



Liberte Égalité Fraternité

Do^{cume.} Projet CENARI-O Variabilité spatiotemporelle de la chimie des eaux dans la caractérisation des échanges nappe-rivière du Loiret

h3a-b

haa-b

Rapport final

BRGM/RP-72897-FR

Version 1 du 14 septembre 2023

Étude réalisée dans le cadre des projets de recherche et développement

hib-2

Chrystelle AUTERIVES, Célestine DELBART, Laurence GOURCY, Alexandre BRUGERON, Emmanuelle PETELET, Stéphane BINET, Christian DEFARGE, Nevila JOZJA Avec la collaboration de Audrey Dufour, Candice Marmin et Carla Sais

) - Or-Ina			
Vérificateur :			Approbateur :		
Nom :	GUTIERREZ Alexis	Nom :	Alain Saada		
Fonction :	Correspondant Scientifique	Fonction :	Directeur régional		
Date :	25/09/2023	Date :	23/11/2023		
Signature :	Aquitiene	Signature :	Saper		

Le système de management de la qualité et de l'environnement du BRGM est certifié selon les normes ISO 9001 et ISO 14001. Contact : <u>gualite@brgm.fr</u>



Avertissement

Ce rapport est adressé en communication exclusive au demandeur, au nombre d'exemplaires prévu.

Le demandeur assure lui-même la diffusion des exemplaires de ce tirage initial.

La communicabilité et la réutilisation de ce rapport sont régies selon la règlementation en vigueur et/ou les termes de la convention.

Le BRGM ne saurait être tenu comme responsable de la divulgation du contenu de ce rapport à un tiers qui ne soit pas de son fait et des éventuelles conséquences pouvant en résulter.

Votre avis nous intéresse

Dans le cadre de notre démarche qualité et de l'amélioration continue de nos pratiques, nous souhaitons mesurer l'efficacité de réalisation de nos travaux.

Aussi, nous vous remercions de bien vouloir nous donner votre avis sur le présent rapport en complétant le formulaire accessible par cette adresse <u>https://forms.office.com/r/yMgFcU6Ctq</u> ou par ce code :



Mots clés : France ; Loiret ; Val d'Orléans ; Relation Nappe-Rivière ; Karst ; Hydrochimie ; Géochimie isotopique ; Base de données.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Chrystelle AUTERIVES, Célestine DELBART, Laurence GOURCY, Alexandre BRUGERON, Emmanuelle PETELET, Stéphane BINET (ISTO), Christian DEFARGE (Université d'Orléans, CETRAHE/ISTO), Nevila JOZJA (Université d'Orléans, CETRAHE). 2023 Projet CENARI-O Variabilité spatio-temporelle de la chimie des eaux dans la caractérisation des échanges nappe-rivière du Loiret. Rapport final V1. BRGM/RP-72897-FR, 86 p.

Projet soutenu par la Région Centre-Val de Loire



© BRGM, 2023, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM. IM003-MT008-P2-22/09/2022

Les auteurs

BRGM – Direction de l'Eau, de l'Environnement et des Procédés et Analyse

Chrystelle AUTERIVES Laurence GOURCY Alexandre BRUGERON Emmanuelle PETELET

UR 6293 GeoHydrosystemes Continentaux, UFR Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

Célestine DELBART

Université d'Orléans, ISTO/CNRS

Stéphane BINET

Université d'Orléans, Cellule R&D CETRAHE, ISTO : UMR 7327 Université-CNRS/INSU-BRGM)

Christian DEFARGE Nevila JOZJA

Synthèse

Le projet de recherche collaboratif CENARI-O, financé par la Région Centre Val de Loire, de 2020 à 2023, vise à améliorer les méthodes de caractérisation des zones d'échange entre nappe et rivière en région karstique.

Le Val d'Orléans est à la confluence entre Loire et Loiret. Le Loiret est principalement alimenté par des résurgences d'eau souterraine provenant des pertes de la Loire ayant circulées dans la nappe des calcaires de Beauce. Il reçoit également les eaux de surface de différents affluents (Dhuy, bras de Bou, bras des Montées et bras du Couasnon).

L'étude de l'évolution spatiale de la composition géochimique des eaux du Loiret a permis (i) d'identifier les lieux d'échanges eau de surface/eaux souterraine afin de mieux caractériser le fonctionnement du Val d'Orléans et (ii) de mettre en évidence la pertinence de certains traceurs dans la caractérisation des échanges nappe-rivière.

Ce rapport présente les résultats des quatre campagnes de mesure réalisées dans le Val d'Orléans, entre sept. 2020 et juin 2023 dans des conditions hydrologiques différentes. Elles se sont déroulées selon 2 axes (1) des mesures ponctuelles pour caractériser le système Loire – nappe – Loiret et (2) des mesures en continu pour déterminer les paramètres les plus sensibles aux arrivées d'eau souterraine.

Les différents résultats d'analyse mettent en évidence une signature géochimique des eaux du Loiret fonction de plusieurs processus géochimiques dont l'apport d'eau souterraine. Néanmoins, d'autres processus impactant la composition géochimique des eaux du Loiret sont à prendre en compte tels que l'apport des affluents et des processus biologiques comme la photosynthèse.

Les paramètres tels que le pH, la conductivité électrique, ou l'oxygène dissous montrent des variations contrastées sur le profil en long du Loiret. Ils peuvent être, quand les conditions hydroclimatiques sont favorables de bons indicateurs dans la caractérisation des échanges eau de surface/eau souterraine. A l'inverse, certains paramètres (PO₄³⁻, chlorophylle a, turbidité) ne présentent quasiment aucune variation, hormis certains pics locaux, et semblent peu pertinents pour la caractérisation des échanges nappe – rivière. L'analyse physico-chimique s'est révélée inefficace en période de hautes eaux pour la caractérisation des échanges.

Les modalités de mesures à haute fréquence spatiale des paramètres physico-chimiques le long du linéaire du cours d'eau ont évolué entre les différentes campagnes et mettent en évidence (i) l'importance d'un pas de temps de mesure très fins (une à deux secondes) et (ii) la nécessité de réaliser les mesures à profondeur(s) constante(s).

Les outils isotopiques δ^2 H/ δ^{18} O et 87 Sr/ 86 Sr viennent compléter la connaissance de fonctionnement hydrologique de l'hydrosytème du Loiret et ses pressions anthropiques. Les isotopes de l'eau mettent en évidence les apports souterrains au Loiret tout au long du profil. Le suivi haute fréquence des isotopes stables de l'eau en période de crue et de décrue, montre la pertinence de l'outil isotopique dans l'étude des échanges nappes/rivières et le rôle de la matrice dans ces échanges. Ainsi, au cours de la crue, l'eau de la Loire, par le biais des circulations karstiques qui relient la Loire au Loiret, alimente la matrice de l'aquifère et le Bouillon. Au cours de la décrue, la matrice se vide de son eau qui alimente en partie le Bouillon. Les variations du signal isotopique dans cette période suggèrent que le flux n'est pas constant et qu'il s'intensifie lors de la pluie sur le bassin versant.

Les variations des paramètres seules permettent de situer les sources qui fonctionnent en émergences (campagnes en basses eaux) mais ne permettent pas d'identifier les sources fonctionnant en pertes. L'absence de variations peut permettre, pour les sources connues, de formuler l'hypothèse d'un non-fonctionnement : pas d'échanges d'eau entre la nappe et le cours d'eau (les résurgences karstiques n'étant pas pérennes), ou d'un fonctionnement en inversac. Ces hypothèses nécessitent une bonne connaissance du site et/ou l'apport d'autres analyses pour une meilleure compréhension du fonctionnement et de la dynamique du système.

L'étude de la matière organique dissoute fluorescente (MODF) des eaux par spectrofluorimétrie est un domaine de recherche relativement récent. Cette méthode globale, pour partie qualitative, est rapide à mettre en œuvre et non destructive, et elle a montré son utilité pour le suivi d'indicateurs de fonctionnement, d'évolution et de restauration des hydrosystèmes. Les résultats du projet CENARI-O sont venus enrichir ceux déjà obtenus à CETRAHE sur le système karstique du Val d'Orléans et confirment le fort impact des activités biologiques sur la composition organique des eaux de surface (biodégradation de la MO lors du transit souterrain des eaux des pertes de la Loire jusqu'au Bouillon). Même si les résultats préliminaires de cette approche exploratoire demandent à être confirmés, l'analyse de la MODF a montré son intérêt pour la compréhension des relations nappe-rivière dans le fonctionnement de ce système karstique. L'acquisition de nouvelles données permettrait de vérifier leur reproductibilité, de lever les incertitudes, d'améliorer le traitement statistique, d'obtenir des valeurs plus représentatives des émergences situées dans le cours de la rivière, et des eaux de la nappe alluviale, et d'évaluer les contributions ponctuelles éventuelles d'eaux usées, pluviales ou d'origine agricole ou horticole.

Le projet CENARI-O comporte un volet de structuration et valorisation des données acquises qui s'intègre dans un cadre plus global de la gestion de l'eau et des milieux aquatiques. Une première version de base de données dédiée aux relations eaux de surface – eaux souterraines a donc été développée et transposée en un service web cartographique pour partager et visualiser les connaissances acquises et historiques des relations nappe-rivière de l'hydrosystème Nappe-Loire-Loiret du Val d'Orléans. Ce projet met à disposition un jeu de données novateur. La base de données construite dans le cadre du projet CENARI-O pourra être enrichie avec les partenaires du SIGES Centre Val de Loire, pourra être exportée à d'autres régions ou d'autres hydrosystèmes voire devenir une base de données nationale de référence sur les relations nappe-rivière.

Sommaire

1. Le projet CENARI-O	10
 Matériels et méthodes 2.1. Site d'étude 2.1.1. Contexte géologique 2.1.2. Contexte hydrographique et hydrogéologique 2.2. Campagnes d'échantillonnage et mesures <i>in-situ</i> des eaux de surface et des eaux souterraines 2.2.1. Campagnes de mesures 2.2.2. Points de prélèvements des mesures ponctuelles 2.2.3. Mesures en continu le long du Loiret 2.2.4. Mesures in-situ et analyses 2.2.5. Suivi isotopique haute-fréquence du Bouillon 2.2.6. Matière organique fluorescente 	11 11 12 14 14 16 18 20 22
3. Résultats et discussion	23
 3.1. Variabilité Spatio-temporelle de la composition géochimique Du Loiret : De la source du Bouillon jusqu'au pont Saint Nicolas	23 25 26 27 27 27 30 33 35 37 38
 4. Structuration et valorisation des données sur les relations nappe-rivière	45 45 45 46 49 50 52 54
5. Conclusion	57
6. Références	59
7. Remerciements	65

Liste des illustrations

Illustration 2 : Log stratigraphique du Val d'Orléans (Binet et al, 2012 modifié d'après Martin, 2007) 12
Illustration 3 : Schéma du Loiret et de ses affluents
Illustration 4 : Carte hydrogéologique du Val d'Orléans (Albéric and Lepiller, 1998) 13
Illustration 5 : Embarcation instrumentée pour les mesures en continu et les prélèvements d'eau du Loiret (a) campagnes de sept. 2020, mai 2021, sept. 2021 réalisées en canoé (b) campagne de juin 2023 réalisée en paddle
Illustration 6 : Profondeur de mesures des sondes multi-paramètres lors de la descente du Loiret lors de la campagne de sept. 2021 en canoé et lors de la campagne de juin 2023 en paddle. En raison d'un souci technique avec le GPS, l'interprétation de cette campagne n'a pas pu être effectuée
Illustration 7 : Localisation des points de mesure du Loiret, affluents et sources (en haut) et zoom sur les bassins du moulin de St Samson, de la Mothe et des Béchets (en bas)
Illustration 8 : Variabilité du tracé des deux canoés au cours de la descente du Loiret, sur la partie amont, entre l'avenue de Sologne et le pont du Maréchal Leclerc
Illustration 9 : Paramètres mesurés à haute fréquence spatiale lors des campagnes sur le Loiret
Illustration 10 : Installation du Picarro sur le site du Bouillon (1) caisse de protection, (2) filtre en amont du Picarro, (3) pompe péristaltique
Illustration 11. Evolution des paramètres physico-chimiques (conductivité électrique, pH et O ₂ dissous) le long du Loiret, de pont Bouchet au pont Saint Nicolas
Illustration 12 : Variabilité des paramètres physico-chimiques le long du Loiret (a) température et conductivité électrique, (b) pH et O ₂ , (c) concentration en Ca ²⁺ et Mg ²⁺ et (d) indice de saturation de la calcite
Illustration 13 : Conductivité électrique spécifique et concentrations en calcium et magnésium le long du Loiret, septembre 2021
Illustration 14 : δ^2 H vs δ^{18} O pour les échantillons d'eau prélevés en septembre 2020 et droite locale des pluies d'Orléans (Orléans) et pluies de la période de recharge 2019-2020 et droite mondiale des pluies (GMWL)
Illustration 15 : $\delta^2 H$ vs $\delta^{18} O$ pour les échantillons d'eau prélevés en septembre 2021 et droite locale des pluies d'Orléans (Orléans 2020-2021) et droite mondiale des pluies (GMWL) 29
Illustration 16 : ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr pour les échantillons d'eau prélevés en septembre 2020 et zoom sur les données hors puits des alluvions du Loiret
Illustration 17 : ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr pour les échantillons d'eau prélevés en septembre 2021 et zoom (graphe de droite)
Illustration 18 : Comparaison des résultats des deux compagnes de prélèvements de sept. 2020 et sept. 2021 pour le δ^{18} O et 87 Sr/ 86 Sr
Illustration 19 : Profil amont-aval de l'évolution du δ^{18} O pour la campagne de septembre 2020 et septembre 2021
Illustration 20 : Profil amont-aval de l'évolution du rapport isotopique ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr pour la campagne de septembre 2020 et septembre 2021
Illustration 21 : Evolution de δ^{18} O entre le 12 mai et le 28 mai 2021

Illustration 22 : Version intermédiaire du modèle conceptuel traitant de la problématique échanges entre eaux de surface et eaux souterraines	des 48
Illustration 23 : Attributs de l'objet « Flow_interface_feature » et liens avec des lexiques et au données de référence	tres 49
Illustration 24 : Attributs de l'objet « Project »	. 50
Illustration 25 : Attributs de la table « Observation » et liens avec des lexiques associés	. 51
Illustration 26 : Informations implémentées dans la base de données via le projet QGIS	. 53
Illustration 27 : Sens du flux des échanges sur le SIGES Centre-Val de Loire	. 54
Illustration 28 : Quantification du flux des échanges sur le SIGES Centre-Val de Loire	. 55
Illustration 29 : Emprise des études bancarisées et leur interrogation sur le SIGES Centre-Va Loire	ıl de 56

Liste des annexes

Annexe 1	Profil en long, mesures ponctuelles	66
Annexe 2	Profil en long, mesures en continu	68
Annexe 3	Matière organique dissoute fluorescente	71

1. Le projet CENARI-O

Les relations d'échange entre eaux souterraines et eaux de surface sont encore mal contraintes dans l'espace et dans le temps. Ces échanges sont cependant primordiaux dans le contexte de changement climatique qui prédit l'augmentation des évènements extrêmes, étiages plus sévères et crues majeures.

Pour des longs fleuves (milliers de kilomètres), le flux d'échange net avec le milieu souterrain est approximativement égal au débit. A l'échelle plus détaillée du tronçon de rivière, l'importance des échanges hyporhéiques augmente fortement (Cardenas, 2008), et leur rôle est fondamental, que ce soit pour l'écologie des rivières ou pour la compréhension des flux biogéochimiques (Boulton et al., 1998). Or, les méthodes existantes sont essentiellement basées sur des approches à grande échelle et ne permettent pas une gestion des petits cours d'eau sensibles, par tronçon.

Le projet CENARI-O a pour ambition de développer une méthode multicritère de caractérisation fine des échanges nappe-rivière. Pour caractériser ces échanges, à chaque échelle spatiale correspond une méthodologie adaptée : télé-détection, piézométrie et débitmétrie, traçage artificiel, traçage naturel de l'eau (température, isotopie de l'eau, ions majeurs ou matière organique dissoute, gaz dissous). Coupler ces différentes méthodes scientifiques de caractérisation des échanges entre nappes et rivières, sur le système Loire-nappe-Loiret, permettra de développer une approche innovante, dans la description multi-échelle des échanges nappe-rivière. Les verrous scientifiques identifiés portent sur les variations spatiales et temporelles des flux d'eau, ainsi que sur leur quantification.

Ce projet vise à confronter les différentes méthodes citées précédemment, sur les mêmes tronçons de rivières, entre Loire et Loiret où les échanges nappe/rivière sont très importants (Binet *et al.*, 2017 ; Lalot *et al.*, 2015). Notre hypothèse est que la diversité des résultats, liés aux différentes méthodologies, doit nous permettre d'appréhender les échanges (et les mélanges) dans toute leur complexité spatio-temporelle.

Les résultats et interprétations des méthodes de caractérisation des échanges nappe-rivière font l'objet de trois rapports :

Projet CENARI-O. Variabilité spatio-temporelle de la chimie des eaux dans la caractérisation des échanges nappe-rivière du Loiret. Rapport final. BRGM/RP-72897-FR.

Projet CENARI-O. Morphologie karstique en rivière des pertes dans la Loire à Jargeau aux résurgences du Loiret (45). Rapport final. BRGM/RP-72898-FR

Projet CENARI-O. Estimation des caractéristiques hydrodynamiques et hydrodispersives de la nappe des alluvions dans le Loiret. Rapport final. BRGM/RP-72899-FR

2. Matériels et méthodes

2.1. SITE D'ETUDE

Situé dans la partie Sud du Bassin parisien, le Val d'Orléans (Illustration 1), qui s'étend sur une longueur de 33 km de Sigloy à l'Est jusqu'à la confluence Loire – Loiret à l'Ouest, et sur une largeur maximale de 8 km à Sandillon, est considéré comme une dépression du lit majeur de la Loire (Albéric et Lepiller, 1998; Joodi, 2009).



Illustration 1: Situation géographique du système. Les principales zones de pertes en amont d'Orléans (*) ainsi que les principales résurgences (▼) ont été figurées, en particulier la source du Loiret, dite du "Bouillon" (Albéric et Lepiller, 1998).

2.1.1. Contexte géologique

La géologie du Val est composée d'une succession de couches sédimentaires depuis la craie du Crétacé jusqu'aux alluvions récentes (Illustration 2).

Les sédiments détritiques ayant recouvert la craie du Crétacé sont peu épais (~1m) et sont euxmêmes recouverts par une série lacustre déposée au cours de l'Eocène supérieur. La couche des calcaires d'Etampes est très hétérogène d'un point de vue structural : zones fragmentées, présence de fissures, de diaclases et de cavités karstiques développées. Les calcaires de Pithiviers (Beauce supérieur) sont séparés des calcaires d'Etampes (Beauce inférieur) localement par la molasse du Gâtinais (faciès argilo-calcaire). La couche des calcaires de Pithiviers est une formation lacustre déposée pendant le Miocène inférieur qui s'étend sur l'ensemble du territoire de la Beauce et au Sud de la Loire où elle passe sous couverture des formations détritiques des marnes de l'Orléanais et des sables et argiles de Sologne. Enfin les alluvions de la Loire sont décomposées en trois couches : les alluvions anciennes qui constituent les terrasses qui recouvrent localement les formations détritiques de Sologne, les alluvions récentes qui se localisent sous forme de limons de crues dans le lit majeur de la Loire et les alluvions modernes sableuses situées dans le lit mineur de la Loire (Lepiller, 2006; Joodi, 2009).



Illustration 2 : Log stratigraphique du Val d'Orléans (Binet et al, 2012 modifié d'après Martin, 2007)

2.1.2. Contexte hydrographique et hydrogéologique

La Loire délimite la partie nord du Val et le traverse d'est en ouest (Illustration 1). Le fleuve subit des pertes à Jargeau et Sandillon d'environ 10 à 20 m³.s⁻¹ (Lepiller et Mondain, 1986). Le Dhuy, principal affluent du Loiret (Illustration 3), est un cours d'eau de 33,76 km de long naissant sur le territoire de Sully-sur-Loire et drainant un bassin versant d'environ 206 km² composé principalement de terrains agricoles. Le Loiret, long de 11,75 km, draine un bassin versant d'environ 75 km² et est principalement alimenté par des résurgences d'eaux souterraines provenant de la Loire. Les sources du Bouillon, de l'Abîme, de la Rigouillarde, de St Martin, des Béchets, du Clouseau et de St Nicolas sont les principales résurgences karstiques présentes tout au long du Loiret (Illustration 4). La source de la Pie donne naissance à un petit affluent, du même nom (les deux ayant été récemment rebaptisés l'Archer, leur nom d'origine), en rive gauche dans la partie aval du Loiret. En rive droite, le Loiret reçoit les eaux du Dhuy, du bras de Bou, du bras des Montées et du bras du Couasnon (Illustration 3).



Illustration 3 : Schéma du Loiret et de ses affluents.

L'érosion de la formation peu perméable de Sologne (Burdigalien) et la formation de drains karstiques dans les calcaires lacustres de Beauce sont dues à l'enfoncement de la Loire au cours du Pléistocène supérieur (Albéric et Lepiller, 1998). L'aquifère est alimenté à plus de 80 % d'eau « fraîche » par les pertes directes de la Loire au niveau de Jargeau et Sandillon (Illustration 4). Binet *et al.*, (2017) mettent en évidence que la résurgence du Bouillon est un mélange d'infiltration des pluies locales (4%) et des eaux de la Loire (96%) où l'on distingue les eaux anciennes de Loire, ayant séjournées dans le système (16%) et les eaux récentes « fraiches » (80%). Différentes études ont démontré la présence de relations directes et rapides (150 m.h⁻¹) entre les pertes de Loire et les sources du Loiret (source du Bouillon et de la Pie en particulier) (Chéry, 1983). D'autres circulations karstiques démontrant que la Loire ne limite pas les écoulements souterrains ont été découvertes, notamment entre Châteauneuf-sur-Loire au Nord de la Loire et les sources du Loiret (Lepiller, 2006).



Illustration 4 : Carte hydrogéologique du Val d'Orléans (Albéric and Lepiller, 1998).

Le Loiret est donc en interaction permanente avec l'aquifère des calcaires de Beauce. En période de basses eaux, les débits des affluents peuvent être quasiment nuls. Pendant ces périodes, la surface piézométrique de l'aquifère est au-dessus de la ligne d'eau du Loiret : les résurgences karstiques présentes le long du Loiret fonctionnent en exutoires. Ces périodes de basses eaux sont donc particulièrement propices au suivi des relations Loire-aquifère-Loiret, notamment concernant la composition chimique des eaux : cette dernière étant peu impactée par les eaux provenant des affluents, la signature chimique des eaux provenant de l'aquifère peut être plus marquée. Toutefois, selon les conditions climatiques et les précipitations locales, certaines résurgences en amont du Loiret (l'Abîme et le Bouillon notamment) peuvent fonctionner en pertes en périodes d'inversacs (Albéric, 2001).

2.2. CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE ET MESURES *IN-SITU* DES EAUX DE SURFACE ET DES EAUX SOUTERRAINES

2.2.1. Campagnes de mesures

Les **campagnes de mesures** se sont déroulées selon deux axes : (1) des mesures ponctuelles pour caractériser le système Loire – nappe-Loiret et (2) des mesures en continu pour déterminer les paramètres les plus sensibles aux arrivées d'eau souterraine.

Quatre campagnes d'acquisition ont été réalisées :

- Le 17 septembre 2020 en période de basses eaux (ponctuelle + continu) ;
- Le 27 mai 2021 en période de hautes eaux (ponctuelle + continu) ;
- Le 15 septembre 2021 en période de basses eaux (ponctuelle + continu) ;
- Le 5 juin 2023 en période intermédiaire (continu).

Les conditions hydrologiques des deux campagnes basses eaux (septembre 2020 et 2021) sont différentes. En septembre 2021, quelques pluies récentes ont eu lieu avant la campagne de prélèvement, il y avait un plafond nuageux épais et les températures étaient plus basses par rapport à 2020.

En raison des seuils rocheux et de la gestion hydraulique du Loiret, les bassins de La Mothe, de St Samson et des Tacreniers peuvent présenter un faible débit.

De plus la technique de prélèvement a évolué afin de prélever au plus proche des résurgences sous le niveau du Loiret. Lors de la campagne de 2021, une attention particulière a été donnée aux prélèvements sous la surface du Loiret (source des Béchets, du Clouseau et du pont Saint Nicolas) pour réduire l'influence des eaux de surface. Malgré tout, les points de prélèvement Béchets et Clouseau sont représentés avec un figuré différent (Illustration 15, Illustration 16 et Illustration 17) car ils représentent plus probablement un mélange entre les eaux souterraines (résurgences) et le Loiret. Malgré une possibilité également de mélange, la source du Pont St Nicolas est classifiée en « source » du fait de conditions de prélèvements favorables.

Lors de la campagne de mai 2021, une quantité plus limitée d'échantillons d'eau a été prélevée en comparaison avec les deux campagnes de septembre. Et, pour cette campagne il n'y a pas eu de prélèvements pour des mesures isotopiques. L'objectif de cette campagne était d'avoir une première connaissance de la variabilité des flux selon les conditions hydrologiques.

L'objectif de la campagne de juin 2023 était principalement méthodologique dans le but de tester l'utilisation d'un paddle, piloté manuellement debout avec une pagaie, équipé pour la mesure *insitu* haute fréquence spatiale afin d'amélioration de la qualité des profils physico-chimiques le long du linéaire du Loiret. Un support a été créé et fixé sur le paddle (Illustration 5b) afin de positionner les sondes pH, température, conductivité électrique et pression à des profondeurs précises et variables et éviter que celles-ci s'horizontalisent lors de la mise en mouvement du paddle, comme c'était le cas avec le canoé.



