,00	0,00	1,46	1,42	0,00	0,54	8,38	35,70

**Table 4.1.** Tableau des superficies en km<sup>2</sup> des différentes formations géologiques affleurantes par bassin versant. 1 Borgne à Saumane, 2 Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne, 3 Gardon de Saint-Étienne, 4 Gardon de Sainte-Croix, 5 Galeizon à l'Aube Morte, 6 Gardon de Mialet, 7 Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard, 8 Salendrinque à Lasalle, Salendrinque à Thoiras.

Les neuf bassins versants sélectionnés possèdent les caractéristiques suivantes :

- la Borgne (1) est un affluent du Gardon de Saint-Jean de taille relativement faible (31 km<sup>2</sup>). Il a la particularité de ne posséder que des schistes comme lithologie principale. La station hydrométrique est située en amont du village de Saumane à l'exutoire du bassin ;
- le bassin versant du Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne (2) a une taille également faible (34 km<sup>2</sup>), mais possède une géologie plus complexe avec quatre grandes formations : des schistes, des micaschistes noirs, une série sédimentaire et des orthogranites (petite zone). La station hydrométrique est située à l'aval du village de Saint-André-de-Valborgne ;
- le bassin versant du Gardon de Saint-Étienne (n°3, 83 km<sup>2</sup>) est principalement composé de micaschistes riches en quartz et de micaschistes riches en quartz et en feldspaths. Il possède également une petite zone de micaschistes noirs présents entre les deux autres séries de micaschistes et qui se prolonge sous les micaschistes riches en quartz et en feldspaths. La station hydrométrique est située en amont du village de Saint-Étienne-Vallée-Française ;
- le bassin versant du Gardon de Sainte-Croix (n°4, 103 km<sup>2</sup>) se compose essentiellement de micaschistes riches en quartz avec des micaschistes noirs dans sa partie aval. À cela s'ajoute une partie du petit causse amont. Une très faible épaisseur de granites est également identifiable dans sa partie amont. Le suivi des débits a été réalisé à l'exutoire du bassin, au niveau du pont du Martinet ;
- le Galeizon (5) est un affluent du Gardon d'Alès. Il présente un bassin versant composé presque exclusivement de micaschistes noirs. On observe deux petites zones de calcaires et de micaschistes riches en quartz et en feldspaths en bordure du bassin. La station hydrométrique est installée sur le site dit de l'Aube-Morte et contrôle une superficie de 62 km<sup>2</sup> ;
- le bassin versant du Gardon de Mialet (6), d'une superficie de 242 km<sup>2</sup>, englobe les bassins versants des Gardons de Sainte-Croix et de Saint-Étienne. Il présente, après la confluence de ses deux affluents, une partie en micaschistes noirs et riches en quartz puis une partie sédimentaire en aval et une zone de granite. Le suivi hydrométrique est réalisé à l'exutoire au niveau du Camping Cévennes-Provence ;
- le bassin versant du Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard (7) englobe les bassins versants de la Borgne et du Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne. Il couvre une superficie de 154 km<sup>2</sup> en amont de la station hydrométrique située en amont de Saint-Jean-du-Gard (pont de Cambonéral). Il possède une lithologie majoritairement composée de schistes avec dans sa partie aval des granites et des orthogneiss ;
- le bassin versant du Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard (7) englobe les bassins versants de la Borgne et du Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne. Il couvre une superficie de 154 km<sup>2</sup> en amont de la station hydrométrique située en amont de Saint-Jean-du-Gard (pont de Cambonéral). Il possède une lithologie majoritairement composée de schistes avec dans sa partie aval des granites et des orthogneiss ;
- le bassin versant de la Salendrinque amont (n°8, 37 km<sup>2</sup>) est essentiellement composé de granites auxquels s'ajoutent des lambeaux de la série triasique dans la partie amont (argiles et marnes). La station de suivi des débits a été installée immédiatement à l'aval du village de Lasalle ;

- Le bassin versant de la Salendrinque aval (n°9, 68 km<sup>2</sup>) possède, en plus de granites et de roches du Trias situés en amont, une partie sédimentaire sise à l'aval. Une mine abandonnée a été creusée en rive droite, dans la partie sédimentaire. La station hydrométrique est située à proximité de sa confluence avec le Gardon de Saint-Jean.

## 2.2.2 Caractérisation des étiages et de la pluviosité sur les bassins

### 2.2.2.1 Données utilisées

Les débits utilisés sont issus des stations de mesures hydrométriques, dédiées à l'observation des étiages, gérées par Avignon université et l'UMR ESPACE dans le cadre de conventions Avignon université - EPTB Gardons (Martin et al., 2019a, 2020, 2021). Nous en utiliserons les débits moyens journaliers calculés sur la base de débits déterminés au pas de 5 minutes (moyenne de 288 valeurs). Les débits d'étiage sont calculés sur la moyenne des débits journaliers minimaux des trois derniers jours clôturant un cycle.

En complément, des données pluviométriques ont également été utilisées. Ces données sont issues de deux bases de données : la base de Météo-France et la base de la Base de la DREAL (cf. figure 4.1). L'utilisation de ces deux bases a permis d'obtenir une couverture spatiale cohérente fondée sur treize pluviographes (zone d'étude de 540 km<sup>2</sup>) et neuf autres pluviographes situés au voisinage (moins de 20 km de la zone d'étude).

### 2.2.2.2 Analyse spatiale de la pluviométrie

Les données pluviométriques ont été interpolées spatialement sur l'ensemble du bassin versant et pour chaque date de la période étudiée (du 01/01/2018 au 31/10/2019). Cette interpolation a été réalisée à l'aide de la méthode d'interpolation pondérée par l'inverse de la distance (Shepard, 1968). Le calcul a été réalisé par la fonction IDW (inverse distance weighting) du package Gstat (Pebesma, 2004) sur le progiciel R. La réalisation de cette interpolation permet de calculer une lame d'eau moyenne journalière sur les différents bassins versants et donc d'avoir une information pluviométrique pour l'ensemble du bassin versant. Elle permet de comparer plus justement les écarts de pluviosité entre les différents bassins versants.

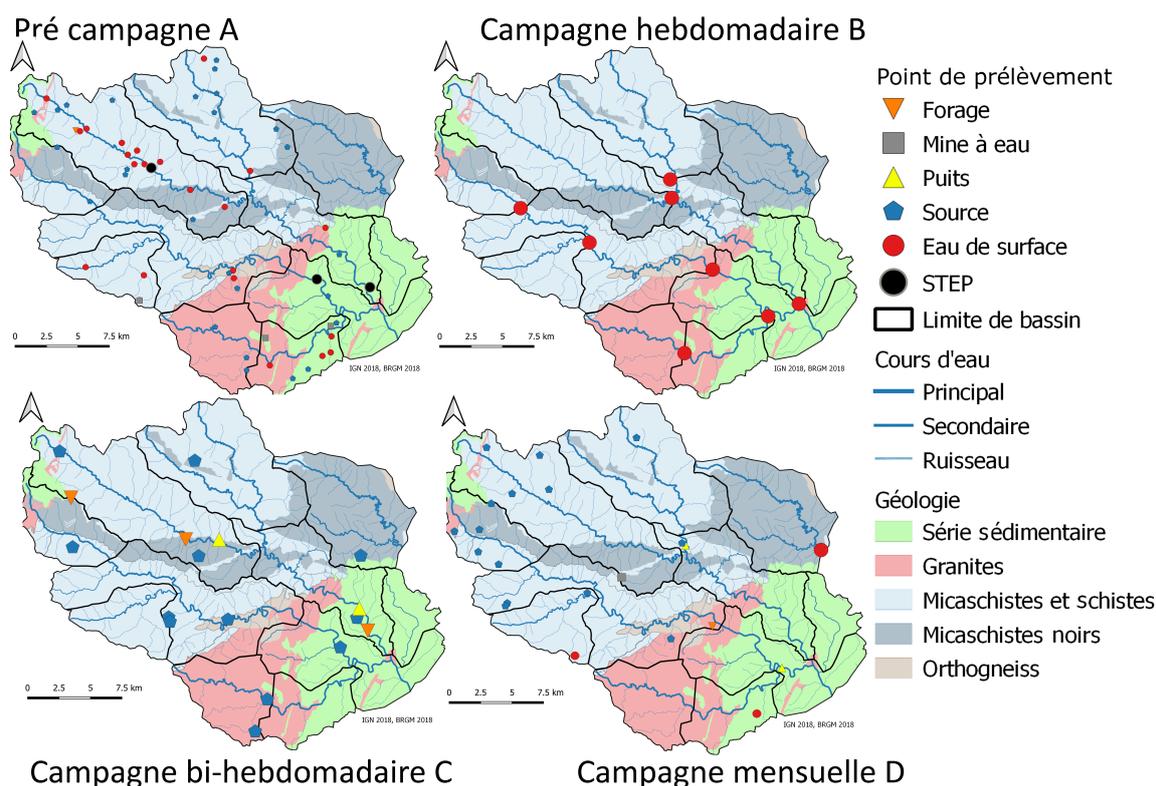
## 2.2.3 Stratégie d'échantillonnage

Pour pouvoir évaluer les contributions des différents réservoirs géologiques, deux campagnes de prélèvements ont été réalisées durant les étés 2018 et 2019, entre les mois de juillet et d'octobre, et selon les situations météorologiques propres aux deux années. Ces prélèvements concernent à la fois un échantillonnage des eaux souterraines et des eaux de surface (voir figure 4.2).

Les travaux de terrain concernaient la mesure *in situ* de paramètres physicochimiques (température, potentiel hydrogène, conductivité électrique, potentiel redox et alcalinité) sur chaque site. Ces mesures ont été réalisées avec un multimètre Hach SL1000. La température et le pH ont

été mesurés à l'aide d'une sonde PHC201, le redox par une sonde MTC101 et l'alcalinité grâce à des clés de mesure 8 636 200 pour les eaux ayant une faible conductivité électrique ( $< 400 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) issue des schistes et granites inférieurs, et 8 636 100 pour les eaux drainant des roches sédimentaires et ayant une conductivité plus élevée ( $> 450 \mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Des prélèvements ont également été réalisés et collectés dans des tubes en polyéthylène (un pour les cations et un pour les anions) et l'eau a préalablement été filtrée directement sur le terrain à l'aide d'un filtre à membrane de  $0,45 \mu\text{m}$ . Les tubes utilisés pour les cations ont été acidifiés avec une goutte d'acide nitrique titré à  $0,5 \text{ N}$ , puis ont été stockés à  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à l'analyse.



**Figure 4.2.** Carte des collectes des eaux de surface et souterraines durant les campagnes de terrain. La taille du pictogramme est fonction de la fréquence d'échantillonnage. Une mine à eau est un puits creusé de manière horizontale (galerie drainante) dans un versant. Les photographies des mines à eau échantillonnées sont disponibles en annexe (figure C.51).

Certains des sites d'eaux souterraines échantillonnées ont été collectés par des agents communaux en raison d'accès problématiques et pour un gain de temps. Dans ce cas, les échantillons ont été stockés dans des flacons de 250 ml de polyéthylène à haute densité avec la consigne pour les opérateurs de rincer trois fois les flacons avec l'eau échantillonnée avant le prélèvement et de laisser le moins d'air possible. Ces flacons ont ensuite été stockés au frais, puis les mesures des paramètres physicochimiques ont été réalisées en laboratoire avec les appareils décrits précédemment avant d'être filtrés et d'être analysés à la chromatographie ionique.

L'analyse des ions majeurs a été réalisée sur une chromatographie ionique (930 Compact ICFlex, Methrom) permettant la mesure du calcium, magnésium, sodium, potassium, lithium, ammonium

et du strontium pour les cations et des chlorures, des sulfates, des bromures, des fluorures et du phosphate pour les anions.

Pour les eaux de surface quarante-deux sites ont été échantillonnés dont huit de manière hebdomadaire (cartes A et B, figure 4.2). Les sites ayant un suivi hebdomadaire ont été choisis en raison du suivi hydrologique réalisé par Avignon université et l'UMR ESPACE. Cela a permis d'avoir des informations hydrologiques et géochimiques conjointes. Le Galeizon (5) a été échantillonné de manière mensuelle durant l'été 2018 (carte D figure 4.2).

Pour les eaux souterraines, une soixantaine de sites dans les différentes formations géologiques ont été échantillonnés et analysés lors de campagnes prospectives ayant eu lieu entre mars et mai 2018 (carte A, figure 4.2). La recherche de forage a été privilégiée, mais du fait de la nature du substrat ceux-ci sont très rares. Ainsi la majorité des prélèvements d'eaux souterraines ont donc été faits sur des sources. Au final cinquante-cinq sources, cinq forages, quatre puits et quatre mines à eau ont été prélevés.

Un tri a ensuite été réalisé sur ce jeu de données dans le but de sélectionner un ou deux sites représentatifs de la signature de chaque géologie principale observée. Ces sites identifiés comme étant représentatifs ont ensuite été échantillonnés à une fréquence bi-hebdomadaire durant les deux campagnes de 2018 et 2019 (carte C, figure 4.2). Le détail de cette étape de sélection sera présenté dans la section suivante.

Du fait du passé minier de la zone d'étude, deux cours d'eau drainant des secteurs miniers ont été également analysés (le valat de Calquièrre et le ruisseau du Crouzinal présents respectivement sur les bassins versants de la Salendrinque aval (9) et de la Borgne (1)) et échantillonnés de manière mensuelle (carte D, figure 4.2). Ces deux cours d'eau drainent des substratums différents, sédimentaires pour le premier et schisteux pour le second. Des eaux de stations d'épuration ont également été collectées et analysées sur trois sites (Sainte-Croix-Vallée-Française, Saint-Jean-du-Gard et Mialet) durant l'été 2020 (carte A, figure 4.2).

#### 2.2.4 Identification des pôles géochimiques

La sélection des points représentatifs de chaque formation géologique a été faite en se basant, au préalable, sur un travail d'identification des pôles géochimiques. Pour obtenir ces pôles géochimiques, une analyse par formation a été réalisée en nous fondant sur une hypothèse de différenciation des pôles géochimiques selon leurs géologies. Pour limiter les confusions dans l'identification de ces pôles, seules les eaux souterraines qui drainent une seule formation ont été considérées. Cette vérification a été réalisée en estimant les bassins versants topographiques théoriques alimentant les eaux souterraines et en supprimant ceux comprenant des ensembles géologiques différents. Les sites d'eaux souterraines localisés dans les nappes d'accompagnement des cours d'eau ont également été éliminés.

L'identification de ces pôles a été faite par l'analyse des ions majeurs selon la proportion des mélanges (digramme de piper) et en valeur absolue (diagramme bipolaire). Ces analyses ont

d'abord été effectuées par formations lithologiques pour vérifier que ces ensembles présentaient bien chacun un pôle géochimique unique. Puis une analyse comparative entre la signature des eaux des différentes formations a été réalisée pour finaliser l'identification des pôles géochimiques et vérifier que ceux-ci étaient bien distincts les uns des autres.

Après l'identification des différents pôles, et pour chacun d'eux, deux sites d'échantillonnage d'eau souterraine, si possible, ont été retenus pour être échantillonnés au cours de la période estivale à une fréquence bi-hebdomadaire (carte C, figure 4.2).

## 2.2.5 Modélisation des contributions des réservoirs

### 2.2.5.1 Choix du modèle

Après identification des membres finaux, le modèle de mélange G-EMMA - Glue-End Member Mixing Analysis - (Delsman et al., 2013) a été choisi pour estimer la contribution des réservoirs géologiques au débit des cours d'eau. Le modèle G-EMMA génère l'ensemble des solutions possibles permettant de résoudre un mélange en se basant sur les concentrations mesurées sur ce dernier (les eaux de surface) et les pôles géochimiques (les eaux souterraines). Tous les pôles géochimiques doivent être utilisés par le modèle et la somme de la contribution calculée par ces pôles doit être égale à 1. Pour chaque échantillon, un grand nombre de solutions pour le mélange (108) est généré grâce à l'algorithme de Monte-Carlo et chacune est évaluée par rapport aux concentrations observées. Les vraisemblances des contributions des membres finaux sont décrites avec la médiane, l'inter quartile et l'intervalle de 5 à 95 percentiles. Ce choix d'utilisation du modèle G-EMMA permet une meilleure prise en compte de l'incertitude en générant, pour chaque mélange, toutes les différentes possibilités de résolution valide. De plus, son utilisation est également reconnue et recommandée en hydrologie pour la réalisation de calculs de mélanges (Delsman et al., 2013; Jean-Baptiste et al., 2020; Koutsouris and Lyon, 2018).

### 2.2.5.2 Sélection des traceurs

Pour faire fonctionner ce modèle nécessite le choix d'un panel d'éléments mesurés permettant de différencier la signature des différents réservoirs géologiques identifiés a été réalisé. Ces éléments sont appelés dans les modèles géochimiques des traceurs. Les éléments majeurs ont été choisis comme traceurs au détriment des isotopes stables de l'eau ainsi que des ions chlorures. Ces traceurs ont été enlevés du fait de leur comportement conservatif dans les réservoirs d'eau souterrains qui empêche de tracer l'empreinte géochimique des différents réservoirs géologiques. La méthodologie mise en œuvre pour définir ces traceurs se base sur les travaux de Barthold et al. (2011); Pelizardi et al. (2017) et utilise l'Analyse en Composante Principale (ACP) pour évaluer les corrélations entre les traceurs et les pôles géochimiques définis, avec comme objectif d'associer un traceur par pôle géochimique. Les traceurs qui présentent une forte explication de la variance sur un des quatre axes sont sélectionnés. Idéalement ils ne doivent pas être trop corrélés à un ou

plusieurs autres traceurs pour ne pas donner trop d'importance à un pôle en particulier (Barthold et al., 2011; Christophersen, 1992)).

### 2.2.5.3 Définition de la signature géochimique des pôles

L'approche choisie pour la définition de la signature des pôles géochimiques se base sur les sites d'eaux souterraines préalablement définis comme étant représentatifs de la formation.

Les valeurs retenues pour les pôles correspondent à la moyenne des mesures faites sur les eaux souterraines (identifiés comme représentatives du pôle) les plus proches temporellement de celles faites sur les eaux de surface analysées. L'avantage de cette méthode est de prendre en compte la variabilité saisonnière des concentrations en éléments visibles sur les éléments majeurs dans cette région.

La variabilité accordée à cette signature est fixée par la variabilité observée dans les eaux souterraines du pôle. À cette variabilité est ajoutée une valeur correspondante à l'incertitude des résultats donnés par les instruments de mesure associés aux calculs des concentrations (5 %). Cette valeur a été calculée sur l'incertitude observée sur la mesure des ions majeurs sur deux échantillons témoins passés avant chaque analyse sur la chromatographie ionique. Un de ces échantillons ayant des concentrations faibles proches de celles obtenues sur les eaux les moins concentrées et un ayant des concentrations fortes proches des eaux issues des formations calcaires.

## 2.3 Résultats

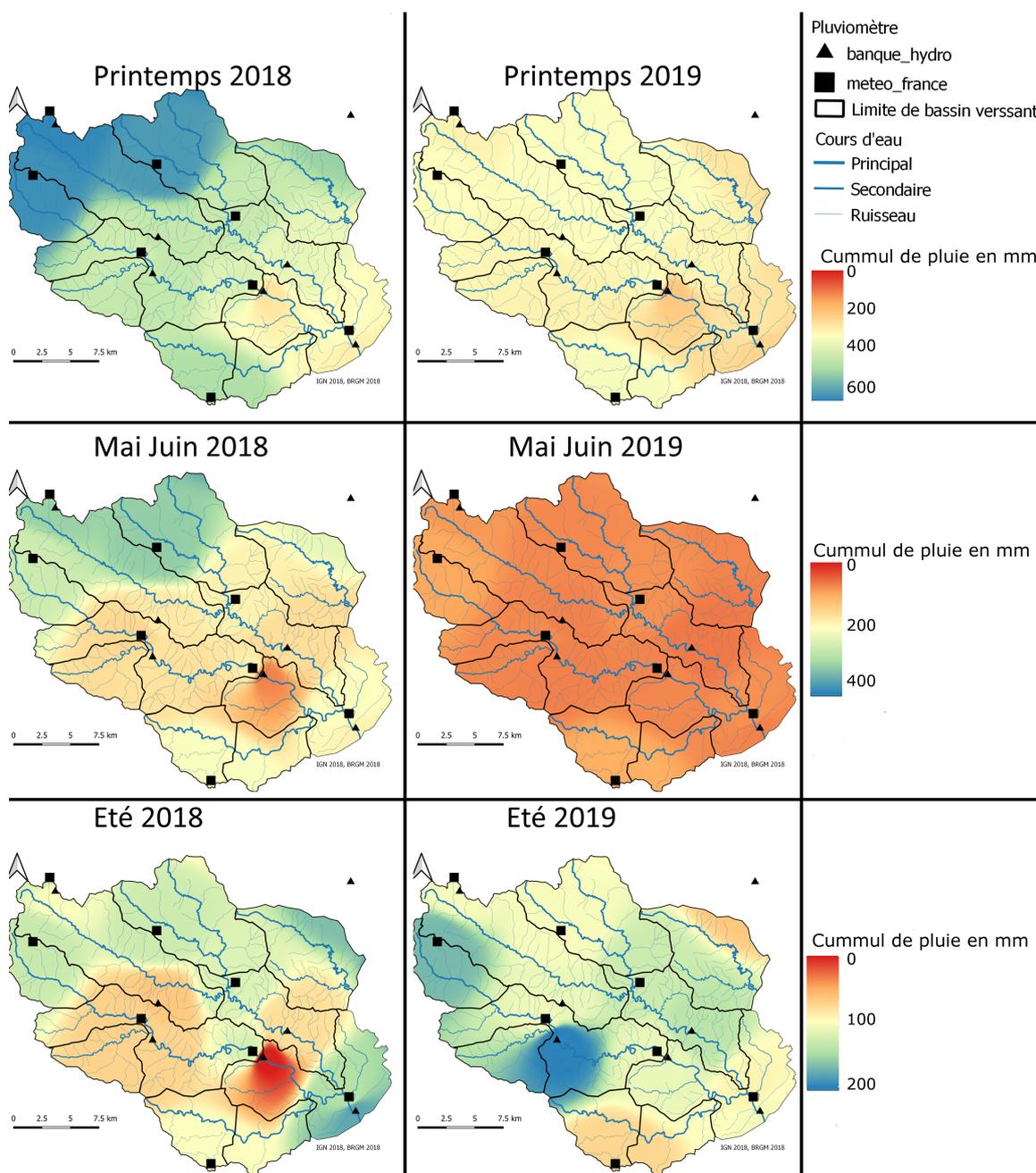
L'exposé des résultats sera proposé selon un plan en quatre parties : la première présentera l'analyse de la relation entre la pluviosité par bassin et les débits d'étiage ; la seconde livrera l'identification des pôles géochimiques ; dans la troisième seront exposés les résultats des modèles géochimiques ; la quatrième partie enfin donnera les résultats du couplage entre les débits et les modèles géochimiques.

### 2.3.1 Le différentiel de pluviosité explique-t-il les différences de débit entre bassins ?

#### 2.3.1.1 Caractérisation de la pluie

L'analyse de la pluviométrie sur l'ensemble du bassin versant montre une différence marquée entre les deux années avec une pluviosité moins importante en 2019 (de 1 152 mm en 2019 et de 1 544 mm pour 2018). Les différences sont d'abord, principalement, liées aux pluies de la période du printemps. Les cumuls sont bien supérieurs en 2018 (507 mm contre 317 mm en 2019) avec des écarts marqués sur les mois de mai et juin (Figure 4.3). Les trois mois d'été, en revanche, montrent des cumuls estivaux semblables sur l'ensemble des bassins (106 mm pour 2018 et 116 mm pour 2019).

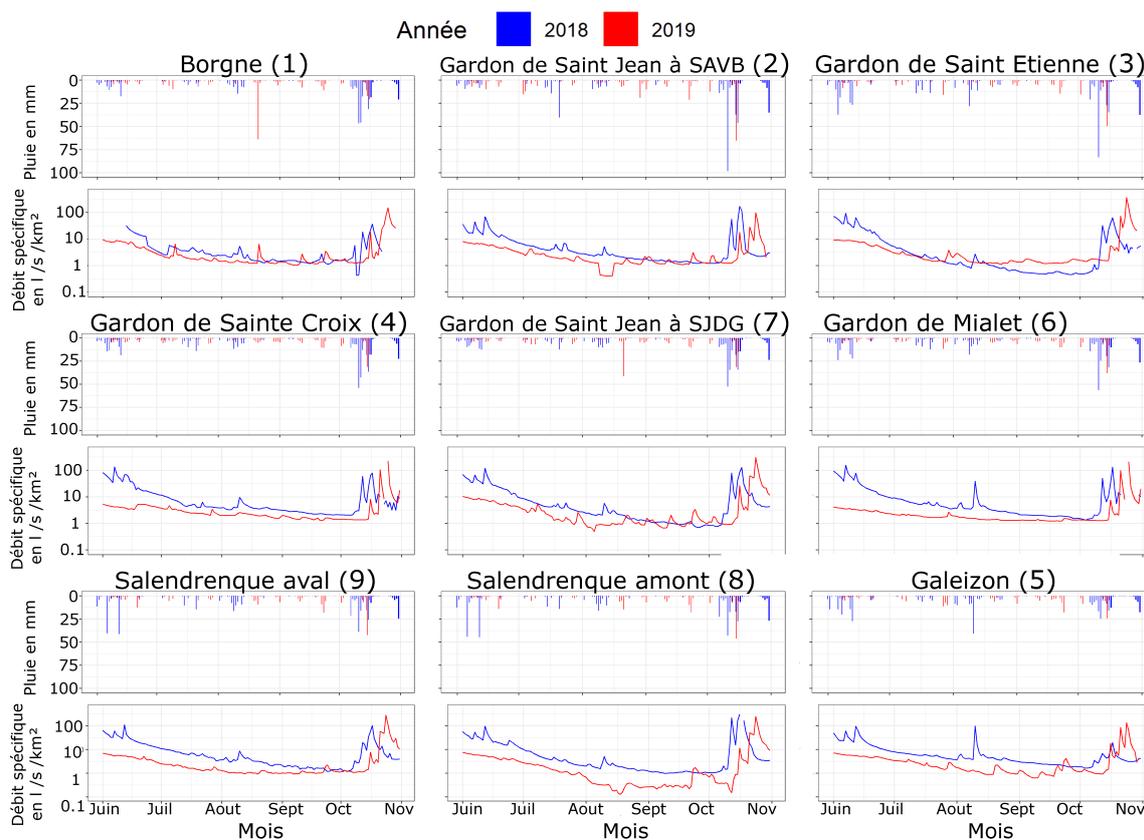
D'un bassin à l'autre, pour une même année, la pluviosité reste très semblable avec des cumuls très légèrement plus importants, de l'ordre de 5 %, observés sur les bassins amont. Aucune autre différence spatiale n'est observable pour la pluie. La variabilité reste inférieure à 5 % de la moyenne de la pluviosité sur l'ensemble des bassins versants. Seuls les mois estivaux présentent des écarts de pluviosité entre bassins versants. Ils atteignent 20 % en 2019 en raison d'orages estivaux. Ces variations sont bien visibles (Figure 4.3).



**Figure 4.3.** Comparaison des lames d'eau précipitées entre 2018 et 2019 selon les saisons. Printemps (mars, avril, mai, juin), Été (juillet, août, septembre).

### 2.3.1.2 Caractérisation des débits des différents cours d'eau

L'analyse des hydrogrammes des années 2018 et 2019 montre de forts écarts de débit, en cohérence avec les écarts de précipitation observés. Cette différence se retrouve notamment dans le débit spécifique d'étiage moyen. Le débit spécifique d'étiage moyen du bassin est calculé à partir de la moyenne des débits journaliers des trois derniers jours du cycle hydrologique aux différents exutoires des bassins versants étudiés divisés par la superficie totale du bassin versant) est de 1,4 l/s/km<sup>2</sup> en 2018 et de 1,0 l/s/km<sup>2</sup> en 2019 (Figure 4.4). Pour certains cours d'eau, des variations sont plus marquées.



**Figure 4.4.** Hydrogrammes des débits spécifiques des années 2018 et 2019 (SAVB : Saint-André-de-Valborgne, SJDG : Saint-Jean-du-Gard).

La comparaison des débits d'étiage des bassins donne des valeurs assez similaires voisines de 1,0 l/s/km<sup>2</sup>. Les bassins amont (de la Borgne (1), des Gardons de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne (2), de Saint-Étienne (3) et de Sainte-Croix (4)) montrent des débits légèrement plus importants que les bassins dont l'exutoire est situé plus à l'aval (1,29 l/s/km<sup>2</sup> contre 1,07 l/s/km<sup>2</sup>). Deux bassins ont des débits d'étiage plus importants lors les deux années (le Gardon de Sainte-Croix (4) avec 1,7 l/s/km<sup>2</sup> et le Gardon de Mialet (6) avec 1,3 l/s/km<sup>2</sup>). Deux bassins ont les débits les moins importants (la Salendrinque amont (8) avec 0,5 l/s/km<sup>2</sup> et le Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard (7) avec 0,6 l/s/km<sup>2</sup>). Enfin deux bassins présentent de fortes variabilités entre les deux années (celui du Galeizon (5) et du Gardon de Saint-Étienne (3)) avec des écarts de

débits d'étiage très marqués entre les deux années (1,6 l/s/km<sup>2</sup> et 0,60 l/s/km<sup>2</sup> pour le Galeizon et 0,5 l/s/km<sup>2</sup> et 1,1 l/s/km<sup>2</sup> pour le Gardon de Saint-Étienne entre 2018 et 2019).

### 2.3.1.3 Interprétation

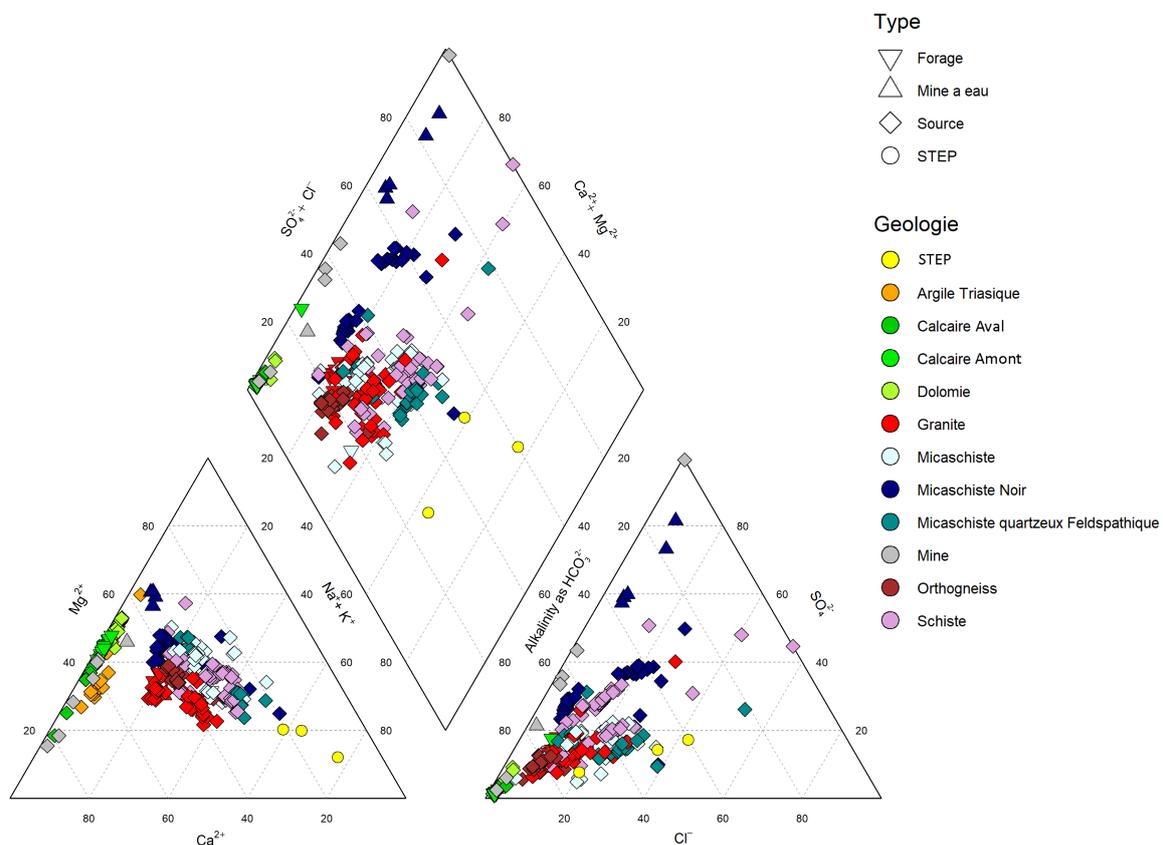
L'analyse de la pluviométrie et du débit tend à montrer des différences marquées entre les deux années, pour un même cours d'eau. Celle-ci peut s'expliquer par une différence de pluviosité entre 2018 et 2019. Cela est particulièrement visible pour les mois de mai et juin lors des deux années : mois où les écarts de pluviosité sont importants. Au 1er juillet le débit spécifique moyen sur l'ensemble des bassins versants était de 14,8 l/s/km<sup>2</sup> en 2018 contre 5,5 l/s/km<sup>2</sup> en 2019. Ces importantes différences de débits entraînent un début des basses eaux tardif en 2018. Toutefois, les basses eaux se sont prolongées d'un mois de plus durant l'automne 2018. Cela a limité in fine les écarts sur les débits spécifiques d'étiage moyens des deux années.

En revanche, entre les différents bassins, la comparaison des débits et des pluies ne montre pas de relations significatives et les variations de pluviométrie ne permettent pas d'expliquer les différences de débit entre les différents cours d'eau. En effet, les bassins ayant des débits d'étiage plus bas ne montrent pas de pluviosité inférieure aux autres et ceux ayant des débits plus importants n'ont pas reçu davantage de précipitations. On constate par exemple que le bassin du Gardon de Saint-Étienne (3) qui a reçu le cumul le plus important en 2018, soit 2 240 mm, possède pourtant le débit spécifique d'étiage le plus faible, soit 0,5 l/s/km<sup>2</sup>, pour cette année. Une seule observation permet de caractériser la relation entre la pluie et le débit. Elle est observable dans le bassin du Galeizon. Durant le mois d'août 2018, ce bassin a reçu une pluie bien plus importante que les autres bassins (40 mm contre 6 mm en moyenne pour les autres bassins étudiés). Cette différence se traduit par un débit spécifique plus important pour le Galeizon durant l'été 2018. Cela montre certains aspects de la relation dans ce cas entre la pluie et le débit de basses eaux.

La comparaison de la pluviométrie et des débits permet donc de mettre en évidence le rôle des pluies printanières sur la recharge des réservoirs et donc le soutien des débits spécifiques estivaux, visibles sur la différence de débit entre 2018 et 2018. En revanche, elle ne permet pas d'expliquer les différences de débits spécifiques entre les différents bassins versants. Ces différences de débits spécifiques semblent liées au contexte géologique des réservoirs des bassins versants. En effet, les bassins versants à dominance de schistes semblent avoir des débits spécifiques, que ce soit d'étiage ou en période de basses eaux, plus importants (Gardons de Sainte-Croix (3) et de Mialet (6) par exemple). Les bassins aval qui ont des surfaces importantes de granites fournissent des débits plus faibles (bassins versants du Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard (7) et de la Salendrinque aval (8) par exemple). L'approche hydrogéochimique réalisée va permettre de préciser ce premier constat.

### 2.3.2 Identification des pôles géochimiques par analyse des eaux souterraines

Pour conforter l'hypothèse d'une explication de la variabilité des débits des cours d'eau en basses eaux par la nature géologique des aquifères, il faut conduire une analyse de la contribution hydrochimique de ces réservoirs qui devrait dépendre de leur nature géologique. La première étape consiste à identifier la signature géochimique propre aux différents réservoirs. Cette identification est réalisée grâce au jeu d'échantillons d'eaux souterraines collectées lors des prélèvements (Figure 4.2, C et D) auxquelles s'ajoutent les eaux issues d'activités anthropiques (eaux de mine et de station d'épuration). L'analyse est réalisée à partir des deux graphiques, le diagramme de Piper (Figure 4.5) et le diagramme bipolaire (Figure 4.6). Les résultats sont donnés en proportion de la charge totale cationique ou anionique pour le premier et en mEq/l pour le second, ce qui permet d'apporter une vision globale. La qualité des analyses reste très satisfaisante avec un écart sur la balance ionique inférieure à 3 % (2.04 %)



**Figure 4.5.** Différenciation, selon la géologie, des eaux souterraines sur un diagramme de PIPER. Les valeurs données sur le graphique sont des pourcentages de la charge totale cationique ou anionique.

L'analyse des eaux souterraines permet d'identifier six pôles dont les caractéristiques sont décrites ci-dessous. Le premier pôle se compose d'eaux issues des roches sédimentaires (visibles dans les nuances de vert). Ces eaux sont marquées par des teneurs importantes en calcium, en magnésium et en bicarbonate et ont des conductivités élevées (comprises entre 400 et 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

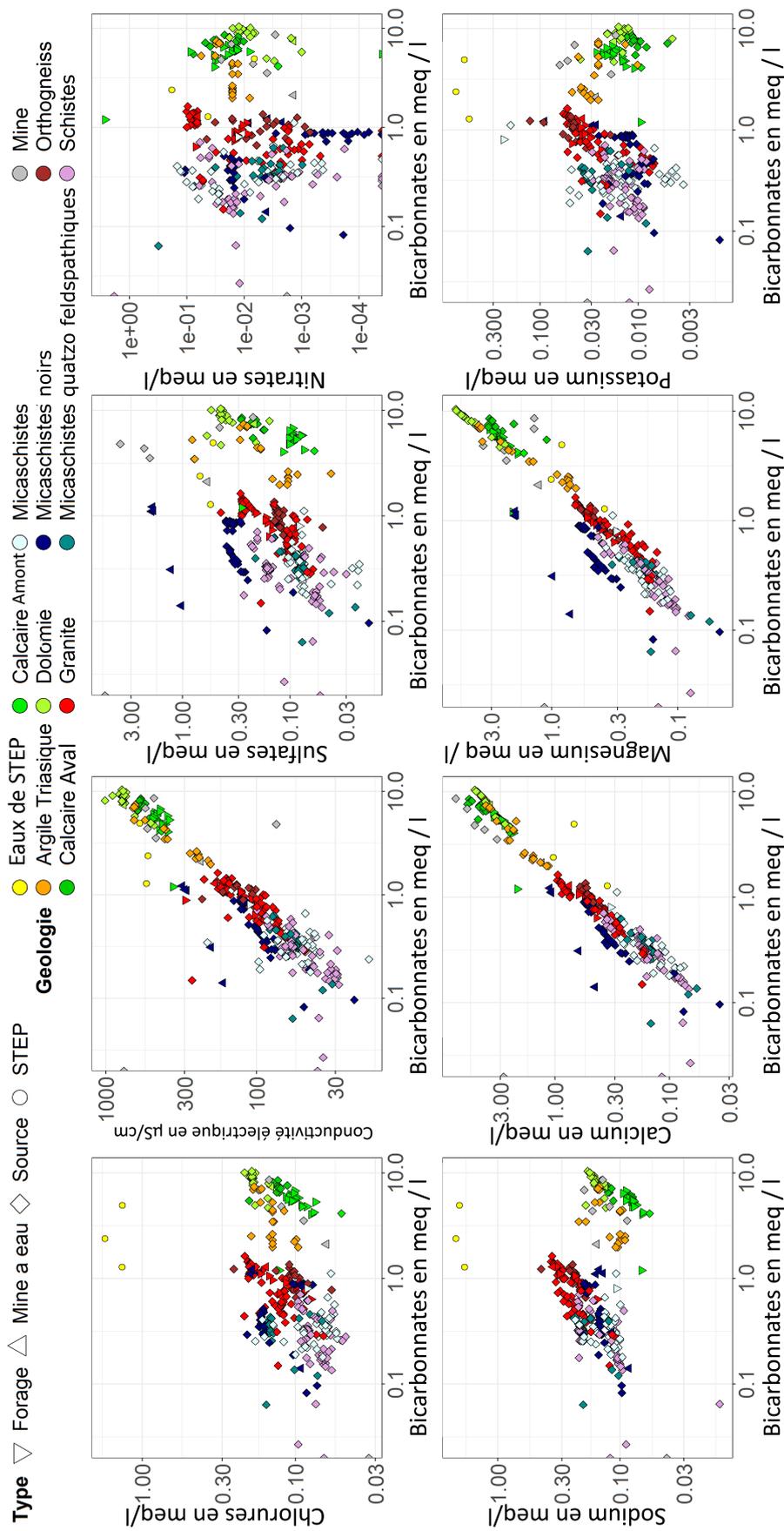


Figure 4.6. Diagramme bipolaire des eaux souterraines par faciès. Les axes des différents graphiques sont exprimés sur une échelle logarithmique.

Deux faciès géochimiques sont toutefois identifiables au sein de cette formation :

- les eaux issues des roches sédimentaires du causse amont présentent une conductivité électrique proche de 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et des teneurs en sulfate relativement faibles (inférieur à 0,1 mEq/l) ;
- les eaux issues des réservoirs sédimentaires situés en aval ont des conductivités beaucoup plus élevées (entre 600 et 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) et des teneurs en sulfate beaucoup plus importantes (comprise entre 0.3 et 1 mEq/l).

Le second pôle est formé par les eaux issues des roches granitiques et des orthogneiss (en rouge et marron). Elles possèdent des teneurs assez marquées en sodium, potassium, calcium et bicarbonate et une conductivité électrique, relativement faible, comprise en 100 et 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Le troisième pôle est formé par les eaux issues de la série des micaschistes et des schistes (en bleu clair et violet). Ces eaux sont très peu chargées (conductivité inférieure à 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) avec un pôle fluctuant ayant une signature marquée dans aucun élément avec toutefois une tendance vers des eaux plus bicarbonatées pour les eaux les plus chargées.

Les eaux issues des micaschistes riches en quartz et en feldspaths (en cyan) constituent le quatrième pôle. Elles présentent la même géochimie que les eaux issues des schistes avec cependant des teneurs plus importantes pour le sodium, les chlorures et le potassium.

Les eaux issues des micaschistes noirs (en bleu marine) forment le cinquième pôle. Elles sont relativement semblables aux eaux traversant les schistes, mais se distinguent par une conductivité plus importante (entre 90 et 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) et une dominance des sulfates (0,3 et 1 mEq/l).

Le sixième pôle est formé par les eaux provenant de la série triasique (en orange). Elles ont une conductivité assez élevée (entre 450 et 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) et des teneurs importantes en calcium, magnésium, bicarbonate et sulfate. Deux autres pôles, liés aux activités anthropiques, sont également identifiables à partir des deux graphiques (Figure 4.5 et figure 4.6) :

- le premier correspond aux eaux des exhaures de mines (en gris) qui ont les conductivités les plus élevées (supérieures à 1 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour les eaux de mine situés dans la série calcaire et de 350  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour les eaux de mine dans la zone schisteuse) et des teneurs très marquées en sulfate (entre 2 et 3 mEq/l) ;
- et le second est celui des eaux des stations d'épuration (en jaune). Ces effluents ont des teneurs très importantes en sodium et en chlorure et, dans une moindre mesure, en sulfate. La conductivité y varie entre 150 et 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Les teneurs des autres éléments majeurs dépendent des eaux qui alimentent le réseau d'eau des communes (AEP). À l'exclusion des teneurs en sodium, potassium et sulfate, les quantités des autres éléments sont semblables à celles trouvées dans le cours d'eau principal au niveau des trois STEP (Station d'Épuration voir figure 4.2 Carte A).

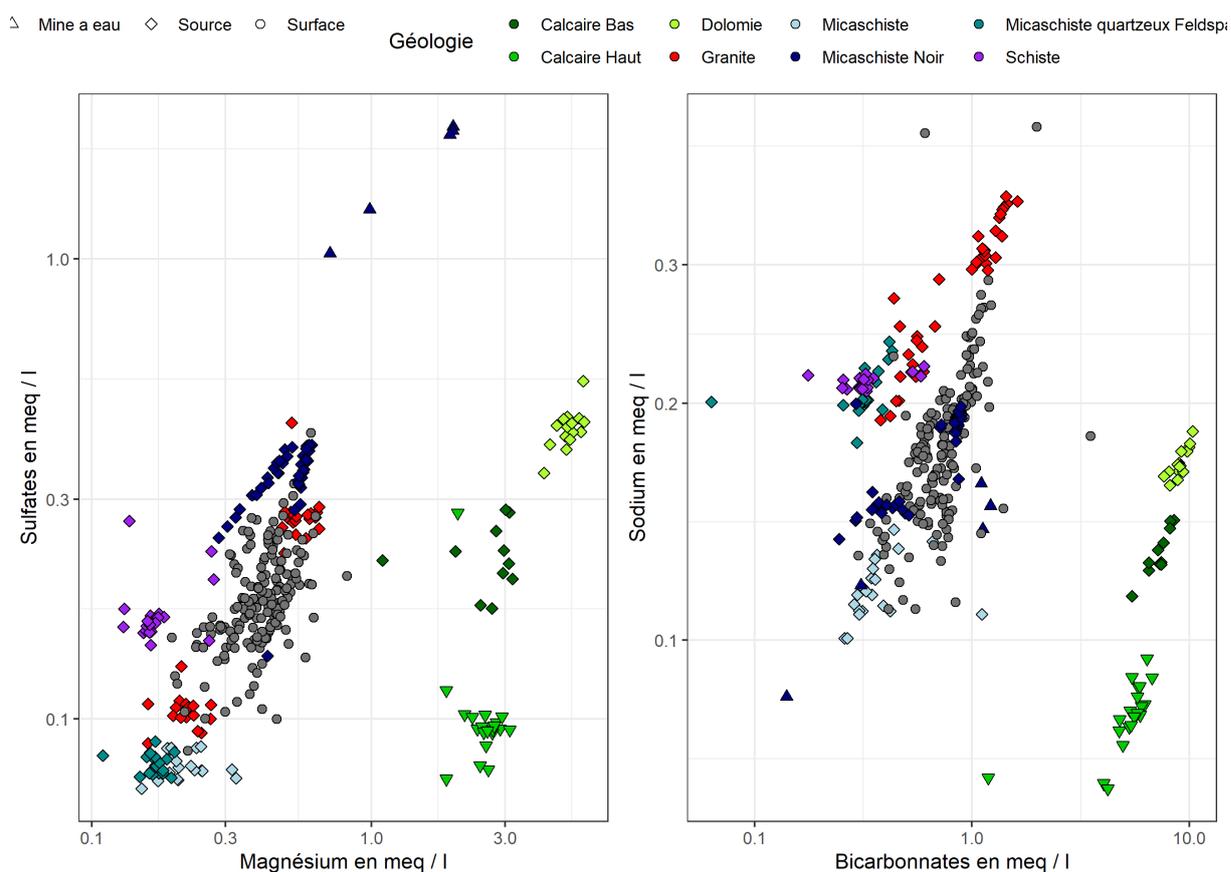
Ces résultats semblent cohérents si on les compare aux proportions et aux teneurs observées dans des eaux issues d'environnements géologiques similaires et rapportés dans la littérature. (Appelo and Postma, 2005). Seule la teneur importante en sulfate des micaschistes noirs pose question au regard de la composition chimique de la roche. Cependant des études montrent des teneurs

en sulfate pouvant être élevées dans des schistes (à biotite) ayant subi une altération importante (Mayer et al., 2010).

## 2.4 Analyse de la relation entre les eaux souterraines et les eaux de surface

Après avoir identifié les différents pôles géochimiques présents sur le bassin versant, il convient de montrer que ces pôles géochimiques sont bien en accord avec la signature des eaux de surface collectées dans le bassin versant. En effet, pour pouvoir identifier les contributions des différents réservoirs aux débits du cours d'eau il est primordial de montrer que l'eau du cours d'eau est soit bien issue des pôles géochimiques utilisés par le modèle (dans notre cas les eaux souterraines).

Pour cela, l'analyse couplée des eaux souterraines et des eaux de surface a été réalisée. La figure 4.7 montre la signature géochimique des eaux souterraines et des eaux de surface pour 4 ions définissant la signature des différents pôles ( $SO_4^{2-}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $HCO_3^-$ ).



**Figure 4.7.** Relation entre la signature des eaux souterraines et des eaux de surface. L'échelle des axes pour les deux graphiques est logarithmique.

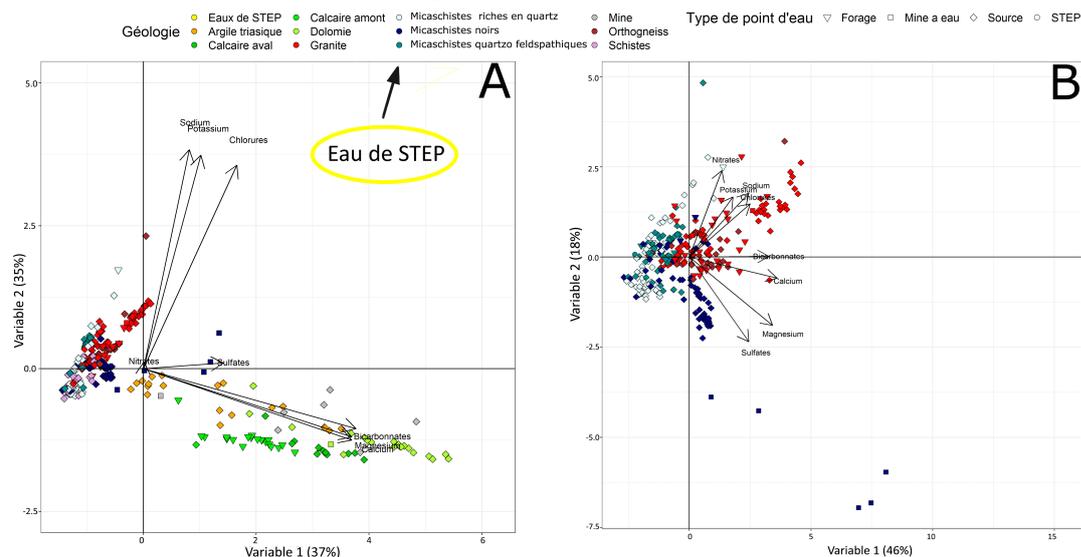
On constate que la signature des eaux de surface est bien comprise entre les concentrations des différents pôles. Ce qui concorde donc avec les hypothèses d'une alimentation des eaux de surface

en basses eaux uniquement par les eaux souterraines. Cependant, certaines mesures dépassent légèrement des bornes fixées par les pôles géochimiques pour le Na et le  $SO_4$ . Cela s'explique par une alimentation également faite par des eaux anthropiques ayant des concentrations très élevées dans ces différents traceurs (Na pour les eaux de STEP et  $SO_4$  pour les eaux issues des mines Fig.4.6).

## 2.4.1 Application du modèle de mélange

### 2.4.1.1 Choix des traceurs utilisés

Après la définition des pôles, le modèle G-EMMA a été choisi pour estimer les contributions des différents réservoirs. Ce dernier nécessite la sélection de traceurs permettant de différencier les pôles géochimiques identifiés. Le choix a été fait de se baser sur les éléments majeurs comme traceurs et d'identifier leur relation avec les pôles définis via une analyse en composante principale (ACP, figure 4.8).



**Figure 4.8.** Analyses en composantes principales des éléments majeurs et mineurs réalisées sur les eaux souterraines et les STEP (en A) et sur les seules eaux souterraines issues des roches cristallines (en B).

On constate ainsi que les bicarbonates, le calcium et le magnésium montrent une corrélation forte avec les eaux provenant des réservoirs sédimentaires et le sodium, les chlorures et le potassium avec les eaux issues d'activités anthropiques (STEP et exhaustes de mine).

Les eaux issues des granites semblent être corrélées avec le sodium, le potassium et le chlorure et les eaux provenant des micaschistes noirs avec le magnésium et le sulfate (Figure 4.8). Pour les eaux issues des réservoirs métamorphiques, le pôle défini par les micaschistes riches en quartz et des schistes ne sont connectés à aucun traceur du fait de leurs conductivités et de teneurs en éléments très faibles. Cela fait que ces pôles très peu chargés servent de pôles de dilution dans les

mélanges où ils sont présents et peuvent donc être confondus avec des eaux de pluie.

Quatre traceurs ont donc été utilisés systématiquement pour résoudre les équations de mélanges (le magnésium, le sodium, le sulfate et le bicarbonate) du fait de leurs connexions avec un réservoir, dans l'ensemble des cours d'eau étudiés (Table 4.2). Le sulfate était corrélé aux eaux issues des micaschistes noirs, de la série triasique et aux exhaures de mines, le magnésium aux micaschistes noirs et aux différentes séries sédimentaires, le bicarbonate aux séries sédimentaires et le sodium aux granites et aux eaux de STEP. Le calcium et le potassium ont été rajoutés sur les bassins à dominante granitique pour mieux distinguer ce réservoir des eaux de STEP (Salendrinque et Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard) ou sur les bassins présents en aval qui comportent un grand nombre de réservoirs différents et qui nécessitent un plus grand nombre de traceurs (comme le Gardon de Mialet par exemple).

**Table 4.2.** Tableau des pôles et des traceurs définis pour le mélange des différents cours d'eau échantillonnés de manière hebdomadaire. Acronyme légende : MSQ : micaschistes riches en quartz. MSQF : micaschistes riches en quartz et en feldspaths. MSN : micaschistes noirs. Les couleurs mettent en lien les pôles et les traceurs utilisés dans les mélanges pour ces pôles.

Station	Pôle 1	Pôle 2	Pôle 3	Pôle 4	Pôle 5	Pôle 6	Traceurs utilisés
Borgne (1)	Schiste	Mine	STEP				Mg, Na, $SO_4$ , $HCO_3$
G. de Saint-Jean à Saint-André (2)	Calcaire amont	Schiste	MSN	STEP			Mg, Na, $SO_4$ , $HCO_3$
G. de St Etienne (3)	MSQ	MSQF	MSN	STEP			Mg, Na, $SO_4$ , $HCO_3$
G. de Sainte-Croix (4)	Calcaire amont	MSQ	MSN	STEP			Mg, Na, $SO_4$ , $HCO_3$
G. de Saint-Jean à Saint-Jean (7)	Calcaire amont	Granite	Schiste	MSN	STEP		Ca, Mg, Na, K, $SO_4$ , $HCO_3$
G. de Mialet (6)	Calcaire amont	Calcaire aval	MSQ	MSQF	MSN	STEP	Ca, Mg, Na, $SO_4$ , $HCO_3$
Salendrinque Aval (9)	Granite	Calcaire aval	Trias	Mine	STEP		Ca, Mg, Na, K, $SO_4$ , $HCO_3$
Salendrinque Amont (8)	Granite	Trias	STEP				Ca, Mg, Na, K, $SO_4$ , $HCO_3$
Galeizon (5)	Calcaire amont	MSQ	MSN	STEP			Mg, Na, $SO_4$ , $HCO_3$

### 2.4.1.2 Présentation globale des résultats du modèle

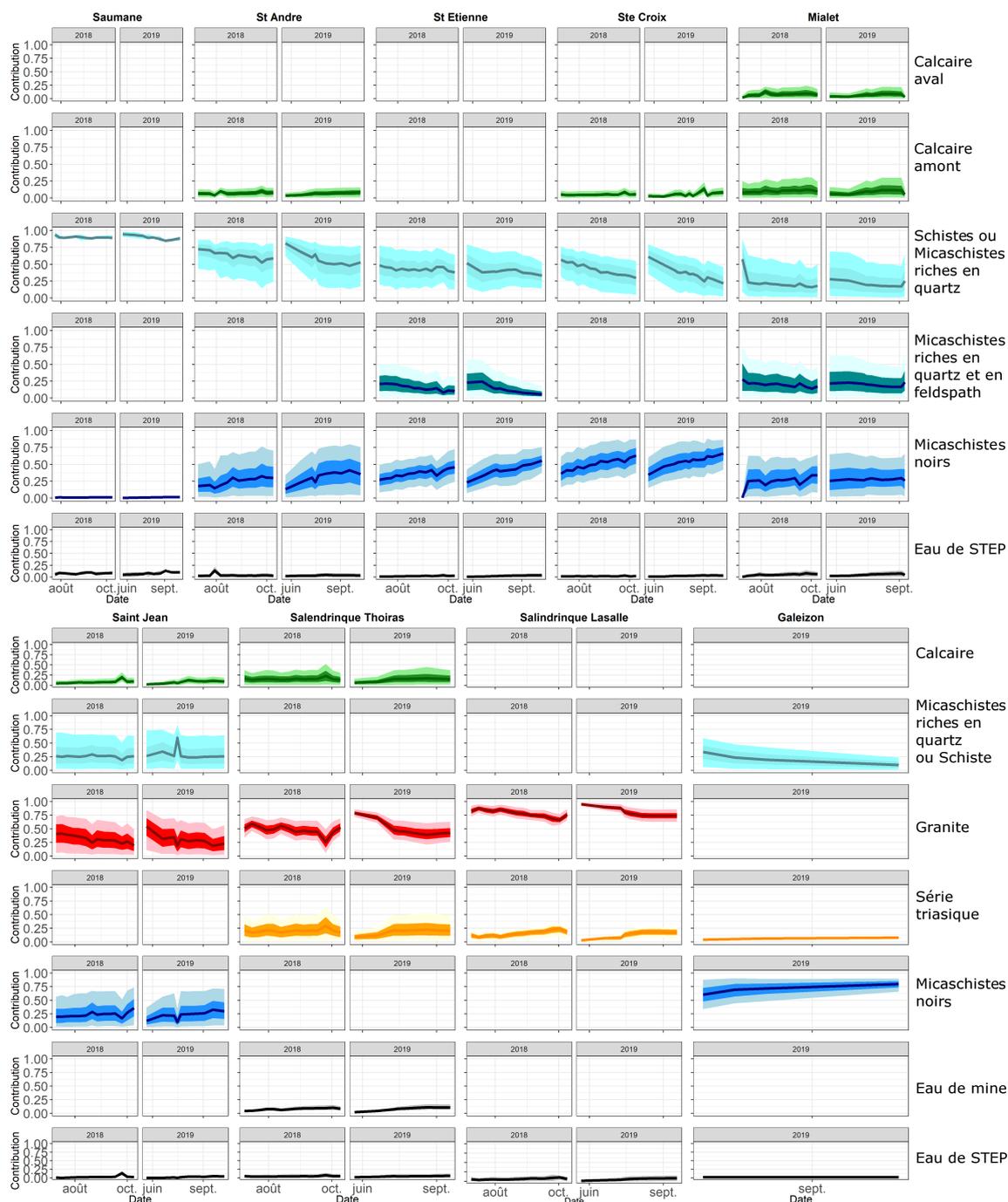
Le modèle de mélange a donc été utilisé pour calculer les proportions de contributions (données en pourcentage par le modèle) des différents réservoirs des eaux souterraines au débit des eaux de surface, et cela en se basant sur les traceurs ainsi que sur les pôles géochimiques précédemment définis. Le choix a été fait de présenter les résultats du modèle obtenus pour les cours d'eau échantillonnés de manière hebdomadaire à chaque date de prélèvement d'eau de surface durant l'ensemble des deux périodes de basses eaux de 2018 et 2019 (Figure 4.9). Ce choix correspond au pas de temps des échantillonnages fait sur les eaux de surface pour avoir la vision la plus fine des résultats (Figure 4.2 Carte B et C).

Pour le premier tableau la première ligne correspond aux contributions relatives des calcaires de l'amont, la seconde à celle des calcaires de l'aval, la troisième à celle des schistes et micaschistes, la quatrième à celle des micaschistes riches en quartz et en feldspaths, le cinquième à celles des micaschistes noirs et la dernière aux eaux de STEP. Pour le second graphique la première ligne correspond à la contribution relative des calcaires de l'aval, la seconde à celle des schistes et micaschistes, la troisième à celle des granites, le quatrième à la série triasique, la cinquième à celle des micaschistes noirs, la sixième à celle des exhaures de mines et la dernière aux eaux de STEP.

La gamme de contributions (écarts entre les valeurs minimum et maximum) obtenues par le modèle, pour un réservoir, et à une date d'échantillonnage, présente des variations moyennes d'environ 20 % entre les plus faibles et les plus fortes proportions possibles. Cette amplitude est liée à la variabilité naturelle du pôle géochimique, ainsi qu'à l'incertitude tolérée de 5 % sur l'analyse, tous deux permettant une gamme étendue de solutions possibles.

Deux bassins présentent des gammes de résultats possibles plus importantes ; les Gardons de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne et à Saint-Jean-du-Gard où les incertitudes avoisinent les 30 %. Ces incertitudes sont surtout visibles sur le réservoir des schistes et celui des granites. Cela peut s'expliquer par de faibles différences de signatures géochimiques entre ces deux réservoirs qui donnent au modèle un plus grand degré de liberté.

La variabilité des résultats la plus grande est observée sur le Gardon de Saint-Étienne. Cette forte variabilité des résultats est liée à une faible différenciation géochimique entre les eaux issues des micaschistes riches en quartz et en feldspaths et celles issues des micaschistes riches en quartz. Ces deux pôles ne se différencient que sur le sodium et du fait de leur conductivité électrique très faible (inférieur à 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) cela conduit à la possibilité pour le modèle d'invertir assez facilement l'un ou l'autre de ces pôles conduisant à une variabilité plus forte dans la gamme des résultats proposée atteignant les 50 % pour les deux pôles. Cette observation est également visible pour les différentes séries schisteuses des Gardon de Mialet, de Sainte-Croix et de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne. En effet, les différences moins marquées entre ces séries entraînent une plus grande marge de manœuvre du modèle dans la résolution des mélanges qui se répercute sur les résultats par des gammes de contribution plus importantes.



**Figure 4.9.** Proportion de contribution des réservoirs aux principaux cours d'eau étudiés durant les étés 2018 et 2019. Les contributions sont exprimées en indice (1 correspond à 100 %). Chaque graphique possède une courbe (médiane des résultats) et deux enveloppes (une comprise entre les quartiles, l'autre entre les valeurs des extrêmes).

De manière globale, trois formations apparaissent comme ayant des contributions plus importantes que les autres et avoisinent souvent les 50 % : les schistes et micaschistes riches en quartz, les micaschistes noirs et les granites. Cela est cohérent au vu des superficies affleurantes importantes sur les bassins versants de certaines de ces formations (les micaschistes riches en quartz et les granites notamment), mais ne semble pas cohérent au vu de la faible emprise spatiale des

micaschistes noirs (Figure 4.1).

Des observations générales peuvent également être faites concernant l'évolution des contributions relatives durant la période de basses eaux. Trois formations montrent une augmentation de leurs contributions relatives au débit durant la période de basses eaux ; les micaschistes noirs (+22 %), les calcaires (+8 %) et la série triasique (+6 %). Les autres formations schisteuses présentent en revanche une baisse marquée de leurs contributions relatives durant cette même période avec en moyenne une baisse pour l'ensemble des cours d'eau de 30 % durant les basses eaux. Les variations des eaux provenant des granites présentent quant à elles des baisses variables entre le bassin versant du Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard et de la Salendrinque amont avec des contributions en baisse pour le premier (-8 %) et en forte baisse pour le second (-15 %).

La comparaison des contributions entre les deux étés étudiés, pourtant très différents au niveau hydrologique, montre des résultats relativement similaires. Certains cours d'eau présentent des contributions plus importantes pour certains réservoirs, mais les variations observées entre les deux années ne sont pas statistiquement significatives dans l'analyse de ces résultats. En effet les comparaisons des contributions entre l'étiage 2018 et 2019 montrent un écart moyen sur l'ensemble des géologies et des cours d'eau inférieur à 10 % (Figure 4.9).

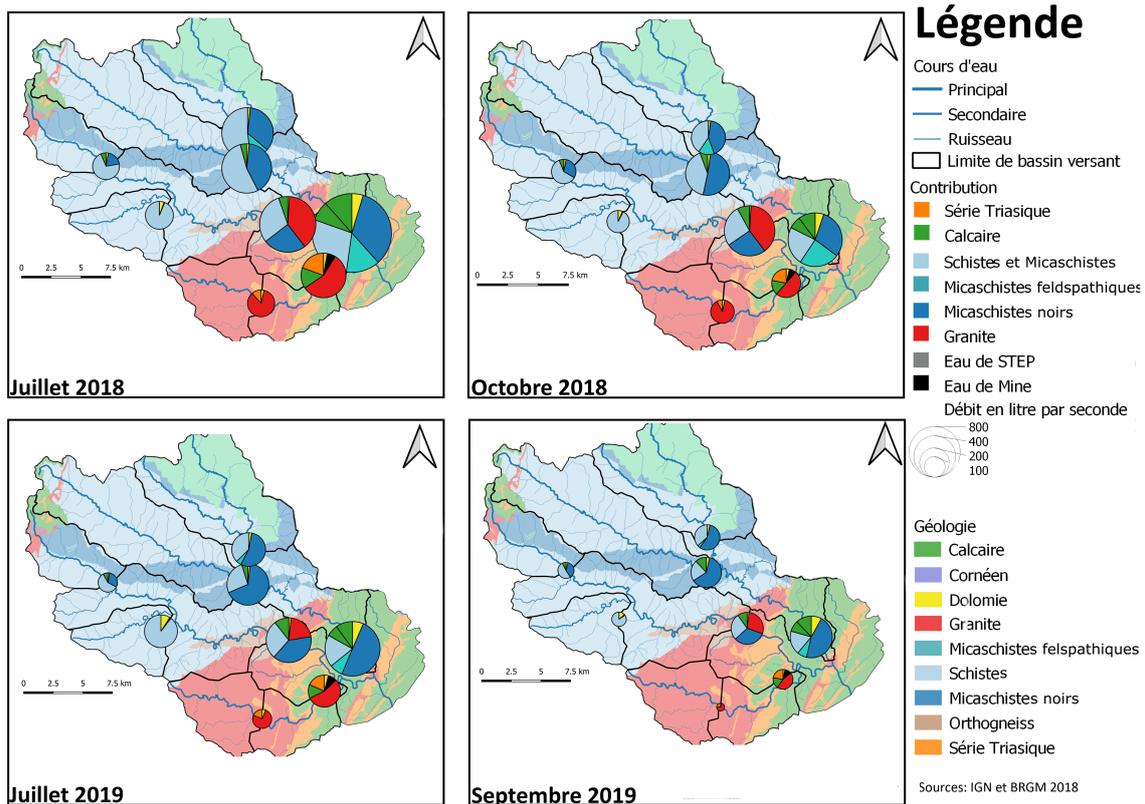
## 2.4.2 Couplage de la géochimie et de l'hydrologie

### 2.4.2.1 Résultats des contributions couplées aux débits mesurés

À la suite de l'analyse des contributions relatives lors les basses eaux, une analyse couplant ces contributions avec les données de débits a été menée de manière spatiale. Il s'agit d'apporter des éléments de compréhension pour expliquer la variabilité observée entre les cours d'eau.

Les cartes présentées en figure 4.10 montrent la contribution des différents réservoirs aux débits (taille des disques) pour les années 2018 et 2019. Deux cartes ont été réalisées par année, une au début de la période estivale (début juillet) et une proche de l'étiage strict (le 3 octobre pour 2018 et le 8 septembre pour 2019). Du fait de la difficulté de mesurer des données en étiage strict, le débit proche de l'étiage sera assimilé aux débits d'étiage dans la prochaine partie, notamment pour aussi faciliter la lecture.

Les valeurs présentées dans cette partie correspondent donc aux débits par formation. Ils ont été calculés en multipliant les débits mesurés au droit des stations par la contribution relative des différentes formations. Les proportions données dans cette partie diffèrent de celles données dans la partie précédente, car elles sont uniquement calculées sur les stations aval (5 : Galeizon ; 6 : Mialet ; 7 : Saint-Jean-du-Gard ; 9 : Salendrinque aval) pour ne pas prendre en compte deux fois les débits des formations issues de l'amont du bassin. Les calculs sont faits en sommant les débits par formation puis en les divisant par le débit total à l'aval. Cela diffère de la partie précédente (paragraphe III-3-b), où les proportions données correspondent à la moyenne de la contribution relative intégrant la contribution de toutes les stations.



**Figure 4.10.** Carte de la contribution des réservoirs durant les étés 2018 et 2019. Deux périodes sont représenté dans les graphiques, une correspond aux début de l'été sur la 1ère quinzaine de juillet et la seconde à la mesure la plus proche de l'étiage.

On observe que les différences importantes de débit entre les deux années, observées sur les hydrogrammes (Figure 4.4), sont également visibles en début de saison avec un débit plus de deux fois supérieur en 2018 (2,5 m<sup>3</sup>/s en juillet 2018 contre 1 m<sup>3</sup>/s en juillet 2019). Ces différences s'estompent toutefois en étiage où les débits sont relativement similaires (514 l/s en 2018 contre 452 l/s en 2019).

Cette relative similarité des débits d'étiage entre les deux années peut être troublante au vu du débit moyen de juillet deux fois plus important en 2018 qu'en 2019. Ce faible écart au vu des différences en début de saison s'explique par une durée plus importante d'un mois des basses eaux en 2018 et du maintien des débits de certains bassins très productifs sur l'année 2019 (6 : Gardon de Mialet).

La représentation spatialisée de ces résultats permet d'identifier une dissymétrie au niveau de la production entre l'amont et l'aval. La partie amont du bassin versant (1 : la Borgne ; 2 : Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne ; 3 : Gardon de Saint-Étienne à Saint-Étienne ; 4 : Gardon de Sainte-Croix à Sainte-Croix-Vallée-Française) apparaît, en moyenne, la plus productive durant la période de basses eaux, avec 65 % de l'eau qui en est issue alors que cette partie du bassin ne représente que 53 % de sa superficie totale du bassin.

Au début de la période estivale, on constate que 75 % du débit sont issus des formations métamorphiques et plutoniques qui représentent près de 60 % de la superficie du bassin. Les for-

mations schisteuses (schistes, micaschistes riches en quartz et micaschistes riches en quartz et en feldspaths) fournissent le plus d'eau, soit 30 % du débit total (540 l/s en 2018 et 270 l/s en 2019). Les micaschistes noirs apportent 25 % (520 l/s en 2018 et 280 en 2019) du total, les granites 20 % et les calcaires 13 %. Les autres réservoirs produisent des débits encore plus faibles, inférieurs à 5 % (série triasique : 3 % ; STEP : 2 % ; exhaures de mine : 1 %).

En comparant les résultats des deux années, on constate que si les débits sont deux fois plus faibles pour le début de l'été en 2019, les proportions d'eaux issues des différentes formations restent très similaires avec des variations de l'ordre de 2-3 % d'une année à l'autre.

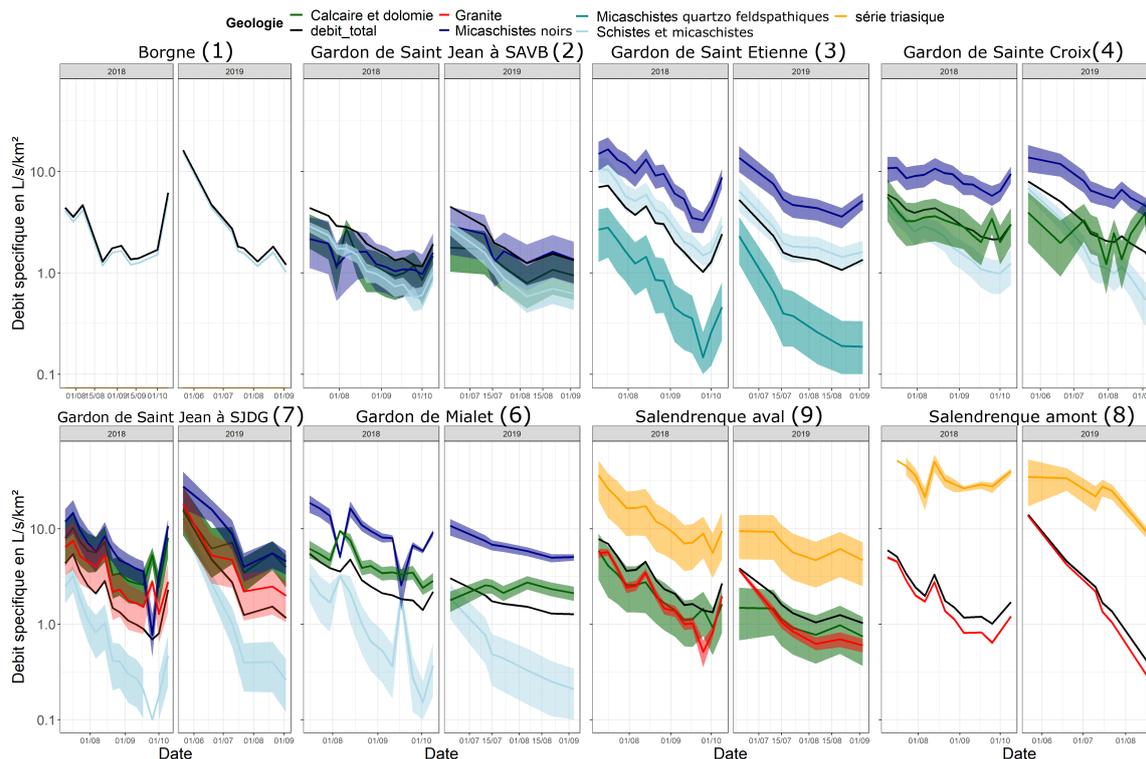
En situation d'étiage, l'eau provient principalement des micaschistes noirs à hauteur de 40 % du débit (375 l/s en 2018 et 180 l/s en 2019). La proportion d'eau venant des schistes et des granites présente des baisses respectivement de 10 et 5 % par rapport au début des basses eaux. Celles venant des calcaires montent à 20 % et les réservoirs ayant des proportions plus faibles restent dans les mêmes proportions que pour les basses eaux.

L'étude spatialisée des contributions permet donc d'identifier les zones très productives jouant un rôle majeur dans le soutien d'étiage. Ainsi les micaschistes noirs, les calcaires et les granites fournissent 75 % du débit total en étiage alors que ces roches n'affleurent que sur seulement 40 % du bassin versant. Cette variation entre superficie affleurante et part du débit produit en étiage est particulièrement marquée pour les micaschistes noirs qui fournissent 40 % du débit total aux cours d'eau en étiage pour une surface affleurante couvrant seulement 10 % de l'ensemble du bassin versant.

#### 2.4.2.2 Analyse des résultats des contributions couplées aux débits spécifiques recalculés par réservoir

À partir des différences entre superficies affleurantes et contributions, une analyse sous la forme de débits spécifiques a été conduite en se basant, pour le calcul, sur les superficies affleurantes des différentes formations. Ces évaluations ont été faites sur la base des cartes géologiques du BRGM (Faure et al., 2009) en divisant les débits calculés par formation (calculés en multipliant les résultats du modèle de mélange par le débit) par la superficie calculée pour chaque formation. Cette partie se base sur une hypothèse de similarité dans la proportion entre la superficie d'affleurement des formations et le volume de formation drainé par les cours d'eau. L'approche est fortement biaisée, mais permet de poursuivre l'analyse des contributions des réservoirs.

Le but de l'approche est de comparer les débits spécifiques ainsi calculés pour chaque formation afin de voir si ces résultats présentent une cohérence globale au sein des différents bassins versants étudiés. La figure 4.11 montre donc le débit spécifique des différentes formations, sur les différents sites de mesures, pour les huit stations d'eaux de surface échantillonnées de manière hebdomadaire. Le Galeizon (5) n'a pas été pris en compte dans ce graphique du fait de son échantillonnage mensuel.



**Figure 4.11.** Débits spécifiques des différents réservoirs calculés sur les sous bassins du Gardon d'Anduze durant les périodes de basses eaux de 2018 et 2019.

La ligne noire correspond aux débits spécifiques des cours d'eau, le cyan à celui des eaux issues de micaschistes riches en quartz et en feldspaths, le bleu clair cyan aux micaschistes riches en quartz le bleu foncé aux micaschistes noirs, le rouge aux granites, le vert aux eaux issues de calcaires et l'orange à la série triasique. Pour chaque réservoir un aplat de couleurs correspond aux gammes de débits spécifiques que propose le modèle et la ligne centrale correspond à la valeur médiane.

L'analyse de ces données permet de repérer une forte cohérence entre les débits spécifiques des différents bassins pour cinq des six formations étudiées dans cette zone. Les eaux issues des formations calcaires et des dolomitiques présentent des débits spécifiques minimums cohérents compris entre 3 et 5 l/s/km<sup>2</sup> sur l'ensemble des bassins versants. Les eaux provenant des micaschistes noirs livrent des débits spécifiques similaires entre les bassins avec des valeurs fortes supérieures à 5 l/s/km<sup>2</sup> pour les minimums et à 10 l/s/km<sup>2</sup> en début d'été sur quatre des cinq bassins où ils sont présents.

Les eaux issues des micaschistes riches en quartz et en feldspaths présentant des débits spécifiques proches de 1 l/s/km<sup>2</sup> au début de l'été et chutent à 0,3 l/s/km<sup>2</sup> en étiage. Les eaux provenant de la série triasique ont des débits spécifiques très importants supérieurs à 10 l/km<sup>2</sup>. Les valeurs sont d'ailleurs bien plus fortes sur la Salendrinque amont (8), mais cette formation présente une très faible extension spatiale dans la partie contrôlée du bassin. Elle apparaît de manière laniérée sur la carte géologique ce qui pourrait laisser penser que la formation est présente sur une zone plus large ou que son érosion récente a laissé des traces dans la formation granitique.

Les eaux issues des granites présentent un débit spécifique de 10 l/s/km<sup>2</sup> en début de basses eaux et de 1,5 l/s/km<sup>2</sup> en étiage. Cependant des différences sont visibles avec un débit spécifique d'étiage plus important sur le Gardon de Saint-Jean (7) que sur la Salendrinque amont et aval (8 et 9). En revanche les débits spécifiques d'étiage des réservoirs des micaschistes riches en quartz et des schistes divergent fortement entre les cours d'eau amont et aval. Les bassins amont ont des débits spécifiques d'étiage de l'ordre de 1 l/s/km<sup>2</sup> (1, 2, 3, 4) et ceux présents dans les bassins versants aval (6 et 7) ont des débits spécifiques d'étiage bien plus faibles, proches de 0,5 l/s/km<sup>2</sup>. Cette différence est cohérente avec la plus faible productivité du bassin dans sa partie aval indiquée précédemment (cf. II.1.b)).

L'analyse de ces débits montre une cohérence pour la plupart des formations, mais montre également certaines limites notamment sur le pôle de micaschistes riches en quartz et micaschistes riches en quartz et en feldspaths où des différences entre ces pôles ne sont plus identifiables dans le bassin du Gardon de Mialet. Cette observation questionne la possibilité d'une utilisation de cette approche dans des zones présentant un très grand nombre de formations géologiques. Elle montre qu'il n'est pas forcément évident de garder systématiquement et de manière efficace, les pôles définis en amont, dans les parties aval.

Le graphique traitant des débits spécifiques (Figure 4.10) permet également d'analyser les récessions durant les basses eaux des différentes formations entre le début d'été et la situation d'étiage et de différencier les réservoirs des formations selon l'importance du tarissement qu'elles subissent.

Alors que les cours d'eau subissent une diminution moyenne de 47 % de leurs débits entre le début des basses eaux et l'étiage pour l'année 2019, des différences se manifestent entre les différents réservoirs. Comme nous avons pu le voir en regardant les contributions relatives, les eaux issues des micaschistes riches en quartz et riches en quartz et en feldspaths subissent des diminutions de débit plus importantes, respectivement de 75 % et 74 %. Les eaux issues des granites et de la série triasique présentent, elles, des diminutions de débit (-50 % et -49 % respectivement) proches de celles des cours d'eau, tandis que les eaux issues des formations calcaires et des micaschistes noirs ont des baisses de débit (-41 % et -42 % respectivement) plus faibles que celles des cours d'eau.

## 2.5 Discussion

### 2.5.1 Interprétation des résultats

Les résultats précédents permettent de caractériser les contributions des différents réservoirs géologiques. Les réservoirs ayant des contributions en hausse durant les périodes de basses eaux contribuent grandement au soutien d'étiage. Leurs apports au cours d'eau sont moins affectés par la vidange progressive des aquifères, quels qu'ils soient. Trois réservoirs sont identifiables par leurs fortes contributions et fournissent en étiage plus de 75 % du débit (les micaschistes noirs, les schistes et micaschistes et les granites). On constate cependant que parmi ces trois réservoirs seuls les micaschistes noirs possèdent une baisse de débit moins marquée que celui observé sur les débits des cours d'eau. Ce réservoir se démarque d'ailleurs par un très fort débit spécifique en

étiage (débit calculé par le modèle de mélange rapporté à la superficie affleurante de la formation) comme en basses eaux (5 et 10 l/s/km<sup>2</sup>) ce qui nous permet de souligner que ce réservoir est le principal dans le soutien d'étiage. La comparaison des débits des différents réservoirs pour les étiages de 2018 et de 2019 montre également l'importance d'un second réservoir. Durant l'étiage le plus marqué (2019), on a constaté que lorsque les débits sont plus faibles, la proportion des eaux issues des calcaires alimentant les cours d'eau est plus importante alors que cette proportion baisse pour l'ensemble des autres réservoirs. Ces observations sont confirmées par l'analyse des débits à l'échelle du bassin versant entre ces deux périodes. Les baisses de débits entre ces deux années sont plus marquées dans les bassins à dominantes schisteuses ou granitiques (bassins versants de la Salendrinque amont, de la Borgne et du Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne, et du Galeizon) que dans les bassins ayant des réservoirs sédimentaires importants. Ceux-ci ont des baisses moins importantes en 2019 (bassins versants du Gardon de Mialet, et de la Salendrinque aval). Cette différence laisse donc entrevoir une ressource en eau stockée au sein des formations calcaires. Celle-ci est visiblement importante et expliquerait cette constance dans des débits plus importants. On peut donc identifier deux réservoirs comme essentiels dans le maintien des débits d'étiage en Cévennes : les micaschistes noirs et les roches sédimentaires. Cela conforte notre hypothèse visant à expliquer les différences de débits observées entre les cours d'eau cévenols par des contributions différenciées des réservoirs en fonction de leurs caractéristiques géologiques. En effet, les rivières qui ont des débits spécifiques plus élevés présentent également des surfaces affleurantes plus importantes de micaschistes noirs et de roches sédimentaires (Gardon de Sainte Croix (4), Gardon de Mialet (6)). Inversement, les bassins ayant des débits spécifiques plus faibles possèdent des superficies plus importantes de granites et de schistes et contiennent moins de micaschistes noirs et/ou de calcaires. L'analyse des débits spécifiques va aussi dans ce sens et montre que les débits spécifiques des réservoirs définis comme soutien d'étiage sont de l'ordre de 5 l/s/km<sup>2</sup> et ceux ayant une faible production en étiage sont inférieurs à 1 l/s/km<sup>2</sup>.

### 2.5.2 Discussion des résultats

De nombreuses études portant sur l'étude du débit de base (tarissement des aquifères en régime non influencé) en période de basses d'eaux ont tenté d'expliquer la variabilité observée par des indices topographiques. Cette approche est recommandée pour les bassins versants ayant une forte homogénéité géologique (Mcguire et al., 2005). Dans des zones où les caractéristiques géologiques varient, les propriétés physiques des différentes formations priment sur ces indices topographiques, dans la genèse des débits en périodes de basses eaux. En effet, la géologie du bassin versant est l'un des éléments majeurs déterminant les processus générateurs de débits de base Bloomfield et al. (2009); Farvolden (1963); Freeze and Cherry (1979); Neff et al. (2005); Smakhtin (2001); Tague and Grant (2004). Cela vient en grande partie de différences de perméabilités de la roche-mère (Pfister et al., 2017; Uchida et al., 2006) qui se traduisent par des différences physiques dans la capacité de stockage de l'eau souterraine disponible (Richardson et al., 2020). L'hypothèse prise en compte dans cette publication concernant une alimentation en provenance uniquement des eaux souterraines prolonge les hypothèses des résultats observés dans de nombreuses études ré-

centes tout en cherchant à quantifier la contribution des différents réservoirs d'eau souterraine. Cette hypothèse s'appuie sur une prédominance de la contribution des eaux souterraines durant la période de basses eaux (Asano and Uchida, 2012; Richardson et al., 2020) et particulièrement dans les zones de montagnes (Gabrielli et al., 2012; Hale et al., 2016). La prise en compte de cette hypothèse se démarque de la majorité des études qui utilisent les modèles de mélanges. Elle permet de s'affranchir de la dualité eaux souterraines vs eaux de surface qui empêche une analyse poussée de la provenance des eaux des différentes formations. Cela est cependant permis par le climat méditerranéen de la zone où la pluviométrie est faible en été et le cours d'eau est donc alimenté par les aquifères. Cette approche requière un système hydrologique non influencé par la pluie durant les basses eaux et il ne peut donc pas être généralisé dans d'autres climats car des pluies régulières diluerait les réservoirs et ne permettrait pas l'expression géochimique des aquifères permettant de les distinguer les uns des autres. Les résultats obtenus lors de la comparaison des contributions et des débits mettent en évidence le lien entre les débits faibles et la contribution faible de certaines formations et inversement avec des contributions et des débits estimés importants pour certaines formations métamorphiques. Ces résultats rejoignent les doutes émis par Tetzlaff and Soulsby (2008) sur la validité des hypothèses hydrologiques traditionnelles qui considèrent les zones métamorphiques en régions montagneuses comme des zones ayant des potentiels d'aquifère très limités. Le calcul des contributions pour les différents réservoirs permet de souligner l'importance primordiale de deux séries (les micaschistes noirs et les formations sédimentaires) dans le soutien d'étiage, sur l'ensemble du bassin versant. Si la contribution des formations sédimentaires est conforme aux attentes et aux réservoirs importants identifiés dans ce type de formation, celle issue des micaschistes noirs l'est beaucoup moins. En effet, la contribution importante de cette formation, en comparaison des autres réservoirs schisteux, soulève des questions sur l'origine de ces différences. Une piste pourrait venir de l'altération plus importante de cette couche. Cette formation étant dans une position supérieure et plus en contact avec l'atmosphère, elle pourrait avoir subi une altération plus importante entraînant une augmentation de sa capacité de stockage. L'altération de la roche la rend plus poreuse et permet d'avoir des réservoirs importants dans des formations métamorphiques (Mwakalila et al., 2002; Smith and Patton, 1981; Witty et al., 2003). Cela impliquerait une forte différence d'altération entre les micaschistes noirs et les autres formations schisteuses, qui resterait à expliquer. Cependant ces écarts peuvent également s'expliquer par une des différences dans la fracturation des formations ou par des plans de schistosités différents (MARTIN et al., 2004), ce qui est conforté au travers de l'analyse des débits des affluents du Gardon de Sainte-Croix (Gillet et al., 2021b).

A contrario, Richardson et al. (2020) ont mis en évidence que les bassins versants possédant des substratums peu perméables accumulent des quantités plus importantes d'eau par km<sup>2</sup>, mais les restituent plus rapidement durant la période de tarissement. Leurs contributions sont ainsi dominées par une alimentation en eaux souterraines peu profondes. Ces descriptions de comportement des réservoirs concordent avec ce qui est vu dans cette étude pour les formations granitiques et les micaschistes riches en quartz où les débits sont très importants en début de basses eaux et diminuent fortement jusqu'à l'étiage.

Cependant la similarité des proportions de contributions des différents réservoirs entre les deux années ainsi que leur relative stabilité, nous permettent d'envisager une taille assez importante des réservoirs. De plus, la minéralisation plus importante de certaines formations métamorphiques (micaschistes noirs) au vu de la cinétique lente des réactions chimiques dans les roches de socle laisse supposer des temps de résidence relativement longs. Il aurait été intéressant de coupler, aux résultats obtenus, une analyse du temps de résidences des eaux souterraines qui aurait permis de comparer ces résultats, aux contributions, puis de pouvoir valider les hypothèses sur ces différences de contributions. On peut toutefois supposer que les réservoirs présentant des contributions importantes en début de basses eaux et une forte diminution de débit durant cette période ont des eaux ayant des temps de séjour plus courts.

Les cours d'eau alimentés principalement par ces réservoirs présentent des débits d'étiages moins importants (bassin versant amont de la Salendrinque et Gardon de Saint-Jean à Saint-Jeanduardu-Gard). Si l'hypothèse d'une alimentation par des eaux plus récentes de ces réservoirs est juste, ils seront également plus directement soumis à la variabilité hydroclimatique émergente.

En effet, les cours d'eau et les réservoirs dominés par une alimentation par des eaux souterraines peu profondes peuvent être plus sensibles aux changements saisonniers et annuels des précipitations, car leurs recharges dépendent de précipitations relativement récentes (au cours de l'année hydrologique), tandis que les aquifères plus profonds sont souvent mieux protégés contre la variabilité interannuelle des précipitations (Nippgen et al., 2016; Zimmer and Gannon, 2018).

## 2.6 Conclusion

Cette étude visant à questionner l'origine de la variabilité des débits spécifiques d'étiage donne des résultats satisfaisants. En effet, l'explication de ces variations par l'analyse des contributions des différents réservoirs géologiques permet de mettre en lien les différences de débits observées en étiage entre les cours d'eau et la différence de contribution des réservoirs géologiques.

La méthode développée dans cet article se base sur le suivi des concentrations en éléments majeurs et la modélisation des mélanges via le modèle G-EMMA qui donne des résultats robustes sur l'ensemble des bassins versants étudiés avec toutefois des limites soulevées sur les bassins aval ou les pôles géochimiques définis à l'amont peuvent être moins pertinents à utiliser.

Les résultats permettent de confirmer l'explication de la variabilité des débits spécifiques d'étiage liée, non pas à des différences de précipitation, mais à des différences dans la capacité de stockage et de restitutions des différentes formations géologiques.

En effet, l'analyse des résultats met en évidence les faibles contributions de certaines formations et les faibles débits des cours d'eau drainant ces formations. Inversement, on constate que les réservoirs ayant des contributions fortes en étiage sont principalement présents sur les cours d'eau ayant les débits d'étiage les plus importants.

Les formations ayant de très fortes contributions en début d'été présentent souvent des baisses de débit plus importantes que les autres formations. Cela conduit, dans plusieurs bassins versants,

à une inversion des contributions, entre le début des basses eaux et la période d'été. Ces analyses soulignent les différences de comportement des différents réservoirs et permettent de mieux comprendre les dynamiques propres aux différents cours d'eau.

L'analyse de cette contribution permet enfin de mettre en évidence la prépondérance de certaines formations dans le soutien d'été en Cévennes (micaschistes noirs et séries sédimentaires aval). Ces informations apportent une meilleure compréhension du bassin versant en situation d'été et permettent de quantifier les contributions des différents réservoirs durant l'ensemble de la période de basses eaux et donc, d'identifier les zones les plus productives du bassin. Cependant, l'absence d'une analyse des temps de résidence limite l'interprétation des résultats et empêche l'estimation d'une temporalité de recharge de ces réservoirs (renouvellement saisonnier annuel ou pluriannuel) ainsi que de leurs tailles. Ces informations restent cependant très pertinentes pour la compréhension des dynamiques des réservoirs en basses eaux et pourraient permettre une meilleure gestion de la ressource en eau. En fonction des nouveaux besoins de la gestion de l'eau qui doit se préparer à la raréfaction de la ressource en eau en été que devrait accentuer le changement climatique, il est pertinent de penser à généraliser ce type d'approche.

## 3 Résultats et analyses complémentaires

Dans le prolongement des résultats obtenus dans la partie précédente (Section 2, Gillet et al. (2021a)), trois travaux supplémentaires seront présentés dans cette partie. Le premier concernera la prolongation de l'analyse couplée des contributions et des débits et s'orientera sur un essai d'estimation des volumes écoulés par formation géologique affleurante sur l'ensemble de la période estivale. Le second traitera des spécificités observées sur les bassins situés en aval de la zone d'étude pour le calcul des contributions. Ce complément d'étude permettra d'obtenir une carte globale de la contribution des réservoirs sur l'ensemble du bassin versant du Gardon d'Anduze et du Galeizon. Enfin, la troisième section présentera les résultats obtenus sur l'analyse des isotopes stables de l'eau et mettra en relation ces résultats avec ceux présentés sur l'analyse des contributions.

### 3.1 Étude des volumes écoulés

Comme nous avons pu l'apercevoir précédemment, l'évaluation des contributions permet de comprendre l'origine de l'eau en période d'étiage et de faire le lien avec les différences de débits spécifiques observées entre les bassins. Il semble donc intéressant au vu de ces résultats de prolonger cette analyse. L'approche présentée dans cette partie se concentrera donc sur l'estimation des volumes totaux écoulés par formation. Cette estimation permettra de tenter d'estimer une potentielle épaisseur productive par formation pour chaque réservoir et ainsi de pouvoir extrapoler, très grossièrement, la taille des différents réservoirs contribuant aux débits. De plus, cette approche est complémentaire de celle réalisée précédemment, car elle permet d'étudier la contribution globale des réservoirs sur l'ensemble de la période de basses eaux au lieu de se focaliser sur les deux situations extrêmes étudiées (l'étiage strict et le début d'été).

#### 3.1.1 Méthode et traitement appliqués

Pour estimer les volumes totaux écoulés des différents réservoirs, le calcul s'appuie sur l'utilisation couplée des données de modélisation géochimiques et des mesures hydrologiques sur les stations. Un premier traitement a été réalisé sur ces deux données :

- les données de géochimies ont été interpolées par régression linéaire entre les différentes dates pour permettre d'obtenir une information de contribution des réservoirs aux pas de temps journalier ;
- les données hydrologiques ont quant à elle été lissées pour gommer les impacts des pluies estivales. Cette opération a été faite en calculant un débit minimal mobile sur cinq jours. Cette opération n'a pas été faite sur les données de géochimie, car aucun prélèvement permettant le calcul de ces contributions n'a été fait à moins d'une journée des épisodes pluvieux estivaux (Chapitre 1 Section 3.1) permettant de minimiser au maximum l'impact possible des eaux de pluie dans la modélisation. En effet, la présentation des chroniques de conduc-

tivité électrique ou des ions majeurs sur les eaux souterraines et l'eau de surface permet d'identifier très peu de fluctuation de ces paramètres montrant une stabilité des évolutions et un faible impact du ruissellement direct (Chapitre 2 4).

Une multiplication entre ces deux données ainsi traitées a ensuite été réalisée pour chaque date permettant l'obtention d'une contribution exprimée en débit pour chacune des formations sur l'ensemble de la période analysée. Cette période de calcul de ce débit par réservoir a été contrainte par les dates de début et de fin des campagnes de mesures de débits, celle-ci commençant en début juillet et finissant au niveau des premières crues automnales (octobre pour 2018 et septembre pour 2019).

Le volume a ensuite été calculé en additionnant les différents débits totaux journaliers par formation sur l'ensemble de la période de chacune des stations de suivi hydrologique estivales (Borgne à Saumane, Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne, Gardon de Saint-Étienne à Saint-Étienne, Gardon de Sainte-Croix au Martinet, Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard, Gardon de Mialet, Salendrinque à Thoiras, Salendrinque à Lasalle et le Galeizon à l'Aube Morte) détaillé dans l'équation suivante (équation 3.1.1).

$$V_{ef} = \sum_{i=pbs}^{dmms} (Cf_i * dmms_i) \quad (4.1)$$

$V_{ef}$  est le volume écoulé d'une formation en  $m^3$ ,

$Cf$  la contribution donnée par le modèle en indice,

$dmms$  le débit minimal mobile sur 5 jours en l / s,

$pbs$  la contribution donnée par le modèle en indice.

Pour éviter de prendre en compte deux fois les volumes issus des formations amont, concomitamment dans les stations amont et aval, le volume calculé pour les réservoirs des stations amont n'a pas été comptabilisé sur les stations aval. Cela a été réalisé à l'aide d'une soustraction des contributions calculées pour les réservoirs des stations amont sur les mêmes réservoirs des stations aval, et ce, pour trois stations :

- le Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard avec la Borgne et le Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne ;
- le Gardon de Mialet avec le Gardon de Saint-Étienne et le Gardon de Sainte-Croix ;
- la Salendrinque aval avec la Salendrinque amont.

### 3.1.2 Spatialisation des volumes et comparaison avec les résultats de contribution

L'estimation des volumes a été faite pour les deux campagnes, mais seuls les résultats de l'année 2019 seront présentés ici. Cette année ayant été choisie du fait du plus faible cumul de précipitation et donc des conditions d'étiages plus sévères. L'analyse de ces volumes totaux (Figure 4.12) montre une proportion assez équilibrée entre le pourcentage de superficie affleurante de chaque formation et son pourcentage de contribution. 65 % de l'eau est issue des formations schisteuses qui affleurent sur 62 % de la superficie du bassin, 11 % proviennent des roches sédimentaires pour 9 % de la superficie, 2 % pour la série triasique pour 2 % de la superficie. Seuls les granites expriment une légère différence entre ces deux proportions avec 10 % de la contribution totale pour 17 % de la superficie du bassin. Néanmoins, si l'on regarde plus précisément les contributions relatives entre les proportions relatives parmi les différentes séries schisteuses ; le rapport entre les surfaces et les contributions relatives diffère largement. En effet, on constate que sur les 65 % des eaux provenant de ces formations, 44 % sont issues des micaschistes noirs qui ne représentent que 13 % de la superficie totale des bassins étudiés.

Une autre analyse peut être faite sur le rapport amont aval où l'on constate que près de 80 % de l'eau coulant en été à l'exutoire est issue des bassins versants amont (bassins versants des Gardon de Sainte-Croix, de Saint-Étienne, de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne, de la Borgne) pour une proportion de seulement 60 % de la superficie. Le Gardon de Sainte-Croix se démarque particulièrement parmi ces bassins amont avec un apport de près de 40 % du volume total pour moins de 25% de la superficie. Ces résultats coïncident donc avec les résultats présentés dans la section 2 et soulignent encore l'importance majeure des micaschistes noirs à une plus grande échelle et du Gardon de Sainte-Croix dans le soutien d'étiage (Section 2). En opposition à ces zones à fortes contributions, les schistes, les micaschistes riches en quartz et les micaschistes riches en quartz et en feldspath ainsi que des granites présentent des contributions totales bien inférieures au regard de leurs superficies affleurantes.



**Figure 4.12.** Carte du volume total écoulé en milliers m<sup>3</sup> durant l'été 2019 des différents réservoirs contribuant aux débits. Les volumes apparaissant sur le graphique sont en décimètre cube.

## 3.2 Application sur l'aval du bassin

L'application de l'approche permettant l'identification et la quantification des contributions des formations sur les parties aval des bassins versants étudiés a été identifiée comme complexe et problématique pour la généralisation de cette approche dans une section précédente (Section 2). Elle sera discutée dans la section suivante.

### 3.2.1 Pourquoi les zones aval posent problème dans les mélanges ?

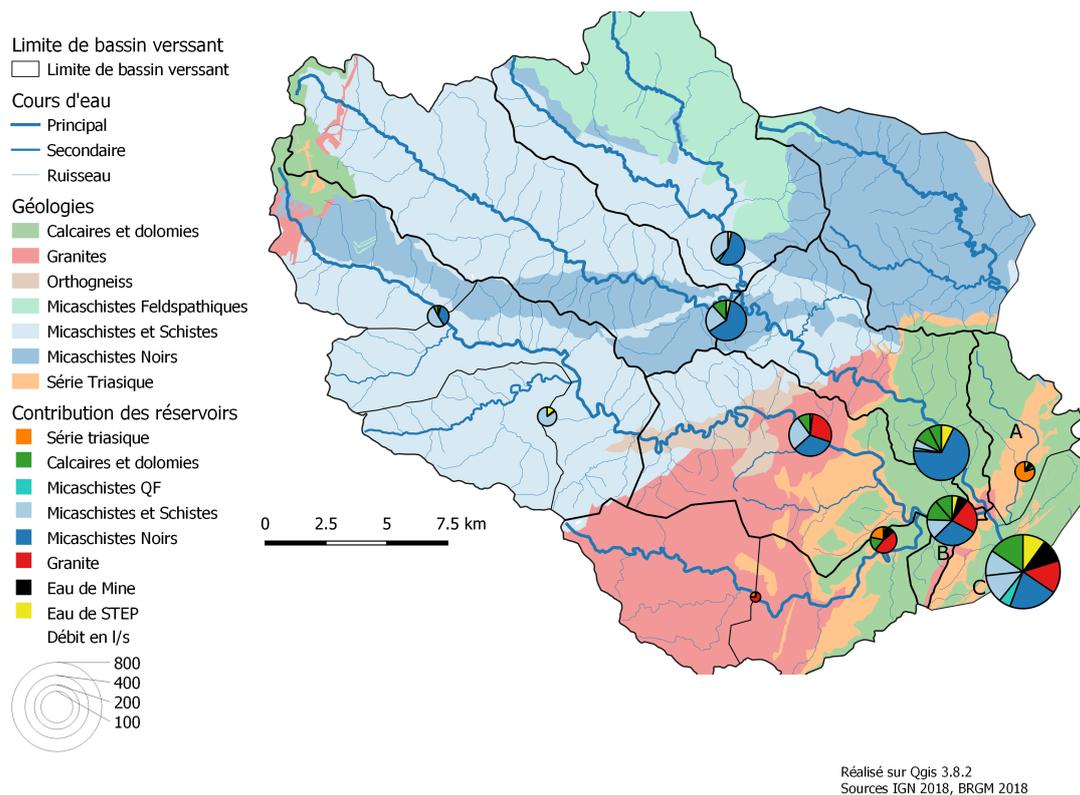
Pour traiter de cette question des difficultés rencontrées dans l'estimation des contributions sur la zone aval, il convient dans un premier temps d'identifier les points délicats vis-à-vis de la modélisation sur cette zone. L'application des calculs de mélange donne des résultats globalement très cohérents sur les bassins versants amont, mais l'application de cette méthode à certains des bassins situés plus à l'aval conduit à des résultats incohérents. La complexité du modèle à résoudre les mélanges dans ces zones vient de la multiplication des pôles causée par l'accumulation des réservoirs des parties amont vers l'aval. Cette multiplication de réservoirs est problématique, car les pôles définis ne sont plus forcément distincts les uns avec les autres avec les traceurs considérés. De plus, certains des pôles définis dans cette partie aval montrent des concentrations ioniques bien plus élevées que pour d'autres réservoirs entraînant une perte de sensibilité du modèle. Un exemple de ce phénomène est visible par exemple sur la station de Mialet. Avec l'ajout d'un nouveau réservoir calcaire très concentré en comparaison avec les eaux des schistes, la différence entre la signature géochimique des eaux des différents réservoirs schisteux devient très faible et entraîne

une confusion de ces contributions par le modèle. En effet, pour les bassins amont, cette différence de signature reposait principalement sur une teneur plus importante en sodium pour les micaschistes riches en quartz et en feldspaths et l'ajout du pôle calcaire bien plus chargé ainsi qu'un pôle d'eau de STEP également marqué en sodium provoque une confusion du modèle entre les deux pôles de micaschistes et ne permet plus de faire de distinction claire. Il en résulte des gammes de contribution possibles bien plus étendues dans l'estimation de ces deux contributions et empêche de pouvoir différencier correctement les contributions de ces deux formations.

Ces problèmes deviennent encore plus importants lorsque l'on analyse les mélanges au niveau des stations les plus à l'aval. Trois nouvelles stations d'eaux de surface ont ainsi été testées :

- une sur le Gardon de Saint-Jean à Corbès, située en aval de la confluence avec la Salendrinque, notée B sur la figure 4.13 ;
- une sur l'Amous, au niveau de la bambouseraie, un affluent du Gardon d'Anduze en rive droite (notée A sur la figure 4.13) ;
- la dernière sur le Gardon d'Anduze à Anduze (notée C sur la figure 4.13).

La contribution a ensuite été évaluée en utilisant les mêmes traceurs que sur la partie précédemment présentée ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ ). L'analyse de ces résultats, présentés dans la figure 4.13, montre des incohérences de contribution, notamment entre les stations de Mialet et du Gardon de Saint-Jean à Corbès et la station d'Anduze située là plus en aval. En effet, la contribution des micaschistes noirs est quantifiée à moins de 25 % sur le Gardon d'Anduze alors qu'elle est estimée à près de 50 % (en moyenne) sur ces deux principaux affluents (Gardon de Mialet et Gardon de Saint-Jean) qui comprennent au niveau des stations sur ces cours d'eau près 90 % de son bassin versant. De multiples réservoirs présentent des écarts importants entre ces stations alors que la signature du Gardon d'Anduze devrait être assez similaire à celle observée sur le Gardon de Saint-Jean à Corbès et de Mialet. Ces écarts sont également visibles entre le Gardon de Saint-Jean à Corbès et à Saint-Jean-du-Gard. Ces écarts s'expliquent pour les micaschistes noirs par l'ajout d'eaux issues des mines très marquées en sulfates rendant les eaux des micaschistes noirs difficilement identifiables par le modèle. Les contributions des eaux de cette formation calculées à partir des pôles précédemment définis sont donc largement sous-estimées ce qui déstabilise l'ensemble des contributions estimées par le modèle.



**Figure 4.13.** Carte des contributions des réservoirs géologique sur l'ensemble du bassin versant

Cette difficulté est importante et doit être dépassée pour pouvoir généraliser l'approche développée dans cette thèse sur d'autres bassins versants possédant un nombre de réservoir important. Ce nombre de réservoir est limité du fait du nombre limité de traceurs considérés. En effet, il est préconisé dans les modèles de mélange d'utiliser un nombre de traceurs supérieur de un aux nombres de pôles, des pôles extrêmes (haut ou bas) et un traceur spécifique par pôle (Barthold et al., 2011; Burns et al., 2001; Genereux, 1998). Ces conditions sont facilement atteignables sur les zones amont où le nombre de réservoir est limité, du fait de la taille plus faible des bassins versants. Cependant, dans les parties aval, le nombre de réservoir est plus important, atteignant sept pour la station d'Anduze. Cette augmentation du nombre des réservoirs pose ainsi problème sur l'utilisation des ions majeurs comme seuls traceurs. Cela limite donc l'utilisation de ces modèles de mélanges dans des zones similaires et oblige soit à ajouter de nouveaux traceurs soit à combiner différents réservoirs présentant des signatures similaires pour en réduire le nombre.

### 3.2.2 Adaptation de la méthode appliquée sur les zones aval

Pour résoudre ce problème de confusion des pôles, une méthode combinant ces deux possibilités, réduire le nombre de réservoir et augmenter le nombre traceur, est appliquée sur les stations aval du Gardon d'Anduze. Cinq stations ont été choisies pour cette analyse dont deux précédemment présentées (le Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard (7) et le Gardon de Mialet à Roucan (6)) et trois situées plus en aval : le Gardon de Saint-Jean à Corbès (B), l'Amous à la bambouseraie (A) et le Gardon d'Anduze à Anduze (C). Ces trois stations ont été échantillonnées de manière mensuelle durant l'été 2019, mais n'ont pas été utilisées précédemment du fait de l'absence de mesures hydrologiques ou du manque de fiabilité des mesures de débit en basses eaux. Ces trois stations sont donc utilisées dans cette partie du fait de leur position en aval de la zone d'étude, mais aussi, car les données hydrologiques ne sont pas essentielles pour cette analyse.

Le Gardon de Saint-Jean à Corbès est localisé en aval de sa confluence avec la Salendrinque, son bassin versant intègre donc les réservoirs présents sur le Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard auquel se rajoute les pôles spécifiques à la Salendrinque aval marqué par la présence de l'activité minière et de la série triasique.

L'Amous est un affluent du Gardon d'Anduze dont la station est située 1 km avant sa confluence. Son bassin versant draine uniquement la partie sédimentaire du bassin du Gardon d'Anduze et possède deux géologies différentes, une partie triasique et une partie calcaire. Cependant, il draine également une ancienne mine (site de Carnoulès : ancienne mine de plomb) ayant un impact fort sur la signature géochimique (Casiot et al., 2009; Resongles et al., 2014). Un réservoir supplémentaire des eaux d'exhaures sera donc ajouté à ces deux réservoirs (séries triasiques et sédimentaires). Les eaux d'exhaures de la mine de Carnoulès n'ayant pas été mesurées sur ce bassin, ce sont celles mesurées sur le bassin de la Salendrinque (Valat du Bijournet<sup>2</sup> drainant le site de Saint Félix de Pallières : une ancienne mine de plomb et de zinc) qui seront utilisées.

Enfin le Gardon d'Anduze est échantillonné au niveau d'Anduze. Du fait, de sa position en aval du bassin étudié, il draine l'ensemble de cours d'eau étudiés, à l'exception du Galeizon, et possède une alimentation faites par l'ensemble des réservoirs précédemment présentés.

Il est proposé pour pallier ce problème, un regroupement des réservoirs. Deux changements ont ainsi été appliqués : un sur les réservoirs schisteux et un sur les réservoirs sédimentaires. Pour les réservoirs schisteux, tous les réservoirs présents dans ces formations excepté les micaschistes noirs ont été combinés (schistes, micaschistes riches en quartz et micaschistes riches en quartz et en feldspaths). Ce choix concernant ces formations a été fait à cause des similitudes observées entre ces réservoirs qui exposent une eau marquée par une EC très faible et aucune signature géochimique majoritaire, ni sur les anions, ni sur les cations.

Les réservoirs issus des formations sédimentaires (calcaires amont, aval et séries triasiques) ont également été regroupés. Ce choix a été fait pour simplifier les réservoirs et regrouper les pôles ayant des concentrations importantes dans les différents ions au vu des mesures faites sur

---

<sup>2</sup>visible sur la figure 1.12

les eaux souterraines (Figure 4.5). La série triasique a été combinée avec les formations calcaires (amont et aval) du fait des similarités observées entre ces formations. En effet, bien que les concentrations mesurées diffèrent de celles de la zone sédimentaire (Calcium et Bicarbonates supérieurs à 2 mEq/l pour la zone triasique et supérieurs à 3 mEq/l pour les calcaires), ces concentrations restent bien supérieures aux autres réservoirs métamorphiques et son donc facilement dissociables pour le modèle. De plus, la série triasique possède une faible extension spatiale sur l'ensemble du bassin versant avec une contribution très modérée et observée uniquement sur le bassin de la Salendrinque.

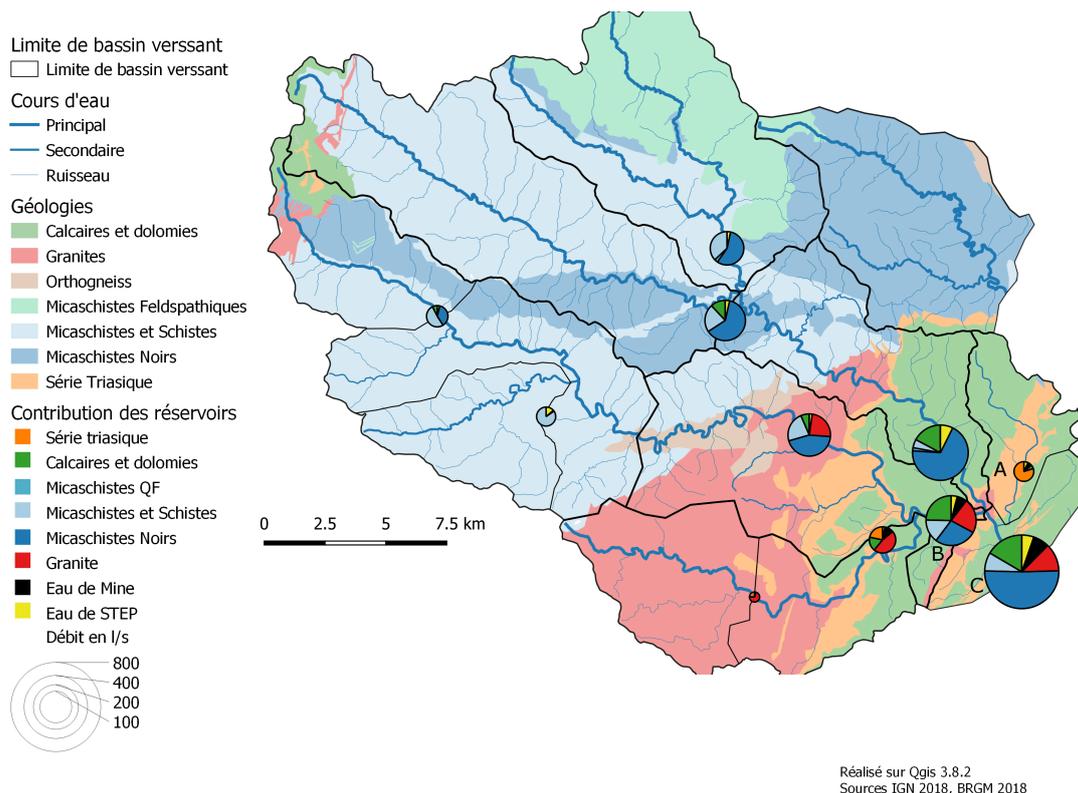
Après avoir combiné ces réservoirs, leurs signatures ont été calculées en prenant l'ensemble de la variance de ce nouveau pôle et en moyennant les résultats. Les six réservoirs utilisés sont donc :

1. le réservoir des schistes et micaschistes comprenant les réservoirs des schistes, micaschistes riches en quartz et des micaschistes riches en quartz et en feldspath ;
2. le réservoir des micaschistes noirs ;
3. le réservoir des granites ;
4. le réservoir des formations sédimentaires comprenant les réservoirs des calcaires amont, des calcaires aval et de la série triasique ;
5. le réservoir des eaux issues des exhaures mines ;
6. le réservoir des eaux issues des stations d'épuration.

Afin de permettre l'application de la méthode et d'atteindre le nombre minimum de traceurs au vu du nombre important de réservoirs(6), deux nouveaux traceurs ont été ajoutés à ceux précédemment considérés ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ). Le premier, le lithium ( $\text{Li}^+$ ) a été ajouté pour permettre de mieux différencier les micaschistes noirs (assez marqués dans ce traceur des autres réservoirs marqués également en sulfates (STEP, série sédimentaire aval, Figures C.49 et 4.6). Le second, le chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) associé seulement aux eaux de STEP permet de mieux différencier ces eaux anthropiques des autres réservoirs marqués en sodium et en potassium (les granites notamment) et permet également de renforcer le contraste avec les micaschistes noirs.

### 3.2.3 Résultats de la méthode "adaptée" sur les zones aval

Cette méthode permet d'obtenir des contributions cohérentes par rapport aux zones amont avec des proportions similaires entre les parties amont et aval. Contrairement à la figure 4.13, les mêmes réservoirs entre l'amont et l'aval sont identifiés comme sources principales des débits d'étiage (Figure 4.14). La comparaison des contributions entre le Gardon d'Anduze et ces deux principaux affluents (représentant près de 90 % du bassin versant totale) donne des divergences moyennes inférieures à 5% sur l'ensemble des réservoirs. Ce travail complémentaire permet donc de montrer que l'application de la méthodologie développée dans des parties plus complexes présentant une plus grande diversité de réservoirs est possible, mais nécessite une simplification de la géologie sur les zones amont et la prise en compte de traceurs supplémentaires.



**Figure 4.14.** Carte des contributions estimées après correction des traceurs et des réservoirs pour les cours d'eau à l'exutoire

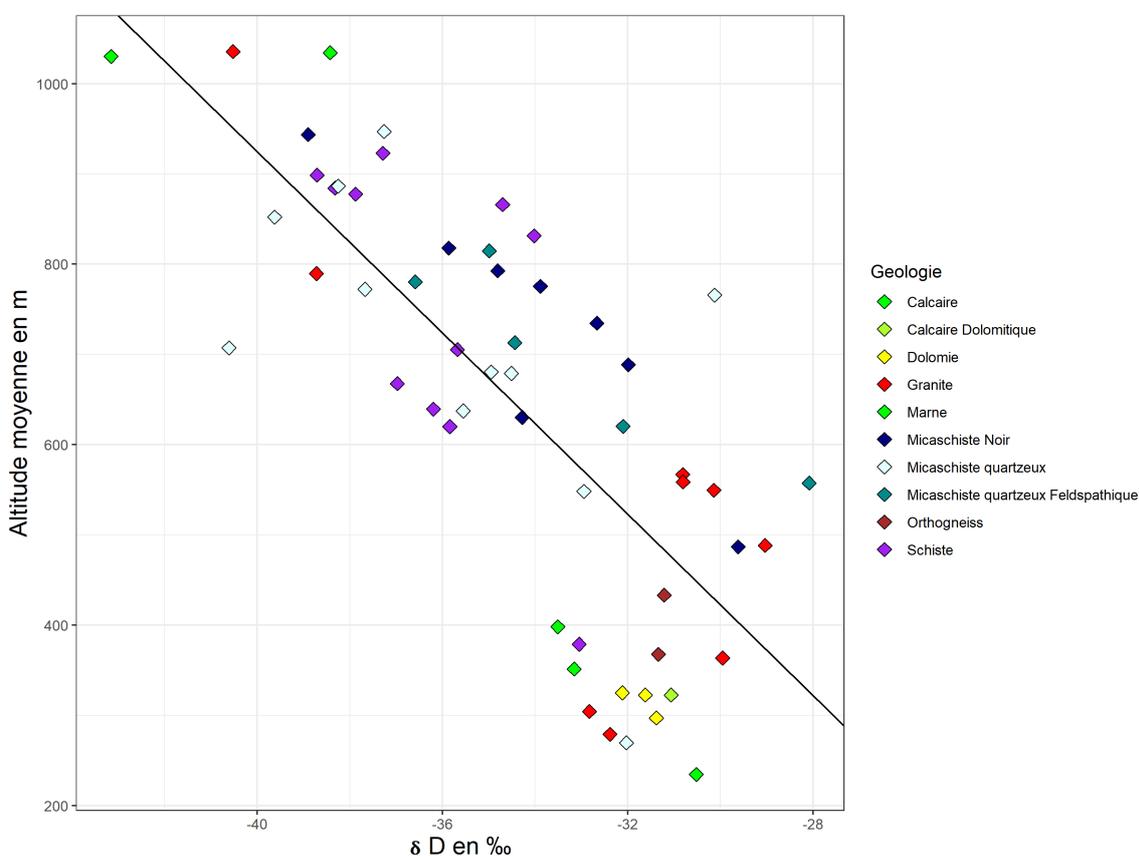
### 3.3 Apports de l'analyse des isotopes stables de la molécule d'eau dans la dynamique des réservoirs

L'analyse des isotopes stables de la molécule d'eau a été réalisée pour mieux comprendre la contribution des réservoirs durant les basses eaux. Cette nouvelle analyse est complémentaire, en ce sens qu'elle permet de tracer les eaux selon des critères autres que l'origine des réservoirs contribuant aux débits. En effet, les isotopes ont l'avantage d'avoir un comportement conservatif dans les eaux souterraines et permettent de tracer l'origine de la recharge des réservoirs. La signature isotopique des précipitations varie en effet en fonction de son origine, de la distance parcourue par la masse de vapeur d'eau et par l'altitude de la précipitation. Les caractéristiques de ce traceur font qu'il est classiquement utilisé dans les études géochimiques sur les eaux souterraines (Litt et al., 2015; Mcguire et al., 2005; Séraphin et al., 2016; Vanplantinga et al., 2017; Von Freyberg et al., 2018). Ce traceur n'a pas été intégré dans l'approche permettant d'estimer la contribution des différents réservoirs géologiques, car il ne permet pas de tracer les réservoirs selon leurs géologies dans des bassins de tailles modérées (inférieur à 1000 km<sup>2</sup>).

### 3.3.1 Analyse de la relation altitude vs deutérium dans les eaux souterraines

L'analyse des isotopes stables s'est portée sur la relation entre le rapport isotopique et l'altitude de la recharge. Cette relation avait été détectée dans le Chapitre 2 sur l'ensemble du bassin versant et mise également en évidence dans le Chapitre 3 où elle avait été complémentaire à l'analyse des contributions. L'altitude utilisée dans cette partie est une altitude moyenne des eaux souterraines. Celle-ci est calculée en moyennant l'altitude de la zone potentiellement drainée par les eaux souterraines (calculée par analyse spatiale de la topographie). Les valeurs moyennes du rapport isotopique du Deutérium pour chaque site échantillonné sont utilisées.

L'étude de la relation de ce rapport isotopique avec l'altitude moyenne de la zone de recharge sur l'ensemble des eaux souterraines du bassin permet de mettre en évidence la relation marquée entre ces deux éléments (Figure 4.15).



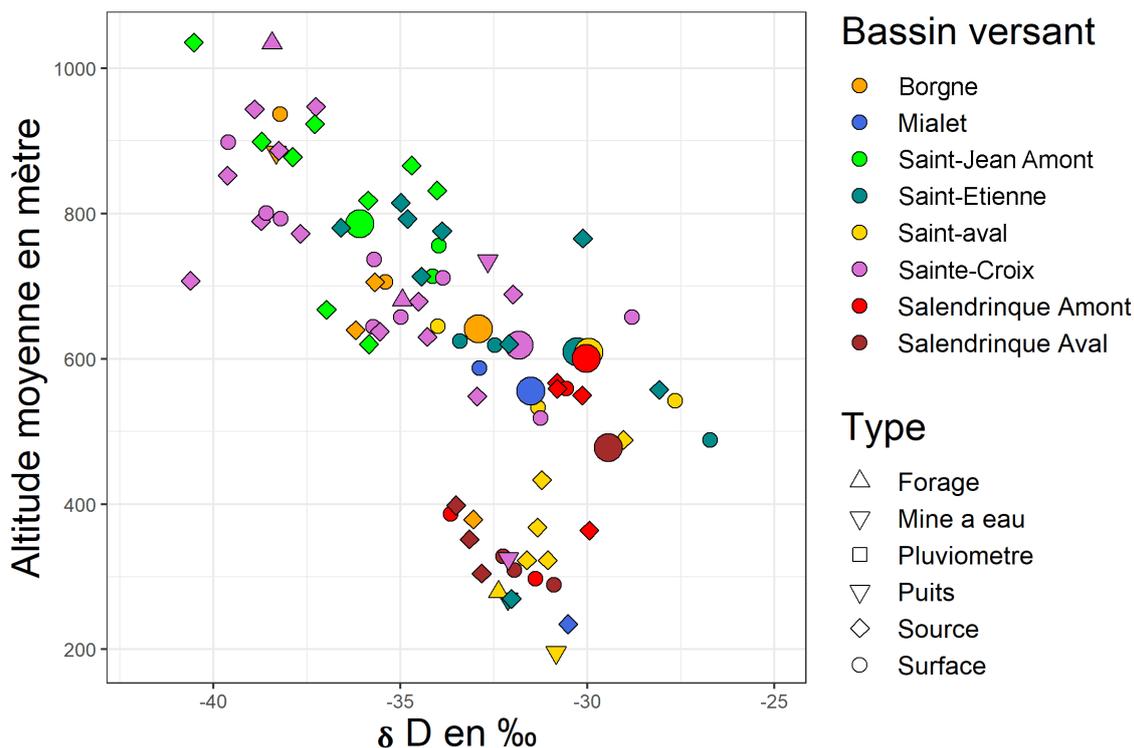
**Figure 4.15.** Relation entre le rapport isotopique du deutérium et l'altitude moyenne de la zone théoriquement drainée par les eaux souterraines.

En effet, les points s'organisent majoritairement autour d'une droite ce qui permet de valider cette affirmation ( $R^2$  de 0,65). En poursuivant l'analyse de cette relation et en la croisant avec la géologie, on observe une déviation de cette relation pour les sites situés dans la partie aval du bassin sur la zone sédimentaire (affiché en vert et jaune sur la figure 4.15). Ces eaux présentent des rapports isotopiques légèrement plus appauvris au vu de l'altitude moyenne de la zone de recharge et semblent ainsi dominées par une recharge composée d'eaux précipitées sur des zones bien plus

en altitude que la moyenne de la zone drainée par ces bassins. Cela pourrait s'expliquer par des phénomènes de pertes identifiés comme importants dans la partie sédimentaire des Gardons (Fenart, 2018; Martin, 2019). Ces pertes se feraient ainsi dans le lit des Gardons. Ces eaux ayant des rapports isotopiques plus appauvris alimenteraient donc le réservoir sédimentaire et pourrait ainsi se retrouver dans les sources de ces formations ce qui expliquerait le décalage et l'appauvrissement relatif de ces sources vis-à-vis de la droite sur la figure 4.15. Néanmoins, une autre explication est également possible. Les eaux issues d'orages très violents expriment une signature également plus appauvrie (Celle, 2000) et les Cévennes sont réputées pour subir d'importants orages appelés "épisodes cévenols" (Navas and Delrieu, 2018). Ces événements pourraient fortement recharger les réservoirs sédimentaires ce qui expliquerait la signature isotopique appauvrie au vu de l'altitude de cette formation. Le fait que les autres réservoirs ne soient pas impactés s'expliquerait par la potentielle plus faible capacité de leurs réservoirs, qui évacuerait ainsi plus rapidement les eaux de ces épisodes cévenols. Les deux propositions semblent plausibles et aucun élément dans cette thèse ne permet de conforter une de ces possibilités. Il serait toutefois intéressant d'étudier le rapport isotopique du réservoir sédimentaire avant et après un épisode cévenol puis de le comparer au rapport estival pour voir si cette hypothèse est correcte.

### 3.3.2 Analyse par bassin versant

L'interprétation des résultats de rapports isotopiques permet donc d'apporter des éléments complémentaires sur la compréhension du bassin. Cette démarche a donc été poursuivie dans la partie suivante. L'objectif est ici de calquer l'approche réalisée sur le bassin versant du Gardon de Sainte-Croix dans le chapitre précédent (Chapitre 3 Sections 5) sur l'ensemble des bassins versants. Pour cela, contrairement à la partie précédente centrée uniquement sur les eaux souterraines, les rapports isotopiques moyens sur l'ensemble des stations d'eaux de surface et d'eaux souterraines ont été étudiés dans cette partie. Ils sont représentés sur la figure 4.16 en lien avec l'altitude moyenne de la zone drainée.



**Figure 4.16.** Relation entre le rapport isotopique du deutérium et de l'altitude moyenne de la zone théoriquement drainée par les eaux souterraines et la surface drainée par les eaux de surface.

L'analyse des exutoires (représentés par des cercles de taille plus importante) permet d'observer des variations entre les différents cours d'eau analysés :

- la Borgne présente une position de l'exutoire plus enrichi que le reste des eaux mesurées sur ce bassin. Une contribution relativement plus importante de la partie aval du bassin peut ainsi être mise en évidence. Cela pourrait s'expliquer soit par des pertes dans les lits des cours d'eau sur les parties amont du bassin, ou par une réelle différence de productivité entre l'amont et l'aval ;
- l'exutoire du Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne occupe une place centrale dans les eaux collectées sur son bassin, ce qui montre une potentielle homogénéité dans les contributions des différentes altitudes ;
- l'exutoire du Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard se positionne parmi les eaux les plus enrichies de son bassin. Cette information est cohérente avec l'analyse de la contribution des réservoirs réalisée précédemment (Section 2) où les granites (localisés sur la partie aval) présentent une forte contribution au détriment du réservoir schisteux (principalement localisé en amont). La présence de pertes identifiées dans les zones de karst (Martin, 2019, 2020) en aval du bassin permettrait également de renforcer la cohérence de cette affirmation et expliquerait la forte diminution de la contribution des schistes ;
- concernant la Salendrinque, la position des deux exutoires (amont et aval) est cohérente dans le graphique, avec une proximité forte entre la signature isotopique de l'exutoire du cours d'eau et celle de la majorité des eaux souterraines pour la partie amont et une position

intermédiaire entre l'amont et le pôle sédimentaire pour l'exutoire aval. Du fait de sa position en bordure sud des Cévennes, les stations localisées sur l'amont dans le versant sud de ce bassin ne s'alignent pas sur la relation  $Altitude\ moyenne/\delta^2D$ , car elles sont frappées en premiers par les pluies méditerranéennes et ont donc des valeurs appauvries au regard de leurs altitudes (Figure 2.16 et 4.16);

- pour le Gardon de Sainte-Croix, les résultats sont présentés dans le Chapitre 3 sous-section 5 et identifient une alimentation importante de la partie aval du bassin versant ;
- le Gardon de Saint-Étienne offre des valeurs très enrichies en moyenne pour les eaux souterraines et les eaux de surface avec un enrichissement plus important au niveau du Gardon de Saint-Étienne qu'en aval sur le Gardon de Mialet. Cette position interpelle et les éléments à disposition ne permettent pas d'expliquer clairement ce résultat. Une proposition pourrait venir du faible débit mesuré sur ce cours d'eau ainsi que de la largeur et l'épaisseur en sédiment du lit sur sa partie aval qui entraînent de nombreux assècs sur plusieurs kilomètres, pouvant favoriser l'évaporation et expliquer le rapport isotopique plus enrichi observé. En effet, le parcours de ces portions du lit asséchées en été comporte de nombreuses vasques dans les dépressions du lit où l'eau du cours d'eau ne circule pas, mais stagne et peut donc ainsi être soumis à une forte évaporation<sup>3</sup>. De plus, cette évaporation entraînerait une baisse de l'apport des eaux de la partie amont et une alimentation plus importante de la partie aval ;
- le Gardon de Mialet exprime un rapport compris entre ceux de ces deux affluents, tout en étant légèrement plus proche de celui du Gardon de Sainte-Croix (cohérent avec le débit plus important de cet affluent) et similaire aux eaux sédimentaires du bassin. Cette similarité est cohérente avec les d'observations faites précédemment sur l'étude du rapport isotopique des eaux souterraines en lien avec l'altitude de la recharge (pertes dans le lit du cours d'eau ou recharge par des épisodes cévenols plus appauvris).

L'analyse de ces résultats sur les isotopes stables et donc complémentaires de l'analyse des contributions via les ions majeurs. Elle apporte des informations relatives à l'altitude des précipitations et des éléments d'explication sur le fonctionnement du bassin en basses eaux, ce qui permet d'affiner la compréhension du fonctionnement hydrologique des bassins versants.

---

<sup>3</sup>L'évaporation entraîne un appauvrissement de la signature isotopique, car les isotopes plus légers de la molécule d'eau s'évaporent préférentiellement.

## 4 Conclusion

En conclusion, l'approche permettant l'identification et la quantification des réservoirs contribuant aux débits fonctionnent sur l'ensemble d'un bassin versant intégrant plusieurs configurations géologiques. Celle-ci nécessite cependant d'être adaptée en fonction des caractéristiques de ce dernier. L'adaptation du nombre de traceurs ainsi qu'un regroupement des réservoirs géologiques permettent l'obtention de résultats très positifs.

Cette approche met en évidence le lien entre les contributions des réservoirs et les débits spécifiques des différents bassins. La variation observée dans les débits spécifiques des cours d'eau cévenols n'apparaît pas liée à des différentiels de cumuls de précipitations, mais bien aux différences de productivité des réservoirs. Les résultats obtenus dans le suivi hydrologique et géochimique permettent également de caractériser les réservoirs selon leurs débits en étiage et selon leurs tarissements. En couplant ces informations avec les débits spécifiques par bassin, on constate la relation évidente entre la contribution des différents réservoirs et le débit spécifique des différents cours d'eau.

On observe que les formations présentant les productivités les plus importantes sont principalement présentes dans les bassins versants dont les cours d'eau ont les débits spécifiques les plus importants (micaschistes noirs, calcaires sur les bassins des Gardons de Sainte-Croix et de Mialet), ce qui conforte les résultats. Inversement, les formations présentant les productivités les plus faibles sont principalement localisées dans les bassins versants ayant les cours d'eau dont les débits spécifiques sont les moins importants (Granite sur les bassins du Gardon de Saint-Jean et de la Salendrinque). Ces observations sont cohérentes à l'échelle du bassin versant et permettent de valider l'hypothèse proposée d'une explication de la différence de débit par les contributions des différents réservoirs géologiques.

Les approches prolongeant ces résultats sur les volumes prouvent la prépondérance d'une formation, les micaschistes noirs, dans le soutien du débit en basses eaux à l'échelle du bassin versant du Gardon d'Anduze. Cette productivité peut s'expliquer par une altération supposée plus importante de la formation et donc la présence de plus grandes capacités de stockage dans ce réservoir. L'analyse des diminutions des débits des réservoirs permet de constater que d'autres réservoirs avec des dynamiques intéressantes et importantes participent au soutien d'étiage. Le réservoir sédimentaire en est un exemple, en effet il présente un débit certes moins important en étiage que les micaschistes noirs, mais plus stables durant l'ensemble de la période des basses eaux. Cette stabilité peut s'expliquer par la particularité de sa recharge, a priori impactée par les épisodes cévenols principalement en automne.

Ces éléments prouvent l'intérêt d'une approche couplant hydrologie et géochimie pour la compréhension de la dynamique de l'hydrosystème en période de basses eaux.

## POINTS CLÉS DU CHAPITRE 4

- **Application sur l'ensemble du bassin versant :**
  - la généralisation de l'approche sur l'ensemble du bassin donne des résultats concluants ;
  - elle nécessite pour les zones aval du bassin l'adaptation du nombre de pôles géochimiques, l'ajout de traceurs complémentaires et le regroupement de certains des réservoirs notamment sur l'amont du bassin.
- **Analyse couplée des contributions des réservoirs géologiques et des débits :**
  - la relation observée entre les différences de débit spécifique et la contribution des réservoirs confirme l'hypothèse proposée d'une explication du débit spécifique des différents bassins par une différence de productivité des réservoirs ;
  - l'identification de deux réservoirs essentiels dans le soutien d'étiage : les micaschistes noirs et les zones sédimentaires, localisés sur les bassins ayant les plus forts débits spécifiques ;
  - l'identification de trois réservoirs moins productifs, localisés sur les bassins versants ayant les débits les plus bas ;
  - les réservoirs moins productifs en étiage expriment des débits spécifiques plus importants en début d'été et ont une diminution bien plus importante que les réservoirs très productifs qui ont un débit plus stable ;
  - mise en évidence de fortes variations de productivité entre les différentes séries schisteuses pouvant s'expliquer par des différences d'altération ;
  - l'analyse des isotopes stables de l'eau apporte des informations complémentaires permettant de mieux comprendre le fonctionnement du bassin versant en période de basses eaux par l'identification de zone de pertes potentielle et des parties du bassin plus productives.
- **Intérêt de l'application du suivi géochimique dans la gestion des étiages :**
  - le suivi en continu des débits et des contributions identifie une continuité des alimentations de l'ensemble des réservoirs. L'analyse des contributions proche de l'étiage et en début de basses eaux est donc suffisante pour identifier les dynamiques des réservoirs ;
  - la spatialisation des contributions permet donc d'identifier clairement les zones productives du bassin versant et apporte une clé de compréhension sur la dynamique des réservoirs et des cours d'eau en étiage.



## CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude s'est intéressée à la relation entre les eaux souterraines et les eaux de surface pendant la période de basses eaux en régime méditerranéen. Elle s'est inscrite sur la partie cévenole du bassin versant du Gardon et a permis de développer plus précisément deux thématiques. La première est la caractérisation de la variation saisonnière de la géochimie des eaux souterraines et des eaux de surface durant la période de basses eaux estivales. La seconde est l'identification des zones contributives au débit des cours d'eau en période de basses eaux. L'identification de ces réservoirs géologiques a été couplée à une quantification de ces contributions.

La méthodologie développée pour répondre à ces deux thématiques s'appuie sur un suivi du débit et de la géochimie des eaux souterraines et des eaux de surface (incluant les ions majeurs et mineurs ainsi que les isotopes stables de l'eau). Pour aborder la seconde thématique, ce suivi des eaux a été couplé à une identification des pôles géochimiques des eaux souterraines suivant les ensembles géologiques. Cette identification a été faite via l'analyse des eaux souterraines collectées et a ensuite été validée par deux méthodes indépendantes : une classification statistique et une comparaison avec des résultats d'une expérience de lixiviation d'échantillons de roches des réservoirs identifiés. Un modèle de mélange géochimique a ensuite été utilisé et ces résultats ont été couplés avec les données hydrologiques pour permettre de quantifier le débit des contributions des différents réservoirs. Cette approche a été dans un premier temps appliquée sur un bassin versant pilote (le bassin versant du Gardon de Sainte-Croix) puis a été transposée sur l'ensemble de la zone étudiée.

Le suivi de la signature géochimique des eaux souterraines et les eaux de surface souligne la corrélation entre le débit et la conductivité électrique. L'étude de cette relation a permis le développement d'une méthode d'estimation du débit à partir de la conductivité électrique sur des stations jaugées régulièrement. Les résultats sont satisfaisants avec une gamme d'erreurs de 30 %. L'application de ces relations sur des bassins limitrophes non jaugés régulièrement donne des résultats acceptables pour une partie des stations, mais atteint ces limites sur les bassins de très petites tailles ou les plus éloignés. L'analyse du choix des régressions dans cette approche montre le lien important entre la géologie des bassins et la conductivité du cours d'eau soulignant l'importance des eaux souterraines sur les eaux de surface en situation de basses eaux. Cette constatation est renforcée par le suivi des eaux souterraines. La variation saisonnière observée sur les eaux de surface est identique à celle observée sur les eaux souterraines, à la fois sur les ions et sur la conductivité électriques. Ces informations soulignent le lien entre les eaux de surface et les eaux souterraines durant la période de basses eaux. L'étude de la variation des eaux souterraines à partir de l'analyse des isotopes stables de l'eau et des ions majeurs met en évidence une relative stabilité dans la signature géochimique des différents réservoirs géologiques. Cette stabilité illustre l'homogénéité des réservoirs d'eaux souterraines et permet d'exclure l'hypothèse d'une alimentation de ces réservoirs par des eaux souterraines plus profondes et confirme la présence

d'une ressource en eau souterraine pour l'ensemble des réservoirs géologiques.

Le calcul des contributions des différents réservoirs géologiques sur le bassin du Gardon de Sainte-Croix est concluante et montre la pertinence de l'approche choisie en se basant uniquement sur les concentrations en éléments majeurs. La validation des approches aussi bien sur l'identification des pôles géochimiques (classification statistique, approche de lixiviation) que sur la définition de la signature géochimique ("temporal window", "Seasonal mean", "Geological mean" et "leaching") permet d'obtenir des résultats robustes. Ces résultats permettent de mettre en évidence une contribution très variable entre les différents réservoirs géologiques et d'identifier la contribution primordiale d'un réservoir dans le soutien du débit d'étiage de ce cours d'eau, les micaschistes noirs.

La généralisation de cette méthode sur l'ensemble de la zone d'étude est également pertinente et permet d'obtenir des résultats spatialisés sur l'ensemble de cette zone. L'application sur des bassins versant plus complexes, en aval de la zone étudiée a toutefois nécessité une adaptation de la méthode (augmentation du nombre de traceurs et regroupement de certains réservoirs géologiques) en lien avec la complexification de la géologie et l'augmentation du nombre de pôle géochimique. Les résultats ainsi obtenus sont très positifs. Elles soulignent le lien entre les contributions des réservoirs et les débits spécifiques des différents bassins. Les résultats montrent bien que la variabilité observée entre les débits spécifiques des cours d'eaux cévenols est bien expliquée par des différences de productivité des réservoirs présents sur les bassins versant. Le calcul du débit issu des différentes formations permet de caractériser les différents réservoirs avec leurs débits d'étiage et leurs tarissements, donnant ainsi une bien meilleure compréhension de la dynamique du débit en basses eaux. Les résultats obtenus concordent sur la prépondérance des micaschistes noirs dans le soutien du débit en basses eaux à l'échelle du bassin versant du Gardon d'Anduze. Cette productivité différente des autres formations schisteuses pourrait s'expliquer par une altération supposée plus importante de cette formation permettant de plus grandes capacités de stockage dans ce réservoir. L'analyse de la récession des débits des réservoirs souligne également l'importance du réservoir sédimentaire à l'échelle de l'ensemble du bassin du Gardon d'Anduze dans le soutien d'étiage. Sa contribution apparaît plus stable et présente donc des réservoirs ayant des ressources plus pérennes, mais moins mobilisées dans le début des basses eaux.