Illustration 5 : Embarcation instrumentée pour les mesures en continu et les prélèvements d'eau du Loiret (a) campagnes de sept. 2020, mai 2021, sept. 2021 réalisées en canoé (b) campagne de juin 2023 réalisée en paddle

L'utilisation du paddle avec le système de fixation des sondes permet de faire des mesures à une profondeur beaucoup plus stable en comparaison aux expérimentations qui ont été réalisées avec le canoé (Illustration 6)



Illustration 6 : Profondeur des sondes multi-paramètres lors de la descente du Loiret lors de la campagne de sept. 2021 en canoé et lors de la campagne de juin 2023 en paddle. En raison d'un souci technique avec le GPS, l'interprétation de cette campagne n'a pas pu être effectuée.

2.2.2. Points de prélèvements des mesures ponctuelles

Les mesures ponctuelles des eaux de surface et des eaux souterraines ont pour objectif de caractériser l'hydrosystème Loire – nappe – Loiret dans son ensemble. Les prélèvements visaient à échantillonner tous les compartiments eau de surface et eau souterraine. Pour cela ont été prélevées :

- Les eaux de **la Loire** à Jargeau. Compte-tenu des temps de transfert moyen estimés (inférieurs à 4 jours) entre la Loire et les sources du Loiret (Chéry et al., 1982 ; Chatelain et Livrozet, 1982 ; Livrozet, 1984 ; Chéry et Lepiller, 1986, Joodi, 2009), les prélèvements étaient effectués entre 2 et 3 jours avant la campagne (campagne sept. 2021).
- Les eaux de la nappe des calcaires :
 - Le captage AEP de la Saussaye dit de l'Oiselière (BSS004CASV -<u>03983X0498/F5</u>) dans la nappe des calcaires d'Etampes (entité BDLISA 113AC01, masse d'eau souterraine FRGG136) sous la molasse du Gâtinais à 103 m de profondeur ;
 - Le captage AEP du Bouchet (BSS001BZYW <u>03982X0009/P</u>) dans la nappe libre des calcaires de Beauce (entité BDLISA 107AA02, masse d'eau souterraine FRGG136) sous les alluvions. Prélèvement réalisé à 25 m de profondeur dans les calcaires de Pithiviers. Les eaux du captage du Bouchet sont majoritairement des eaux de la Loire.

Si ces deux captages sont dans la même masse d'eau, ils exploitent des entités hydrogéologiques différentes et ont un comportement hydrogéologique très différent.

- Deux puits privés : le puits Liger et le puits De Koninck (cf. BRGM/RP-72899-FR).
 Prélevés seulement lors de la campagne de septembre 2020, celle-ci ayant montré une contamination locale mise en évidence par une concentration anormale en un certain nombre d'ions (voir plus bas), les rendant probablement peu représentatifs de la composition moyenne de la nappe alluviale sur l'ensemble du secteur d'étude.
- Les eaux du Loiret au niveau des **sources** :
 - Les sources des Béchets, du Clouseau, du pont Saint-Nicolas situées dans le lit mineur du Loiret. Pour avoir un prélèvement le plus représentatif de ces sources, ils ont été effectués au plus profond de la tranche d'eau, au plus près de la source pour limiter au maximum la part des eaux du cours d'eau dans le prélèvement.
 - La source de la Pie, qui donne naissance à la Pie, affluent du Loiret (Illustration 3);
- Les eaux du Loiret de la source du Bouillon jusqu'au Pont Saint Nicolas avec différents points de prélèvements. De l'amont à l'aval : amont pont Bouchet, amont pont de la RD2020, pont Leclerc, le moulin de St Samson, le moulin de la Mothe, la rue des Fontaines, le moulin du bac, le moulin de Saint Martin ;
- Les **affluents** du Loiret : le Dhuy ; le bras de Bou et le bras des montées (Illustration 3).



Illustration 7 : Localisation des points de mesure du Loiret, affluents et sources (en haut, rond vert = source, losange noir = eau de surface, losange violet et croix orange = affluents du Loiret) et zoom sur les bassins du moulin de St Samson, de la Mothe et des Béchets (en bas)

2.2.3. Mesures en continu le long du Loiret

Des mesures en continu des paramètres physico-chimiques (pH, température, Eh, conductivité électrique, oxygène dissous) et des concentrations en nitrate, chlorure et chlorophylle a, le long du Loiret sur le tronçon camping d'Olivet – pont Saint Nicolas ont été réalisées en canoé (sept. 2020, mai 2021, sept. 2021 ; Illustration 5a) et en paddle (juin 2023 ; Illustration 5b). Cette analyse haute fréquence spatiale de paramètres physico-chimiques (Illustration 9) a pour objectif de déterminer les paramètres les plus pertinents, les plus sensibles aux arrivées d'eau souterraine qui constitueraient des traceurs de qualité des relations nappe-rivière. Ces mesures en continu ont été effectuées parallèlement aux échantillonnages ponctuels durant les descentes du Loiret en canoé.

Lors de la campagne de septembre 2020, deux canoés ont effectué la descente du Loiret selon deux tracés différents pour mesurer la variabilité spatiale des paramètres à l'échelle du cours d'eau au cours d'une même campagne (Illustration 8).



Illustration 8 : Variabilité du tracé des deux canoés au cours de la descente du Loiret, sur la partie amont, entre l'avenue de Sologne et le pont du Maréchal Leclerc

2.2.4. Mesures in-situ et analyses

Les mesures ponctuelles de pH, conductivité électrique (µS/cm) et oxygène dissous ont été effectuées sur le terrain à l'aide de sondes multiparamètres WTW Multi 350i et SenTix 41-3. Les mesures en continu tout au long du profil de Loiret ont été réalisées à l'aide de sondes CTD-Diver,Aqua Troll 500 et de sondes WTW multi.

Les prélèvements pour les analyses en éléments majeurs (cations et anions) et en matière organique dissoute (MOD) fluorescente ont été effectués dans des flacons en verre de 500 mL (volume minimal à prélever pour le dosage des métaux ; Rodier *et al.,* 2009) remplis à ras-bord par le fond (grâce à un tube rigide, ou un flexible dans le cas des prélèvements en UPEP), plongés

fermés, à une profondeur d'au moins 30 cm dans la masse d'eau à analyser à chaque fois que cela était possible. Un aliquote en a été à chaque fois aussitôt filtré à 0,45 µm en poussée dans un tube à septum de 7 mL rempli à ras-bord, et conservé au froid et à l'obscurité jusqu'aux analyses, qui ont été réalisées dans les 24 h (délai maximal à respecter pour les composants les moins conservatifs ; Norme NF EN ISO 5667-3, 2018). Les analyses ioniques ont été réalisées au laboratoire CETRAHE de l'université d'Orléans grâce à des systèmes de chromatographie d'échange d'ions Thermo Scientific Dionex : ICS 900, équipé d'une colonne lonPac AS17 avec précolonne, d'un suppresseur et d'une cellule de conductivité thermostatée pour les cations ; pour l'analyse des anions, l'éluant utilisé est du KOH issu d'un générateur électrolytique d'éluant RFIC EGC III, le système de chromatographie étant un ICS 1100, équipé d'une colonne lonPac CS16 avec dispositif de thermorégulation, d'une précolonne, d'un suppresseur et d'une cellule de conductivité thermostaté est l'acide méthanesulfonique CH₄O₃S. On a utilisé exclusivement, pour la préparation des éluants et des gammes étalons, de l'eau ultrapure (système Millipore Direct Q3).

Les analyses de caractérisation de la MOD fluorescente ont été effectuées grâce à un spectrofluorimètre Hitachi F 2500, équipé d'une cuve en quartz à deux faces miroitées de trajet optique 1 cm, à une tension de 400 V, avec une fente de 5 nm. Les matrices d'excitation-émission ont été acquises par balayage entre 220 et 500 nm avec un pas de 10 nm en excitation, et de 230 à 550 nm avec un pas de 1 nm en émission. Les données en ont été traitées par le logiciel PARAFAC fonctionnant sous MATLAB 2019.

L'alcalinité a été déterminée par titration à l'HCl 0,02N (716 DMS Titrino, Metrohm) au PAPC d'Ecolab à Toulouse. Nous avons mesuré le Carbone Inorganique Dissous (CID au Shimadzu TOC-L à l'ISTO. En excluant les points du pompage d'essai dans la nappe alluviales polluées, la relation entre alcalinité et CID était de Alk=5*CID+50 (r²=0.86). Les concentrations respectives de HCO_3^- et CO_3^{2-} sont déduites du pH et de la valeur d'alcalinité en utilisant le logiciel 'Diagramme' © Université d'Avignon (Simler, 2007)

Pour les campagnes de mai et septembre 2021, nous avons réalisé des analyses de CID avec le Shimazu et extrapolé l'alcalinité d'après la relation Alk=5*CID+50 préalablement déterminée.

La mesure du radon a été réalisée par dégazage de l'eau dans une fiole scintillante dite de Lucas. Trois heures après le dégazage (mise à l'équilibre du radon-222 et de ses descendants à l'intérieur du ballon), le ballon scintillant est "compté" sur un photomultiplicateur Alpha portatif (ALGADE). Les mesures de radon ont mis en évidence un dégazage trop important de l'eau du Loiret vers l'atmosphère pour permettre l'utilisation de ce traceur dans le cadre de cette étude.

Lors d'un pompage d'essai longue durée au niveau d'un puits situés dans la nappe alluviale, puits de M. Liger (<u>BSS001BZAY</u>; 03981X0099; BRGM/RP-72899-FR), 2 prélèvements d'eau souterraine ont été effectués, 4 jours et 8 jours après le début du pompage. Des datations CFC-SF₆ ont été réalisées sur ces échantillons d'eau. Les résultats soulignent que l'âge de l'eau échantillonnée lors du 8^{ème} jour de pompage est légèrement plus âgé que celle du 4^{ème} jour, 43 et 48 ans respectivement. Néanmoins, ces interprétations reposent sur un modèle conceptuel d'écoulement, en modèle piston qui nécessite d'être validé par des acquisitions complémentaires.

Les indices de saturation de la calcite ont été calculés à l'aide du logiciel Diagramme (Simler, 2007)

		Campagnes de prélèvement			
Paramètres	Incertitudes	Septembre 2020	Mai 2021	Septembre 2021	Juin 2023
Profondeur	0,5 cm	x	x	×	Х
T _{eau} (°C) - T _{air} (°C)	0,1 °C	x	×	x	x
Conductivité électrique (µS/cm)	0,50%	x	x	х	x
pH (unité pH)	0,1	x	×	×	x
O ₂ (%)	1%	x	x	х	x
Conc RDO	0,1		x	х	
Turbidité	2% ou 0,5 NTU		x	x	
[NO ₃]	10% ou 2 mg.L ⁻¹		x	x	
Chlorophylle a	10% ou 2 mg.L ⁻¹		×	x	
[CI]	10% ou 2 mg.L ⁻¹		×	x	
Potentiel redox Eh (mV)	5 mV		x	х	

Illustration 9 : Paramètres mesurés à haute fréquence spatiale lors des campagnes sur le Loiret .

Les prélèvements pour les analyses en isotopes de l'eau et du strontium ont concerné les deux campagnes de prélèvements basses eaux :

- Septembre 2020, avec 20 points de prélèvements (Illustration 7) :
 - 11 points eaux de surface (Loiret et Loire). Le prélèvement en Loire est en amont de la zone d'étude, à Jargeau, non représenté sur l'Illustration 7 ;
 - 2 forages utilisés pour l'AEP,
 - 2 puits privés dans les alluvions proches du Loiret
 - Et les sources Béchets, Clouseau, Pont St Nicolas, le Bouillon, la Pie alimentant le Loiret.
- Septembre 2021, avec 17 points de prélèvements : les 2 puits privés et la source de St Samson n'ont pas été échantillonnés ; deux affluents du Loiret ont été ajoutés (bras des Montées et bras de Bou) ; le point de prélèvement du Dhuy à Gobson, témoin d'une eau stagnante, a été écarté du jeu de données.

2.2.5. Suivi isotopique haute-fréquence du Bouillon

Ces travaux sont un résumé des travaux de Gaëlle Montel, travaux menés dans le cadre de son mémoire de Master 2 **Caractérisation haute fréquence des échanges d'eau nappe / rivière en milieu karstique par l'analyse isotopique de l'eau en ligne, val d'Orléans**

Un préleveur automatique a été installé entre le 12 mai et le 8 juin 2021 pour prélever la Loire toute les 8 h au niveau de Jargeau, zone d'infiltration des eaux du fleuve dans la nappe des calcaires de Beauce (Illustration 4). Isotopes de l'eau, cations, anions, carbone organique et inorganique dissous sont analysés. La température a été mesurée in-situ, et un défaut de la sonde CTD a contraint de mesurer la conductivité électrique en laboratoire.

Un spectromètre infra-rouge de la firme Picarro a été utilisé pour mesurer les isotopes stables de l'eau. Après une phase de tests en laboratoire, le Picarro a été installé à la source du Bouillon dans une boite percée pour être protégé de la pluie et favoriser la circulation d'air (Illustration 10).



Illustration 10 : Installation du Picarro sur le site du Bouillon (1) caisse de protection, (2) filtre en amont du Picarro, (3) pompe péristaltique

Pendant la période du 12 mai au 7 juin 2021, la Loire a connu une rapide augment.ation de son débit puis une diminution progressive au cours desquels le Picarro a enregistré une valeur toute les 5 minutes, qui a ensuite été moyennée sur 30 minutes.

2.2.6. Matière organique fluorescente

Les échantillons d'eau pour analyser la matière organique dissoute fluorescente ont été prélevés à partir d'un stock de 500 mL utilisé pour les ions dissous, conservés au froid et à l'abri de la lumière jusqu'à leur analyse dans les 24h à CETRAHE. La chaîne du froid et de la protection visà-vis de la lumière a également été respectée pour l'ensemble des échantillons analysés dans le Val d'Orléans, mais certains ont pu être filtrés, non sur site, mais au retour au laboratoire, dans la même demi-journée, à partir de flacons de 500 mL remplis à ras-bord.

Les prélèvements pour analyser la matière organique dissoute fluorescente ont concernés trois campagnes du projet CENARI-O : septembre 2020 (24 échantillons), mai 2021 (9 échantillons) et septembre 2021 (19 échantillons).

Les analyses de caractérisation de la MODF ont été effectuées grâce à un spectrofluorimètre Hitachi F 2500, équipé d'une cuve en quartz à deux faces miroitées de trajet optique 1 cm, à une tension de 400 V, avec une fente de 5 nm. Les matrices d'excitation-émission ont été acquises par balayage entre 220 et 500 nm avec un pas de 10 nm en excitation, et de 230 à 550 nm avec un pas de 1 nm en émission. Les données en ont été traitées par le logiciel PARAFAC (pour *« PARAllel FACtor analysis »*; Fellman *et al.* 2010), fonctionnant sous MATLAB 2019.

3. Résultats et discussion

Les résultats de composition chimique des eaux obtenus lors des trois campagnes sont disponibles en annexes (Annexe 1.a., b. et c.)

3.1. VARIABILITE SPATIO-TEMPORELLE DE LA COMPOSITION GEOCHIMIQUE DU LOIRET : DE LA SOURCE DU BOUILLON JUSQU'AU PONT SAINT NICOLAS

Ces travaux sont un résumé des travaux de Sylvain Benoit (2023), travaux menés dans le cadre de son mémoire de Master 1 Caractérisation des échanges nappe – rivière : **Exemple du Loiret (Val d'Orléans).**

L'étude de l'évolution spatiale de la composition géochimique des eaux du Loiret a un double objectif (i) identifier les lieux d'échanges eau de surface/eaux souterraine afin de mieux caractériser le fonctionnement du Val d'Orléans et (ii) mettre en évidence la pertinence de certains traceurs dans la caractérisation et la quantification des échanges nappe-rivière.

Les profils en long du Loiret, de la source du Bouillon jusqu'au Pont Saint Nicolas, pour les mesures ponctuelles (Annexe 1) et en continu (Illustration 11IIlustration 6, Annexe 2) mettent en évidence une évolution spatiale de la composition géochimique des eaux du Loiret pour certains paramètres. Néanmoins, la composition géochimique n'est pas influencée par les seuls échanges eau de surface/eaux souterraines mais sont l'image de nombreux processus ayant lieu au sein du Loiret.



Illustration 11. Evolution des paramètres physico-chimiques (conductivité électrique, pH et O₂ dissous) le long du Loiret, de pont Bouchet au pont Saint Nicolas

3.1.1. Impact de la photosynthèse sur la composition géochimique du Loiret

Au niveau des bassins de St Samson et de la Mothe, une évolution marquée de la composition géochimique notamment lors de la campagne en basses eaux de septembre 2020 est identifiable avec une conductivité électrique faible, une température élevée, une concentration en O₂ élevée et un pH élevé (Illustration 12). A partir des analyses géochimiques effectuées sur les échantillons d'eau, les indices de saturation par rapport à la calcite et la dolomite ont été estimés et démontrent une augmentation de celui-ci dans les bassins. Ainsi, la diminution de la conductivité électrique peut s'expliquer par la précipitation de calcite ou de calcite magnésienne, induisant une diminution de la concentration en ions calcium et magnésium. Cette précipitation localisée peut s'expliquer par une forte diminution des vitesses de l'eau au niveau des bassins (présence de vannes à l'exutoire, grande largeur du Loiret). Cette diminution des vitesses de eaux et des conditions hydroclimatiques favorables (faible hauteur d'eau, fort ensoleillement notamment), favorisent le développement d'organismes photosynthétiques modifiant ainsi localement les équilibres calco-carboniques.



Illustration 12 : Variabilité des paramètres physico-chimiques le long du Loiret (a) température et conductivité électrique, (b) pH et O₂, (c) concentration en Ca²⁺ et Mg²⁺ et (d) indice de saturation de la calcite.

3.1.2. Impact des affluents sur la composition géochimique du Loiret

Les deux affluents majeurs sur le Loiret au niveau de la zone d'étude sont le bras de Bou et le bras des montées. Au niveau des confluences entre le Loiret et ces affluents, la composition géochimique du Loiret varie peu. Ceci peut s'expliquer par deux facteurs (i) les eaux de ces affluents ont une composition géochimique relativement proche des eaux du Loiret car ils proviennent notamment pour le bras des Montées de résurgences karstiques d'eau de la Loire à l'instar du Loiret, (ii) le débit des affluents est trop faible pour que l'impact sur la composition géochimique soit significatif. Néanmoins, on peut noter que certains traceurs montrent de légères variations, notamment certains traceurs d'activités anthropiques tels que le phosphore et les nitrates.

3.1.3. Impact des sources sur la composition géochimique du Loiret

Les pertes de la Loire séjournent environ entre deux à trois jours à minima dans l'aquifère calcaire karstique, temps pendant lequel elles dissolvent de la calcite $(Ca^{2+} + CO_3^{2-})$ sur leur parcours dans le calcaire de Beauce (Perrin *et al.*, 2016). La vitesse de dissolution de la calcite magnésienne $(CaMg(CO_3)_2)$ est plus lente (Langmuir, 1997; Larocque, 1997). Des concentrations plus élevées en magnésium au niveau des sources supposent l'arrivée d'eau ayant eu un temps de séjour plus long dans l'aquifère, probablement dans la porosité matricielle. Les eaux provenant des sources ont une conductivité électrique et des concentrations en calcium et magnésium plus élevées que celles du Loiret et de la Loire (Illustration 13).



Illustration 13 : Conductivité électrique spécifique et concentrations en calcium et magnésium le long du Loiret, septembre 2021.

Lors de la campagne de septembre 2021, une augmentation de la conductivité électrique au niveau de sources connues (Illustration 13), i.e. la source des Béchet (point kilométrique 7), Clouseau (point kilométrique 4,9) et Saint Nicolas (point kilométrique 4,25) souligne la pertinence de l'utilisation de ce traceur afin de mettre en évidence les zones d'arrivées d'eau souterraine. On notera également une augmentation de la conductivité électrique au niveau du point kilométrique 6,6 mettant en évidence une probablement zone d'échange eau souterraine/eau de rivière. Ces variations de conductivité électrique sont anti-corrélées aux variations de pH soutenant l'hypothèse d'un signal eau souterraine.

Lors de la campagne de septembre 2020 et mai 2021, la conductivité électrique à elle seule ne permet pas de mettre en évidence la présence des sources. En effet, les conditions hydroclimatiques (très basses eaux) et l'impact de la photosynthèse sur la composition géochimique de l'eau de Loiret induit un signal conductivité électrique beaucoup plus bruitée le

long du linéaire du cours d'eau. L'analyse de la variabilité du pH et de l'oxygène dissous est indispensable pour mettre en évidence les sources. On note notamment une variation significative du pH et de l'oxygène dissous au niveau de des sources des Béchets et de Clouseau en mai 2021.

3.1.4. Synthèse des résultats et schéma conceptuel du système

La signature géochimique des eaux du Loiret est fonction de plusieurs processus géochimiques dont l'apport d'eau souterraine. Néanmoins, la prise en compte des autres processus impactant la composition géochimique des eaux du Loiret tels que l'apport des affluents et des processus biologiques impactant les équilibres calco-carboniques est indispensable pour identifier les zones d'échange eau de surface/eau souterraine.

Certains paramètres tels que le pH et la conductivité électrique montrent des variations contrastées sur le profil en long du Loiret, ils peuvent être, quand les conditions hydroclimatiques sont favorables de bons indicateurs dans la caractérisation des échanges eau de surface/eau souterraine. A l'inverse, certains paramètres (PO₄³, chlorophylle a, turbidité) ne présentent quasiment aucune variation, hormis certains pics locaux, et semblent peu pertinents pour la caractérisation des échanges nappe – rivière.

Les modalités de mesures à haute fréquence spatiale des paramètres physico-chimiques le long du linéaire du cours d'eau ont évolué entre les différentes campagnes et mettent en évidence (i) l'importance d'un pas de temps de mesure très fins (une à deux secondes) et (ii) la nécessité de réaliser les mesures à profondeur(s) constante(s). La conductivité électrique, le pH et la concentration en oxygène dissous semblent être des paramètres pertinents pour mettre en évidence les zones d'échange privilégiées entre eau de surface et eau souterraine. Néanmoins ces traceurs sont également extrêmement influencés par d'autres processus géochimiques ayant lieu au sein de la rivière soulignant la nécessité de continuer à explorer l'utilisation de nouveaux traceurs plus spécifiques des interactions surface/souterrain.

Les données acquises ont été utilisées dans le modèle géochimique Phreeqc, afin de caractériser et modéliser en détails les processus détaillés dans ce rapport, mais les différents essais n'ont que peu abouti et les résultats n'ont pas été présentés dans ce rapport. Le logiciel Phreeqc permet de modéliser en détails un bon nombre de processus physico-chimiques : mélange de différentes masses d'eau, processus biochimiques, équilibre des eaux avec les phases solide et gazeuses et les réactions chimiques associées à ces processus. L'approfondissement et la calibration de ce modèle pourrait permettre une quantification des échanges, tout en tenant compte des processus évoqués qui impactent le système du Loiret.

3.2. UTILISATION DES OUTILS ISOTOPIQUES

3.2.1. Isotopes stables de la molécule d'eau

Les données des pluies d'Orléans (IAEA, 2023) sont utilisées comme signal d'entrée local et les données mensuelles de la période de recharge septembre 2019 à mai 2020 sont représentées sur l'Illustration 14. Le captage AEP de la Saussaye, profond (100m) sous la molasse du Gâtinais, montre les teneurs isotopiques les plus appauvries du fait d'une recharge principale lors des mois de plus forte pluviométrie au cœur de l'hiver moins sensibles aux variations locales.

Le captage AEP du Bouchet a une composition isotopique proche de celle des sources, des mélanges et d'une partie des eaux de surface du fait d'une influence plus importante des eaux de la Loire.



Illustration 14 : δ^2 H vs δ^{18} O pour les échantillons d'eau prélevés en septembre 2020 et droite locale des pluies d'Orléans (Orléans) et pluies de la période de recharge 2019-2020 et droite mondiale des pluies (GMWL¹).

Sur le graphe de droite (zoom du graphe de gauche) on constate que les deux puits des alluvions du Loiret ont une composition isotopique appauvrie par rapport aux eaux du Loiret et des sources et mélanges. Ceci indiquerait également une moindre influence des eaux de surface (Loiret). Le puit Liger (20) a une composition chimique différente des autres points d'eau (enrichissement en SO₄, Mg, K) qui pourrait être dû à la vidange de la piscine du propriétaire dans ce puits le 14 septembre (soit la veille du prélèvement). Ceci expliquerait, un signal isotopique d'eau légèrement évaporée, comme une grande partie des eaux des sources, Loiret et mélange d'ailleurs. Si un point d'eau devait représenter les eaux des alluvions du Loiret ce serait donc le puits 21 situé au-dessus de la droite des pluies d'Orléans tout comme les pluies d'octobre et novembre 2019 qui pourraient avoir fortement rechargé cet aquifère.

Les eaux les plus enrichies sont celles du Loiret amont jusqu'après les deux premiers bassins de la Mothe et St. Samson. Le point d'eau 9 (St. Samson) est nettement évaporé, du fait de la présence de ces étendues d'eau peu circulantes. Par contre le point 10 (moulin de La Mothe) ne montre pas cette évaporation alors qu'il se situe également dans la zone des bassins. Il est possible que ce point soit localisé près d'une résurgence d'où un signal entre les eaux du Loiret non évaporées (point 6 – pont du Tramway) et les eaux souterraines (telle que le Bouillon, point 2). Le point 11 (rue des Fontaines) se situe plus proche des eaux des sources et mélanges que les eaux du Loiret amont ; la contribution de la source du parc de Fontaine à l'endroit du prélèvement pourrait en être une explication.