L'ensemble de ces éléments permettent de montrer l'intérêt d'une approche couplant hydrologie et géochimie dans la compréhension de la dynamique de l'hydrosystème en période de basses eaux. Dans ce sens, une application de cette méthode avec des données libres a également été réalisée permettant de voir qu'il est possible d'appliquer cette approche en se basant sur des données publiques et déjà disponibles. Les résultats de cette application présentent cependant des incertitudes plus fortes du fait d'une collecte des eaux souterraines souvent hors des périodes de basses eaux, mais restent concluants et montrent des résultats proche de ceux observés par l'approche développée précédemment et s'appuyant sur le suivi des analyses des eaux souterraines en basses eaux.

L'application de cette méthode offre une information spatialisée sur l'origine de l'eau de surface

en étiage et permet donc d'identifier clairement les zones productives clés du bassin versant. Ces informations fournissent ainsi des éléments pertinents dans la compréhension de la dynamique des réservoirs et des cours d'eau en période de basses eaux. Cette compréhension des contributions des réservoirs est donc très pertinente pour permettre une gestion plus efficiente des bassins versants. Au vu des nouveaux besoins de la gestion de l'eau en lien avec la raréfaction de cette ressource durant les basses eaux que devrait aggraver le changement climatique, en zone méditerranéenne et ailleurs, il paraît donc souhaitable d'utiliser ce type d'approche afin de mieux comprendre l'importance relative des différents réservoirs contribuant au début d'étiage pour mieux les protéger.

## Conclusion

# Bibliographie

- Aadhar, S. and Vimal, M. (2018). Impact of Climate Change on Drought Frequency over India. In *Clim. Chang. Water Resour. India*, chapter 7, pages 117–129. Ministry of Environment, Forest and Climate Change, New Delhi. [1](#)
- Abbassy, M. M. S. (2018). Distribution pattern of persistent organic pollutants in aquatic ecosystem at the Rosetta Nile branch estuary into the Mediterranean Sea, North of Delta, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 131:115–121, DOI: [10.1016/j.marpolbul.2018.03.049](#). [141](#)
- Ali, G. A., Roy, A. G., Turmel, M.-C., and Courchesne, F. (2010). Source-to-stream connectivity assessment through end-member mixing analysis. *Journal of Hydrology*, 392(3-4):119–135, DOI: [10.1016/J.JHYDROL.2010.07.049](#). [42](#), [58](#), [95](#), [96](#), [120](#), [154](#)
- Appelo, C. and Postma, D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution 2nd Edition*. Balkema, Rotterdam, DOI: [10.1201/9781439833544](#). [30](#), [43](#), [70](#), [104](#), [109](#), [168](#)
- Arnaud, F. (1999). *Analyse structurale et thermo-barométrique d'un système de chevauchements varisque : les cévennes centrales (massif central français)*. *Microstructures et mécanismes de déformation dans les zones de cisaillement schisteuses*. PhD thesis, Institut national polytechnique de Lorraine, Orléans. [xiii](#), [13](#), [14](#), [15](#), [98](#), [122](#), [123](#), [156](#)
- Arnaud, F., Boullier, A. M., and Burg, J. P. (2004). Shear structures and microstructures in micaschists: The Variscan Cévennes duplex (French Massif Central). *Journal of Structural Geology*, 26(5):855–868, DOI: [10.1016/j.jsg.2003.11.022](#). [119](#)
- Artigue, G. (2012). *Prévision des crues éclair par réseaux de neurones: généralisation aux bassins non jaugés*. PhD thesis, Université Montpellier 2. [21](#)
- Asano, Y. and Uchida, T. (2012). Flow path depth is the main controller of mean base flow transit times in a mountainous catchment. *Water Resources Research*, 48(3):1–8, DOI: [10.1029/2011WR010906](#). [180](#)
- Aubé, D. (2017). Etat des connaissances sur les effets du changement climatique dans le domaine de l'eau. *Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse*, pages 1–36. [95](#), [141](#), [152](#)
- Auguie, B. and Antonov, A. (2017). Package 'gridextra'. Technical report, CRAN. [37](#)

## BIBLIOGRAPHIE

- Ayadi, Y., Mokadem, N., Besser, H., Khelifi, F., Harabi, S., Hamad, A., Boyce, A., Laouar, R., and Hamed, Y. (2018). Hydrochemistry and stable isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$ ) tools applied to the study of karst aquifers in southern mediterranean basin (Teboursouk area, NW Tunisia). *Journal of African Earth Sciences*, 137:208–217, DOI: 10.1016/J.JAFREARSCI.2017.10.018. 4, 153
- Ayral, P.-A., Pottier, B., Sauvagnargues, S., Martin, P., Brachet, N., Cicille, P., Didon-Lescot, J.-F., Domergue, J.-M., Douguedroit, A., Grard, N., Lopez, C., Mvoula, S., and Spinelli, R. (2019). Mise en œuvre d'une plateforme cartographique participative pour le suivi des basses eaux dans les Cévennes (France). *Geo-Eco-Trop.*, 43(4):489–502. 21
- Barbier, J. (2005). Altitude et géochimie des eaux de source, Nord-Ouest du Massif central, France. *Comptes Rendus Geoscience*, 337(8):763–768, DOI: 10.1016/J.CRTE.2005.03.005. 142
- Bard, A., Renard, B., Lang, M., Bard, A., and Lang, M. (2012). Tendances observées sur les régimes hydrologiques de l'arc Alpin. *La Houille Blanche Revue internationale de l'eau*, 1:38–43, DOI: 10.1051/lhb/2012006i. 95
- Bart, R. and Hope, A. (2014). Inter-seasonal variability in baseflow recession rates: The role of aquifer antecedent storage in central California watersheds. *Journal of Hydrology*, 519:205–213, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2014.07.020. 4, 153
- Barthold, F. K., Turner, B. L., Elsenbeer, H., and Zimmermann, A. (2017). A hydrochemical approach to quantify the role of return flow in a surface flow-dominated catchment. *Hydrological Processes*, 31(5):1018–1033, DOI: 10.1002/hyp.11083. 42, 95
- 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 Resources Research*, 47(8):2313–2327, DOI: 10.1029/2011WR010604. 42, 43, 95, 96, 97, 104, 112, 113, 130, 131, 161, 162, 188
- Baudement, C. (2018). *Evaluation des capacités d'écoulement et de stockaged'un aquifère karstique dynamique par caractérisationgéologique et modélisation pluie-débit. Sources deDardennes, Toulon, France.* PhD thesis, Aix Marseille Université, Marseille. 145
- Bazemore, D. E., Eshleman, K. N., and Hollenbeck, K. J. (1994). The role of soil water in stormflow generation in a forested headwater catchment: synthesis of natural tracer and hydrometric evidence. *Journal of Hydrology*, 3(162):47–75, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)90004-3). 96
- Becker, S. and Sparks, P. (2020). “It never rains in California”: Constructions of drought as a natural and social phenomenon. *Weather and Climate Extremes*, 29:100257, DOI: 10.1016/J.WACE.2020.100257. 1

- Benettin, P. and Van Breukelen, B. M. (2017). Decomposing the Bulk Electrical Conductivity of Streamflow To Recover Individual Solute Concentrations at High Frequency. *Environmental Science and Technology Letters*, 4(12):518–522, DOI: 10.1021/acs.estlett.7b00472. 58
- Bernal, S., Butturini, A., and Sabater, F. (2006). Inferring nitrate sources through end member mixing analysis in an intermittent Mediterranean stream. *Biogeochemistry*, 81(3):269–289, DOI: 10.1007/s10533-006-9041-7. 42
- Berni, I., Menouni, A., El Ghazi, I., Godderis, L., Duca, R. C., and Jaafari, S. E. (2021). Health and ecological risk assessment based on pesticide monitoring in Saïss plain (Morocco) groundwater. *Environmental Pollution*, 276:116638, DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116638. 141
- Berthou, S. (2015). *Sensibilité des précipitations extrêmes au couplage sous-mensuel atmosphère-océan en Méditerranée nord-occidentale : approche par la modélisation climatique régionale*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI,. 21
- Beven, K. and Binley, A. (1992). The future of distributed models: model calibration and uncertainty prediction. *Hydrological processes*, 6:279–298, DOI: <https://doi.org/10.1002/hyp.3360060305>. 43, 104
- Bivand, R., Rundel, C., Pebesma, E., Stuetz, R., Hufthammer, K. O., Giraudoux, P., Davis, M., and Santilli, S. (2021). Package 'rgeos': interface to geometry engine-open source ('geos'). Technical report, CRAN. 37
- Bloomfield, J. P., Allen, D. J., Griffiths, K. J., and Bloomfield, J. P. (2009). Examining geological controls on Baseflow Index (BFI) using regression analysis: an illustration from the Thames Basin, UK. *Journal of Hydrology*, 373:164–176. 95, 179
- Blumstock, M., Tetzlaff, D., Dick, J. J., Nuetzmann, G., and Soulsby, C. (2016). Spatial organization of groundwater dynamics and streamflow response from different hydrope-dological units in a montane catchment. *Hydrological Processes*, 30(21):3735–3753, DOI: 10.1002/hyp.10848. 95
- Blumstock, M., Tetzlaff, D., Malcolm, I., Nuetzmann, G., and Soulsby, C. (2015). Base-flow dynamics: Multi-tracer surveys to assess variable groundwater contributions to montane streams under low flows. *Journal of Hydrology*, 527(527):1021–1033, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2015.05.019. 5, 95, 153
- Bolar, K. (2019). Package 'stat'. interactive document for working with basic statistical analysis. Technical report, CRAN. 37
- Bouchaou, L., Michelot, J. L., Qurtobi, M., Zine, N., Gaye, C. B., Aggarwal, P. K., Marah, H., Zerouali, A., Taleb, H., and Vengosh, A. (2009). Origin and residence time of groundwater in the Tadla basin (Morocco) using multiple isotopic and geochemical tools. *Journal of Hydrology*, 379(3-4):323–338, DOI: 10.1016/j.jhydro.2009.10.019. 82

## BIBLIOGRAPHIE

- Boudevillain, B., Delrieu, G., Wijbrans, A., and Confoland, A. (2016). A high-resolution rainfall re-analysis based on radar–raingauge merging in the Cévennes-Vivarais region, France. *Journal of Hydrology*, 541:14–23, DOI: 10.1016/j.jhydro1.2016.03.058. 21
- Bouvier, C., Adamovic, M., Ayrat, P.-A., Brunet, P., Didon-Lescot, J.-F., Domergue, J.-M., and Spinelli, R. (2021). Characterization of subsurface fluxes at the plot scale during flash floods in the Valescure catchment, France. *Hydrological Processes*, 35(4):e14144, DOI: 10.1002/HYP.14144. 21
- Bresciani, E., Cranswick, R. H., Banks, E. W., Batlle-Aguilar, J., Cook, P. G., and Batelaan, O. (2018). Using hydraulic head, chloride and electrical conductivity data to distinguish between mountain-front and mountain-block recharge to basin aquifers. *Hydrology and Earth System Sciences*, 22(2):1629–1648, DOI: 10.5194/hess-22-1629-2018. 43, 58, 104
- Brouder, P. (1964). Niveaux-repères dans la série métamorphique des Cévennes centrales (Massif central français). *Bull. Soc. géol. France*, 7(VI):699–703. 13
- Brown, V. A., McDonnell, J. J., Burns, D. A., and Kendall, C. (1999). The role of event water, a rapid shallow flow component, and catchment size in summer stormflow. *Journal of Hydrology*, 217(3-4):171–190, DOI: 10.1016/S0022-1694(98)00247-9. 5, 96, 154
- Burns, D. A., McDonnell, J. J., Hooper, R. P., Peters, N. E., Freer, J. E., Kendall, C., and Beven, K. (2001). Quantifying contributions to storm runoff through end-member mixing analysis and hydrologic measurements at the Panola Mountain research watershed (Georgia, USA). *Hydrological Processes*, 15(10):1903–1924, DOI: 10.1002/hyp.246. 5, 42, 43, 96, 104, 154, 188
- Buttle, J. M. (1994). Isotope hydrograph separations and rapid delivery of pre-event water from drainage basins. *Progress in Physical Geography*, 18(1):16–41, DOI: 10.1177/030913339401800102. 96
- Buytaert, W., Celleri, R., Willems, P., Bièvre, B. D., and Wyseure, G. (2006). Spatial and temporal rainfall variability in mountainous areas: A case study from the south Ecuadorian Andes. *Journal of Hydrology*, 329(3-4):413–421, DOI: 10.1016/j.jhydro1.2006.02.031. 95
- Caetano Bicalho, C., Batiot-Guilhe, C., Seidel, J., Van Exter, S., and Jourde, H. (2012). Geochemical evidence of water source characterization and hydrodynamic responses in a karst aquifer. *Journal of Hydrology*, 450-451:206–218, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2012.04.059. 4, 153
- Camizuli, E. (2013). *Impact des anciens sites miniers et métallurgiques sur des écosystèmes terrestre et aquatique actuels. Etude comparative de deux moyennes montagnes : le Morvan et les Cévennes.* PhD thesis, Université de Bourgogne. 20
- Cano-Paoli, K., Chiogna, G., and Bellin, A. (2019). Convenient use of electrical conductivity measurements to investigate hydrological processes in Alpine headwaters. *Science of the Total Environment*, 685:37–49, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.166. 58

- Canovas, I. (2016). *Modélisation de la montée vers un état critique de la situation de basses eaux sous forçages naturel et anthropique en région méditerranéenne*. PhD thesis, Avignon et des Pays de Vaucluse. 21
- Canovas, I., Martin, P., and Sauvagnargues, S. (2016). Modélisation heuristique de la criticité des basses eaux en région méditerranéenne. *Physio-Géo*, 10:191–210, DOI: 10.4000/physio-geo.4994. 4, 21, 153
- Cartwright, I. and Morgenstern, U. (2012). Constraining groundwater recharge and the rate of geochemical processes using tritium and major ion geochemistry: Ovens catchment, southeast Australia. *Journal of Hydrology*, 475:137–149, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2012.09.037. 5, 95, 153
- Cartwright, I. and Morgenstern, U. (2018). Using tritium and other geochemical tracers to address the “old water paradox” in headwater catchments. *Journal of Hydrology*, 563:13–21, DOI: 10.1016/j.jhydro1.2018.05.060. 56, 60
- Casiot, C., Egal, M., Elbaz-Poulichet, F., Bruneel, O., Bancon-Montigny, C., Cordier, M.-A., Gomez, E., and Aliaume, C. (2009). Hydrological and geochemical control of metals and arsenic in a Mediterranean river contaminated by acid mine drainage (the Amous River, France); preliminary assessment of impacts on fish (*Leuciscus cephalus*). *Applied Geochemistry*, 24(5):787–799, DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2009.01.006. 4, 20, 21, 131, 153, 189
- Celle, H. (2000). *Caractérisation des précipitations sur le pourtour de la Méditerranée occidentale : approche isotopique et chimique*. PhD thesis, Université d'Avignon. 81, 193
- Chae, G.-T., Yun, S.-T., Kwon, M.-J., Kim, Y.-S., and Mayer, B. (2006). Batch dissolution of granite and biotite in water: Implication for fluorine geochemistry in groundwater. *Geochemical Journal*, 40:95–102, DOI: <https://doi.org/10.2343/geochemj.40.95>. 40, 103
- chargé de l'environnement, M. (2011). Bulletin national de situation hydrologique de juin 2011. Technical report, République française. Office national de l'eau et des milieux aquatiques. 2
- Charlton, S., Parkhurst, D., and Appelo, C. (2020). Package 'phreeqc'. r interface to geochemical modeling software. Technical report, CRAN. 37
- Chiogna, G., Skrobanek, P., Narany, T. S., Ludwig, R., and Stumpp, C. (2018). Effects of the 2017 drought on isotopic and geochemical gradients in the Adige catchment, Italy. *Science of The Total Environment*, 645:924–936, DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.176. 4, 50, 95, 152, 153
- Christophersen, N. (1992). Multivariate Analysis of Stream Water Chemical Data : The Use of Principal Components Analysis for the End-Member Mixing Problem Multivariate Analysis of Stream Water Chemical Data ' The Use of Principal Components Analysis for the End-Member Mixing Probl. *Water Ressources Research*, 28:99–107, DOI: 10.1029/91WR02518. 42, 102, 112, 120, 162

## BIBLIOGRAPHIE

- Christophersen, N. and Hooper, R. P. (1992). Multivariate analysis of stream water chemical data: The use of principal components analysis for the end-member mixing problem. *Water Resources Research*, 28(1):99–107, DOI: 10.1029/91WR02518. 5, 95
- Christophersen, N., Neal, C., Hooper, R. P., Vogt, R. D., and Andersen, S. (1990). Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members - A step towards second-generation acidification models. *Journal of Hydrology*, 116(1-4):307–320, DOI: 10.1016/0022-1694(90)90130-P. 42, 95
- Clark, I. D. and Fritz (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, Boca Raton, DOI: 10.1201/9781482242911. 106, 109
- Cook, P. G., Lamontagne, S., Berhane, D., and Clark, J. F. (2006). Quantifying groundwater discharge to Cockburn River, southeastern Australia, using dissolved gas tracers  $^{222}\text{Rn}$  and  $\text{SF}_6$ . *Water Resour. Res.*, 42:1613–1626, DOI: 10.1029/2006WR004921. 5, 95, 153
- Correa, A., Breuer, L., Crespo, P., Célleri, R., Feyen, J., Birkel, C., Silva, C., and Windhorst, D. (2019). Spatially distributed hydro-chemical data with temporally high-resolution is needed to adequately assess the hydrological functioning of headwater catchments. *Science of The Total Environment*, 651:1613–1626, DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.09.189. 5, 96, 120, 154
- Correa, A., Windhorst, D., Tetzlaff, D., Crespo, P., Célleri, R., Feyen, J., and Breuer, L. (2017). Temporal dynamics in dominant runoff sources and flow paths in the Andean Páramo. *Water Resources Research*, 53(7):5998–6017, DOI: 10.1002/2016WR020187. 5, 95, 96, 154
- Cosandey, C., Andréassian, V., Martin, C., Didon-Lescot, J., Lavabre, J., Folton, N., Mathys, N., and Richard, D. (2005). The hydrological impact of the mediterranean forest: a review of French research. *Journal of Hydrology*, 301(1-4):235–249, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2004.06.040. 21
- Cosandey, C. and Robinson, M. (2000). *Hydrologie continentale*. Armand Colin, Paris. 3
- Cowie, R. M., Knowles, J. F., Dailey, K. R., Williams, M. W., Mills, T. J., and Molotch, N. P. (2017). Sources of streamflow along a headwater catchment elevational gradient. *Journal of Hydrology*, 549:163–178, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2017.03.044. 42
- Dacharry, M. (1996). *Dictionnaire français d'hydrologie*. Masson, Paris. 3
- Dai, A. (2013). Increasing drought under global warming in observations and models. *Nature Climate Change*, 3(1):52–58, DOI: 10.1038/nclimate1633. 4, 152
- Delrieu, G. (2003). L'Observatoire Hydro-météorologique Méditerranéen Cévennes-Vivarais. *La Houille Blanche Revue internationale de l'eau*, 6368(6):83–88, DOI: 10.1051/lhb/2003116. 21

- Delsman, J. R., Essink, G. H. P. O., Beven, K. J., and Stuyfzand, P. J. (2013). Uncertainty estimation of end-member mixing using generalized likelihood uncertainty estimation (GLUE), applied in a lowland catchment. *Water Resources Research*, 49(8):4792–4806, DOI: 10.1002/wrcr.20341. [42](#), [44](#), [96](#), [104](#), [161](#)
- Despax, A. (2016). *Incertitude des mesures de débit des cours d'eau au courantomètre. Amélioration des méthodes analytiques et apports des essais interlaboratoires*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes,. [57](#), [66](#), [86](#)
- Dracup, J. A., Lee, K. S., and Paulson, E. G. (1980). On the definition of droughts. *Water Resources Research*, 16(2):297–302, DOI: 10.1029/WR016i002p00297. [3](#), [152](#)
- Drobinski, P., Ducrocq, V., Alpert, P., Anagnostou, E., Béranger, K., Borga, M., Braud, I., Chanzy, A., Davolio, S., Delrieu, G., Estournel, C., Boubrahmi, N. F., Font, J., Grubišić, V., Gualdi, S., Homar, V., Ivančan-Picek, B., Kottmeier, C., Kotroni, V., Lagouvardos, K., Lionello, P., Llasat, M. C., Ludwig, W., Lutoff, C., Mariotti, A., Richard, E., Romero, R., Rotunno, R., Roussot, O., Ruin, I., Somot, S., Taupier-Letage, I., Tintor, J., Uijlenhoet, R., and Wernli, H. (2014). Hymex: A 10-year multidisciplinary program on the mediterranean water cycle. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 95:1063–1082, DOI: 10.1175/BAMS-D-12-00242.1. [2](#)
- Dzikowski, M. and Jobard, S. (2012). Mixing law versus discharge and electrical conductivity relationships: Application to an alpine proglacial stream. *Hydrological Processes*, 26(18):2724–2732, DOI: 10.1002/hyp.8366. [58](#), [73](#)
- El-Ouafi, M. (1993). Tarnissement et vidange des réservoirs de la Liane (Nord de la France). *Hydrologie Continentale*, 8(2):103–112. [145](#)
- Emmanuel, I., Payrastre, O., Andrieu, H., and Zuber, F. (2017). A method for assessing the influence of rainfall spatial variability on hydrograph modeling. First case study in the Cevennes Region, southern France. *Journal of Hydrology*, 555:314–322, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2017.10.011. [21](#)
- Engel, M., Penna, D., Bertoldi, G., Dell'Agnese, A., Soulsby, C., and Comiti, F. (2016). Identifying run-off contributions during melt-induced run-off events in a glacierized alpine catchment. *Hydrological Processes*, 30(3):343–364, DOI: 10.1002/hyp.10577. [96](#)
- Engeland, K. and Hisdal, H. (2009). A Comparison of Low Flow Estimates in Ungauged Catchments Using Regional Regression and the HBV-Model. *Water Resources Management*, 23(12):2567–2586, DOI: 10.1007/s11269-008-9397-7. [4](#), [152](#)
- English, M. (2017). Package 'hydrogeo'. groundwater data presentation and interpretation. Technical report, CRAN. [37](#)
- Evans, C. and Davies, T. D. (1998). Causes of concentration/discharge hysteresis and its potential as a tool for analysis of episode hydrochemistry. *Water Resources Research*, 34(1):129–137, DOI: 10.1029/97WR01881. [60](#), [96](#)

## BIBLIOGRAPHIE

- Fabbrocino, S., Rainieri, C., Paduano, P., and Ricciardi, A. (2019). Cluster analysis for groundwater classification in multi-aquifer systems based on a novel correlation index. *Journal of Geochemical Exploration*, 204:90–111, DOI: 10.1016/j.gexplo.2019.05.006. 41, 102
- Fang, B., Kansara, P., Dandridge, C., and Lakshmi, V. (2021). Drought monitoring using high spatial resolution soil moisture data over Australia in 2015–2019. *Journal of Hydrology*, 594:125960, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2021.125960. 1
- Farvolden, R. N. (1963). Geologic controls on ground-water storage and base flow. *Journal of Hydrology*, 1(3):219–249, DOI: 10.1016/0022-1694(63)90004-0. 95, 179
- Faure, M., Brouder, P., Thierry, J., Alabouvette, B., Cocherie, A., and Bouchot, V. (2009). Carte géol. France(1/50 000), feuille Saint-André-de-Valborgne (911). Technical report, BRGM, Orléans. 15, 16, 98, 156, 176
- Fei, E. X. and Harman, C. J. (2020). Technical Note: A data-driven method for estimating the composition of end-members from streamwater chemistry observations. *Hydrology and Earth System Sciences*, pages 1–15, DOI: 10.5194/hess-2020-250. 42
- Feitosa-Felizzola, J. and Chiron, S. (2009). Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France). *Journal of Hydrology*, 364(1-2):50–57, DOI: 10.1016/j.jhydro.2008.10.006. 140
- Fenart, P. (2018). tude complémentaire sur le karst urgonien. Rapport d'étape n° 3 sur le karst urgonien. Étude sur la gestion quantitative de la ressource en eau du bassin versant des Gardons – Étude hydrogéologique des karsts hettangien et urgonien. Technical report, EPTB Gardons maître d'ouvrage. 193
- Fiala, T., Ouarda, T. B., and Hladný, J. (2010). Evolution of low flows in the Czech Republic. *Journal of Hydrology*, 393(3-4):206–218, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2010.08.018. 4, 152, 153
- Floriancic, M. G., Meerveld, I., Smoorenburg, M., Margreth, M., Naef, F., Kirchner, J. W., and Molnar, P. (2018). Spatio-temporal variability in contributions to low flows in the high Alpine Poschiavino catchment. *Hydrological Processes*, 32(26):3938–3953, DOI: 10.1002/hyp.13302. 95, 97, 123
- Folegot, S., Hannah, D. M., Dugdale, S. J., Kurz, M. J., Drummond, J. D., Klaar, M. J., Lee-Cullin, J., Keller, T., Martí, E., Zarnetske, J. P., and Ward, A. S. (2018). Low flow controls on stream thermal dynamics. *Limnologica*, 68:157–167, DOI: 10.1016/J.LIMNO.2017.08.003. 4, 95
- for Disaster Risk Reduction, U. N. O. (2021). Gar special report on drought 2021. Technical report, United Nations Office for Disaster Risk Reduction. 1
- Foulon, É., Rousseau, A. N., and Gagnon, P. (2018). Development of a methodology to assess future trends in low flows at the watershed scale using solely climate data. *Journal of Hydrology*, 557:774–790, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2017.12.064. 152, 153

- Freeze, R. and Cherry, J. (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs. 95, 179
- Fröhlich, H. L., Breuer, L., Vaché, K. B., and Frede, H. G. (2008). Inferring the effect of catchment complexity on mesoscale hydrologic response. *Water Resources Research*, 44(9), DOI: 10.1029/2007WR006207. 96
- Gabrielli, C. P., McDonnell, J. J., and Jarvis, W. T. (2012). The role of bedrock groundwater in rainfall-runoff response at hillslope and catchment scales. *Journal of Hydrology*, 450-451:117–133, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2012.05.023. 122, 180
- Gaillardet, J., Braud, I., Hankard, F., Anquetin, S., Bour, O., Dorfliger, N., de Dreuzy, J., Galle, S., Galy, C., Gogo, S., Gourcy, L., Habets, F., Laggoun, F., Longuevergne, L., Le Borgne, T., Naaim-Bouvet, F., Nord, G., Simonneaux, V., Six, D., Tallec, T., Valentin, C., Abril, G., Allemand, P., Arènes, A., Arfib, B., Arnaud, L., Arnaud, N., Arnaud, P., Audry, S., Comte, V. B., Batiot, C., Batais, A., Bellot, H., Bernard, E., Bertrand, C., Bessière, H., Binet, S., Bodin, J., Bodin, X., Boithias, L., Bouchez, J., Boudevillain, B., Moussa, I. B., Branger, F., Braun, J. J., Brunet, P., Caceres, B., Calmels, D., Cappelaere, B., Celle-Jeanton, H., Chabaux, F., Chalikakis, K., Champollion, C., Copard, Y., Cotel, C., Davy, P., Deline, P., Delrieu, G., Demarty, J., Dessert, C., Dumont, M., Emblanch, C., Ezzahar, J., Estèves, M., Favier, V., Faucheux, M., Filizola, N., Flammarion, P., Floury, P., Fovet, O., Fournier, M., Francez, A. J., Gandois, L., Gascuel, C., Gayer, E., Genthon, C., Gérard, M. F., Gilbert, D., Gouttevin, I., Grippa, M., Gruau, G., Jardani, A., Jeanneau, L., Join, J. L., Jourde, H., Karbou, F., Labat, D., Lagadeuc, Y., Lajeunesse, E., Lastennet, R., Lavado, W., Lawin, E., Lebel, T., Le Bouteiller, C., Legout, C., Lejeune, Y., Le Meur, E., Le Moigne, N., Lions, J., Lucas, A., Malet, J. P., Marais-Sicre, C., Maréchal, J. C., Marlin, C., Martin, P., Martins, J., Martinez, J. M., Massei, N., Mauclerc, A., Mazzilli, N., Molénat, J., Moreira-Turcq, P., Mougin, E., Morin, S., Ngoupayou, J. N., Panthou, G., Peugeot, C., Picard, G., Pierret, M. C., Porel, G., Probst, A., Probst, J. L., Rabatel, A., Raclot, D., Ravanel, L., Rejiba, F., René, P., Ribolzi, O., Riotte, J., Rivière, A., Robain, H., Ruiz, L., Sanchez-Perez, J. M., Santini, W., Sauvage, S., Schoeneich, P., Seidel, J. L., Sekhar, M., Sengtaheuanghoung, O., Silvera, N., Steinmann, M., Soruco, A., Tallec, G., Thibert, E., Lao, D. V., Vincent, C., Viville, D., Wagnon, P., and Zitouna, R. (2018). OZCAR: The French Network of Critical Zone Observatories. *Vadose Zone Journal*, 17(1):1–24, DOI: 10.2136/vzj2018.04.0067. 21
- Gaitán, E., Monjo, R., Pórtoles, J., and Pino-Otín, M. R. (2020). Impact of climate change on drought in Aragon (NE Spain). *Science of The Total Environment*, 740:140094, DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.140094. 2
- Garcia, F., Folton, N., and Oudin, L. (2017). Which objective function to calibrate rainfall-runoff models for low-flow index simulations? *Hydrological Sciences Journal*, 62(7):1149–1166, DOI: 10.1080/02626667.2017.1308511. 4, 152, 153
- Gaume, E. and Bouvier, C. (2004). Hydrological analysis of the gard and vidourle river floods on the 8th and 9th september 2002. *Houille Blanche*, pages 99–105, DOI: 10.1051/lhb:200406014. 17

## BIBLIOGRAPHIE

- Genereux, D. (1998). Quantifying uncertainty in tracer-based hydrograph separations. *Water Resources Research*, 34(4):915–919, DOI: 10.1029/98WR00010. 96, 120, 188
- Genereux, D. P., Hemond, H. F., and Mulholland, P. J. (1993). Use of radon-222 and calcium as tracers in a three-end-member mixing model for streamflow generation on the West Fork of Walker Branch Watershed. *Journal of Hydrology*, 142(1-4):167–211, DOI: 10.1016/0022-1694(93)90010-7. 130
- Georges, L. and Retailleu, E. (2021). Evolution des interventions post-crue de l'éptb gardons faisant suite aux événements de 2002, 2014 et 2020. In *La post-catastrophe inondation, quelle gestion territoriale ?*, pages 44–59. Institut des risques Majeurs. 17
- Gillet, M., Ayral, P. A., Le Gal La Salle, C., Verdoux, P., Martin, P., Domergue, J. M., and Grard, N. (2021a). Variabilités spatiale et temporelle des débits et de la géochimie des cours d'eau cévenols du bassin versant des Gardons (Gard, France) : contribution à l'analyse des basses eaux. *Physio-Géo*, 16:127–158. 183
- Gillet, M., Le Gal La Salle, C., Ayral, P. A., Khaska, S., Martin, P., and Verdoux, P. (2021b). Identification of the contributing area to river discharge during low-flow period. *Hydrology and Earth System Sciences*, 25:6261–6281. 131, 180
- Giorgi, F. and Lionello, P. (2008). Climate change projections for the Mediterranean region. *Global and Planetary Change*, 63(2-3):90–104, DOI: 10.1016/J.GLOPLACHA.2007.09.005. 2
- Giuntoli, I., Renard, B., Vidal, J.-P., and Bard, A. (2013). Low flows in France and their relationship to large-scale climate indices. *Journal of Hydrology*, 482:105–118, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2012.12.038. 2, 4, 152, 153
- Giuntoli, I., Vidal, J. P., Prudhomme, C., and Hannah, D. M. (2015). Future hydrological extremes: The uncertainty from multiple global climate and global hydrological models. *Earth System Dynamics*, 6(1):267–285, DOI: 10.5194/ESD-6-267-2015. 95
- Gong, Q., Deng, J., Yang, L., Zhang, J., Wang, Q., and Zhang, G. (2011). Behavior of major and trace elements during weathering of sericite-quartz schist. *Journal of Asian Earth Sciences*, 42(1-2):1–13, DOI: 10.1016/J.JSEAES.2011.03.003. 40, 103
- Grathwohl, P. and Susset, B. (2009). Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data. *Waste Management*, 29(10):2681–2688, DOI: 10.1016/J.WASMAN.2009.05.016. 40, 103
- Green, T. R., Taniguchi, M., Kooi, H., Gurdak, J. J., Allen, D. M., Hiscock, K. M., Treidel, H., and Aureli, A. (2011). Beneath the surface of global change: Impacts of climate change on groundwater. *Journal of Hydrology*, 405(3-4):532–560, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2011.05.002. 4

- Greene, C. (2021). “Drought isn’t just water, it is living”: Narratives of drought vulnerability in California’s San Joaquin Valley. *Geoforum*, 121:33–43, DOI: 10.1016/J.GEOFORUM.2021.02.007. [1](#)
- Gros, M., Petrović, M., and Barceló, D. (2006). Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: A review. DOI: 10.1007/s00216-006-0586-z. [34](#)
- Guangchuang, Y. (2021). Package ‘scatterpie’. scatter pie plot. Technical report, CRAN. [37](#)
- Guo, L., Lin, H., Fan, B., Nyquist, J., Toran, L., and Mount, G. J. (2019). Preferential flow through shallow fractured bedrock and a 3D fill-and-spill model of hillslope subsurface hydrology. *Journal of Hydrology*, 576:430–442, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2019.06.070. [4](#), [152](#), [153](#)
- Hadley, W. (2020). Package ‘plyr’. tools for splitting, applying and combining data. Technical report, CRAN. [37](#)
- Hale, V. C., McDonnell, J. J., Stewart, M. K., Solomon, D. K., Doolittle, J., Ice, G. G., and Pack, R. T. (2016). Effect of bedrock permeability on stream base flow mean transit time scaling relationships: 2. Process study of storage and release. *Water Resources Research*, 52(2):1375–1397, DOI: 10.1002/2015WR017660. [122](#), [180](#)
- Hayashi, M., Vogt, T., Mächler, L., and Schirmer, M. (2012). Diurnal fluctuations of electrical conductivity in a pre-alpine river: Effects of photosynthesis and groundwater exchange. *Journal of Hydrology*, 450-451:93–104, DOI: 10.1016/j.jhydro1.2012.05.020. [58](#), [60](#), [73](#)
- Hertig, E. and Jacobeit, J. (2008). Downscaling future climate change: Temperature scenarios for the Mediterranean area. *Global and Planetary Change*, 63(2-3):127–131, DOI: 10.1016/J.GLOPLACHA.2007.09.003. [2](#)
- Hertig, E. and Trambly, Y. (2017). Regional downscaling of Mediterranean droughts under past and future climatic conditions. *Global and Planetary Change*, 151:36–48, DOI: 10.1016/J.GLOPLACHA.2016.10.015. [4](#), [153](#)
- Hijmans, R. J., Eten, J. V., Sumner, M., Cheng, J., Baston, D., Bevan, A., Bivand, R., Busetto, L., Cantry, M., Fasoli, B., Forrest, D., Ghosh, A., and Golicher, D. (2021). Package ‘raster’. geographic data analysis and modeling. Technical report, CRAN. [37](#)
- Hisdal, H., Stahl, K., Tallaksen, L. M., and Demuth, S. (2001). Have streamflow droughts in Europe become more severe or frequent? *International Journal of Climatology*, 21(3):317–333, DOI: 10.1002/joc.619. [4](#), [152](#)
- Hooper, R. P. (2001). Applying the scientific method to small catchment studies: A view of the Panola Mountain experience. *Hydrological Processes*, 15(10):2039–2050, DOI: 10.1002/hyp.255. [42](#), [95](#), [97](#)

## BIBLIOGRAPHIE

- Hooper, R. P. (2003). Diagnostic tools for mixing models of stream water chemistry. *Water Resources Research*, 39(3):1–13, DOI: 10.1029/2002WR001528. [42](#), [97](#)
- Husson, F., Josse, J., and Mazet, J. (2020). Package 'factominer' title multivariate exploratory data analysis and data mining. Technical report, CRAN. [37](#)
- Inamdar, S., Dhillon, G., Singh, S., Dutta, S., Levia, D., Scott, D., Mitchell, M., Van Stan, J., and McHale, P. (2013). Temporal variation in end-member chemistry and its influence on runoff mixing patterns in a forested, Piedmont catchment. *Water Resources Research*, 49(4):1828–1844, DOI: 10.1002/wrcr.20158. [42](#), [95](#), [96](#)
- Inamdar, S. P. and Mitchell, M. J. (2007). Contributions of riparian and hillslope waters to storm runoff across multiple catchments and storm events in a glaciated forested watershed. *Journal of Hydrology*, 341(1-2):116–130, DOI: 10.1016/j.jhydro.2007.05.007. [96](#)
- Iwasaki, K., Katsuyama, M., and Tani, M. (2015). Contributions of bedrock groundwater to the upscaling of storm-runoff generation processes in weathered granitic headwater catchments. *Hydrological Processes*, 29(6):1535–1548, DOI: 10.1002/hyp.10279. [42](#), [120](#)
- 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 Resources Research*, 42(8), DOI: 10.1029/2005WR004419. [42](#), [97](#)
- Jean-Baptiste, J., Le Gal La Salle, C., and Verdoux, P. (2020). Use of mixing models to explain groundwater quality time and space variation in a narrowed fluctuating alluvial aquifer. *Applied Geochemistry*, 121, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2020.104700. [42](#), [161](#)
- Kassambara, A. (2020). Package 'ggpubr'. 'ggplot2' based publication ready plots. Technical report, CRAN. [37](#)
- Kiang, J. E., Gazoorian, C., McMillan, H., Coxon, G., Coz, J. L., Westerberg, I. K., Belleville, A., Sevrez, D., Sikorska, A. E., Petersen-Øverleir, A., Reitan, T., Freer, J., Renard, B., Mansanarez, V., and Mason, R. (2018). A comparison of methods for streamflow uncertainty estimation. *Water Resources Research*, 54:7149–7176, DOI: 10.1029/2018WR022708. [57](#), [66](#), [86](#)
- Klaus, J., Chun, K. P., McGuire, K. J., and McDonnell, J. J. (2015). Temporal dynamics of catchment transit times from stable isotope data. *Water Resources Research*, 51(6), DOI: 10.1002/2014WR016247. [42](#), [82](#)
- Koutsouris, A. J. and Lyon, S. W. (2018). Advancing understanding in data-limited conditions: Estimating contributions to streamflow across Tanzania's rapidly developing kilombo valley. *Hydrological Sciences Journal*, 63(2):197–209, DOI: 10.1080/02626667.2018.1426857. [42](#), [161](#)
- Kuhn, M., Wing, J., and Weston, S. (2021). Package 'caret'. classification and regression training. Technical report, CRAN. [37](#), [61](#)

- Lagarde, P. (2011). Services web ades sur les eaux souterraines –présentation générale.rapport brgm/rp-59919-fr. Technical report, BRGM. [23](#), [36](#)
- Lang Delus, C. (2011a). Les étiages : définitions hydrologique, statistique et seuils réglementaires- Low flows: hydrological aspects, statistical definition and regulatory framework. *Cybergeo*, pages 1–22, DOI: [10.4000/cybergeo.24827](#). [4](#), [152](#), [153](#)
- Lang Delus, C. (2011b). Sévérité des étiages et indigence des précipitations : une relation évidente mais rarement simple - Exemple en régime pluvial océanique Low flows and rainfall: an obvious but complex relation – example in pluvial hydrological regime. *Revue Géographique de l'Est*, 51(3-4), DOI: [10.4000/rge.3455](#). [3](#), [152](#)
- Laudon, H. and Slaymaker, O. (1997). Hydrograph separation using stable isotopes, silica and electrical conductivity: An alpine example. *Journal of Hydrology*, 201(1-4):82–101, DOI: [10.1016/S0022-1694\(97\)00030-9](#). [58](#)
- Leflaive, X., Witmer, M., Martin-Hurtado, R., Bakker, M., Kram, T., Bouwman, L., Visser, H., Bouwman, A., and Kim, K. (2012). Perspectives de l'environnement de l'OCDE à l'horizon 2050. Chapitre 5 Eau. Technical report, OCDE, Paris. [1](#)
- Levia (2011). *Forest hydrology and biogeochemistry: synthesis of past research and future directions*. Springer, Dordrecht, 3th edition edition, DOI: [10.1007/978-94-007-1363-5](#). [95](#)
- Litt, G. F., Gardner, C. B., Ogden, F. L., and Lyons, W. B. (2015). Hydrologic tracers and thresholds: A comparison of geochemical techniques for event-based stream hydrograph separation and flowpath interpretation across multiple land covers in the Panama Canal Watershed. *Applied Geochemistry*, 63:507–518, DOI: [10.1016/J.APGEOCHEM.2015.04.003](#). [191](#)
- Liu, X., Wang, Z., Zhang, L., Fan, W., Yang, C., Li, E., Du, Y., and Wang, X. (2021). Inconsistent seasonal variation of antibiotics between surface water and groundwater in the Jiangnan Plain: Risks and linkage to land uses. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 109:102–113, DOI: [10.1016/j.jes.2021.03.002](#). [4](#), [139](#), [141](#)
- Lloyd, C. E., Freer, J. E., Johnes, P. J., and Collins, A. L. (2016). Using hysteresis analysis of high-resolution water quality monitoring data, including uncertainty, to infer controls on nutrient and sediment transfer in catchments. *Science of the Total Environment*, 543:388–404, DOI: [10.1016/j.scitotenv.2015.11.028](#). [96](#)
- Long, A. J. and Valder, J. F. (2011). Multivariate analyses with end-member mixing to characterize groundwater flow: Wind Cave and associated aquifers. *Journal of Hydrology*, 409(1-2):315–327, DOI: [10.1016/J.JHYDROL.2011.08.028](#). [102](#)
- Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., and Ghestem, J. P. (2015). Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Science of the Total Environment*, 518-519:562–573, DOI: [10.1016/j.scitotenv.2015.01.110](#). [33](#), [140](#)

## BIBLIOGRAPHIE

- Lorenz, D. L. and Diekoff, A. L. (2016). Smwrgraphs-an r package for graphing hydrologic data, version 1.1.2. Technical report, USGS. [37](#)
- Ly, Y., Gao, L., Geris, J., Verrot, L., and Peng, X. (2018). Assessment of water sources and their contributions to streamflow by end-member mixing analysis in a subtropical mixed agricultural catchment. *Agricultural Water Management*, 203:411–422, DOI: [10.1016/j.agwat.2018.03.013](#). [42](#)
- Malard, F., Gibert, J., and Laurent, R. (1997). L'aquifère de la source du Lez : un réservoir d'eau... et de biodiversité. *Karstologia*, 30(1):49–54, DOI: [10.3406/KARST.1997.2402](#). [145](#)
- Margat, J. (2006). Exploitations et utilisations des eaux souterraines dans le monde. Technical report, BRGM, Orléans. [1](#)
- Martin, C., Didon-Lescot, J.-F., Cosandey, C., and Le, C. C. (2003). Le fonctionnement hydrologique des petits bassins versants granitiques du Mont-Lozère : influence du couvert végétal sur les crues et les étiages. *Etudes de Géographie Physique*, XXXX(UMR 6012 "ESPACE" - Équipe G.V.E.):3–25. [21](#), [74](#)
- Martin, C., Didon-Lescot, J.-F., Jolivet, J., and Didon-lescot, J.-F. (2008). Réflexion sur le rôle hydrologique des aménagements anciens des versants et des talwegs : l'exemple des Cévennes. *Travaux du Laboratoire de Géographie Physique Appliquée*, 26:31–30. [21](#)
- Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I., and Alonso, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240:40–47, DOI: [10.1016/j.jhazmat.2012.04.068](#). [134](#)
- Martin, P. (2019). Les pertes karstiques du Gardon ( Gard , France ) : évaluation à partir de chroniques de débit à haute résolution. *Journal International Sciences et Technique de l'Eau et de l'Environnement*, III(n°1):414–420. [16](#), [193](#), [194](#)
- Martin, P. (2020). Modélisation de pertes en lit vif alimentant un karst binaire : exemple du Gardon entre Ners et Russan (Gard, France). *Physio-Géo*, 15:1–62, DOI: <https://doi.org/10.4000/physio-geo.10784>. [194](#)
- Martin, P., Ayral, P.-A., Cicille, P., Didon-Lescot, J.-F., Douguédroit, A., and Sauvagnargues, S. (2019a). HydroPop: De l'hydrologie populaire et participative? Technical report, ZABR, Agence de l'eau, action B28, rapport final, 152p, ZABR Agence de l'eau. [2](#), [21](#), [99](#), [153](#), [155](#), [158](#)
- Martin, P., Ayral, P. A., Di Costanzo, H., Domergue, J. M., Ecrepon, S., Grard, N., and Ribet, L. (2019b). L'étiage 2020 dans les Gardons amont (Cévennes) ; Projet pilote de suivi des débits d'étiage ; Rapport sur huit stations temporaires d'étiage et deux stations pérennes. Rapport : Convention en date du 4 juin 2018 entre l'EPTB Gardons et Avignon université. Technical report, Rapport : Convention entre l'EPTB Gardons et Avignon université (UMR ESPACE). [21](#), [35](#)

- Martin, P., Ayral, P. A., Di Costanzo, H., Ecrepon, S., Grard, N., and Ribet, L. (2021). L'été 2020 dans les Gardons amont ( Cévennes ) Projet pilote de suivi des débits d'été Rapport sur huit stations temporaires d'été et deux stations pérennes. Technical report, UMR ESPACE Avignon. [21](#), [58](#), [155](#), [158](#)
- Martin, P., Di Costanzo, H., and Canovas, I. (2020). Aridité et sécheresse : heuristique d'une modélisation parétienne et bayésienne de la tension sur la ressource en eau dans le sud-est de la France Aridity and drought : heuristics of a Paretian and Bayesian modeling of the stress on water resources in. *Journal International Sciences et Technique de l'Eau et de l'Environnement*, 2:28–48. [3](#), [21](#), [152](#), [155](#), [158](#)
- Martin, P., Didon-Lescot, J.-F., Ayral, P. A., Domergue, J. M., and Grard, N. (2016). L'été 2016 dans le Gardon amont (Cévennes). Projet pilote de suivi des débits d'été. 2e rapport sur huit stations temporaires d'été et trois stations pérennes. Rapport UAPV. Technical report, ESPACE éditeurs. Convention SMAGE des Gardons – UAPV. [21](#), [35](#)
- Martin, P., Didon-Lescot, J.-F., Ayral, P. A., Domergue, J. M., and Grard, N. (2017). L'été 2017 dans le Gardon amont (Cévennes). Projet pilote de suivi des débits d'été. 3e rapport sur huit stations temporaires d'été et deux stations pérennes. Technical report, ESPACE éditeurs. Convention SMAGE des Gardons – UAPV. [21](#), [35](#)
- Martin, P., Didon-Lescot, J.-F., Ayral, P. A., Domergue, J. M., and Grard, N. (2018). L'été 2018 dans les Gardons amont (Cévennes) ; Projet pilote de suivi des débits d'été ; Premier rapport sur huit stations temporaires d'été et deux stations pérennes. Technical report, Convention entre l'EPDE Gardons et l'Université d'Avignon – UMR ESPACE. [21](#), [35](#), [60](#), [153](#)
- Martin, P., Didon-Lescot, J.-F., Ayral, P. A., Domergue, J. M., Grard, N., Coulon, M., Di Costanzo, H., and Lapierre, L. (2019c). L'été 2019 dans les Gardons amont (Cévennes) ; Projet pilote de suivi des débits d'été ; Rapport sur huit stations temporaires d'été et deux stations pérennes. Technical report, Rapport : Convention en date du 4 juin 2018 entre l'EPTB Gardons et Avignon université (UMR ESPACE), novembre 2019. [21](#), [35](#), [60](#)
- Martin, P., Didon-Lescot, J.-F., Ayral, P. A., Domergue, J. M., Grard, N., and J. M. (2015). L'été 2015 dans le Gardon amont (Cévennes). Projet pilote de suivi des débits d'été. Premier rapport sur huit stations temporaires d'été et deux stations pérennes. Rapport convention SMAGE – UAPV 2015 – 2017. Technical report, UMR ESPACE éditeur, Avignon. [21](#), [35](#)
- Marx, A., Kumar, R., Thober, S., Rakovec, O., Wanders, N., Zink, M., Wood, E. F., Pan, M., Sheffield, J., and Samaniego, L. (2018). Climate change alters low flows in Europe under global warming of 1.5, 2, and 3°C. *Hydrology and Earth System Sciences*, 22(2):1017–1032, DOI: 10.5194/hess-22-1017-2018. [95](#)
- Mayer, B., Shanley, J., Bailey, S., and Mitchell, M. (2010). Identifying sources of stream water sulfate after a summer drought in the Sleepers River watershed (Vermont, USA) using

## BIBLIOGRAPHIE

- hydrological, chemical, and isotopic techniques. *Applied Geochemistry*, 25(5):747–754, DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2010.02.007. 106, 169
- Mcguire, K. J., McDonnell, J. J., Weiler, M., Kendall, C., Mcglynn, B. L., Welker, J. M., and Seibert, J. (2005). The role of topography on catchment-scale water residence time. *Water Resour. Res.*, 41:1–14, DOI: 10.1029/2004WR003657. 179, 191
- Melese, V. (2019). *Multi-scale modelling of rainfall hazard and related uncertainties - Application to the Cévennes region*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes. 21
- Micheletti, E. (2016). La sécheresse s'aggrave dangereusement en tunisie. Technical report, Observatoire Tunisien de l'eau. 1
- Millot, R., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., and Négrel, P. (2010). Multi-isotopic composition ( $\delta^7\text{Li}$ – $\delta^{11}\text{B}$ – $\delta\text{D}$ – $\delta^{18}\text{O}$ ) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization. *Applied Geochemistry*, 25(10):1510–1524, DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2010.08.002. 123
- Monjerezi, M., Vogt, R. D., Aagaard, P., and Saka, J. D. (2011). Hydro-geochemical processes in an area with saline groundwater in lower Shire River valley, Malawi: An integrated application of hierarchical cluster and principal component analyses. *Applied Geochemistry*, 26(8):1399–1413, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2011.05.013. 41, 102
- Morel, B., Durand, P., Jaffrezic, A., Gruau, G., and Molenat, J. (2009). Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment. *Hydrological Processes*, 23(20):2888–2901, DOI: 10.1002/hyp.7379. 96
- Moreno-González, R., Rodríguez-Mozaz, S., Gros, M., Pérez-Cánovas, E., Barceló, D., and León, V. M. (2014). Input of pharmaceuticals through coastal surface watercourses into a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain): Sources and seasonal variations. *Science of The Total Environment*, 490:59–72, DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2014.04.097. 136
- Mosquera, G. M., Segura, C., and Crespo, P. (2018). Flow partitioning modelling using high-resolution isotopic and electrical conductivity data. *Water (Switzerland)*, 10(7), DOI: 10.3390/w10070904. 58
- Moya, C. E., Raiber, M., Taulis, M., and Cox, M. E. (2015). Hydrochemical evolution and groundwater flow processes in the galilee and eromanga basins, great artesian Basin, Australia: A multivariate statistical approach. *Science of the Total Environment*, 508:411–426, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.11.099. 41, 102
- Munsch, H. (1981). *Étude cartographique, pétrographique et structurale des séries métamorphiques d'un segment des Cévennes méridionales entre Saint-Jean-du-Gard et Saint-Germain-de-Calberte (France)*, Thèse 3e cycle, Bordeaux III. PhD thesis. 13

- Mwakalila, S., Feyen, J., and Wyseurew, G. (2002). The influence of physical catchment properties on baseflow in semi-arid environments. *Journal of Arid Environments*, 52:245–258, DOI: 10.1006/jare.2001.0947. 123, 180
- Météo-France (2020). Le climat en France métropolitaine. Technical report, Météo France. 16
- Navas, R. (2017). *Modelización hidrológica distribuida de crecidas en la región del Cévennes- Vivarais : impacto de incertidumbres ligadas a la estimación de la precipitación y a la parametrización del modelo*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes. 21
- Navas, R. and Delrieu, G. (2018). Distributed hydrological modeling of floods in the Cévennes-Vivarais region, France: Impact of uncertainties related to precipitation estimation and model parameterization. *Journal of Hydrology*, 565:276–288, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2018.08.032. 21, 193
- Neff, B., Day, S., and Pigott, A. (2005). Base Flow in the Great Lakes Basin. Technical report, U.S. Geological Survey. 95, 179
- Nguyen, H., Wheeler, M. C., Hendon, H. H., Lim, E. P., and Otkin, J. A. (2021). The 2019 flash droughts in subtropical eastern Australia and their association with large-scale climate drivers. *Weather and Climate Extremes*, 32:100321, DOI: 10.1016/J.WACE.2021.100321. 1
- Nippgen, F., McGlynn, B. L., Emanuel, R. E., and Vose, J. M. (2016). Watershed memory at the Coweeta Hydrologic Laboratory: The effect of past precipitation and storage on hydrologic response. *Water Resources Research*, 52(3):1673–1695, DOI: 10.1002/2015WR018196. 181
- Nordstrom, D. K. (2011). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry*, 26(11):1777–1791, DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2011.06.002. 4
- Nosrati, K. (2011). The effects of hydrological drought on water quality. In *Water Quality: Current Trends and Expected Climate Change Impacts (Proceedings of symposium H04 held during IUGG2011 in Melbourne, Australia, July 2011)*, volume 348, pages 51–56. 4, 50, 95, 152, 153
- Olmstead, S. M. (2014). Climate change adaptation and water resource management: A review of the literature. *Energy Economics*, 46:500–509, DOI: 10.1016/J.ENERCO.2013.09.005. 1
- Paíga, P. and Delerue-Matos, C. (2016). Determination of pharmaceuticals in groundwater collected in five cemeteries' areas (Portugal). *Science of the Total Environment*, 569-570:16–22, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.090. 140, 141
- Parnell, A. C., Inger, R., Bearhop, S., and Jackson, A. L. (2010). Source Partitioning Using Stable Isotopes : Coping with Too Much Variation. *PLoS ONE*, 5(3):1–5, DOI: 10.1371/journal.pone.0009672. 42

## BIBLIOGRAPHIE

- Parnell, A. C., Phillips, D. L., Bearhop, S., Brice, X., Ward, E. J., Moore, J. W., Jackson, A. L., Grey, J., Kelly, D. J., and Inger, R. (2013). Bayesian stable isotope mixing models. *Environmetrics*, 24:387–399, DOI: 10.1002/env.2221. [37](#), [42](#)
- Partington, D., Werner, A. D., Brunner, P., Simmons, C. T., Dandy, G. C., and Maier, H. R. (2009). Using a fully coupled surface water - Groundwater model to quantify streamflow components. In *18th World IMACS Congress and MODSIM09 International Congress on Modelling and Simulation: Interfacing Modelling and Simulation with Mathematical and Computational Sciences, Proceedings*, pages 3102–3108. [4](#), [152](#), [153](#)
- Pebesma, E., Bivand, R., Racine, E., Sumner, M., Cook, I., Keitt, T., Lovelace, R., Wickham, H., Ooms, J., Muller, K., Pedersen, T. L., Baston, D., and Dunnington, D. (2021). Package 'sf'. simple features for r. Technical report, CRAN. [37](#)
- Pebesma, E. and Graeler, B. (2021). Package 'gstat'. spatial and spatio-temporal geostatistical modelling, prediction and simulation. Technical report, CRAN. [38](#)
- Pebesma, E. J. (2004). Multivariable geostatistics in S: the gstat package. *Computers et Geosciences*, 30:683–691. [38](#), [158](#)
- Pelizardi, F., Bea, S. A., Carrera, J., and Vives, L. (2017). Identifying geochemical processes using End Member Mixing Analysis to decouple chemical components for mixing ratio calculations. *Journal of Hydrology*, 550:144–156, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2017.04.010. [42](#), [161](#)
- Pellerin, B. A., Wollheim, W. M., Feng, X., and Vörörsmarty, C. J. (2008). The application of electrical conductivity as a tracer for hydrograph separation in urban catchments. *Hydrological Processes*, 22(12):1810–1818, DOI: 10.1002/hyp.6786. [58](#)
- Pelletier, A. and Andréassian, Vazken, C. (2020). Caractérisation de la mémoire des bassins versants par approche croisée entre piézométrie et séparation d'hydrogramme. *La Houille Blanche Revue internationale de l'eau*, pages 30–37. [5](#), [153](#)
- Penna, D., Stenni, B., Sanda, M., Wrede, S., Bogaard, T. A., Gobbi, A., Borga, M., Fischer, B. M. C., Bonazza, M., and Chárová, Z. (2010). Hydrology and Earth System Sciences On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic analysis. *Hydrol. Earth Syst. Sci*, 14:1551–1566, DOI: 10.5194/hess-14-1551-2010. [33](#)
- Petelet-Giraud, E., Luck, J.-M., Ben Othman, D., Joseph, C., and Négrel, P. (2016). Chemical and isotopic fingerprinting of small ungauged watershed: How far the hydrological functioning can be understood? *Comptes Rendus Geoscience*, 348(5):379–386, DOI: 10.1016/J.CRTE.2016.03.001. [6](#), [96](#)
- Petelet-Giraud, E. and Negrel, P. (2007). Geochemical flood deconvolution in a Mediterranean catchment (Hérault, France) by Sr isotopes, major and trace elements. *Journal of Hydrology*, 337(1-2):224–241, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2007.01.037. [5](#), [96](#), [154](#)

- Petelet-Giraud, E., Négrel, P., and Casanova, J. (2018). Tracing surface water mixing and groundwater inputs using chemical and isotope fingerprints ( $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) at basin scale: The Loire River (France). *Applied Geochemistry*, 97:279–290, DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2018.08.028. 5, 6, 95, 96, 154
- Pfannerstill, M., Guse, B., and Fohrer, N. (2014). Smart low flow signature metrics for an improved overall performance evaluation of hydrological models. *Journal of Hydrology*, 510:447–458, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2013.12.044. 4, 152, 153
- Pfister, L., Martínez-Carreras, N., Hissler, C., Klaus, J., Carrer, G. E., Stewart, M. K., and McDonnell, J. J. (2017). Bedrock geology controls on catchment storage, mixing, and release: A comparative analysis of 16 nested catchments. *Hydrological Processes*, 31(10):1828–1845, DOI: 10.1002/hyp.11134. 179
- Phillips, D. L. and Gregg, J. W. (2001). Uncertainty in source partitioning using stable isotopes. *Oecologia*, 127(2):171–179, DOI: 10.1007/s004420000578. 96
- Resongles, E. (2014). *Etude de la contamination par les métaux et les métalloïdes d'origine minière sur le bassin des Gardons : approches élémentaire (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Tl, Zn) et isotopique (Sb, Zn)*. PhD thesis, Université Montpellier. 20, 21
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Dezileau, L., Viers, J., and Elbaz-Poulichet, F. (2014). Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Science of The Total Environment*, 481:509–521, DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2014.02.078. 20, 21, 189
- Resongles, E., Freydier, R., Casiot, C., Viers, J., Chmeleff, J., and Elbaz-Poulichet, F. (2015). Antimony isotopic composition in river waters affected by ancient mining activity. *Talanta*, 144:851–861, DOI: 10.1016/J.TALANTA.2015.07.013. 4, 21, 131
- Richardson, C. M., Zimmer, M. A., Fackrell, J. K., and Paytan, A. (2020). Geologic Controls on Source Water Drive Baseflow Generation and Carbon Geochemistry: Evidence of Nonstationary Baseflow Sources Across Multiple Subwatersheds. *Water Resources Research*, 56(7), DOI: 10.1029/2019WR026577. 5, 153, 179, 180
- Roche, M. (1986). *Dictionnaire français d'hydrologie de surface avec équivalents en anglais, espagnol, allemand*. Masson. 3, 152
- Rose, S. and Fullagar, P. D. (2005). Strontium isotope systematics of base flow in Piedmont Province watersheds, Georgia (USA). *Applied Geochemistry*, 20(8):1571–1586, DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2005.04.015. 104
- Ross, K. (2009). *Cache-Conscious Query Processing*. Springer, DOI: 10.1201/b17767-13. 61
- Rousseeuw, P. J. (1987). Silhouettes: A graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 20(C):53–65, DOI: 10.1016/0377-0427(87)90125-7. 41, 102

## BIBLIOGRAPHIE

- Rubén, A. and Villar, N. (2019). Evolución reciente del consumo urbano de agua en el litoral mediterráneo (2007-2016). In Moreno, J. M., editor, *Congreso Nacional del Agua Orihuela*, pages 1–16. Universitat d'Alacante. [2](#)
- Ruiz-Villanueva, V., Stoffel, M., Bussi, G., Francés, F., and Bréthaut, C. (2014). Climate change impacts on discharges of the Rhone River in Lyon by the end of the twenty-first century: model results and implications. *Regional Environmental Change* 2014 15:3, 15(3):505–515, DOI: 10.1007/S10113-014-0707-8. [95](#)
- Rutger Willem, H., Reig, P., and Schleifer, L. (2019). 17 countries, home to one-quarter of the world's population, face extremely high water stress. Technical report, World Resource Institute. [1](#)
- Sanchis-Ibor, C., García-Mollá, M., Torregrosa, T., Ortega-Reig, M., and Jiménez, M. S. (2019). Water transfers between agricultural and urban users in the region of valencia (spain). a case of weak governance? *Water Security*, 7:100030, DOI: 10.1016/J.WASEC.2019.100030. [2](#)
- Sassine, L. (2014). *Occurrence des pesticides et des contaminants émergents dans une nappe alluviale. Contraintes apportées par l'origine et le temps de résidence de l'eau. Cas de la nappe de la Vistrenque*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille. [135](#)
- Sauquet, E., Arama, Y., Blanc Coutagne, E., Bouscasse, H., Branger, F., Bruad, I., Brun, J., Cherel, J., Cipriani, T., and Datry, T. (2015). Le partage de la ressource en eau sur la Durance en 2050: vers une évolution du mode de gestion des grands ouvrages duranciens ? In *Congrès SHF: Water Tensions in Europe and in the Mediterranean: water crisis by 2050 ?*, pages 8–18, Paris. [95](#)
- Schaider, L. A., Rudel, R. A., Ackerman, J. M., Dunagan, S. C., and Brody, J. G. (2014). Pharmaceuticals, perfluorosurfactants, and other organic wastewater compounds in public drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. *Science of the Total Environment*, 468-469:384–393, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.067. [141](#)
- Séraphin, P., Vallet-Coulomb, C., and Gonçalvès, J. (2016). Partitioning groundwater recharge between rainfall infiltration and irrigation return flow using stable isotopes: The Crau aquifer. *Journal of Hydrology*, 542:241–253, DOI: 10.1016/j.jhydro1.2016.09.005. [42](#), [191](#)
- Shepard, D. (1968). A two-dimensional interpolation function for irregularly-spaced data. In *Proceedings of the 1968 23rd ACM National Conference, ACM 1968*, pages 517–524, New York, New York, USA. Association for Computing Machinery, Inc, DOI: 10.1145/800186.810616. [38](#), [158](#)
- Shi, L., Feng, P., Wang, B., Liu, D. L., and Yu, Q. (2020). Quantifying future drought change and associated uncertainty in southeastern Australia with multiple potential evapotranspiration models. *Journal of Hydrology*, 590:125394, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2020.125394. [1](#)

- Smakhtin, V. (2001). Low flow hydrology: a review. *Journal of Hydrology*, 240(3-4):147–186, DOI: 10.1016/S0022-1694(00)00340-1. 1, 3, 90, 95, 152, 179
- Smith, R. W. and Patton, P. (1981). Rock Type and Minimum 7-Day/10-Year Flow in Virginia Streams. *Virginia Water Resources Research Center*, 116:1–32. 123, 180
- Soulsby, C., Petry, J., Brewer, M. J., Dunn, S. M., Ott, B., and Malcolm, I. A. (2003). Identifying and assessing uncertainty in hydrological pathways: a novel approach to end member mixing in a Scottish agricultural catchment. *Journal of Hydrology*, 274:109–128. 42, 120
- Spinu, V., Grolemond, G., and Wickau, H. (2021). Package 'lubridate'. make dealing with dates a little easier. Technical report, CRAN. 37
- Stabler, B. (2015). Package 'shapefiles'. read and write esri shapefiles. Technical report, CRAN. 37
- Stahl, K., Hisdal, H., Hannaford, J., Tallaksen, L. M., Van Lanen, H. A., Sauquet, E., Demuth, S., Fendekova, M., and Jodar, J. (2010). Streamflow trends in Europe: Evidence from a dataset of near-natural catchments. *Hydrology and Earth System Sciences*, 14(12):2367–2382, DOI: 10.5194/hess-14-2367-2010. 2
- Stewart, I. T., Rogers, J., and Graham, A. (2020). Water security under severe drought and climate change: Disparate impacts of the recent severe drought on environmental flows and water supplies in Central California. *Journal of Hydrology X*, 7:100054, DOI: 10.1016/J.HYDROA.2020.100054. 1
- Stocker, T., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, P. M. (2013). Climate change 2013 the physical Science basis. Technical report, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge. 4
- Tague, C. and Grant, G. E. (2004). A geological framework for interpreting the low-flow regimes of Cascade streams, Willamette River Basin, Oregon. *Water Resources Research*, 40(4):9, DOI: 10.1029/2003WR002629. 95, 179
- Tague, C. and Grant, G. E. (2009). Groundwater dynamics mediate low-flow response to global warming in snow-dominated alpine regions. *Water Resources Research*, 45(7), DOI: 10.1029/2008WR007179. 4
- Tetzlaff, D., Birkel, C., Dick, J., Geris, J., and Soulsby, C. (2014). Storage dynamics in hydrogeological units control hillslope connectivity, runoff generation, and the evolution of catchment transit time distributions. *Water Resources Research*, 50(2):969–985, DOI: 10.1002/2013WR014147. 96
- Tetzlaff, D. and Soulsby, C. (2008). Sources of baseflow in larger catchments – Using tracers to develop a holistic understanding of runoff generation. *Journal of Hydrology*, 359(3-4):287–302, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2008.07.008. 95, 180

## BIBLIOGRAPHIE

- Trévisan, D. and Perriñez, R. (2016). Coupling catchment hydrology and transient storage to model the fate of solutes during low-flow conditions of an upland river. *Journal of Hydrology*, 534:317–325, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2015.12.058. [4](#), [152](#), [153](#)
- Tunaley, C., Tetzlaff, D., and Soulsby, C. (2017). Scaling effects of riparian peatlands on stable isotopes in runoff and DOC mobilisation. *Journal of Hydrology*, 549:220–235, DOI: 10.1016/j.jhydro1.2017.03.056. [96](#)
- Uchida, T., McDonnell, J. J., and Asano, Y. (2006). Functional intercomparison of hillslopes and small catchments by examining water source, flowpath and mean residence time. *Journal of Hydrology*, 327(3-4):627–642, DOI: 10.1016/j.jhydro1.2006.02.037. [122](#), [123](#), [179](#)
- Uhlenbrook, S. and Hoeg, S. (2003). Quantifying uncertainties in tracer-based hydrograph separations: A case study for two-, three- and five-component hydrograph separations in a mountainous catchment. *Hydrological Processes*, 17(2):431–453, DOI: 10.1002/hyp.1134. [120](#)
- Van Hateren, T. C., Sutanto, S. J., and Van Lanen, H. A. (2019). Evaluating skill and robustness of seasonal meteorological and hydrological drought forecasts at the catchment scale – Case Catalonia (Spain). *Environment International*, 133:105206, DOI: 10.1016/J.ENVINT.2019.105206. [2](#)
- Van Lanen, H. A., Laaha, G., Kingston, D. G., Gauster, T., Ionita, M., Vidal, J. P., Vlnas, R., Tallaksen, L. M., Stahl, K., Hannaford, J., Delus, C., Fendekova, M., Mediero, L., Prudhomme, C., Rets, E., Romanowicz, R. J., Gailliez, S., Wong, W. K., Adler, M. J., Blauhut, V., Caillouet, L., Chelcea, S., Frolova, N., Gudmundsson, L., Hanel, M., Haslinger, K., Kireeva, M., Osuch, M., Sauquet, E., Stagge, J. H., and Van Loon, A. F. (2016). Hydrology needed to manage droughts: the 2015 European case. *Hydrological Processes*, 30(17):3097–3104, DOI: 10.1002/hyp.10838. [152](#)
- Van Vliet, M. T., Franssen, W. H., Yearsley, J. R., Ludwig, F., Haddeland, I., Lettenmaier, D. P., and Kabat, P. (2013). Global river discharge and water temperature under climate change. *Global Environmental Change*, 23(2):450–464, DOI: 10.1016/J.GLOENVCHA.2012.11.002. [95](#)
- Vannier, O. (2013). *Apport de la modélisation hydrologique régionale à la compréhension des processus de crue en zone méditerranéenne*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes. [21](#)
- Vanplantinga, A. A., Grossman, E. L., and Roark, E. B. (2017). Chemical and Isotopic Tracer Evaluation of Water Mixing and Evaporation in a Dammed Texas River During Drought. *River Research and Applications*, 33(3):450–460, DOI: 10.1002/rra.3080. [191](#)
- Vidal, J. P., Hingray, B., Magand, C., Sauquet, E., and Ducharne, A. (2016). Hierarchy of climate and hydrological uncertainties in transient low-flow projections. *Hydrology and Earth System Sciences*, 20(9):3651–3672, DOI: 10.5194/hess-20-3651-2016. [95](#)
- Vogt, T., Hoehn, E., Schneider, P., Freund, A., Schirmer, M., and Cirpka, O. A. (2010). Fluctuations of electrical conductivity as a natural tracer for bank filtration in a losing stream. *Advances in Water Resources*, 33(11):1296–1308, DOI: 10.1016/j.advwatres.2010.02.007. [58](#)

- Von Freyberg, J., Studer, B., Rinderer, M., and Kirchner, J. W. (2018). Studying catchment storm response using event- and pre-event-water volumes as fractions of precipitation rather than discharge. *Hydrology and Earth System Sciences*, 22(11):5847–5865, DOI: 10.5194/hess-22-5847-2018. [191](#)
- Wanders, N. and Wada, Y. (2015). Human and climate impacts on the 21st century hydrological drought. *Journal of Hydrology*, 526:208–220, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2014.10.047. [152](#)
- Weijs, S. V., Mutzner, R., and Parlange, M. B. (2013). Could electrical conductivity replace water level in rating curves for alpine streams? *Water Resources Research*, 49(1):343–351, DOI: 10.1029/2012WR012181. [58](#), [73](#)
- Wickham, H. (2019). Package ‘stringr’. simple, consistent wrappers for common string operations. Technical report, CRAN. [37](#)
- Wickham, H. (2021). Package ‘dplyr’. a grammar of data manipulation. Technical report, CRAN. [37](#)
- Wickham, H. and Chang, W. (2021). Package ‘ggplot2’. create elegant data visualisations using the grammar of graphics. Technical report, CRAN. [37](#)
- Witty, J. H., Graham, R. C., Hubbert, K. R., Doolittle, J. A., and Wald, J. A. (2003). Contributions of water supply from the weathered bedrock zone to forest soil quality. *Geoderma*, 114:389–400, DOI: 10.1016/S0016-7061(03)00051-X. [123](#), [180](#)
- Yan, Y. (2016). Package ‘mlmetrics’. machine learning evaluation metrics. Technical report, CRAN. [37](#)
- Yang, L., Chang, S.-W., Shin, H.-S., and Hur, J. (2015). Tracking the evolution of stream DOM source during storm events using end member mixing analysis based on DOM quality. *Journal of Hydrology*, 523:333–341, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2015.01.074. [5](#), [96](#), [154](#)
- Yilmaz, A. G. and Imteaz, M. A. (2011). Impact du changement climatique sur le ruissellement dans la partie supérieure du bassin de l’Euphrate. *Hydrological Sciences Journal*, 56(7):1265–1279, DOI: 10.1080/02626667.2011.609173. [4](#)
- Younger, P. (2007). *Groundwater in the environment: an introduction*. Blackwell, London, blackwell edition. [122](#)
- Yu, Z., Zhang, L., Jiang, P., Papelis, C., and Li, Y. (2015). Study on Water-Rock Interactions of Trace Elements in Groundwater with Leaching Experiments. *Groundwater*, 53(S1):95–102, DOI: 10.1111/gwat.12182. [103](#)
- Zambrano-Bigiarini, M. (2008). Package ‘hydrogof’?. goodness-of-fit functions for comparison of simulated and observed hydrological time series. Technical report, CRAN, DOI: 10.1002/hyp.7072. [37](#)

## BIBLIOGRAPHIE

- Zimmer, M. A. and Gannon, J. P. (2018). Run-off processes from mountains to foothills: The role of soil stratigraphy and structure in influencing run-off characteristics across high to low relief landscapes. *Hydrological Processes*, 32(11):1546–1560, DOI: 10 . 1002 /hyp . 1 1488. 181
- Zuecco, G., Penna, D., Borga, M., and van Meerveld, H. J. (2016). A versatile index to characterize hysteresis between hydrological variables at the runoff event timescale. *Hydrological Processes*, 30(9):1449–1466, DOI: 10 . 1002 /hyp . 10681. 60
- Zwiebel, J. (2016). *Etude de l ' impact orographique sur la structure microphysique horizontale et verticale des précipitations*. PhD thesis, Université Blaise Pascal. 21

---

## ANNEXES

---



## Annexe A

# Méthodologie complémentaire

**Méthode d'échantillonnage et de mesures des contaminants organique** 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 stockées à 4°C jusqu'à analyse. 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 filtré 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 Na<sub>2</sub>EDTA, de concentration 0.1 M est ensuite ajouté 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 ng /L 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 séchées 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-évaporateur 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 standards analytique isotopiquement marqués de concentrations ng /L. Appelés standard interne, 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 combinai-

son surrogates/standard interne associée. 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 colonnes paramétré à 35°C). Les analystes sont séparés soit sur une colonne Xbridge C18 3.5  $\mu\text{m}$  2.1 x 100 mm ou une colonne Xselect 3.5 $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{L}$  de l'échantillon à analyser. Une fois injectée, 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 ( $A \% = 1 - B$ )

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 éluee 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 acheminée 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 transition 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 ( $\pm 2$  min). L'ensemble de ces paramètres sont déterminés 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 étalons des différents composés à une concentration 500  $\mu\text{g/L}$ .

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 MRMs » 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) poudres concentrations variant de 5 à 120  $\mu\text{g/L}$ ,
- d'un blanc analytique (EUP) permettant de garantir l'absence de contamination.

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

- les deux transitions qualifiantes et quantifiantes de chaque composé sont mesurées.
- le rapport entre les signaux des transitions quantifiantes et qualifiantes obtenu dans l'échantillon est équivalent 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  $\mu\text{g/L}$  et inférieure à 150  $\mu\text{g/L}$  (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 secs (le standard 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  $[X]_{ien}$  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 des composées 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.

## Annexe B

### Tables

#### 1 Tableau des données des campagnes de mesures et des analyses

**Table B.1.** Description des caractéristiques des eaux de surface collectées (1). Les valeurs de PH et de CE sont des moyennes des mesures

Code	Nom	Code BV	Géologie	Code	Nb de mesure	PH	CE
C1	Borgne	C1	Schistes	C1	32	7.63	105.5
C2	Pont de l'Elze	C2	Schistes	C2	31	7.64	97.5
C3	Saint-Étienne	C3	Micaschistes Q	C3	34	7.23	85.8
C4	Le Martinet	C4	Micaschistes Q	C4	38	7.52	101.6
C5	Saint-Jean	C5	Granite	C5	30	7.76	115.3
C6	Mialet	C6	Dolomie	C6	31	8.31	152.8
C7	Salidrinque Thoiras	C7	Dolomie	C7	33	8.03	397.7
C8	Salidrinque Lassalle	C8	Granite	C8	31	7.58	175.4
C9	Cendras	C9	Micaschistes noirs	C9	1	7.99	281.0
C10	Aube Morte	C10	Micaschistes noirs	C10	10	6.70	106.8

**Table B.2.** Description des caractéristiques des eaux de surface collectées (2). Les valeurs de PH et de CE sont des moyennes des mesures.

Code	Nom	Code BV	Géologie	Code	Nb de mesure	PH	CE
C11	Cambou	C11	Calcaire	C11	2	7.24	91.4
C12	Cartaou	C5	Granite	C12	1	7.65	62.0
C13	Arenas	C5	Granite	C13	1	7.77	75.0
C14	Mazet des Arnauds	C7	Dolomie	C14	1	7.85	661.0
C15	Bijournet	C7	Dolomie	C15	5	8.40	1519.4
C16	Calquiere	C7	Dolomie	C16	1	7.59	686.0
C17	Homme Mort	C1	Schistes	C17	1	8.08	191.8
C18	Hierle	C1	Schistes	C18	1	8.56	97.6
C19	Faverolles	C1	Schistes	C19	1	7.81	81.1
C20	Fournel	C6	Micaschistes Q F	C20	2	7.62	71.3
C22	Gardon Saint-Martin	C3	Micaschistes Q	C22	3	7.10	82.6
C23	Gardon Saint-Germain	C3	Micaschistes Q	C23	3	7.43	83.1
C24	Gardon Anduze	C24	Calcaire	C24	4	8.06	275.3
C25	Amous	C24	Calcaire	C25	4	8.00	577.5
C26	Corbes	C24	Granite	C26	4	7.96	288.9
C27	Ruisseau du Salt	C4	Micaschistes noirs	C27	4	6.74	61.8
C28	Pont des Abarines	C6	Granite	C28	1	6.93	99.9
C29	Tourgueille	C2	Schistes	C29	3	7.92	105.2
C30	Saint-Bonnet-de-Salindrinque	C7	Schistes	C30	1	7.59	236.0
C31	Coulegne	C7	Granite	C31	1	7.67	125.6
C32	Barthe Gardon	C4	Micaschistes Q	C32	2	7.31	135.4
C33	Ruisseau de Massaut	C4	Micaschistes Q	C33	3	7.79	176.5
C34	Biasse	C4	Micaschistes Q	C34	3	7.65	159.6
C35	Deveze	C4	Micaschistes Q	C35	3	6.72	80.7
C36	Pont Ravagers	C4	Micaschistes Q	C36	3	7.41	131.6
C37	Valat des Oules	C4	Micaschistes Q	C37	3	6.69	53.8
C38	Moissac	C4	Micaschiste Noir	C38	3	7.22	113.1
C39	Avelacs	C3	Micaschistes Q F	C39	1	6.95	121.0
C40	Mialet Bas	C4	Micaschistes Q	C40	1	5.64	160.4
C41	Sainte-Croix	C4	Micaschistes Q	C41	2	7.69	124.7
C42	Bessedes	C4	Micaschistes Q	C42	1	7.56	105.2

**Table B.3.** Description des caractéristiques des eaux souterraines principales collectées dans les campagnes. Les valeurs de PH et de CE sont des moyennes des mesures.

Code	Nom	Type	Code BV	Geologie	Nombre de mesure	PH	CE
A1	Montredon	Source	C2	Schistes	20	7.08	33.9
A2	Fontaine Pompidou	Forage	C4	Calcaire	20	7.84	441.7
A3	Pont de la Barte	Source	C4	Micaschistes Q	21	7.42	61.3
A4	Mazeldan	Source	C4	Granite	11	7.86	216.1
A5	Mazel Rosade	Source	C3	Micaschistes Q	20	6.28	56.8
A6	Mine col de l'exil	Mine a eau	C4	Micaschiste Noir	5	6.25	254.0
A7	Cayenne	Source	C5	Orthogneiss	20	6.94	126.0
A8	Bourgnoles	Source	C1	Schistes	5	7.54	186.0
A9	Valescure	Source	C5	Granite	10	7.70	89.3
A10	Fontaine des Amours	Source	C7	Granite	21	6.71	164.5
A11	Tancat	Source	C7	Granite	17	6.37	84.2
A12	Massies Nord 1	Source	C5	Calcaire	15	7.68	791.7
A13	Source de Corbiere	Source	C6	Calcaire	11	7.13	587.5
E1	Saint-Étienne	Puits	C3	Micaschistes Q	16	7.11	92.5
E2	Salindre	Puits	C5	Dolomie	9	7.96	404.0
E3	La Vigere	Forage	C5	Granite	9	6.95	130.5
E4	Le Fall	Source	C1	Schistes	24	6.96	60.1
E5	Brugairolle	Source	C10	Micaschistes noirs	17	7.70	702.9
E6	Les Huttes	Source	C1	Schistes	24	7.00	124.8
E7	Camisard	Puits	C6	Dolomie	15	7.70	178.1
E8	Lestanier	Forage	C6	Dolomie	14	7.60	202.6
E9	Le Mas	Source	C4	Micaschistes noirs	16	6.96	90.8
E10	Boissonades	Forage	C4	Micaschistes Q	11	6.99	130.8
E11	Rodet	Puits	C4	Micaschistes Q	12	6.79	116.1
E12	Vernet	Source	C3	Micaschistes Q F	4	6.32	77.7
F1	Piaffe	Source	C4	Micaschistes Q	4	7.20	56.2
F2	Temelac	Source	C4	Micaschistes Q	4	7.27	37.8
F3	Trabassac Haut	Source	C4	Micaschistes Q	4	6.53	51.9
F4	Salides	Source	C2	Granite	4	7.31	113.4
F5	Moulin	Source	C3	Micaschistes Q	4	6.32	74.7
F6	Moulenes	Source	C2	Schistes	3	6.48	84.2
F7	Valcroze	Source	C2	Schistes	1	7.14	99.5
F8	Lacht	Source	C2	Schistes	3	6.72	57.7
F9	La fare	Source	C2	Schistes	1	7.49	61.0
F10	Ginestoux	Source	C2	Schistes	1	7.42	38.0
F11	Fontanieu	Source	C2	Micaschistes noirs	3	6.12	42.5

**Table B.4.** Description des caractéristiques des eaux souterraines secondaires collectées dans les campagnes. Les valeurs de PH et de CE sont des moyennes des mesures.

Code	Nom	Code BV	Geologie	Code	Nb de mesure	PH	CE
G1	Fontaine Masbonnet	Source	C4	Micaschistes Q	1	7.54	85.2
G2	Mine Solier	Mine a eau	C7	Granite	1	6.41	189.0
G3	Saint-André	Source	C5	Schistes	1	6.78	49.1
G4	Mine Curriere	Mine a eau	C7	Dolomie	1	7.29	760.0
G5	Source Curriere	Source	C7	Dolomie	1	7.08	780.0
G6	Massies Nord 2	Source	C5	Dolomie	1	7.84	783.0
G7	Les Maltes	Source	C4	Micaschistes noirs	1	7.41	48.6
G8	Bezuc	Source	C4	Calcaire	1	7.08	427.0
G9	Bijour	Source	C7	Calcaire	1	7.33	504.0
G10	Camplo	Source	C7	Granite	1	6.77	99.7
G12	Fontaine Vieille	Source	C4	Micaschistes noirs	6	6.69	180.8
G13	Lale	Surface	C7	Dolomie	1	7.00	750.0
G14	Mine a eau Homme Mort	Mine a eau	C1	Schistes	1	7.71	235.0
G15	Valat de l'Arenas	Source	C5	Orthogneiss	1	9.30	123.0
G16	Viala	Source	C3	Micaschistes Q F	1	7.20	59.4
G17	ParroieQF	Source	C3	Micaschistes Q F	1	8.72	64.5
G18	Brousarede	Source	C3	Micaschistes Q F	1	8.53	209.0
G19	Le Rodier	Source	C7	Granite	1	7.40	85.9
G20	Pausannel	Source	C6	Calcaire	1	7.64	563.0
G21	Le Rodier	Source	C7	Granite	1	8.51	478.0
G22	Lascours	Source	C7	Granite	1	7.84	100.6
G23	Malafosse	Source	C4	Micaschistes Q	1	6.06	69.1
H1	Saint Germain	Source	C3	Micaschistes Q F	1	7.06	31.5
H2	Mas Breton	Forage	C4	Micaschistes Q	1	6.50	111.0
H3	Masranet	Source	C4	Micaschistes noirs	1	7.28	44.9
H4	Gabriac A	Source	C4	Micaschistes Q	1	8.20	97.0
H5	Gabriac B	Source	C4	Micaschistes Q	1	7.23	95.1
H6	Trabassac	Source	C4	Micaschistes Q	1	7.04	44.0
H7	Pie Raou	Source	C7	Calcaire	1	7.73	643.0
H8	Serres	Source	C3	Micaschistes noirs	1	7.10	22.5
H9	Fabregue	Source	C3	Micaschistes Q F	1	7.12	36.5
J1	STEP Ste Croix	STEP	C4		1	7.74	539.0
J2	STEP St Jean	STEP	C5		1	7.41	596.0
J3	STEP Mialet	STEP	C6		1	7.25	525.0

**Table B.5.** Table des mesures et analyses des campagnes (1). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
C1	1	4/4/18	9.2	6.71	71		0.27	0.21	0.12	0.02	0.11	0.12	0.41
C2	2	4/4/18	9.2	7.78	76		0.26	0.22	0.11	0.02	0.09	0.09	0.41
C3	3	4/4/18	9.9	7.50	66		0.18	0.20	0.13	0.02	0.09	0.12	0.30
A4	4	4/4/18	11.0	7.67	185		0.67	0.71	0.13	0.03	0.11	0.25	1.13
H2	5	4/4/18	9.5	6.50	111		0.33	0.31	0.11	0.24	0.08	0.08	0.80
A3	6	4/4/18	9.8	7.01	53		0.15	0.17	0.11	0.01	0.05	0.08	0.30
C4	7	4/4/18	11.3	7.76	78		0.30	0.25	0.12	0.02	0.12	0.14	0.42
C9	8	4/5/18	11.1	7.99	281		1.30	0.81	0.50	0.04	0.16	1.05	1.41
C10	9	4/5/18	10.2	7.55	71		0.26	0.21	0.13	0.01	0.10	0.10	0.40
C11	10	4/5/18	10.0	7.67	76		0.42	0.30	0.13	0.02	0.09	0.16	0.61
C6	11	4/5/18	11.0	7.90	96		0.43	0.30	0.13	0.02	0.11	0.17	0.59
D1	12	4/5/18	15.7	6.20	18		0.03	0.01	0.03	0.00	0.03	0.01	0.03
A9	13	4/5/18	10.3	6.62	84	0.30	0.27	0.15	0.23	0.02	0.09	0.08	0.51
C12	14	4/5/18	10.0	7.65	62		0.24	0.16	0.15	0.01	0.08	0.07	0.41
C13	15	4/5/18	12.0	7.77	75		0.29	0.24	0.13	0.02	0.09	0.11	0.47
C7	16	4/5/18	13.0	8.90	208		1.09	0.72	0.18	0.02	0.13	0.46	1.42
A6	17	5/16/18	11.6	6.21	167		0.45	0.71	0.08	0.01	0.09	1.03	0.14
H4	18	5/16/18	12.7	8.20	97		0.12	0.11	0.11	0.04	0.09	0.04	0.22
H5	19	5/16/18	12.2	7.23	95		0.14	0.12	0.12	0.05	0.10	0.08	0.19
A2	20	5/16/18	10.6	7.56	442		2.45	1.85	0.06	0.01	0.08	0.07	4.21
G8	21	5/16/18	10.0	7.08	427		2.49	1.66	0.06	0.01	0.05	0.06	4.11
G1	22	5/16/18	11.9	7.54	85		0.25	0.37	0.10	0.02	0.06	0.10	0.56
A3	23	5/16/18	10.5	7.66	54		0.14	0.15	0.10	0.01	0.05	0.07	0.27
A4	24	5/16/18	11.4	7.30	138		0.56	0.59	0.10	0.02	0.07	0.22	0.95
H6	25	5/16/18	11.4	7.04	44		0.10	0.13	0.10	0.01	0.07	0.07	0.18
G4	26	5/17/18	13.1	7.29	760		3.71	3.92	0.13	0.02	0.14	0.21	7.43
G5	27	5/17/18	14.0	7.08	780		3.99	4.09	0.14	0.00	0.15	0.16	7.91
G9	28	5/17/18	12.0	7.33	504		2.74	2.35	0.19	0.04	0.18	0.21	4.93
H7	29	5/17/18	15.3	7.73	643		3.34	2.99	0.13	0.01	0.15	0.59	5.73
A11	30	5/17/18	10.7	6.24	69		0.25	0.16	0.19	0.01	0.10	0.09	0.42
G10	31	5/17/18	15.0	6.77	100		0.47	0.28	0.18	0.03	0.09	0.09	0.76
A10	32	5/17/18	13.1	6.96	173		0.83	0.49	0.30	0.04	0.16	0.23	1.18
G2	33	5/17/18	13.8	6.41	189		0.75	0.50	0.36	0.04	0.16	0.14	1.28
E2	34	6/13/18					1.35	0.84	0.60	0.02	0.12	0.27	2.40
E3	35	6/13/18	16.9	7.10	102		0.43	0.32	0.15	0.02	0.08	0.16	0.63
A7	36	6/13/18	16.3	6.77	105	0.06	0.37	0.30	0.19	0.04	0.06	0.05	0.78
A1	37	6/13/18	10.1	7.97	36	0.18	0.07	0.08	0.09	0.01	0.10	0.11	0.03
G3	38	6/13/18	11.9	6.78	49	0.39	0.13	0.12	0.15	0.02	0.08	0.04	0.29

**Table B.6.** Table des mesures et analyses des campagnes (2). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
A12	39	6/13/18	16.8	8.33	747		3.89	4.13	0.16	0.02	0.19	0.34	7.65
G6	40	6/14/18	15.0	7.84	783		4.08	4.31	0.16	0.01	0.19	0.37	8.03
E4	41	6/14/18	10.9	7.91	58		0.16	0.14	0.22	0.02	0.08	0.27	0.18
E6	42	6/14/18	11.8	7.48	118		0.47	0.42	0.16	0.01	0.08	0.14	0.87
G7	43	6/14/18	14.0	7.41	49	0.15	0.08	0.16	0.10	0.00	0.08	0.16	0.08
F1	44	6/14/18	11.0	7.71	47		0.13	0.15	0.12	0.02	0.07	0.07	0.28
F2	45	6/14/18	11.3	9.39	18		0.12	0.12	0.16	0.02	0.08	0.08	0.24
F3	46	6/14/18	10.2	6.94	46		0.08	0.14	0.10	0.01	0.08	0.02	0.22
H8	47	6/14/18	11.0	7.1	23		0.04	0.05	0.10	0.01	0.07	0.02	0.10
H3	48	6/15/18	11.8	7.28	45		0.09	0.13	0.15	0.02	0.10	0.09	0.19
H9	49	6/15/18	11.5	7.12	37		0.07	0.06	0.10	0.01	0.07	0.04	0.12
H1	50	6/15/18	15.3	7.06	32		0.06	0.08	0.12	0.02	0.10	0.02	0.14
A5	51	6/15/18	12.4	7.07	55		0.18	0.18	0.24	0.04	0.14	0.08	0.42
E1	52	6/25/18	17.6	7.59	84		0.28	0.31	0.15	0.03	0.09	0.14	0.57
G12	53	6/25/18	12.3	7.32	204		0.76	0.64	0.33	0.05	0.39	0.24	1.11
G12	53	6/25/18	12.3	7.32	204		0.76	0.64	0.33	0.05	0.39	0.24	1.11
G12	53	6/25/18	12.3	7.32	204		0.76	0.64	0.33	0.05	0.39	0.24	1.11
G12	53	6/25/18	12.3	7.32	204		0.76	0.64	0.33	0.05	0.39	0.24	1.11
A8	54	6/25/18	17.5	7.23	129		0.37	0.27	0.31	0.09	0.12	0.39	0.55
E11	55	6/25/18	16.1	7.24	97		0.41	0.37	0.13	0.02	0.11	0.16	0.67
E10	56	6/25/18	20.0	7.88	373		0.37	0.38	0.14	0.03	0.12	0.19	0.59
E9	57	6/25/18	13.9	7.66	81		0.22	0.28	0.13	0.01	0.15	0.25	0.25
E6	58	6/20/18					0.49	0.53	0.18	0.02	0.09	0.28	0.84
E4	59	6/20/18					0.16	0.16	0.21	0.02	0.08	0.14	0.33
E8	60	6/29/18	18.8	7.73	202		1.73	1.33	0.16	0.02	0.14	0.21	2.89
E7	61	6/29/18	16.2	8.2	138		0.63	0.55	0.16	0.02	0.11	0.19	1.05
E5	62	6/29/18	12.0	7.76	595		4.10	2.79	0.17	0.03	0.20	0.94	5.94
A7	63	6/29/18	16.6	6.84	96		0.39	0.37	0.20	0.04	0.10	0.12	0.76
A9	64	6/29/18	16.0	7.99	89		0.29	0.18	0.26	0.03	0.11	0.09	0.57
D1	65	6/29/18	20.3	7.82	14.7		0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06
A10	66	6/29/18	13.9	7.26	168		0.86	0.58	0.31	0.04	0.18	0.25	1.28
A11	67	6/29/18	11.9	6.65	65		0.26	0.20	0.20	0.01	0.12	0.10	0.45
A12	68	6/29/18	16.5	7.8	775		4.27	4.97	0.16	0.01	0.19	0.39	8.83
E2	69	6/19/18		8.61	665		1.65	1.37	0.19	0.06	0.14	0.33	2.78
E3	70	6/19/18		7.19	98		0.41	0.35	0.20	0.05	0.13	0.15	0.73
E2	71	6/26/18		7.89	289		1.82	1.50	0.22	0.04	0.15	0.42	2.99
E3	72	6/26/18		6.89	93		0.48	0.40	0.17	0.03	0.10	0.14	0.83
C7	73	7/9/18	22.9	8.61	364		2.53	2.00	0.29	0.04	0.19	0.83	3.83

**Table B.7.** Table des mesures et analyses des campagnes (3). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
C8	74	7/9/18	21	8.01	151		0.99	0.62	0.27	0.04	0.15	0.18	1.59
C6	75	7/9/18	25	8.53	138		0.77	0.58	0.19	0.03	0.07	0.06	1.39
F4	76	7/28/18		7.65	268		0.17	0.17	0.12	0.02	0.13	0.19	0.15
E10	77	7/2/18		7.5	98		0.41	0.42	0.16	0.03	0.17	0.25	0.58
E11	79	7/2/18		7.06	97		0.48	0.43	0.16	0.03	0.13	0.23	0.73
E3	80	7/5/18		7.2	297		0.48	0.40	0.21	0.04	0.11	0.14	0.88
E2	81	7/5/18		7.81	313		1.97	1.60	0.24	0.04	0.16	0.56	3.11
E7	82	7/5/18		7.63	132		0.74	0.64	0.18	0.04	0.12	0.21	1.26
E5	84	7/5/18		7.69	621		4.99	3.27	0.19	0.03	0.20	1.25	7.02
C5	85	7/10/18	22	7.79	107		0.44	0.39	0.19	0.02	0.12	0.15	0.77
C1	86	7/10/18	20	8.45	97		3.06	0.50	0.18	0.02	0.10	0.15	3.51
C2	87	7/10/18	17	7.99	79		0.46	0.33	0.13	0.02	0.09	0.11	0.72
C3	88	7/10/18	21	7.62	95		0.28	0.31	0.15	0.03	0.11	0.14	0.51
C4	89	7/10/18	21	8.14	96		0.47	0.41	0.15	0.03	0.13	0.18	0.74
E4	90	6/27/18					0.33	0.26	0.22	0.03	0.10	0.15	0.60
E6	91	6/27/18					0.51	0.56	0.20	0.02	0.10	0.29	0.89
E1	92	7/2/18		6.88	71		0.28	0.33	0.15	0.02	0.10	0.14	0.54
E1	93	7/9/18		6.86	75		0.28	0.33	0.16	0.02	0.10	0.14	0.54
A7	94	7/16/18	17	7.01	109		0.40	0.38	0.22	0.05	0.10	0.12	0.83
A8	95	7/16/18	18	6.63	186	0.03	0.35	0.25	0.34	0.09	0.12	0.37	0.45
A1	96	7/16/18	11	7.46	39	0.90	0.08	0.10	0.02	0.02	0.07	0.06	0.06
A2	97	7/16/18	14	7.78	424	0.90	2.67	2.39	0.07	0.01	0.09	0.10	4.94
A3	98	7/16/18	12	7.27	49	0.40	0.15	0.20	0.12	0.02	0.07	0.07	0.35
A4	99	7/16/18	13	7.89	226		0.87	1.08	0.14	0.02	0.10	0.34	1.65
A5	100	7/16/18	12	6.3	60		0.14	0.16	0.20	0.03	0.15	0.08	0.30
A6	101	7/16/18	12	6.05	300		1.07	1.91	0.14	0.03	0.17	1.86	1.12
A9	102	7/16/18	14	7.3	93		0.32	0.25	0.27	0.03	0.11	0.09	0.67
A12	103	7/16/18	16	7.72	902		4.38	5.12	0.17	0.02	0.20	0.40	9.07
A10	104	7/17/18	14	6.71	165	0.30	0.88	0.65	0.33	0.05	0.20	0.26	1.37
A11	105	7/17/18	13	5.9	155	0.25	0.33	0.25	0.22	0.01	0.12	0.09	0.60
A11	106	7/30/18	12	6.151	92	0.08	0.32	0.24	0.24	0.01	0.12	0.09	0.59
A10	107	7/30/18	14	6.67	180	0.40	0.79	0.52	0.31	0.05	0.19	0.27	1.14
A8	108	7/30/18	23	6.4	176		0.38	0.26	0.34	0.09	0.12	0.37	0.49
A7	109	7/30/18	22	7.04	230	0.01	0.46	0.41	0.22	0.06	0.11	0.13	0.91
A9	110	7/30/18	22	7.6	112		0.31	0.19	0.29	0.05	0.14	0.09	0.60
A12	111	7/30/18	19	7.76	779		4.42	4.93	0.17	0.02	0.19	0.41	8.93
A5	112	7/31/18	13	6.42	58	0.70	0.15	0.16	0.20	0.03	0.16	0.08	0.37
A4	113	7/31/18	16	7.96	290		0.97	1.18	0.16	0.03	0.13	0.39	1.87

**Table B.8.** Table des mesures et analyses des campagnes (4). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
A3	114	7/31/18	13.8	8.02	146	0.3	0.29	0.33	0.11	0.20	0.06	0.07	1.11
A2	115	7/31/18	15	7.85	422	0.55	2.57	2.29	0.08	0.01	0.09	0.10	4.76
A1	116	7/31/18	12	7.59	41	0.25	0.18	0.19	0.10	0.02	0.07	0.05	0.39
A6	117	7/31/18	13	6.14	311		1.11	1.95	0.15	0.09	0.19	1.90	1.22
C6	118	8/6/18	24.5	7.66	169		0.92	0.67	0.21	0.03	0.14	0.30	3.75
C7	119	8/6/18	23	7.85	457		2.75	2.25	0.27	0.04	0.21	1.28	3.85
C8	120	8/6/18	21.3	7.91	144		0.82	0.54	0.26	0.04	0.16	0.18	0 1.34
C5	121	8/6/18	26.5	8.35	113		0.54	0.46	0.23	0.03	0.14	0.16	0.97
C1	122	8/6/18	24	8.18	114.5		0.50	0.43	0.19	0.02	0.11	0.15	0.90
C2	123	8/6/18	21.7	8.29	86.5		0.43	0.38	0.15	0.02	0.09	0.12	1.39
C4	124	8/6/18	24	8.02	96		0.44	0.40	0.15	0.03	0.14	0.20	0.66
C3	125	8/6/18	22.8	7.72	82		0.28	0.34	0.16	0.02	0.11	0.16	0.56
A10	126	8/14/18	14.2	6.82	167	0.4	0.78	0.53	0.31	0.04	0.20	0.27	1.15
A11	127	8/14/18	13.1	6.5	86	0.06	0.31	0.23	0.22	0.01	0.12	0.10	0.55
A12	128	8/14/18	16.8	7.78	812		4.55	5.25	0.16	0.01	0.20	0.42	9.36
A9	129	8/14/18	17.8	8.14	90		0.49	0.41	0.28	0.03	0.12	0.09	1.00
A7	130	8/14/18	19.8	7.56	135	0.01	0.53	0.45	0.44	0.13	0.25	0.14	1.22
A8	131	8/14/18	20	7.75	155	0.01	0.35	0.25	0.36	0.09	0.13	0.39	0.46
A1	132	8/14/18	11.2	8.04	30	0.2	0.08	0.10	0.10	0.01	0.08	0.06	0.15
A2	133	8/14/18	17	8.06	465	0.3	2.95	2.48	0.08	0.02	0.11	0.10	5.34
A3	134	8/14/18	13	8.62	44	0.25	0.16	0.20	0.11	0.01	0.06	0.07	0.35
A4	135	8/14/18	16	7.66	207		0.96	1.18	0.15	0.02	0.10	0.44	1.79
A5	136	8/14/18	12.9	6.46	59	1.35	0.14	0.16	0.20	0.03	0.15	0.08	0.39
C8	137	8/21/18	20.4	7.61	201		1.17	0.69	0.28	0.05	0.18	0.28	1.72
C7	138	8/21/18	20.6	8.18	443		2.67	2.16	0.30	0.04	0.23	1.25	3.69
C5	139	8/21/18	23.7	7.53	123		0.56	0.48	0.24	0.03	0.15	0.22	0.94
C1	140	8/21/18	20.4	8.08	111		0.53	0.45	0.20	0.02	0.12	0.17	0.92
C2	141	8/21/18	19.5	7.81	97		0.42	0.39	0.16	0.02	0.10	0.17	0.74
C3	142	8/21/18	21	7.37	86		0.31	0.36	0.17	0.03	0.11	0.17	0.59
C4	143	8/21/18	22	7.78	107		0.45	0.41	0.16	0.03	0.14	0.22	0.66
C6	144	8/21/18	26	9.02	164		0.92	0.61	0.22	0.03	0.16	0.33	1.28
F4	145	7/28/18		7.8	89		0.17	0.16	0.17	0.04	0.13	0.06	0.31
E9	146	7/10/18		6.82	84		0.24	0.31	0.20	0.02	0.21	0.26	0.29
E11	147	7/10/18		6.61	110		0.44	0.40	0.21	0.04	0.18	0.19	0.70
E10	148	7/10/18		6.71	98		0.41	0.41	0.18	0.03	0.16	0.19	0.66
E9	149	7/16/18		6.92	75		0.26	0.33	0.14	0.01	0.16	0.27	0.29
E11	150	7/16/18		6.59	109		0.45	0.41	0.19	0.04	0.17	0.20	0.71
E10	151	7/16/18		6.75	99		0.42	0.42	0.16	0.03	0.14	0.20	0.66

**Table B.9.** Table des mesures et analyses des campagnes (5). La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	PH	CE	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^{2-}$
E9	152	7/23/18	6.95	80	0.27	0.34	0.14	0.01	0.16	0.29	0.30
E11	153	7/23/18	6.68	103	0.46	0.42	0.15	0.03	0.13	0.20	0.70
E10	154	7/23/18	6.78	101	0.43	0.43	0.17	0.03	0.14	0.19	0.70
E9	155	8/13/18	6.95	87	0.31	0.39	0.15	0.01	0.17	0.31	0.37
E11	156	8/13/18	6.6	116	0.50	0.46	0.19	0.04	0.17	0.23	0.76
E10	157	8/13/18	6.75	108	0.48	0.46	0.17	0.03	0.14	0.20	0.76
E9	158	8/20/18	7.07	89	0.32	0.40	0.15	0.01	0.17	0.32	0.38
E11	159	8/20/18	6.6	130	0.53	0.47	0.24	0.06	0.22	0.24	0.83
E10	160	8/20/18	6.78	110	0.48	0.47	0.17	0.03	0.15	0.21	0.76
E7	161	7/12/18	9.17	198	0.65	0.57	0.18	0.03	0.13	0.23	1.05
E5	162	7/12/18	7.95	674	4.83	3.03	0.17	0.02	0.20	1.79	6.06
E7	163	7/19/18	7.7	137	0.80	0.66	0.18	0.03	0.13	0.29	1.23
E8	164	7/19/18	7.7	207	1.22	0.89	0.17	0.02	0.13	0.25	1.91
E5	165	7/19/18	7.92	686	5.02	3.09	0.18	0.02	0.20	1.91	6.20
E7	166	8/9/18	7.62	167	1.07	0.84	0.20	0.03	0.16	0.37	1.57
E8	167	8/9/18	7.59	221	1.31	0.93	0.19	0.03	0.14	0.31	1.99
E5	168	8/9/18	7.94	698	5.08	3.01	0.19	0.06	0.22	1.65	6.40
E7	169	8/16/18	7.7	159	0.99	0.78	0.21	0.03	0.17	0.36	1.46
E8	170	8/16/18	7.71	192	1.10	0.76	0.21	0.03	0.15	0.30	1.62
E5	171	8/16/18	7.92	732	4.88	3.05	0.18	0.05	0.22	2.12	5.74
E1	172	7/16/18	7.61	84	0.29	0.32	0.16	0.02	0.11	0.16	0.51
E1	173	8/13/18	6.92	84	0.31	0.35	0.17	0.02	0.11	0.16	0.56
E1	174	8/20/18	6.87	85	0.31	0.36	0.17	0.03	0.11	0.17	0.56
E2	175	7/9/18	7.8	327	1.87	1.52	0.23	0.03	0.17	0.62	2.86
E3	176	7/9/18	6.82	100	0.50	0.42	0.19	0.03	0.11	0.16	0.85
E2	177	7/16/18	7.87	342	1.96	1.60	0.24	0.03	0.17	0.70	2.94
E3	178	7/16/18	6.71	109	0.53	0.44	0.20	0.04	0.12	0.17	0.90
E4	179	7/5/18	6.92	57	0.17	0.16	0.21	0.02	0.08	0.15	0.32
E6	180	7/5/18	7.2	120	0.50	0.55	0.18	0.01	0.09	0.33	0.83
E4	181	7/19/18	6.94	57	0.16	0.16	0.21	0.02	0.08	0.15	0.31
E6	182	7/19/18	7.19	120	0.51	0.55	0.18	0.01	0.09	0.32	0.84
E4	183	7/5/18	6.91	58	0.17	0.17	0.21	0.02	0.09	0.16	0.33
E6	184	7/5/18	7.27	120	0.50	0.55	0.18	0.01	0.09	0.32	0.84
E4	185	8/9/18	6.92	58	0.18	0.17	0.21	0.02	0.08	0.17	0.33
E6	186	8/9/18	7.12	125	0.52	0.56	0.19	0.01	0.09	0.33	0.86
E4	187	8/16/18	7.03	59	0.18	0.17	0.22	0.02	0.09	0.17	0.33
E6	188	8/16/18	7.45	142	0.53	0.57	0.19	0.01	0.09	0.35	0.87
E4	189	7/27/18	7.05	60	0.17	0.17	0.21	0.02	0.08	0.16	0.32

**Table B.10.** Table des mesures et analyses des campagnes (6). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^{2-}$
E4	190	7/12/18		6.96	65		0.16	0.15	0.21	0.02	0.08	0.15	0.30
E6	191	7/12/18		7.22	129		0.51	0.56	0.19	0.02	0.09	0.32	0.86
F3	192	7/20/18		6.49	48		0.09	0.18	0.13	0.02	0.09	0.08	0.21
F1	193	7/20/18		7.05	50		0.15	0.23	0.13	0.02	0.07	0.08	0.37
F2	194	7/20/18		6.35	46		0.12	0.14	0.16	0.03	0.09	0.03	0.32
C8	195	7/16/18		8.51	195		0.81	0.50	0.24	0.04	0.15	0.19	1.23
C7	196	7/16/18		8.3	376		2.24	1.73	0.27	0.04	0.20	0.85	3.22
C6	197	7/16/18		7.9	137		0.76	0.58	0.18	0.03	0.13	0.27	1.13
C4	198	7/17/18		7.678	95		0.43	0.39	0.15	0.03	0.13	0.19	0.65
C5	199	7/17/18		7.7	98		0.43	0.39	0.19	0.02	0.11	0.15	0.77
C3	200	7/17/18		7.48	73		0.26	0.32	0.15	0.02	0.10	0.15	0.49
C8	201	7/23/18		7.55	169		0.96	0.58	0.26	0.04	0.16	0.23	1.43
C7	202	7/23/18		8.36	409		2.48	1.98	0.27	0.04	0.21	1.02	3.54
C6	203	7/23/18		7.92	143		0.80	0.61	0.19	0.03	0.14	0.29	1.18
C5	204	7/23/18		7.65	101		0.46	0.41	0.20	0.03	0.12	0.15	0.81
C4	205	7/24/18		7.68	95		0.42	0.39	0.15	0.02	0.13	0.19	0.65
C1	206	7/24/18		7.8	96		0.44	0.38	0.18	0.02	0.10	0.15	0.75
C2	207	7/24/18		7.56	86		0.39	0.37	0.14	0.02	0.09	0.11	0.69
C3	208	7/24/18		7.46	75		0.27	0.32	0.16	0.02	0.10	0.15	0.50
A11	209	8/28/18	14.7	6.64	92	0.02	0.36	0.27	0.25	0.01	0.12	0.10	0.67
A10	210	8/28/18	14	6.76	162	0.45	0.88	0.60	0.34	0.05	0.20	0.27	1.34
A12	211	8/28/18	17.5	7.79	765		4.41	5.01	0.17	0.02	0.19	0.43	8.98
A9	212	8/28/18	18.6	8.02	88		0.48	0.38	0.29	0.03	0.12	0.09	0.98
A7	213	8/28/18	24	8.22	168	0.02	0.52	0.47	0.23	0.05	0.10	0.13	1.06
A8	214	8/28/18	26.2	9.68	284		0.38	0.28	0.42	0.12	0.14	0.38	0.62
A1	215	8/28/18	21.8	7.87	39	0.20	0.08	0.12	0.10	0.01	0.07	0.06	0.18
A2	216	8/28/18	17.9	7.86	472	0.28	3.01	2.52	0.09	0.02	0.10	0.09	5.45
A3	217	8/28/18	15	8.37	48	0.20	0.21	0.25	0.13	0.01	0.06	0.08	0.37
A4	218	8/28/18	12	8.1	212		1.27	1.53	0.18	0.03	0.11	0.46	2.42
A5	219	8/28/18	12.6	6.15	57	1.10	0.16	0.19	0.22	0.04	0.15	0.08	0.37
E4	220	8/3/18		7.81	68		0.16	0.16	0.21	0.02	0.08	0.16	0.31
E4	221	8/24/18		7.38	64		0.17	0.16	0.21	0.03	0.09	0.16	0.32
E6	222	7/27/18		7.32	123		0.51	0.55	0.19	0.01	0.09	0.34	0.83
E6	223	8/3/18		7.41	123		0.53	0.57	0.20	0.03	0.10	0.35	0.87
E6	224	8/24/18		7.2	128		0.55	0.59	0.19	0.01	0.09	0.36	0.89
E9	225	8/6/18		7.21	86		0.30	0.37	0.15	0.01	0.17	0.31	0.35
E11	226	8/6/18		6.78	121		0.49	0.44	0.22	0.05	0.20	0.22	0.78
E10	227	8/6/18		6.88	108		0.46	0.45	0.17	0.03	0.15	0.20	0.73

**Table B.11.** Table des mesures et analyses des campagnes (7). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^{2-}$
E7	228	8/23/18		7.5	168	0.82	0.70	0.22	0.03	0.16	0.33	1.26
E8	229	7/12/18		7.58	164	0.91	0.68	0.17	0.02	0.13	0.24	1.40
E8	230	8/23/18		7.6	196	1.11	0.76	0.23	0.03	0.16	0.33	1.62
E5	231	8/23/18		7.68	775	5.91	3.33	0.18	0.03	0.21	2.66	6.57
E1	232	7/23/18		7.23	78	0.45	0.41	0.16	0.02	0.11	0.24	0.68
E1	233	7/30/18		7	77	0.28	0.32	0.16	0.02	0.11	0.16	0.50
E1	234	8/6/18		7.01	81	0.30	0.34	0.16	0.02	0.11	0.16	0.54
E1	235	8/27/18		6.92	84	0.31	0.36	0.17	0.02	0.11	0.17	0.56
C3	236	8/14/18		7.23	82	0.29	0.35	0.17	0.03	0.11	0.17	0.55
C3	237	8/27/18		7.19	84	0.31	0.37	0.17	0.03	0.11	0.17	0.57
C2	238	8/14/18		7.81	94	0.41	0.38	0.15	0.03	0.11	0.13	0.71
C7	239	8/13/18		8.29	412	2.45	1.92	0.29	0.04	0.22	1.06	3.41
C8	240	8/13/18		7.66	177	1.03	0.62	0.26	0.04	0.17	0.24	1.53
C5	241	8/14/18		7.7	118	0.54	0.46	0.23	0.03	0.15	0.17	0.94
C4	242	8/14/18		7.6	103	0.45	0.41	0.16	0.03	0.14	0.22	0.65
C6	243	8/13/18		8.57	175	0.98	0.65	0.20	0.03	0.14	0.29	1.40
C6	244	8/27/18		8.77	181	1.02	0.70	0.23	0.03	0.16	0.36	1.44
C4	245	8/27/18		7.74	105	0.47	0.43	0.16	0.03	0.15	0.24	0.68
C5	246	8/27/18		8.07	121	0.55	0.48	0.24	0.03	0.15	0.18	0.97
C7	247	8/27/18		8.31	479	2.91	2.45	0.29	0.04	0.23	1.42	4.03
C2	248	7/30/18		7.71	85	0.40	0.30	0.44	0.02	0.41	0.14	0.61
C6	249	7/30/18		7.41	159	0.83	0.61	0.24	0.03	0.19	0.30	1.21
C4	250	7/30/18		7.28	117	0.46	0.40	0.16	0.03	0.15	0.21	0.68
C5	251	7/30/18		7.41	125	0.50	0.43	0.22	0.03	0.14	0.16	0.89
C8	252	7/30/18		7.48	188	1.03	0.62	0.28	0.04	0.18	0.26	1.52
C7	253	7/30/18		7.97	476	2.81	2.28	0.28	0.04	0.22	1.27	3.92
C1	254	7/30/18		7.74	112	0.57	0.47	0.20	0.03	0.12	0.19	0.95
C3	255	7/30/18		7.25	87	0.28	0.33	0.17	0.03	0.11	0.16	0.51
F1	256	8/23/18		7.14	63	0.18	0.26	0.14	0.02	0.08	0.09	0.43
F2	257	8/23/18		6.07	50	0.11	0.13	0.15	0.02	0.09	0.02	0.30
F3	258	8/23/18		6.19	64	0.10	0.18	0.20	0.05	0.18	0.08	0.25
C7	259	9/4/18	17.7	8.24	480	2.88	2.36	0.30	0.04	0.25	1.50	3.86
C8	260	9/4/18	18.1	7.67	212	1.24	0.73	0.29	0.05	0.19	0.37	1.76
C5	261	9/4/18	21.03	7.97	128	0.57	0.49	0.24	0.03	0.15	0.19	0.99
C1	262	9/4/18	18.2	8.07	113	0.53	0.47	0.20	0.02	0.11	0.18	0.96
C2	263	9/4/18	16.3	7.81	94	0.44	0.41	0.15	0.03	0.11	0.15	0.76
C3	264	9/4/18	21.5	7.4	85	0.34	0.39	0.18	0.03	0.11	0.17	0.63
C4	265	9/4/18	21.3	7.96	102	0.47	0.43	0.17	0.03	0.15	0.24	0.72

**Table B.12.** Table des mesures et analyses des campagnes (8). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^{2-}$
C6	266	9/4/18	24.4	9.1	176		1.02	0.70	0.25	0.03	0.17	0.38	1.45
C2	267	8/28/18		8.38	252		0.44	0.40	0.14	0.02	0.10	0.14	0.76
C1	268	8/28/18		8.2	118		0.52	0.45	0.20	0.02	0.11	0.17	0.91
C8	269	8/28/18		7.71	215		1.19	0.71	0.29	0.06	0.20	0.31	1.72
E1	270	9/3/18		7.11	91		0.33	0.38	0.18	0.03	0.12	0.18	0.60
E7	271	8/30/18		7.48	168		0.80	0.68	0.23	0.03	0.16	0.35	1.21
E8	272	8/30/18		7.49	228		1.37	0.90	0.22	0.03	0.16	0.35	2.00
E5	273	8/30/18		7.89	767		5.54	3.14	0.17	0.02	0.21	2.60	6.05
E11	274	9/3/18		6.83	122		0.72	0.58	0.20	0.04	0.18	0.34	1.01
E10	275	9/3/18		6.94	110		0.48	0.48	0.17	0.03	0.15	0.22	0.77
E9	276	9/3/18		7.14	94		0.34	0.42	0.15	0.01	0.17	0.33	0.40
F4	277	8/23/18		6.91	48		0.17	0.17	0.12	0.02	0.07	0.07	0.29
E4	278	8/30/18		7.01	57		0.16	0.16	0.21	0.02	0.08	0.16	0.31
E6	279	8/30/18		7.13	127		0.53	0.58	0.19	0.01	0.09	0.37	0.87
A11	280	9/11/18	15.8	6.64	74	0.01	0.26	0.20	0.22	0.01	0.13	0.11	0.47
A10	281	9/11/18	14.3	6.65	223	0.24	0.91	0.62	0.35	0.05	0.20	0.28	1.40
A12	282	9/11/18	18	7.52	1013		3.99	4.59	0.16	0.01	0.19	0.43	8.13
A9	283	9/11/18	17	7.81	78		0.37	0.23	0.31	0.04	0.12	0.09	0.76
A7	284	9/11/18	21	7.02	140	0.01	0.57	0.53	0.26	0.09	0.13	0.14	1.18
A1	285	9/11/18	11.8	7.18	29	0.09	0.08	0.10	0.10	0.01	0.06	0.05	0.16
A2	286	9/11/18	17.9	7.86	491	0.14	2.98	2.55	0.08	0.02	0.11	0.10	5.40
A3	287	9/11/18	15	7.46	212	0.08	0.16	0.20	0.12	0.00	0.06	0.08	0.34
A4	288	9/11/18	16.4	8.1	231		1.25	1.53	0.17	0.03	0.11	0.50	2.35
A5	289	9/11/18	12.2	6.22	52	0.70	0.16	0.18	0.21	0.04	0.15	0.08	0.36
E7	290	9/6/18		8.04	314		0.87	0.73	0.24	0.03	0.17	0.39	1.31
E8	291	9/6/18		7.86	195		1.15	0.79	0.23	0.03	0.17	0.39	1.63
E5	292	9/6/18		7.76	744		5.88	3.25	0.17	0.03	0.21	2.72	6.38
C7	293	9/17/18	17.8	8.23	486		2.93	2.47	0.30	0.04	0.24	1.55	3.95
C8	294	9/17/18	18.1	7.55	202		1.35	0.79	0.30	0.05	0.19	0.36	1.92
C5	295	9/17/18	20.6	8.17	127		0.59	0.51	0.26	0.03	0.15	0.20	1.04
C1	296	9/17/18	17.8	8.35	129		0.57	0.50	0.20	0.02	0.11	0.19	0.99
C2	297	9/17/18	16.9	8.4	103		0.45	0.42	0.14	0.02	0.09	0.15	0.78
C3	298	9/17/18	21	7.22	84		0.31	0.38	0.18	0.03	0.15	0.16	0.59
C4	299	9/17/18	20.9	8.22	119		0.45	0.43	0.16	0.02	0.15	0.25	0.66
C6	300	9/17/18	23.8	9.1	182		1.02	0.70	0.25	0.03	0.12	0.18	1.68
F5	301	9/17/18	16.2	7.07	90		0.27	0.24	0.23	0.05	0.16	0.10	0.40
E7	302	9/13/18		7.48	237		0.85	0.71	0.25	0.03	0.18	0.40	1.24
E8	303	9/13/18		7.7	210		1.16	0.80	0.24	0.03	0.17	0.40	1.64

**Table B.13.** Table des mesures et analyses des campagnes (9). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^{2-}$
E5	304	9/13/18		7.86	729		5.31	3.11	0.20	0.06	0.24	1.99	6.38
E1	305	9/13/18		7.27	93		0.49	0.47	0.18	0.03	0.12	0.24	0.78
E1	306	9/17/18		7.12	88		0.32	0.38	0.18	0.02	0.11	0.19	0.59
E3	307	8/21/18		6.84	120		0.55	0.47	0.22	0.04	0.14	0.17	0.96
E2	308	8/21/18		7.9	380		2.21	1.82	0.27	0.04	0.20	1.00	3.13
E3	309	9/4/18		6.92	127		0.62	0.52	0.23	0.04	0.15	0.21	1.05
E2	310	8/30/18		7.85	404		2.36	1.97	0.28	0.04	0.21	1.13	3.30
E3	311	9/11/18		6.89	128		0.62	0.53	0.31	0.03	0.17	0.21	1.10
E2	312	9/6/18			512		2.38	2.00	0.28	0.04	0.21	1.19	3.29
C1	313	9/11/18					0.59	0.52	0.20	0.02	0.11	0.21	1.02
C2	314	9/11/18					0.45	0.42	0.15	0.02	0.10	0.15	0.78
C3	315	9/11/18					0.32	0.38	0.17	0.02	0.11	0.18	0.59
C4	316	9/11/18					0.45	0.43	0.16	0.02	0.15	0.25	0.67
C5	317	9/11/18					0.57	0.50	0.25	0.03	0.15	0.19	1.00
C6	318	9/11/18					1.09	0.74	0.24	0.03	0.17	0.42	1.51
C7	319	9/11/18					2.90	2.47	0.29	0.04	0.23	1.53	3.96
C7	320	9/25/18	18.6	8.25	500		3.59	2.96	0.34	0.05	0.25	1.64	5.70
A12	321	9/25/18	16.4	7.75	768		4.27	4.86	0.17	0.02	0.19	0.45	8.81
C5	322	9/25/18	20.3	8.08	135		0.91	0.82	0.45	0.04	0.16	0.20	1.98
A9	323	9/25/18	15.7	8.08	95		0.41	0.25	0.34	0.04	0.09	0.07	0.92
A7	324	9/25/18	20	7.6	184	0.01	0.54	0.49	0.25	0.05	0.11	0.14	1.35
C1	325	9/25/18	16.8	8.13	128		0.65	0.60	0.21	0.02	0.11	0.20	1.18
C2	326	9/25/18	16.6	8.12	102		0.54	0.49	0.17	0.03	0.10	0.16	1.04
A1	327	9/25/18	11.3	8.03	39	0.09	0.12	0.14	0.12	0.01	0.07	0.05	1.85
A2	328	9/25/18	17.2	8.06	439	0.17	3.47	2.93	0.09	0.02	0.10	0.10	6.39
A3	329	9/25/18	11.8	8.03	47	0.08	0.29	0.32	0.13	0.01	0.06	0.08	0.66
A4	330	9/25/18	13.6	8.49	233		1.35	1.66	0.19	0.03	0.11	0.53	2.60
A5	331	9/25/18	12.2	7.06	56	0.72	0.18	0.20	0.23	0.04	0.15	0.08	0.43
C3	332	9/25/18	20.4	7.74	90		0.38	0.44	0.20	0.03	0.12	0.18	0.76
C4	333	9/25/18	20.3	8.16	59		0.55	0.50	0.19	0.03	0.15	0.25	0.89
A6	334	9/25/18	13	6.63	291		1.08	1.95	0.16	0.03	0.20	1.94	1.10
C6	335	9/25/18	21.5	9.24	187		1.19	0.80	0.29	0.03	0.17	0.44	1.70
C8	336	9/25/18	20.2	8.56	232		1.60	0.92	0.35	0.06	0.20	0.36	2.36
A10	337	9/25/18	18	7.11	156	0.30	0.90	0.61	0.35	0.05	0.20	0.28	1.38
F4	338	9/20/18		6.88	48		0.17	0.16	0.11	0.02	0.07	0.06	0.28
E1	339	9/24/18		7.29	159		0.33	0.39	0.18	0.03	0.12	0.19	0.61
E11	340	9/17/18		6.91	120		0.53	0.48	0.18	0.04	0.16	0.27	0.80
E10	341	9/17/18		6.97	116		0.51	0.50	0.18	0.03	0.16	0.23	0.83

**Table B.14.** Table des mesures et analyses des campagnes (10). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
E9	342	9/17/18		7.19	97		0.36	0.45	0.15	0.01	0.17	0.35	0.43
E11	343	9/24/18		6.65	134		0.54	0.49	0.26	0.06	0.23	0.28	0.83
E10	344	9/24/18		6.93	119		0.53	0.51	0.18	0.03	0.16	0.24	0.85
E9	345	9/24/18		7.19	98		0.37	0.46	0.15	0.01	0.17	0.36	0.45
E7	346	9/20/18		7.36	175		0.86	0.70	0.25	0.03	0.16	0.42	1.25
E8	347	9/20/18		7.65	215		1.24	0.83	0.27	0.03	0.22	0.41	1.73
E5	348	9/20/18		7.81	720		5.43	3.18	0.19	0.06	0.22	2.01	6.56
E4	349	9/20/18		7.65	58		0.35	0.27	0.22	0.02	0.10	0.23	0.53
E6	350	9/20/18		7.27	126		0.54	0.58	0.19	0.01	0.09	0.39	0.85
A11	351	10/2/18	12.2	6.96	100	0.01	0.28	0.22	0.24	0.02	0.14	0.11	0.56
A10	352	10/2/18	13.4	6.78	156	0.23	0.73	0.50	0.30	0.05	0.20	0.27	1.05
A12	353	10/2/18	14.3	7.67	739		4.37	5.01	0.16	0.02	0.19	0.45	8.93
A9	354	10/2/18	11.2	8.02	76		0.31	0.21	0.27	0.03	0.12	0.11	0.60
A7	355	10/2/18	14.5	7.36	126	0.01	0.51	0.48	0.23	0.04	0.11	0.14	1.06
A1	356	10/2/18	11.6	7.66	29	0.08	0.12	0.14	0.13	0.01	0.06	0.05	0.29
A2	357	10/2/18	14.9	8.13	438	0.13	3.71	3.12	0.09	0.02	0.10	0.09	6.74
A3	358	10/2/18	10.2	7.8	44	0.15	0.18	0.23	0.14	0.01	0.06	0.08	0.44
A4	359	10/2/18	11.5	7.9	233		1.55	1.85	0.19	0.03	0.11	0.54	2.96
A5	360	10/2/18	12.2	6.33	56	0.55	0.17	0.19	0.23	0.04	0.14	0.07	0.41
E1	361	10/1/18		7.02	135		0.34	0.40	0.18	0.03	0.12	0.19	0.63
E4	362	9/27/18		6.82	58		0.17	0.17	0.21	0.02	0.08	0.16	0.33
E6	363	9/27/18		6.92	129		0.54	0.59	0.19	0.01	0.09	0.39	0.86
E7	364	9/27/18		7.31	179		0.88	0.73	0.26	0.03	0.17	0.45	1.27
E8	365	9/27/18		7.66	206		1.16	0.80	0.25	0.03	0.17	0.45	1.60
E5	366	9/27/18		7.76	749		5.60	3.23	0.17	0.03	0.20	2.91	5.91
E11	367	10/1/18		6.98	134		0.77	0.62	0.23	0.04	0.22	0.39	1.06
E9	368	10/1/18		7.22	99		0.38	0.47	0.15	0.01	0.17	0.36	0.46
C1	369	10/1/18		7.5	125		0.59	0.52	0.21	0.02	0.13	0.20	1.00
C2	370	10/1/18		7.5	101		0.47	0.43	0.17	0.03	0.12	0.16	0.81
C3	371	10/1/18		7.4	91		0.34	0.41	0.18	0.03	0.12	0.19	0.63
C4	372	10/1/18		7.5	105		0.46	0.43	0.16	0.02	0.15	0.26	0.67
C5	373	10/1/18		7.51	135		0.61	0.53	0.26	0.03	0.16	0.21	1.07
C6	374	10/2/18		8.43	202		1.10	0.77	0.26	0.03	0.18	0.47	1.51
C7	375	10/2/18		8.14	505		3.03	2.53	0.30	0.04	0.24	1.67	4.00
C8	376	10/2/18		8	240		1.48	0.89	0.31	0.05	0.21	0.44	2.06
C8	377	10/9/18	15	7.69	216		1.32	0.76	0.28	0.05	0.19	0.34	1.92
C7	378	10/9/18	15.2	8.27	453		2.74	2.08	0.30	0.05	0.24	1.42	3.52
C5	379	10/9/18	16	8.02	126		0.66	0.56	0.24	0.03	0.15	0.25	1.09

**Table B.15.** Table des mesures et analyses des campagnes (11). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^{2-}$
D1	380	10/9/18	17.6	7.93	12		0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
C1	381	10/9/18	14.8	8.08	122		0.6	0.5	0.2	0.0	0.1	0.2	1.0
C2	382	10/9/18	14	7.85	102		0.5	0.4	0.1	0.0	0.1	0.2	0.8
C4	383	10/9/18	17.4	7.85	109		0.5	0.4	0.2	0.0	0.2	0.3	0.7
C3	384	10/9/18	18.8	7.46	93		0.3	0.4	0.2	0.0	0.1	0.2	0.6
C6	385	10/9/18	19	9.14	168		0.9	0.7	0.2	0.0	0.2	0.4	1.2
E1	386	10/8/18		7.02	110		0.3	0.4	0.2	0.0	0.1	0.2	0.6
E4	387	10/4/18		7.09	60		0.2	0.2	0.2	0.0	0.1	0.2	0.3
E6	388	10/4/18		6.97	129		0.5	0.6	0.2	0.0	0.1	0.4	0.9
E7	389	10/4/18		7.28	179		0.9	0.7	0.3	0.0	0.2	0.5	1.3
E8	390	10/4/18		7.4	223		1.3	0.9	0.2	0.0	0.2	0.5	1.8
E5	391	10/4/18		7.73	763		5.8	3.2	0.2	0.0	0.2	2.7	6.4
C4	392	10/22/18	14.1	7.38	108		0.5	0.5	0.1	0.0	0.1	0.2	0.7
C3	393	10/22/18	15.5	7.23	92		0.3	0.4	0.2	0.0	0.1	0.2	0.6
A5	394	10/22/18	12.7	6.16	55	0.55	0.1	0.2	0.2	0.0	0.1	0.1	0.3
A4	395	10/22/18	14	7.72	240		1.0	1.3	0.2	0.0	0.1	0.5	1.8
A3	396	10/22/18	11	7.33	47	0.33	0.1	0.2	0.1	0.0	0.1	0.1	0.3
A2	397	10/22/18	15	7.92	479	0.10	3.1	2.6	0.1	0.0	0.1	0.1	5.6
A1	398	10/22/18	10.9	7.4	33	0.08	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.4
C2	399	10/22/18	13.3	8.09	113		0.6	0.6	0.1	0.0	0.1	0.1	1.1
C1	400	10/22/18	13.4	7.85	98		0.5	0.5	0.2	0.0	0.1	0.2	0.9
A7	401	10/22/18	17.1	6.54	102	0.03	0.6	0.5	0.2	0.0	0.1	0.1	1.1
A9	402	10/22/18	13.2	7.43	88	0.13	0.4	0.2	0.3	0.0	0.1	0.1	0.7
A11	403	10/23/18	12.8	6.3	75	0.00	0.4	0.3	0.3	0.0	0.1	0.1	0.7
C8	404	10/23/18	11.2	7.64	110		0.7	0.5	0.2	0.0	0.1	0.1	1.2
A10	405	10/23/18	13	6.5	159		0.9	0.6	0.4	0.1	0.2	0.3	1.4
C7	406	10/23/18	11.9	8.32	249		1.6	1.1	0.2	0.0	0.2	0.6	2.3
A12	407	10/23/18	15.2	7.34	769		4.9	5.7	0.2	0.0	0.2	0.5	10.1
C5	408	10/23/18	12.4	8.22	100		0.6	0.6	0.2	0.0	0.1	0.2	1.2
C6	409	10/23/18	15	8.73	136		0.7	0.5	0.2	0.0	0.1	0.3	1.0
E7	410	10/11/18		7.4	179		0.9	0.7	0.2	0.0	0.2	0.4	1.3
E8	411	10/11/18		7.38	187		1.0	0.8	0.2	0.0	0.2	0.4	1.4
E5	412	10/11/18		7.46	682		5.0	2.9	0.2	0.0	0.2	1.8	6.0
E7	413	10/18/18		7.62	143		0.9	0.7	0.2	0.0	0.1	0.3	1.4
E8	414	10/18/18		7.35	191		1.1	0.8	0.2	0.0	0.1	0.3	1.7
E5	415	10/18/18		7.41	666		4.8	2.8	0.2	0.0	0.2	1.1	6.5
E4	416	10/11/18		6.95	59		0.4	0.3	0.2	0.0	0.1	0.2	0.6
E6	417	10/11/18		6.76	123		0.5	0.6	0.2	0.0	0.1	0.4	0.8

**Table B.16.** Table des mesures et analyses des campagnes (12). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
E4	418	10/17/18		6.83	59		0.19	0.18	0.22	0.02	0.08	0.17	0.35
E6	419	10/17/18		6.7	122		0.51	0.56	0.19	0.01	0.09	0.36	0.84
F1	420	10/10/18		6.89	64		0.20	0.29	0.13	0.02	0.07	0.10	0.47
F3	421	10/10/18		6.49	50		0.08	0.18	0.11	0.01	0.07	0.07	0.21
F2	422	10/10/18					0.12	0.13	0.17	0.03	0.10	0.02	0.35
C14	423	3/4/19		7.85	661		3.71	4.16	0.17	0.01	0.21	0.30	7.52
C15	424	3/4/19	11.7	8.83	1526		11.49	8.94	0.19	0.08	0.16	13.44	7.09
C16	425	3/4/19	11.4	7.59	686		5.34	3.87	0.16	0.02	0.17	0.87	8.28
G13	426	3/4/19	12.5	7	750		4.38	4.77	0.14	0.01	0.16	0.18	8.96
C17	427	3/4/19	6.4	8.08	192		0.68	0.77	0.15	0.02	0.06	0.65	0.92
G14	428	3/4/19	7.7	7.71	235		1.31	1.27	0.15	0.03	0.06	0.59	2.11
C18	429	3/4/19	7.4	8.56	98		0.38	0.40	0.18	0.02	0.08	0.23	0.68
C19	430	3/4/19	8.3	7.81	81		0.33	0.32	0.21	0.02	0.08	0.16	0.63
C20	433	3/12/19		7.47	105		0.45	0.51	0.12	0.03	0.06	0.32	0.71
G15	431	3/4/19	10.0	9.3	123		0.46	0.39	0.24	0.02	0.08	0.14	0.89
G16	432	3/12/19		7.2	59		0.18	0.23	0.17	0.02	0.09	0.09	0.42
G17	434	3/12/19		8.72	65		0.23	0.33	0.12	0.01	0.07	0.21	0.39
G18	435	3/12/19		8.53	209		1.00	1.06	0.12	0.59	0.16	0.52	2.09
G19	436	4/11/19	8.6	7.4	86		0.45	0.31	0.21	0.03	0.12	0.10	0.76
C20	437	4/11/19	10.8	7.77	38		0.11	0.10	0.13	0.02	0.11	0.09	0.16
G20	438	4/11/19	11.8	7.64	563		4.22	3.18	0.12	0.01	0.12	0.26	7.10
A13	439	4/11/19	13.3	7.01	549		5.82	2.00	0.13	0.01	0.11	0.23	7.59
A11	440	4/18/19	9.9	6.16	71	0.29	0.28	0.21	0.20	0.01	0.12	0.11	0.46
A10	441	4/18/19	11.6	6.5	162	0.27	0.78	0.53	0.30	0.04	0.18	0.25	1.16
C8	442	4/18/19	9.6	7.78	106		0.61	0.39	0.19	0.03	0.11	0.12	0.98
C7	443	4/18/19	11.0	8.3	218		1.48	1.05	0.24	0.04	0.14	0.44	2.23
A12	444	4/18/19	14.0	7.58	767		4.77	5.60	0.18	0.01	0.18	0.42	9.95
C5	445	4/18/19	11.4	8	83		0.40	0.37	0.18	0.02	0.09	0.14	0.74
A7	446	4/18/19	15.1	6.65	107	0.01	0.48	0.46	0.24	0.05	0.09	0.12	1.01
C1	447	4/18/19	10.7	7.96	77		0.39	0.36	0.19	0.02	0.08	0.15	0.74
C2	448	4/18/19	9.7	8.41	73		0.40	0.41	0.14	0.02	0.08	0.11	0.78
A1	449	4/18/19	9.3	6.82	32	0.21	0.09	0.12	0.11	0.01	0.06	0.05	0.21
A2	450	4/18/19	8.9	8	381	0.85	2.82	2.56	0.08	0.01	0.07	0.09	5.29
A3	451	4/18/19	10.1	7.35	58	1.72	0.19	0.25	0.13	0.02	0.06	0.08	0.46
A5	452	4/18/19	11.9	6.19	58	0.56	0.15	0.17	0.20	0.03	0.15	0.08	0.33
C3	453	4/18/19	12.7	7.86	75		0.27	0.33	0.15	0.02	0.09	0.16	0.52
C4	454	4/18/19	12.4	7.88	95		0.46	0.44	0.14	0.02	0.10	0.18	0.78
C6	455	4/18/19	13.8	8.27	103		0.54	0.46	0.17	0.02	0.10	0.20	0.88

**Table B.17.** Table des mesures et analyses des campagnes (13). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^{2-}$
F6	456	4/24/19	12.1		86		0.35	0.39	0.17	0.01	0.08	0.20	0.62
F7	457	4/24/19	9.5	7.14	100		0.38	0.43	0.22	0.02	0.09	0.20	0.70
F8	458	4/24/19	10.2	7.44	61		0.18	0.20	0.17	0.01	0.07	0.07	0.41
F9	459	4/24/19	9.12	7.49	61		0.18	0.38	0.09	0.01	0.06	0.07	0.49
F10	460	4/24/19	8.8	7.42	38		0.12	0.14	0.11	0.01	0.05	0.03	0.28
F11	461	4/24/19	10.7	6.17	43		0.12	0.15	0.12	0.01	0.05	0.10	0.26
A7	462	5/21/19	14.8	6.57	93	0.02	0.35	0.30	0.19	0.03	0.10	0.12	0.66
C1	463	5/21/19	12.7	7.66	75		0.30	0.24	0.16	0.01	0.09	0.14	0.47
C2	464	5/21/19	11.8	7.89	72		0.29	0.25	0.11	0.01	0.08	0.10	0.48
A1	465	5/21/19	9.7	6.7	29	0.18	0.07	0.08	0.10	0.01	0.06	0.05	0.13
A2	466	5/21/19	10.3	7.86	390		2.33	1.85	0.07	0.01	0.08	0.12	4.04
A3	467	5/21/19	10.5	7.53	48	0.75	0.15	0.17	0.11	0.01	0.05	0.07	0.31
A4	468	5/21/19	11.4	7.65	182		1.03	1.07	0.15	0.02	0.09	0.33	1.81
A5	469	5/21/19	12.2	6.2	55	1.70	0.15	0.15	0.21	0.03	0.14	0.07	0.32
C22	470	5/21/19	13.8	7.7	67		0.22	0.23	0.14	0.02	0.09	0.15	0.36
C23	471	5/21/19	13.8	7.83	66		0.22	0.24	0.14	0.02	0.09	0.14	0.38
C3	472	5/21/19	14.6	7.64	66		0.22	0.24	0.14	0.02	0.10	0.14	0.37
F5	473	5/21/19	12.5	6.52	64		0.19	0.16	0.17	0.02	0.12	0.10	0.25
C4	474	5/21/19	14.3	8.04	88		0.40	0.33	0.14	0.02	0.11	0.18	0.60
A6	475	5/21/19	11.2	6.21	201		0.62	0.98	0.12	0.02	0.16	1.28	0.31
C5	476	5/21/19	16.2	8.61	79		0.35	0.28	0.17	0.02	0.09	0.13	0.59
A11	477	5/21/19	10.6	5.85	64	0.50	0.25	0.16	0.19	0.01	0.12	0.11	0.38
C24	478	5/22/19	14.8	7.95	167		0.89	0.54	0.17	0.02	0.12	0.36	1.15
C25	479	5/22/19	15.5	8.25	594		4.95	2.38	0.19	0.04	0.18	1.81	5.57
C6	480	5/22/19	14.2	8.51	104		0.61	0.47	0.16	0.02	0.11	0.23	0.93
A13	481	5/22/19	13.7	7.5	615	1.82	4.24	2.46	0.12	0.01	0.13	0.18	6.51
A12	482	5/22/19	14.4	7.63	764		4.15	4.34	0.16	0.01	0.19	0.39	8.07
C7	483	5/22/19	16.5	9.3	241		1.44	0.93	0.22	0.03	0.14	0.49	1.98
C15	484	5/22/19	15.1	8.63	1411		10.13	6.72	0.18	0.05	0.16	11.94	4.97
A10	485	5/22/19	12.4	6.62	162		0.87	0.52	0.33	0.04	0.19	0.44	1.07
C8	486	5/22/19	15.5	7.74	94		0.46	0.27	0.19	0.03	0.11	0.11	0.72
G21	487	5/22/19	16.8	8.51	478		2.54	2.58	0.13	0.02	0.15	0.44	4.67
C26	488	5/22/19	17.8	8.77	184		0.96	0.65	0.18	0.02	0.12	0.38	1.32
E12	489	4/20/19		6.61	82		0.21	0.29	0.14	0.01	0.07	0.12	0.46
A11	490	6/19/19	13.4	6.16	72	0.16	0.34	0.22	0.24	0.01	0.12	0.10	0.56
C8	491	6/19/19	17.7	7.81	144	171	0.75	0.41	0.23	0.03	0.14	0.19	1.06
A10	492	6/19/19	14.7	6.67	156	0.29	0.80	0.48	0.31	0.04	0.20	0.26	1.12
C7	493	6/19/19	19.3	8.26	340		1.91	1.28	0.26	0.03	0.18	0.80	2.49