Les eaux des sources, de mélange et du Loiret (hors points amont) ont une composition isotopique peu variable, indiquant de forts échanges entre le Loiret et les eaux souterraines et une dominante du signal eau souterraine. La source de la Pie se détache légèrement de cet ensemble, indiquant une possible origine hydrogéologique différente pour cette source (un traçage réalisé par l'association Spéléologique Subaquatique Loiret en collaboration avec CETRAHE en janvier 2023 a confirmé l'hypothèse d'une alimentation de cette source par d'autres

¹ Global meteoric water line

eaux de surface que les pertes de la Loire, en l'occurrence les eaux du ruisseau de Limère se perdant dans les gouffres du même nom, sur la commune d'Ardon).

Pour la deuxième campagne, ce sont également les données des pluies d'Orléans de la période de recharge sept 2020 à mai 2021 qui sont utilisées comme signal météorique local en plus de la droite météorique mondiale (Illustration 15). Sur la figure de gauche sont indiqués également les teneurs isotopiques mesurées sur le Bouillon entre le 12 et le 31 mai 2021 (Montel, 2021 ; cf. paragraphe 3.3). On note pour l'ensemble des points une plus grande dispersion isotopique que lors de la campagne 2020. Ceci est dû aux conditions météorologiques (pluies à l'époque des prélèvements) et de quelques prélèvements complémentaires (dont les affluents du Loiret). Ainsi il existe un contraste plus fort entre les caractéristiques des eaux de surface et des eaux souterraines.



Illustration 15 : δ²H vs δ¹⁸O pour les échantillons d'eau prélevés en septembre 2021 et droite locale des pluies d'Orléans (Orléans 2020-2021) et droite mondiale des pluies (GMWL).

Les pluies mensuelles des mois de recharge octobre, décembre, janvier et février se situent audessus de la droite météorique mondiale. Cette particularité pourrait, comme pour la campagne 2020 être utilisée pour la caractérisation de la recharge locale des sources et cours d'eau.

Les deux forages AEP ont une composition isotopique proche de celle des eaux de la Loire à Jargeau, du bras des Montées et de la source St. Nicolas (point 15). Le captage de Saussaye captant les eaux profondes et plus anciennes présente les valeurs les plus négatives.

Le Dhuy avant confluence avec le Loiret est le plus enrichi isotopiquement avec le Bras de Bou. Cette valeur est très éloignée de celle des eaux du Bouillon présentant l'autre contributeur majeur du Loiret en aval. Au Pont Bouchet, les eaux du Loiret sont un mélange d'une partie des eaux du Dhuy et du Loiret amont (Bouillon et Abîme). La droite de mélange théorique (en bleu sur l'Illustration 15) nous donnerait une contribution du Dhuy au Loiret au niveau du Pont Bouchet de 44 % à cette époque de l'année (le Loiret ne reçoit la contribution de la totalité des eaux du Dhuy qu'en aval du pont Bouchet). On constate que les eaux du Dhuy présentent un certain degré d'évaporation (écart par rapport à la droite des pluies locales) qui se traduit par un excès en deutérium qui est conservé sur le point de mélange à Pont Bouchet.

Les points du Loiret plus en aval (points 6 et 7) ne sont plus marqués par cet excès en deutérium, ce qui pourrait indiquer une plus forte influence d'eau souterraine, logiquement peu marquée par l'évaporation.

Entre ces points d'eau de surface et les eaux de mélange Loiret/sources de Béchets (point 8) on note peu d'évolution isotopique.

Au niveau de la source de la Pie (point 17) les eaux de sources « retrouvent » la composition isotopique des résurgences du Bouillon.

Le Loiret au niveau du Pont St Nicolas (15) a une composition isotopique très différente des autres eaux avec une forte évaporation. Le mélange Loiret/source Clouseau (point 14) a une composition isotopique également atypique par rapport aux eaux du Loiret et des autres sources.

Les eaux de la Pie (17) ont une histoire hydro(géo)logique très différente des autres sources du secteur.

3.2.2. Isotopes du strontium

Les isotopes du strontium sont des indicateurs des milieux traversés par les eaux (interaction eaux-roches) mais également l'influence de polluants anthropiques riches en strontium. Les prélèvements de septembre 2020 montrent ainsi une forte disparité des rapports isotopiques et concentrations en Sr (Illustration 16). Des champs de valeurs pour les domaines probables régionaux comme la pluie, les granites/gneiss, les calcaires et les eaux usées sont indiqués sur les figures. Les concentrations en Sr sont très variables donc le positionnement sur l'axe des X est uniquement indicatif.



Illustration 16 : ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr pour les échantillons d'eau prélevés en septembre 2020 et zoom sur les données hors puits des alluvions du Loiret

Si les puits captant les alluvions du Loiret présentaient une similitude de valeurs δ^{18} O/ δ^{2} H avec les eaux des captages AEP et des (BRGM/RP-72899-FR) indiquent une forte contamination de ces points d'eau ce qui pourrait expliquer des rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr différents. En effet des données de la littérature indiquent des rapports isotopiques similaires pour des eaux usées ou des eaux contaminées par des fertilisants. Mais les formations carbonatées du bassin de la Loire (Petelet *et al.*, 2018) ont également des rapports isotopiques proches de ces puits. Toutefois, le signal des pluies (Negrel *et al.*, 2007) étant éloigné et les isotopes de l'eau ayant indiqué une forte influence des pluies rechargeant la nappe, l'influence anthropique est à privilégier pour expliquer le rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. La majeure partie des eaux de sources, mélanges et Loiret montre une faible variabilité isotopique et des valeurs proches des eaux de la Loire (Petelet *et al.*, 2018). La position du captage AEP de Saussaye peut surprendre car la plus proche du signal des eaux de la Loire et d'un pôle « granitique » alors que l'on pourrait s'attendre à un signal carbonaté plus marqué. Le rapprochement des teneurs de la Loire avec celles de la Saussaye peut n'être que fortuit. Le

rapport isotopique pourrait être considéré comme représentatif d'eau souterraine faiblement impactée par les eaux des cours d'eau. La figure de droite (Illustration 16) ne tient pas compte des deux puits. On distingue la source de la Pie qui, comme indiqué déjà par les isotopes de l'eau a une histoire hydrogéologique différente des sources/mélanges. Le Loiret rue des Fontaines (11) est de composition isotopique proche de la source de la Pie, comme pour le signal $\delta^2 H/\delta^{18}$ O. Ce bras du Loiret pourrait être influencée par des eaux souterraines d'une origine similaire aux eaux de la source de la Pie.

La campagne de septembre 2021 (Illustration 17) montre, comme pour les isotopes de la molécule d'eau une plus grande amplitude des rapports isotopiques pour les affluents du Loiret, le Dhuy (24), le Bras de Bou (26) et le Bras des Montées (27). Les variations entre les deux campagnes sont importantes pour le Bouillon et le captage du Bouchet, tous deux fortement en lien avec les eaux de la Loire.



Illustration 17 : ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr pour les échantillons d'eau prélevés en septembre 2021 et zoom (graphe de droite)

Les eaux la Loire à Jargeau, l'AEP Bouchet et le Bouillon ont le ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr le plus élevé, au-dessus de 0,711 correspondant à des interactions eaux-roches carbonatées avec influence des granites/gneiss marquant la signature isotopique de la Loire (Petelet-Giraud *et al.*, 2018).

Les rapports isotopiques plus faibles seraient le reflet d'une influence plus importante des formations carbonatées sous-jacentes ou plus certainement une influence des contaminations urbaines telles eaux usées ou fertilisants.

Comme pour le $\delta^2 H/\delta^{18}$ O un calcul de mélange des eaux du Bouillon et du Dhuy pour expliquer le rapport isotopique du Loiret après la confluence (point 5, pont Bouchet) donne une contribution du Dhuy au Loiret de 42 % à cette époque de l'année. Une part de 44 % avait été obtenue par le calcul se basant sur les isotopes de la molécule d'eau.

La comparaison directe des résultats des deux campagnes pour les isotopes de la molécule d'eau et du strontium (Illustration 18**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) montrent :

- Des variations notables pour les isotopes de l'eau pour la Loire à Jargeau (1), AEP Bouchet (4), Loiret Pont du tram (6), mélange/source Clouseau (14), source St Nicolas (16),
- Des variations notables pour les rapports isotopiques du strontium pour le Bouillon (2) et le Loiret au Pont Leclerc (7)

 Des rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr systématiquement plus élevés pour la campagne de 2021 pour les points de mélange, les sources et le Loiret à l'exception du point 7 et, dans une moindre mesure du point 6, Loiret au pont du Tram.



Illustration 18 : Comparaison des résultats des deux compagnes de prélèvements de sept. 2020 et sept. 2021 pour le δ¹⁸O et ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr

Le fait que les points variant entre les deux campagnes soient différents selon les traceurs utilisés montrent que les deux outils isotopiques mis en œuvre apportent une information différente (mélanges d'eau et recharge locale pour $\delta^2 H/\delta^{18}O$ et pollutions et secteurs lessivés/échanges eau-roche pour le ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$).

3.2.3. Evolutions spatio-temporelles des données isotopiques et chimiques

Le δ^{18} O uniquement est choisi pour cette analyse spatiale. Sur les illustrations ci-dessous ont été reportées également les données du suivi « en continu » de la conductivité électrique mesurée (paragraphe 3.1) depuis un bateau sur un tronçon du Loiret (Illustration 19).

Pour 2020, sur la première partie du parcours (entre pk11 et pk 9), l'appauvrissement isotopique serait dû à l'influence croissante des eaux souterraines. Le pôle « eau souterraine » dans ce cas pourrait être de type source de la Pie ou alluvions du Loiret (représentés par les points d'eau 20 ou 21) comme proposé pour l'évolution du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Dans un même temps la conductivité des eaux du Loiret reste stable, celle des eaux souterraines était alors proche de celle des eaux de surface. La conductivité des eaux des alluvions mesurées sur les deux puits est beaucoup plus élevée que celle des eaux souterraines ou de surface. L'influence de ces eaux sur le soutien du Loiret serait donc à écarter.

Hormis les points 9 et 10 (Loiret La Mothe et Loiret St Samson) correspondant aux bassins les autres points n'évoluent plus en aval du Loiret après la zone des bassins La Mothe/St Samson indiquant une dominante souterraine pour les eaux de surface. Les eaux au niveau des bassins ont un signal isotopique particulier qui correspond également à une forte variation de la conductivité identifiée par ailleurs comme un effet de la photosynthèse entrainant une sursaturation de la calcite. Les eaux au point 11 (rue des Fontaines) sur un bras du Loiret ne présentent pas de particularité par rapport au cours principal mais sont différents des eaux sur les bassins du fait, comme vue auparavant, d'une forte composante souterraine. La différence isotopique avec les eaux des sources reste dans la marge de l'incertitude analytique.

Pour la campagne 2021 on ne dispose pas de données sur la partie aval du Loiret après le point kilométrique (pk) 4,25. Les conditions météorologiques et les changements des points de prélèvement (pas d'échantillonnage du point 9 et 10b plus au sud que le point 10) font que l'effet d'évaporation au niveau des bassins ne s'observe pas. Ainsi le traceur « d-excess » attendu pourrait être plus délicat à mettre en œuvre. On a par contre un plus fort contraste isotopique entre les eaux souterraines et les eaux de surface du fait des pluies récentes sur le secteur.

En amont des bassins, on note un appauvrissement isotopique du fait de l'influence croissante des eaux souterraines.

Ceci ne se confirme pas en partie aval du Loiret, avec toutefois un seul point de mesure disponible (point 15). La variation isotopique reste toutefois dans la gamme de l'incertitude analytique (0,1‰ pour le δ^{18} O). Les eaux de « mélange » sont toutes les deux atypiques sur cette figure, l'une plus appauvrie (14, Clouseau) et l'autre plus enrichie (8, Béchets). Ainsi l'évolution isotopique en période de pluies est rendue plus hétérogène du fait de mélanges de diverses eaux (surface actuelle, souterraine locale avec influence des eaux de surface antérieures, eaux souterraines plus profondes).



Illustration 19 : Profil amont-aval de l'évolution du δ¹⁸O pour la campagne de septembre 2020 et septembre 2021

Pour le rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, on note, comme pour les isotopes de l'eau, deux profils différents selon la période de mesure. Il y a une très faible baisse générale du rapport isotopique de l'entrée au système (le Bouillons, point 2) jusqu'au point le plus aval (Illustration 20) en 2020.



Illustration 20 : Profil amont-aval de l'évolution du rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr pour la campagne de septembre 2020 et septembre 2021.

La baisse est plus forte sur le premier tronçon (jusqu'au point 7) avec un possible apport d'eau de surface (Dhuy, bras de Bou et des Montées) qui, du fait des pluies récentes ont des débits plus significatifs en 2021 qu'en 2020. Les rapports isotopiques augmentent nettement en 2021 entre le point 7 et les bassins St Samson/La Mothe pour ensuite se stabiliser sur la partie aval du Loiret. Cette augmentation des ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr seraient due aux apports à la rivière d'eau souterraine de signal isotopique proche de la source St Nicolas mais très différente des eaux du Bouillon ou des AEP représentatives des eaux de l'aquifère calcaire « régional ».

La source de la Pie se distingue toujours des autres eaux souterraines à l'exception de la source influençant le Loiret rue des Fontaines (point d'eau 11).

Pour les isotopes du strontium, alors que les eaux du Bouillon ont fortement évolué entre les deux campagnes la diminution de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr est toujours nette et même plus importante sur le premier tronçon du Loiret. Cette évolution correspond sans doute à la confluence des eaux de surface, Dhuy (24), Bras de Bou et des Montées (26 et 27).

3.2.4. Conclusion des analyses isotopiques ponctuelles

Les outils isotopiques δ^2 H/ δ^{18} O et ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr sont complémentaires car ils apportent des informations sur différents aspects du système hydrologique et ses pressions.

La deuxième campagne est plus contrastée que la première en termes de données isotopiques du fait de la plus forte influence d'eau de surface provenant des pluies précédant la campagne de prélèvement. L'interprétation de ces données apporte donc plus d'informations d'autant plus que quelques points pertinents de mesure ont été ajoutés. On distingue nettement trois comportements le long du Loiret, en s'appuyant sur les analyses disponibles :

De la source du Bouillon à l'entrée des bassins St Sansom/La Mothe : l'eau du Bouillon, de composition isotopique variable du fait de l'influence des eaux de la Loire évolue isotopiquement du fait des apports des affluents du Loiret.

Au niveau des bassins St Sansom/La Mothe : on note au nord une arrivée d'eau souterraine (rue des Fontaines, 9) et l'influence de l'évaporation de l'eau. L'évaporation des eaux n'influence pas le ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr qui reste stable.

En aval des bassins : la composante souterraine domine mais reste toutefois légèrement différente de la composition isotopique des eaux souterraines de la Saussaye, montrant, par-là, l'influence « tamponnées » des eaux de la Loire.

Les captages AEP ne sont pas des « pôles » permettant de comprendre les contributions des sources d'eau souterraine au débit du Loiret. En effet les eaux souterraines en lien avec le Loiret évoluent dans le temps et l'espace du fait des apports de la Loire, de l'aquifère karstique et des eaux de surface.

Du fait des fortes pressions anthropiques (cf. paragraphe 3.1), de l'impact de la vidange d'une piscine (BRGM/RP-72899-FR) et de la très faible profondeur des puits captant les alluvions du Loiret (puits de pompage Liger 6,26 m et puits d'observation DeKoninck 4,90 m), il n'a pas été possible de déterminer avec certitude le « pôle » alluvions du Loiret et donc de déterminer le rôle joué par cet aquifère dans le fonctionnement du Loiret.

La source de la Pie a une signature isotopique et une variabilité temporelle différente des autres sources, indiquant une origine différente. La composition isotopique des eaux de cette source s'apparente à celle du Loiret sous très forte influence d'eau souterraine au point 11, rue des Fontaines.

Les affluents amont, et principalement le Dhuy, impactent fortement la chimie et isotopie des eaux du Loiret. Passé cet affluent, les isotopes de l'eau permettent de montrer les apports souterrains au Loiret tout au long du profil. Ainsi, les eaux surgissant au Bouillon mettent environ 4 km à se rééquilibrer avec les eaux souterraines si l'on fait abstraction des particularités observées au niveau des bassins.

Au niveau des bassins de St Samson/La Mothe on a une variabilité chimique et isotopique plus complexe à analyser du fait de processus physiques (évaporation) mais également biotique (photosynthèse) et de flux principaux. Le deuxième secteur de bassin, bassin de Tacreniers, n'a pu être étudié faute de points de mesure en nombre suffisant.

Malgré le nombre de points prélevés, il est difficile de donner les contributions d'eau souterraine sur chacun des secteurs du Loiret du fait d'un système complexe mené d'abord par la variation saisonnière des eaux de la Loire en lien direct avec la source du Bouillon, de l'influence des pluies locales sur les cours d'eau (affluents et Loiret) et de l'effet de temporalité différent des divers comportements hydriques. De plus un système de bassin et de vannes et la karstification locale complexifie le système. S'ajoute à cela des difficultés d'accès aux sources situées sous le niveau du Loiret. La multitude de traceurs utilisés dans le projet CENARI-O devrait toutefois permettre de dessiner plus précisément le système de fonctionnement du Loiret et ainsi contribuer aux connaissances locales déjà riches.
3.3. SUIVI ISOTOPIQUE HAUTE FREQUENCE

Ces travaux sont un résumé des travaux de Gaëlle Montel (2021), travaux menés dans le cadre de son mémoire de Master 2 **Caractérisation haute fréquence des échanges d'eau nappe** / **rivière en milieu karstique par l'analyse isotopique de l'eau en ligne, val d'Orléans**

Sur la période du 12 au 25 mai 2021, le débit de la Loire augmente brusquement entre le 13 mai et le 15 mai, puis diminue progressivement. Cette période permet donc d'étudier l'évolution des isotopes en période de crue.



Evolution de δ^{18} O entre le 12 mai et le 28 mai 2021

Illustration 21 : Evolution de δ^{18} O entre le 12 mai et le 28 mai 2021 (Montel, 2021)

Entre le 13 mai et le 17 mai, l'évolution des isotopes de la Loire suit la même tendance que ceux du Bouillon, à savoir une augmentation de δ^{18} O. Cependant, le temps de transfert de l'eau entre la Loire et le Bouillon est compris entre 3 et 4 jours. En prenant en compte ce temps, les valeurs de δ^{18} O de la Loire se superpose avec la fourchette basse de δ^{18} O du Bouillon. La signature isotopique du Bouillon serait alors la même que celle de la Loire, 3 à 4 jours plus tôt.

Entre le 19 et le 25 mai, pendant la diminution progressive du débit de la Loire, la signature isotopique du Bouillon diffère de celle de la Loire par moment. En effet, les faibles signatures isotopiques comprises entre le 21 mai 14h et le 22 mai 18h, qui ont une valeur de l'ordre de - 7.6 ‰, et 23 mai 21h et le 24 mai 13h qui ont une valeur de l'ordre de -7.8 ‰ ne peuvent être expliquées par l'eau de la Loire, dont la plus petite valeur isotopique est de -7.4 ‰.

Durant la période de mesure, la conductivité du Bouillon suit la même tendance que celle de la Loire, avec 3 à 4 jours de décalage. Lors de l'augmentation du débit de la Loire, sa conductivité diminue puis réaugmente progressivement, avec la diminution du débit. L'eau du Bouillon suit le même comportement. La conductivité de la source du Loiret est plus importante que celle de la Loire, car l'eau a traversé le karst, se chargeant en éléments dissous.

Concernant la température, celle du Bouillon augmente progressivement, sans être impactée par les variations journalières auxquelles sont soumises les eaux de surface. La température de la

Loire étant supérieure à celle du Bouillon, cette dernière augmente progressivement, sans être affectée par la légère diminution (à partir du 3 juin) de température de l'eau de la Loire, qui reste supérieure à l'eau du Bouillon.

Ainsi, au cours de l'expérience entre le 12 mai et le 7 juin 2021 deux phénomènes peuvent être observés.

- Le premier est au moment de la montée des eaux de la Loire avec une augmentation du niveau d'eau du Bouillon en même temps. La totalité de l'eau arrivant au Bouillon pourrait donc provenir directement de la Loire. De plus, la température du Bouillon est environ égale à la température en début de crue. Enfin, le retard de 3 jours dans le signal isotopique au Bouillon, par rapport à la Loire vient appuyer un peu plus l'hypothèse d'une prédominance de l'eau de la Loire dans l'alimentation du karst en début de crue.
- Le deuxième phénomène a lieu au cours de la diminution de débit de la Loire. La signature isotopique à la source est parfois basse et l'eau ne peut pas avoir pour seule origine l'eau de la Loire. Elle se rapproche des valeurs observées dans l'eau de pluie avec des variations qui semblent pulsées par les précipitations locales. De plus, l'écart entre la température de l'eau de la Loire et du Bouillon est plus important. Bien qu'augmentant, la température du Bouillon reste inférieure à la température de la Loire. En fin, la variation de hauteur d'eau du Bouillon n'est plus synchrone avec la variation de débit de la Loire. En effet le pic de débit de la Loire est atteint le 9 juin alors qu'il est atteint entre le 4 et 5 juin pour le Bouillon. Il intervient 1 jours après des précipitations. L'ensemble des observations en période de décrue de la Loire, vont dans le sens d'une vidange de la matrice et/ou d'un apport, qui alimente le karst en eau.

Le suivi haute fréquence des isotopes stables de l'eau en période de crue et de décrue, montre des variations plus importantes que pour les autres traceurs, suggérant que l'isotopie est plus sensible à l'étude des échanges nappes/rivières. Ainsi, au cours de la crue, l'eau de la Loire alimente la matrice de l'aquifère et le Bouillon. Au cours de la décrue, la matrice se vide de son eau qui alimente en partie le Bouillon. Ces constats sont en accord avec les travaux de Joodi (2009), Joigneaux (2011), Binet *et al.* (2017). Lors de la crue du fleuve, l'eau contenue dans le conduit, du fait de sa pression supérieure, alimente la matrice. Lors de la décrue, la pression dans les conduits chutant pour être inférieure à celle de la matrice, les écoulements se font de la matrice vers les conduits. Les variations du signal isotopique dans cette période suggèrent que le flux n'est pas constant et qu'il s'intensifie lors de la pluie sur le bassin versant.

3.4. MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE FLUORESCENTE

Bien que cette étude n'ait pas été prévue au démarrage du projet, il est apparu intéressant d'appliquer les avancées de CETRAHE (Gogo *et al.* 2016, Bernard-Jannin *et al.* 2018, Johansson *et al.* 2022) en matière de caractérisation de la matière organique dissoute fluorescente (MODF, en anglais « *fluorescent Dissolved Organic Matter* » : *fDOM*) présente « naturellement » dans les eaux, contrairement aux traceurs fluorescents artificiels (cf. BRGM/RP-72899-FR) dans le cadre du projet CENARI-O.

Pour mener à bien ces débuts d'interprétation dans un cadre plus général, ont été inclus cidessous les résultats d'un rapport de projet mené à CETRAHE (Marmin & Sais, 2021) sur la MODF du système karstique du Val d'Orléans depuis 2015, début des analyses réalisées en ce sens, dans le cadre de deux autres projets coordonnés par le BRGM, i-FONTIS (Perrin *et al.* 2016) et PERCIVAL, et du Système National d'Observation KARST (Jourde *et al.* 2018). Le rapport Marmin & Sais (2021) intègre les résultats des deux premières campagnes CENARI-O (septembre 2020 et mai 2021).

L'étude de la MODF des eaux par spectrofluorimétrie est un domaine de recherche relativement récent qui a été développé à l'origine par des scientifiques s'intéressant au fonctionnement hydrogéochimique des eaux marines côtières et d'estuaires (Coble *et al.* 2014). Elle s'est peu à peu élargie à d'autres types d'hydrosystèmes (cours d'eau, systèmes karstiques, petit cycle de l'eau, tourbières, etc. ; Coble *et al.* 2014), permettant notamment de mettre à jour la composition, les variations temporelles et l'origine de la charge organique de sources et de cours d'eaux de systèmes karstiques (Mudarra *et al.* 2011, Liu *et al.* 2018, 2020, Ni *et al.* 2020). Les données obtenues sont un complément indispensable aux études quantitatives sur le carbone, comme cela a été souligné par les auteurs ayant mis à jour grâce à elles des différentiations et des évolutions qualitatives que les données chiffrées de COD ne permettaient pas de déceler (Newson *et al.* 2001, Baker *et al.* 2008).

Les résultats présentés dans ce rapport ont été obtenus à la suite de 23 campagnes d'échantillonnage de terrain, de fréquence mensuelle à bimensuelle, entre juillet 2015 et septembre 2021 (avec une interruption en 2018) dont les 3 campagnes propres au projet CENARI-O (septembre 2020, mai 2021, septembre 2021).

La nomenclature utilisée pour nommer les pics de fluorescence et identifier les composés fluorophores correspondants est la version de synthèse proposée par Coble *et al.* (2014), complétée par Larmagnat & Neuweiler (2011) pour certains pics non répertoriés par Coble *et al.* (2014). L'identification des fluorophores a été croisée avec la synthèse réalisée par Fellman *et al.* (2010). Le calcul des indices de caractérisation de la MODF a été effectué par le logiciel PARAFAC version 2019. Ces indices, calculés à partir des ratios d'intensités entre domaines d'excitation-émission prédéfinis, sont les suivants (Gabor *et al.* 2014) :

- le *FI*, « *Fluorescence Index* », qui serait un indicateur d'origine de la MOD, plutôt microbienne pour *FI* ≈ 1,8 ou plutôt terrestre (humique) pour *FI* ≈ 1,2 ;
- le *HIX*, « *Humification Index* », qui serait un indicateur du degré d'humification et d'aromaticité de la MOD, corrélé avec le degré de polycondensation de celle-ci, et inversement corrélé avec les rapports C/N et H/C ;
- le BIX [etc.]

Le *BIX*, « *Freshness Index* », qui indiquerait la proportion de MOD fraîchement produite (et d'origine microbienne probable) par rapport à une MOD plus ancienne et décomposée, est l'équivalent d'un rapport M/C ; comme ces deux derniers types de composés sont présents dans la plupart des échantillons analysés, le *BIX* ne sera pas considéré ici, au profit des rapports de type M/C. Le *T/C* (rapport entre les intensités maximums des couples excitation/émission 275/350 nm et 320-340/410-430 nm), qui a été développé à l'origine pour évaluer l'impact d'eaux usées dans les cours d'eau, et serait corrélé au rapport DBO (Demande Biochimique en Oxygène)/COD, ne sera pas considéré non plus, en raison de l'absence de composés de type T dans la plupart des échantillons analysés au cours du projet CENARI-O.

Les résultats et les commentaires détaillés sont donnés dans l'annexe 3. On en donne ci-dessous les principales conclusions, les références aux figures renvoyant à cette annexe.

Les compositions distinctes de la MODF des 3 principaux types de masses d'eau naturelle composant le système karstique du Val d'Orléans (cours d'eaux superficiels, sources karstiques, nappes, Figure 4) indiquent que les données de fluorescence pourraient aider à analyser les relations entre eaux de surface et eaux souterraines dans le secteur de la rivière Loiret.

La composition spécifique des eaux du captage dans la nappe de Beauce inférieur analysées au cours du projet CENARI-O (Figure 7), se traduisant par le *HIX* le plus faible des campagnes pendant lesquelles elles ont été analysées (Figure 9), le rapport d'intensité de fluorescence des composés protéiniques/humiques le plus fort (Figure 11), et l'absence de corrélation entre ces deux indices, contrairement à tous les autres points (Figure 12), confirme cette possibilité.

Les eaux de la nappe captée au Bouchet se différencient en revanche peu des eaux du Bouillon pour la plupart des paramètres analysés, sauf, en septembre 2021, par un rapport protéiniques/humiques supérieur au captage par rapport à la source (Figure 11), lié à une composition distincte (déterminée par *peak picking*, Figure 7) ; ce résultat est cohérent avec un captage alimenté à 70 % par des pertes de la Loire, tandis que le Bouillon l'est à 80 % (sans compter les 16 % d'eau de Loire ayant stagné dans le système, Binet *et al.* 2012, 2017). Au captage, les autres contributeurs peuvent être, outre des infiltrations en provenance de la surface, les eaux de la nappe des alluvions de la Loire.

Les eaux de la nappe alluviale analysées au piézomètre mis en place à Jargeau dans le cadre du projet i-FONTIS (Perrin *et al.*, 2017) ont montré une composition spécifique dans le système karstique du Val d'Orléans (comparer avec Figs. 3-5), avec un couple de composants dominants Proche M2/Proche A_C et M (pour des échantillons essentiellement analysés mensuellement entre mai et septembre 2015, puis bimensuellement entre avril 2019 et août 2020 : Marmin & Sais, 2021), qu'on ne retrouve notamment pas dans les eaux souterraines analysées durant le projet CENARI-O, et seulement en mai 2021 au pont Leclerc (Figure 7). Les eaux de la nappe alluviale collectées dans le cadre du projet CENARI-O (aux puits De Koninck et Liger, cf. BRGM/RP-72899-FR) se sont avérées probablement peu représentatives de celle-ci sur l'ensemble du transect du Loiret étudié, en raison de la présence d'eau stagnante, et pour l'un d'eux, par la vidange d'une piscine dans les jours précédant les prélèvements. Les données récoltées au piézomètre i-FONTIS ne peuvent être utilisées à la place comme pôle alluvionnaire, en raison du contexte agricole dans lequel est implanté le piézomètre à Jargeau, tandis que le Loiret circule plutôt en secteur urbain et horticole, mais leur spécificité montre que la nappe alluviale du Loiret pourrait également avoir une signature fluorescente différenciée.

Les eaux du Bouillon, ou des autres eaux de sources karstiques, ou a priori impactées par ces émergences (Béchets, Clouseau, Pie), dans le secteur du Loiret étudié, n'ont pas montré de composition spécifique de la MODF durant les 3 campagnes du projet CENARI-O (Figure 7). En revanche, celles prélevées en 2017, bimensuellement, de février à novembre, à la fois en surface, comme pendant le projet CENARI-O, et en plongée, ainsi qu'à la source de l'Abîme en plongée, étaient marquées par la présence d'un composé spécifique, de type « *Humic-like* » (Figure 3), pouvant être associé à des eaux usées ou impactées par de l'épandage agricole (Stedmon & Markager 2005).

Avec les précautions liées aux limites des campagnes menées durant le projet, avec un nombre d'échantillons somme toute limité et donc l'impossibilité de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus, l'absence d'eaux représentatives de la nappe alluviale, la difficulté à échantillonner sélectivement les émergences dans le cours du Loiret au moins pendant les deux premières campagnes, la surreprésentation des mois de septembre dans le stock de données globales, seul un mois de mai les complétant (alors que l'étude menée sur l'ensemble des eaux du système karstique du Val d'Orléans a montré que les rapports d'intensité de fluorescence des composés d'origine humique de type M sur ceux de type C étaient systématiquement supérieurs en automne, saison non étudiée dans le cadre de CENARI-O, où les MOD dans les eaux proviennent en forte proportion des plantes terrestres après l'arrêt de la végétation, avec des valeurs comprises entre 0,45 et 1,1, contre 0,25 à 0,45 au printemps, saison où les MOD sont issues en plus forte proportion des organismes aquatiques, en particulier du plancton photosynthétique (Marmin & Sais 2021), il apparaît que des indices calculables à partir des rapports d'intensité

entre domaines de fluorescence, appliqués aux données des campagnes CENARI-O, pourraient être utilisés pour comprendre certaines relations entre eaux souterraines et de surface dans le secteur du Loiret :

- les quelques points où l'indice de fluorescence *FI* (Figure 8) des eaux du Loiret montre une légère augmentation par rapport à la tendance générale dans le cours de la rivière sont tous associés à des sources connues (Béchets, source alimentant le bras de Fontaine, nombreuses sources situées au pont Saint-Nicolas, en plus du Bouillon) ou potentielles (au pont Leclerc, Lepiller (2006)). Cet indice, par ailleurs très peu variable dans le cours du Loiret, quelle que soit la campagne (Figure 8), pourrait donc, dans certaines circonstances, être utilisé pour repérer les émergences ;
- l'indice d'humification *HIX* (Figure 9) semble souvent pouvoir également jouer ce rôle par contraste avec la situation du cours du Loiret, en fonction de celle-ci (plus bas au niveau de certaines émergences quand il est le plus fort dans le cours du Loiret, comme en mai 2021, ou l'inverse en septembre 2020, Figure 9);
- cette propriété du *HIX* est liée à la corrélation inverse qu'on a pu mettre en évidence, entre cet indice, et le rapport des composés fluorescents protéiniques sur humiques (Figure 12). Il est fort en mai dans les eaux du Loiret (Figure 9) en raison de l'apport de composés humiques en provenance des sols, et les émergences peuvent alors le faire baisser si leur rapport protéiniques/humiques est plus élevé que dans le cours du Loiret (situation qui n'a toutefois pu être démontrée qu'en septembre 2021, Figure 11). Il est plus faible en septembre (Fig. 9) du fait de la production de composés protéiniques liée au développement des organismes photosynthétiques, et les émergences peuvent alors le faire augmenter par un apport d'eaux avec un rapport protéiniques/humiques plus bas que dans le cours du Loiret (situation de septembre 2020, Figure 11);
- contrairement aux autres indices étudiés, le rapport des composés d'origine humique de type M sur ceux de type C (Figure 13) semble pouvoir être plus fortement influencé par des processus ponctuels dans le cours du Loiret, distincts ou s'ajoutant aux contributions des émergences ou des affluents. Ce rapport pourrait donc être utilisé pour repérer l'apport local d'eaux usées, pluviales ou d'origine agricole ou horticole, en provenance des jardins riverains, des rejets d'eaux pluviales par le réseau ou directement depuis les ponts, ou des terrains agricoles à l'approche de la confluence avec la Loire, non considérés dans le cadre du projet CENARI-O, qui apporteraient une charge organique avec des micro-organismes décomposeurs associés (responsables des pics du rapport M/C), ou au contraire avec des composés humiques moins récemment décomposés que ceux présents de part et d'autre dans le cours du Loiret (minimums du rapport M/C).

Ces résultats présentent l'intérêt supplémentaire de démontrer que certains indices tirés de la MODF, basés sur des rapports d'intensité entre domaines de fluorescence, et développés à l'origine dans le cadre de l'étude des eaux d'estuaires, demanderaient à être revus quant aux indications à en tirer, dans d'autres contextes hydrogéochimiques, à commencer, dans ce cas, par les eaux des systèmes karstiques :

le *HIX*, utilisé comme indicateur du degré d'humification et d'aromaticité de la MOD, corrélé avec le degré de polycondensation de celle-ci, et qui serait inversement corrélé avec les rapports C/N et H/C (Gabor *et al.* 2014), apparaît ici non corrélé avec le rapport N/C (résultats non montrés), et plutôt corrélé avec la proportion de composés humiques sur protéiniques (Figure 12), ce qui est plus cohérent avec son mode de calcul, qui est une division de l'émission entre 435 et 480 nm par celle entre 300 et 345 nm, pour une même excitation à 254 nm (Gabor *et al.* 2014), soit des composés humiques de type C

par les protéiniques. Dans le contexte du système hydrogéologique et des périodes étudiés, où la MODF protéinique est dans une large mesure issue d'une production biologique estivale, en cours d'eau de surface (Figs. 4, 5 et 7), par des organismes photosynthétiques principalement planctoniques, cet indice pourrait plutôt jouer un rôle d'indicateur d'origine de la MOD ;

ce rôle d'indicateur d'origine de la MOD est généralement attribué au *FI*, avec un pôle à 1,2 qui marquerait des matériels précurseurs « terrestres », face à un pôle à 1,8 pour les microbiens (Gabor *et al.* 2014). Or dans le cours du Loiret pendant les périodes étudiées (printemps - fin d'été), cet indice varie très peu et dans une zone comprise entre 1,6 et 1,7 (Figure 8), avec seulement deux points entre 1,7 et 1,75 (qui seraient plutôt associés à des émergences, voir plus haut), quelle que soit la proportion des MOD d'origine terrestre ou planctonique. Sous réserve des résultats qui pourraient être obtenus pendant une période automnale, l'indice *FI* ne pourrait donc jouer un rôle d'indicateur des stocks organiques à l'origine des MOD des eaux de la rivière Loiret.

L'attribution des fluorophores à des composés ou des groupes de composés organiques précis semble également pouvoir être remise en cause dans le cas des eaux souterraines profondes, sur l'exemple de la nappe des calcaires de Beauce inférieur étudiée, protégée des infiltrations de surface, et captée à une centaine de mètres de profondeur. Sa composition en MODF, avec une domination de composés supposés « protéiniques » de type SR et B, seulement accompagnés, pour le premier, d'un composé de type M en septembre 2021 (point 21, Figure 7), est unique parmi les eaux analysées du système karstique du Val d'Orléans (voir Figs. 3-7, et Figure 12 pour sa spécificité quant à la corrélation observée pour toutes les autres entre HIX et rapport humiques/protéiniques). Il a déjà été montré que les composés fluorescents de type « protéinique » ne sont pas nécessairement des protéines, mais peuvent inclure des métabolites et des lysats de cellules bactériennes, ou des phénols comme les tannins (Harjung et al. 2023). La vaste étude récente de ces derniers auteurs sur la MODF d'eaux souterraines en Autriche n'a toutefois mis en évidence aucune signature fluorescente similaire à celle de la nappe de Beauce inférieur (mais elles sont pour la plupart d'origine peu profonde, avec une moyenne de 12 m, et aucune ne semble protégée des infiltrations de surface comme c'est le cas au captage de l'Oiselière (Harjung et al. 2023)).

Les résultats obtenus par l'étude de la MODF au cours du projet CENARI-O, dans le cadre de ceux déjà accumulés à CETRAHE sur le système karstique du Val d'Orléans, confirment le fort impact des activités biologiques sur la composition organique des eaux de surface, notamment du fait de la production estivale de MOD par les organismes photosynthétiques, en particulier planctoniques (voir plus haut, notamment Figs. 4-7 et 9).

Un certain nombre d'autres indications tirées de la MODF semblent également traduire la biodégradation de la MO, liée à l'augmentation des bactéries la décomposant, se produisant lors du transit souterrain des eaux de la Loire dans le système karstique, entre le champ de pertes de Jargeau et la résurgence du Bouillon (Albéric & Lepiller, 1998) sous réserve que la composition des eaux de la Loire soit restée constante pendant les quelques jours précédant les campagnes CENARI-O : baisse de la fluorescence totale (entre les points 15 et 1, Figure 1), augmentation du *HIX* (Figure 9) inversement corrélée à la baisse du rapport protéiniques/humiques (Figure 11 et 12), baisse du rapport des composés humiques de type M sur ceux de type C (Figure 13). Les résultats obtenus sembleraient donc de plus pouvoir mettre en évidence une biodégradation préférentielle, lors de ce transit souterrain, des composés humiques de moindre poids moléculaire, probablement plus récemment formés par biodégradation bactérienne préalable dans les eaux de la Loire (type M), et des composés protéiniques d'origine biologique, par rapport aux humiques de plus haut poids moléculaire et déjà décomposés (type C).

Globalement, l'analyse de la MODF a donc montré son intérêt pour la compréhension du fonctionnement du système karstique du Val d'Orléans, et potentiellement pour celle des relations nappe-rivière du Loiret. Les résultats préliminaires de cette étude exploratoire devront toutefois être confirmés par l'acquisition de nouvelles données, permettant de vérifier leur reproductibilité, de lever les incertitudes, d'améliorer le traitement statistique, d'obtenir des valeurs plus représentatives des émergences situées dans le cours de la rivière, et des eaux de la nappe alluviale au plus près du secteur étudié, et d'évaluer les contributions ponctuelles éventuelles d'eaux usées, pluviales ou d'origine agricole ou horticole.

4. Structuration et valorisation des données sur les relations nappe-rivière

4.1. CONTEXTE GENERAL

4.1.1. Objectifs principaux

Ce volet de structuration et valorisation des données acquises pour le projet CENARI-O s'inscrit dans le cadre plus global de la gestion de l'eau et des milieux aquatiques, dans sa volonté d'impulser le développement d'un système d'information spécifiquement dédié aux échanges entre nappes et rivières.

Les agences de l'eau, la DREAL, et les autres organismes en charge d'évaluer la situation des masses d'eau ont besoin de disposer des connaissances et des outils les plus appropriés et les plus récents pour savoir comment maîtriser au mieux les échanges d'eau à une interface souvent complexe entre les eaux souterraines et les rivières. La multiplicité des sources d'information et des études réalisées sur les échanges nappe/rivière et leur accessibilité souvent très hétérogène constituent une des difficultés majeures rencontrées par les acteurs de l'eau qui travaillent sur l'évaluation des liens qualitatif et quantitatif entre les eaux souterraines et les eaux de surface.

Dans le cadre de ce volet technique, le BRGM a donc travaillé sur le développement d'une base de données dédiée et sur sa transposition en un service web cartographique centralisateur avec comme double objectif de permettre :

- le partage de connaissances historiques inventoriées dans le cadre du projet CENARI-O mais aussi celles acquises durant le projet ;
- la visualisation via le SIGES Centre-Val de Loire ((<u>http://sigescen.brgm.fr</u>) de premières caractérisations synthétiques sur ces échanges entre nappes et rivières pour aider les acteurs de l'eau à mieux cerner le contexte de l'hydrosystème du Loiret (et son évolution possible dans le temps).

L'objectif est bien ici de leur apporter un service visuel et accessible via le SIGES, permettant de figurer l'essentiel des connaissances acquises dans ce domaine et au sein de la zone d'étude (Loiret et environs).

4.1.2. Etat de l'art synthétique et premiers constats

De manière générale, l'étude des échanges entre nappes et rivières est un sujet très largement traité. En France, un guide national sur la caractérisation des échanges nappes/rivières à l'échelle du tronçon ou du linéaire, par métrique expérimentale ou par modélisation jusqu'à l'échelle régionale (NAPROM ; Paran *et al.*, 2017), a d'ailleurs été publié.

Ce guide n'apporte pas forcément d'éléments sur la manière de structurer et partager les résultats obtenus selon les différentes méthodes utilisées. Néanmoins, il donne un très bon aperçu i) des grandes familles d'investigations possibles pour caractériser les échanges nappe/rivières ainsi que ii) des limites/atouts de chacune en fonction des besoins (échelle de travail, précision, complexité de mise en œuvre, etc.).

La question de l'organisation et de la valorisation des données sur les échanges nappe/rivière, pour un meilleur partage des connaissances, reste néanmoins très peu abordé. Ce constat n'est

pas étonnant car, comme détaillé dans les chapitres suivants, outre le fait que l'organisation des données-résultats n'est souvent pas une action prioritaire dans les études concernées, plusieurs difficultés majeures sont rapidement rencontrées lorsque l'on tente de le faire.

En premier lieu, ce type d'interactions dans le continuum entre eaux de surface et eaux souterraines est particulièrement complexe à conceptualiser, alors que cette phase est obligatoire pour le développement d'une base de données la plus adaptée possible à la problématique. A titre d'exemple, entre le milieu de surface et le milieu purement souterrain s'intègre une zone de transition (zone hyporhéique) où les eaux se mélangent (Kalbus *et al.*, 2006). Cette zone peut s'avérer délicate à identifier et caractériser. Beaucoup de phénomènes peuvent s'y superposer, notamment du colmatage, des sous-écoulements et recyclages qui alimentent cette zone (Paran *et al.*, 2017). Egalement, il existe une très grande variété de méthodes pour caractériser, de manière chiffrée ou qualitative, les échanges entre nappes et rivières. Leurs résolutions spatiales et temporelles peuvent varier sensiblement. Sans simplification drastique, cette multiplicité des méthodes complexifie la structuration des données de la base à développer.

Dans le cadre de la convention OFB/BRGM, d'autres études à caractère méthodologique ont été réalisées, notamment sur l'état de l'art des méthodes de caractérisation des échanges « eau souterraine / eau de surface » tout en proposant cette fois-ci des premières réflexions sur l'organisation de la donnée (Brugeron *et al.*, 2016). Ce travail a été ensuite utilisé par un groupe de travail national associant le SANDRE², le BRGM, l'OFB et certaines Agences de l'Eau pour créer un dictionnaire de données visant à identifier les concepts associés aux échanges « eau souterraine / eau de surface » au sens large et à établir les liens entre ces concepts. Ce document, intitulé « Acquisition des données des relations entre les eaux souterraines et les eaux de surface » est disponible sur le site du SANDRE depuis 2016³.

Ce dernier a servi de base de travail dans le cadre d'un inventaire des connaissances sur les échanges « eau souterraine / eau de surface » pour le bassin Artois-Picardie (Brugeron *et al.*, 2020). La géodatabase construite pour cette étude, et qui porte les informations de géoréférencement et de caractérisation de ces échanges, s'appuie sur les concepts et nomenclatures décrits dans ce dictionnaire de données SANDRE. Néanmoins, aucune démarche de partage de la connaissance au travers d'un outil web n'a été mise en œuvre dans le cadre de cette étude.

4.2. CONSTRUCTION DE LA BASE DE DONNEES CONCEPTUELLE

Pour développer un outil de partage de connaissances le plus adapté à la thématique des échanges entre nappes et rivières, il est nécessaire d'identifier au préalable les concepts clés qui fondent ce type d'échange.

Ce travail a associé thématiciens (hydrogéologues, hydrologues) à des spécialistes en systèmes d'information. En s'appuyant sur les modèles normés du SANDRE, le système a été pensé de manière à ce qu'il puisse intégrer à la fois les informations de référence relatives aux cours d'eau (BD TOPAGE®) et aux nappes (BDLISA), mais également les données d'interprétation et de dires d'experts des sens d'échanges et d'éléments de quantification.

Des efforts ont été menés également sur la définition des caractéristiques des échanges nappesrivières ainsi que sur la manière de référencer ces études inventoriées pour faciliter le partage des connaissances entre les acteurs.

² Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau

³ https://www.sandre.eaufrance.fr/ftp/documents/fr/ddd/aex/1/sandre_dictionnaire_AEX_1.pdf

Pour appuyer ce travail, une enquête a été menée auprès des différents intervenants du projet CENARI-O afin d'avoir i) leur retour d'expérience sur le catalogage et le partage des données sur les échanges nappes/rivières et ii) leurs besoins en termes de bancarisation. Malgré le très faible taux de retours, elle a permis de confirmer qu'aucun mécanisme de partage des données n'est à l'œuvre au sein des intervenants du projet (mis à part en bilatéral et à la demande, sous format généralement excel et sans métadonnée associée) et que « simplicité » constitue une des ambitions premières, que ce soit en termes de modalité d'accès et de visualisation ou de caractérisation des échanges. Sens du flux, quantification, méthode et références sont les quatre notions clés qui se dégagent.

Dans les premières phases de réflexions, le niveau de détail du contenu de ce modèle conceptuel a été volontairement poussé à son maximum. L'Illustration 22 met en évidence cette complexité, avec notamment les concepts de « projet/étude », « interface », « caractéristiques des échanges » qui ont été conservés pour la suite des travaux (chapitres 4.2.1 et 4.2.2).

A contrario, quelques tests d'implémentations dans un modèle physique initialement strictement identique à ce modèle conceptuel ont pu montrer qu'à l'usage, certains concepts, même s'ils restent complètement pertinents, devaient être soit retirés de la base de données, soit intégrés à d'autres concepts, afin de simplifier l'intégration des données pour l'utilisateur. C'est le cas du « diagnostic » qui devait faire le lien entre le constat terrain et l'interface et qui s'est progressivement effacée au profit de la notion simple « d'observation » ou encore du « document » dont les attributs ont été finalement intégrés au concept de « projet ». De même, certains attributs de caractérisation se sont révélés quasi systématiquement difficiles à renseigner, le choix a donc été fait de ne pas les conserver dans cette première version de base de données.

Les chapitres suivants détaillent les concepts principaux qui ont été retenus pour la suite des travaux.



Illustration 22 : Version intermédiaire du modèle conceptuel traitant de la problématique des échanges entre eaux de surface et eaux souterraines

4.2.1. Définition des objets géographiques

Dans les grandes lignes, ce modèle de données conceptuel repose sur la création de deux types d'objets géométriques.

a) Interface entre les eaux souterraines et les eaux de surface (« Flow_interface_feature »)

Cet objet constitue une des pierres angulaires de la base de données géoréférencées, dans la mesure où elle contient les informations de localisation géographique du lieu supposé d'échange entre le milieu superficiel (des objets de la BD TOPAGE®) et les eaux souterraines (des entités de la BDLISA).

Le contenu attributaire de cet objet est présenté en Illustration 23.



Illustration 23 : Attributs de l'objet « Flow_interface_feature » et liens avec des lexiques et autres données de référence

Le champ de caractérisation id_water_flow_periodicity permet, quand cela est possible, de donner une indication sur la fréquence du flux entre le milieu superficiel et les eaux souterraines. Le contenu de ce lexique s'appuie sur celui de son équivalent SANDRE, à savoir la nomenclature n°840 intitulée « Caractéristiques temporelles du flux de l'échange potentiel Eso/Esu »⁴.

De même id_flow_presence révèle simplement si, au droit de cette interface, l'investigation a permis de mettre en évidence la présence ou non d'un échange entre eau de surface et eau souterraine. L'absence d'échange est une information également d'intérêt.

Enfin, les champs id_surf et id_sout sont remplis respectivement par les identifiants des cours d'eau (voire éventuellement des plans d'eau) de la BD TOPAGE® et par ceux des entités hydrogéologiques de la BDLISA.

b) Emprise du projet (« Project »)

Une fois toutes les interfaces d'un même projet définie, un second objet géographique est à délimiter. Il s'agit de l'emprise du projet, qui contiendra également des caractéristiques

⁴ <u>https://www.sandre.eaufrance.fr/?urn=urn:sandre:donnees:840:....referentiel:3.1:html</u>

intrinsèques, comme par exemple les dates de début et fin des investigations relatées dans cette étude ou simplement la référence bibliographique correspondante.

Le contenu de cette couche est détaillé en Illustration 24 ci-dessous.

Nom					
fid	Identifiant unique du projet				
name	Nom simple de l'étude				
description	Description détaillée de l'étude				
period_begin_position	Date de début des investigations				
period_end_position	Date de fin des investigations				
auteur_ref	Auteurs				
date_ref	Date — <i>Référence bibliographique</i>				
name_ref	Nom de l'étude				
link	Lien URL vers un éventuel document				
id_short_ref					

Illustration 24 : Attributs de l'objet « Project »

Si un lien URL existe vers un document pertinent du projet, alors il est également possible de le renseigner, de manière à faciliter son accessibilité en interrogeant simplement la couche.