**Table B.18.** Table des mesures et analyses des campagnes (14). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^{2-}$
C5	494	6/19/19	20.8	7.94	101		0.45	0.35	0.19	0.02	0.11	0.18	0.72
A7	495	6/19/19	19	6.97	96	0.01	0.41	0.34	0.21	0.04	0.10	0.12	0.77
C1	496	6/19/19	19.3	7.62	88		0.37	0.29	0.18	0.02	0.10	0.16	0.58
C2	497	6/19/19	19.4	7.86	86		0.36	0.31	0.14	0.02	0.09	0.16	0.56
A1	498	6/19/19	13.6	6.93	32	0.16	0.09	0.10	0.11	0.02	0.06	0.06	0.19
A2	499	6/19/19	15.3	7.84	404	0.33	2.76	2.15	0.08	0.01	0.08	0.10	4.78
A3	500	6/19/19	13.8	7.58	88	0.32	0.17	0.19	0.13	0.01	0.06	0.08	0.36
A5	501	6/19/19	15.2	6.26	54	1.14	0.16	0.16	0.22	0.04	0.16	0.08	0.32
C3	502	6/19/19	20.2	7.77	77		0.25	0.27	0.15	0.02	0.10	0.17	0.40
C4	503	6/19/19	21	8.25	97		0.39	0.33	0.15	0.02	0.13	0.21	0.54
A13	504	6/19/19	18	7.18	618	0.50	4.03	2.69	0.13	0.01	0.13	0.17	6.52
C6	505	6/19/19	25	8.26	127		0.60	0.41	0.18	0.02	0.13	0.27	0.80
E12	506	6/6/19		6.44	74		0.22	0.29	0.14	0.01	0.08	0.13	0.46
A11	507	7/10/19	15	6.05	72	0.06	0.30	0.23	0.22	0.01	0.13	0.10	0.52
A10	508	7/10/19	15.6	6.78	162	0.29	0.78	0.54	0.31	0.05	0.20	0.28	1.14
C8	509	7/10/19	20.5	7.54	163		0.74	0.48	0.26	0.04	0.16	0.17	1.16
C30	510	7/10/19	16.9	7.59	236		1.33	0.85	0.36	0.04	0.19	0.37	1.93
C15	511	7/10/19	17	8.24	1525		11.87	9.51	0.21	0.07	0.17	13.74	7.74
C7	512	7/10/19	21	8.36	436		2.80	2.23	0.30	0.04	0.21	1.22	3.94
C26	513	7/10/19	24	8.09	280		1.75	1.33	0.26	0.04	0.16	0.73	2.48
A12	514	7/10/19	16	7.69	785		5.03	5.75	0.18	0.02	0.19	0.44	10.35
C5	515	7/10/19	25	8.42	117		0.54	0.45	0.22	0.02	0.12	0.16	0.95
A7	516	7/10/19	21.4	6.95	128	0.01	0.47	0.44	0.22	0.04	0.11	0.13	0.94
C1	517	7/10/19	23.7	8.03	105		0.50	0.44	0.19	0.03	0.10	0.16	0.87
C29	518	7/10/19	20.1	7.93	116		0.41	0.42	0.16	0.02	0.08	0.22	0.69
C2	519	7/10/19	20.8	7.97	91		0.42	0.40	0.15	0.02	0.09	0.17	0.71
A1	520	7/10/19	12	6.3	34		0.09	0.11	0.10	0.01	0.06	0.06	0.18
G12	521	7/10/19	13.1	6.46	172	0.28	0.80	0.73	0.30	0.05	0.37	0.27	1.18
G12	521	7/10/19	13.1	6.46	172	0.28	0.80	0.73	0.30	0.05	0.37	0.27	1.18
G12	521	7/10/19	13.1	6.46	172	0.28	0.80	0.73	0.30	0.05	0.37	0.27	1.18
G12	521	7/10/19	13.1	6.46	172	0.28	0.80	0.73	0.30	0.05	0.37	0.27	1.18
A2	522	7/10/19	17	7.77	482	0.17	3.30	2.71	0.09	0.02	0.12	0.09	5.90
A3	523	7/10/19	12.4	6.36	43	0.20	0.15	0.19	0.11	0.00	0.06	0.09	0.30
A5	524	7/10/19	13.2	6.73	53	1.10	0.15	0.17	0.20	0.03	0.15	0.09	0.30
C23	525	7/10/19	22.3	7.38	82		0.30	0.37	0.18	0.02	0.11	0.17	0.57
C22	526	7/10/19	21.6	7.07	83		0.31	0.37	0.17	0.03	0.10	0.20	0.56
C3	527	7/10/19	22	7.27	81		0.30	0.36	0.17	0.02	0.11	0.18	0.56
C4	528	7/10/19	23.1	7.5	103		0.48	0.44	0.17	0.03	0.13	0.23	0.73

**Table B.19.** Table des mesures et analyses des campagnes (15). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
C27	529	7/10/19	19.3	7.35	60		0.18	0.26	0.12	0.01	0.13	0.25	0.18
C28	530	7/11/19	21.2	6.93	100		0.45	0.43	0.19	0.03	0.13	0.22	0.73
A13	531	7/11/19	14.0	6.85	607	0.35	4.46	3.19	0.12	0.01	0.13	0.20	7.43
C6	532	7/11/19	21.5	8.34	150		0.84	0.63	0.22	0.03	0.14	0.32	1.26
C25	533	7/11/19	21.5	7.84	575		4.39	2.45	0.22	0.06	0.22	1.96	4.94
C24	534	7/11/19	24.5	8.28	262		1.76	1.12	0.24	0.04	0.16	0.65	2.35
A11	535	7/22/19	13.5	6.025	96		0.30	0.23	0.22	0.04	0.16	0.11	0.53
A10	536	7/22/19	14.2	6.663	155	0.04	0.89	0.61	0.35	0.05	0.20	0.28	1.35
C8	537	7/22/19	20.8	7.34	200		1.19	0.70	0.30	0.05	0.18	0.29	1.75
C7	538	7/22/19	27.5	8.117	466		2.86	2.44	0.29	0.04	0.21	1.47	3.95
C5	539	7/22/19	25.6	7.611	122		0.56	0.49	0.23	0.03	0.14	0.18	1.00
A7	540	7/22/19	20.5	6.59	109	0.01	0.56	0.52	0.25	0.05	0.10	0.13	1.13
C1	541	7/22/19	23.9	8.06	112		0.54	0.48	0.20	0.02	0.10	0.18	0.94
C2	542	7/22/19	21.7	7.84	101		0.45	0.43	0.16	0.02	0.10	0.18	0.76
A1	543	7/22/19	14.0	7.2	33	0.50	0.07	0.10	0.10	0.01	0.06	0.06	0.15
A2	544	7/22/19	19.0	7.84	484	0.10	3.32	2.75	0.08	0.02	0.11	0.10	5.95
A3	545	7/22/19	14.5	7.244	41	0.13	0.21	0.25	0.11	0.00	0.06	0.09	0.42
A5	546	7/22/19	13.5	6.081	55	1.10	0.15	0.17	0.20	0.03	0.15	0.08	0.31
C3	547	7/22/19	24.3	7.28	84		0.31	0.37	0.18	0.03	0.11	0.18	0.58
C4	548	7/22/19	24.8	7.75	105		0.48	0.44	0.18	0.04	0.15	0.24	0.73
A13	549	7/22/19	15.0	7.28	598	0.35	4.54	3.10	0.13	0.01	0.13	0.22	7.42
C6	550	7/22/19	28.0	9.5	163		0.88	0.64	0.24	0.03	0.16	0.37	1.25
E4	551	7/11/19		7.04	66		0.17	0.16	0.21	0.02	0.09	0.16	0.31
E6	552	7/11/19		7.092	121		0.52	0.57	0.19	0.01	0.09	0.34	0.86
F11	553	7/16/19		6.096	42		0.11	0.15	0.12	0.01	0.06	0.12	0.20
F8	554	7/16/19		6.69	55		0.19	0.20	0.17	0.01	0.07	0.07	0.41
F6	555	7/16/19		6.846	82		0.31	0.34	0.18	0.01	0.09	0.22	0.49
C1	556	7/16/19	20.5	7.673	111		0.53	0.47	0.19	0.02	0.10	0.17	0.92
C2	557	7/16/19	17.9	7.458	92		0.43	0.41	0.15	0.02	0.10	0.13	0.76
C3	558	7/16/19	20.1	7.232	84		0.31	0.38	0.18	0.02	0.11	0.18	0.58
C4	559	7/16/19	22.8	7.62	106		0.47	0.44	0.17	0.03	0.14	0.23	0.72
C5	560	7/16/19	23.5	7.452	116		0.00	0.47	0.23	0.03	0.13	0.17	0.43
C6	561	7/15/19	25.0	9.274	165		0.92	0.66	0.22	0.03	0.15	0.36	1.33
C7	562	7/15/19	21.9	8.256	452		2.85	2.36	0.29	0.04	0.21	1.37	3.96
C8	563	7/15/19	21.6	7.7	188		1.09	0.65	0.28	0.04	0.17	0.26	1.62
C10	564	7/15/19	21.2	7.185	108		0.50	0.44	0.17	0.02	0.12	0.25	0.75
C26	565	8/5/19	23.7	7.69	341		2.06	1.63	0.29	0.04	0.19	1.02	2.82
C15	566	8/5/19	16.7	8.11	1556		12.29	10.09	0.21	0.09	0.18	14.84	7.65

**Table B.20.** Table des mesures et analyses des campagnes (16). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
C8	567	8/5/19	20.7	7.57	216		1.30	0.77	0.31	0.05	0.19	0.34	1.89
A10	568	8/5/19	14.2	6.71	152	0.3	0.77	0.52	0.31	0.04	0.20	0.27	1.09
C31	569	8/5/19	16.8	7.67	126		0.61	0.40	0.27	0.03	0.16	0.13	0.99
G22	570	8/5/19	22.5	7.84	101		0.52	0.36	0.25	0.02	0.17	0.09	0.91
A11	571	8/5/19	16.7	6.82	75	0.0	0.29	0.22	0.23	0.01	0.13	0.11	0.51
C7	572	8/5/19	24.7	8.37	481		3.00	2.65	0.30	0.04	0.23	1.64	4.12
A12	573	8/5/19	16	7.43	754		4.44	5.19	0.17	0.02	0.19	0.44	9.18
C5	574	8/5/19	27.5	9.2	132		0.67	0.61	0.27	0.03	0.17	0.20	1.22
A7	575	8/5/19	23.5	6.92	128	0.0	0.50	0.47	0.23	0.04	0.11	0.13	1.01
C1	576	8/5/19	24.2	8.88	117		0.57	0.50	0.21	0.02	0.11	0.18	1.00
C2	577	8/5/19	22.3	7.93	105		0.46	0.44	0.19	0.03	0.12	0.19	0.78
C29	578	8/5/19	24.1	8.59	97		0.42	0.43	0.17	0.02	0.09	0.23	0.71
A1	579	8/5/19	11.4	6.72	31	0.1	0.08	0.11	0.11	0.01	0.07	0.06	0.17
G12	580	8/5/19	14.8	6.69	170	0.1	0.78	0.72	0.28	0.05	0.35	0.26	1.16
G12	580	8/5/19	14.8	6.69	170	0.1	0.78	0.72	0.28	0.05	0.35	0.26	1.16
G12	580	8/5/19	14.8	6.69	170	0.1	0.78	0.72	0.28	0.05	0.35	0.26	1.16
G12	580	8/5/19	14.8	6.69	170	0.1	0.78	0.72	0.28	0.05	0.35	0.26	1.16
A2	581	8/5/19	19	7.77	476	0.1	3.25	2.70	0.09	0.02	0.11	0.09	5.85
C32	582	8/5/19	14.8	7.26	146		0.85	0.82	0.10	0.01	0.07	0.30	1.42
A3	583	8/5/19	13.8	6.87	41	0.1	0.14	0.19	0.11	0.00	0.06	0.09	0.29
C33	584	8/5/19	18.8	7.67	170		0.92	0.88	0.14	0.02	0.15	0.40	1.40
C34	585	8/5/19	20.2	7.96	161		0.96	0.72	0.15	0.03	0.12	0.19	1.51
C35	586	8/6/19	18	6.7	86		0.29	0.40	0.20	0.03	0.10	0.22	0.56
C36	587	8/6/19	18	6.96	139		0.74	0.62	0.16	0.03	0.12	0.21	1.19
C37	588	8/6/19	17.4	6.85	55		0.18	0.21	0.15	0.02	0.15	0.17	0.21
C38	589	8/6/19	19.4	7.06	121		0.58	0.54	0.17	0.03	0.14	0.24	0.92
C27	590	8/6/19	18.2	6.98	62		0.19	0.28	0.12	0.01	0.13	0.27	0.18
C3	591	8/6/19	20.3	7.09	89		0.34	0.40	0.19	0.03	0.12	0.18	0.66
F5	592	8/6/19	15	5.88	72		0.25	0.23	0.22	0.03	0.14	0.10	0.36
A5	593	8/6/19	12.7	6.05	55	0.8	0.15	0.17	0.20	0.03	0.15	0.08	0.32
C39	594	8/6/19	19.1	6.95	121		0.42	0.60	0.19	0.02	0.12	0.27	0.80
C4	595	8/6/19	23	7.53	108		0.50	0.46	0.19	0.03	0.15	0.25	0.78
A13	596	8/6/19	15	7.08	602	0.4	4.58	2.98	0.12	0.01	0.13	0.23	7.32
C6	597	8/6/19	27.6	9.16	175		1.08	0.78	0.25	0.03	0.16	0.40	1.57
C25	598	8/6/19	27	8.16	555		3.86	2.45	0.21	0.05	0.22	2.03	4.33
C24	599	8/6/19	26.8	8.24	315		2.08	1.32	0.29	0.04	0.20	1.00	2.54
A10	600	8/20/19	14.8	6.32	152	0.1	0.88	0.59	0.33	0.05	0.20	0.28	1.29
C8	601	8/20/19	20.3	7.56	212		1.33	0.79	0.32	0.05	0.20	0.34	1.94

**Table B.21.** Table des mesures et analyses des campagnes (17). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
C7	602	8/20/19	20.4	7.91	506		3.14	2.86	0.29	0.04	0.24	1.78	4.31
C5	603	8/20/19	21.6	7.2	134.3		0.63	0.55	0.26	0.04	0.16	0.20	1.13
A7	604	8/21/19	16.8	6.21	112.8	0.0	0.58	0.54	0.24	0.05	0.10	0.13	1.16
C1	605	8/21/19	16.4	7.08	121.4		0.59	0.51	0.22	0.02	0.12	0.19	0.98
C2	606	8/21/19	16	6.98	103.7		0.48	0.46	0.17	0.02	0.11	0.19	0.81
A1	607	8/21/19	11.5	6.05	29.7	0.1	0.08	0.11	0.10	0.01	0.06	0.06	0.17
A2	608	8/21/19	16.9	7.83	473	0.1	3.47	2.88	0.08	0.02	0.11	0.10	6.24
A3	609	8/21/19	14.1	6.96	42.6	0.1	0.15	0.20	0.12	0.01	0.06	0.08	0.32
A5	610	8/21/19	13.8	5.94	52.4	0.7	0.15	0.17	0.20	0.03	0.15	0.08	0.32
C3	611	8/21/19	20.5	7.09	96		0.36	0.42	0.19	0.03	0.12	0.19	0.68
C4	612	8/21/19	21.4	7.87	110.3		0.49	0.47	0.20	0.03	0.15	0.25	0.77
A13	613	8/21/19	15.2	7.07	589	0.4	4.63	2.79	0.13	0.01	0.13	0.26	7.16
C6	614	8/21/19	24	8.9	176		1.09	0.78	0.26	0.03	0.17	0.41	1.58
E9	615	7/29/19		6.74	91		0.35	0.43	0.15	0.01	0.16	0.33	0.35
E9	616	8/19/19		6.58	76.9		0.37	0.46	0.15	0.01	0.17	0.34	0.37
F11	617	8/2/19		6.1	42.9		0.12	0.16	0.12	0.01	0.07	0.13	0.21
F8	618	8/2/19		6.04	57		0.19	0.21	0.17	0.01	0.07	0.07	0.43
F6	619	8/2/19		6.12	84.2		0.33	0.35	0.18	0.01	0.09	0.22	0.51
E4	620	8/15/19		6.2	57.4		0.17	0.17	0.21	0.02	0.09	0.16	0.32
E6	621	8/15/19		6.24	123.6		0.55	0.58	0.19	0.01	0.09	0.37	0.88
E12	622	7/26/19		6.13	76.2		0.27	0.40	0.16	0.02	0.08	0.14	0.62
C26	623	9/3/19	20.4	7.3	350		2.12	1.63	0.30	0.04	0.20	1.10	2.79
C15	624	9/3/19	14.7	8.19	1579		12.35	10.13	0.21	0.08	0.18	15.21	7.36
C8	625	9/3/19	17.4	7.23	238		1.68	1.05	0.32	0.05	0.21	0.69	2.18
A10	626	9/3/19	17.3	6.47	146.1	0.0	0.96	0.64	0.37	0.06	0.21	0.28	1.44
C41	627	9/3/19	17.7	7.37	146.7		0.81	0.58	0.25	0.04	0.14	0.14	1.38
C7	628	9/3/19	19.8	8.14	507		3.11	2.71	0.31	0.04	0.25	1.76	4.17
A12	629	9/3/19	12	7.45	736		4.72	5.51	0.17	0.01	0.19	0.45	9.77
C5	630	9/3/19	23	8.54	131.5		0.63	0.54	0.26	0.03	0.16	0.20	1.10
A7	631	9/3/19	16	6.68	135.9	0.0	0.61	0.58	0.26	0.05	0.11	0.14	1.25
C1	632	9/3/19	22	8.09	122		0.66	0.57	0.22	0.02	0.12	0.23	1.12
C4	633	9/3/19	22.9	7.65	112.8		0.63	0.63	0.20	0.03	0.16	0.28	1.05
C3	634	9/3/19	22.3	7.73	96.5		0.38	0.45	0.20	0.03	0.12	0.20	0.71
F5	635	9/3/19	15	5.79	72.96		0.25	0.23	0.21	0.03	0.14	0.10	0.35
C22	636	9/3/19	21	6.53	97.8		0.39	0.44	0.19	0.03	0.11	0.26	0.66
C23	637	9/3/19	21.9	7.08	101		0.39	0.47	0.21	0.03	0.13	0.22	0.70
A5	638	9/3/19	12.7	5.89	54.8	0.5	0.15	0.17	0.20	0.03	0.15	0.08	0.33
A3	639	9/3/19	13.9	6.67	42.6	0.1	0.14	0.19	0.11	0.01	0.07	0.09	0.30

**Table B.22.** Table des mesures et analyses des campagnes (18). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^{2-}$
A2	640	9/3/19	21	7.61	461	0.1	3.35	2.79	0.08	0.01	0.11	0.10	6.02
G12	641	9/3/19	14	6.25	181	0.2	1.05	0.92	0.31	0.06	0.33	0.25	1.71
G12	641	9/3/19	14	6.25	181	0.2	1.05	0.92	0.31	0.06	0.33	0.25	1.71
G12	641	9/3/19	14	6.25	181	0.2	1.05	0.92	0.31	0.06	0.33	0.25	1.71
G12	641	9/3/19	14	6.25	181	0.2	1.05	0.92	0.31	0.06	0.33	0.25	1.71
A1	642	9/3/19	11	5.89	30	0.1	0.10	0.12	0.11	0.01	0.07	0.06	0.19
C2	643	9/3/19	19	7.28	105		0.48	0.46	0.17	0.02	0.10	0.19	0.80
C29	644	9/3/19	18	7.25	103		0.44	0.45	0.17	0.02	0.09	0.24	0.73
A13	645	9/4/19	14	6.93	586	0.2	5.66	3.11	0.14	0.01	0.13	0.28	8.49
C6	646	9/4/19	19	7.87	192		1.05	0.76	0.28	0.03	0.17	0.44	1.51
C25	647	9/4/19	19	7.75	586		4.18	2.52	0.22	0.05	0.23	2.11	4.62
C24	648	9/4/19	18	7.77	357		2.33	1.38	0.35	0.04	0.22	1.29	2.58
C8	649	9/18/19	20	7.4	227		1.31	0.77	0.33	0.05	0.20	0.34	1.90
A10	650	9/18/19	17	6.25	149	0.0	0.74	0.49	0.30	0.04	0.20	0.28	1.00
C7	651	9/18/19	21	8.1	494		3.04	2.60	0.32	0.04	0.24	1.74	4.02
C5	652	9/18/19	24	7.93	136		0.71	0.62	0.29	0.03	0.17	0.25	1.19
C1	653	9/18/19	20	7.89	124		0.62	0.55	0.22	0.02	0.12	0.22	1.06
C2	654	9/18/19	19	7.49	105		0.50	0.47	0.17	0.02	0.10	0.21	0.83
A1	655	9/18/19	14	6	29	0.0	0.09	0.12	0.10	0.01	0.06	0.06	0.17
A2	656	9/18/19	21	7.7	358	0.1	2.14	2.03	0.07	0.01	0.13	0.28	1.19
A3	657	9/18/19	16	6.79	40	0.1	0.19	0.24	0.11	0.00	0.06	0.09	0.39
A5	658	9/18/19	14	6.01	55	0.4	0.15	0.17	0.20	0.03	0.15	0.08	0.31
C3	659	9/18/19	21	6.8	100		0.39	0.47	0.21	0.03	0.12	0.21	0.74
C4	660	9/18/19	21	7.27	115		0.51	0.48	0.21	0.03	0.16	0.28	0.79
A13	661	9/18/19	16	6.94	583	0.2	5.44	3.02	0.14	0.01	0.14	0.28	8.17
G23	662	9/18/19		6.06	69		0.20	0.19	0.20	0.02	0.16	0.08	0.28
E4	663	8/26/19		5.9	58		0.17	0.16	0.21	0.02	0.09	0.16	0.26
E4	664	9/13/19		5.82	58		0.16	0.16	0.22	0.02	0.09	0.17	0.30
E12	665	8/20/19		6.1	78		0.26	0.40	0.16	0.02	0.08	0.14	0.62
E9	666	9/9/19		6.41	100		0.38	0.48	0.15	0.01	0.16	0.36	0.48
E9	667	9/16/19		6.19	104		0.39	0.50	0.14	0.01	0.16	0.37	0.49
C10	668	7/29/19		6.36	156		0.54	0.48	0.18	0.02	0.13	0.29	0.79
C10	669	8/12/19		6.45	128		0.60	0.53	0.18	0.02	0.13	0.32	0.87
E6	670	8/26/19		6.47	123		0.55	0.60	0.19	0.01	0.09	0.38	0.88
E6	671	9/13/19		6.52	126		0.56	0.61	0.19	0.01	0.09	0.39	0.89
C6	672	9/9/19		7.52	116		0.52	0.49	0.23	0.03	0.14	0.27	0.85
E5	673	7/11/19		6.85	677		5.19	3.11	0.17	0.02	0.20	2.20	6.09
E5	674	8/1/19		7.55	672		5.16	3.10	0.20	0.06	0.24	1.37	6.82

**Table B.23.** Table des mesures et analyses des campagnes (19). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
E9	675	10/7/19		7.19	113		0.41	0.52	0.14	0.01	0.16	0.39	0.51
C38	676	10/9/19					0.63	0.60	0.18	0.03	0.14	0.30	0.98
C36	677	10/9/19					0.83	0.69	0.15	0.03	0.13	0.26	1.30
C34	678	10/9/19		6.52	172		1.02	0.83	0.15	0.02	0.13	0.29	1.59
C27	679	10/9/19	13	5.98	70		0.23	0.34	0.12	0.01	0.13	0.32	0.24
C37	680	10/9/19	12.8	6.29	59		0.18	0.22	0.15	0.02	0.15	0.20	0.19
C35	681	10/9/19	13.9	6.11	91		0.29	0.42	0.22	0.03	0.11	0.29	0.55
C33	682	10/9/19	13	7.79	206		1.07	1.02	0.14	0.02	0.15	0.49	1.60
C40	683	10/9/19		5.64	160		0.62	0.86	0.25	0.02	0.11	0.63	1.00
C1	684	10/9/19		6.04	118		0.60	0.54	0.22	0.02	0.12	0.23	1.02
C2	685	10/9/19		6.1	102		0.50	0.46	0.16	0.02	0.11	0.17	0.84
C3	686	10/9/19		6.11	104		0.41	0.50	0.20	0.03	0.12	0.23	0.76
C4	687	10/9/19		6.17	118		0.55	0.52	0.20	0.03	0.15	0.31	0.83
C5	688	10/9/19		6.23	135		0.63	0.56	0.27	0.03	0.17	0.23	1.10
C10	689	10/9/19		6.29	136		0.69	0.61	0.18	0.02	0.13	0.42	0.92
A11	690	10/25/19	13.2	6.5	98	0.0	0.30	0.21	0.27	0.01	0.22	0.13	0.44
A10	691	10/25/19	14.5	6.36	167	0.1	0.75	0.51	0.30	0.04	0.20	0.28	1.05
A7	692	10/25/19	18	6.35	120	0.1	0.42	0.36	0.21	0.04	0.12	0.12	0.76
A1	693	10/25/19	12.5	6.56	47	0.1	0.09	0.12	0.11	0.01	0.07	0.06	0.19
G12	694	10/25/19	12.9	6.29	172	0.4	0.76	0.57	0.30	0.05	0.29	0.24	1.04
A2	695	10/25/19	15.8	7.67	391	0.1	3.22	2.61	0.08	0.03	0.10	0.08	5.78
A3	696	10/25/19	10	7.18	38	1.9	0.14	0.17	0.10	0.01	0.05	0.08	0.26
A5	697	10/25/19	12.7	6.12	62	0.3	0.15	0.17	0.20	0.03	0.14	0.08	0.26
A13	698	10/25/19	13.8	7.36	518	5.0	4.71	1.09	0.11	0.01	0.20	0.22	5.44
E4	699	7/4/19		7.23	70		0.16	0.13	0.21	0.02	0.09	0.17	0.25
E4	700	9/13/19		6.75	58		0.15	0.13	0.21	0.02	0.09	0.16	0.27
E6	701	7/4/19		6.56	122		0.48	0.47	0.19	0.01	0.09	0.34	0.72
E6	702	9/13/19		6.59	127		0.51	0.49	0.19	0.01	0.09	0.39	0.72
C1	703	10/25/19		6.57	78		0.30	0.24	0.15	0.02	0.13	0.15	0.40
C2	704	10/25/19		6.47	82		0.34	0.30	0.11	0.02	0.09	0.10	0.55
C3	705	10/25/19		6.43	80		0.27	0.29	0.14	0.02	0.12	0.16	0.40
C4	706	10/25/19		6.36	106		0.46	0.38	0.13	0.02	0.12	0.16	0.66
C5	707	10/25/19		6.33	114		0.55	0.37	0.14	0.03	0.13	0.17	0.73
C7	708	10/25/19		6.24	170		0.87	0.51	0.20	0.03	0.17	0.31	1.05
C8	709	10/25/19		6.35	91		0.41	0.25	0.17	0.02	0.15	0.10	0.52

**Table B.24.** Table des mesures et analyses des campagnes (20). La température est donnée en °C, La conductivité électrique en  $\mu\text{S} / \text{cm}$ , le débit en  $\text{l} / \text{s}$  et la mesures des ions en  $\text{mEq} / \text{l}$ .

Code	n°	Date	T	PH	CE	Q	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
A11	710	12/17/19	11.3	6.71	75	0.5	0.28	0.21	0.25	0.01	0.17	0.10	0.46
A10	711	12/17/19	12.7	7.31	181	0.5	0.95	0.65	0.36	0.05	0.21	0.29	1.62
A7	712	12/17/19	14.8	7.03	98	0.0	0.38	0.32	0.20	0.04	0.10	0.13	0.78
A1	713	12/17/19	9.7	7.14	35	3.7	0.08	0.10	0.10	0.01	0.07	0.06	0.15
G12	714	12/17/19	12.2	7.12	186	0.5	0.75	0.57	0.32	0.05	0.42	0.25	0.93
A2	715	12/17/19	8.6	7.88	462	0.2	3.45	2.44	0.08	0.02	0.10	0.08	5.76
A3	716	12/17/19	9.5	7.71	59	0.9	0.17	0.23	0.12	0.02	0.06	0.08	0.36
A5	717	12/17/19	11.9	6.01	76	0.7	0.14	0.16	0.20	0.03	0.14	0.08	0.30
A13	718	12/17/19	13.1	7.27	598	2.2	5.35	2.95	0.14	0.01	0.14	0.21	8.11
D5	719	12/17/19		7.55	22		0.03	0.02	0.06	0.00	0.07	0.02	0.02
C1	720	12/17/19		6.82	72		0.29	0.27	0.15	0.02	0.10	0.15	0.46
C2	721	12/17/19		7.31	93		0.46	0.46	0.11	0.02	0.09	0.10	0.84
C3	722	12/17/19		7.38	96		0.46	0.42	0.13	0.02	0.11	0.17	0.73
C4	723	12/17/19		7.24	66		0.23	0.29	0.14	0.02	0.10	0.16	0.40
C5	724	12/17/19		7.3	78		0.34	0.32	0.15	0.02	0.10	0.14	0.58
C5	725	10/25/19		7.06	77		0.48	0.39	0.14	0.02	0.11	0.13	0.76
C6	726	12/17/19		7.34	88		0.39	0.38	0.14	0.02	0.11	0.18	0.61
C7	727	12/17/19		7.61	206		1.23	0.90	0.21	0.03	0.16	0.39	1.79
C8	728	12/17/19		7.53	95		0.50	0.34	0.18	0.02	0.13	0.13	0.77
C4	729	7/30/19		7.92	108		0.44	0.37	0.17	0.03	0.14	0.24	0.61
C4	730	8/13/19		7.67	120		0.45	0.37	0.19	0.03	0.15	0.25	0.62
C4	731	9/9/19		7.65	117		0.47	0.39	0.19	0.02	0.15	0.27	0.65
I1	P 1	10/10/18	7.6	3.3	759		2.82	1.14	0.04	0.03	0.03	5.24	0.00
I2	P 2	10/10/18	8.7	7.21	466		3.22	2.29	0.09	0.02	0.09	2.01	3.52
I3	P 3	10/10/18	9.8	7.05	74		5.06	3.48	0.12	0.05	0.12	3.78	4.79
I4	P 4	10/10/18	9.8	7.38	480		7.39	1.38	0.14	0.02	0.15	0.22	8.56
I5	P 5	10/10/18	10.5	7.71	530		4.14	2.38	0.17	0.06	0.14	2.27	4.35
I6	P 6	10/10/18	10.3	7.63	547		5.88	1.38	0.20	0.04	0.17	0.45	6.86

**Table B.25.** Table des analyses réalisé sur les lixiviats (1). La mesures des ions en données en mg /l.

Formation	n°	CE	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$
Argile Triasique	AT1-3	256.90	2.06	0.40	0.04	0.07	0.03	0.05	2.46
Argile Triasique	AT1-1	253.73	2.03	0.40	0.04	0.07	0.03	0.05	2.42
Argile Triasique	AT1-2	261.30	2.09	0.41	0.04	0.07	0.03	0.05	2.50
Gneiss	GN1-1	106.09	0.31	0.11	0.27	0.37	0.01	0.08	0.97
Gneiss	GN1-3	108.73	0.31	0.11	0.29	0.38	0.01	0.05	1.03
Gneiss	GN1-2	109.99	0.30	0.11	0.30	0.39	0.02	0.05	1.03
Granite	Gr1-1	86.74	0.27	0.08	0.18	0.34	0.04	0.04	0.79
Granite	Gr1-2	91.09	0.29	0.09	0.18	0.35	0.05	0.03	0.84
Granite	Gr1-3	87.36	0.27	0.08	0.18	0.35	0.04	0.03	0.80
Granite	Gr2-1	92.95	0.22	0.09	0.21	0.41	0.03	0.02	0.87
Granite	Gr2-2	92.27	0.22	0.09	0.21	0.41	0.03	0.03	0.86
Granite	Gr2-3	90.96	0.22	0.09	0.20	0.40	0.03	0.02	0.85
Granite	Gr3-3	38.26	0.02	0.05	0.18	0.14	0.04	0.02	0.32
Granite	Gr4-1	32.18	0.04	0.02	0.19	0.07	0.08	0.01	0.23
Granite	Gr4-2	26.77	0.02	0.02	0.19	0.04	0.07	0.01	0.19
Granite	Gr3-1	41.16	0.02	0.06	0.17	0.15	0.04	0.02	0.35
Granite	Gr3-2	37.80	0.02	0.05	0.18	0.13	0.04	0.02	0.31
Granite	Gr4-3	34.90	0.09	0.03	0.19	0.04	0.06	0.01	0.28
Marne Triasique	MT1-1	108.10	0.73	0.16	0.06	0.13	0.06	0.05	0.97
Marne Triasique	MT1-2	109.67	0.74	0.17	0.06	0.13	0.06	0.05	0.99
Marne Triasique	MT1-3	109.17	0.75	0.16	0.06	0.12	0.06	0.05	0.98
Micaschiste Noir	MN1-1	119.58	0.08	0.50	0.23	0.38	0.01	1.65	-0.46
Micaschiste Noir	MN1-2	119.34	0.08	0.50	0.23	0.38	0.01	1.55	-0.36
Micaschiste Noir	MN1-3	115.36	0.07	0.49	0.23	0.37	0.01	1.47	-0.33
Micaschiste Noir	MN2-1	20.35	0.05	0.04	0.03	0.09	0.02	0.10	0.08
Micaschiste Noir	MN2-2	18.54	0.04	0.03	0.03	0.08	0.01	0.09	0.08
Micaschiste Noir	MN2-3	19.23	0.05	0.03	0.03	0.08	0.01	0.09	0.08
Micaschiste Noir	MN4-3	97.06	0.11	0.44	0.16	0.25	0.01	1.43	-0.47
Micaschiste Noir	MN3-1	20.43	0.01	0.01	0.10	0.09	0.01	0.02	0.18
Micaschiste Noir	MN3-2	19.17	0.01	0.01	0.09	0.08	0.01	0.02	0.16
Micaschiste Noir	MN3-3	19.44	0.01	0.01	0.09	0.08	0.01	0.02	0.16
Micaschiste Noir	MN4-1	100.51	0.12	0.46	0.16	0.25	0.01	1.54	-0.55
Micaschiste Noir	MN4-2	97.52	0.11	0.45	0.16	0.25	0.01	1.47	-0.51
Micaschiste Q	MSch1-1	16.38	0.01	0.00	0.04	0.11	0.01	0.01	0.15
Micaschiste Q	MSch1-2	16.05	0.01	0.00	0.04	0.11	0.01	0.01	0.14
Micaschiste Q	MSch2-1	22.87	0.01	0.03	0.04	0.15	0.01	0.01	0.22
Micaschiste Q	MSch2-3	29.35	0.08	0.03	0.04	0.14	0.00	0.01	0.28

**Table B.26.** Table des analyses réalisé sur les lixiviats (2). La mesures des ions en données en mg /l.

Formation	n°	CE	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$	
Miscaschiste Q	MSch4-1	57.40	0.16	0.22	0.04	0.15	0.00	0.00	0.00	0.57
Miscaschiste Q	MSch4-2	63.36	0.19	0.25	0.04	0.16	0.00	0.00	0.00	0.62
Miscaschiste Q	MSch1-3	15.15	0.00	0.00	0.04	0.11	0.01	0.01	0.00	0.14
Miscaschiste Q	MSch5-1	66.18	0.26	0.16	0.05	0.19	0.02	0.02	0.00	0.62
Miscaschiste Q	MSch5-2	63.71	0.26	0.14	0.05	0.19	0.02	0.02	0.00	0.59
Miscaschiste Q	MSch5-3	65.22	0.27	0.14	0.05	0.19	0.02	0.02	0.01	0.60
Miscaschiste Q	MSch4-3	60.16	0.17	0.24	0.04	0.16	0.00	0.00	0.00	0.60
Miscaschiste Q	MSch2-2	21.41	0.01	0.02	0.04	0.14	0.00	0.00	0.00	0.21
Miscaschiste Q F	QF2-3	27.46	0.04	0.06	0.06	0.12	0.01	0.01	0.00	0.25
Miscaschiste Q F	QF1-2	82.98	0.30	0.14	0.11	0.29	0.02	0.02	0.00	0.80
Miscaschiste Q F	QF1-3	89.87	0.32	0.15	0.11	0.32	0.04	0.02	0.00	0.84
Miscaschiste Q F	QF2-1	27.47	0.05	0.06	0.06	0.11	0.01	0.01	0.00	0.25
Miscaschiste Q F	QF1-1	81.51	0.29	0.13	0.11	0.28	0.02	0.03	0.00	0.77
Miscaschiste Q F	QF2-2	27.26	0.04	0.06	0.06	0.11	0.01	0.01	0.00	0.25
Schiste	Sch1-1	28.41	0.02	0.04	0.11	0.11	0.02	0.01	0.00	0.25
Schiste	Sch1-2	26.52	0.02	0.05	0.08	0.11	0.01	0.01	0.00	0.25
Schiste	Sch1-3	31.26	0.04	0.07	0.09	0.11	0.02	0.03	0.00	0.26
Schiste	Sch2-3	119.29	0.54	0.47	0.05	0.14	0.01	0.02	0.04	1.12
Schiste	Sch2-2	111.16	0.50	0.43	0.05	0.13	0.01	0.03	0.05	1.02
Schiste	Sch2-1	112.95	0.50	0.44	0.05	0.14	0.01	0.03	0.04	1.05
Schiste	Sch3-3	64.20	0.30	0.16	0.02	0.16	0.00	0.01	0.00	0.63

**Table B.27.** Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (1).H correspond aux  $\delta D$ , O correspond aux  $\delta^{18}O$ .

ID	Code	H	O	ID	Code	O	H	ID	Code	H	O
POP001	C1	-32.99	-5.96	POP039	A12	-31.80	-5.78	POP068	A12	-31.92	-5.85
POP002	C2	-35.26	-6.25	POP040	G6	-31.62	-5.43	POP069	E2	-33.59	-6.09
POP003	C3	-31.34	-5.59	POP041	E4	-35.35	-6.42	POP070	E3	-33.16	-5.97
POP004	A4	-41.66	-7.07	POP042	E6	-33.56	-5.86	POP070	E3	-34.61	-6.00
POP005	H2	-34.95	-6.22	POP043	G7	-31.99	-5.66	POP071	E2	-32.56	-5.90
POP006	A3	-37.52	-6.66	POP044	F1	-35.35	-6.43	POP072	E3	-33.51	-5.81
POP007	C4	-34.25	-6.20	POP045	F2	-34.33	-6.27	POP072	E3	-34.09	-6.14
POP008	C9	-33.34	-6.08	POP046	F3	-37.77	-6.76	POP074	C8	-29.04	-5.55
POP009	C10	-30.54	-5.64	POP047	H8	-34.81	-6.45	POP075	C6	-31.77	-5.94
POP010	C11	-34.44	-6.23	POP048	H3	-33.89	-6.03	POP075	C6	-33.63	-6.05
POP011	C6	-31.23	-5.71	POP049	H9	-34.99	-6.34	POP076	F4	-40.19	-6.98
POP012	D1	-35.02	-5.82	POP050	H1	-32.10	-5.97	POP077	E10	-36.45	-6.49
POP013	A9	-30.03	-5.65	POP051	A5	-32.12	-5.91	POP079	E11	-30.02	-5.17
POP014	C12	-27.65	-5.29	POP052	E1	-34.50	-6.26	POP080	E3	-31.96	-5.56
POP015	C13	-34.00	-6.03	POP052	E1	-34.61	-6.05	POP081	E2	-29.89	-5.58
POP016	C7	-30.29	-5.55	POP053	G12	-39.41	-6.96	POP082	E7	-31.94	-5.69
POP017	A6	-35.53	-6.22	POP053	G12	-39.41	-6.96	POP082	E7	-34.11	-6.19
POP018	H4	-32.95	-5.84	POP053	G12	-39.41	-6.96	POP084	E5	-29.27	-5.64
POP019	H5	-32.87	-5.82	POP053	G12	-39.41	-6.96	POP084	E5	-31.53	-5.80
POP020	A2	-37.79	-6.33	POP054	A8	-33.43	-5.97	POP085	C5	-31.30	-5.73
POP021	G8	-43.15	-7.33	POP055	E11	-35.98	-6.22	POP085	C5	-33.32	-5.82
POP022	G1	-40.61	-6.97	POP055	E11	-36.81	-6.54	POP086	C1	-32.29	-5.83
POP023	A3	-37.65	-6.64	POP056	E10	-35.98	-6.35	POP086	C1	-33.10	-5.88
POP024	A4	-40.52	-6.90	POP057	E9	-35.02	-6.42	POP087	C2	-36.87	-6.34
POP025	H6	-37.91	-6.72	POP058	E6	-34.88	-6.15	POP087	C2	-37.69	-6.36
POP025	H6	-37.98	-7.04	POP059	E4	-36.15	-6.44	POP088	C3	-32.75	-6.04
POP025	H6	-38.87	-6.81	POP059	E4	-36.80	-6.72	POP088	C3	-33.51	-6.14
POP026	G4	-32.12	-6.19	POP060	E8	-33.83	-5.71	POP089	C4	-33.95	-6.22
POP028	G9	-33.16	-5.48	POP061	E7	-34.71	-5.95	POP089	C4	-34.96	-6.37
POP029	H7	-33.51	-5.64	POP062	E5	-30.17	-5.28	POP090	E4	-35.17	-6.47
POP030	A11	-30.50	-6.09	POP063	A7	-30.91	-5.49	POP090	E4	-36.04	-6.63
POP032	A10	-29.53	-5.98	POP064	A9	-29.09	-5.14	POP091	E6	-35.44	-6.36
POP034	E2	-30.86	-5.09	POP065	D1	-37.89	-5.89	POP092	E1	-33.72	-5.96
POP035	E3	-32.29	-5.62	POP066	A10	-30.68	-5.77	POP093	E1	-33.35	-5.84
POP036	A7	-32.03	-5.85	POP067	A11	-30.26	-5.77	POP094	A7	-30.99	-5.78
POP037	A1	-36.51	-6.59	POP068	A12	-30.03	-5.58	POP095	A8	-32.49	-5.60
POP038	G3	-35.84	-6.13	POP068	A12	-31.00	-6.16	POP096	A1	-36.60	-6.31

**Table B.28.** Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (2). H correspond aux  $\delta D$ , O correspond aux  $\delta^{18}O$ .

ID	Code	H	O	ID	Code	H	O	ID	Code	H	O
POP097	A2	-38.45	-6.63	POP134	A3	-38.78	-6.93	POP169	E7	-30.35	-5.19
POP099	A4	-40.82	-6.99	POP135	A4	-39.55	-6.72	POP170	E8	-29.32	-5.17
POP100	A5	-32.40	-5.77	POP136	A5	-31.24	-5.75	POP171	E5	-32.82	-5.86
POP100	A5	-33.37	-6.09	POP137	C8	-26.48	-4.96	POP172	E1	-34.28	-5.79
POP102	A9	-28.84	-5.70	POP138	C7	-27.47	-4.87	POP173	E1	-32.61	-5.79
POP103	A12	-31.07	-5.73	POP139	C5	-28.86	-4.88	POP174	E1	-31.45	-5.59
POP104	A10	-29.67	-5.58	POP141	C2	-35.09	-6.06	POP176	E3	-32.31	-5.21
POP105	A11	-31.06	-5.90	POP142	C3	-30.97	-5.60	POP177	E2	-29.01	-4.68
POP106	A11	-31.44	-5.83	POP143	C4	-33.46	-5.78	POP178	E3	-32.77	-5.68
POP107	A10	-29.64	-5.44	POP144	C6	-30.47	-5.17	POP179	E4	-36.65	-6.41
POP108	A8	-32.51	-6.10	POP144	C6	-30.90	-5.36	POP180	E6	-35.84	-6.18
POP109	A7	-30.81	-5.78	POP145	F4	-40.94	-7.08	POP181	E4	-35.88	-6.74
POP110	A9	-28.97	-5.35	POP146	E9	-34.32	-6.13	POP182	E6	-36.25	-6.67
POP110	A9	-29.42	-5.64	POP147	E11	-35.68	-5.85	POP183	E4	-36.89	-6.83
POP111	A12	-29.89	-4.82	POP148	E10	-35.36	-6.09	POP184	E6	-35.88	-6.60
POP112	A5	-30.35	-6.00	POP149	E9	-32.15	-4.80	POP185	E4	-36.23	-6.42
POP113	A4	-38.85	-6.86	POP150	E11	-33.09	-5.43	POP186	E6	-35.90	-6.82
POP114	A3	-36.72	-6.98	POP151	E10	-34.17	-6.08	POP187	E4	-36.32	-6.62
POP115	A2	-37.39	-6.50	POP152	E9	-32.19	-5.76	POP188	E6	-36.61	-6.54
POP116	A1	-35.55	-6.37	POP153	E11	-33.65	-5.94	POP189	E4	-36.41	-6.45
POP117	A6	-31.73	-5.89	POP154	E10	-32.99	-5.66	POP190	E4	-36.04	-6.29
POP118	C6	-30.36	-5.23	POP155	E9	-34.30	-6.01	POP192	F3	-36.40	-6.36
POP119	C7	-27.86	-5.24	POP156	E11	-35.31	-6.01	POP193	F1	-35.22	-6.50
POP120	C8	-28.33	-5.32	POP157	E10	-34.64	-6.08	POP194	F2	-34.23	-6.42
POP121	C5	-29.97	-5.49	POP158	E9	-34.26	-6.11	POP195	C8	-28.58	-5.69
POP122	C1	-32.13	-5.83	POP159	E11	-35.13	-6.00	POP196	C7	-27.27	-4.71
POP123	C2	-37.56	-6.32	POP160	E10	-35.43	-6.02	POP197	C6	-30.56	-5.47
POP124	C4	-34.06	-6.07	POP161	E7	-33.49	-5.77	POP198	C4	-33.29	-6.10
POP125	C3	-33.61	-5.95	POP162	E5	-30.36	-4.94	POP199	C5	-30.28	-5.28
POP126	A10	-31.03	-5.51	POP163	E7	-32.82	-5.60	POP200	C3	-30.88	-5.48
POP127	A11	-32.13	-5.98	POP164	E8	-33.40	-5.76	POP201	C8	-28.28	-5.66
POP128	A12	-31.61	-5.81	POP165	E5	-32.45	-5.51	POP202	C7	-29.27	-5.21
POP129	A9	-30.46	-5.66	POP166	E7	-30.44	-5.42	POP203	C6	-31.18	-6.02
POP130	A7	-31.31	-5.75	POP167	E8	-24.57	-4.61	POP204	C5	-31.70	-5.60
POP131	A8	-35.95	-6.22	POP168	E5	-29.73	-5.58	POP205	C4	-33.70	-6.30
POP132	A1	-37.10	-6.72	POP168	E5	-30.65	-5.42	POP206	C1	-30.71	-5.65
POP133	A2	-38.98	-6.74	POP169	E7	-30.04	-5.42	POP207	C2	-34.42	-6.40

**Table B.29.** Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (3).H correspond aux  $\delta D$ , O correspond aux  $\delta^{18}O$ .

ID	Code	H	O	ID	Code	H	O	ID	Code	H	O
POP208	C3	-30.43	-5.92	POP242	C4	-32.46	-5.74	POP302	E7	-31.21	-5.53
POP209	A11	-29.29	-5.41	POP244	C6	-29.60	-4.96	POP303	E8	-30.85	-5.44
POP209	A11	-29.38	-5.67	POP245	C4	-32.39	-5.58	POP304	E5	-31.99	-5.84
POP210	A10	-27.48	-4.74	POP246	C5	-29.51	-4.99	POP305	E1	-31.19	-5.66
POP210	A10	-27.75	-5.12	POP247	C7	-29.05	-4.99	POP306	E1	-31.40	-5.62
POP211	A12	-28.83	-5.29	POP248	C2	-35.69	-6.09	POP307	E3	-30.22	-5.33
POP212	A9	-27.31	-5.19	POP249	C6	-32.25	-5.48	POP308	E2	-29.67	-5.27
POP213	A7	-28.66	-5.31	POP250	C4	-33.68	-5.78	POP309	E3	-30.66	-5.18
POP214	A8	-30.87	-5.76	POP251	C5	-31.01	-5.27	POP310	E2	-30.20	-5.40
POP215	A1	-35.34	-6.23	POP252	C8	-28.96	-5.03	POP311	E3	-30.64	-5.25
POP216	A2	-36.97	-6.23	POP253	C7	-29.95	-5.12	POP312	E2	-30.87	-5.42
POP217	A3	-36.87	-6.70	POP254	C1	-32.95	-5.60	POP313	C1	-33.17	-5.77
POP218	A4	-39.35	-6.81	POP255	C3	-32.13	-5.58	POP314	C2	-35.97	-6.18
POP219	A5	-32.16	-5.68	POP256	F1	-35.19	-6.10	POP315	C3	-30.64	-5.36
POP220	E4	-34.92	-6.49	POP257	F2	-34.68	-6.06	POP316	C4	-32.85	-5.57
POP221	E4	-34.85	-6.33	POP258	F3	-37.09	-6.41	POP317	C5	-30.45	-5.03
POP222	E6	-34.13	-6.23	POP259	C7	-29.60	-5.11	POP318	C6	-29.67	-5.06
POP223	E6	-34.24	-6.41	POP260	C8	-28.49	-4.87	POP319	C7	-29.28	-5.07
POP224	E6	-34.52	-6.33	POP261	C5	-30.03	-5.00	POP320	C7	-29.07	-5.09
POP225	E9	-32.80	-6.11	POP262	C1	-31.87	-5.43	POP321	A12	-30.16	-5.14
POP226	E11	-33.50	-5.94	POP263	C2	-35.57	-5.98	POP322	C5	-27.82	-4.38
POP227	E10	-34.09	-6.29	POP265	C4	-32.78	-5.63	POP323	A9	-28.53	-5.37
POP228	E7	-29.61	-5.56	POP266	C6	-30.35	-5.17	POP324	A7	-29.43	-5.07
POP229	E8	-33.05	-6.03	POP267	C2	-36.20	-6.04	POP325	C1	-31.91	-5.40
POP230	E8	-30.33	-4.86	POP268	C1	-32.21	-5.55	POP326	C2	-35.45	-6.16
POP231	E5	-30.89	-5.66	POP289	A5	-31.72	-5.50	POP327	A1	-36.14	-6.31
POP232	E1	-31.43	-5.28	POP290	E7	-30.08	-5.16	POP328	A2	-38.16	-6.48
POP233	E1	-30.91	-5.21	POP291	E8	-17.27	0.01	POP329	A3	-36.38	-6.26
POP233	E1	-31.03	-5.03	POP292	E5	-32.03	-5.92	POP330	A4	-39.66	-6.76
POP234	E1	-31.97	-5.68	POP293	C7	-29.74	-5.29	POP331	A5	-31.69	-5.57
POP235	E1	-30.18	-5.41	POP294	C8	-29.93	-5.35	POP332	C3	-27.39	-4.15
POP236	C3	-30.21	-5.47	POP295	C5	-20.08	-1.14	POP333	C4	-29.86	-4.59
POP237	C3	-29.43	-5.41	POP296	C1	-32.58	-5.68	POP334	A6	-28.14	-4.28
POP238	C2	-34.90	-6.04	POP297	C2	-36.48	-6.37	POP335	C6	-29.52	-5.07
POP239	C7	-27.90	-4.83	POP298	C3	-26.26	-3.64	POP336	C8	-28.54	-4.98
POP240	C8	-27.96	-4.48	POP300	C6	-30.78	-5.47	POP337	A10	-29.48	-5.42
POP241	C5	-28.89	-5.13	POP301	F5	-30.01	-5.47	POP338	F4	-40.44	-6.86

**Table B.30.** Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (4).H correspond aux  $\delta D$ , O correspond aux  $\delta^{18}O$ .

ID	Code	H	O	ID	Code	H	O	ID	Code	H	O
POP339	E1	-30.73	-5.42	POP378	C7	-30.28	-5.35	POP421	F3	-37.61	-6.43
POP340	E11	-34.19	-5.96	POP379	C5	-31.62	-5.45	POP422	F2	-34.98	-6.03
POP341	E10	-35.14	-6.02	POP380	D1	-30.18	-5.23	POP423	C14	-30.90	-5.44
POP342	E9	-34.04	-6.10	POP381	C1	-33.01	-5.75	POP424	C15	-33.26	-5.80
POP343	E11	-34.37	-6.02	POP382	C2	-36.72	-6.34	POP425	C16	-32.26	-5.89
POP344	E10	-34.91	-6.12	POP383	C4	-33.54	-5.98	POP426	G13	-31.38	-5.81
POP345	E9	-34.29	-6.11	POP384	C3	-31.43	-5.54	POP427	C17	-38.21	-6.60
POP346	E7	-30.78	-5.33	POP385	C6	-31.06	-5.50	POP428	G14	-38.32	-6.63
POP347	E8	-30.09	-5.18	POP386	E1	-31.94	-5.63	POP429	C18	-35.40	-6.02
POP348	E5	-31.37	-5.66	POP387	E4	-36.60	-6.43	POP430	C19	-34.13	-5.97
POP349	E4	-35.73	-6.19	POP388	E6	-36.25	-6.49	POP431	G15	-31.34	-5.46
POP350	E6	-35.47	-6.35	POP389	E7	-37.60	-10.35	POP432	G16	-36.59	-6.26
POP351	A11	-29.74	-5.51	POP391	E5	-39.01	-10.81	POP433	C20	-36.88	-6.46
POP353	A12	-30.52	-5.48	POP392	C4	-42.64	-11.32	POP435	G18	-28.08	-4.71
POP354	A9	-27.79	-5.10	POP393	C3	-39.98	-10.94	POP436	G19	-30.76	-5.25
POP355	A7	-30.05	-5.54	POP394	A5	-36.58	-10.06	POP436	G19	-30.85	-5.28
POP356	A1	-35.54	-6.30	POP395	A4	-32.64	-5.87	POP440	A11	-29.95	-5.24
POP358	A3	-37.28	-6.55	POP396	A3	-38.17	-6.72	POP440	A11	-31.10	-5.61
POP359	A4	-40.20	-6.86	POP397	A2	-38.44	-6.66	POP441	A10	-29.77	-5.44
POP360	A5	-15.21	0.95	POP398	A1	-36.05	-6.24	POP441	A10	-33.22	-5.78
POP361	E1	-30.95	-5.45	POP399	C2	-37.94	-6.49	POP442	C8	-33.01	-5.74
POP362	E4	-36.08	-6.31	POP400	C1	-34.67	-6.00	POP442	C8	-33.11	-5.89
POP363	E6	-35.11	-6.29	POP401	A7	-32.97	-5.74	POP443	C7	-30.33	-5.21
POP364	E7	-30.43	-5.35	POP402	A9	-29.92	-5.41	POP443	C7	-33.14	-5.86
POP365	E8	-30.22	-5.27	POP403	A11	-30.57	-5.57	POP444	A12	-35.71	-6.23
POP366	E5	-31.90	-5.76	POP404	C8	-34.48	-6.00	POP445	C5	-32.98	-5.87
POP367	E11	-34.34	-6.00	POP410	E7	-32.27	-5.58	POP446	A7	-35.76	-6.14
POP368	E9	-34.29	-6.15	POP411	E8	-34.52	-5.91	POP447	C1	-37.75	-6.26
POP369	C1	-31.82	-5.56	POP412	E5	-32.70	-5.77	POP448	C2	-38.02	-6.60
POP370	C2	-35.56	-6.13	POP413	E7	-33.53	-5.86	POP449	A1	-39.82	-6.84
POP371	C3	-31.19	-5.52	POP414	E8	-32.87	-5.66	POP450	A2	-39.96	-6.89
POP372	C4	-32.95	-5.81	POP415	E5	-31.20	-5.73	POP451	A3	-33.39	-5.86
POP373	C5	-29.96	-5.11	POP416	E4	-36.36	-6.34	POP452	A5	-28.74	-3.56
POP374	C6	-28.99	-4.96	POP417	E6	-36.88	-6.52	POP453	C3	-36.95	-6.38
POP375	C7	-28.79	-4.96	POP418	E4	-35.98	-6.48	POP454	C4	-35.76	-6.24
POP376	C8	-28.73	-5.13	POP419	E6	-36.92	-6.48	POP455	C6	-35.79	-6.35
POP377	C8	-29.55	-5.19	POP420	F1	-36.10	-6.22	POP456	F6	-32.58	-5.32

**Table B.31.** Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (5).H correspond aux  $\delta D$ , O correspond aux  $\delta^{18}O$ .

ID	Code	H	O	ID	Code	H	O	ID	Code	H	O
POP457	F7	-34.70	-5.48	POP495	A7	-33.65	-5.72	POP528	C4	-34.38	-5.93
POP458	F8	-38.36	-6.75	POP496	C1	-35.93	-6.17	POP529	C27	-31.02	-5.54
POP459	F9	-37.88	-6.18	POP497	C2	-37.27	-6.42	POP530	C28	-32.88	-5.63
POP460	F10	-38.71	-6.66	POP498	A1	-39.23	-6.67	POP531	A13	-31.47	-5.49
POP461	F11	-31.79	-5.79	POP499	A2	-39.13	-6.75	POP532	C6	-31.65	-5.34
POP462	A7	-35.11	-6.21	POP500	A3	-33.33	-5.95	POP533	C25	-30.59	-5.16
POP463	C1	-38.55	-6.66	POP501	A5	-33.11	-6.03	POP534	C24	-30.79	-5.11
POP464	C2	-38.07	-6.65	POP502	C3	-34.83	-6.27	POP535	A11	-30.68	-5.40
POP465	A1	-39.90	-6.85	POP503	C4	-30.83	-5.66	POP536	A10	-29.81	-4.89
POP466	A2	-40.36	-6.94	POP504	A13	-31.37	-5.41	POP537	C8	-28.42	-4.57
POP467	A3	-41.16	-7.00	POP504	A13	-33.12	-6.00	POP538	C7	-27.56	-4.44
POP468	A4	-33.98	-5.98	POP505	C6	-36.62	-6.56	POP539	C5	-29.32	-4.79
POP469	A5	-35.37	-6.28	POP506	E12	-32.22	-6.01	POP540	A7	-31.37	-5.44
POP471	C23	-34.71	-6.18	POP507	A11	-30.81	-5.59	POP541	C1	-32.07	-5.42
POP472	C3	-31.43	-5.67	POP508	A10	-29.43	-5.26	POP542	C2	-35.48	-6.07
POP473	F5	-36.29	-6.36	POP509	C8	-31.47	-5.50	POP543	A1	-36.68	-6.26
POP474	C4	-31.07	-5.56	POP510	C30	-33.65	-5.79	POP544	A2	-38.90	-6.52
POP475	A6	-35.28	-6.19	POP511	C15	-29.50	-5.08	POP545	A3	-39.37	-6.49
POP476	C5	-32.91	-6.01	POP512	C7	-29.87	-5.06	POP550	C6	-32.12	-5.38
POP477	A11	-33.91	-5.98	POP513	C26	-30.86	-5.38	POP551	E4	-36.99	-6.43
POP478	C24	-31.71	-5.48	POP514	A12	-30.09	-5.05	POP552	E6	-35.70	-6.31
POP479	C25	-33.40	-5.72	POP515	C5	-31.26	-5.41	POP553	F11	-37.82	-6.48
POP480	C6	-30.20	-5.22	POP516	A7	-29.62	-5.11	POP554	F8	-36.70	-6.40
POP481	A13	-30.30	-5.27	POP517	C1	-32.88	-5.75	POP555	F6	-34.52	-6.06
POP482	A12	-31.63	-5.53	POP518	C29	-34.49	-5.90	POP556	C1	-31.94	-5.37
POP483	C7	-32.79	-5.61	POP520	A1	-37.35	-6.45	POP557	C2	-36.52	-6.11
POP484	C15	-30.02	-5.26	POP521	G12	-39.50	-6.58	POP558	C3	-32.93	-5.69
POP485	A10	-31.81	-5.53	POP521	G12	-39.50	-6.58	POP559	C4	-34.18	-5.82
POP486	C8	-36.53	-6.30	POP521	G12	-39.50	-6.58	POP560	C5	-30.00	-4.89
POP487	G21	-32.83	-5.69	POP521	G12	-39.50	-6.58	POP561	C6	-31.30	-5.21
POP488	C26	-36.30	-6.26	POP522	A2	-38.82	-6.40	POP562	C7	-29.36	-4.96
POP489	E12	-32.14	-5.74	POP523	A3	-36.21	-5.54	POP563	C8	-29.61	-5.08
POP490	A11	-30.54	-5.35	POP524	A5	-33.58	-5.90	POP564	C10	-29.97	-5.14
POP491	C8	-30.26	-5.33	POP525	C23	-33.28	-5.83	POP565	C26	-28.94	-4.68
POP492	A10	-30.38	-5.30	POP525	C23	-33.57	-5.88	POP566	C15	-33.65	-5.76
POP493	C7	-32.54	-5.52	POP526	C22	-32.97	-5.77	POP567	C8	-29.41	-4.97
POP494	C5	-31.88	-5.57	POP527	C3	-32.99	-5.75	POP568	A10	-30.27	-5.33

**Table B.32.** Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (6).H correspond aux  $\delta D$ , O correspond aux  $\delta^{18}O$ .

ID	Code	H	O	ID	Code	H	O	ID	Code	H	O
POP569	C31	-30.56	-5.41	POP604	A7	-31.49	-5.52	POP641	G12	-40.12	-6.67
POP570	G22	-30.14	-5.47	POP605	C1	-32.27	-5.35	POP641	G12	-40.12	-6.67
POP571	A11	-31.67	-5.66	POP606	C2	-35.93	-6.08	POP641	G12	-40.12	-6.67
POP572	C7	-28.66	-4.73	POP607	A1	-36.69	-6.24	POP641	G12	-40.12	-6.67
POP573	A12	-30.67	-5.34	POP608	A2	-38.86	-6.52	POP642	A1	-37.17	-6.40
POP574	C5	-28.43	-4.55	POP609	A3	-39.31	-6.68	POP643	C2	-34.43	-5.81
POP575	A7	-31.18	-5.39	POP610	A5	-33.81	-5.90	POP644	C29	-33.60	-5.82
POP576	C1	-31.42	-5.23	POP611	C3	-31.46	-5.44	POP645	A13	-31.82	-5.50
POP577	C2	-34.96	-5.97	POP612	C4	-32.38	-5.29	POP646	C6	-29.84	-4.96
POP578	C29	-33.83	-5.88	POP613	A13	-31.55	-5.49	POP647	C25	-29.77	-4.63
POP579	A1	-37.15	-6.39	POP614	C6	-29.73	-4.97	POP648	C24	-28.92	-4.71
POP580	G12	-40.36	-6.76	POP615	E9	-35.16	-6.11	POP649	C8	-33.08	-5.56
POP580	G12	-40.36	-6.76	POP616	E9	-35.20	-6.14	POP650	A10	-30.42	-5.39
POP580	G12	-40.36	-6.76	POP617	F11	-37.99	-6.44	POP650	A10	-30.68	-5.39
POP580	G12	-40.36	-6.76	POP618	F8	-36.80	-6.34	POP651	C7	-29.66	-4.98
POP581	A2	-39.21	-6.62	POP619	F6	-34.96	-6.14	POP652	C5	-29.94	-4.84
POP582	C32	-39.60	-6.73	POP620	E4	-36.72	-6.37	POP653	C1	-29.82	-5.03
POP583	A3	-39.18	-6.64	POP621	E6	-36.16	-6.28	POP654	C2	-34.85	-5.94
POP584	C33	-38.39	-6.49	POP622	E12	-36.48	-6.29	POP655	A1	-37.25	-6.39
POP585	C34	-38.75	-6.55	POP623	C26	-29.16	-4.81	POP656	A2	-39.26	-6.66
POP586	C35	-33.88	-5.60	POP624	C15	-33.33	-5.73	POP657	A3	-39.19	-6.66
POP587	C36	-36.46	-6.03	POP625	C8	-29.43	-5.01	POP658	A5	-33.60	-5.83
POP588	C37	-35.79	-6.22	POP626	A10	-30.00	-5.25	POP659	C3	-31.54	-5.38
POP589	C38	-35.05	-5.87	POP627	C41	-24.18	-3.93	POP660	C4	-33.67	-5.69
POP590	C27	-31.22	-5.33	POP628	C7	-28.93	-4.86	POP661	A13	-31.82	-5.52
POP591	C3	-30.55	-5.03	POP629	A12	-31.00	-5.42	POP662	G23	-39.62	-6.69
POP592	F5	-30.79	-5.46	POP630	C5	-29.73	-4.80	POP663	E4	-36.66	-6.34
POP593	A5	-33.73	-5.96	POP631	A7	-31.59	-5.57	POP664	E4	-36.62	-6.34
POP594	C39	-26.71	-4.70	POP632	C1	-31.81	-5.34	POP665	E12	-36.92	-6.31
POP595	C4	-33.38	-5.68	POP633	C4	-33.19	-5.61	POP666	E9	-35.46	-6.19
POP596	A13	-31.56	-5.49	POP634	C3	-31.09	-5.32	POP667	E9	-35.41	-6.19
POP598	C25	-30.56	-5.00	POP635	F5	-31.04	-5.40	POP668	C10	-29.88	-5.18
POP599	C24	-28.85	-4.74	POP636	C22	-31.98	-5.32	POP669	C10	-29.84	-5.13
POP600	A10	-30.40	-5.31	POP637	C23	-32.06	-5.43	POP670	E6	-36.36	-6.28
POP601	C8	-29.54	-5.02	POP638	A5	-33.52	-5.79	POP671	E6	-36.47	-6.33
POP602	C7	-29.63	-5.01	POP639	A3	-39.06	-6.59	POP672	C6	-31.08	-5.19
POP603	C5	-29.04	-4.73	POP640	A2	-39.10	-6.56	POP673	E5	-32.30	-5.70

**Table B.33.** Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les eaux souterraines et de surface (7). H correspond aux  $\delta D$ , O correspond aux  $\delta^{18}O$ .