4.2.2. Remplissage des caractéristiques sur la base de lexiques

a) Observation

La table « Observation » contient l'essentiel des attributs visant à caractériser l'échange potentiel entre milieu de surface et souterrain, pour une interface considérée. A noter qu'une interface peut être le lieu de plusieurs observations (Illustration 25).



Illustration 25 : Attributs de la table « Observation » et liens avec des lexiques associés

Le champ de caractérisation id_observing_procedure sert à renseigner le type de méthode utilisée pour investiguer l'échange entre milieu superficiel et eaux souterraines. Le contenu de ce lexique s'appuie sur celui de son équivalent SANDRE, à savoir la nomenclature n°888 intitulée « Procédure du diagnostic »⁵.

La qualité du diagnostic est également définissable au travers du champ « id_result_quality » et ce, même si le remplissage de cette information relève d'un jugement de l'expert en charge de l'implémentation de la donnée.

Le champ « id_proof_type » contient quant à lui l'appréciation sur la nature des éléments ayant permis de déterminer et décrire l'échange potentiel entre le milieu superficiel et les eaux souterraines. C'est une simplification de la nomenclature n°839 intitulée « Qualification de l'échange potentiel Eso/Esu »⁶.

Evidemment, une information clé constitue la détermination du sens de l'échange, à savoir si le flux d'eau se dirige vers les eaux souterraines, vers les eaux de surface ou vers les deux alternativement. Cette information est portée par le champs « id_water_flow_direction », dont le lexique est strictement identique à la nomenclature n°842 intitulée « Sens du flux de l'échange potentiel Eso/Esu »⁷.

⁵ https://www.sandre.eaufrance.fr/?urn=urn:sandre:donnees:888:....referentiel:3.1:html

⁶ https://www.sandre.eaufrance.fr/?urn=urn:sandre:donnees:839:...:referentiel:3.1:html

⁷ https://www.sandre.eaufrance.fr/?urn=urn:sandre:donnees:842:...:referentiel:3.1:html

Enfin, la situation hydrologique générale est appréciée au travers de l'attribut « id_hydrological_situation », permettant de préciser les conditions générales de l'hydrosystème étudié (hautes, moyennes ou basses eaux notamment).

b) Relation (« Releated_project_feature »)

Cette dernière table permet de faire le lien entre une interface et au moins un projet en liant l'identifiant de l'un avec l'identifiant de l'autre. A noter qu'il est possible qu'une même interface soit reliée à plusieurs projets. C'est une possibilité dans le cas où plusieurs investigations ont été menées dans le cadre d'études bien distinctes dans le temps, mais strictement sur les mêmes secteurs.

4.3. TRANSPOSITION EN MODELE PHYSIQUE ET REMPLISSAGE DE LA BASE

Pour faciliter l'implémentation des informations historiques inventoriées dans le cadre de CENARI-O (Garaoui et Ronte, 2020), le modèle conceptuel décrit dans le chapitre précédent a été transposé en une base de données physique. Cette dernière a été montée dans un 1^{er} temps au format postgreSQL puis, pour des raisons de praticité, convertie au format Geopackage.

Un système d'information géographique sous QGIS a été créé, pour permettre le remplissage mais également la visualisation des données intégrées.

Près d'une quarantaine de références bibliographiques (Garaoui et Ronte, 2020) ont été consultées pour intégrer les données historiques existantes sur les relations nappe-rivière de la Loire et du Loiret dans notre secteur d'étude le Val d'Orléans. Parmi elles, treize études (Sainjon, 1888 ; Blanchard, 1903 ; Caudron, *et al.*, 1965 ; Desprez, 1967 ; Albinet et Brossier, 1973 ; Martin et Noyer, 2003 ; Albéric, 2008 ; Binet *et al.*, 2010 ; Gutierrez et Binet, 2010 ; Joodi *et al.*, 2010 ; Joigneaux *et al.*, 2011 ; Schomburgk *et al.*, 2012 ; Lalot *et al.*, 2015 ;) ont été retenues pour leur pertinence à apporter des données et connaissances sur les échanges nappe/rivière et ont été intégrées dans la base de données (Illustration 26).

nom	description	date_début	date_fin	nom_ref	lien
Jaugeage Loire 1859-1865 (Sainjon, 1888)	Jaugeage Loiret et Loiret dans le Val d'Orléans entre Bouteille et Confluence Loire/Loiret	1859	1865	La Loire, Le Loiret et les courants souterrains du Val d'Orléans	
Tracage Jargeau - Bouillon en 2009 (Binet, 2010)	Traçage de Jargeau au Bouillon en octobre 2009	24/10/2009	28/10/2009	Localisation of a reactive transport zone in a saturated karstic conduit highlights from a natural and artificial tracer tests	<u>hal-00579860</u>
Tracage Inversac 1997 (Albéric, 2008)	Traçage du Bouillon en inversac vers 4 sources (Pie, St Avit, Moulin de la Mothe, les Béchets)	13/12/1997	13/12/1997	Albéric, 2008	<u>insu-00560991</u>
Inversacs au Bouillon 1995- 2003 (Joigneaux, 2011)	Inventaire des inversacs au Bouillon 1995-2203	01/04/1995	10/09/2003	Impact of climate change on groundwater point discharge: backflooding of karstic springs (Loiret, France)	10.5194/hess-15-2459-2011
Jaugeage Loire (Caudron, 1965)	Jaugeage de la Loire Gien- Orleans-Chaingy	13/01/1962	14/08/1964	Les sources du Loiret - Guide hydrogéologique	
Jaugeage Loire (Blanchard, 1903)	Jaugeage de la Loire Bouteille-Jargeau-Orléans	01/10/1899	31/10/1899	Le Val d'Orléans	geo_0003- 4010_1903_num_12_64_6348
Modélisation MARTHE Val d'Orléans (Martin 2003)		01/01/1965	31/12/1975	Caractérisation du risque d'inondation par remontée de nappe sur le Val d'Orléans	<u>RP-52121-FR</u>
Traçage Inventaire 1973-2007 (Joodi 2010)	6 traçages injection au Bouillon, 4 points d'observation : Bouillon, Pie, Béchets, StNicolas	06/02/1973	14/11/2007	Development of a Darcy-Brinkman model to simulate water flow and tracer transport in a heterogeneous karstic aquifer (Val d'Orléans, France)	<u>10.1007/s10040-009-0536-x</u>
Carte piézométrique 1966 (Desprez 1967)		21/11/1966	24/11/1966	Inventaire et Etude hydrogéologique du Val d'Orléans	<u>67-DSGR-A-086.pdf</u>
Traçage Albinet février 1973		05/02/1973	05/02/1973	Expérience de coloration dans le Val d'Orléans	<u>73-SGN-095-AME</u>
Bilan hydrologique 1966-2009 (Gutierrez et Binet, 2010)		01/01/1966	31/12/2009	La Loire souterraine : Circulations karstiques dans le Val d'Orléans	<u>insu-00548978</u>
Bilan volumique par bassin versant 1998-2007 (Schomburgk, 2012)		1998	2007	Contribution des principaux aquifères au fonctionnement hydrologique de la Loire en région Centre - Caractérisation et bilans par bassins versants souterrains	<u>RP-60381-FR</u>
Bilans sur le tronçon D11 (Lalot 2015)	Bilan de chaleur et modélisation hydrologique	1996	2013	Quantification of the contribution of the Beauce groundwater aquifer to the discharge of the Loire River using thermal infrared satellite imaging	10.5194/hess-19-4479-2015

Illustration 26 : Informations implémentées dans la base de données via le projet QGIS

4.4. CREATION D'UN SERVICE WEB CARTOGRAPHIQUE

La volonté première a toujours été d'organiser et structurer les connaissances acquises dans la val d'Orléans de manière la plus générique possible. Ainsi, au-delà de cette zone d'étude de CENARI-O, et à l'issue du projet, le système d'information conçu pourra éventuellement être déployé à l'ensemble des acteurs régionaux pour y incorporer de nouvelles données issues d'autres contextes hydro(géo)logiques.

Une fois l'implémentation de la base achevée (chapitre 4.3), le contenu du système d'information a été rendu accessible sous la forme d'un service web cartographique disponible sur l'espace cartographique Centre-Val d'un site web public : le SIGES de Loire (https://sigescen.brgm.fr/?page=carto&mapid=76). Essentiellement basé sur le tracé des cours d'eau de la BD TOPAGE®, il permet de représenter, via une symbologie adaptée, des caractéristiques majeures telles que le sens du flux des échanges (Illustration 27) ou des valeurs quantifiées d'échanges (Illustration 28).



Illustration 27 : Sens du flux des échanges sur le SIGES Centre-Val de Loire



Illustration 28 : Quantification du flux des échanges sur le SIGES Centre-Val de Loire

Les emprises des projets sont également figurées dans ce service et interrogeables, permettant à l'utilisateurs de retrouver les références des études ainsi que, lorsque cela est possible, d'accéder aux documents en cliquant sur un lien URL (Illustration 29).



Illustration 29 : Emprise des études bancarisées et leur interrogation sur le SIGES Centre-Val de Loire

Ce service étant basé sur les techniques de l'internet et de ses standards d'interopérabilité, il s'agit de permettre une appropriation des résultats pour une valorisation opérationnelle des nouvelles connaissances acquises dans le cadre du projet, pour les acteurs du domaine de l'eau (gestionnaires).

Les modalités d'enrichissement continu de ce service pourront être précisées en concertation avec les partenaires du SIGES Centre-Val de Loire, c'est-à-dire avec le Conseil régional Centre-Val de Loire, les Agences de l'eau Loire-Bretagne et Seine-Normandie, la DREAL Centre-Val de Loire, et le BRGM.

La composition et le mode de représentation du contenu proposée dans ce service cartographique pourront à moyen terme être également révisés.

5. Conclusion

Les différentes campagnes de prélèvements et d'analyses menées dans le cadre du projet CENARI-O ont mis en évidence l'inefficacité de l'analyse physico-chimique en période de hautes eaux (campagne de mai 2021) pour la caractérisation des échanges nappe-rivière. Les deux campagnes réalisées en période de basses eaux (septembre 2020 et 2021) permettent de montrer des contrastes dû aux épisodes de précipitations ayant ou non précédés les campagnes.

Certains paramètres mesurés n'ont pas été utilisés au cours de cette étude (turbidité, concentrations en sulfates, phosphates et chlorophylle a). L'utilisation de ces paramètres pourrait potentiellement servir pour des études dans d'autres contextes : dans des bassins versants dont l'occupation du sol est à dominante agricole par exemple. A l'inverse, d'autres paramètres (que ceux représentatifs des eaux ayant séjournées dans la nappe) s'avèrent indispensables à la compréhension du système et des processus : pH et taux de dioxygène dissous.

Les analyses isotopiques des eaux prélevées au niveau des sources comportent une part d'incertitude puisqu'il s'agit d'un mélange entre l'eau de la source et l'eau du Loiret. Toutefois, malgré les incertitudes liées aux difficultés de prélèvement, les contrastes de composition isotopique entre les différents prélèvements peuvent être interprétés et fournir des informations pertinentes quant aux échanges eau de surface – eau souterraine.

Les variations spatiales des paramètres chimiques permettent de localiser les sources qui fonctionnent en émergences mais ne permettent pas d'identifier les sources fonctionnant en pertes. L'absence de variations peut permettre, pour les sources connues, de formuler l'hypothèse (1) d'un *non-fonctionnement* (pas d'échanges d'eau entre la nappe et le cours d'eau), les résurgences karstiques ne sont pas pérennes, ou (2) d'un fonctionnement en inversac. Ces hypothèses nécessitent une bonne connaissance du site et/ou l'apport d'autres analyses pour une meilleure compréhension du fonctionnement et de la dynamique du système.

La démarche exploratoire d'analyse de la MODF a montré son intérêt pour la compréhension du fonctionnement du système karstique du Val d'Orléans, et potentiellement pour celle des relations nappe-rivière du Loiret. Les résultats préliminaires demandent à être confirmés et ouvrent des perspectives de recherche avec l'acquisition de nouvelles données pour vérifier leur reproductibilité, lever les incertitudes, améliorer le traitement statistique, obtenir des valeurs plus représentatives des émergences situées dans le cours de la rivière, et des eaux de la nappe alluviale au plus près du secteur étudié, et évaluer les contributions ponctuelles éventuelles d'eaux usées, pluviales ou d'origine agricole ou horticole.

Les données historiques et les données acquises dans le cadre du projet CENARI-O sur les relations entre les eaux souterraines et les eaux de surface ont pu être intégrées dans une base de données géoréférencées faisant office de démonstrateur⁸. Cette dernière a été développée dans le cadre de ce projet et transposée en un service web cartographique pour visualiser les échanges nappe-rivière et les connaissances associées avec tous les acteurs de l'eau. A notre connaissance, aucune base sur la thématique des relations nappe-rivière n'existait au préalable. Cette première base de données pourra être enrichie avec les partenaires du SIGES Centre Val de Loire, pourra être exportée à d'autres régions ou d'autres hydrosystèmes voire faire l'objet d'une consolidation plus globale afin de devenir une base de données nationale de référence sur les relations nappe-rivière.

⁸ <u>https://sigescen.brgm.fr/?page=carto&mapid=76</u>

6. Références

Albéric, P., Lepiller M. 1998. Oxydation de la matière organique dans un système hydrologique karstique alimenté par des pertes fluviales (Loiret, France) / Oxidation of organic matter in a karstic hydrologic unit supplied through stream sinks (Loiret, France). *Water Research* **32**: 2051-2064.

Albéric, P. 2001. L'inversac (perte-émergence) de la résurgence du Bouillon (source du Loiret, France). *Sciences et techniques de l'environnement. Mémoire hors-série* **13**: 1-4.

Albéric, P. 2008. <u>Les trois pertes-émergences (ou inversacs) du domaine de la Source (Loiret)</u>. Colloque Hydrogéologie et Karst au travers des travaux de Michel Lepiller, <u>https://insu.hal.science/insu-00560991</u>

Albinet, M., Brossier G. 1973. Expérience de coloration dans le Val d'Orléans, BRGM/73-SGN-095-AME, 18 p., <u>http://infoterre.brgm.fr/rapports//73-SGN-095-AME.pdf</u>.

Baker, A., Bolton, L., Newson, M., Spencer, R.G.M. 2008. Spectrophotometric properties of surface water dissolved organic matter in an afforested upland peat catchment. *Hydrological Processes* 22, p. 2328-2336.

Benoit, S. 2023. Caractérisation des échanges nappe – rivière: Exemple du Val d'Orléans. Master 1, Sciences de l'eau, Hydrosystèmes et bassins versants, Université de Tours. 2023. <u>(hal-04165393)</u>

Bernard-Jannin, L., Binet, S., Gogo, S., Leroy, F., Défarge, C., Jozja, N., Zocatelli, R., Perdereau, L., Laggoun-Défarge, F. 2018. Hydrological control of dissolved organic carbon dynamics in a rehabilitated *Sphagnum*-dominated peatland: a water-table based modelling approach. *Hydrology and Earth System Sciences* 22, p. 4907-4920.

Binet, S., Joodi, A., Joigneaux, E., Albéric, P., Gutierrez, A. 2010. Localisation of a Reactive Transport Zone in a Saturated Karstic Conduit Deduced from Natural and Artificial Tracer Tests. *Advances in Research in Karst Media*. J. W. LaMoreaux, Springer Berlin Heidelberg: 123-129, https://brgm.hal.science/hal-00579860

Binet, S., Joigneaux, E., Pauwels, H., Albéric, P., Fléhoc, Ch, Bruand, A. 2017. Water exchange, mixing and transient storage between a saturated karstic conduit and the surrounding aquifer: Groundwater flow modeling and inputs from stable water isotopes. *Journal of Hydrology* **544**: 278-289.

Binet S., Auterives C., Charlier J.B. 2012. Projet ICERE - Impact des Changements Environnementaux sur la ressource en Eau - Construction d'un modèle hydrogéologique d'étiage sur le Val d'Orléans. <u>https://sage-val-dhuy-loiret.fr/wp-content/uploads/2016/02/ICERE-RAPPORT-FINAL-2.pdf</u>

Blanchard, R. 1903. Le Val d'Orléans. Annales de Géographie Tome XII: 307-323.

Boulton A.J. Findlay S., Marmonier P., Stanley E.H., Valett H.M. 1998. The functional significance of the hyporheic zone in streams and rivers. *Annual Review of Ecology and Systematics* **29**(1): 59-81.

Brugeron, A., Auterives, C., Renaud, C. 2016. Approche exploratoire des liens entre référentiels hydrogéologique et hydrographique. Etat de l'art sur les méthodes de caractérisation des échanges « eau souterraine / eau de surface » et réflexions sur l'organisation de la donnée.

Rapport final. BRGM/RP-65541-FR, 112 p., 47 ill., 8 tabl., 1 Ann. http://infoterre.brgm.fr/rapports//RP-65541-FR.pdf.

Brugeron, A., Malcuit, E., Gourcy, L., Pinson, S., Bourgine, B. 2020. Identification des lieux d'échanges potentiels « Eau de surface / Eau souterraine » à l'échelle du bassin Artois-Picardie. Rapport final. BRGM/RP-69440-FR, 186 p., 111 ill., 24 tabl., 2 ann. http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-69440-FR.pdf.

Cardenas B., 2008. Surface water-groundwater interface geomorphology leads to scaling of residence times. *Geophysical Research Letters*. **35** (8), <u>https://doi.org/10.1029/2008GL033753</u>

Caudron, M., Albinet, M., Cottez, M., Margat, J. 1965. Les sources du Loiret - Guide hydrogéologique. *Bulletin du BRGM*: 183-202.

Chery, J. L. 1983. Etude hydrochimique d'un aquifère karstique alimenté par perte de cours d'eau (La Loire) : Le système des calcaires de Beauce sous le Val d'Orléans. Orléans, France, University of Orléans: 179.

Coble, P.G., Spencer, R.G.M., Baker, A., Reynolds, D.M. 2014. Aquatic organic matter fluorescence. *In* Coble P.G. Lead J. Baker A. Reynolds D.M. Spencer R.G.M. (eds.), *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press, New York, p. 75-122.

Desprez, N. 1967. Inventaire et Etude hydrogéologique du Val d'Orléans. Orléans, France, BRGM/DSGR-67-A21, 26 p., <u>http://infoterre.brgm.fr/rapports//67-DSGR-A-021.pdf</u>

Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G.M. 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography* 55, p. 2452–2462.

Gabor, R.S., Baker, A., McKnight, D.M., Miller, M.P. 2014. Fluorescence indices and their interpretation. *In* Coble P.G. Lead J. Baker A. Reynolds D.M. Spencer R.G.M. (eds.), *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press, New York, p. 303-338.

Garaoui, S., Ronte L. 2020. Caractérisation des échanges entre la nappe et la rivière du Loiret, *Mémoire de projet de fin d'études*, Mémoire technoique, 5^{ème} année.

Gogo, S., Laggoun-Défarge, F., Merzouki, F., Mounier, S., Guirimand-Dufour, A., Jozja, N., Huguet, A., Delarue, F., Défarge, C. 2016. In situ and laboratory non-additive litter mixture effect on C dynamics of *Sphagnum rubellum* and *Molinia caerulea* litters. *Journal of Soils and Sediments* 16, p. 13-27.

Gutierrez, A. Binet S. 2010. La Loire souterraine : Circulations karstiques dans le Val d'Orléans, <u>Geosciences</u> : **12**: 42-53.

Harjung, A., Schweichhart, J., Rasch, G., Griebler, C. 2023. Large-scale study on groundwater dissolved organic matter reveals a strong heterogeneity and a complex microbial footprint. *Science of the Total Environment* 854, 158442 : https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158542

IAEA, 2023. Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP) network accessible at: <u>https://nucleus.iaea.org/wiser</u>

Johansson, C., Bataillard, P., Biache, C., Lorgeoux, C., Colombano, S., Joubert, A., Défarge, C., Faure, P. 2022. Permanganate oxidation of polycyclic aromatic compounds (PAHs and polar PACs): column experiments with DNAPL at residual saturation. *Environmental Science and Pollution Research* 29, p. 15966–15982, <u>https://doi.org/10.1007/s11356-021-16717-x</u>

Joigneaux, E., Albéric, P., Pauwels, H., Pagé, C., Terray, L., Bruand, A. 2011. Impact of climate change on groundwater point discharge: backflooding of karstic springs (Loiret, France), *Hydrology and Earth System Sciences* **15**: 2459-2470.

Joodi, A. 2009. Apport de l'équation de Brinkman à la modélisation de l'écoulement d'eau et du transport de soluté dans l'aquifère karstique : application au système karstique du Val d'Orléans. Orléans, France, University of Orléans: 152 p.

Joodi, A., Stanislas S., Binet, S., Bruand, A., Alberic, P., Lepiller, M. 2010. Development of a Darcy-Brinkman model to simulate water flow and tracer transport in a heterogeneous karstic aquifer (Val d'Orléans, France). *Hydrogeology Journal* **18**: 295-309.

Jourde, H., *et al.*, 2018. SNO KARST: A French network of observatories for the multidisciplinary study of critical zone processes in karst watersheds and aquifers. *Vadoze Zone Journal* 17: 180094, 18 p.

Kalbus, E., Reinstorf, F. and Schirmer, M. 2006. Measuring methods for groundwater-surface water interactions: a review. Hydrology and Earth System Science, 10 (6), 873-887. http://dx.doi.org/10.5194/hess-10-873-2006.

Lalot, E., Curie, F., Wawrzyniak, V., Baratelli, F., Schomburgk, S., Flipo, N., Piegay, H., Moatar, F. 2015. Quantification of the contribution of the Beauce groundwater aquifer to the discharge of the Loire River using thermal infrared satellite imaging." *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **19**(11): 4479-4492.

Langmuir, D. (1997). Aqueous environmental geochemistry. Prentice-Hall Inc., 602 pages.

Larmagnat, S., Neuweiler, F. 2011. Exploring a link between Atlantic coral mounds and Phanerozoic carbonate mudmounds: Insights from pore water fluorescent dissolved organic matter (FDOM), Pen Duick mounds, offshore Morocco. *Marine Geology* 282, p. 149-159.

Larocque, M. (1997). Intégration d'approches quantitatives de caractérisation et de simulation des aquifères calcaires fissurés - application à l'aquifère karstique de la Rochefoucauld (Charentes, France). PhD thesis, Université de Poitiers : 247 p.

Lepiller M., Mondain P.-H. (1986). Les traçages artificiels en hydrogéologie karstique : Mise en œuvre et interprétation. *Hydrogéologie*. **1** : 33-52.

Lepiller, M. 2006. Val d'Orléans. <u>Aquifères et Eaux souterraines en France</u>. J. C. Roux. BRGM: 200-214.

Liu, W., Zhang, L., Liu, P., Qin, X., Shan, X., Yao, X. 2018. FDOM Conversion in Karst Watersheds Expressed by Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy. *Water* 10, 1427, <u>http://dx.doi.org/10.3390/w10101427</u>

Liu, D., Du, Y., Yu, S., Luo, J., Duan, H. 2021._Human activities determine quantity and composition of dissolved_organic matter in lakes along the Yangtze River. *Water Research* 168, 115132, <u>https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115132</u>

Marmin, C., Sais, C. 2021. *Traitement des données d'analyse par fluorescence en vue d'en tirer des indicateurs environnementaux*. Rapport de projet ingénieur, Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans (Polytech'Orléans), Spécialité "Génie civil et géo-environnement", 4ème année. Polytech'Orléans, 25 p.

Martin, J. C., Noyer M.L. 2003. Caractérisation du risque d'inondation par remontée de nappe sur le Val d'Orléans. Etude mene en collaboration avec l'équipe pluridisciplinaire Plan Loire

Grandeur Nature. Orléans, France, BRGM, BRGM RP-52121-FR, 170 p. <u>http://infoterre.brgm.fr/rapports//RP-52121-FR.pdf</u>

Martin, J. C., Tourliere, B., Chevrier, B., Leroy, M.L. 2007. Elaboration d'un document cartographique d'orientation pour la recherche de zones potentiellement favorables à l'implantation d'un centre de Stockage de Déchets Ultimes (CSDU) dans le département du Loiret. Orléans, France, BRGM, BRGM/RP-55707-FR, 75 p., http://infoterre.brgm.fr/rapports//RP-55707-FR.pdf

Montel G., 2021. Caractérisation haute fréquence des échanges d'eau nappe / rivière en milieu karstique par l'analyse isotopique de l'eau en ligne, val d'Orléans. Master 2, ISTO, Université d'Orléans. 2021.

Mudarra, M., Andreo, B., Baker, A. 2011. Characterisation of dissolved organic matter in karst spring waters using intrinsic fluorescence: Relationship with infiltration processes. *Science of The Total Environment* 409, p 3448-3462, <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.026</u>

Négrel, P, Guerrot, C., Millot, R., 2007. Chemical and strontium isotope characterisation of rainwater in France. Isot. Environ. Health Stud. 43, 179–196.

Newson, M., Baker, A., Mounsey, S. 2001. The potential role of freshwater luminescence measurements in exploring runoff pathways in upland catchments. Hydrological Processes 15, p. 989-1002.

Ni, M., Jiang, S., Li, S. 2020, Spectroscopic indices trace spatiotemporal variability of dissolved organic matter in a river system with Karst characteristic. *Journal of Hydrology* 590, 12557 : https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125570

Norme NF EN ISO 5667-3, 2018. Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3 : Conservation et manipulation des échantillons d'eau. AFNOR, Paris, 46 p.

Paran, F., Augeard, B., et al. 2017. Guide technique Interactions nappe/rivière - Des outils pour comprendre et mesurer les échanges. Office Français de la Biodiversité (OFB), Armines. 2017. Avril 2017. 104 p. <u>https://www.gesteau.fr/document/guide-technique-interactions-napperiviere-des-outils-pour-comprendre-et-mesurer-les-echange</u>.

Petelet E. Negrel P., Casanova J., 2018. Tracing surface water mixing and groundwater inputs using chemical and isotope fingerprints ($\delta^{18}O-\delta^2H$, ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$) at basin scale: The Loire River (France). Applied Geochemistry, 97, 272-290.

Perrin J., Pasquier S., Gutierrez A., Salquebre D., Vandoudheusden E., et al., 2016. Investigating physical processes leading to sinkhole occurrence in Val d'Orléans (France). EuroKarst 2016, Sep 2016, Neuchatel, Switzerland. 8 p. hal-01355612

Perrin, J., Gutierrez, A., Vanoudheusden, E., Salquèbre, D., Joigneaux, E., Château, C., Jozja, N., Défarge, C., Binet, S. 2016. *Projet i-Fontis : vers une méthodologie de surveillance de l'apparition de fontis dans le Val d'Orléans*. Rapport final. BRGM/RP-65474-FR, mars 2016, 122 p.

Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., *et al.* 2009. L'analyse de l'eau. Dunod, Paris, 9ème édition, 1526 p.

Sainjon, H., 1888. La Loire, le Loiret et les courants souterrains du Val d'Orléans. Orléans.

Schomburgk, S., Brugeron, A., EDF. 2012. Contribution des principaux aquifères au fonctionnement hydrologique de la Loire en région Centre - Caractérisation et bilans par bassins versants souterrains. Rapport final, BRGM/RP-60381-FR, 331 p., 11 ann., http://infoterre.brgm.fr/rapports//RP-60381-FR.pdf

Simler R. 2007. Software "Diagrammes," Laboratoire d'Hydrologie d'Avignon, Université d'Avignon et pays du Vaucluse, France. <u>http://www.lha.univ-avignon.fr</u>

Stedmon, C.A., Markager, S. 2005. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography* 50, p. 686-697.

7. Remerciements

L'équipe du projet CENARI-O tient à remercier toutes les personnes ayant apportées leur soutien à la réalisation de ce projet, notamment :

- A Maxime MOREAU et Bruno MAUGUIN (Suez) pour l'accès aux captages AEP ;
- A Jacques MUNEROT et Olivier CANTALOUBE (SSL association Spéléologie Subaquatique Loiret) pour l'aide aux prélèvements en plongée aux sources de l'Abîme et du Bouillon;
- A Jérôme Perrin et C. Lejars (BRGM) pour l'accès aux piézomètres aux alluvions et au calcaire de Beauce à Jargeau.

Annexe 1 Profil en long, mesures ponctuelles

Variations des concentrations (K⁺, HCO₃⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Ca²⁺), température, pH et indice de saturation de la calcite le long du Loiret, du Bouillon au Pont Saint Nicolas au cours des campagnes de septembre 2020, mai 2021 et septembre 2021 (mesures ponctuelles)



Annexe 2 Profil en long, mesures en continu

Variations de la température, de la concentration en oxygène dissous, de la conductivité, du pH, des teneurs en chlorophylle et en chlorures, et de la hauteur de la colonne d'eau le long du Loiret : du Bouillon au Pont Saint Nicolas au cours des campagnes de septembre 2020, mai 2021 et septembre 2021 (mesures en continu)



Annexe 3 Matière organique dissoute fluorescente

Etude de la matière organique dissoute fluorescente

Bien que cette étude n'avait pas été prévue au démarrage du projet, il est apparu intéressant d'appliquer les avancées de CETRAHE (Gogo *et al.* 2016, Bernard-Jannin *et al.* 2018, Johansson *et al.* 2022) en matière de caractérisation de la matière organique dissoute fluorescente (MODF, en anglais *« fluorescent Dissolved Organic Matter » : fDOM* ; présente *«* naturellement » dans les eaux, contrairement aux traceurs fluorescents artificiels, voir BRGM/RP-72899-FR), dans le cadre du projet CENARI-O. Pour mener à bien ces débuts d'interprétation dans un cadre plus général, ont été inclus ci-dessous les résultats d'un rapport de projet mené à CETRAHE (Marmin & Sais, 2021) sur la MODF du système karstique du Val d'Orléans depuis 2015, début des analyses réalisées en ce sens, dans le cadre de deux autres projets coordonnés par le BRGM, i-FONTIS (Perrin *et al.* 2016) et PERCIVAL, et du Système National d'Observation KARST (Jourde *et al.* 2018). Le rapport Marmin & Sais (2021) intègre les résultats des deux premières campagnes CENARI-O (septembre 2020 et mai 2021).

L'étude de la MODF des eaux par spectrofluorimétrie est un domaine de recherche relativement récent qui a été développé à l'origine par des scientifiques s'intéressant au fonctionnement hydrogéochimique des eaux marines côtières et d'estuaires (Coble *et al.* 2014). Elle s'est peu à peu élargie d'autres types d'hydrosystèmes (cours d'eau, systèmes karstiques, petit cycle de l'eau, tourbières, etc., Coble *et al.* 2014), permettant notamment de mettre à jour la composition, les variations temporelles et l'origine de la charge organique de sources et de cours d'eaux de systèmes karstiques (Mudarra *et al.* 2011, Liu *et al.* 2018, 2020, Ni *et al.* 2020). Les données obtenues sont un complément indispensable aux études quantitatives sur le Carbone, comme cela a été souligné par les auteurs ayant mis à jour grâce à elles des différentiations et des évolutions qualitatives que les données chiffrées de COD ne permettaient pas de déceler (Newson *et al.* 2001, Baker *et al.* 2008).

Un autre intérêt de cette méthode est qu'elle est globale, pour partie qualitative, rapide à mettre en œuvre et non destructive, et qu'elle pourrait donc s'avérer utile aux gestionnaires pour le suivi d'indicateurs de fonctionnement, d'évolution et de restauration des hydrosystèmes.

1. MATERIELS ET METHODES

Les résultats présentés dans ce rapport ont été obtenus à la suite de 23 campagnes d'échantillonnage de terrain, de fréquence mensuelle à bimensuelle, entre juillet 2015 et septembre 2021 (avec une interruption en 2018). Les campagnes propres au projet CENARI-O sont au nombre de 3 : septembre 2020 (24 échantillons), mai 2021 (9 échantillons) et septembre 2021 (19 échantillons). Les échantillons d'eaux étudiés dans le cadre du projet ont tous été prélevés à partir du stock de 500 mL utilisé pour les ions dissous, conservés jusqu'à leur analyse à CETRAHE au froid et à l'abri de la lumière, et analysés dans les 24 h. La chaîne du froid et de la protection vis-à-vis de la lumière a également été respectée pour l'ensemble des échantillons

analysés dans le Val d'Orléans, mais certains ont pu être filtrés, non sur site, mais au retour au laboratoire, dans la même demi-journée, à partir de flacons de 500 mL remplis à ras-bord.

Les analyses de caractérisation de la MODF ont été effectuées grâce à un spectrofluorimètre Hitachi F 2500, équipé d'une cuve en quartz à deux faces miroitées de trajet optique 1 cm, à une tension de 400 V, avec une fente de 5 nm. Les matrices d'excitation-émission ont été acquises par balayage entre 220 et 500 nm avec un pas de 10 nm en excitation, et de 230 à 550 nm avec un pas de 1 nm en émission. Les données en ont été traitées par le logiciel PARAFAC (pour « *PARAIlel FACtor analysis* », Fellman *et al.* 2010), fonctionnant sous MATLAB 2019.

La nomenclature utilisée pour nommer les pics de fluorescence et identifier les composés fluorophores correspondants est la version de synthèse proposée par Coble *et al.* (2014), complétée par Larmagnat & Neuweiler (2011) pour certains pics non répertoriés par Coble *et al.* (2014). L'identification des fluorophores a été croisée avec la synthèse réalisée par Fellman *et al.* (2010). Le calcul des indices de caractérisation de la MOD a été effectué par le logiciel PARAFAC version 2019.

2. RESULTATS

Données de fluorescence totale

La fluorescence totale (Figure 1) est la somme des intensités de fluorescence mesurées par l'analyse d'un échantillon donné ; elle donne une indication de la quantité de composés organiques fluorescents présents dans cet échantillon. Elle doit toutefois être interprétée avec précaution, puisqu'elle dépend des conditions instrumentales au moment de l'analyse, qui peuvent varier d'une campagne à l'autre, ne serait-ce, par exemple, qu'en raison des variations d'intensité de la lampe du spectrofluorimètre, de son vieillissement éventuel avec le temps, ou de son remplacement. Pour cette raison, on préfère utiliser pour les comparaisons entre échantillons et entre campagnes d'analyses, les rapports d'intensité entre les composants fluorescents présents, qui sont indépendants des conditions instrumentales (voir plus bas **Rapports d'intensité et indices**).

La Figure 1 met en évidence l'évolution des **intensités de fluorescence totale** mesurées sur un transect du Loiret selon les différentes campagnes de prélèvement : septembre 2020, mai et septembre 2021. Sur les points du Loiret pour lequel les données des 3 campagnes sont comparables, la MODF est systématiquement plus élevée en mai qu'en septembre. Les deux campagnes des mois de septembre sont peu différenciables, sauf ponctuellement, avec des valeurs de MODF plus élevées dans l'un ou l'autre cas. Des maximums de MODF semblent toutefois se retrouver, quelles que soient les campagnes, dans le cours du Loiret entre les points 3 et 4, puis au point 6, avec baisse entre les deux puis baisse progressive ensuite jusqu'au point 13, avant remontée au point 14 (avant la confluence avec la Loire). Ce dernier point n'a toutefois été analysé que lors de la première campagne, l'intensité de la MODF en Loire avant la confluence étant alors la plus forte de toutes celles mesurées (Figure 1).

Le second point en Loire (amont à Jargeau : 15) est très différent de ce dernier. Sous réserve que la composition des eaux de la Loire soit restée stable dans les quelques jours précédant les campagnes de mesure (temps de transit entre les pertes de Jargeau, dont le champ principal est situé en aval du point 15, et la source du Bouillon, point 1, cf. paragraphe 2.1.2 et 2.2.2), on peut observer une légère baisse de la fluorescence totale au cours de leur trajet
souterrain (Figure 1), qui serait parallèle à la décomposition connue de la MO totale (Albéric & Lepiller, 1998).

La deuxième valeur plus élevée mesurée (Figure 1) a été trouvée dans le Dhuy, mais à un point (Gobson : 17) caractérisé à la fois par la présence d'une zone envahie par la végétation et un faible débit au moment du prélèvement. Le Dhuy avant la confluence avec le Loiret (point 18) montre malgré tout la MODF la plus forte de la campagne de septembre 2021, les deux autres affluents analysés (Bras de Bou : point 19 ; Bras des Montées : point 20) étant également relativement chargés, leurs intensités de fluorescence lors de cette même campagne étant du même ordre de grandeur que les maximums observés dans le cours du Loiret, et pouvant donc expliquer ceux-ci puisqu'ils contribuent au Loiret entre les points 2 et 3 du transect (Figure 1 ; une première confluence entre une partie des eaux du Dhuy et le Loiret étant localisée juste en amont du point 2).

La valeur la plus faible de MODF mesurée (Figure 1) se rencontre dans la nappe de Beauce inférieur (forage AEP de l'Oiselière, point 21), tandis que l'AEP du Bouchet (point 22) a des valeurs proches du Bouillon (point 1), ces deux derniers résultats étant attendus. Les intensités mesurées dans la nappe alluviale (points 23 et 24) sont égales à supérieures à celles des autres nappes, et du même ordre de grandeur que les valeurs du Loiret (Figure 1). L'écart entre les deux points 23 correspond à l'évolution de sa composition au cours du pompage d'essai (BRGM/RP-799-FR), entre le 15 et le 28 septembre 2020.



Figure 1. Intensités de fluorescence totale mesurées sur un transect de la rivière Loiret, allant de la source du Bouillon (numéro 1) à la confluence avec la Loire (numéro 14), lors des 3 campagnes de suivi du projet CENARI-O (septembre 2020, mai et septembre 2021). Les autres points correspondent à la Loire à Jargeau (15) et avant la confluence avec le Loiret (16), aux affluents du Loiret (d'amont en aval, Dhuy : 17 et 18, ce dernier point en amont de la confluence avec le Loiret ; Bras de Bou : 19 ; Bras des Montées : 20), et aux nappes (Beauce inférieur : 21 ; Beauce supérieur influencée par des pertes de la Loire : 22 ; alluviale au site d'essai : 23 et 24).

La MODF représente 40 à 60 % de la MOD (Liu *et al.* 2018). La comparaison entre intensité de fluorescence totale et teneur en carbone organique dissous (COD) pour l'ensemble des

échantillons analysés dans le cadre de ce projet (Figure 2) fait ressortir la spécificité des eaux du Loiret pendant la campagne de mai 2021, dont la part de MOD non fluorescente est plus faible que pour la plupart des autres eaux, dont celles du Loiret durant les deux campagnes de septembre. D'autres eaux se caractérisent au contraire par une part de MODF plus importante que la moyenne, comme celles du Loiret et de la Loire avant leur confluence, en septembre 2020. En dehors de ces cas particuliers, qui ne se sont pas présentés lors de la dernière campagne (septembre 2021), on peut constater une bonne corrélation entre intensité de fluorescence et COD (Figure 2).



Figure 2. Relation entre intensité de fluorescence et teneur en carbone organique dissous des échantillons analysés au cours du projet CENARI-O (haut) et lors de la campagne de septembre 2021 (bas).

Composants

L'attribution des pics de fluorescence identifiés par spectrofluorimétrie à des types de composés organiques fluorophores (composés humiques, acides aminés, pigments, hydrocarbures, etc.), la nomenclature correspondante, et la mise au point de certains indices de caractérisation de la MODF (comme ceux censés mesurer la productivité biologique aquatique autochtone) ayant été déduites à l'origine d'études d'eaux marines côtières et d'estuaires (Coble et al. 2014, Gabor et al., 2014), les résultats doivent en être transposés avec précaution à d'autres types d'hydrosystèmes, notamment terrestres, même si elles étaient pour partie basées sur des essais de caractérisation des composés humiques des sols et des eaux douces par cette méthode, comme d'autres indices maintenant couramment utilisés (d'humification notamment, Gabor et al., (2014)). De plus, dans beaucoup de cas, l'attribution des pics à des composés précis reste encore à affiner, des polyphénols comme la lignine, et certains de ses produits de dégradation, par exemple, pouvant fluorescer dans la même région que des acides aminés comme le tryptophane (Tfaily et al., 2015), ou l'activité phytoplanctonique se traduire par des réponses similaires à celles des substances humiques, en raison de la formation de composés de type mélanine par réaction de condensation entre sucres et acides aminés produits (Stedmon & Cory, 2014).

Le traitement global des données de fluorescence obtenues depuis le début de l'étude de la MODF du système karstique du Val d'Orléans a montré la prédominance de 2 groupes de composants à caractère humique (Ac/C et M ou M2) et d'un composant de type protéinique (B) dans cet hydro-écosystème (Marmin & Sais 2021). Les composants de type C, caractérisés par deux pics de fluorescence (C et A_C), sont attribuables à des composés humiques aromatiques de haut poids moléculaire (Fellman *et al.* 2010, Coble *et al.* 2014), tandis que ceux de type M ou M2 correspondraient à des composés humiques de plus faible poids moléculaire, pouvant traduire l'influence d'une biodégradation bactérienne des composés de type C (Fellman *et al.* 2010, Coble *et al.* 2014, Gabor *et al.* 2014). La dénomination M vient de « *Marine* », leurs premières mises en évidence dans les eaux d'estuaires les ayant identifiés à des composés humiques néoformés dans ces eaux par biodégradation des composés humiques terrestres apportés par les fleuves. Les composés protéiniques de type B (« *Tyrosine-like* ») seraient attribuables à des acides aminés libres ou associés à des protéines ou du matériel peptidique dégradé (Fellman *et al.* 2010, Coble *et al.* 2014).

Le traitement par année (Figure 3) confirme la prédominance des composés de type humique C/A_C et M-M2, sauf en 2017 où apparaît, à la place des composés de type M-M2, un composé supplémentaire de type « *Humic-like* », pouvant être associé à des eaux usées ou impactées par de l'épandage agricole (Stedmon & Markager 2005), et en 2020 où le composant protéinique B apparaît parmi les composants dominants tandis que les composés de type C/A_C n'en font pas partie. En 2017 n'ont été suivies que les sources du Bouillon (en surface et en plongée) et de l'Abîme (en plongée, 2^{ème} résurgence alimentant le Loiret, entre le Bouillon et le pont Bouchet), et ce composé « *Humic-like* » en est donc caractéristique. En 2020, la prédominance du composé de type B est attribuable aux échantillons de CENARI-O en septembre.

Ces variations traduisent donc majoritairement le poids respectif des différents types d'eaux parmi les échantillons de chaque année, comme on peut le déduire du traitement par type d'eaux composant le système (Figure 4). Leurs signatures sont en effet bien distinctes, les cours d'eaux superficiels (Loire, Loiret, Dhuy) étant les seuls à faire apparaître le composant de type B avec les composants C et M2, les sources karstiques contenant les deux derniers, mais avec un composant C plutôt exprimé sous la forme de son pic A_C, enfin les nappes associant à ce dernier

composant un composant de type « *Geol-A* », habituellement rencontré dans les eaux souterraines et qui correspondrait à un stade ultime de biodégradation microbienne de la MOD ou qui pourrait être formé par diagenèse sédimentaire (Larmagnat & Neuweiler 2011).



Figure 3. Composition de la MODF du système karstique du Val d'Orléans, par année, de juillet 2015 à mai 2021.

λ	Composés	Description	TYPES D'EAUX				
Exc/Em			Nappes (Calcaires Beauce supérieur et inférieur + Alluvions)	Cours d'eau superficiels (Dhuy, Loire, Loiret)	Sources karstiques + Pie		
220/380	GeolA	Altered Humic-like : Stade ultime de biodégradation microbienne de la MOD					
260/440							
270/451	A _c	Composés humiques aromatiques terrestres de haut poids moléculaire d'origine végétale vasculaire					
360/452	с						
270/310	В	Tyrosine ou tyrosine-like : Acides aminés libres ou associés à des protéines ou matériel peptidique dégradé					
270/402	M2	Fresh Humic DOM					
280/407							

Figure 4. Composition de la MODF du système karstique du Val d'Orléans, par type de masse d'eau, de juillet 2015 à mai 2021.

Un traitement par saison (Figure 5) permet d'affiner les résultats précédents, puisqu'il apparaît que le composé de type B, prédominant parmi les seuls cours d'eaux superficiels (Figure 4), est associé à l'été et doit donc correspondre au développement d'organismes photosynthétiques (principalement planctoniques, même si les plantes aquatiques fixées pourraient éventuellement également libérer des composés contribuant à ce fluorophore). Le second groupe de fluorophores dominants en été est intermédiaire entre les types M2 et A_C (Figure 5), lesquels sont les autres composés dominants dans les cours d'eau (Figure 4).

L'automne voit la disparition du type B parmi les composés dominants, au profit d'un couple de pics humiques A_C et M qu'on retrouve également au printemps (Figure 5) ; le pic A_C est associé aux sources karstiques et aux nappes (Figure 4), le composé M n'étant dominant dans aucun des 3 types d'eaux, seul un composé M2, proche, étant rencontré parmi ceux prédominant à la fois dans les sources karstiques et les cours d'eau (Figure 4). La signature hivernale est spécifique avec un couple de composés humiques dominants M2 et C, associé aux cours d'eau (Figure 4).

λ Exc/Em	Composés	Description	SAISONS			
			Printemps	Eté	Automne	Hiver
260/444	A _c	Composés humiques aromatiques terrestres de haut poids moléculaire d'origine végétale vasculaire				
260/447						1
370/456	С					
270/313	В	Tyrosine ou tyrosine-like : Acides aminés libres ou associés à des protéines ou matériel peptidique dégradé				
260/4 <mark>1</mark> 3	M2	Fresh Humic DOM				
270/438	intermédiaire M2-A _c					
280/379	М	Composés humiques de faible poids moléculaire / microbiens				

Figure 5. Composants fluorescents prédominants dans la MODF du système du Val d'Orléans, par saison, de juillet 2015 à mai 2021.

Les résultats obtenus sur l'ensemble du système karstique du Val d'Orléans permettent d'orienter les interprétations de ceux des campagnes du projet CENARI-O. L'analyse globale par PARAFAC 2019 de l'ensemble des résultats des 3 campagnes de mesure (Figure 6) fait ressortir 3 composants principaux, par ordre de prédominance : deux composés de type humique, le premier proche de M2, le second de type C, et un composé protéinique de type B (avec un double pic B et A_B). Le score Corcondia de 66,47 % indique une couverture correcte de l'ensemble du signal de fluorescence. Cette signature, typique des cours d'eaux superficiels dans l'ensemble du système (Figure 4), en particulier en été (Figure 5), est due au poids prépondérant des échantillons de cours d'eau prélevés durant cette saison (campagnes de septembre 2020 et 2021) dans les campagnes CENARI-O.

On retrouve une signature proche, quand on traite les échantillons par campagne, pour celles de septembre (Figure 6), avec les 3 composants dominants M ou M2, C ou proche de C avec un double pic d'ordre d'intensités variable, et B ou proche de B (avec un double pic B et A_B), à la seule différence qu'un 4^{ème} composant est également présent en 2020, SR, assimilable aux seconds pics de fluorescence des composés de type B (A_B) ou T pour « *Tyrosine-like* » (A_T : Coble *et al.* 2014), et qui est généralement attribué à des acides aminés aromatiques traduisant une activité biologique, comme les composés de type B (Larmagnat & Neuweiler 2011).

La campagne de mai 2021 est en revanche caractérisée par l'absence de composés protéiniques et la présence des seuls composés humiques, un composé proche de C étant plus abondant, contrairement aux campagnes de septembre, qu'un composé proche de M2 (Figure 6). Cette signature est cohérente avec celle de la saison printanière dans l'ensemble du système karstique du Val d'Orléans (Figure 5), et la prépondérance des échantillons de cours d'eau

(Figure 4). L'intensité de la fluorescence totale de la MODF pendant la campagne de mai dans le cours du Loiret étant distinctement supérieure à celles des campagnes de septembre (Figure 1), elle pourrait donc traduire une charge en composés humiques supérieure.



Figure 6. Composants fluorescents prédominants dans la MODF des 52 échantillons prélevés au cours des 3 campagnes CENARI-O, traitement global (haut, gauche), et par campagne : septembre 2020 (haut, droite, 24 échantillons), mai 2021 (bas, gauche, 9 échantillons) et septembre 2021 (bas, droite, 19 échantillons).

Le suivi spatial mené dans le cadre du projet CENARI-O a nécessité, pour confirmer et tenter d'affiner les résultats globaux obtenus par PARAFAC, un relevé manuel (« *peak picking* », Fellman *et al.* 2010) des fluorophores présents dans chaque matrice de fluorescence 3D, puisqu'on ne disposait pas de suffisamment de données par point pour réaliser une analyse statistique. PARAFAC permet une analyse plus complète du signal de fluorescence (Fellman *et al.* 2010), mais les composés identifiés ne sont pas forcément de vrais fluorophores, contrairement à ceux repérés par *peak picking* (Aiken 2014). De plus, par rapport à PARAFAC, certaines contributions de composés ressortent davantage par *peak picking*, le signal individuel

de chaque fluorophore, même faible, n'étant pas dilué par les contributions de l'ensemble des échantillons traités. Néanmoins, cette méthode ne permettant pas une correction du signal (correction de la raie Rayleigh automatiquement calculée dans PARAFAC, Zepp *et al.* 2004), la proportion du composé B a tendance à être surévaluée du fait de la proximité de ses longueurs d'onde avec la raie Rayleigh.

Les résultats complets sont présentés dans la Figure 7. Globalement cohérents avec l'ensemble des autres résultats, ils ne seront pas commentés en détail ici, mais utilisés plus bas dans la discussion des autres résultats. On peut toutefois noter dès à présent la bonne concordance de la somme des intensités (Figure 7) avec les données de fluorescence totale (Figure 1), et des identifications de fluorophores avec celle donnée par PARAFAC (Figure 2).



Figure 7. Composants fluorescents déterminés par peak picking dans la MODF des échantillons prélevés au cours des 3 campagnes CENARI-O. (Pour les références des points, voir Figure 1.)

Les composés protéiniques de type SR (en rouge, Figure 7) ne se retrouvent effectivement essentiellement que lors de la campagne de septembre 2020 (Figure 6), où ils sont associés aux eaux de surface, sauf dans le cours du Loiret entre le bras de Fontaine et le pont Saint-Nicolas (points 8 à 12, Figure 7). Les seules exceptions sont les nappes échantillonnées aux captages AEP (points 21 et 22), la nappe de Beauce inférieur (point 21) en contenant également lors de la seconde campagne où elle a été échantillonnée (septembre 2021, Figure 7). Parmi les cours d'eaux de surface, le Dhuy (point 18) en contenait également lors des deux campagnes de septembre, et les deux autres affluents du Loiret (Bras de Bou et des Montées, points 19 et 20) en septembre 2021 (et ils n'ont pas été échantillonnés lors des deux autres campagnes).

Les composés protéiniques de type B (en orange, Figure 7) se retrouvent seulement pendant les campagnes de septembre (en cohérence avec la Figure 6), et à tous les points analysés sauf en Loire amont (point 15, Figure 7), c'est-à-dire également aux émergences et dans les eaux souterraines. Les points qui, ayant été analysés lors des deux campagnes de

septembre, en contenaient à chaque fois, sont les affluents du Loiret (Dhuy, Pie) et les eaux du Loiret directement influencées par les affluents amont (points 2 à 4). Les affluents qui n'ont été échantillonnés que durant une campagne, en contenaient systématiquement (points 19 et 20). Dans le cours du Loiret, les points ne contenant jamais de composé de type SR (points 8 à 12, voir ci-dessus), ont plutôt des composés de type B en septembre 2021, les autres en 2020 (points 6 et 7 : au niveau des moulins de Saint-Samson et de la Mothe).