ID	Code	H	O	ID	Code	H	O
POP674	E5	-31.75	-5.59	POP708	C7	-24.75	-4.59
POP675	E9	-35.31	-6.13	POP709	C8	-24.37	-4.53
POP676	C38	-34.92	-5.89	POP710	A11	-31.31	-5.59
POP677	C36	-34.94	-5.46	POP711	A10	-30.27	-5.35
POP678	C34	-38.41	-6.47	POP712	A7	-31.91	-5.59
POP679	C27	-31.50	-5.44	POP713	A1	-36.72	-6.36
POP680	C37	-35.66	-6.10	POP714	G12	-39.24	-6.54
POP681	C35	-33.85	-5.56	POP714	G12	-39.24	-6.54
POP682	C33	-38.00	-6.32	POP714	G12	-39.24	-6.54
POP683	C40	-28.81	-4.65	POP714	G12	-39.24	-6.54
POP684	C1	-32.65	-5.46	POP715	A2	-38.70	-6.53
POP685	C2	-37.07	-6.18	POP716	A3	-38.74	-6.61
POP686	C3	-31.58	-5.33	POP717	A5	-33.12	-5.68
POP687	C4	-33.43	-5.62	POP718	A13	-31.02	-5.42
POP688	C5	-30.59	-5.07	POP719	D5	-44.63	-6.42
POP689	C10	-29.33	-5.04	POP720	C1	-37.27	-6.13
POP690	A11	-30.20	-5.35	POP721	C2	-39.58	-6.57
POP691	A10	-29.09	-5.27	POP722	C3	-37.02	-6.12
POP692	A7	-25.04	-3.76	POP723	C4	-35.26	-5.98
POP693	A1	-35.04	-6.07	POP724	C5	-35.82	-5.89
POP694	G12	-34.77	-5.32	POP725	C5	-26.98	-4.91
POP694	G12	-34.77	-5.32	POP726	C6	-35.67	-6.06
POP694	G12	-34.77	-5.32	POP727	C7	-31.98	-5.62
POP694	G12	-34.77	-5.32	POP728	C8	-32.63	-5.71
POP695	A2	-33.20	-5.73	POP729	C4	-31.48	-5.50
POP696	A3	-37.52	-6.00	POP730	C4	-31.45	-5.31
POP697	A5	-33.63	-5.84	POP731	C4	-32.98	-5.57
POP698	A13	-21.19	-3.87	PP0264	C3	-30.44	-5.33
POP699	E4	-36.93	-6.35				
POP700	E4	-36.56	-6.25				
POP701	E6	-36.01	-6.18				
POP702	E6	-36.34	-6.29				
POP703	C1	-27.12	-4.82				
POP704	C2	-30.10	-5.25				
POP705	C3	-24.94	-4.58				
POP706	C4	-28.31	-5.04				
POP707	C5	-25.91	-4.71				

**Table B.34.** Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les pluviomètres (1).H correspond aux  $\delta D$ , O correspond aux  $\delta^{18}O$ .

indice	Sous bassin	Nom Lieu dit	Code	Date	intensité en mm	D	O
Pl_01	Saint Jean	Valescure	D1	7/16/18		-14.24	-1.89
Pl_02	Saint Jean	Valescure	D1	7/30/18		-15.67	-2.90
Pl_03	Saint Jean	Valescure	D1	8/6/18		-6.39	0.38
Pl_04	Saint Jean	Valescure	D1	8/14/18		-9.76	-2.50
Pl_05	Saint Jean	Valescure	D1	8/28/18		4.57	1.21
Pl_06	Saint Jean	Le Rieu	D3	8/7/19	3.5	-21.79	-3.47
Pl_07	Saint Jean	Le Rieu	D3	8/19/19	11	-2.21	-1.58
Pl_08	Saint Jean	Le Rieu	D3	9/10/19	10	-41.40	-6.25
Pl_09	Mialet	Pausanel	D4	7/26/19	14	2.15	0.64
Pl_10	Mialet	Pausanel	D4	7/27/19	11	-29.69	-4.72
Pl_11	Mialet	Pausanel	D4	8/7/19	5	-21.14	-3.38
Pl_12	Mialet	Pausanel	D4	8/19/19	9	0.83	-1.12
Pl_13	Mialet	Pausanel	D4	9/10/19	10	-38.53	-5.92
Pl_14	Mialet	Pausanel	D4	10/10/19	10		
Pl_15	Mialet	Pausanel	D4	11/23/19	140	-75.84	-10.83
Pl_16	Mialet	Pausanel	D4	12/13/19	13	-58.03	-8.10
Pl_17	Mialet	Pausanel	D4	12/16/19	5	-33.63	-5.01
Pl_18	Salendrinque	Lascours	D5	8/19/19	8	-10.04	-2.38
Pl_19	Salendrinque	Lascours	D5	8/29/19	2	-17.57	-3.86
Pl_20	Salendrinque	Lascours	D5	9/10/19	9	-32.61	-4.54
Pl_21	Salendrinque	Lascours	D5	12/1/19			
Pl_22	Sainte-Croix	Mazeldan	D8	8/7/19	4	3.70	1.59
Pl_23	Sainte-Croix	Mazeldan	D8	8/9/19	7	3.59	1.52
Pl_24	Sainte-Croix	Mazeldan	D8	8/19/19	2	1.87	-0.77
Pl_25	Sainte-Croix	Mazeldan	D8	8/26/19	2	-11.96	0.04
Pl_26	Sainte-Croix	Mazeldan	D8	8/29/19	2	-23.11	-3.01
Pl_27	Sainte-Croix	Mazeldan	D8	10/1/19		-36.92	-5.65
Pl_28	Sainte-Croix	Mazeldan	D8	10/20/19		-7.90	-2.49
Pl_29	Sainte-Croix	Mazeldan	D8	10/23/19		-41.48	-5.81
Pl_30	Galeizon	Galeizon	D7	7/27/19		-35.92	-5.69
Pl_31	Galeizon	Galeizon	D7	9/10/19	10	-39.88	-6.33
Pl_32	Galeizon	Galeizon	D7	9/18/19	22	-35.28	-4.84
Pl_33	Galeizon	Galeizon	D7	9/21/19	44.5	-24.25	-4.82
Pl_34	Galeizon	Galeizon	D7	11/2/19	25	-42.17	-6.90
Pl_35	Ales	SJDP	D6	8/7/19		-41.34	-6.61
Pl_36	Ales	SJDP	D6	8/19/19		-20.41	-3.33

**Table B.35.** Tableau des analyses des isotopes stables de l'eau sur les pluviomètres (2).H correspond aux  $\delta D$ , O correspond aux  $\delta^{18}O$ .

indice	Sous bassin	Nom Lieu dit	Code	Date	intensité en mm	D	O
Pl_37	Ales	SJD	D6	8/20/19		-0.91	-1.26
Pl_38	Ales	SJDP	D6	8/29/19		-13.03	-1.75
Pl_39	Ales	SJDP	D6	9/10/19		-8.33	-1.01
Pl_40	Ales	SJDP	D6	9/22/19		-37.14	-5.86
Pl_41	Ales	SJDP	D6	10/1/19		-22.46	-4.42
Pl_42	Ales	SJDP	D6	10/12/19		-35.43	-4.98
Pl_43	Ales	SJDP	D6	10/15/19		8.17	-0.27
Pl_44	Ales	SJDP	D6	10/24/19		-24.67	-4.58
Pl_45	Ales	SJDP	D6	11/14/19	16	-35.55	-6.02
Pl_46	Ales	SJDP	D6	11/21/19	36	-82.55	-12.16
Pl_47	Ales	SJDP	D6	11/22/19	39	-37.71	-7.49
Pl_48	Ales	SJDP	D6	11/23/19	62	-41.77	-7.41
Pl_49	Ales	SJDP	D6	11/24/19	5	-100.21	-13.83
Pl_50	Ales	SJDP	D6	11/27/19	6.5	-93.90	-11.96
Pl_51	Ales	SJDP	D6	31/11/2019	8.5	-19.08	-3.19
Pl_52	Ales	SJDP	D6	12/1/19		-23.77	-4.56
Pl_53	Ales	SJDP	D6	12/13/19	11	-30.11	-4.97
Pl_54	Ales	SJDP	D6	12/19/19		-78.81	-10.97
Pl_55	Ales	SJDP	D6	12/20/19	14	-23.86	-4.31
Pl_56	Ales	SJDP	D6	1/10/20	6.5	-45.77	-6.44
Pl_57	Ales	SJDP	D6	1/17/20	15	-21.98	-4.07
Pl_58	Ales	SJDP	D6	1/25/20		-7.98	-2.94
Pl_59	Ales	Ales	D?	11/21/19		-30.17	-5.58
Pl_60	Ales	Ales	D?	11/22/19		-39.21	-7.52
Pl_61	Ales	Ales	D?	12/1/19		-70.69	-10.36
Pl_62	Ales	Ales	D?	12/12/19		-29.71	-5.13
Pl_63	Ales	Ales	D?	12/20/19		-80.68	-11.29
Pl_64	Ales	Ales	D?	1/10/20		-34.19	-5.17
Pl_65	Saint Jean	Valescure	D1	9/17/18		-5.37	-1.79

**Table B.36.** Tableau des analyses des éléments et traces métalliques réalisés en ICPMS sur les eaux souterraines (1). Les concentrations sont données en ppb

ID	Code	Li	B	Si	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb
POP285	A1	0.07	2.81	3102.68		0	0.1	0.56	1.69	1.9	0.22
POP286	A2	0.84	8.32	3084.93	0.08	0.01	0.28	0.23	0.56	1.08	1.54
POP287	A3	0.78	1.61	4671.57		0.01	0.16	0.12	2.99	19.82	0.13
POP288	A4	4.56	7.75	4060.08	0.01	0.01	0.14	0.09	14.46	58.19	2.32
POP289	A5	0.31	4.08	6057.95		0.01	0.14	0.25	2.13	4.66	0.38
POP334	A6	39.09	12.19	7383.5	0.02	1.88	106.47	2.22	155.65	0.18	3.29
POP284	A7	3.18	5.96	9267.57	0.53	0.07	2.34	0.67	46.24	185.66	5.23
POP214	A8	5.29	36.83	6417.41	0.45	0.03	0.66	1.08	3.47	9.95	4.3
POP283	A9	2.16	5.6	12936.48		0.09	0.17	0.16	0.76	56.06	9.93
POP281	A10	4.12	14.37	11079.8	0.17	0.02	0.19	4.78	1.61	10.06	6.1
POP280	A11	1.31	6.02	10712.13	0.05	0.01	0.19	0.42	2.61	0.61	1.89
POP282	A12	1.31	13.93	4103.18		0.02	0.32	1.13	5.3	0.43	0.55
POP381	C1	0.43	8	3261.91		0.05	1	1.14	5.14	13.9	1.2
POP382	C2	0.97	6.75	4000.05		0.06	1.38	1.86	13.03	7.94	1.94
POP384	C3	0.21	9.46	4305.26		0.03	0.29	0.25	15.55	0.9	1.18
POP383	C4	1.37	7.81	2075.6		0.02	0.7	0.45	25.83	4.4	1.12
POP379	C5	4.77	13.18	2003.81		0.06	0.71	1.01	6.12	18.9	2.49
POP385	C6	5.07	15.89	2895.12		0.03	0.35	0.7	1.59	6.97	1.58
POP378	C7	3.44	24.36	3857.63		0.05	0.35	0.99	5.46	9.18	4.97
POP377	C8	2.2	17.08	6211.56	0.04	0.06	0.4	1.36	5.1	10.64	6.6
POP342	E9	8.72	10.43	3936.13		0.08	17.33	0.81	82.58	0.88	0.8
POP350	E6	3.7	5.41	10812.87		0.02	8.92	0.97	8.99	12.36	0.84
POP349	E4	2.81	6.41	13696.25	0.09	0.11	9.52	2.19	29.82	9.01	1.36
POP304	E5	12.27	38.35	5115.12	0.14	0.02	0.47	0.47	0.87	1.1	2.65
POP457	F7		3.695	5372.912	0.125	0.008	0.874	0.555	3.278	19.802	0.184
POP489	E12		3.124	4482.591	0.022	0.008	0.988	0.961	13.965	0.519	0.822
POP461	F11		2.554	4921.507	0.035	0.005	1.438	0.592	4.257	18.794	0.52
POP481	A13		6.912	3467.679	0.409	0.03	0.184	0.414	9.941	0.326	0.267
POP484	C15		13.269	6897.806	0.049	0.085	8.58	0.165	1165.731	2.024	4.82
POP428	G14		3.581	5595.964	0.021	0.006	4.287	0.258	71.934	14.116	1.044

**Table B.37.** Tableau des analyses des éléments et traces métalliques réalisés en ICPMS sur les eaux souterraines (2). Les concentrations sont données en ppb

ID	Code	Sr	Cd	Sn	Sb	Pb	Th	U	Mo	Gd	Tl
POP285	A1	11.88	0	0	0.1			0			
POP286	A2	38.12	0.01	0.24	0.11			0.21			
POP287	A3	11.51	0.01	0.01	0.45		0	0.01			
POP288	A4	143.53	0.01	0	4.11		0	1.36			
POP289	A5	19.55	0.03	0.01	0.07			0.01			
POP334	A6	33.62	3.14	0.31	0.06	0.11	0.02	0.08			
POP284	A7	36.17	0.07	0.01	0.94	0.09	0	0.92			
POP214	A8	52.96	0.08	0.55	0.11		0	0.04			
POP283	A9	63.77	0.01	0.01	0.05		0.03	0.31			
POP281	A10	137.92	0.04	0.86	0.12	2.07	0	1.49			
POP280	A11	45.83	0.02	0.32	0.01		0	0.4			
POP282	A12	53.24	0.02	0.05	0.11	0.38		1.33			
POP381	C1	50.72	0.07	1.25	0.78		0	0.07			
POP382	C2	40.99	0.02	0.02	0.89	0.09	0	0.11			
POP384	C3	29.88	0.01	0.17	2.47		0	0.01			
POP383	C4	25.06	0.02	0.15	4.55		0	0.01			
POP379	C5	67.61	0.01	0.01	0.75		0	0.12			
POP385	C6	92.01	0.01	0.05	0.88		0	0.18			
POP378	C7	475.76	0.01	0.02	0.24		0	4.43			
POP377	C8	152.49	0.01	0.02	0.2		0	3.72			
POP342	E9	51.15	0.31	0.34	0.06		0	0.07			
POP350	E6	33.36	0.23	0.27	0.3		0	0.01			
POP349	E4	69.58	1.08	0.29	0.04		0	0.03			
POP304	E5	1515.65	0.01	0.21	0.19		0	1.61			
POP457	F7	20.704	0.013	0.022	0.169	0.085	0	0.013	0.211	0	0.002
POP489	E12	18.334	0.014	0.025	0.014	0.088	0	0.014	0.023	0.001	0.001
POP461	F11	10.577	0.006	0.048	0.026	0.05	0	0.001	0.016	0	0
POP481	A13	46.511	0.043	0.057	0.085	0.08	0	0.558	0.05	0.006	0.057
POP484	C15	99.025	0.351	0.027	0.409	0.057	0.001	0.804	0.13	0	21.345
POP428	G14	45.389	0.13	0.042	2.907	0.025	0	0.196	0.439	0	0.038

**Table B.38.** Tableau des analyses mesuré sur les cours d'eau du bassin de Sainte-Croix (1). Les concentrations sont données en ng/l. ND: Non détecté, MDL: inférieur à la limite de détection, MQL inférieur à la limite de quantification, Amont: cours d'eau à l'amont de la STEP, Aval: cours d'eau à l'aval de la STEP

ID	P742	P741	P740	P739	P737	P738	P734	P733	P732	P735	P736	P743
Code	C27	C32	C33	C34	C35	C36	C37	C38	C4	C41	C42	J1
Type	Afluent	Amont	Afluent	Amont	Afluent	Amont	Afluent	Aval	Aval	Amont	Afluent	STEP
Acesulfame K	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	63.68
Acetaminophen	1.06	0.99	1.04	1.1	3.12	0.79	0.85	1.7	1.58	1.94	1.42	16.07
Atenolol	MDL	MQL	MQL	0.3	MQL	MQL	MQL	MDL	MDL	MQL	MQL	37.82
Azithromycin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.06
Cafeine	1.5	1.83	1.26	3.72	31.25	3.54	3.12	4.51	7.28	6.88	2.07	794.47
Carbamazepine	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MQL	MDL	MDL	MDL	2.44
Cetirizine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	546.48
Ciprofloxacin	ND	ND	ND	ND	3.74	ND	2.24	2.07	2.73	2.74	3.85	99.19
Clarithromycin	ND	ND	ND	ND	ND	MDL	ND	ND	ND	ND	ND	809
Diclofenac	MQL	ND	MDL	MQL	7.44	0.68	MQL	0.56	0.29	MQL	MDL	ND
Domperidone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	76.74
Enoxacin	ND	ND	ND	ND	0.77	ND	0.87	0.55	0.61	0.61	0.52	9.91
Escitalopram	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10
Fenofibric acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	405.14
Fluconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	MQL	MQL	ND	ND	2.01
Flumequine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	205.45
Furosemide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	MDL	ND	91.51
Glibenclamide	0.32	0.42	MQL	0.42	0.47	0.36	0.38	MQL	0.37	MQL	0.42	ND
Hydrochlorothiazide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	282.09
Irbesartan	ND	ND	MDL	MQL	ND	0.3	MDL	0.41	MDL	MQL	MDL	-5
Lidocaine	ND	ND	ND	ND	MQL	ND	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	53.01
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20.07

**Table B.39.** Tableau des analyses mesuré sur les contaminants organique sur les cours d'eau du bassin de Sainte-Croix (2). Les concentrations sont données en ng/l. ND: Non détecté, MDL: inférieur à la limite de détection, MQL inférieur à la limite de quantification, Amont: cours d'eau à l'amont de la STEP, Aval: cours d'eau à l'aval de la STEP

ID	P742	P741	P740	P739	P737	P738	P734	P733	P732	P735	P736	P743
Code	C27	C32	C33	C34	C35	C36	C37	C38	C4	C41	C42	J1
Type	Afluent	Amont	Afluent	Amont	Afluent	Amont	Afluent	Aval	Aval	Amont	Afluent	STEP
Metformin	ND	ND	ND	ND	MQL	ND	ND	MDL	MDL	ND	ND	43.09
Metolachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.16
Metoprolol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.58
Metronidazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10.25
Nalidixic acid	0.33	0.35	0.34	0.39	0.53	0.26	0.4	0.28	0.39	0.51	0.46	24.84
Norfloxacin	6.81	6.42	6.46	6.41	7.43	6.81	6.64	3.41	6.67	5.05	7.22	136.37
Ofloxacin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	70.61
Oxazepam	ND	ND	ND	MQL	MQL	ND	MDL	0.97	0.73	MQL	MQL	3324.82
Propanolol	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	6.64
Saccharine	MQL	MDL	0.27	MDL	0.68	MDL	MQL	0.28	MDL	MQL	MQL	27.38
Sotalol	ND	MDL	MDL	ND	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MQL	MDL	67.91
Spiramycin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	136.74
Sulfadiazine	MDL	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.11
Sulfapyridine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.79
Terbuthryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.45
Tetracycline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	88.93
Theophylline	ND	ND	ND	ND	8.69	ND	ND	ND	1.4	ND	ND	69.46
ThiabeNDazole	ND	ND	ND	ND	MQL	ND	MDL	MDL	ND	MDL	MDL	15.59
Tramadol	ND	ND	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	ND	432.72
Valsartan	ND	ND	ND	ND	3.41	ND	ND	ND	ND	MQL	ND	-5
Venlafaxine	ND	ND	ND	MDL	ND	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	ND	320.24

**Table B.40.** Tableau des analyses isotopiques du strontium. Le rapport données est entre le Strontium 87 et le Strontium 86. QF : Quartzueux feldspathiques

indice	Géologie	Code	Rapport isotopique	Incertitude rapport	rapport 1/sr en meq/l	Strontium mesuré en meq / l
POP158	Micaschistes noirs	E9	0,71182	1,3* 10 <sup>-5</sup>	3273,536729	0,00015
POP280	Granite	A11	0,71214	4,065* 10 <sup>-6</sup>	836,6758534	0,00060
POP281	Granite	A10	0,71242	2,38* 10 <sup>-6</sup>	276,9872868	0,00181
POP282	Calcaire	A12	0,70961	3,15* 10 <sup>-6</sup>	1078,285698	0,00046
POP283	Granite	A9	0,71427	4,22* 10 <sup>-6</sup>	425,4906332	0,00118
POP284	Orthogneiss	A7	0,71708	4,88* 10 <sup>-6</sup>	1123,078133	0,00045
POP285	Schistes	A1	0,70969	9,62* 10 <sup>-4</sup>	1160,879296	0,00043
POP286	Calcaire	A2	0,70964	6,17* 10 <sup>-6</sup>	827,8214224	0,00060
POP287	Micaschistes Quartzueux	A3	0,71108	2,555* 10 <sup>-5</sup>	2768,641262	0,00018
POP288	Mélange	A4	0,71192	5,433* 10 <sup>-6</sup>	280,9312308	0,00178
POP289	Micaschistes QF	A5	0,71535	1,74* 10 <sup>-5</sup>	1717,646412	0,00029

**Table B.41.** Présentation des données non collectées et utilisées dans la thèse.

Nom des données	Type	Organisme	Lien
Météo France	Chronique météorologiques	Météo France	<a href="https://donneespubliques.meteofrance.fr">https://donneespubliques.meteofrance.fr</a>
RDBMC	Chroniques hydrologiques	DREAL	<a href="https://www.rdbmrc.com/hydroreel2">https://www.rdbmrc.com/hydroreel2</a>
ADES	Mesures géochimiques	SIE	<a href="https://ades.eaufrance.fr/">https://ades.eaufrance.fr/</a>
NAIADES	Mesures eaux		<a href="https://www.naiades.eaufrance.fr/">https://www.naiades.eaufrance.fr/</a>
BD ADMIN	Données spatiales	IGN	<a href="https://geoservices.ign.fr/documentation/donnees/vecteur/adminexpress">https://geoservices.ign.fr/documentation/donnees/vecteur/adminexpress</a>
Inventaire forestier	Données spatiales	IGN	<a href="https://inventaire-forestier.ign.fr/spip.php?article646">https://inventaire-forestier.ign.fr/spip.php?article646</a>
BD Alti	Données spatiales	IGN	<a href="https://geoservices.ign.fr/bdalti">https://geoservices.ign.fr/bdalti</a>
BD Route 500	Données spatiales	IGN	<a href="https://geoservices.ign.fr/route500">https://geoservices.ign.fr/route500</a>
RGE Alti	Données spatiales	IGN	<a href="https://geoservices.ign.fr/rgealti">https://geoservices.ign.fr/rgealti</a>
BSS	Données spatiales	BRGM	<a href="https://infoterre.brgm.fr/page/banque-sol-bss">https://infoterre.brgm.fr/page/banque-sol-bss</a>
BD Lisa	Données spatiales	BRGM	<a href="https://bdlisa.eaufrance.fr">https://bdlisa.eaufrance.fr</a>
occupation du sol	Données spatiales	CESBIO	<a href="https://www.theia-land.fr/ceslist/ces-occupation-des-sols/">https://www.theia-land.fr/ceslist/ces-occupation-des-sols/</a>
Population par commune	Données Démographiques	INSEE	<a href="https://www.insee.fr/fr/information/2008354">https://www.insee.fr/fr/information/2008354</a> }
Localisation des STEP	Données spatiales	Ministère de la transition écologique	<a href="https://assainissement.developpement-durable.gouv.fr/">https://assainissement.developpement-durable.gouv.fr/</a> }

## 2 Tableaux méthodologiques complémentaires

**Table B.42.** Tableau des analyses de l'échantillon témoin de chromatographie ionique de gamme basse.

Étiquettes de lignes	$Na^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Cl^-$	$So4^{2-}$	Moyenne
2018-07-12	6.26	0.21	1.98	2.05	2.36	3.31	5.96
2018-08-21					2.37	3.15	5.82
2018-08-23	6.37	0.21	1.92	2.13	2.44	3.27	4.55
2018-08-24	6.89	0.22	1.89	2.17			4.42
2018-08-27	6.94	0.22	1.91	2.20			4.78
2018-08-29	6.06	0.23	1.94	2.25			4.89
2018-08-30	6.84	0.23	1.87	2.09	2.48	3.70	5.09
2018-09-04	6.93	0.21	1.84	2.04	2.55	3.98	7.17
2018-09-05	6.35	0.21	1.90	2.16	2.27	2.96	7.97
2018-09-12	6.39	0.21	1.83	2.13			6.62
2018-09-13	6.34	0.22	1.86	2.04	2.40	3.22	5.50
2018-10-02	6.35	0.31	1.93	2.14	2.64	3.20	5.80
2018-10-09	6.25	0.27	1.93	2.15	2.50	3.15	5.11
2018-10-23	6.53	0.28	2.02	2.24	2.62	3.35	4.10
2019-03-06					2.43	3.15	4.52
2019-04-11	6.49	0.25	1.93		2.39	3.07	3.36
2019-04-18	6.30	0.26	1.94	2.15	2.47	3.22	2.86
2019-04-24					2.53	3.26	2.54
2019-05-23	6.33	0.25	1.89	2.10	2.45	3.14	2.47
2019-07-11	6.61	0.31	1.89	2.11	2.23	3.51	5.26
2019-07-23	6.54	0.24	1.89	2.09	2.55	3.46	5.11
2019-08-26	7.06	0.29	2.17	2.41	2.33		6.20
2019-08-27	6.30	0.29	2.19	2.42	2.45	3.27	9.26
2019-09-04	6.13	0.24	1.89	2.08	2.55	3.38	5.43
2019-09-19	6.51	0.26	2.02	2.24	2.70	3.63	3.86
2019-10-11	6.39	0.29	2.25	2.32	2.65	3.10	7.01
2019-10-25	6.55	0.27	2.05	2.25	2.72	3.64	7.77
2019-11-18	6.53	0.29	1.89	2.34			6.01
2019-12-18	6.47	0.23	1.87	2.37	2.32	3.42	4.96
2020-05-28	6.46		1.07	2.40	2.60	3.43	4.40
2020-07-23	6.41	0.24	1.86	2.12	2.65	3.53	3.80
2020-10-15	6.73	0.25	1.51	2.38	2.58	3.38	4.90
2020-10-16	6.73	0.25	1.51	2.39	2.59	3.41	6.32

**Table B.43.** Tableau des analyses de l'échantillon témoin de chromatographie ionique de gamme haute.

Étiquettes de lignes	$Na^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Cl^-$	$So4^{2-}$	Moyenne
2018-07-12	29.20	0.48	65.25	79.97	8.59	39.77	5.64
2018-08-21	29.43	0.48	65.48	81.22	8.82	40.39	4.24
2018-08-22	28.93	0.48	64.25	79.81	8.95	41.60	4.06
2018-08-24	29.28	0.48	65.05	80.54	8.78	42.45	3.98
2018-08-27	32.99	0.51	65.37	81.02	8.83	42.65	2.88
2018-08-29	32.45	0.51	64.40	80.03			2.67
2018-08-30	30.43	0.48	66.41	82.48			3.18
2018-08-31	31.85	0.49	64.98	80.61	8.45	41.54	3.25
2018-09-03					8.94	44.02	3.30
2018-09-04	31.37	0.48	63.10	78.00	8.93	40.93	3.81
2018-09-05	28.97	0.49	64.45	79.69			4.50
2018-09-13	31.03	0.50	64.54	79.71	8.54	39.99	3.62
2018-09-17	32.76	0.51	66.19	81.82			3.07
2018-09-18	30.04	0.51	66.82	82.66	8.94	41.88	1.98
2018-09-25	32.27	0.49	65.08	80.58	8.70	40.15	2.55
2018-10-02	30.08	0.52	66.56	82.46	8.98	41.00	2.55
2018-10-05	30.98	0.53	68.58	84.86	9.23	41.94	1.91
2018-10-09	30.97	0.54	68.63	84.95	8.87	40.94	2.07
2018-10-23	31.63	0.52	70.37	87.20	8.91	41.26	2.32
2019-03-06					8.59	39.62	3.02
2019-04-11					8.66	39.83	3.83
2019-04-18	31.39	0.56	69.89	86.38	9.07	40.59	3.64
2019-04-24	32.17	0.53	63.37	88.30	9.15	41.63	3.53
2019-05-23					8.95	40.58	3.21
2019-07-11	30.19	0.52	67.37	83.26	8.86	41.73	1.42
2019-07-23	30.25	0.53	67.69	83.03	8.88	41.79	1.14
2019-08-26	32.90	0.55	77.81	85.99	8.28	47.43	4.71
2019-08-27	32.04	0.53	78.17	86.40	8.42	48.11	7.73
2019-09-04	30.38	0.55	67.82	83.53	8.92	41.38	4.78
2019-09-19	33.42	0.51	74.60	81.88	8.35	43.80	3.68
2019-10-11	37.25	0.58	82.94	81.48	8.43	52.22	9.57
2019-10-25	30.43	0.60	68.39	84.27	8.32	43.77	9.47
2019-12-18	32.49	0.59	85.04	89.72	8.98	42.80	8.17
2020-07-22	30.25	0.54	35.17	89.25	9.40	42.10	8.64
2020-10-15	30.83	0.55	55.99	81.11	9.06	40.52	8.32
2020-10-16	30.88	0.55	56.06	81.14	9.02	40.27	5.39

**Table B.44.** Table des contaminants organiques recherchés dans les eaux.

Composé	Type	Composé	Type	Composé	Type	Composé	Type	Composé	Type
Acetaminophen	Analgesics	Sulfapyridine	Sulfonamides	Diclofenac	NSAIDs	Sildenafil	NSAIDs	Sildenafil	Vasodilator
Tramadol	Analgesics	Carbamazepine	Anticonvulsants	Mefenamic acid	NSAIDs	Warfarin	NSAIDs	Warfarin	Anticoagulant
Tetracycline	Antibiotics	EpoxyCarbamazepine	Anticonvulsants	Hydrochlorothiazide	Antihypertensives	Xylazine	Antihypertensives	Xylazine	Anesthetic
Trimethoprim	Antibiotics	Lamotrigine	Anticonvulsants	Irbesartan	Antihypertensives	Acesulfame K	Antihypertensives	Acesulfame K	Sweeteners
Azithromycin	Macrolides	Amitriptyline	Antidepressants	Telmisartan	Antihypertensives	Saccharine	Antihypertensives	Saccharine	Sweeteners
Clarithromycin	Macrolides	Escitalopram	Antidepressants	Valsartan	Antihypertensives	Atrazine	Antihypertensives	Atrazine	Pesticides
Erythromycin	Macrolides	Fluoxetine	Antidepressants	Verapamil	Antihypertensives	Deisopropylatrazine	Antihypertensives	Deisopropylatrazine	Pesticides
Roxithromycin	Macrolides	Venlafaxine	Antidepressants	Acebutolol	Beta-blockers	Desethylatrazine	Beta-blockers	Desethylatrazine	Pesticides
Spiramycin	Macrolides	Glibenclamide	Antidiabetics	Atenolol	Beta-blockers	Diuron	Beta-blockers	Diuron	Pesticides
Tylosin	Macrolides	Metformin	Antidiabetics	Metoprolol	Beta-blockers	Flonicamide	Beta-blockers	Flonicamide	Pesticides
Ciprofloxacin	Quinolones	Cetirizine	Antihistamines	Propranolol	Beta-blockers	Hexazinone	Beta-blockers	Hexazinone	Pesticides
Enoxacin	Quinolones	Diphenhydramine	Antihistamines	Sotalol	Beta-blockers	Irgarol	Beta-blockers	Irgarol	Pesticides
Enrofloxacin	Quinolones	Econazole	Antifungals	Diazepam	Hypnotics	Isoproturon	Hypnotics	Isoproturon	Pesticides
Flumequine	Quinolones	Fluconazole	Antifungals	Oxazepam	Hypnotics	Linuron	Hypnotics	Linuron	Pesticides
Nalidixic acid	Quinolones	Metronidazole	Antifungals	Cafeine	Stimulant	Malathion	Stimulant	Malathion	Pesticides
Norfloxacin	Quinolones	Miconazole	Antifungals	Cyclophosphamide	Antineoplastic	Metolachlore	Antineoplastic	Metolachlore	Pesticides
Ofloxacin	Quinolones	Thiabendazole	Antifungals	Domperidone	Antiemetic	Simazine	Antiemetic	Simazine	Pesticides
Sulfadiazine	Sulfonamides	Atorvastatin	Lipid regulators	Furosemide	Diuretic	Terbuthryn	Diuretic	Terbuthryn	Pesticides
Sulfamethazine	Sulfonamides	Fenofibric acid	Lipid regulators	Lidocaine	Antiarrhythmic	Terbuthylazine	Antiarrhythmic	Terbuthylazine	Pesticides
Sulfamethoxazole	Sulfonamides	Gemfibrozil	Lipid regulators	Theophylline	Bronchodilator	Desethylterbuthylazine	Bronchodilator	Desethylterbuthylazine	Pesticides

**Table B.45.** Résultats des mesures expérimentales permettant le choix du temps de lixiviation. Les concentrations des cations sont données en mg/l

Formation	Temps de lixiviation en heure	Li	Na	Am	K	Mg	Ca	Somme des Cations
Granite	0,5	0,01	2,50	0,02	9,53	0,51	4,69	17,27
Granite	1	0,01	2,62	0,02	10,14	0,56	4,81	18,17
Granite	24	0,02	3,93	0,02	13,71	0,81	5,03	23,53
Granite	48	0,05	10,29	0,05	28,64	1,24	4,56	44,82
Granite	120	0,05	10,55	0,04	29,18	1,29	4,38	45,48
Granite	120	0,05	10,55	0,04	29,18	1,29	4,38	45,48
Granite	192	0,05	11,42	0,00	31,84	1,60	5,05	49,97
Granite	360	0,06	11,81	0,01	33,78	2,19	5,82	53,67
Granite	504	0,07	12,00	0,03	34,24	2,57	5,96	54,88
Schiste	1	0,00	1,51	0,03	1,92	0,05	0,09	3,61
Schiste	0,5	0,00	1,25	0,03	1,24	0,04	0,18	2,74
Schiste	24	0,00	2,00	0,00	4,17	0,29	1,14	7,60
Schiste	48	0,00	4,76	0,09	5,23	0,19	0,18	10,47
Schiste	120		4,95	0,00	5,78	0,43	0,32	11,48
Schiste	192		5,14	0,00	6,53	0,61	0,40	12,69
Schiste	360		5,28	0,00	7,04	0,68	0,40	13,41
Schiste	504	0,00	5,19	0,01	7,30	0,93	1,28	14,71

### 3 Tableaux d'analyses complémentaires

**Table B.46.** Tableau 1 des RMSE obtenus selon les différentes régressions.

Code	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C10
CC1	35,8	35,8	35,8	35,8	35,8	35,5	27,8	35,7	35,8
CC2	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	4,8	5,3	5,3
CC3	60,3	31,1	176,9	135,0	75,6	118,0	1158,1	263,4	23,9
CC4	363,5	243,2	4354,5	1090,0	420,2	391,5	2837,3	1197,0	103,4
CC9	30,2	16,4	115,4	76,4	38,6	62,8	706,5	149,3	12,8
CC11	90,9	68,1	776,7	256,5	105,2	111,1	1042,1	336,7	57,5
CC12	166,8	225,6	2826,5	544,9	155,2	157,4	2057,3	654,2	314,7
CC13	238,2	259,3	270,4	202,0	228,2	206,1	904,6	190,8	267,1
CC17	415,1	430,0	381,0	382,2	407,6	386,7	486,1	330,4	433,9
CC15	253,6	275,5	2050,6	421,2	246,9	223,1	1260,5	425,8	298,7
CC16	6,7	8,8	10,0	6,6	5,6	9,3	240,1	13,6	6,7
CC23	239,8	257,7	234,4	210,8	230,2	193,2	573,0	117,6	257,1
CC24	404,0	418,9	395,3	378,1	396,1	367,3	319,2	302,4	419,1
CC25	0,1	0,2	0,4	0,1	0,3	3,7	74,4	2,9	0,4
CC26	98,9	56,9	210,4	199,6	120,6	176,8	1562,4	383,5	46,2
CC28	37,9	20,3	37,8	63,8	47,4	87,5	878,0	159,9	22,1
CC29	2413,7	1845,1	82597,6	9106,6	2664,0	1741,0	9828,5	6741,7	544,6
CC31	1,7	1,7	1,8	1,7	1,7	1,0	17,6	1,4	1,6
CC32	0,5	1,2	2,2	0,5	1,6	12,0	204,1	14,0	0,8
CC33	35,5	17,3	32,5	61,3	45,3	87,1	903,6	161,2	19,5
CC34	54,4	29,8	69,9	97,7	67,5	115,0	1101,7	223,6	29,3
CC35	4,9	1,8	0,3	5,6	6,8	21,9	295,1	28,1	4,5
CC36	6,5	2,8	1,0	7,8	8,8	25,9	333,3	34,3	5,8
CC37	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,8	0,5	0,5
CC40	5,2	5,3	5,4	5,3	5,1	3,4	36,5	4,0	5,0
CC41	15,8	2,7	6,9	30,8	23,1	58,8	727,1	108,1	6,0
CC42	2,2	4,8	6,5	7,0	6,2	31,4	484,3	52,8	1,2

**Table B.49.** Tableau de l'occupation du sol par bassin versant.

Code Bassin	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C10
Zone urbain	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	2.1	1.3	0.7
Culture	0.6	4.3	2.4	3.6	1.4	2.4	1.9	1.7	2.2
Forêt de feuillus	50.5	39.6	39.3	36.2	45.2	37.8	58.1	62.2	29.7
Forêt de Conifères	18.2	28.9	38.9	36.8	30.8	38.9	18.4	14.9	56.1
Pelouse ou Lande	30.0	26.5	18.7	22.5	21.7	19.8	19.5	19.9	11.3
Population par km <sup>2</sup>	7.3	13.5	13.2	14.7	37.6	19.5	35.2	43.3	11.7

**Table B.47.** Tableau 2 des RMSE obtenus selon les différentes régressions.

Code	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C10
C11	17,2	19,5	19,9	16,3	16,6	25,5	387,8	38,6	18,3
C12	354,8	404,6	3487,0	502,5	335,2	329,1	1612,4	488,1	465,1
C13	0,3	1,6	2,4	0,4	0,5	9,2	172,3	10,1	0,0
C22	28,2	13,5	20,6	46,3	36,3	74,0	789,7	130,8	16,6
C23	6,7	2,8	3,1	11,5	10,6	35,7	491,5	58,0	4,0
C27	50,3	26,5	80,4	96,7	62,8	105,4	1026,5	213,2	24,6
C29	13,7	5,6	4,4	20,0	18,3	45,6	540,6	71,7	9,3
C32	5,9	6,5	6,8	6,1	5,5	0,5	99,3	1,0	5,5
C33	6,5	6,7	6,8	6,6	6,4	4,6	36,4	5,2	6,3
C34	3,2	3,4	3,5	3,3	3,0	0,7	51,1	1,4	2,9
C35	21,3	10,5	15,8	34,5	27,2	55,9	601,2	96,9	12,9
C36	2,7	3,3	3,7	2,9	2,3	2,9	105,3	2,4	2,3
C37	115,0	67,0	380,6	256,7	139,4	189,3	1643,2	440,6	47,3
C38	2,7	4,1	4,9	2,8	1,8	7,4	178,7	8,6	2,3
C41	1,0	2,6	3,5	1,0	0,0	9,8	192,5	11,4	0,7
C42	0,3	1,1	1,9	0,2	1,2	10,2	179,5	11,3	0,6

**Table B.48.** Tableau du nombre de source par formation.

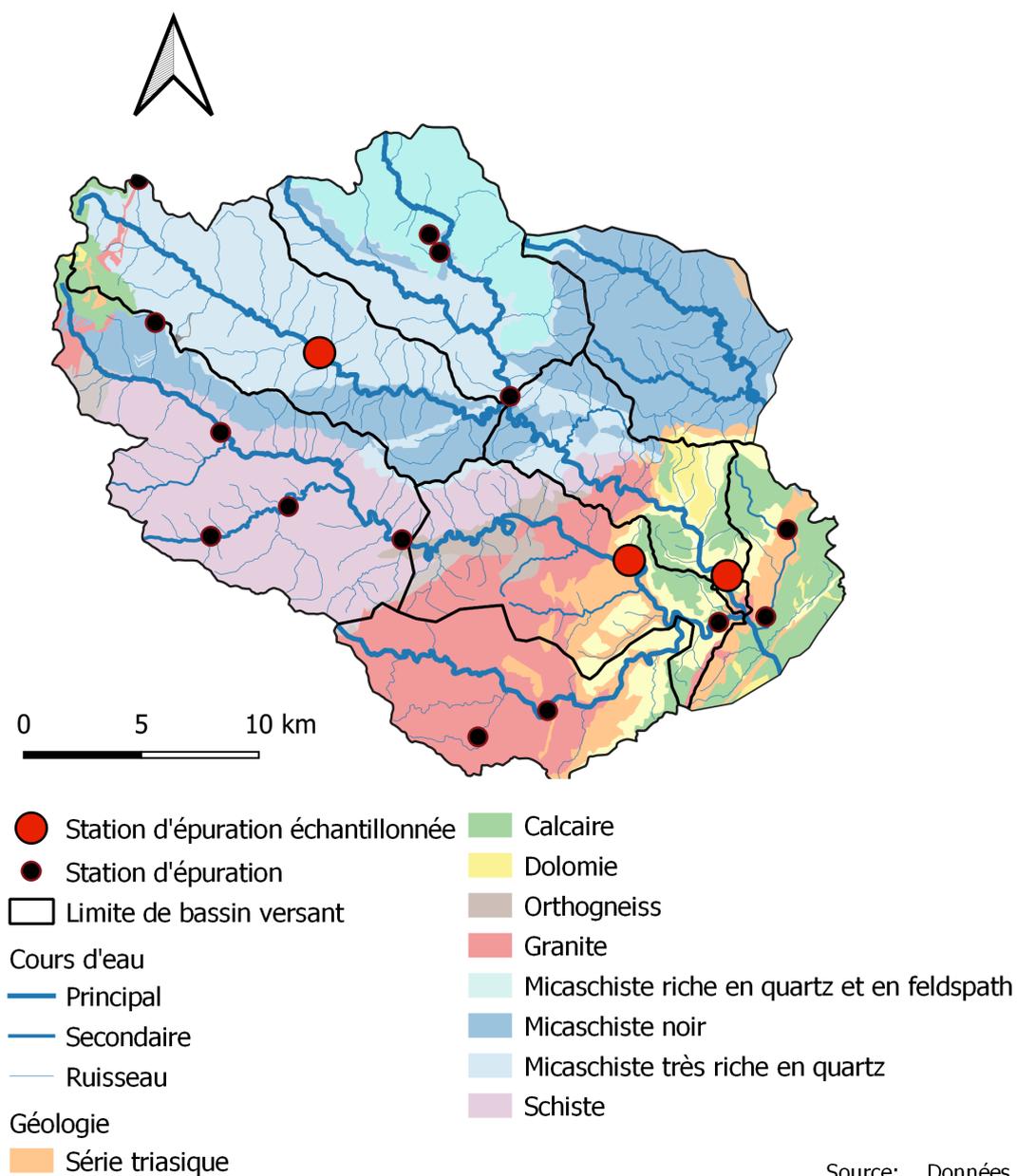
Ensemble géologique	Nombre de source	Superficie en km <sup>2</sup>	Source par km <sup>2</sup>
Sédimentaire (sans le trias)	24	70,7	0,34
Granite	140	94,0	1,49
Micaschiste Noir	97	117,0	0,83
Micaschiste QF	23	48,8	0,47
Micaschiste quartzeux	48	118,0	0,41
Schiste	47	108,4	0,43
Trias	50	9,2	5,42



# Annexe C

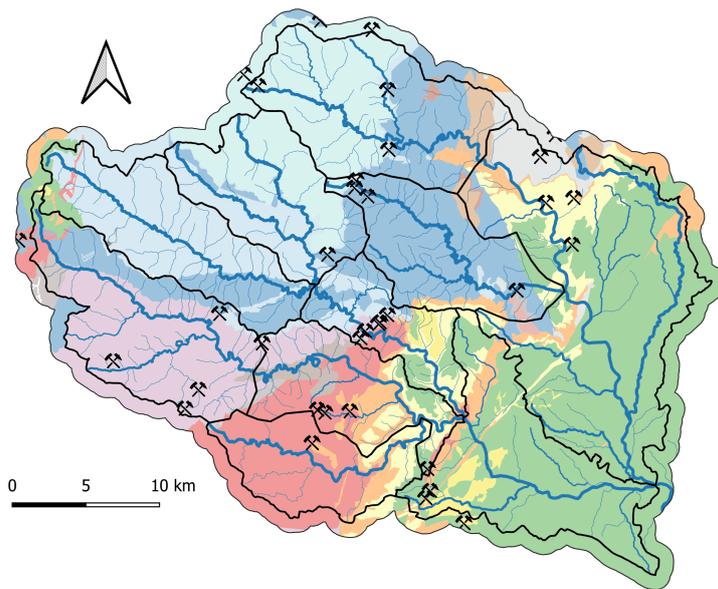
## Figures

### 1 Cartes Complémentaires



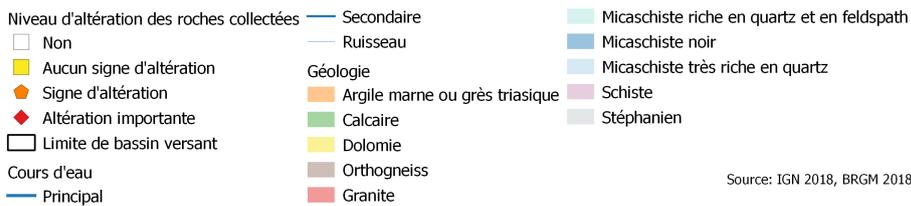
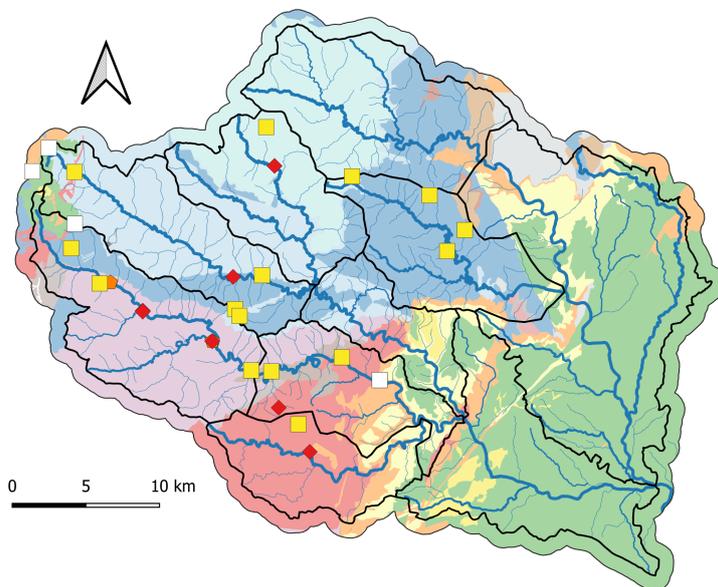
Source: Données IGN  
2018, BRGM 2018

Figure C.1. Localisation des Stations d'épuration sur le bassin versant.



Source: Données IGN 2018, BRGM 2018, BSS 2018

**Figure C.2.** Carte de la localisation des gites miniers selon la Banque des Sous Sols (BSS).



Source: IGN 2018, BRGM 2018

**Figure C.3.** Localisation des sites de collecte de roches servant à la lixiviation.

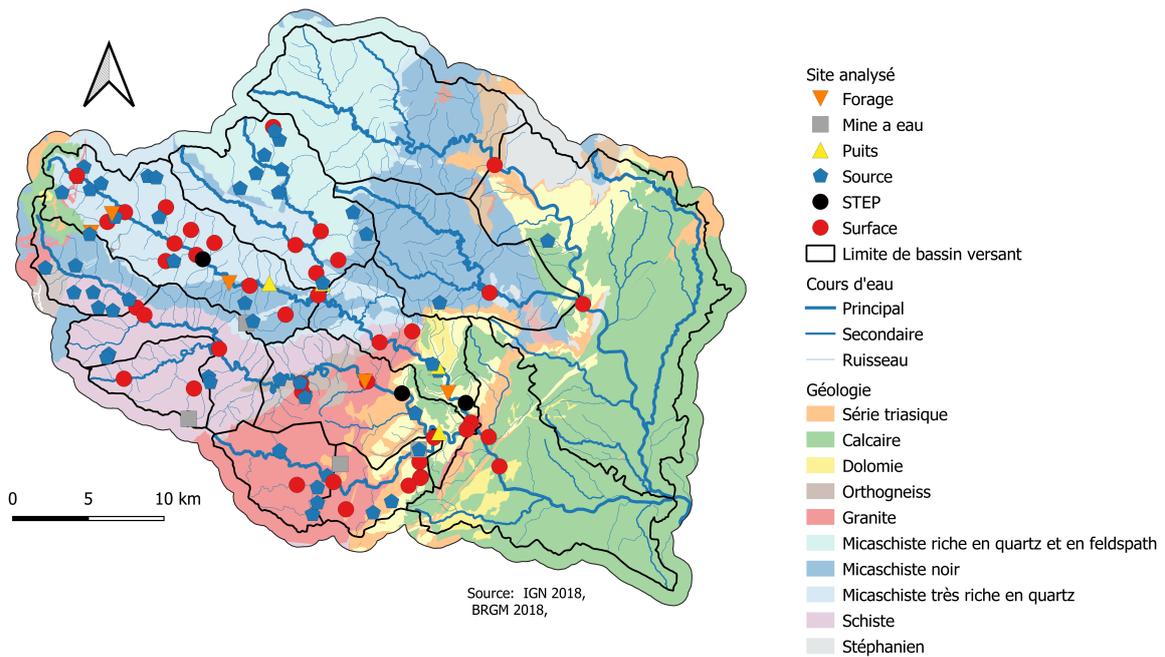


Figure C.4. Localisation de l'ensemble des sites collectés dans les campagnes.

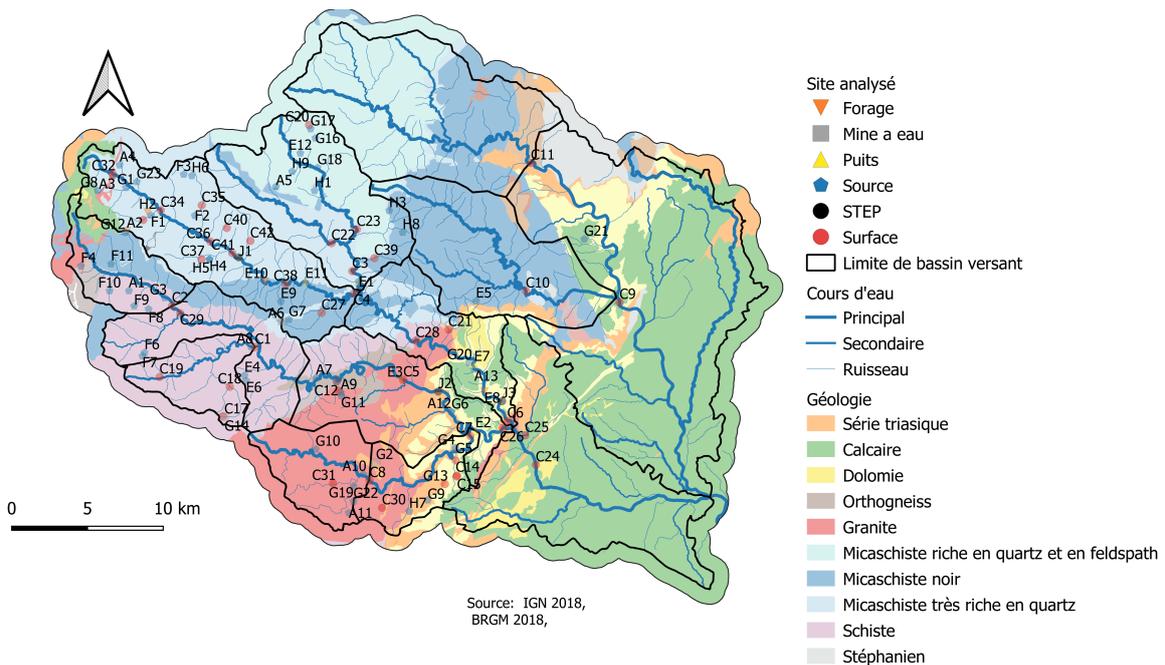
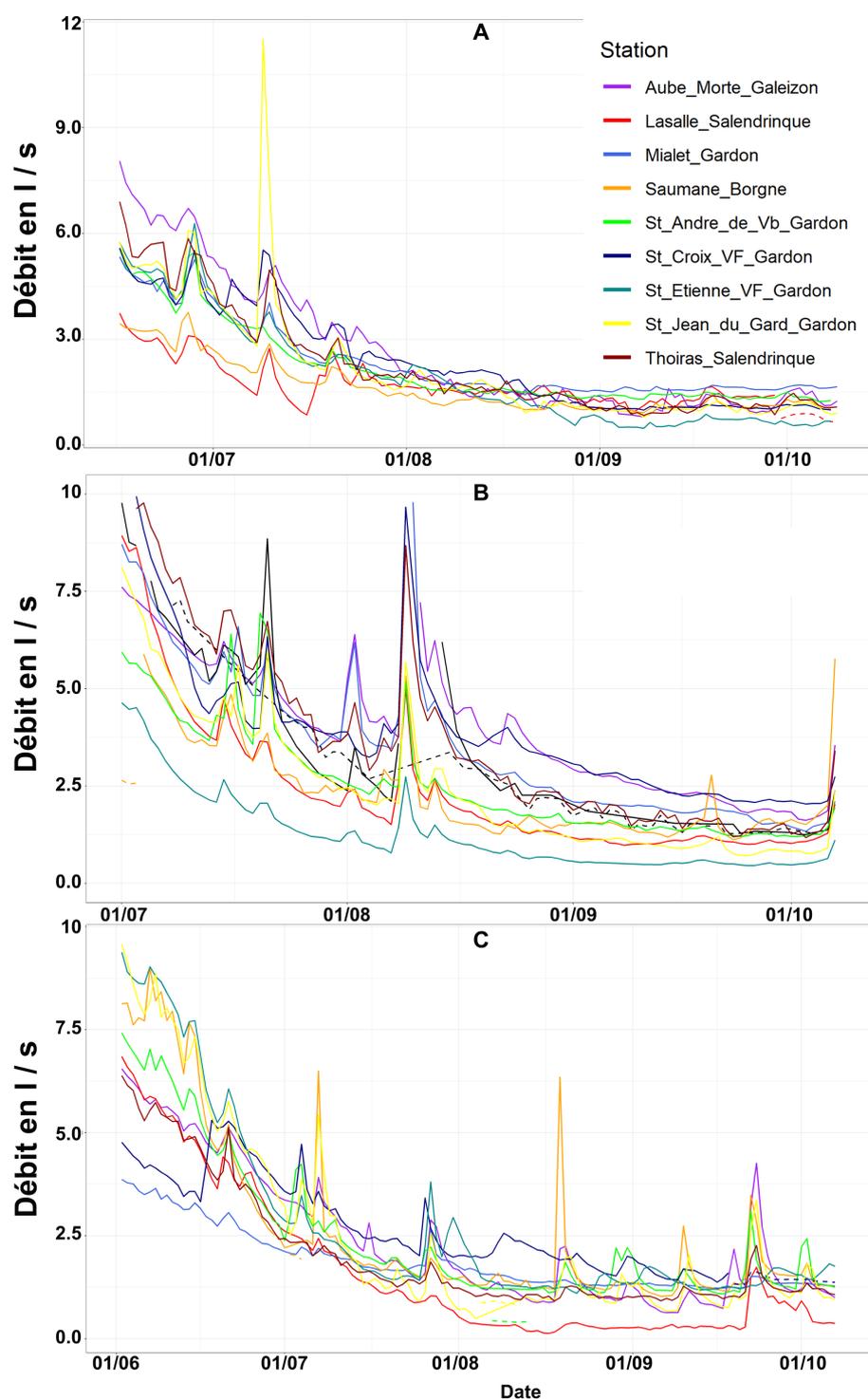
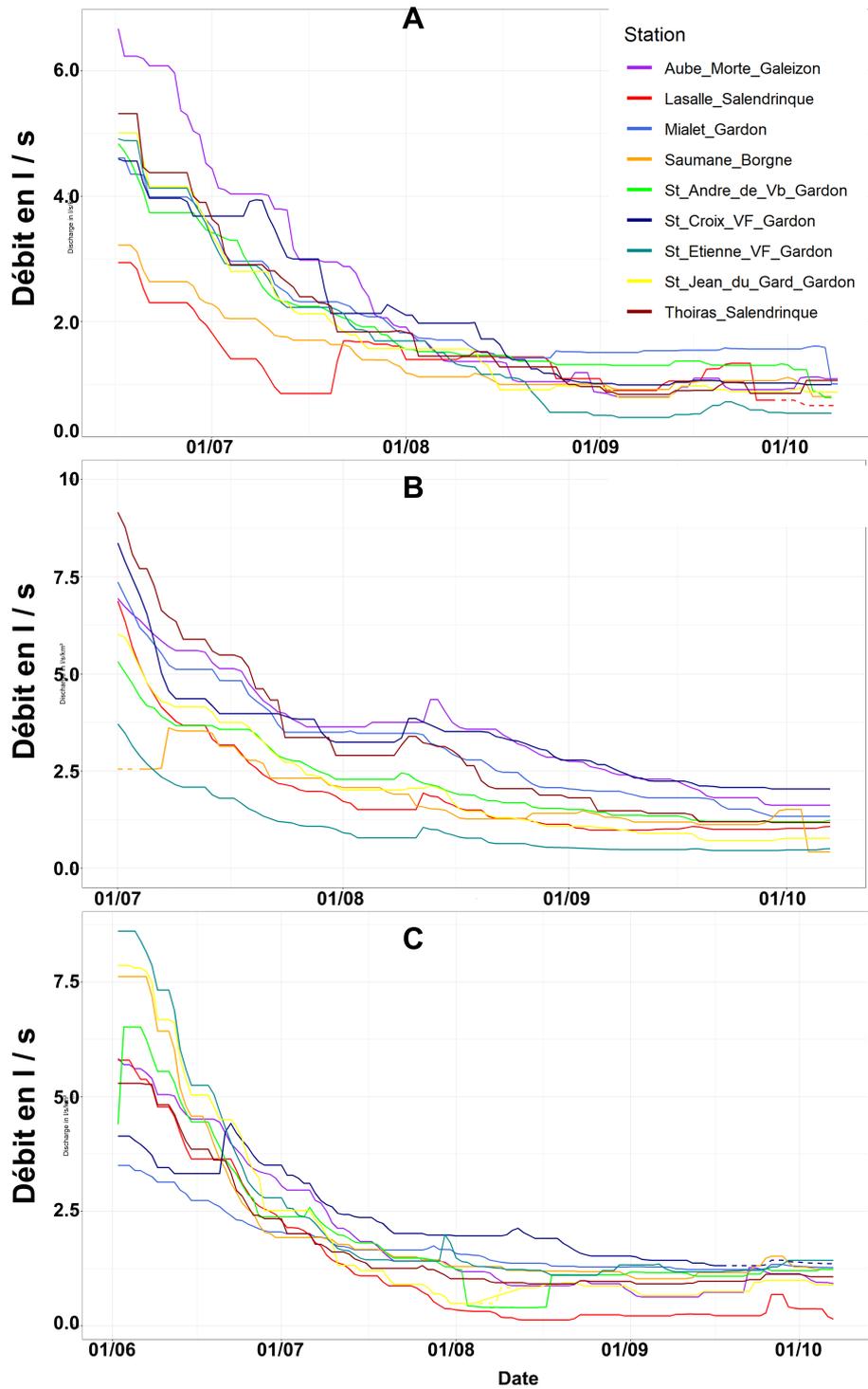


Figure C.5. Cartes des codes données aux stations d'eaux de surface et d'eaux souterraines.

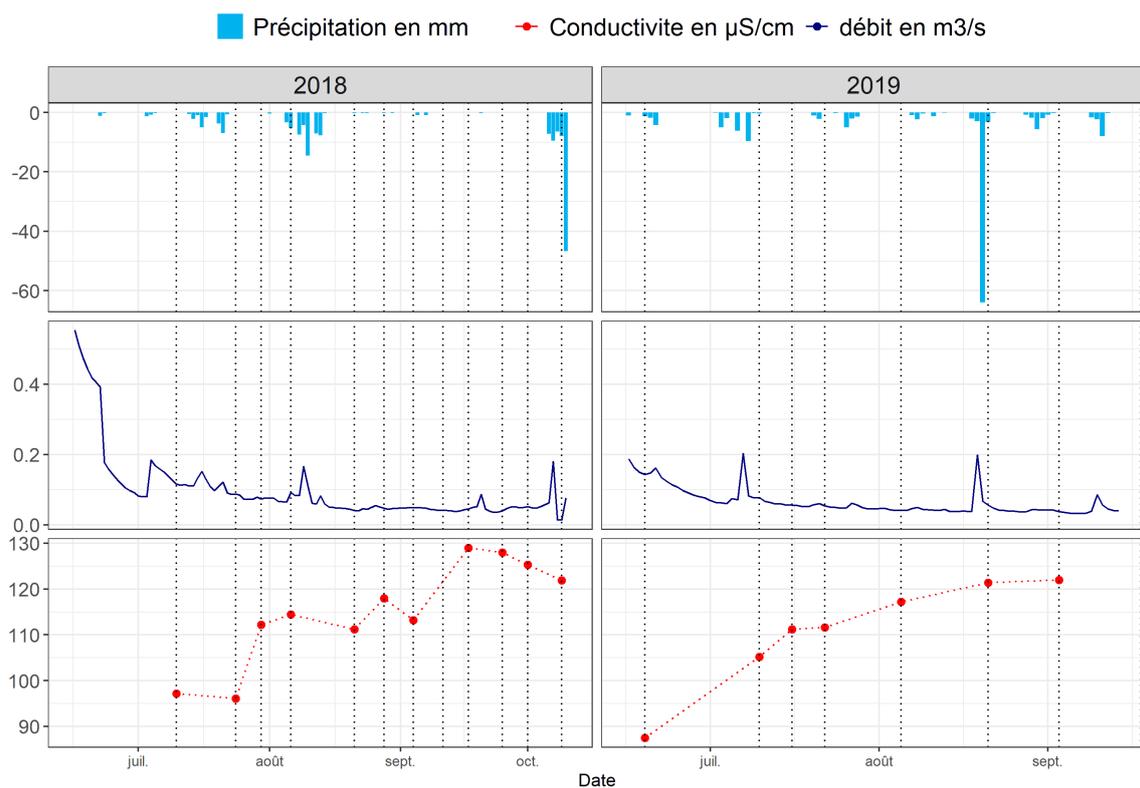
## 2 Graphiques complémentaires de suivi hydrologique



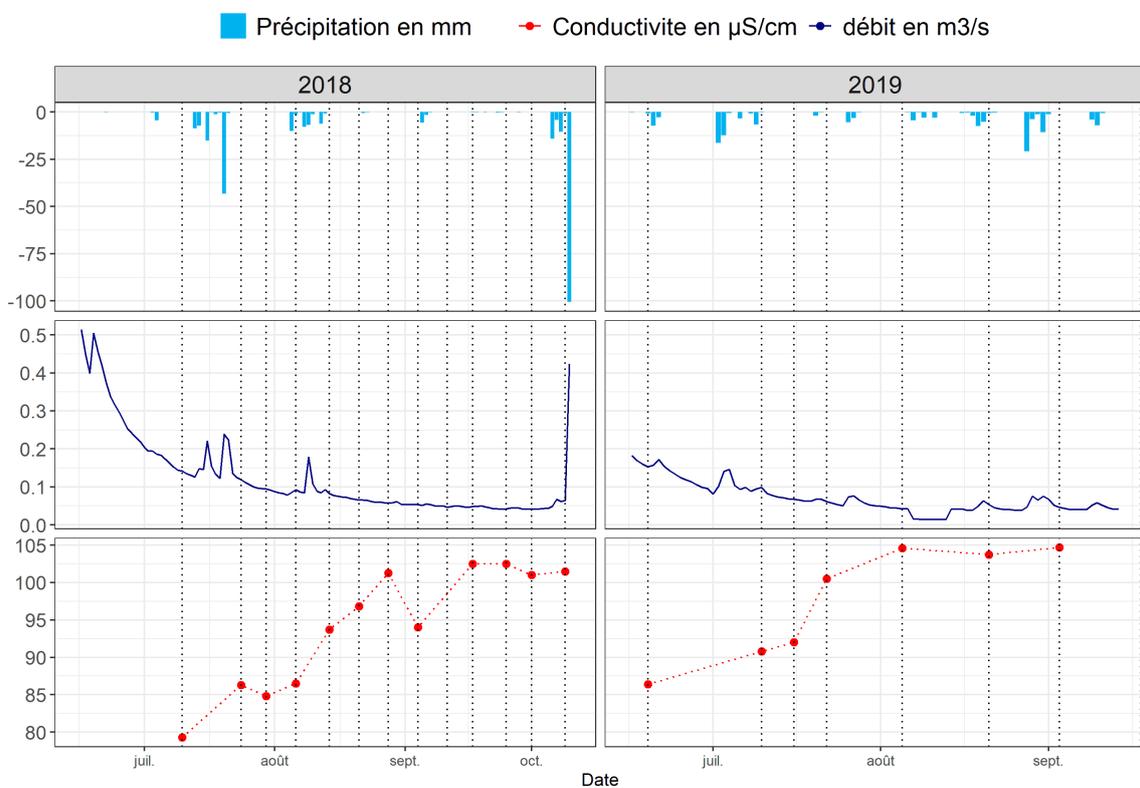
**Figure C.6.** Hydrogrammes des débits spécifiques des rivières cévenoles durant les étés de 2017 à 2019. La figure A correspond à l'année 2017, La figure B correspond à l'année 2018 et la figure C correspond à l'année 2019.



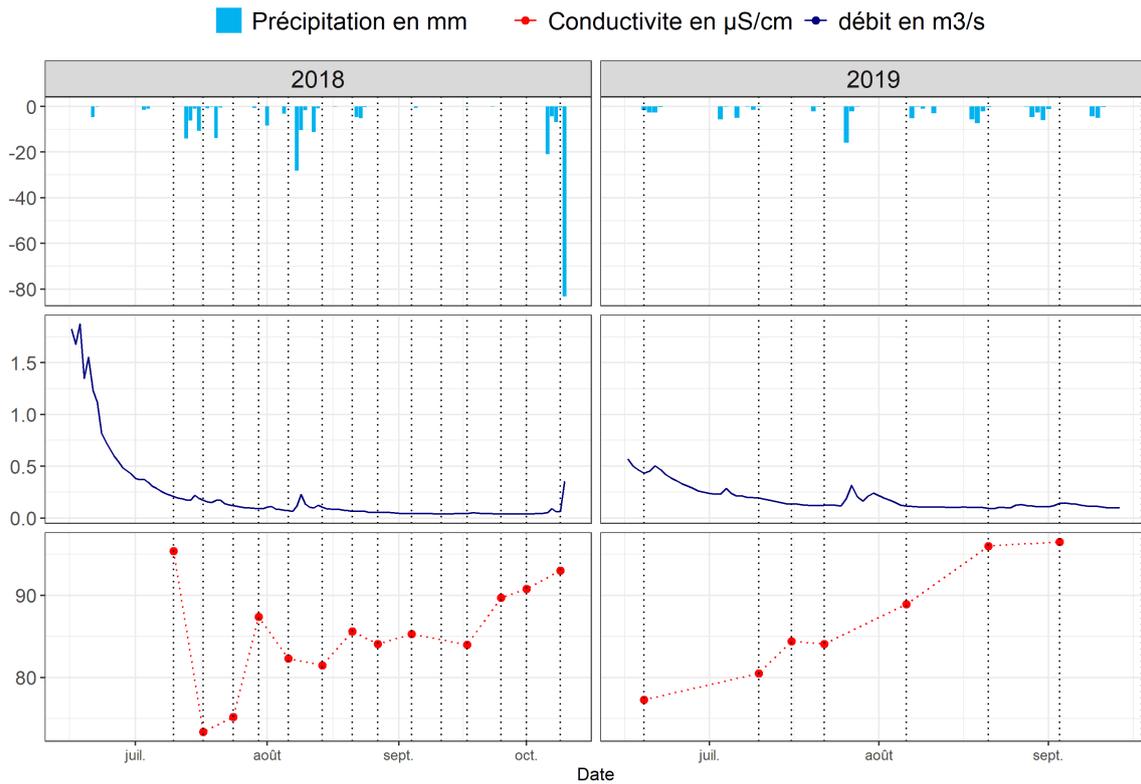
**Figure C.7.** Hydrogrammes des débits spécifiques minimum mobile sur 10 jours des rivières cévenoles durant les étés de 2017 à 2019. La figure A correspond à l'année 2017, La figure B correspond à l'année 2018 et la figure C correspond à l'année 2019.



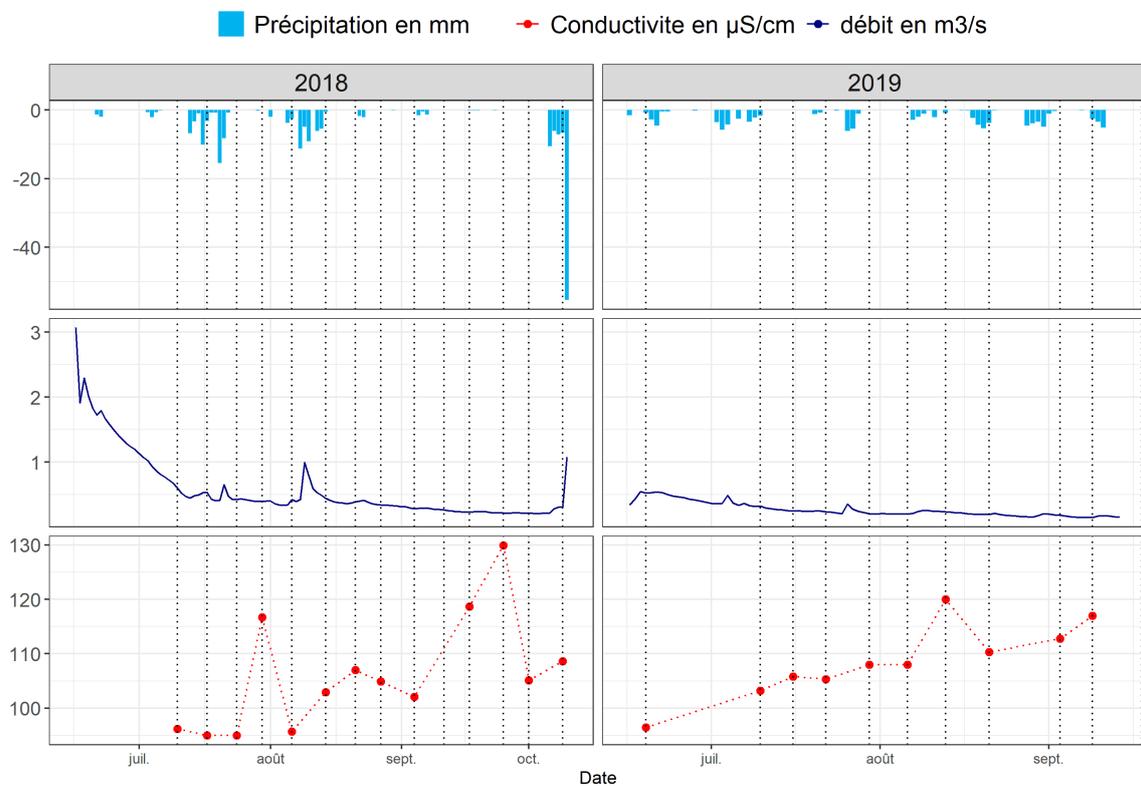
**Figure C.8.** Relation P Q EC pour la station de Saumane (Borgne).