Les points ne montrant pas de composés protéiniques sont donc majoritairement ceux de la campagne de mai 2021 (en cohérence avec la Figure 6), pendant laquelle n'ont été analysées que la source du Bouillon et les eaux du Loiret jusqu'au pont Saint-Nicolas (point 11, Figure 7) et l'une des sources proches (point 12), ainsi que, en septembre 2020, ceux du secteur 8 à 12 du Loiret qui ne contenaient pas de composé de type SR (voir plus haut), mais également, en septembre 2021, la source du Bouillon et la Loire amont (points 1 et 15, dont les eaux sont liées). Les composés complémentaires sont des composés humiques de type M-M2, C, ou proches d'eux ou intermédiaires (en cohérence avec la Figure 6), mais dont la répartition des proportions entre les points est complexe à résumer.

On voit donc se dessiner un schéma croisant l'influence des types d'eaux, avec des eaux de surface propices à la présence de composés protéiniques, notamment de type SR (la répartition de ceux de type B étant plus large), sauf dans le secteur du Loiret compris entre la rue des Fontaines et le pont Saint-Nicolas, les affluents en étant plus systématiquement chargés que le Loiret lui-même, et une nappe de Beauce inférieur avec également une composition protéinique spécifique, et de l'augmentation de l'ensoleillement et donc de la température au cours de la journée, qui favoriserait le développement et l'activité des organismes photosynthétiques qui pourraient être à l'origine de la production de ces composés protéiniques, expliquant alors la différence observée en septembre 2020 entre l'amont, prélevé le matin, et l'aval prélevé en fin de journée, où les deux types de composés protéiniques ont été retrouvés, contre seulement celui de type SR en amont, avec des intensités de fluorescence nettement supérieures (comparer points 15, amont, et 16, aval, dans la Figure 7). Cette influence photosynthétique pourrait également expliquer la plus grande richesse des affluents, notamment du Dhuy, par rapport au Loiret, en composés protéiniques, en raison de leur plus long trajet au soleil ; la particularité du secteur du Loiret situé entre le bras de Fontaine et le pont Saint-Nicolas pourrait alors être également due à un parcours plus ombragé.

Rapports d'intensité et indices

L'intensité de fluorescence des fluorophores variant en fonction des conditions instrumentales, seuls les rapports d'intensité des pics obtenus dans la même série d'analyses (et non les intensités absolues) peuvent être comparés d'une campagne à l'autre (tous les échantillons d'une même campagne ayant été généralement analysés à la suite aussitôt que possible après leur prélèvement).

Les analyses effectuées à CETRAHE dans le cadre de différents projets de recherche consacrés, en plus du système karstique du Val d'Orléans, à des eaux d'étangs de la Brenne, de tourbières, ou du petit cycle de l'eau, ont montré que les indices de fluorescence développés dans la littérature, à l'origine dans le domaine des eaux marines côtières et d'estuaires (Coble *et al.* 2014), censés traduire les proportions au sein des substances humiques des composés de différents poids moléculaire et/ou degré d'aromaticité (les valeurs des λ d'excitation-émission augmentant avec ceux-ci), ou de différentes origines, ou les proportions de composés

protéiniques par rapport aux humiques (Gabor *et al.* 2014), sembleraient devoir être adaptés en fonction de chaque type de contexte hydrogéochimique. On privilégiera donc les interprétations basées sur les rapports d'intensités entre composants fluorescents effectivement présents dans le système étudié, avant les indices les plus couramment utilisés mais appliquant les ratios d'intensités entre domaines d'excitation-émission prédéfinis, tels que (Gabor *et al.* 2014) :

- le *FI*, « *Fluorescence Index* », qui serait un indicateur d'origine de la MOD, plutôt microbienne pour $FI \approx 1,8$ ou plutôt terrestre (humique) pour $FI \approx 1,2$;

- le *HIX*, « *Humification Index* », qui serait un indicateur du degré d'humification et d'aromaticité de la MOD, corrélé avec le degré de polycondensation de celle-ci, et inversement corrélé avec les rapports C/N et H/C.

Le *BIX*, « *Freshness Index* », qui indiquerait la proportion de MOD fraîchement produite (et d'origine microbienne probable) par rapport à une MOD plus ancienne et décomposée, est l'équivalent d'un rapport M/C ; comme ces deux derniers types de composés sont présents dans la plupart des échantillons analysés, le *BIX* ne sera pas considéré ici, au profit des rapports de type M/C. Le *T/C* (rapport entre les intensités maximums des couples excitation/émission 275/350 nm et 320-340/410-430 nm), qui a été développé à l'origine pour évaluer l'impact d'eaux usées dans les cours d'eau, et serait corrélé au rapport DBO (Demande Biochimique en Oxygène)/COD, ne sera pas considéré non plus, en raison de l'absence de composés de type T dans la plupart des échantillons analysés au cours du projet CENARI-O.

La Figure 8 présente l'indice de fluorescence calculé automatiquement par la version 2019 du logiciel PARAFAC, pour les échantillons des 3 campagnes du projet CENARI-O. Les valeurs en sont peu variables au long du transect du Loiret et quelle que soit la saison, et généralement comprises entre 1,6 et 1,7, ce qui traduirait une plus forte influence de MO d'origine microbienne ($FI \approx 1,8$) plutôt qu'humique ($FI \approx 1,2$). Ce résultat est à nuancer car en apparence plutôt contradictoire avec la signature de ces eaux (Figure 6), sauf à considérer que les composés de type M sont effectivement formés par dégradation microbienne de composés de type C, dans le contexte du système Loiret. Il est à noter par ailleurs que l'indice Fl est calculé par division de l'émission à 450 nm par celle à 500 nm, pour une même excitation à 370 nm (McKnight et al. 2001), soit dans le domaine des composés de type humique C, et l'on peut donc se demander s'il est valable pour évaluer l'origine des MOD dans tous les contextes hydrogéologiques. Dans le système karstique du Val d'Orléans, le HIX, qui se calcule par division de l'émission entre 435 et 480 nm par celle entre 300 et 345 nm, pour une même excitation à 254 nm (Gabor et al. 2014), soit des composés humiques de type C par les protéiniques, pourrait être un meilleur candidat pour tracer l'origine des MOD (voir plus bas), bien qu'il soit censé mesurer plutôt leur degré d'humification.

Sous réserve que la composition des eaux de la Loire soit restée stable dans les quelques jours précédant les campagnes de mesure, on peut observer une légère augmentation du *FI* au cours de leur trajet souterrain (entre les points 15 et 1, Figure 8), qui pourrait être due à l'augmentation de la charge microbienne et/ou la décomposition de la MO entre pertes et émergence (Albéric & Lepiller 1998).

Les *FI* des affluents du Loiret, de la Loire (Figure 8, points 15 à 20) et du captage AEP du Bouchet (point 22) sont également du même ordre de grandeur, avec un éventail de valeurs peutêtre plus large (pour ceux qui ont été échantillonnés lors de plusieurs campagnes). Contrairement à la fluorescence totale (Figure 1), les affluents du Loiret (Dhuy, Bras de Bou et Bras des Montées, respectivement points 18, 19 et 20), semblent avoir peu d'effet sur le *FI* du Loiret, qu'ils alimentent entre les points 1 et 3 (Figure 8), sauf peut-être pour la baisse observée entre les points 2 et 3 en septembre 2021, associée à des *FI* plus bas des affluents, mais l'évolution des *FI* respectifs étant totalement décorrélée en septembre 2020 (Figure 8).

Les quelques points où les *FI* du Loiret montrent une légère augmentation par rapport à la tendance générale sont tous associés à des émergences potentielles (Figure 8) : pont Leclerc (point 4) en septembre 2021 (voir Lepiller (2006) pour l'existence d'une perte-émergence à cet endroit), source des Béchets (point 5) en septembre 2020, rue des Fontaines (point 8) en mai 2021 (en face du bras possiblement alimenté par la source située dans le parc de Fontaine, cf. paragraphe 3.2.1), et pont Saint-Nicolas (point 11) en septembre 2020 (où la source suivie, point 12, n'est qu'une de celles alimentant ce secteur). Si l'on ajoute le cas du Bouillon (voir plus haut), la présence d'émergences pourrait donc se traduire par une certaine augmentation du *FI*.



Figure 8. Indice de fluorescence (FI) de la MOD calculé pour les échantillons des 3 campagnes du projet CENARI-O. (Pour les références des points, voir Figure 1.)

Les *FI* du captage AEP de l'Oiselière (Beauce inférieur : point 21), et surtout des puits dans la nappe alluviale (points 23 et 24), sont beaucoup plus proches de, ou dépassent, respectivement, la valeur du pôle 1,8 censé correspondre à des MO d'origine microbienne (Figure 8) ; dans le premier cas, cela traduit vraisemblablement le caractère évolué de la MO présente dans cette nappe protégée des infiltrations de surface, et dans le second le fonctionnement de puits probablement mal entretenus, et par ailleurs contaminé, pour celui montrant le *FI* le plus fort, par la vidange d'une piscine (cf. paragraphe 3.1.1 et 3.1.4). Les deux points les représentant en septembre 2020 correspondent par ailleurs à l'évolution de leur composition au cours du pompage d'essai, l'augmentation du *FI* au cours du temps pouvant traduire l'augmentation de la part d'eau stagnante prélevée. Ces derniers résultats confirment que ces puits ne constituaient pas un bon accès qualitatif à la nappe alluviale en matière de composition des eaux.

La Figure 9 présente l'**indice d'humification** calculé automatiquement par la version 2019 du logiciel PARAFAC, pour les échantillons des 3 campagnes du projet CENARI-O. Les valeurs de la campagne de mai 2021 dans le cours du Loiret se distinguent nettement de celles des campagnes de septembre, étant comprises entre 4 et 6,5, contre 1 à 4 (Figure 9). Ce résultat est cohérent avec la signature spécifique de la campagne de mai (Figure 1), avec un composé de type A_C/C plus abondant que le composé proche du type M2, et l'absence de protéiniques parmi les composés dominants, puisque le *HIX* calculé correspond au rapport entre intensités de fluorescence des composés humiques de type C sur les protéiniques (voir plus haut).

Les valeurs de *HIX* de la campagne de septembre 2021 sont globalement généralement légèrement supérieures à supérieures à celles de septembre 2020, surtout dans la partie amont, entre la source du Bouillon et le pont Leclerc (point 4, Figure 9), ce qui pourrait traduire la plus forte proportion de composés protéiniques en 2020, par rapport aux humiques de type C (Figure 1) ; les seules exceptions sont les points 5, 8 et 12 (Figure 9), dont on a vu qu'ils pouvaient être influencés par des sources (voir plus haut).

La source du Bouillon (point 1) a également, quelle que soit la campagne, un *HIX* plus fort que les points situés en aval immédiat, lesquels, en septembre 2021, semblent influencés par les *HIX* plus faibles des affluents (points 18 à 20). Son *HIX* est légèrement supérieur à celui des eaux de la Loire l'alimentant (point 15). Sous réserve que la composition des eaux de la Loire soit restée stable dans les quelques jours précédant les campagnes de mesure, ce résultat pourrait traduire, comme la légère baisse de la fluorescence totale ou l'augmentation du *FI* parfois observées entre Loire et Bouillon (voir plus haut), la biodégradation préférentielle des composés protéiniques, par rapport aux humiques de haut poids moléculaire, au cours de leur trajet souterrain.



Figure 9. Indice d'humification (HIX) de la MOD calculé pour les échantillons des 3 campagnes du projet CENARI-O. (Pour les références des points, voir Figure 1.) N.B. La valeur de septembre 2020 au point 22 est masquée, car identique à celle de septembre 2021, tandis que c'est l'inverse au point 24.

Dans le secteur du Loiret qui n'est plus alimenté par des affluents (à partir du point 5), les valeurs du *HIX* disponibles pour la campagne de septembre 2021 sont stables, et baissent ensuite aux deux points alimentés par des résurgences, 12 (source Saint-Nicolas) et 13 (Pie, Figure 9). La situation en septembre 2020 était plus contrastée, avec une baisse jusqu'au point 3 (pont de la RD 2020) qui ne peut être expliquée, contrairement à septembre 2020, par l'apport des affluents (mais seul le Dhuy, point 18, en amont de la première confluence, avait été échantillonné lors de cette campagne, l'influence éventuelle des Bras de Bou et des Montées reste donc inconnue), suivie d'une remontée jusqu'au point 5 (influence de la source des Béchets évoquée ci-dessus), d'une nouvelle baisse jusqu'au point 7 (moulin de la Mothe), d'une remontée jusqu'au point 8 (2^{ème} maximum attribuable à la source alimentant le bras de Fontaine, voir ci-dessus), enfin d'une baisse continue, légère jusqu'au pont Saint-Nicolas (point 11), puis plus accentuée entre celui-ci et la confluence avec la Loire (point 14, Figure 9).

Il est également à noter que la Loire avant la confluence avec le Loiret (point 16, Figure 9) a une valeur de *HIX* en septembre 2020 encore plus faible que le Loiret avant la confluence (point 14), et très inférieure à celle de son point amont (point 15). De plus, l'évolution du *HIX* entre Loire et Loiret et le long du cours du Loiret lors de cette campagne, semble corrélée de manière inverse avec celle de la *fDOM* (comparer Figure 9 et 1 ; corrélation confirmée dans la Figure 10 pour les échantillons d'eaux de surface de cette campagne, non influencées directement par des sources karstiques). L'échantillonnage ayant été réalisé d'amont en aval au cours de la journée, on peut supposer (déjà évoquée en discutant les résultats du *peak picking*, voir plus haut) que la production de MOD due aux organismes photosynthétiques expliquerait à la fois l'augmentation de la *fDOM* dans les eaux de surface, et la baisse concomitante du *HIX* par augmentation du rapport protéiniques/humiques. Cette tendance devrait être marquée par une augmentation parallèle du *FI*, censée marquer une influence microbienne croissante, ce qui n'est pas le cas, et confirme que cet indice ne paraît pas adapté à la détermination de l'origine des MOD dans le système du Val d'Orléans.



Figure 10. Relation entre indice d'humification (HIX) et intensité de fluorescente totale (fDOM) des échantillons d'eaux de surface non influencées directement par des eaux de sources karstiques, pour les 3 campagnes du projet CENARI-O.

Par ailleurs, si le *HIX* peut sembler être un indice de production microbienne protéinique pour la campagne de septembre 2020, cela n'est pas vérifié en mai et septembre 2021 (Figure

10), avec une tendance presque inverse pour la première, et d'autres explications aux valeurs du *HIX* doivent donc être trouvées. En mai 2021, le *HIX*, plus fort (Figure 10), traduit l'absence de protéiniques parmi les composés dominants, et la prédominance des composés humiques de type C sur ceux proches du type M2 (Figure 6). En septembre 2021, les valeurs intermédiaires du *HIX* dans le Loiret pourraient traduire une moindre production de MO protéinique qu'en septembre 2020 (voir plus haut), hypothèse qui serait confirmée pour les seules autres eaux de surface analysées pendant les deux campagnes, Loire amont (point 15), et Dhuy avant la confluence (point 18, Figure 9), et pour le coup, également par des indices *FI* inférieurs en 2021, à ces deux points (Figure 8).

Sur le transect du Loiret analysé pendant les deux périodes de mai et septembre, et dans les autres cours d'eau superficiels, les valeurs et variations de l'indice HIX apparaissent donc influencées par plusieurs facteurs : apports de composés humiques des sols (dominants en mai dans le Loiret, Figure 6), production de composés protéiniques liée au développement des organismes photosynthétiques (en septembre dans le Loiret), et, dans une moindre mesure, biodégradation préférentielle des protéiniques par rapport aux humiques à haut poids moléculaire pendant le trajet souterrain Loire-Bouillon (tendance qui n'a pu être observée que pendant les campagnes de septembre, la Loire n'ayant pas été échantillonnée en mai). Dans le cours du Loiret, après la source du Bouillon où il est plus fort qu'aux points immédiatement en amont, le HIX peut également évoluer sous l'influence de ses affluents ou au niveau de certaines autres résurgences (hausse au niveau de la source des Béchets ou du bras alimenté par la source de Fontaine en septembre 2020, baisse à la source des Béchets et hausse en face du bras de Fontaine et au niveau de la source Saint-Nicolas en mai 2021, baisse à la source Saint-Nicolas en septembre 2021, Figure 9). Si le HIX n'apparaît donc pas comme un indicateur univoque de la présence de sources karstiques, il semble souvent pouvoir jouer ce rôle par contraste avec la situation du cours du Loiret, en fonction de celle-ci.

Le forage AEP dans la nappe des calcaires de Beauce inférieur (point 21, Figure 9) a les valeurs de *HIX* les plus faibles des deux campagnes pendant lesquelles il a été analysé, tandis que celui du Bouchet (point 22) montre un *HIX* semblable au Bouillon en septembre 2020, ou compris dans l'intervalle des autres valeurs mesurées dans le Loiret, hors Bouillon, en septembre 2021. Le *HIX* des puits (points 23 et 24) fait également partie des plus faibles, sauf dans le cas du puits du pompage d'essai, où l'une des deux mesures correspond vraisemblablement, à l'évolution de sa composition au cours du pompage, comme dans le cas du *FI* (voir plus haut).

Les **rapports d'intensité calculés pour les composés protéiniques sur humiques** effectivement détectés dans les eaux analysées (Figure 11) permettent d'affiner les hypothèses présentées ci-dessus. Seules les campagnes de septembre ont été prises en compte, aucun composé protéinique ne faisant partie des composants prédominants de la campagne de mai 2021 (Figure 6). Le résultat le plus marquant est que ces rapports d'intensité protéiniques/humiques sont inversement corrélés au *HIX* pour les deux campagnes (voir Figure 12, seule la nappe de Beauce inférieur, point à chaque fois le plus à droite, s'en écartant), confirmant que ce dernier indice est un meilleur candidat pour tracer l'origine des MOD dans le système karstique du Val d'Orléans (voir plus haut), bien qu'il soit censé mesurer plutôt leur degré d'humification (ce qui n'est pas contradictoire, les composés humiques étant évidemment plus « humifiés » que les protéiniques).

En septembre 2020, l'évolution des valeurs du rapport d'intensité protéiniques/humiques dans le cours du Loiret ainsi que dans la Loire (Figure 11) est par ailleurs cohérente avec les

valeurs de l'intensité de fluorescence totale (Figure 1), confirmant que les composés protéiniques d'origine biologique récente y ont l'impact le plus fort sur la composition de la MODF. Ces deux séries de résultats sont cohérents avec la corrélation inverse mise en évidence durant cette campagne pour les eaux de surface entre *HIX* et intensité de fluorescence totale (Figure 10).



Figure 11. Rapports d'intensité des composés protéiniques sur humiques dans les eaux des 2 campagnes du projet CENARI-O où les premiers ont fait partie des composés principaux : septembre 2020 (B + SR / M + Proche A_C-C ; haut) et septembre 2021 (Proche A_B-B / M2 + C ; bas). (Pour les références des points, voir Figure 1)

La production protéinique d'origine biologique croissante au cours de la journée, tirée plus haut de l'évolution du *HIX*, et du *peak picking*, semble donc pouvoir expliquer les forts maximums du rapport protéiniques/humiques dans le Loiret et la Loire avant leur confluence (points 14 et 16,

Figure 11), mais pas les valeurs équivalentes au pont RD 2020 (point 3), ou le troisième maximum au moulin de la Mothe (point 7). L'influence des émergences, abaissant la valeur du rapport par dilution du signal protéinique, semble pouvoir être lue dans les minimums observés à la source des Béchets (point 5), au débouché du bras de Fontaine (point 8 alimenté par une source, voir plus haut), et dans les légères inflexions, au niveau des sources du Clouseau et Saint-Nicolas (points 11 et 12), d'une tendance à une légère remontée entre le moulin du Bac et le pont Saint-Nicolas, qui pourrait correspondre à l'augmentation de la production biologique photosynthétique au cours de la journée tirée des valeurs proches de la confluence Loiret-Loire. Les valeurs à la Pie (point 13) sont cohérentes avec ces hypothèses, puisque à la fois alimentée par des sources karstiques, mais échantillonnée dans le cours du ruisseau en fin de journée. Le plateau constaté entre bras de Fontaine et Pie (point 8 à 13) pourrait donc être dû à l'effet de dilution opéré par les eaux provenant des sources karstiques alimentant ce secteur, sur la production photosynthétique croissante dans la masse d'eau de la rivière ; ce secteur avait également montré sa spécificité par *peak picking* (voir plus haut).



Figure 12. Relation entre indice d'humification (HIX) et rapport d'intensité de fluorescente des composés protéiniques sur humiques, dans les échantillons des campagnes de septembre (haut : 2020 ; bas : 2021) du projet CENARI-O. Les courbes de tendance ont été faites en laissant de côté le point le plus à droite, qui correspond à la nappe de Beauce inférieur.

Comme le *HIX* (Figure 8), le rapport protéiniques/humiques est similaire au captage AEP du Bouchet et au Bouillon (points 22 et 1, Figure 11). En revanche, on ne constate aucune diminution, même modérée, de ce rapport entre Loire amont et Bouillon (points 15 et 1), contrairement à l'augmentation observée dans le cas du *HIX* (Figure 9). Sous réserve de la représentativité de ces résultats, ils pourraient s'expliquer par la biodégradation préférentielle des humiques de moindre poids moléculaire (de type M, inclus dans ce rapport, Figure 11), comme des composés protéiniques, par rapport aux humiques de haut poids moléculaire (pris en compte dans le *HIX*, voir plus haut), au cours de leur trajet souterrain.

Les valeurs du rapport protéiniques/humiques dans les autres nappes confirment les résultats du *HIX* : forte contamination microbienne productrice de composés protéiniques dans les puits (points 23 et 24), le pompage d'essai au puits 23 tirant progressivement sur le stock de MO accumulée ; faible présence de composés humiques récents dans la nappe de Beauce inférieur (point 21). Même si leur domaine de fluorescence est distinct de celui des composants de type « *Geol-A* », habituellement rencontrés dans les eaux souterraines (Larmagnat & Neuweiler 2011), et ressortant des analyses de l'ensemble des eaux de nappe du système karstique du Val d'Orléans (Figure 4), les composés protéiniques dominants dans la nappe de Beauce inférieur pourraient en être l'équivalent et correspondre à un stade ultime de biodégradation microbienne de la MOD (Larmagnat & Neuweiler 2011).

Ce dernier résultat se retrouve dans la très forte valeur du rapport protéiniques/humiques dans la nappe de Beauce inférieur en septembre 2021 (point 21, Figure 11). Contrairement à septembre 2020, ce rapport est en revanche supérieur au captage AEP du Bouchet (point 22) par rapport au Bouillon (point 1), lequel est similaire, comme en septembre 2020, à celui de la Loire amont (point 15).

Dans le cours du Loiret, la situation en septembre 2021 apparaît sensiblement différente de celle de septembre 2020 (ce qu'on avait déjà pu déduire des valeurs du *HIX*, voir plus haut). Si le rapport protéiniques/humiques montre comme en 2020 une augmentation globale au cours de la journée (d'amont en aval du transect, Figure 11), qui témoignerait d'une production biologique croissante, la source karstique des Béchets, celles alimentant le bras de Fontaine, et Saint-Nicolas (points 5, 8, et 12, respectivement : Figure 11) induisent plutôt en 2021 une augmentation supplémentaire, plutôt qu'une baisse, de ce rapport ; Par ailleurs, la hausse du rapport entre Bouillon et pont Bouchet (points 1 et 2) semble, en 2021, contrairement à 2020, pouvoir être attribuée à l'apport du Dhuy (point 18), et sa baisse entre ponts Bouchet et de la RD 2020 (point 3) pourrait alors être attribuée à l'apport des deux autres affluents, les bras de Bou et des Montées (point 19 et 20), où les valeurs sont plus basses que dans le Dhuy.

Les valeurs rencontrées dans les bras de Bou et des Montées en 2021 étant tout de même proches de celles du Dhuy, ils pourraient expliquer en 2020 (où ils n'ont pas été analysés) le maximum du rapport protéiniques/humiques observé au pont de la RD 2020 (voir plus haut). Le schéma général de fonctionnement du Loiret pendant les deux campagnes de septembre du projet CENARI-O, tel qu'on peut déduire du *HIX* et du rapport protéiniques/humiques serait donc le suivant :

- septembre 2020 serait caractérisé par une plus forte activité biologique productrice de composés protéiniques dans le cours du Loiret, à laquelle s'ajouterait éventuellement un apport protéinique, ou un plus faible apport humique, par les bras de Bou et des Montées, les sources karstiques diluant alors la proportion protéiniques/humiques;
- septembre 2021, la production protéinique biologique serait moindre dans le cours du Loiret, avec un rapport protéiniques/humiques égal ou inférieur à celui des trois affluents (avec le Dhuy), les sources karstiques s'en distinguant alors par un rapport supérieur. Dans tous les cas, l'activité biologique a crû au cours de la journée, sous l'influence de l'ensoleillement croissant.

Le rapport des intensités de fluorescence des pics correspondant aux composés humiques de type M et C (Figure 13) permet une autre approche des activités microbiennes dans les eaux, puisque les premiers sont supposés représenter des composés à faible poids moléculaire, récemment produits, probablement par biodégradation des seconds, qui seraient des composés plus anciens, plus décomposés, à haut poids moléculaire (Gabor *et al.* 2014); c'est l'équivalent du *BIX* ou « *Freshness Index* », qui mesure la proportion de MO humique récente.