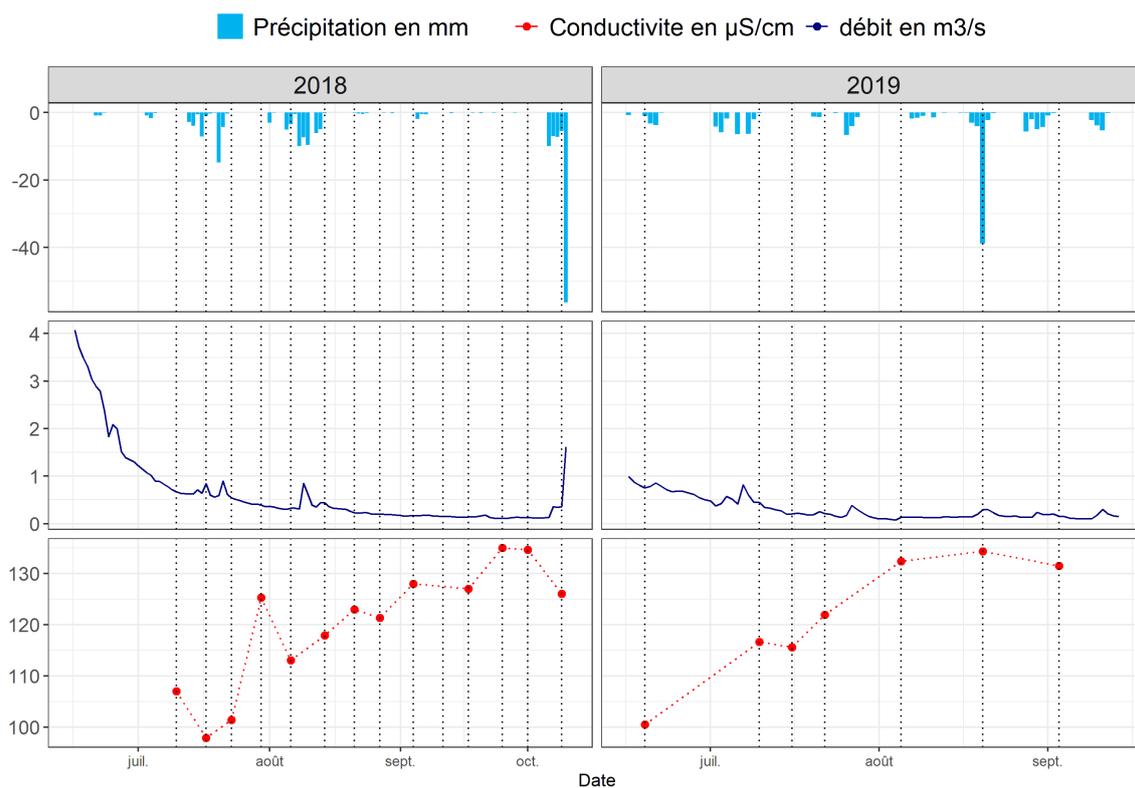
**Figure C.9.** Relation P Q EC pour la station du pont de l'elze (Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne).



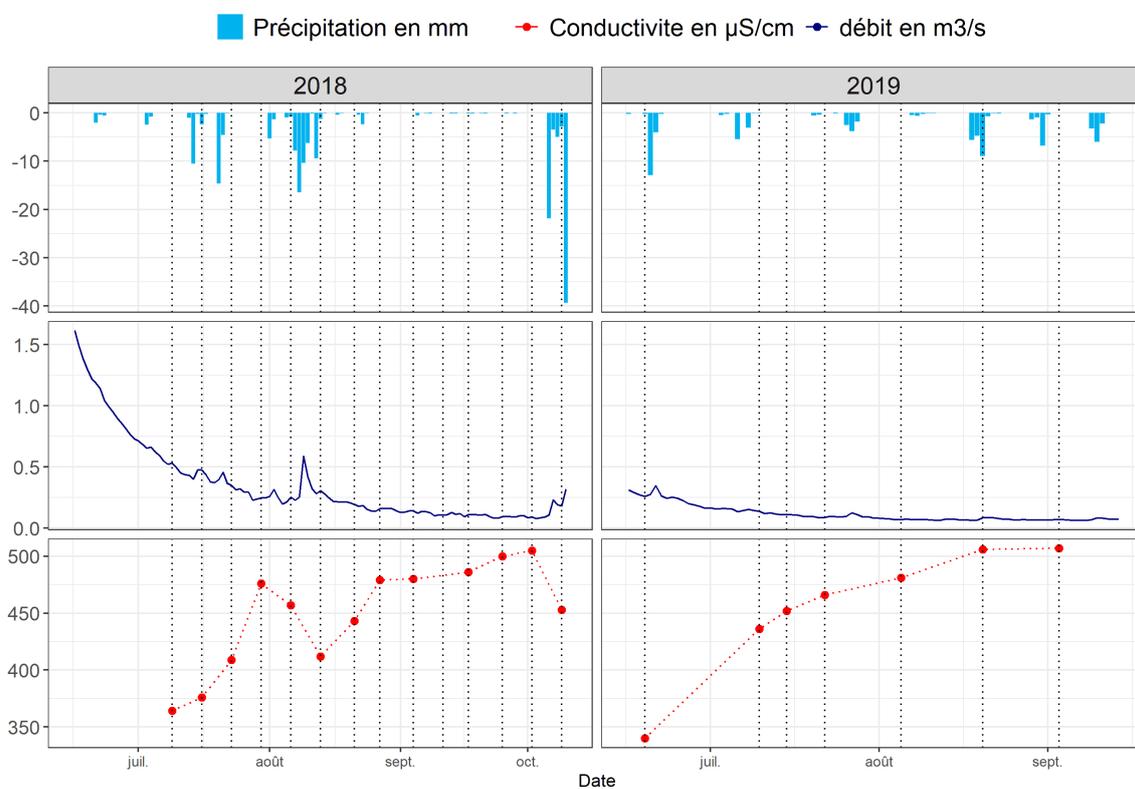
**Figure C.10.** Relation P Q EC pour la station de Solliège (Gardon de Saint-Étienne).



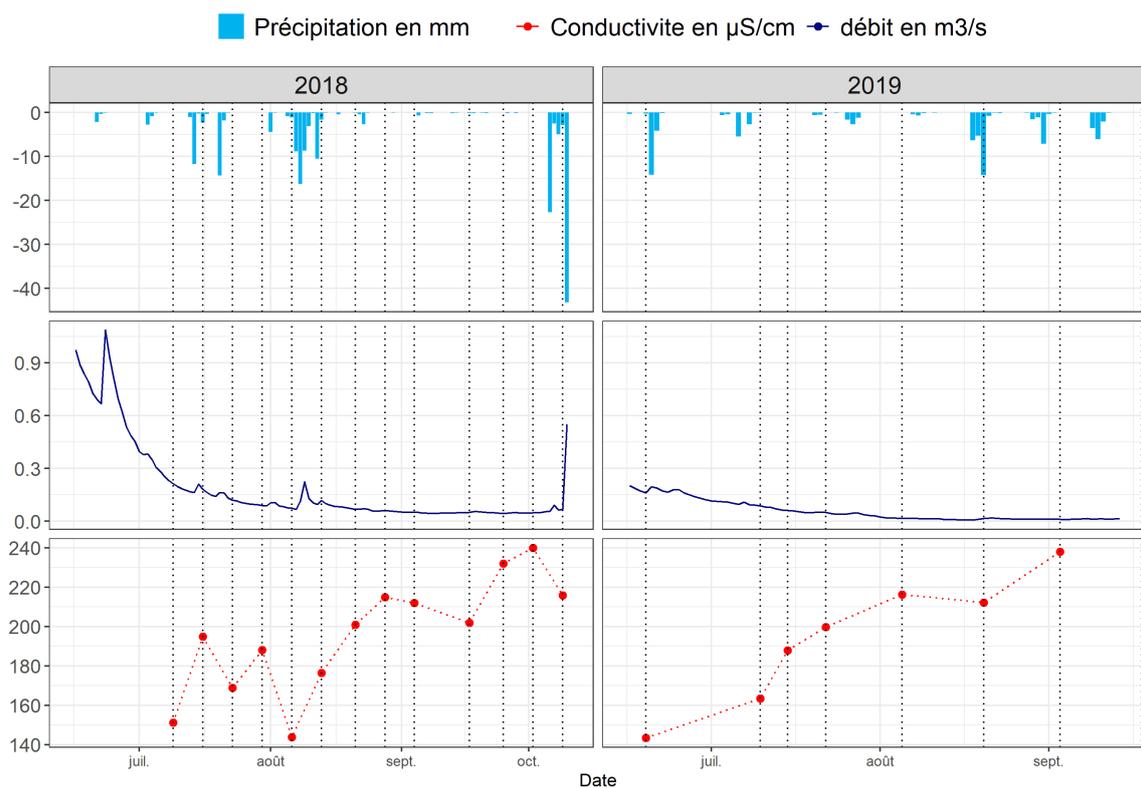
**Figure C.11.** Relation P Q EC pour la station du Martinet (Gardon de Sainte-Croix).



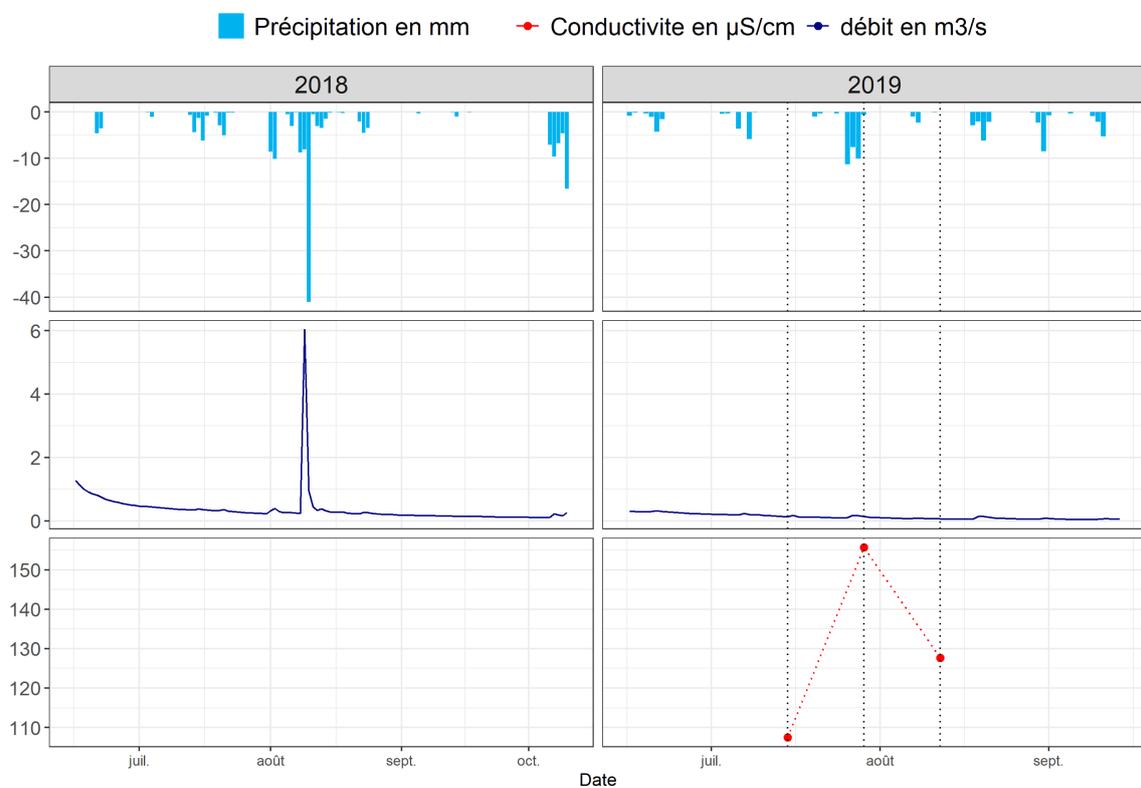
**Figure C.12.** Relation P Q EC pour la station de Cambonéral (Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard).



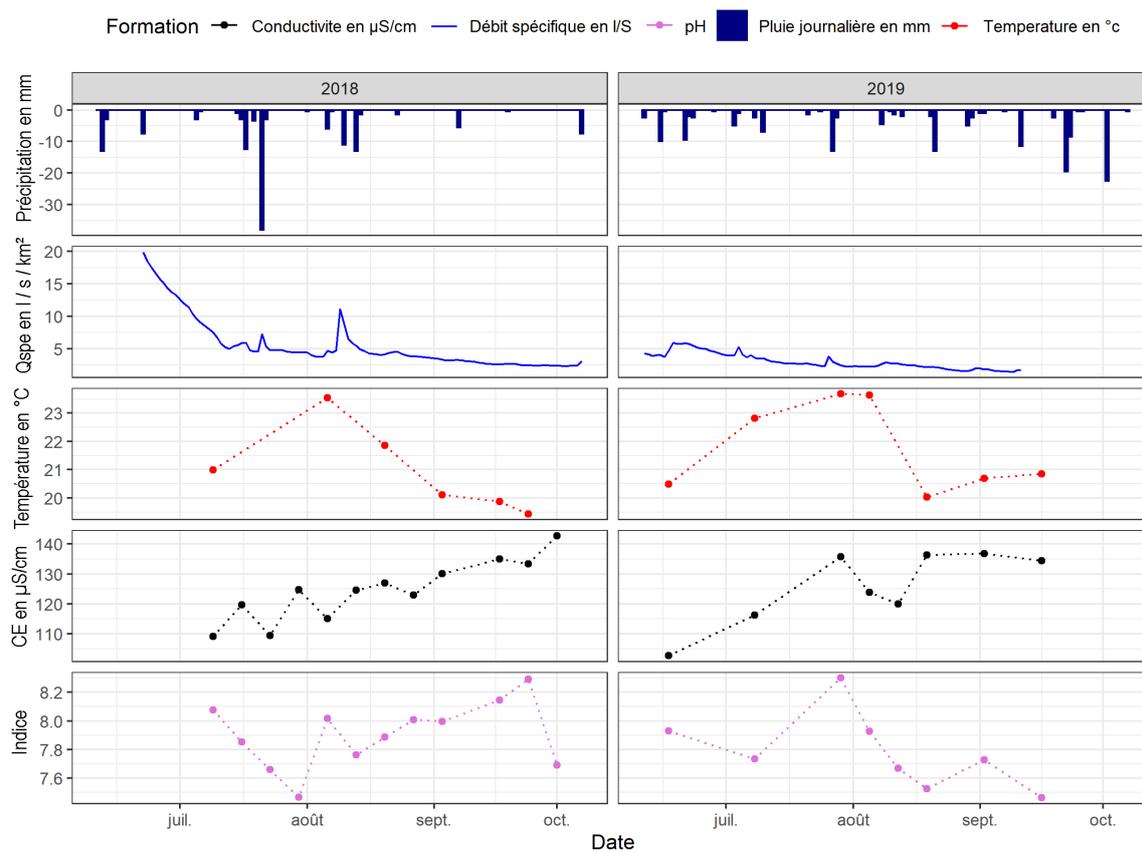
**Figure C.13.** Relation P Q EC pour la station de Thoiras (Salendrinque).



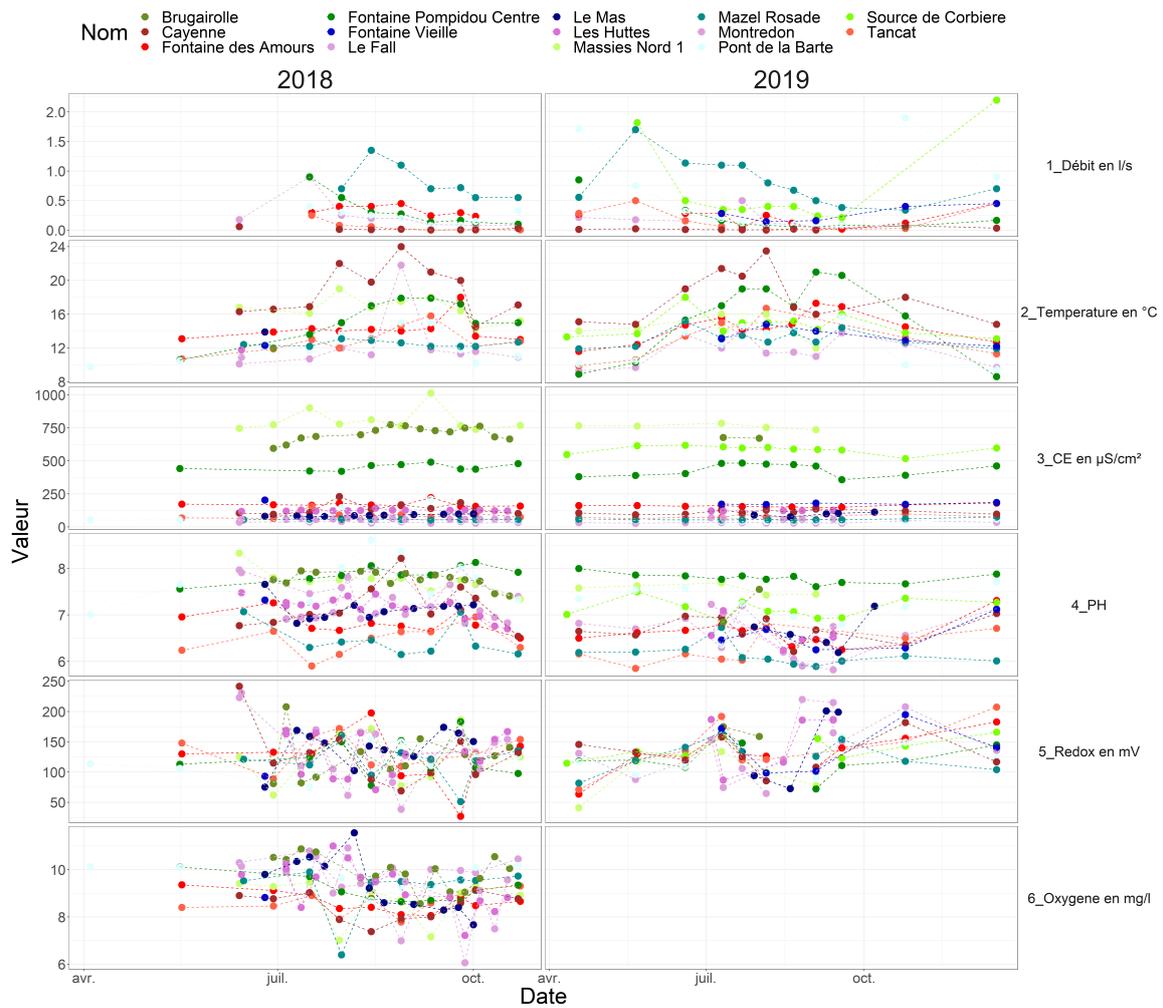
**Figure C.14.** Relation P Q EC pour la station de Lasalle village (Salendrinque).



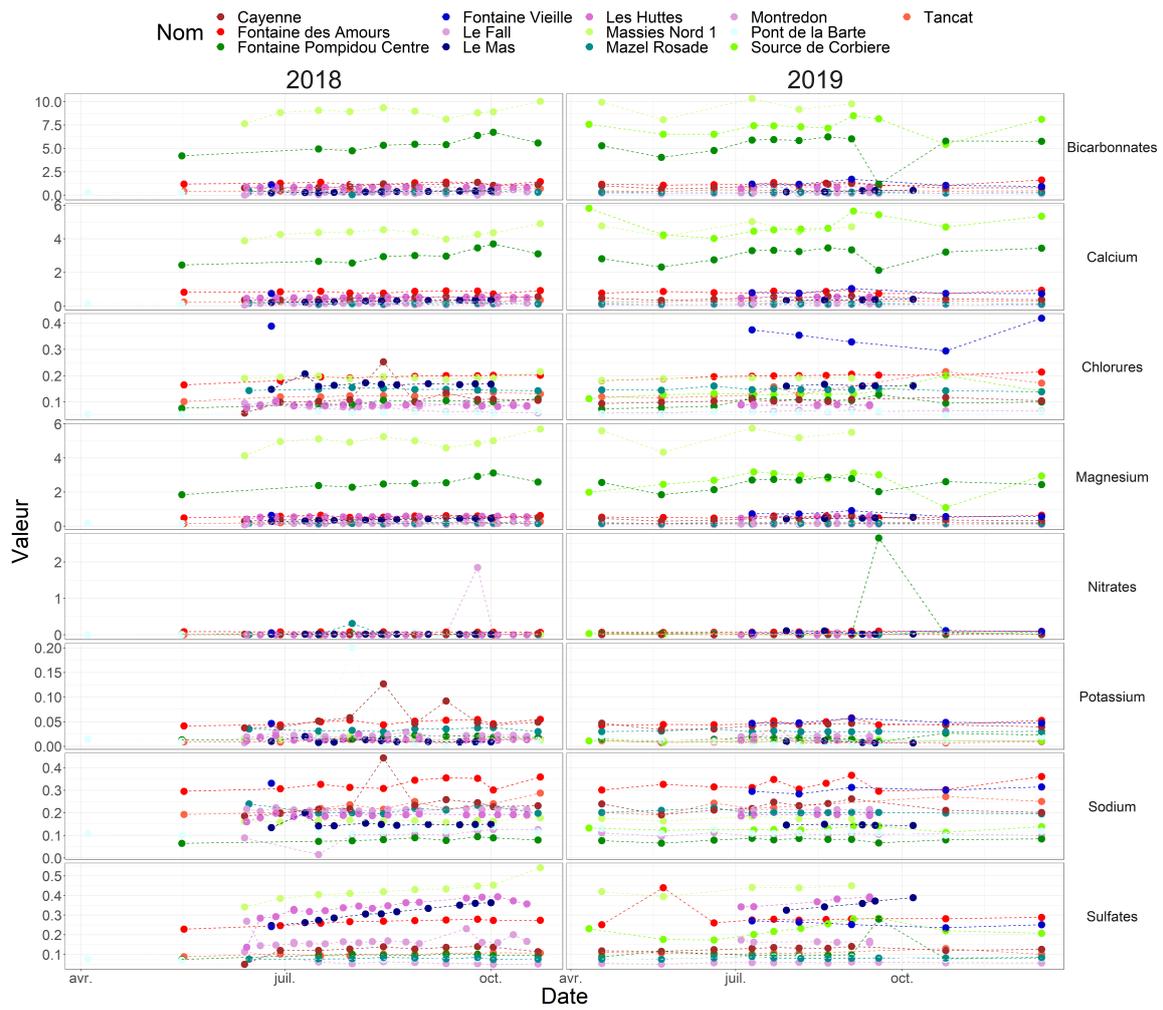
**Figure C.15.** Relation P Q EC pour la station de l'Aube Morte (Galeizon).



**Figure C.16.** Relation entre les paramètres PC et la précipitation pour la moyenne des stations.

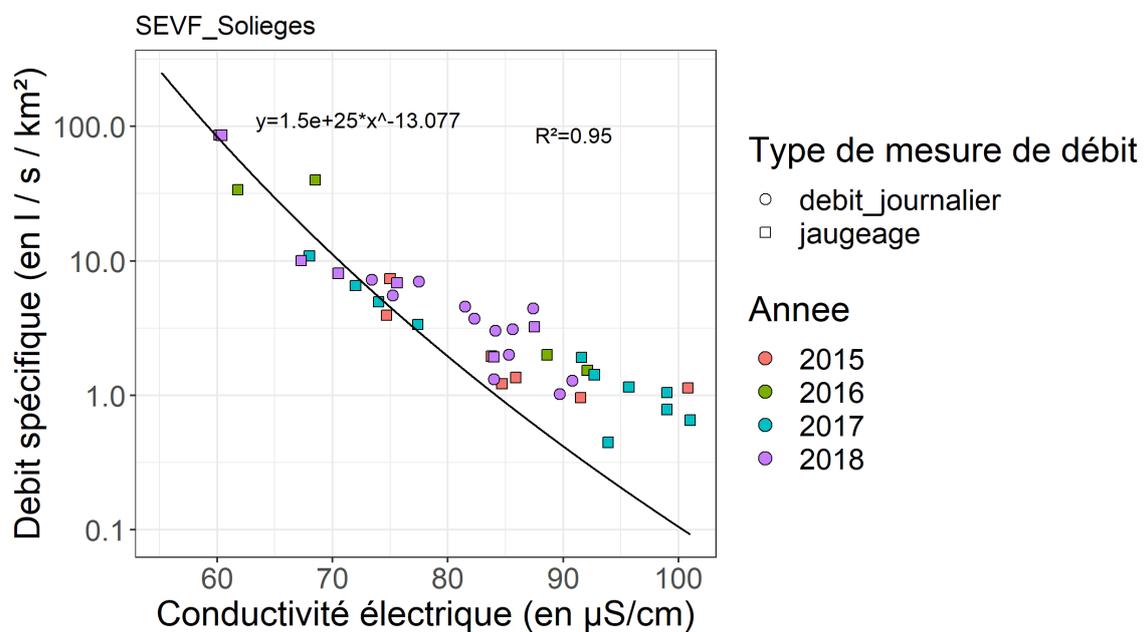


**Figure C.17.** Variation des paramètres physico-chimiques sur les eaux souterraines. CE : Conductivité électrique. L'oxygène dissous n'est pas observable sur 2019 à cause d'un dysfonctionnement de la sonde.



**Figure C.18.** Variation des ions majeurs dans les eaux souterraines collectés à minima bi-hebdomadairement durant les étés de 2018 et 2019.

### 3 Graphiques complémentaires de régressions débits conductivité



**Figure C.19.** Régression calculé sur la station de Sollièges (Gardon de Saint-Etienne) sans pondération des débits.

## 4 Graphiques complémentaires de suivi géochimique

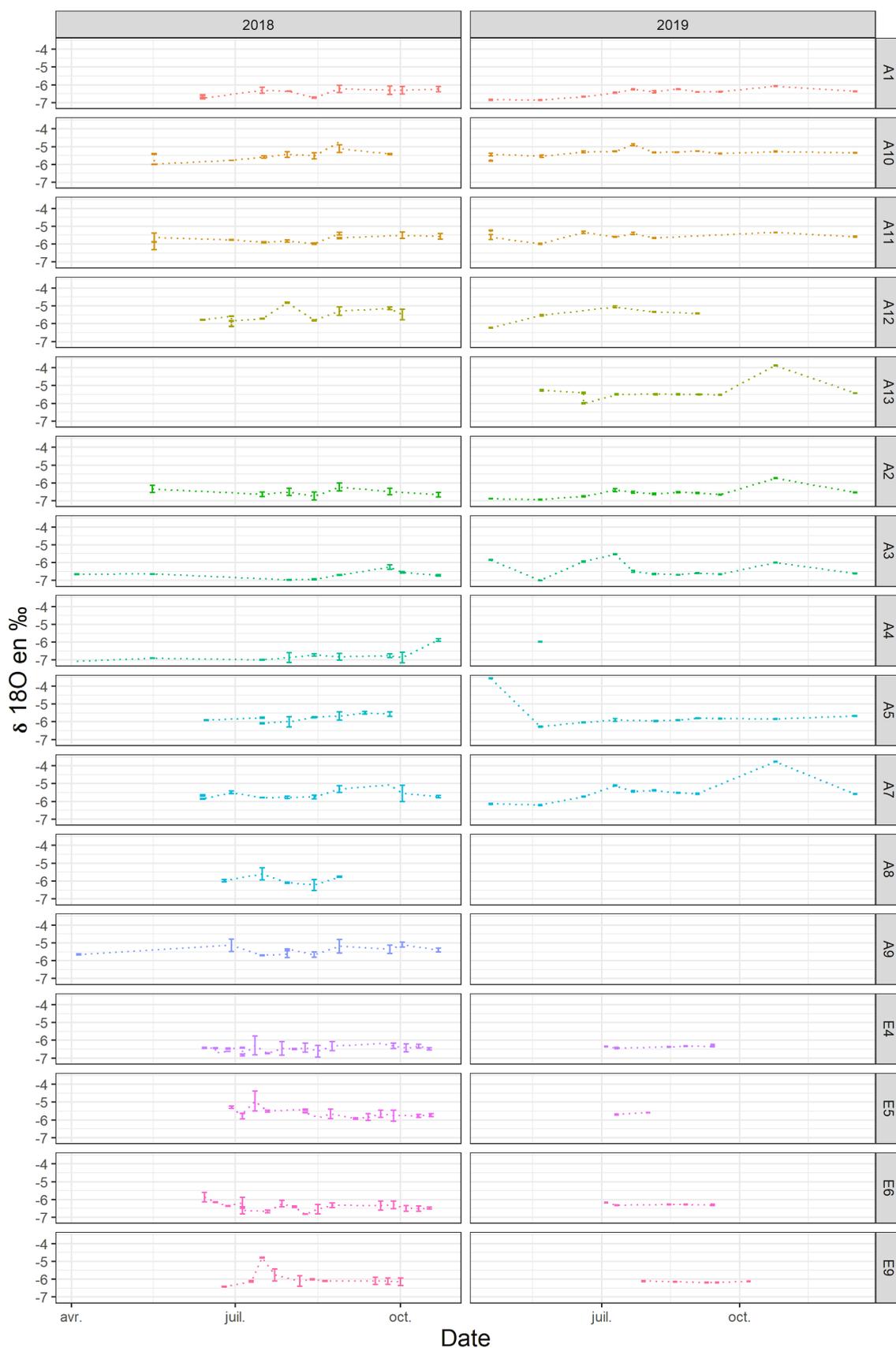


Figure C.20. Variation du rapport isotopique de l'oxygène pour les sources durant les basses eaux.

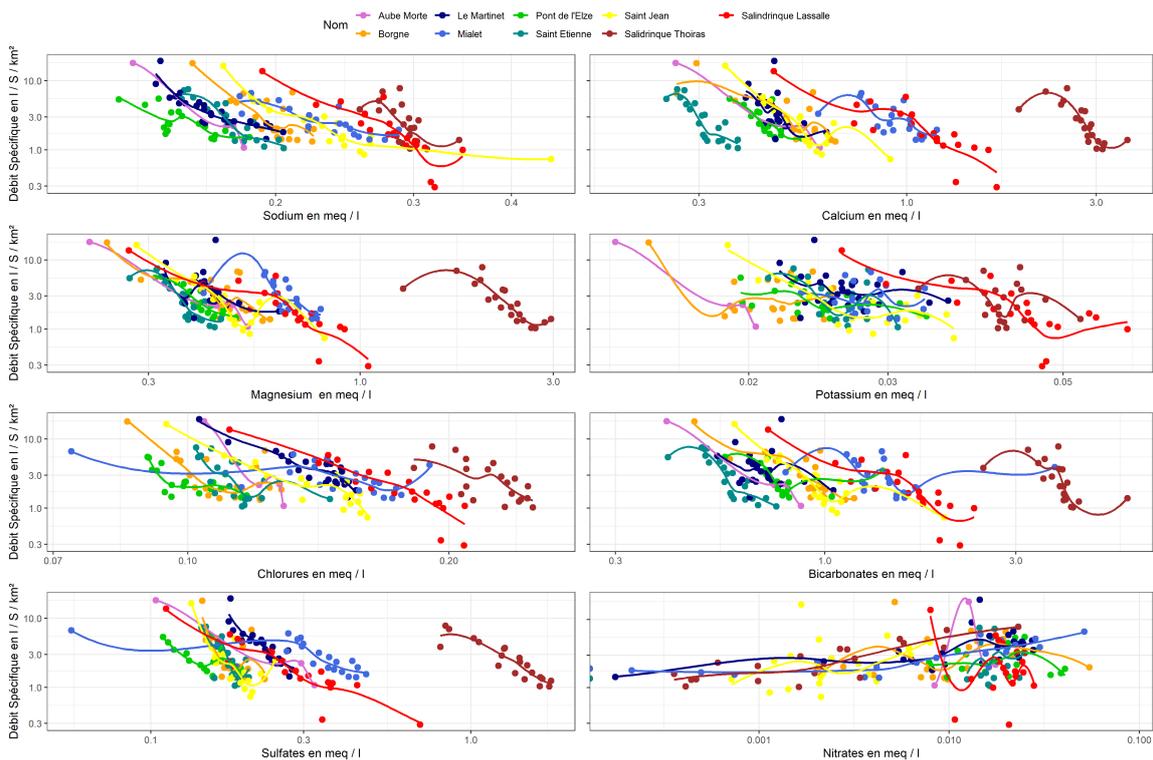


Figure C.21. Relation entre le débit spécifique et les éléments majeurs pour les eaux de surface.

## 5 Graphiques complémentaires d'identification des pôles géochimiques

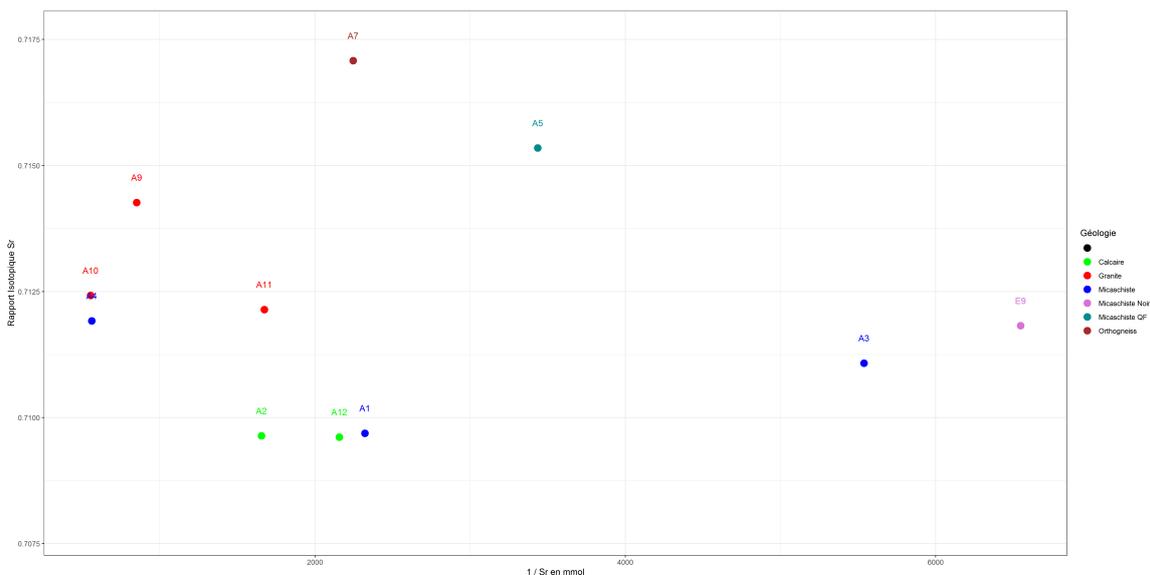
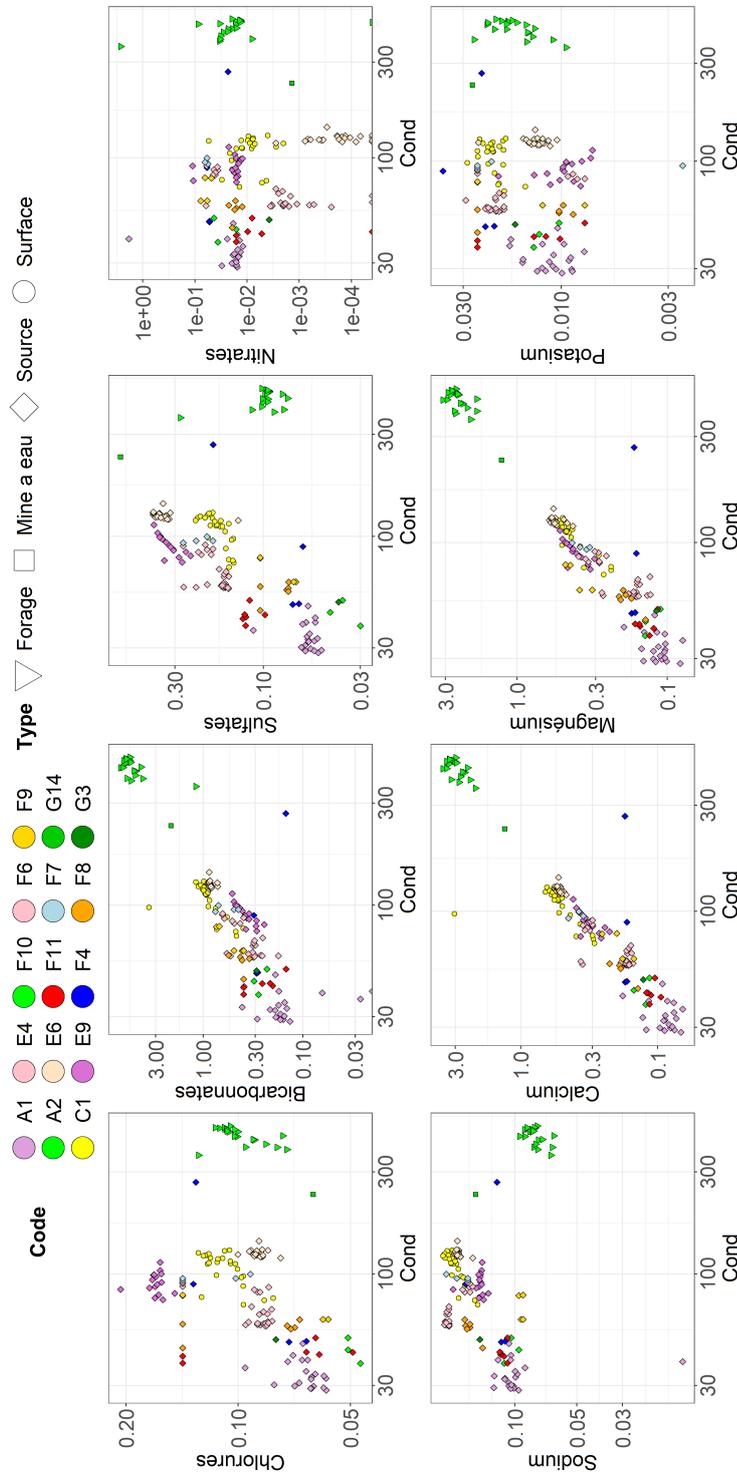
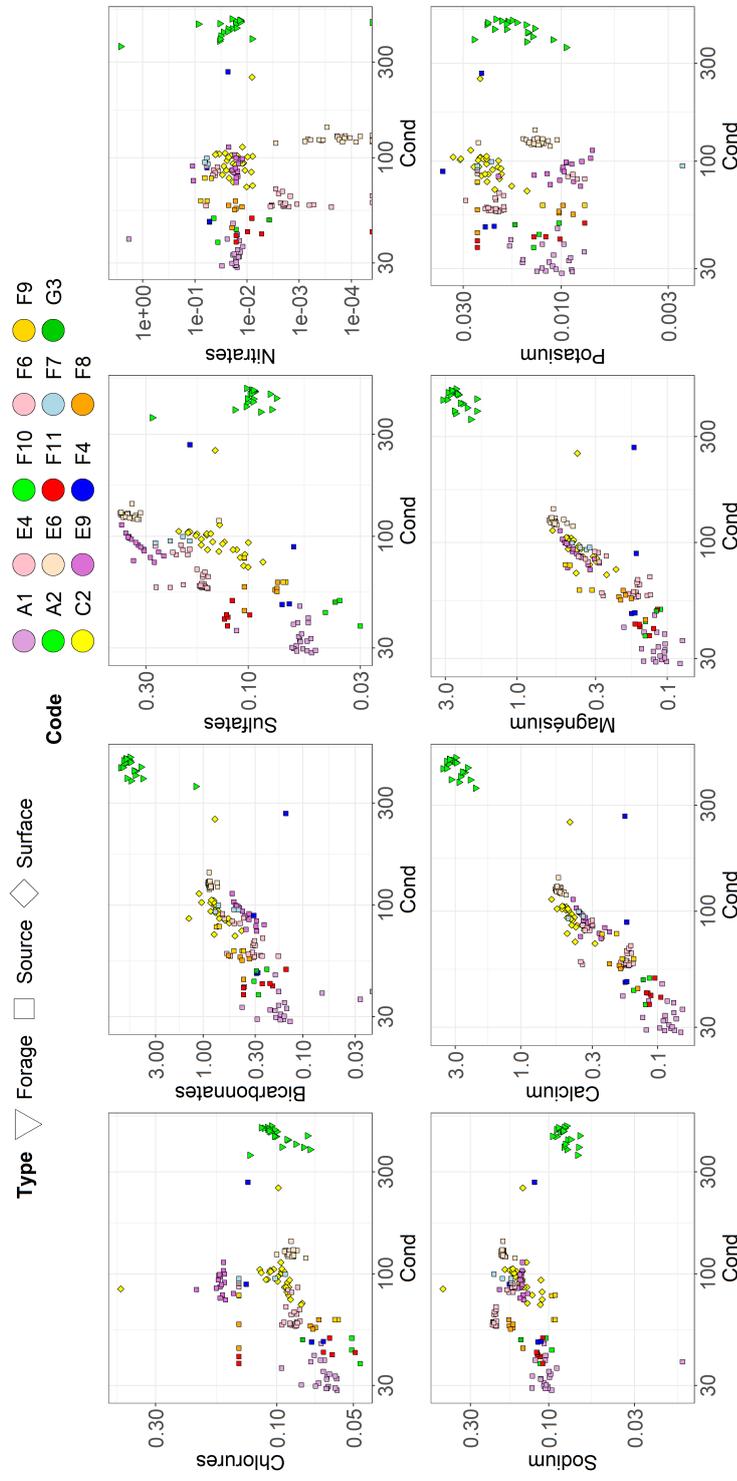


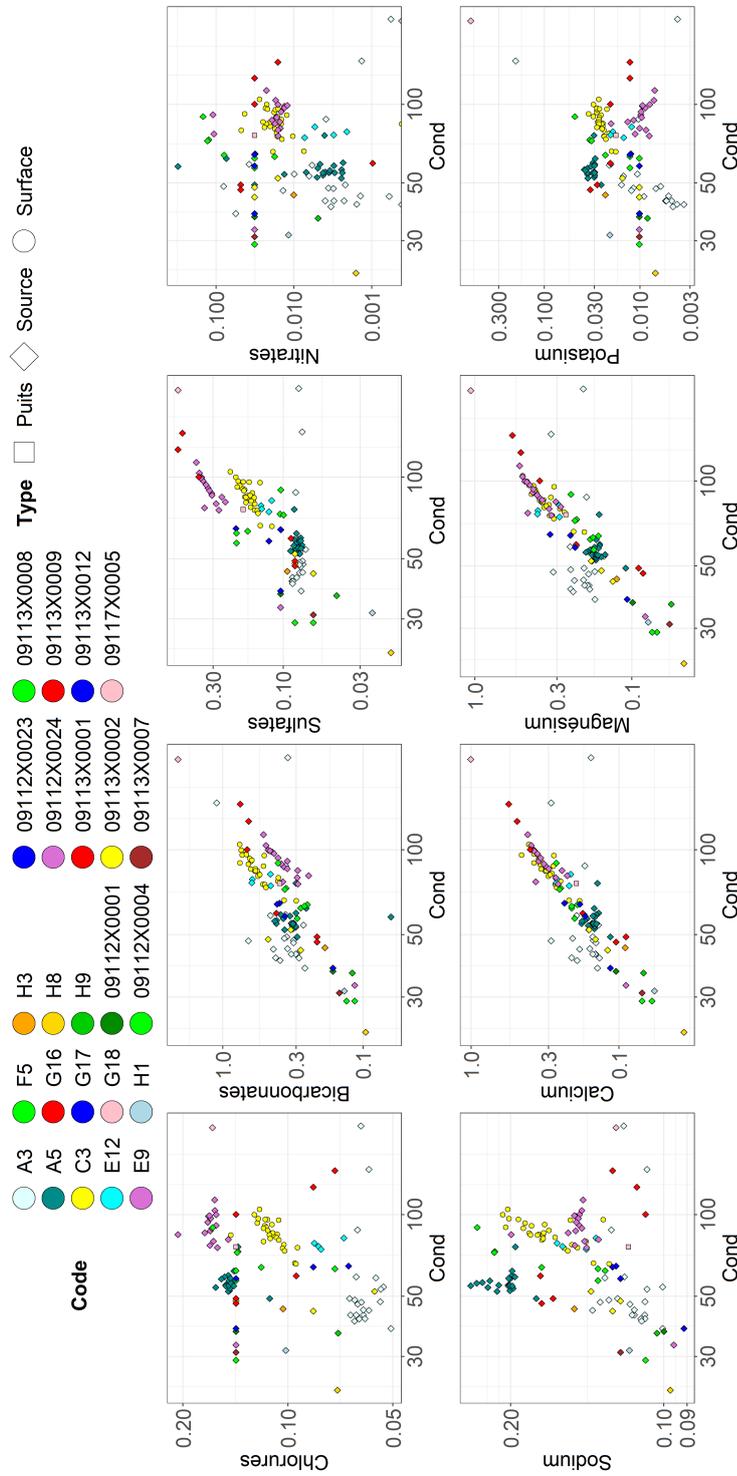
Figure C.31. Rapport isotopique du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesuré sur les eaux souterraines collectées.



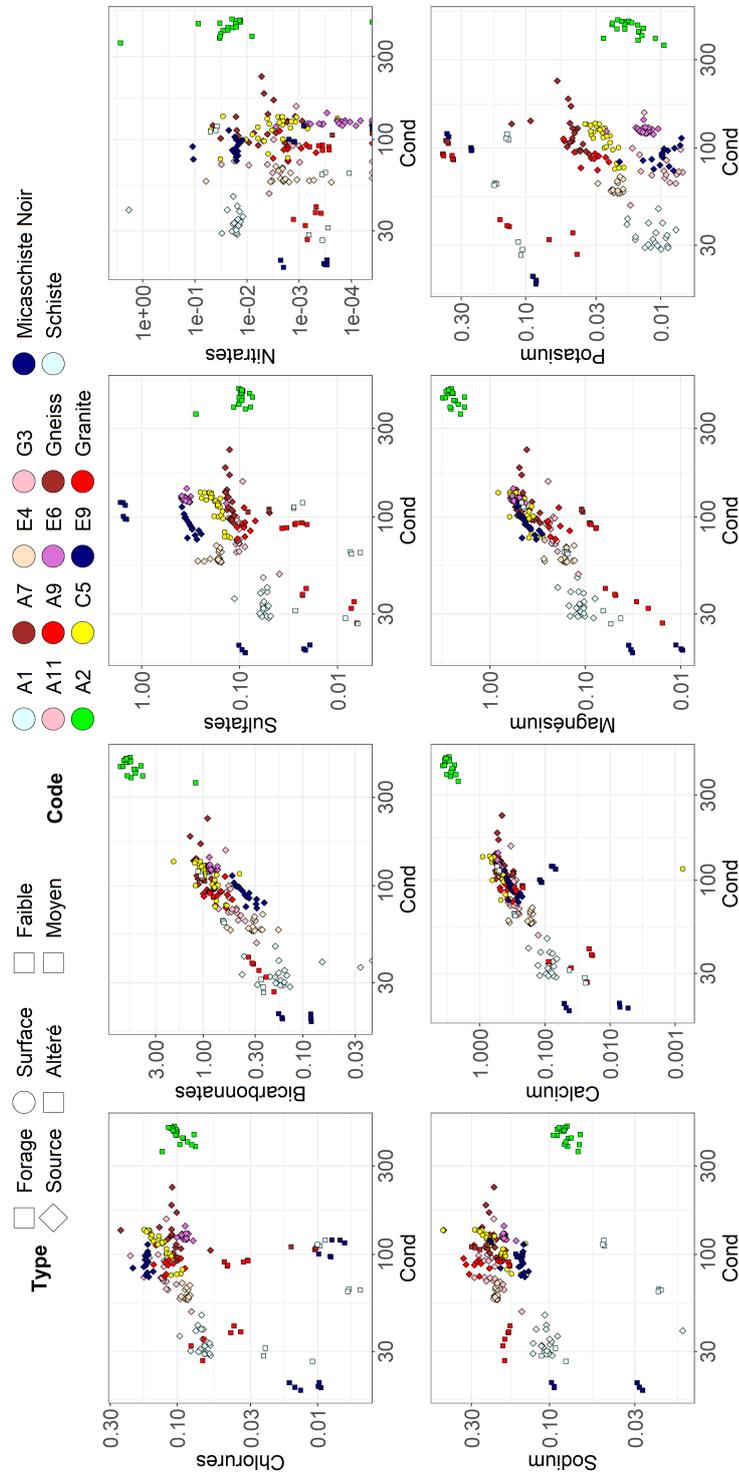
**Figure C.22.** Diagramme bipolaire des eaux du bassin de la Borgne par code de station. L'unité des ions correspond au mEq /l. Les axes sont en échelle logarithmique.



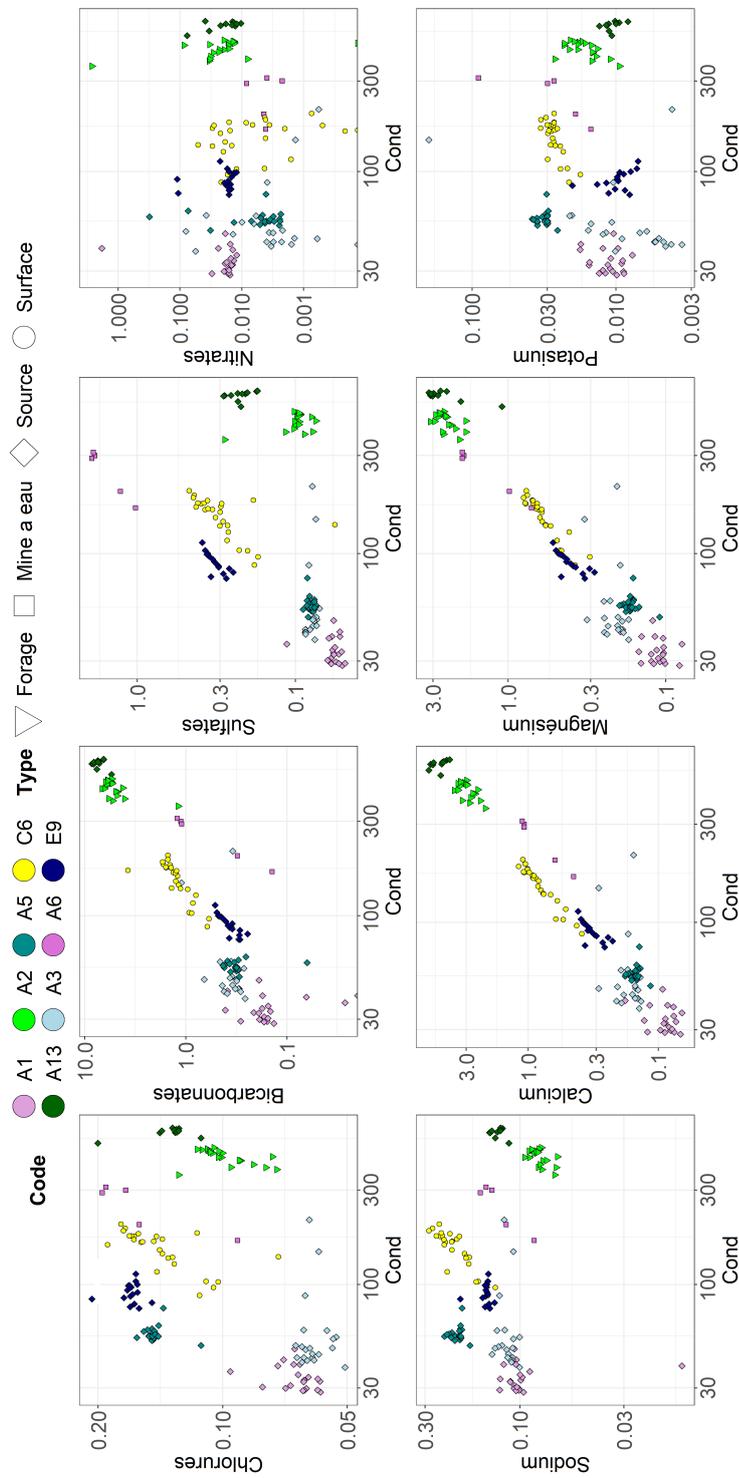
**Figure C.23.** Diagramme bipolaire des eaux du bassin du Gardon de Saint-Jean Amont par code de station. L'unité des ions correspond au mEq /l. Les axes sont en échelle logarithmique.



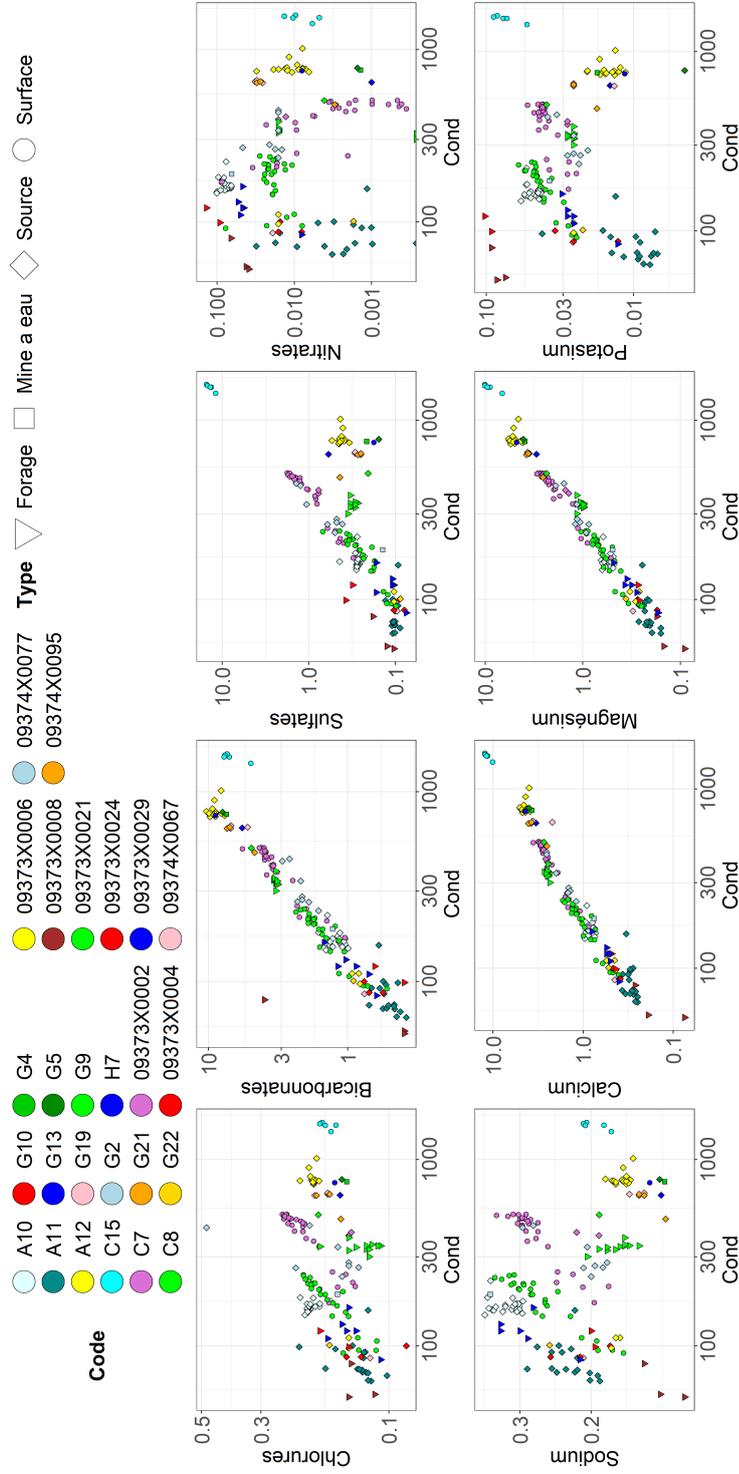
**Figure C.24.** Diagramme bipolaire des eaux du bassin du Gardon de Saint-Etienne par code de station. L'unité des ions correspond au mEq /l. Les axes sont en échelle logarithmique.



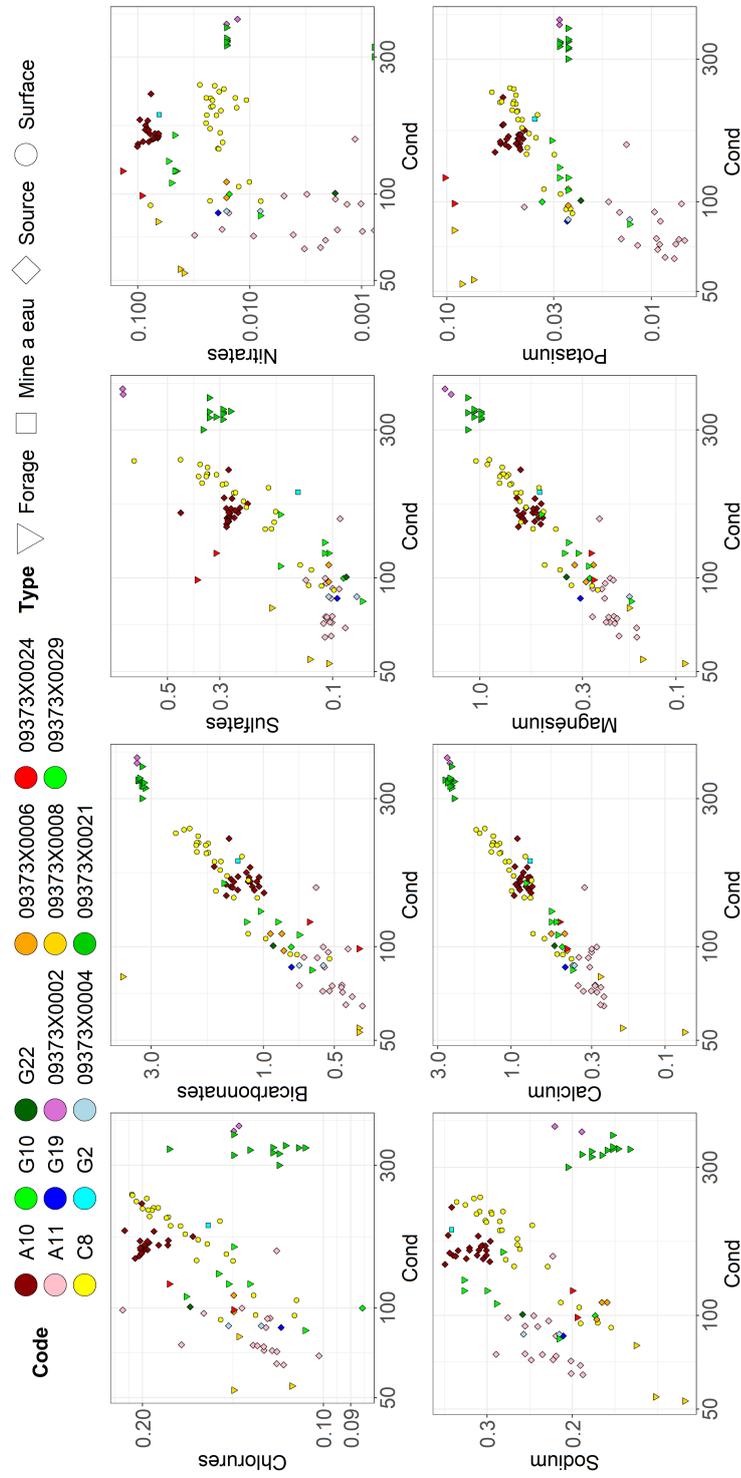
**Figure C.25.** Diagramme bipolaire des eaux du bassin du Gardon de Saint Jean par code de station. L'unité des ions correspond au mEq /l. Les axes sont en échelle logarithmique.



**Figure C.26.** Diagramme bipolaire des eaux du bassin du Gardon de Mialet par code de station. L'unité des ions correspond au mEq /l. Les axes sont en échelle logarithmique.



**Figure C.27.** Diagramme bipolaire des eaux du bassin de la Salendrinque par code de station. L'unité des ions correspond au mEq/l. Les axes sont en échelle logarithmique.



**Figure C.28.** Diagramme bipolaire des eaux du bassin de la Salendrinque Amont par code de station. L'unité des ions correspond au mEq /l. Les axes sont en échelle logarithmique.

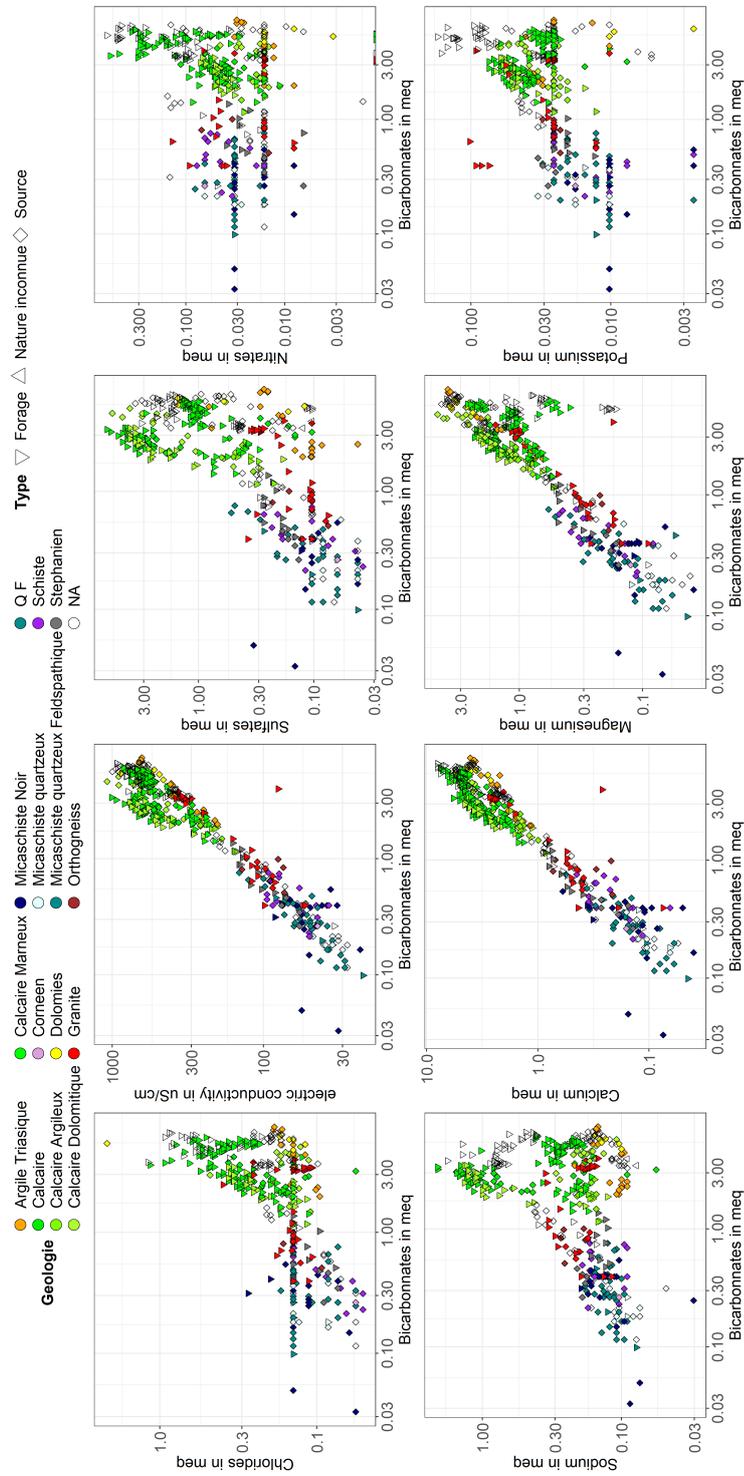
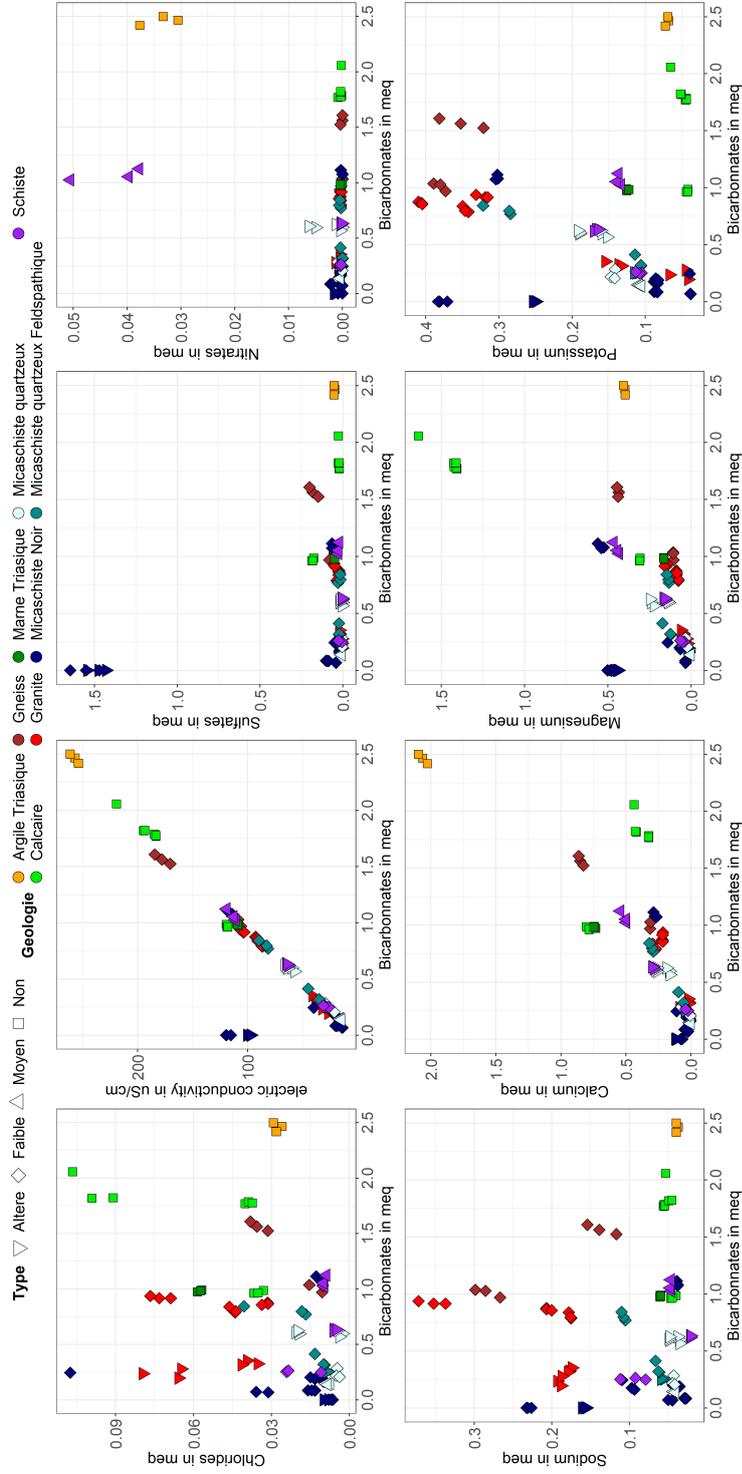
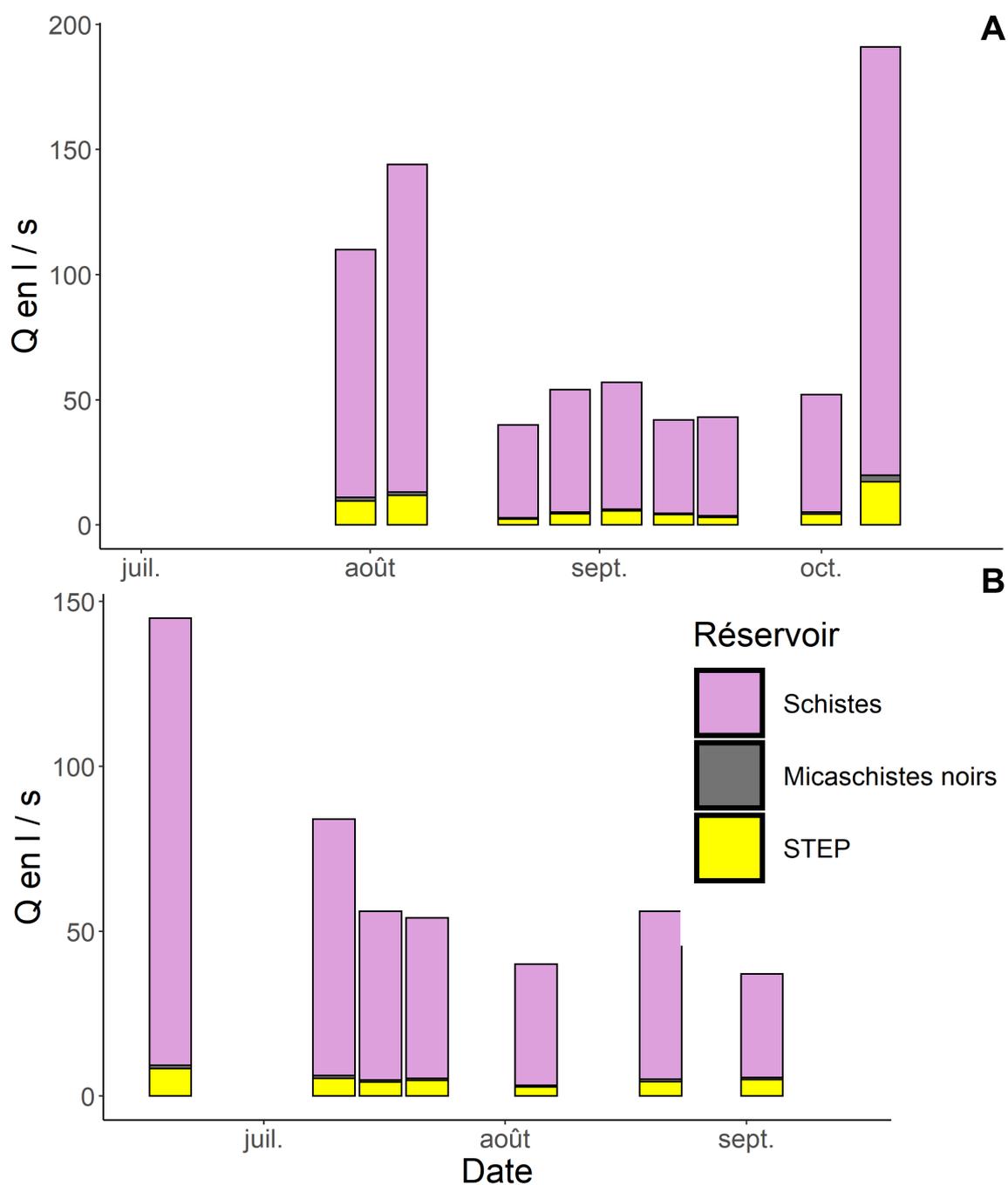


Figure C.29. Diagramme bipolaire des eaux souterraines de la base ADES par faciès. L'unité des ions correspond au mEq /l. Les axes sont en échelle logarithmique.

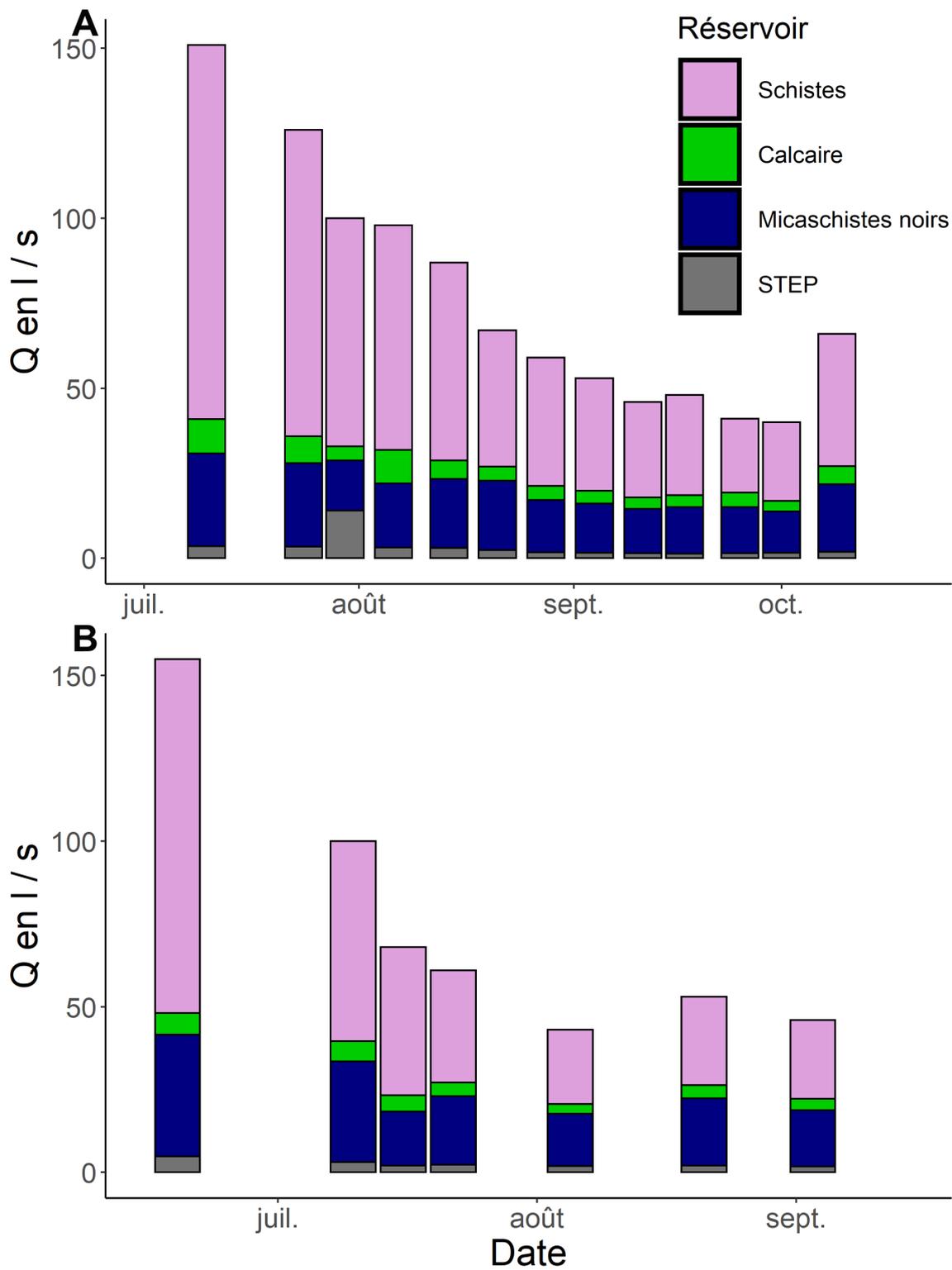


**Figure C.30.** Diagramme bipolaire des eaux issue des lixiviations par faciès. L'unité des ions correspond au mEq /l. Les axes sont en échelle logarithmique.

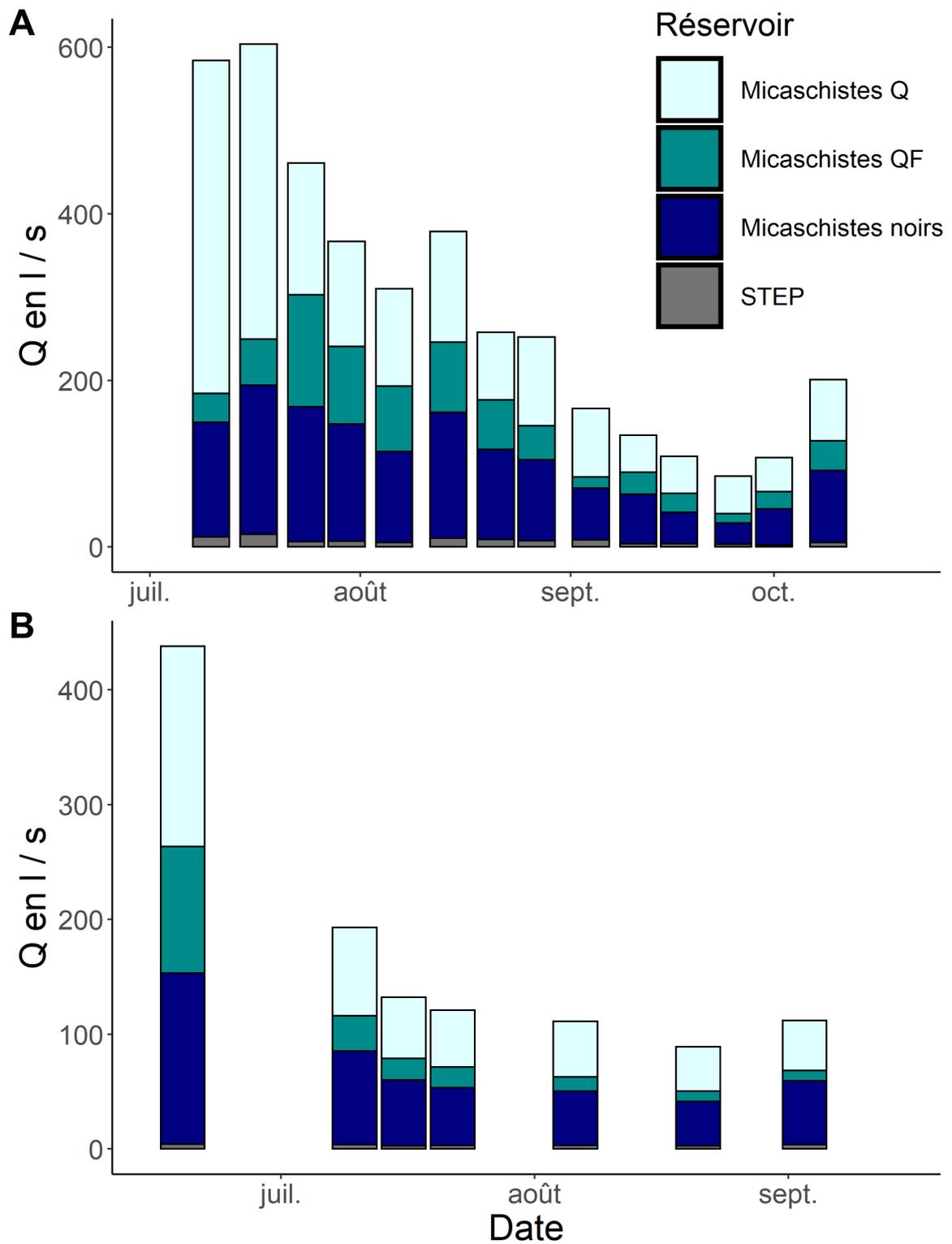
## 6 Graphiques complémentaires de modélisation géochimique



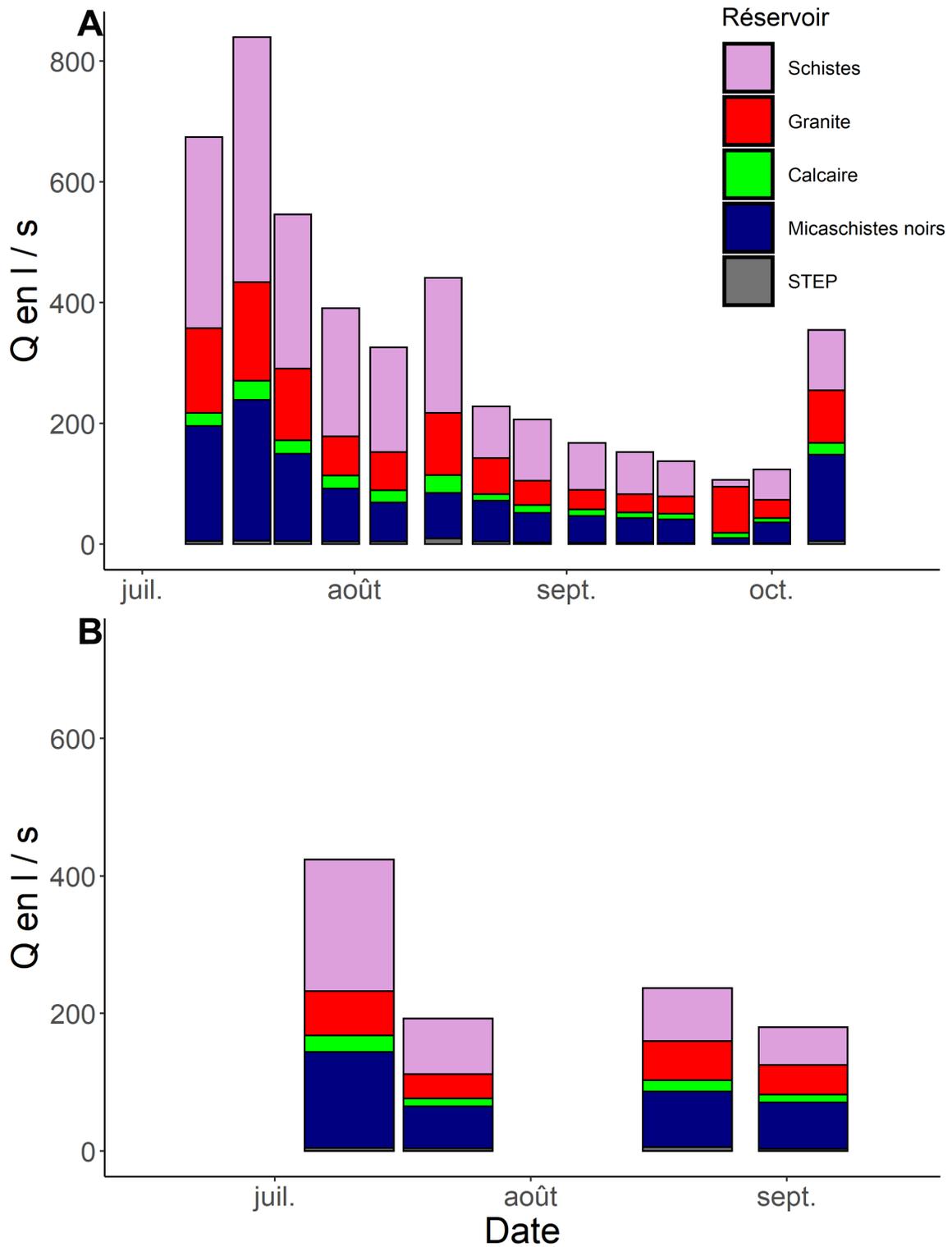
**Figure C.32.** Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Borgne (A 2018 et B 2019).



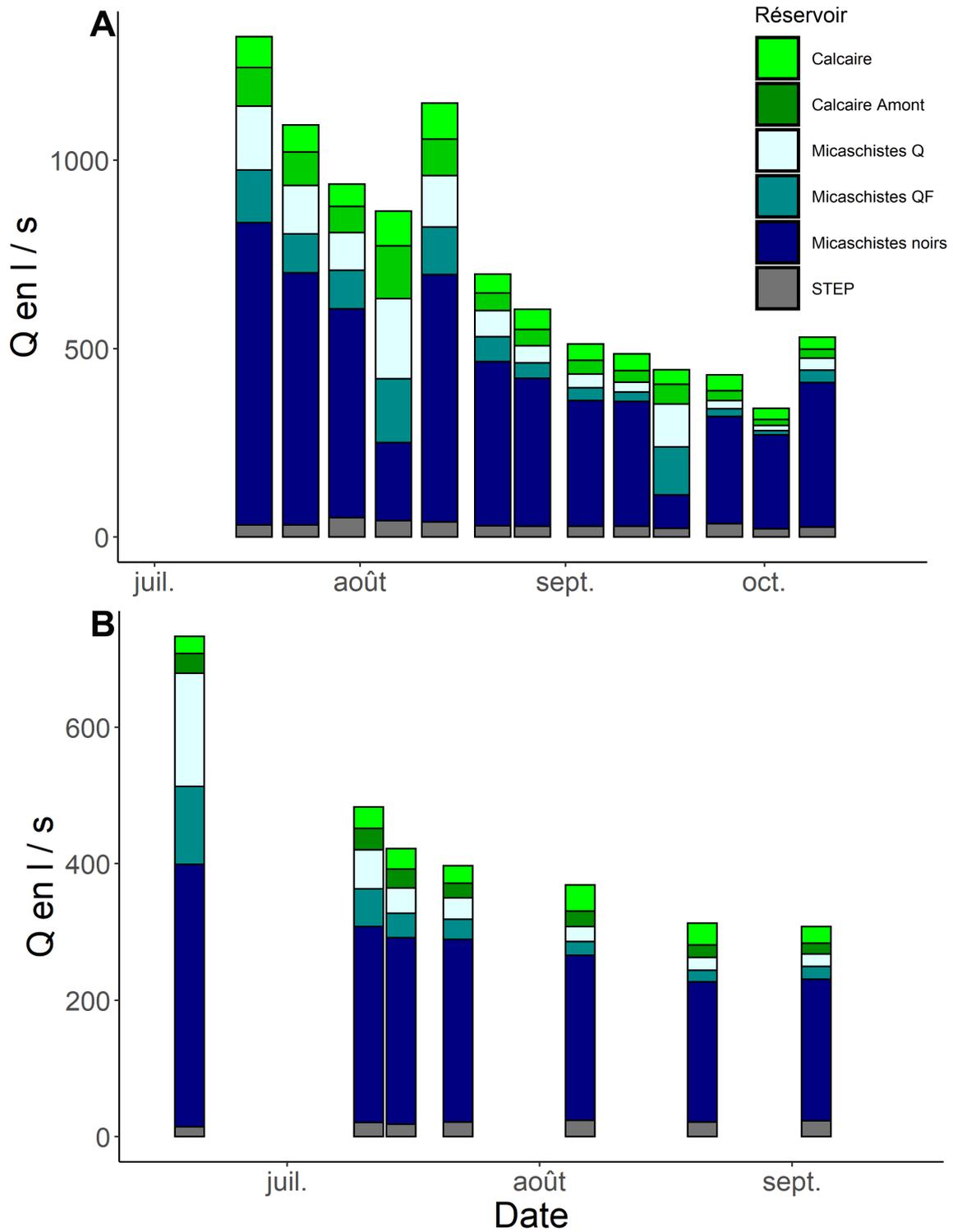
**Figure C.33.** Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Jean amont (A 2018 et B 2019).



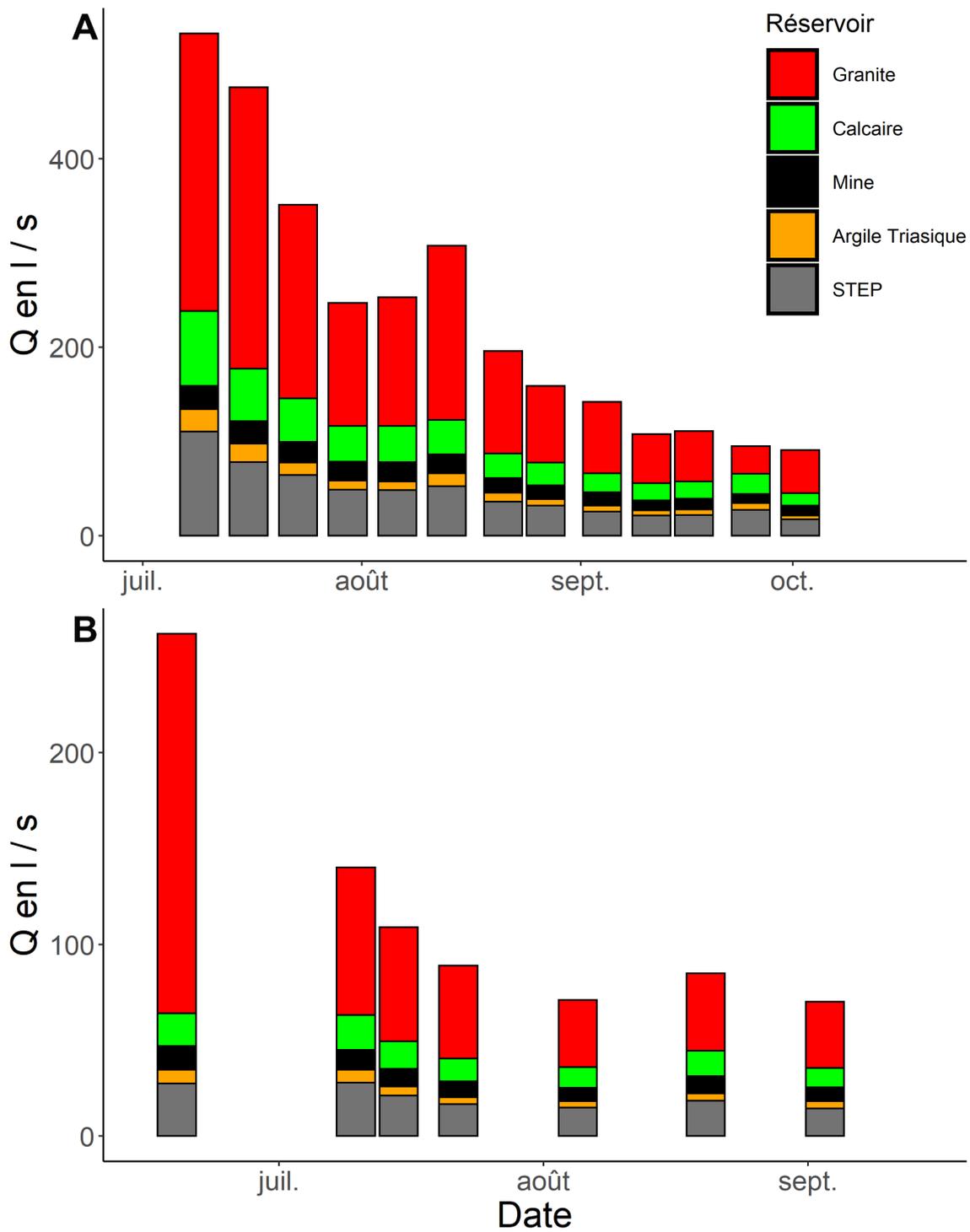
**Figure C.34.** Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Etienne (A 2018 et B 2019).



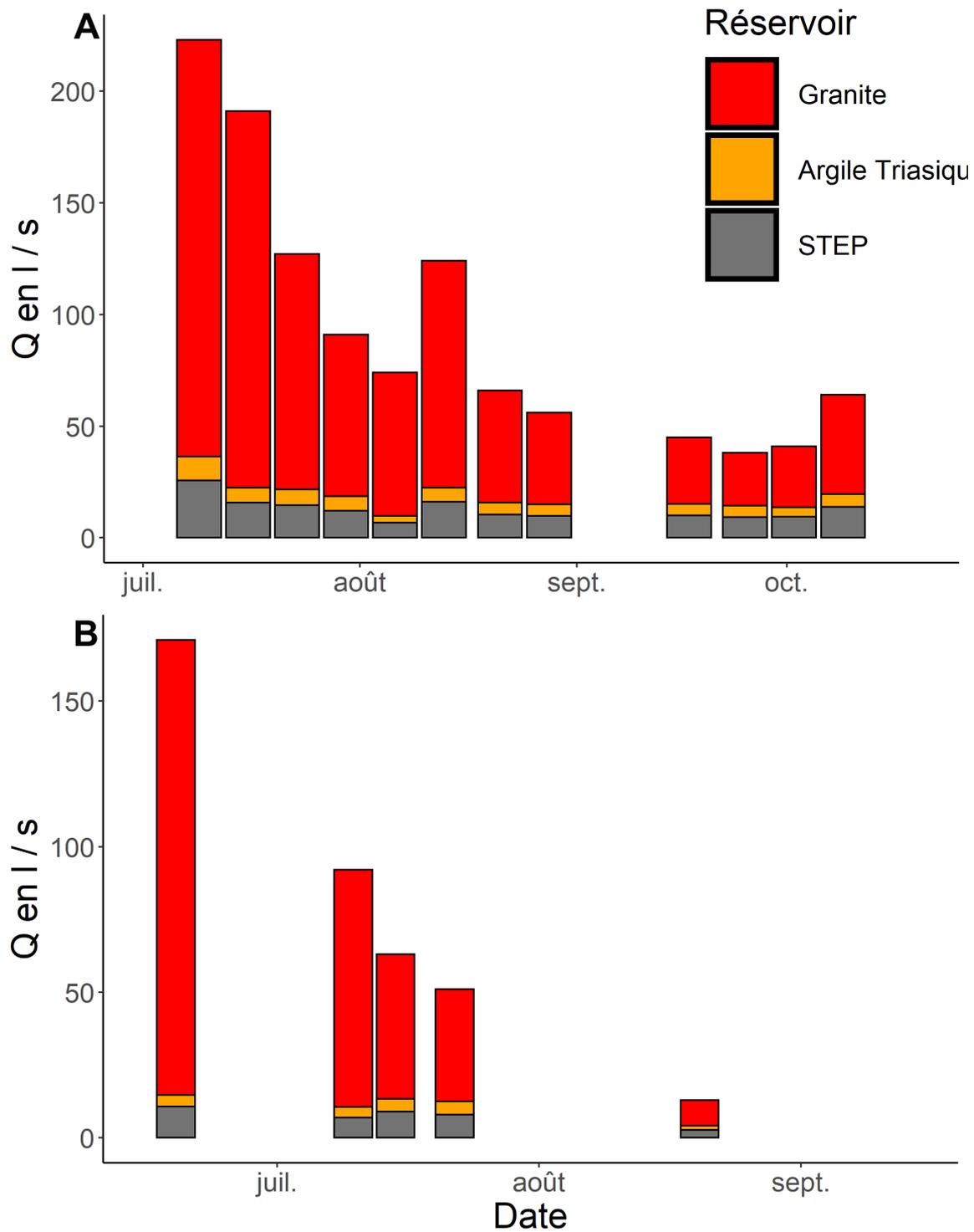
**Figure C.35.** Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Jean (A 2018 et B 2019).



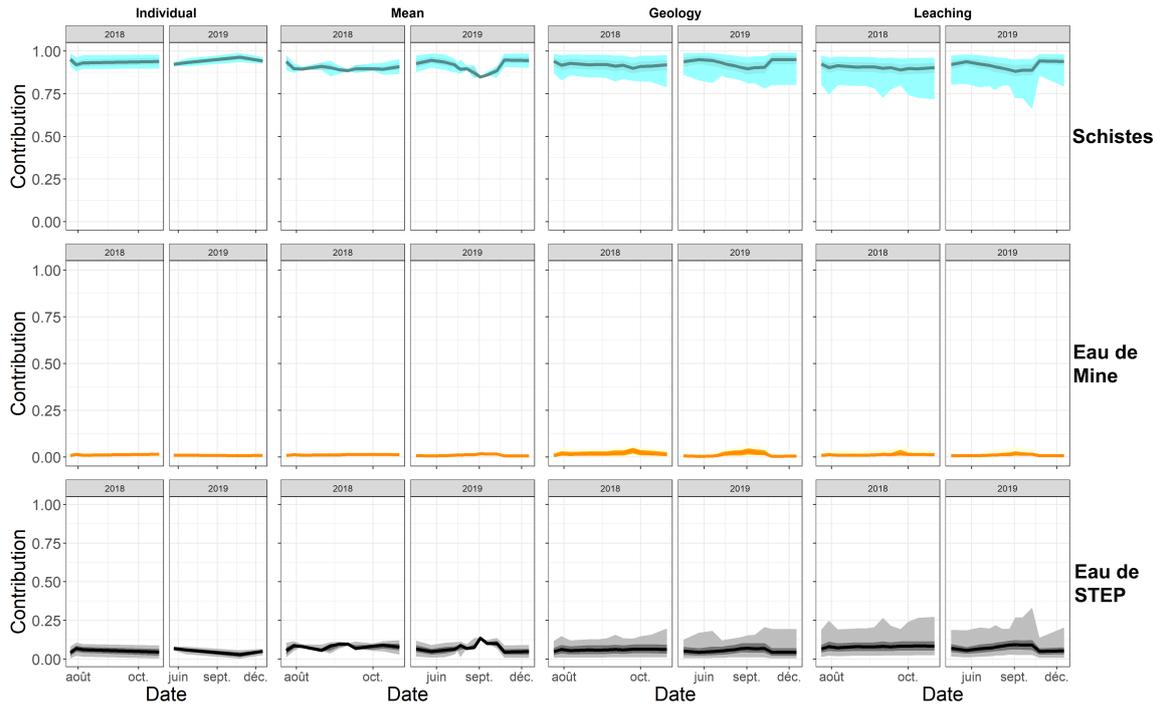
**Figure C.36.** Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Mialet (A 2018 et B 2019).



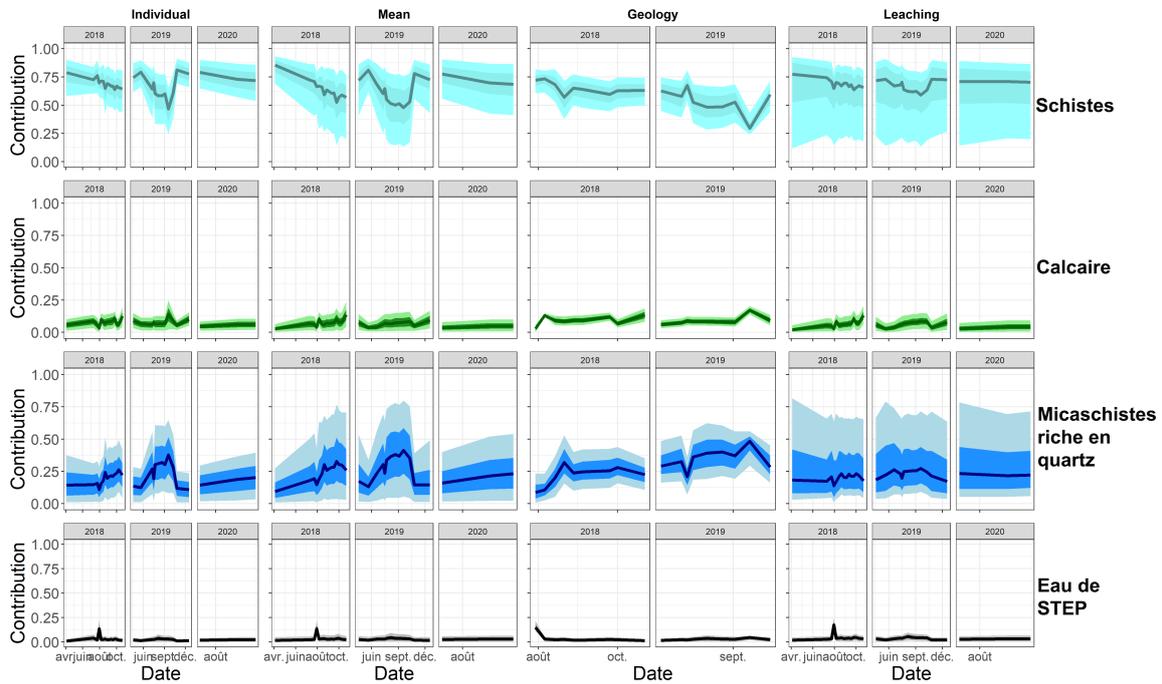
**Figure C.37.** Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Salendrinque aval (A 2018 et B 2019).



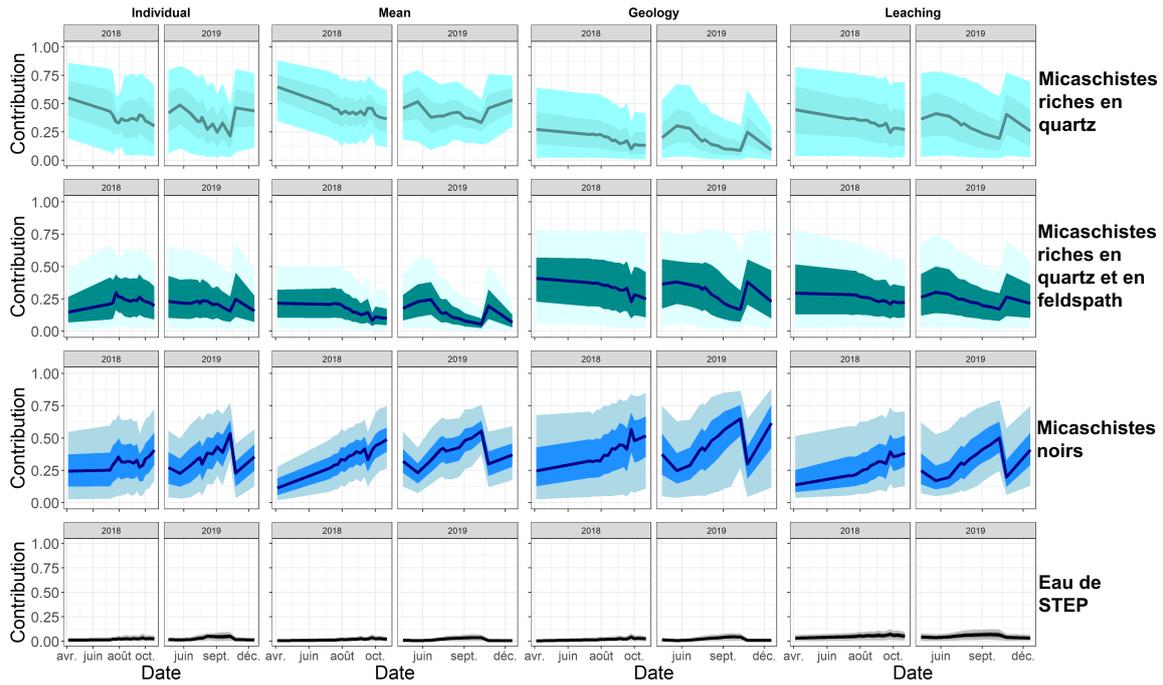
**Figure C.38.** Contribution évaluée en débit par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Salendrinque amont (A 2018 et B 2019).



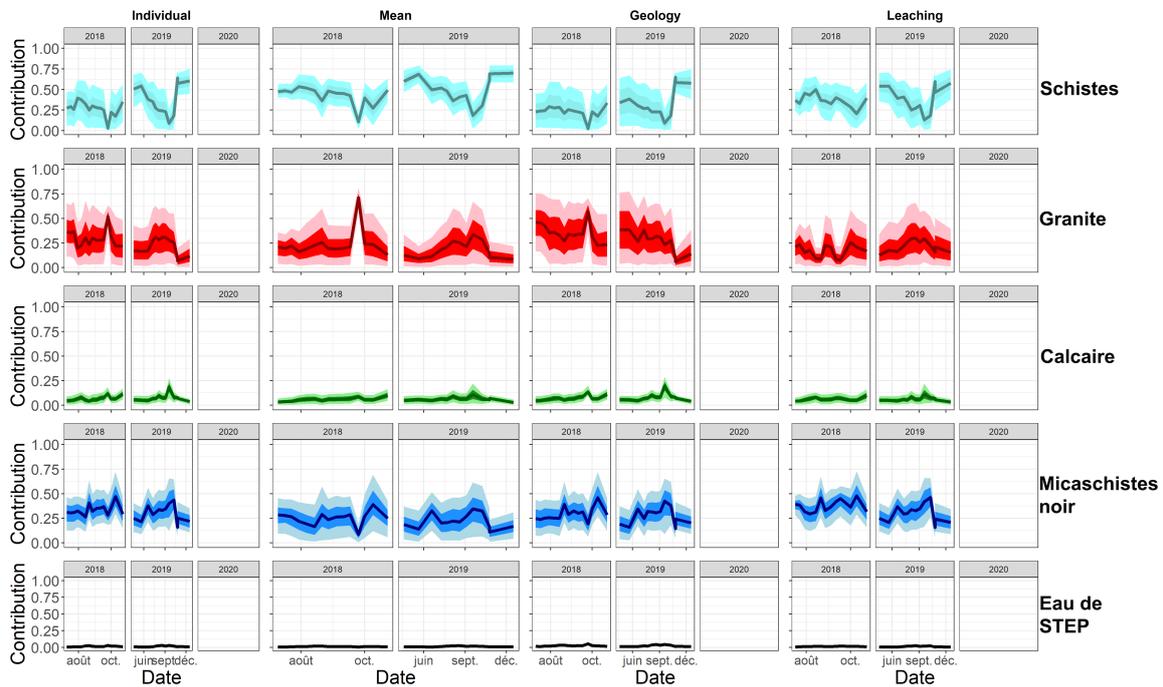
**Figure C.39.** Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Borgne.



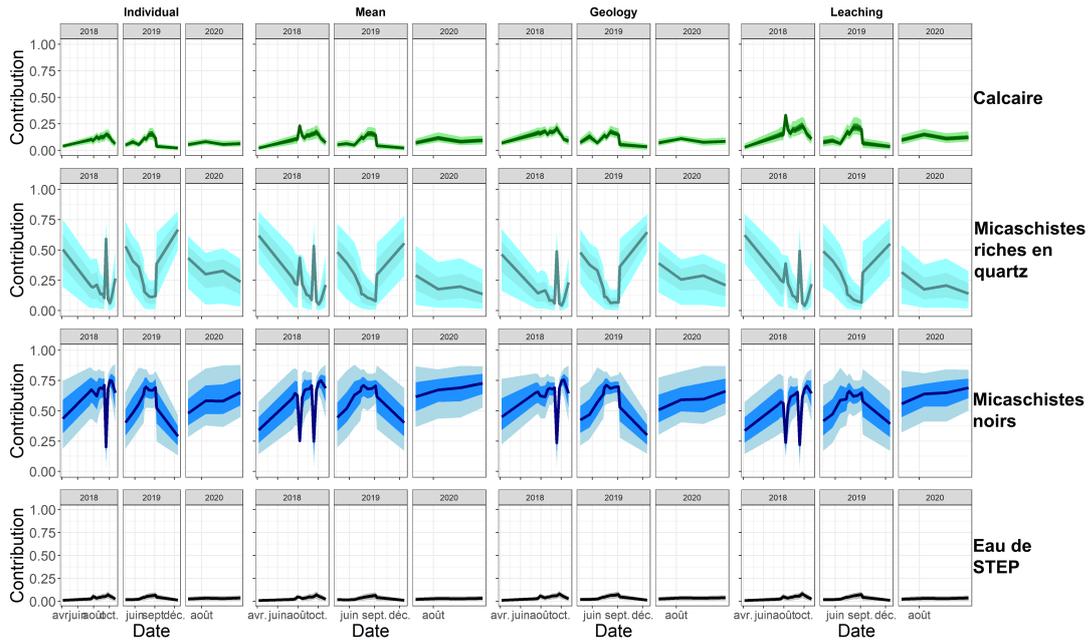
**Figure C.40.** Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Jean à Saint-André-de-Valborgne.



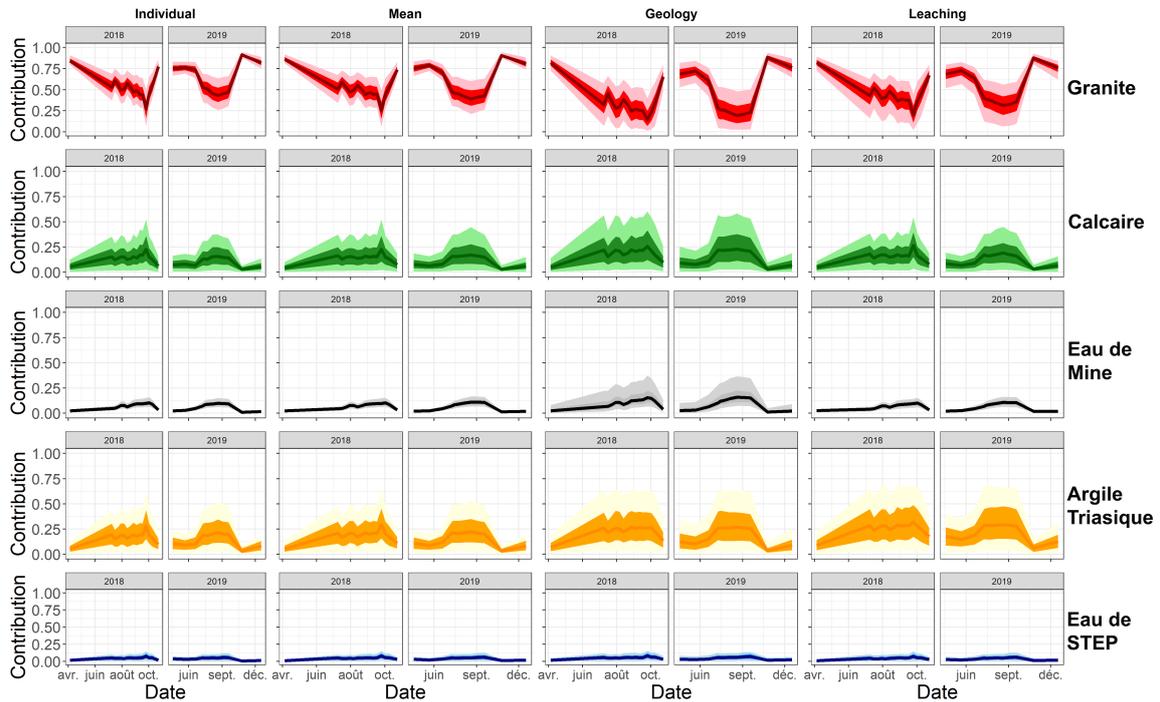
**Figure C.41.** Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Etienne.



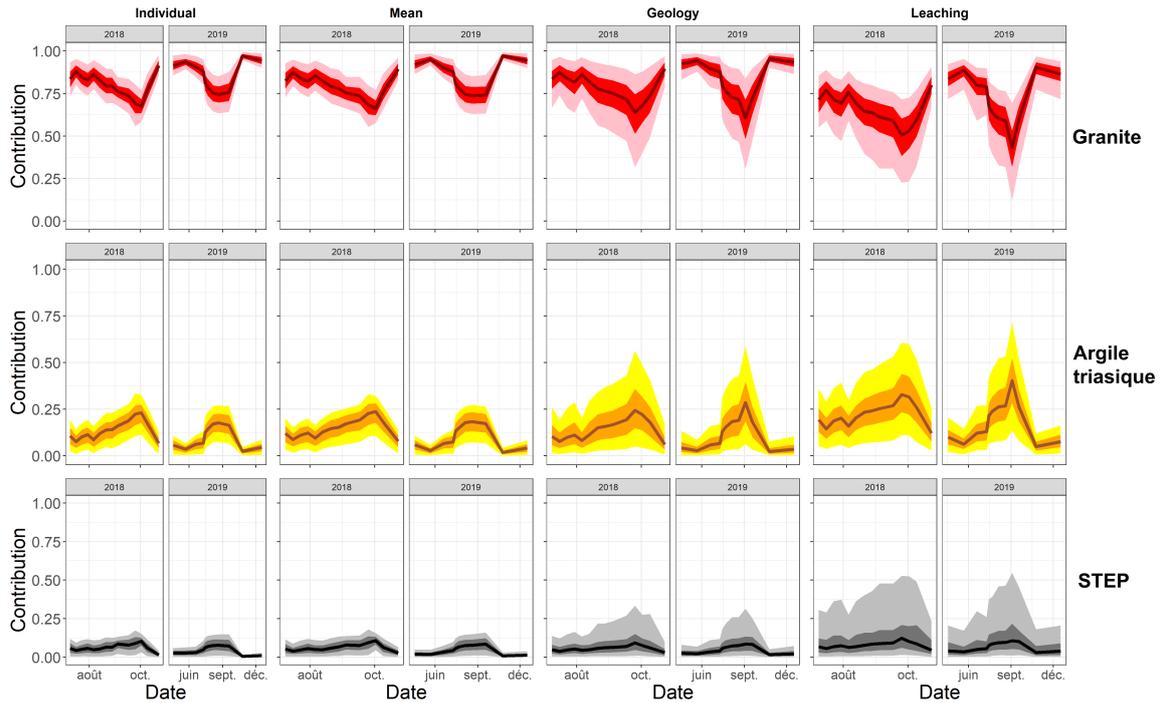
**Figure C.42.** Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Saint-Jean à Saint-Jean-du-Gard.



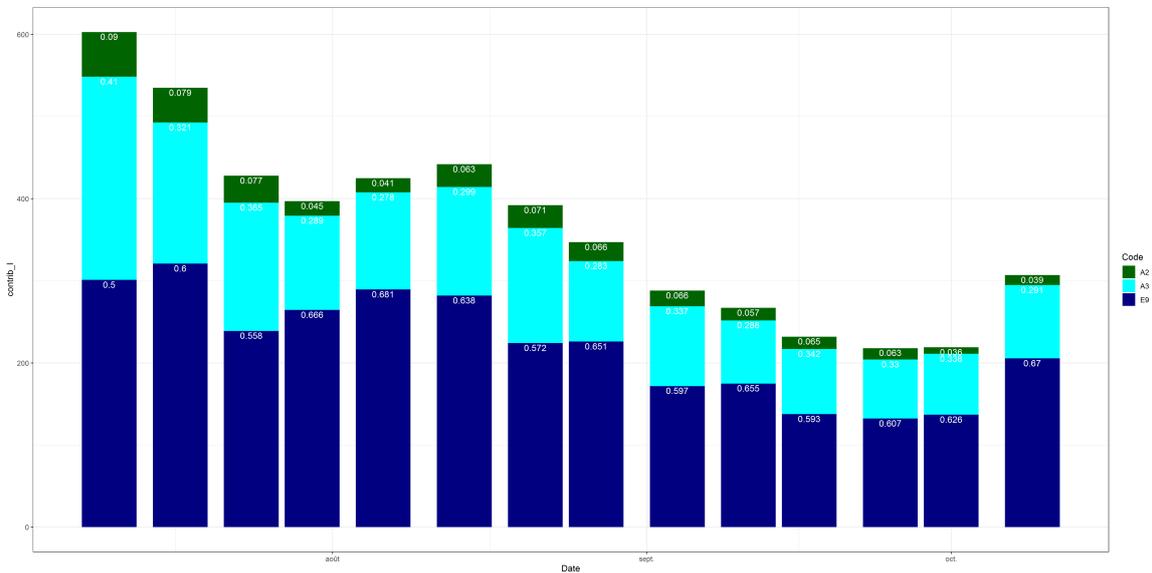
**Figure C.43.** Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin du Gardon de Mialet.



**Figure C.44.** Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Salendrinque à Thoiras (aval).

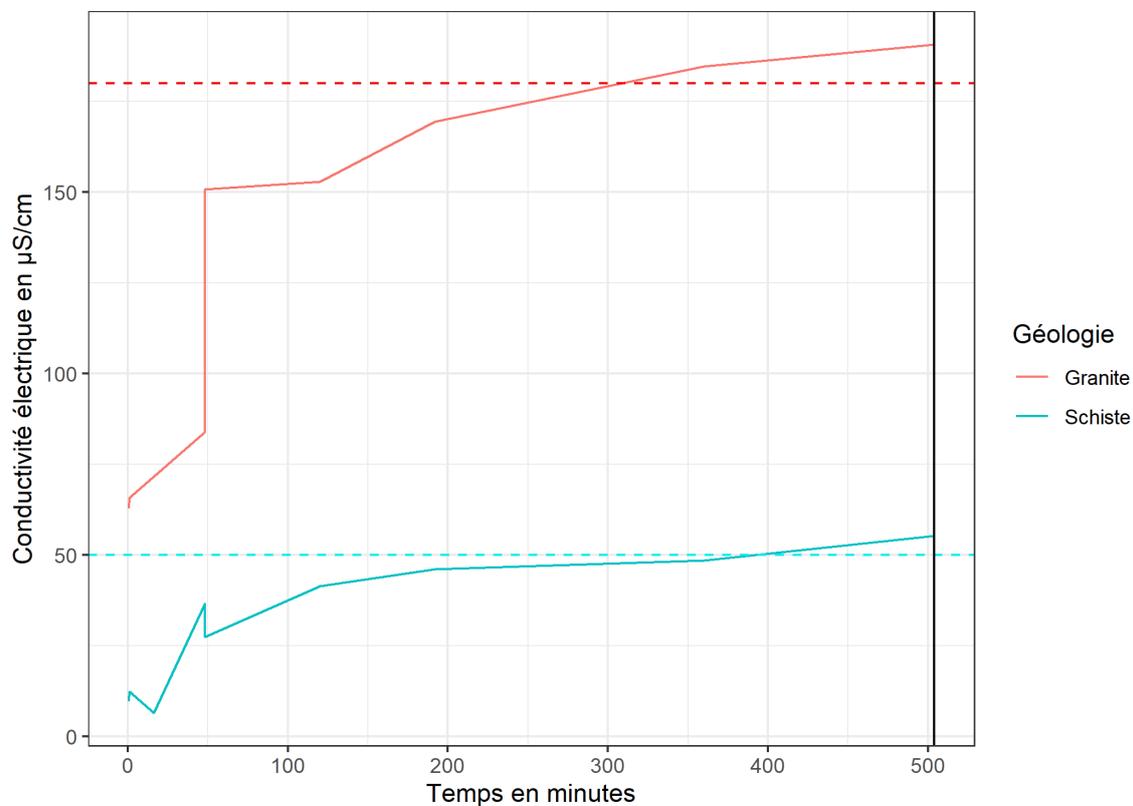


**Figure C.45.** Contribution évaluée selon les différentes méthodes de définition de la signature géochimique par le modèle GEMMA pour les réservoirs du Bassin de la Salendrinque à Lassalle (amont).

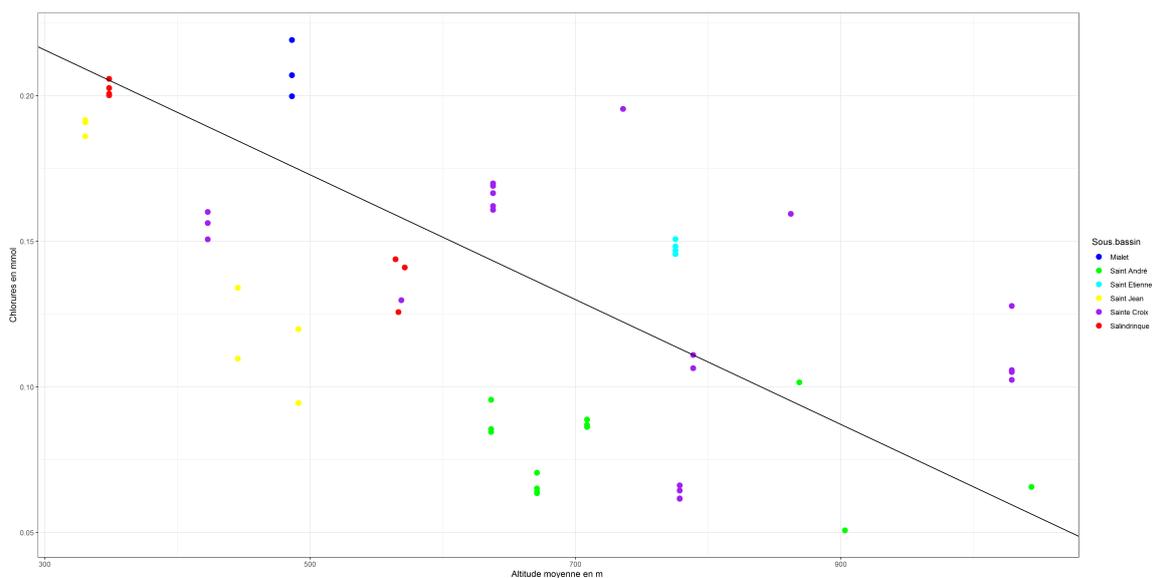


**Figure C.46.** Contribution évaluée par le modèle SIMMR pour les réservoirs du Bassin de Sainte-Croix en 2018.

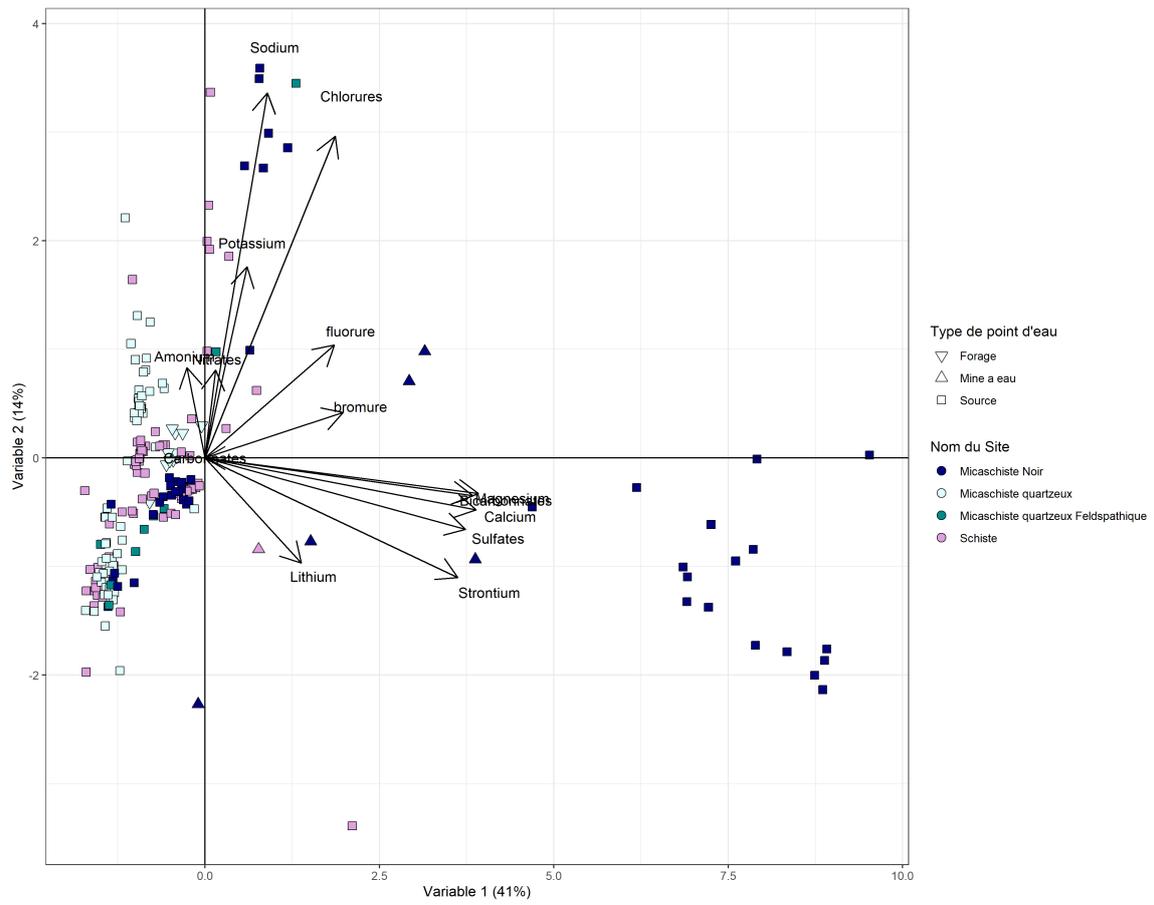
## 7 Autres graphiques complémentaires



**Figure C.47.** Relation entre le temps de lixiviation et la concentration des cations. La ligne rouge correspond aux temps défini pour la lixiviation.



**Figure C.48.** Relation entre les Chlorures et l'altitude moyenne des sources.



**Figure C.49.** Analyse en composante principale des ions majeurs et mineurs pour les eaux issues des réservoirs schisteux.

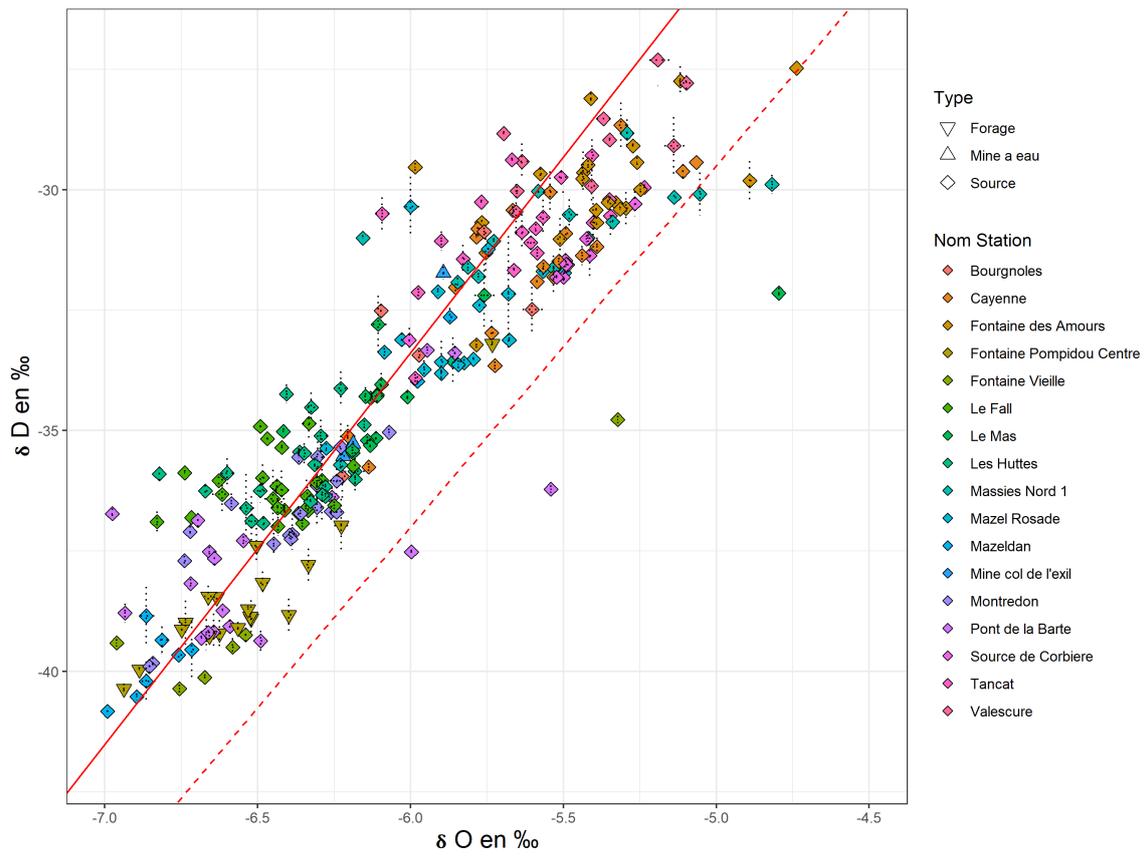


Figure C.50. Relation entre le rapport isotopique des principaux isotopes stables de l'eau.



(a) Galerie de la Mine à eau du Bijour.

(b) Extérieur de la Mine à eau du Bijour.



(c) Vue de la Galerie de la mine de Currières (commune de Thoiras).  
à eau du Col de l'homme mort.



(d) Entrée de la mine à eau



(e) Vue de la Galerie de la mine  
à eau du Col de l'Exil.

**Figure C.51.** Photographie de quatre Mine à eau en Cévennes. (Maxime Gillet)



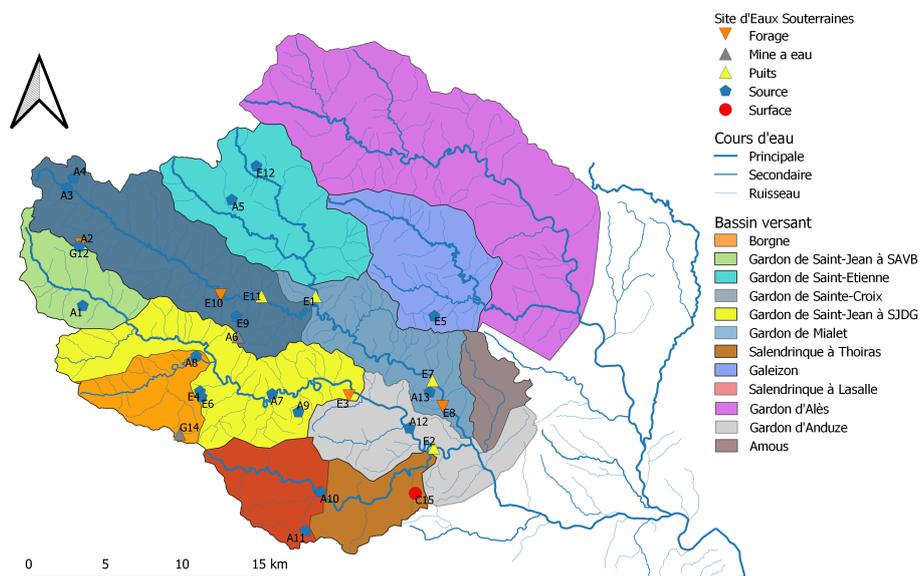
(a) Gardon de Saint Martin au niveau de sa confluence avec le Gardon de Saint Germain. (b) Gardon de Saint Germain prise au niveau de sa confluence avec le Gardon de Saint Germain.



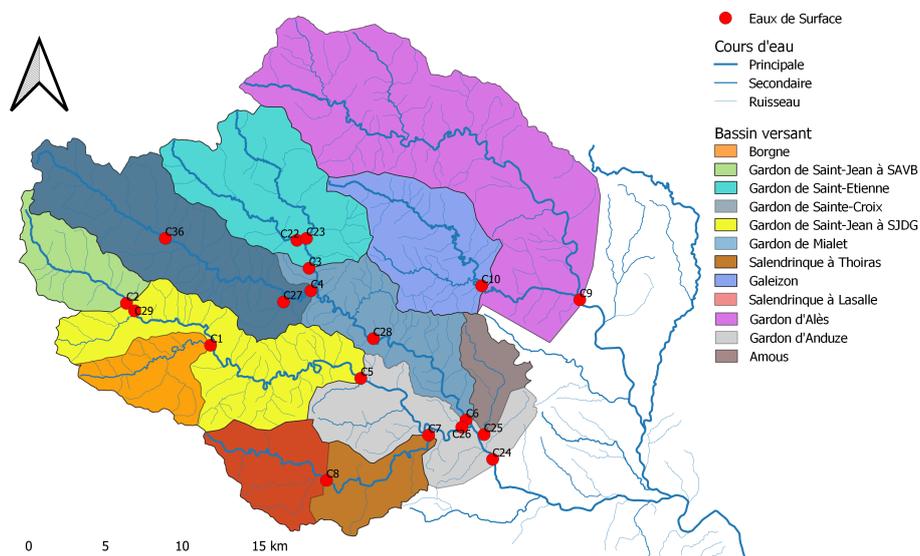
(c) Gardon de Saint-Étienne au niveau du pont des Sollières .

**Figure C.52.** Photographies de cours d'eau du Gardon de Saint-Étienne en août 2019 montrant des assecs sur les deux principaux affluents et un écoulement de surface d'une centaine de litre quelques kilomètres en amont. (Maxime Gillet)

## 7.1 Carte à découper



**Figure C.53.** Carte de la zone d'étude avec les codes des stations d'eaux souterraines principalement échantillonnées.



**Figure C.54.** Carte de la zone d'étude avec les codes des stations d'eaux de surface principalement échantillonnées.

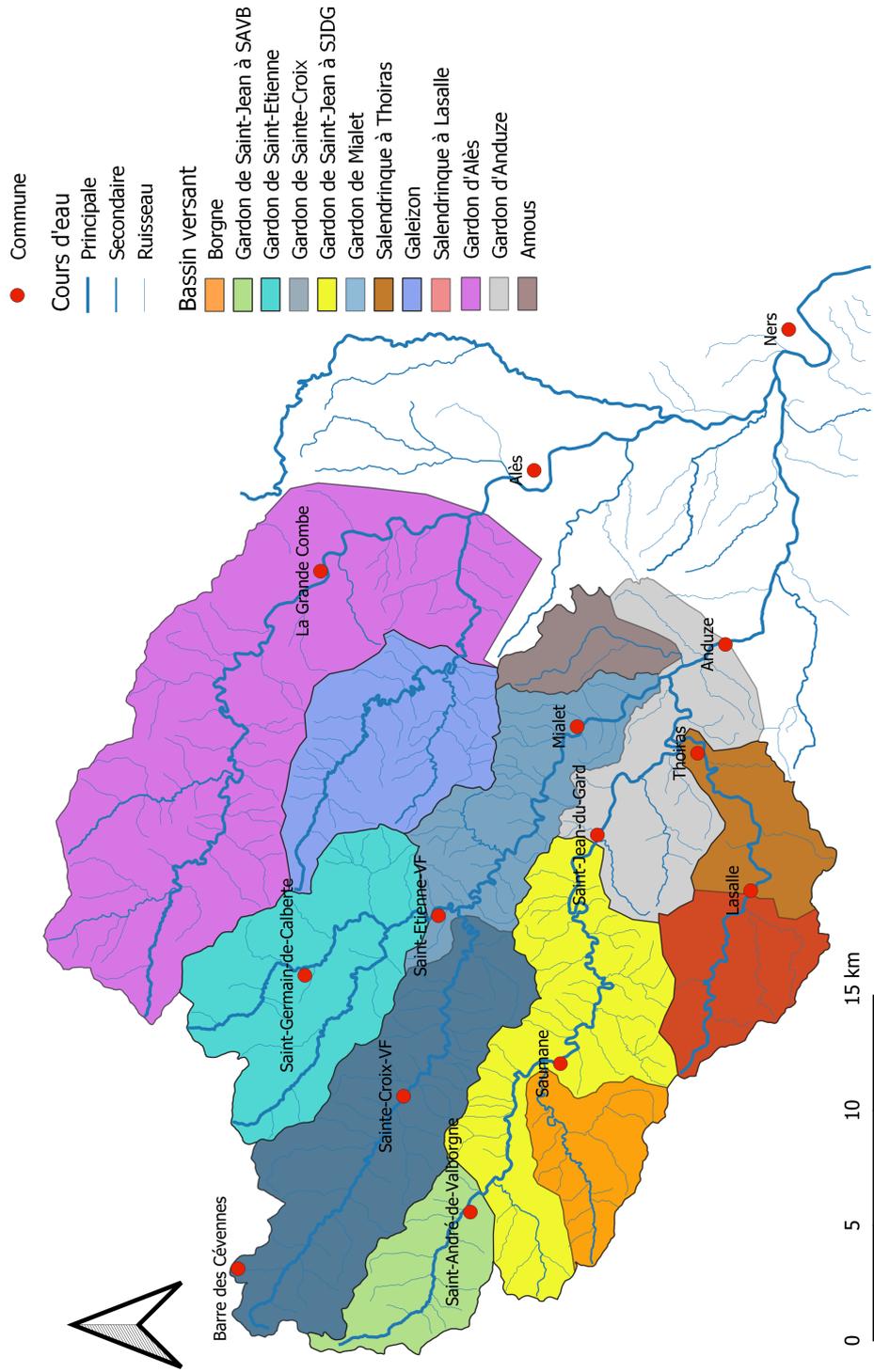


Figure C.55. Carte de la zone d'étude.

## RÉSUMÉ

### **Rôle des eaux souterraines sur les étiages des rivières cévenoles - Compréhension et suivi temps réel pour la gestion des étiages**

La ressource en eau constitue l'un des enjeux majeurs des prochaines décennies. Le questionnement sur la pérennité des écoulements en basses eaux sur la zone méditerranéenne et plus particulièrement sur les rivières cévenoles a ainsi été identifié comme un axe de recherche fort à l'échelle internationale et régionale. Ce travail de thèse vise à étudier le rôle des eaux souterraines dans le maintien des basses eaux des rivières cévenoles par une approche géochimique couplée à une analyse géologique et géographique. Elle est organisée autour de trois questions :

- Peut-on utiliser les variations saisonnières de la signature géochimique des eaux souterraines comme indicateur de la sévérité des étiages, voire comme un proxy pour le calcul du débit ?
- L'identification des contributions des différents réservoirs géologiques pour le maintien est-elle possible au travers d'une approche géochimique ?
- Peut-on expliquer les différences de débits spécifiques et plus globalement les dynamiques observées au cours de la période de basses eaux dans les bassins versants cévenols par le prisme de la quantification des apports en eau des différents réservoirs géologiques ?

La méthodologie développée s'appuie sur un suivi hebdomadaire ou bi-hebdomadaire des paramètres physico-chimiques, des ions majeurs et des isotopes stables de la molécule d'eau durant la période de basses eaux à la fois sur des eaux souterraines et de surface. Les eaux souterraines sont ainsi catégorisées par faciès géologiques dans le but d'identifier l'ensemble des pôles géochimiques présents sur le bassin. Ces pôles géochimiques sont ensuite validés par deux approches complémentaires et indépendantes : une approche de lixiviation d'échantillon de roches représentative des réservoirs et une classification statistique. Une fois les pôles ainsi identifiés et consolidés, un modèle géochimique (G-EMMA) est utilisé pour quantifier la contribution des différents réservoirs présents sur les bassins durant la période de basses eaux.

Le suivi des paramètres géochimiques a permis ainsi de caractériser la variabilité saisonnière de la signature des eaux de surface et a permis de mettre en évidence le lien entre le débit des cours d'eau et la conductivité électrique. Cette relation permet de développer une méthode d'approximation du débit par la mesure de cette conductivité. Le calcul des contributions des eaux souterraines en fonction de leur réservoir géologique d'origine et son analyse couplée avec le débit sur un unique bassin permet de mettre en évidence (1) le rôle prépondérant du réservoir des micaschistes noirs, quoique de faible extension spatiale, dans le soutien d'étiage sur le bassin de Sainte-Croix et (2) des différences de pente importantes dans les courbes de récession des contributions des différents réservoirs aux débits des eaux de surface entre le début d'été et l'étiage, entraînant une inversion des réservoirs prépondérants dans la contribution au débit de base à l'approche de l'étiage. L'extension de cette approche aux 8 sous bassins du Gardon d'Anduze et au bassin versant du Galeizon, affluent du Gardon d'Alès, permet d'expliquer les différences significatives de débits spécifiques de basses eaux observés entre ces différents bassins versants, dont les différences importantes de productivité au cours des basses eaux des réservoirs géologiques. Le rôle principal de deux réservoirs (micaschistes noirs et série sédimentaire) dans le soutien d'étiage est observable sur la majorité des bassins et permet de dégager des tendances sur la productivité et la persistance des contributions des réservoirs observés.

Les informations apportées par cette approche permettent de mieux comprendre la dynamique des réservoirs et leurs productivités au cours des basses eaux. Ainsi l'analyse des suivis géochimiques des eaux de surface et des eaux souterraines démontre tout son intérêt dans la compréhension et l'anticipation de la criticité des étiages.

**Mots clés** : *Hydrologie, étiage, géochimie, eaux souterraines, modèles de mélange géochimique, .*

## ABSTRACT

### **Groundwater's role in the low-flow of Cevennes rivers - Understanding and monitoring in real time for low-flow management**

Water resources will be one of the major challenges of the coming decades. The questioning of the sustainability of low flows in the Mediterranean area, and more particularly in Cevennes\* rivers (\*Mountain Range in South-Central France), has been identified as a strong research axis on an international and regional scale. This thesis aims to study the role of groundwater in maintaining low flows in Cevennes rivers using a geochemical approach coupled with a geological and geographical analysis. It is organised around the following three questions :

- Can seasonal variations in the geochemical signature of groundwater be used as an indicator of the severity of low water levels, or even as a proxy for calculating the flow of Cevennes rivers?
- Is it possible to identify contributions of the different geological reservoirs through a geochemical approach for maintenance purposes?
- Can we explain differences in specific flows and more generally dynamics observed during low-water period in Cevennes watersheds through the prism of water contributions quantifying of the various geological reservoirs?

The methodology developed is based on a weekly or bi-weekly monitoring of physicochemical parameters, major ions and stable isotopes of the water molecule during low-flow period in both groundwater and surface water. Groundwater is thus categorised by geological facies to identify all the end members present in the basin. These geochemical poles are then validated by two complementary and independent approaches : a leaching approach of rock samples representative of the reservoirs and a statistical classification. Once poles are identified and consolidated, a geochemical model (G-EMMA) is used to quantify the contribution of the various reservoirs present in the basins during low water period.

The monitoring of geochemical parameters has made it possible to characterise the seasonal variability of the surface water signature, and highlight the link between river flow and electrical conductivity. This relationship allowed the development of a preliminary method to estimate flow by measuring electrical conductivity in flows. The calculation of groundwater contributions according to their geological reservoir of origin and its analysis coupled with the flow rate in individual basins highlight: (1) the preponderant role of the black mica-schist reservoir, despite its limited spatial extent, (2) significant differences in the slope of the recession curves of contributions of the different reservoirs to surface water flows between the beginning of Summer and low water level, leading to an inversion of reservoirs contributions that are predominant to the base flow when approaching low flow period. This approach was transposed to the study of 8 sub-basins of the Gardon d'Anduze and the Galeizon watershed, a tributary of the Gardon d'Alès, and explains the significant differences in specific low flow rates observed between these different watersheds, including the significant differences in run-off generation during low water period of geological reservoirs. The major role of two reservoirs (black mica schists and sedimentary series) in the support of low flows can be observed in the majority of the basins and allow the identification of trends in run-off generation and persistence of contributions of the observed reservoirs. The information obtained from this approach can be derived to explain the dynamics of reservoirs and their run-off generation during low flows. The analysis of geochemical monitoring results of surface and ground water demonstrates its utility in understanding and anticipating the criticality of low water levels.

**Key words** :Hydrology, low-flow, geochemistry, groundwater, EMMA