Les résultats obtenus dans le cadre du projet CENARI-O confirment les résultats mis en avant par le *HIX* (Figure 9) dans le cours du Loiret, avec des valeurs mesurées pendant la campagne de mai 2021 se distinguant, quoique moins nettement que dans le cas du *HIX*, de celles des campagnes de septembre, en leur étant inférieures (Figure 13), le *HIX* étant quant à lui distinctement supérieur (Figure 9). Ils sont donc cohérents avec les hypothèses tirées des valeurs du *HIX* présentées plus haut, qui ont montré que cet indice dans le cours du Loiret est influencé, en mai, par l'apport de composés humiques des sols, et, en septembre, par la production de composés protéiniques liée au développement des organismes photosynthétiques. Ces derniers pourraient donc être accompagnés de microorganismes décomposeurs des matières humiques des sols, responsables de la production *in situ* de composés de type M expliquant les plus fortes valeurs du rapport M/C pendant les campagnes de septembre.



Figure 13. Rapport d'intensités entre composés humiques de types M et C (septembre 2020 : M/Proche A_C-C ; mai 2021 : Proche M2/Proche A_C-C ; septembre 2021 : M2/C ; voir Figure 6) de la MODF des échantillons des 3 campagnes du projet CENARI-O. (Pour les références des points, voir Figure 1.)

Cette hypothèse, toutefois, n'est pas cohérente avec l'augmentation globale de la productivité photosynthétique constatée au cours de la journée dans le cours du Loiret (voir plus haut), puisqu'elle ne se traduit pas par une augmentation parallèle du rapport M/C d'amont en aval, notamment en septembre 2020, où l'on constate plutôt une baisse de ce rapport à partir du moulin Saint-Samson (point 6, Figure 13). Elle ne suffit pas par ailleurs à expliquer les situations contrastées qu'on peut observer entre les campagnes de septembre, puisque les valeurs du rapport M/C (Figure 13) y suivent plutôt la même tendance que l'indice HIX, qui montrait des valeurs globalement supérieures en septembre 2021 à celles de septembre 2020 (Figure 9). Contrairement à ce qui a été observé pour les autres indices, les affluents ont un effet nul en septembre 2020 (comparer la valeur dans le Dhuy, point 18, à celles aux ponts Bouchet et de la RD 2020, points 2 et 3, situés après les confluences entre Loiret et affluents, Figure 13), ou insuffisant à expliquer le pic du rapport M/C au pont Bouchet en septembre 2021 (comparer la valeur de ce pic, point 2, à celles du Dhuy et des Bras de Bou et des Montées, points 18 à 20, Figure 13). Les inflexions dans l'évolution du rapport M/C dans le cours du Loiret ne semblent pas non plus être systématiquement et logiquement associés aux sources karstiques ayant montré une influence sur les autres indices (pont Leclerc, Béchets, Fontaine, Clouseau, Saint-Nicolas, soit les points 4, 5, 8, 10, et 12, respectivement, voir plus haut), les maximums se retrouvant au pont Bouchet (en 2021), aux moulins de Saint-Samson et de la Mothe (en 2020), à Fontaine, au pont Saint-Nicolas et juste en amont de la confluence avec la Loire (en 2021), et les minimums au pont Leclerc (en 2021), au Clouseau (les deux campagnes), à la source Saint-Nicolas (en 2021), et avant la confluence avec la Loire (en 2020), soit les points 2, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12, et 14, respectivement (Figure 13). Si les sources peuvent donc également avoir une influence sur le rapport M/C (la source des Béchets, point 5, marque pendant chacune des deux campagnes une remontée de celui-ci, Figure 13), elle n'explique pas les évolutions de ce rapport aux autres points (pont Bouchet, moulins de Saint-Samson et de la Mothe, pont Saint-Nicolas où les remontées du rapport lors des deux campagnes est associée à des valeurs à la source Saint-Nicolas plus basses, et amont de la confluence avec la Loire, Figure 13).

Le rapport des composés de type M sur ceux de type C semble donc, à la différence des autres indices, être plus fortement influencé par des processus ponctuels dans le cours du Loiret, distincts des apports des émergences et des affluents. On peut donc penser à la contribution locale d'eaux usées, pluviales ou d'origine agricole ou horticole, en provenance des jardins riverains, des rejets d'eaux pluviales par le réseau (qui comprend plus d'une trentaine d'exutoires dans le Loiret sur le transect analysé : communication Orléans Métropole) ou directement depuis les ponts (des maximums se retrouvent aux ponts Bouchet et Saint-Nicolas en 2021), ou des terrains agricoles à l'approche de la confluence avec la Loire, qui apporteraient une charge organique avec des micro-organismes décomposeurs associés (responsables des pics du rapport M/C), ou au contraire avec des composés humiques moins récemment décomposés que ceux présents de part et d'autre dans le cours du Loiret (minimums du rapport M/C). Evidemment ces apports ponctuels pourraient être également responsables des pics du rapport M/C observés en mai 2021 aux mêmes points (ponts Leclerc et Saint-Nicolas, Figure 13), ou d'inflexions d'autres indices non discutées ou expliquées jusque-là, comme l'indice de fluorescence Fl avec des pics aux deux mêmes points (Figure 8), le HIX en mai 2021 au moulin de la Mothe et au pont Saint-Nicolas (Figure 9), ou du rapport protéiniques/humiques en septembre 2020 (pics au pont de la RD 2020 et au moulin de la Mothe, Figure 11).

Contrairement aux autres indices présentés plus haut, le rapport M/C est très nettement supérieur lors des deux campagnes en Loire amont (point 15, Figure 13), par rapport à la source du Bouillon ou au captage AEP du Bouchet, où les valeurs sont là encore proches dans tous les cas (points 1 et 22). Sous réserve que la composition des eaux en Loire soit restée constante pendant les quelques jours précédant les campagnes, cette baisse du rapport M/C traduirait donc une consommation préférentielle des composés plus récemment formés, de plus faible poids moléculaire, par rapport aux composés humiques de plus haut poids moléculaire et déjà décomposés, lors du trajet souterrain entre Loire et Bouillon. Ce rapport représenterait dans ce cas, non la proportion de biodégradation des composés humiques, qu'il est censé indiquer (Gabor *et al.* 2014), mais de celle des composés déjà formés par voie microbienne à partir des composés humiques. Ce résultat est toutefois à nuancer puisque le *peak picking* fait plutôt ressortir une apparition de composés de type M ou proches de M2, et une baisse de la proportion des composés de type C/A_C et proche de A_C, entre Loire et Bouillon (Figure 7).

Les valeurs les plus fortes du rapport M/C ont été mesurées dans les puits (Figure 13, points 23 et 24 ; au point 23, sous l'influence du pompage d'essai, voir plus haut), et dans la nappe de Beauce inférieur (point 21), où elles sont par ailleurs du même ordre de grandeur. Cette similitude ne peut toutefois être due aux mêmes causes : si, dans les puits, un fort rapport M/C est cohérent avec la production de MO microbienne récente à partir du stock accumulé dans leurs eaux stagnantes (voir plus haut), le même processus ne peut être à l'œuvre dans la nappe de Beauce inférieur, actuellement protégée des infiltrations de surface par la molasse du Gâtinais ; dans ce dernier cas, c'est la très faible proportion de composés de type C dans cette masse d'eau, déjà soulignée par certains autres indices analysés, et par le *peak picking* (Figure 7), qui peut être tenue pour responsable du fort rapport M/C observé.

3. **DISCUSSION**

Les compositions distinctes de la MODF des 3 principaux types de masses d'eau naturelles composant le système karstique du Val d'Orléans (cours d'eaux superficiels, sources karstiques, nappes, Figure 4) indiquent que les données de fluorescence pourraient aider à analyser les relations entre eaux de surface et eaux souterraines dans le secteur de la rivière Loiret.

La composition spécifique des eaux du captage dans la nappe de Beauce inférieur analysées au cours du projet CENARI-O (Figure 7), se traduisant par le HIX le plus faible des campagnes pendant lesquelles elles ont été analysées (Figure 9), le rapport d'intensité de fluorescence des composés protéiniques/humiques le plus fort (Figure 11), et l'absence de corrélation entre ces deux indices, contrairement à tous les autres points (Figure 12), confirme cette possibilité.

Les eaux de la nappe captée au Bouchet se différencient en revanche peu des eaux du Bouillon pour la plupart des paramètres analysés, sauf, en septembre 2021, par un rapport protéiniques/humiques supérieur au captage par rapport à la source (Figure 11), lié à une composition distincte (déterminée par *peak picking*, Figure 7); ce résultat est cohérent avec un captage alimenté à 70 % par des pertes de la Loire, tandis que le Bouillon l'est à 80 % sans compter les 16 % d'eau de Loire ayant stagné dans le système (Binet *et al.* 2012, 2017). Au captage, les autres contributeurs peuvent être, outre des infiltrations en provenance de la surface, les eaux de la nappe des alluvions de la Loire.

Les eaux de la nappe alluviale analysées au piézomètre mis en place à Jargeau dans le cadre du projet i-FONTIS (Perrin *et al.* 2017) ont montré une composition spécifique dans le

système karstique du Val d'Orléans (comparer avec Figure 3-5), avec un couple de composants dominants Proche M2/Proche A_C et M (pour des échantillons essentiellement analysés mensuellement entre mai et septembre 2015, puis bimensuellement entre avril 2019 et août 2020, Marmin & Sais, 2021), qu'on ne retrouve notamment pas dans les eaux souterraines analysées durant le projet CENARI-O, et seulement en mai 2021 au pont Leclerc (Figure 7). Les eaux de la nappe alluviale collectées dans le cadre du projet CENARI-O (aux puits De Koninck et Liger) se sont avérées probablement peu représentatives de celle-ci sur l'ensemble du transect du Loiret étudié, en raison de la présence d'eau stagnante, et pour l'un d'eux, par la vidange d'une piscine dans les jours précédant les prélèvements. Les données récoltées au piézomètre i-FONTIS ne peuvent être utilisées à la place comme pôle alluvionnaire, en raison du contexte agricole dans lequel est implanté le piézomètre à Jargeau, tandis que le Loiret circule plutôt en secteur urbain et horticole, mais leur spécificité montre que la nappe alluviale du Loiret pourrait également avoir une signature fluorescente différenciée.

Les eaux du Bouillon, ou des autres eaux de sources karstiques, ou a priori impactées par ces émergences (Béchets, Clouseau, Pie), dans le secteur du Loiret étudié, n'ont pas montré de composition spécifique de la MODF durant les 3 campagnes du projet CENARI-O (Figure 7). En revanche, celles prélevées en 2017, bimensuellement, de février à novembre, à la fois en surface, comme pendant le projet CENARI-O, et en plongée, ainsi qu'à la source de l'Abîme en plongée, étaient marquées par la présence d'un composé spécifique, de type « *Humic-like* » (Figure 3), pouvant être associé à des eaux usées ou impactées par de l'épandage agricole (Stedmon & Markager 2005).

Avec les précautions liées aux limites des campagnes menées durant le projet, avec un nombre d'échantillons somme toute limité et donc l'impossibilité de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus, l'absence d'eaux représentatives de la nappe alluviale, la difficulté à échantillonner sélectivement les émergences dans le cours du Loiret au moins pendant les deux premières campagnes, la surreprésentation des mois de septembre dans le stock de données globales, seul un mois de mai les complétant (alors que l'étude menée sur l'ensemble des eaux du système karstique du Val d'Orléans a montré que les rapports d'intensité de fluorescence des composés d'origine humique de type M sur ceux de type C étaient systématiquement supérieurs en automne, saison non étudiée dans le cadre de CENARI-O, où les MOD dans les eaux proviennent en forte proportion des plantes terrestres après l'arrêt de la végétation, avec des valeurs comprises entre 0,45 et 1,1, contre 0,25 à 0,45 au printemps, saison où les MOD sont issues en plus forte proportion des organismes aquatiques, en particulier du plancton photosynthétique : Marmin & Sais 2021), il apparaît également que des indices calculables à partir des rapports d'intensité entre domaines de fluorescence, appliqués aux données des campagnes CENARI-O, pourraient être utilisés pour comprendre certaines relations entre eaux souterraines et de surface dans le secteur du Loiret :

- les quelques points où l'indice de fluorescence (*FI* : Figure 8) des eaux du Loiret montre une légère augmentation par rapport à la tendance générale dans le cours de la rivière sont tous associés à des sources connues (Béchets, source alimentant le bras de Fontaine, nombreuses sources situées au pont Saint-Nicolas, en plus du Bouillon) ou potentielles (au pont Leclerc : Lepiller 2006), et cet indice, par ailleurs très peu variable dans le cours du Loiret, quelle que soit la campagne (Figure 8), pourrait donc, dans certaines circonstances, être utilisé pour repérer les émergences ; - l'indice d'humification (*HIX* : Figure 9) semble souvent pouvoir également jouer ce rôle par contraste avec la situation du cours du Loiret, en fonction de celle-ci (plus bas au niveau de certaines émergences quand il est le plus fort dans le cours du Loiret, comme en mai 2021, ou l'inverse en septembre 2020 : Figure 9) ;

- cette propriété du *HIX* est liée à la corrélation inverse qu'on a pu mettre en évidence, entre cet indice, et le rapport des composés fluorescents protéiniques sur humiques (Figure 12) : il est fort en mai dans les eaux du Loiret (Figure 9) en raison de l'apport de composés humiques en provenance des sols, et les émergences peuvent alors le faire baisser si leur rapport protéiniques/humiques est plus élevé que dans le cours du Loiret (situation qui n'a toutefois pu être démontrée qu'en septembre 2021, Figure 11). Il est plus faible en septembre (Figure 9) du fait de la production de composés protéiniques liée au développement des organismes photosynthétiques, et les émergences peuvent alors le faire augmenter par un apport d'eaux avec un rapport protéiniques/humiques plus bas que dans le cours du Loiret (situation de septembre 2020, Figure 11) ;

- contrairement aux autres indices étudiés, le rapport des composés d'origine humique de type M sur ceux de type C (Figure 13) semble pouvoir être plus fortement influencé par des processus ponctuels dans le cours du Loiret, distincts ou s'ajoutant aux contributions des émergences ou des affluents. Ce rapport pourrait donc être utilisé pour repérer l'apport local d'eaux usées, pluviales ou d'origine agricole ou horticole, en provenance des jardins riverains, des rejets d'eaux pluviales par le réseau ou directement depuis les ponts, ou des terrains agricoles à l'approche de la confluence avec la Loire, non considérés dans le cadre du projet CENARI-O, qui apporteraient une charge organique avec des micro-organismes décomposeurs associés (responsables des pics du rapport M/C), ou au contraire avec des composés humiques moins récemment décomposés que ceux présents de part et d'autre dans le cours du Loiret (minimums du rapport M/C).

Ces résultats présentent l'intérêt supplémentaire de démontrer que certains indices tirés de la MODF, basés sur des rapports d'intensité entre domaines de fluorescence, et développés à l'origine dans le cadre de l'étude des eaux d'estuaires, demanderaient à être revus quant aux indications à en tirer, dans d'autres contextes hydrogéochimiques, à commencer, dans ce cas, par les eaux des systèmes karstiques :

- le *HIX*, utilisé comme indicateur du degré d'humification et d'aromaticité de la MOD, corrélé avec le degré de polycondensation de celle-ci, et qui serait inversement corrélé avec les rapports C/N et H/C (Gabor *et al.* 2014), apparaît ici non corrélé avec le rapport N/C (résultats non montrés), et plutôt corrélé avec la proportion de composés humiques sur protéiniques (Figure 12), ce qui est plus cohérent avec son mode de calcul, qui est une division de l'émission entre 435 et 480 nm par celle entre 300 et 345 nm, pour une même excitation à 254 nm (Gabor *et al.* 2014), soit des composés humiques de type C par les protéiniques. Dans le contexte du système hydrogéologique et des périodes étudiés, où la MODF protéinique est dans une large mesure issue d'une production biologique estivale, en cours d'eau de surface (Figs. 4, 5 et 7), par des organismes photosynthétiques principalement planctoniques, cet indice pourrait plutôt jouer un rôle d'indicateur d'origine de la MOD ;

- ce rôle d'indicateur d'origine de la MOD est généralement attribué au *FI*, avec un pôle à 1,2 qui marquerait des matériels précurseurs « terrestres », face à un pôle à 1,8 pour les microbiens (Gabor *et al.* 2014). Or dans le cours du Loiret pendant les périodes étudiées

(printemps - fin d'été), cet indice varie très peu et dans une zone comprise entre 1,6 et 1,7 (Figure 8), avec seulement deux points entre 1,7 et 1,75 (qui seraient plutôt associés à des émergences, voir plus haut), quelle que soit la proportion, donc, des MOD d'origines terrestre ou planctonique. Sous réserve des résultats qui pourraient être obtenus pendant une période automnale, l'indice *FI* ne pourrait donc jouer un rôle d'indicateur des stocks organiques à l'origine des MOD des eaux de la rivière Loiret.

L'attribution des fluorophores à des composés ou des groupes de composés organiques précis semble également pouvoir être remise en cause dans le cas des eaux souterraines profondes, sur l'exemple de la nappe des calcaires de Beauce inférieur étudiée, protégée des infiltrations de surface, et captée à une centaine de mètres de profondeur. Sa composition en MODF, avec une domination de composés supposés « protéiniques » de type SR et B, seulement accompagnés, pour le premier, d'un composé de type M en septembre 2021 (point 21, Figure 7), est unique parmi les eaux analysées du système karstique du Val d'Orléans (voir Figs. 3-7, et Figure 12 pour sa spécificité quant à la corrélation observée pour toutes les autres entre HIX et rapport humiques/protéiniques). Il a déjà été montré que les composés fluorescents de type « protéinique » ne sont pas nécessairement des protéines, mais peuvent inclure des métabolites et des lysats de cellules bactériennes, ou des phénols comme les tannins (Harjung et al. 2023). La vaste étude récente de ces derniers auteurs sur la MODF d'eaux souterraines en Autriche n'a toutefois mis en évidence aucune signature fluorescente similaire à celle de la nappe de Beauce inférieur (mais elles sont pour la plupart d'origine peu profonde, avec une moyenne de 12 m, et aucune ne semble protégée des infiltrations de surface comme c'est le cas au captage de l'Oiselière, Harjung et al. 2023).

Les résultats obtenus par l'étude de la MODF au cours du projet CENARI-O, dans le cadre de ceux déjà accumulés à CETRAHE sur le système karstique du Val d'Orléans, confirment le fort impact des activités biologiques sur la composition organique des eaux de surface, notamment du fait de la production estivale de MOD par les organismes photosynthétiques, en particulier planctoniques (voir plus haut, notamment Figs. 4-7 et 9).

Un certain nombre d'autres indications tirées de la MODF semblent également traduire la biodégradation de la MO, liée à l'augmentation des bactéries la décomposant, se produisant lors du transit souterrain des eaux de la Loire dans le système karstique, entre le champ de pertes de Jargeau et la résurgence du Bouillon (Albéric & Lepiller 1998 ; sous réserve que la composition des eaux de la Loire soit restée constante pendant les quelques jours précédant les campagnes CENARI-O) : baisse de la fluorescence totale (entre les points 15 et 1 : Figure 1), augmentation du *HIX* (Figure 9) inversement corrélée à la baisse du rapport protéiniques/humiques (Figure 11 et 12), baisse du rapport des composés humiques de type M sur ceux de type C (Figure 13). Les résultats obtenus sembleraient donc de plus pouvoir mettre en évidence une biodégradation préférentielle, lors de ce transit souterrain, des composés humiques de moindre poids moléculaire, probablement plus récemment formés par biodégradation bactérienne préalable dans les eaux de la Loire (type M), et des composés protéiniques d'origine biologique, par rapport aux humiques de plus haut poids moléculaire et déjà décomposés (type C).

Globalement, l'analyse de la MODF a donc montré son intérêt pour la compréhension du fonctionnement du système karstique du Val d'Orléans, et potentiellement pour celle des relations nappe-rivière du Loiret. Les résultats préliminaires de cette étude exploratoire devront toutefois

être confirmés par l'acquisition de nouvelles données, permettant de vérifier leur reproductibilité, de lever les incertitudes, d'améliorer le traitement statistique, d'obtenir des valeurs plus représentatives des émergences situées dans le cours de la rivière, et des eaux de la nappe alluviale au plus près du secteur étudié, et d'évaluer les contributions ponctuelles éventuelles d'eaux usées, pluviales ou d'origine agricole ou horticole.

4. REFERENCES

Aiken G. 2014. Fluorescence and dissolved organic matter: A chemist's perspective. *In* Coble P.G. Lead J. Baker A. Reynolds D.M. Spencer R.G.M. (eds.), *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press, New York, p. 35-74.

Albéric P. Lepiller M. 1998. Oxydation de la matière organique dans un système hydrologique karstique alimenté par des pertes fluviales (Loiret, France). *Water Research* 32, p. 2051-2064.

Baker A. Bolton L. Newson M. Spencer R.G.M. 2008. Spectrophotometric properties of surface water dissolved organic matter in an afforested upland peat catchment. *Hydrological Processes* 22, p. 2328-2336.

Bernard-Jannin L. Binet S. Gogo S. Leroy F. Défarge C. Jozja N. Zocatelli R. Perdereau L. Laggoun-Défarge F. 2018. Hydrological control of dissolved organic carbon dynamics in a rehabilitated *Sphagnum*-dominated peatland: a water-table based modelling approach. *Hydrology and Earth System Sciences* 22, p. 4907-4920.

Binet S. Joigneaux E. Pauwels H. Albéric P. Fléhoc C. Bruand A. 2017. Water exchange, mixing and transient storage between a saturated karstic conduit and the surrounding aquifer: Groundwater flow modeling and inputs from stable water isotopes. *Journal of Hydrology* 544, p. 278-289.

Binet S. Auterives C. Charlier J.B. 2012. *Projet ICERE - Impact des Changements Environnementaux sur la Ressource en Eau - Construction d'un modèle hydrogéologique d'étiage sur le Val d'Orléans*. Rapport final, Conseil Général du Loiret, 47 p.

Coble P.G. Spencer R.G.M. Baker A. Reynolds D.M. 2014. Aquatic organic matter fluorescence. *In* Coble P.G. Lead J. Baker A. Reynolds D.M. Spencer R.G.M. (eds.), *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press, New York, p. 75-122.

Fellman J.B. Hood E. Spencer R.G.M. 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography* 55, p. 2452–2462.

Gabor R.S. Baker A. McKnight D.M. Miller M.P. 2014. Fluorescence indices and their interpretation. *In* Coble P.G. Lead J. Baker A. Reynolds D.M. Spencer R.G.M. (eds.), *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press, New York, p. 303-338.

Gogo S. Laggoun-Défarge F. Merzouki F. Mounier S. Guirimand-Dufour A. Jozja N. Huguet A. Delarue F. Défarge C. 2016. In situ and laboratory non-additive litter mixture effect on

C dynamics of *Sphagnum rubellum* and *Molinia caerulea* litters. *Journal of Soils and Sediments* 16, p. 13-27.

Harjung A. Schweichhart J. Rasch G. Griebler C. 2023. Large-scale study on groundwater dissolved organic matter reveals a strong heterogeneity and a complex microbial footprint. *Science of the Total Environment* 854, 158442 : <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158542</u>

Johansson C. Bataillard P. Biache C. Lorgeoux C. Colombano S. Joubert A. Défarge C. Faure P. 2022. Permanganate oxidation of polycyclic aromatic compounds (PAHs and polar PACs): column experiments with DNAPL at residual saturation. *Environmental Science and Pollution Research* 29, p. 15966–15982, <u>https://doi.org/10.1007/s11356-021-16717-x</u>

Jourde H. Massei N. Mazzilli N. Binet S. Batiot-Guilhe C. Labat D. Steinmann M. Bailly-Comte V. Seidel J.L. Arfib B. Charlier J.B. Guinot V. Jardani A. Fournier M. Aliouache M. Babic M. Bertrand C. Brunet P. Boyer J.F. Bricquet J.P. Camboulive T. Carrière S.D. Celle-Jeanton H. Chalikakis K. Chen N. Cholet C. Clauzon V. Dal Soglio L. Danquigny C. Défarge C. Denimal S. Emblanch C. Hernandez F. Gillon M. Gutierrez A. Hidalgo Sanchez L. Hery M. Houillon N. Johannet A. Jouves J. Jozja N. Ladouche B. Leonardi V. Lorette G. Loup C. Marchand P. de Montety V. Muller R. Ollivier C. Sivelle V. Lastennet R. Lecoq N. Maréchal J.C. Perotin L. Perrin J. Petre M.A. Peyraube N. Pistre S. Plagnes V. Probst A. Probst J.L. Simler R. Stefani V. Valdes-Lao D. Viseur S. Wang X. 2018. SNO KARST: A French network of observatories for the multidisciplinary study of critical zone processes in karst watersheds and aquifers. *Vadoze Zone Journal* 17: 180094, 18 p.

Larmagnat S. Neuweiler F. 2011. Exploring a link between Atlantic coral mounds and Phanerozoic carbonate mudmounds: Insights from pore water fluorescent dissolved organic matter (FDOM), Pen Duick mounds, offshore Morocco. *Marine Geology* 282, p. 149-159.

Liu W. Zhang L. Liu P. Qin X. Shan X. Yao X. 2018. FDOM Conversion in Karst Watersheds Expressed by Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy. *Water* 10, 1427, http://dx.doi.org/10.3390/w10101427

Liu D. Du Y. Yu S. Luo J. Duan H. 2020. Human activities determine quantity and composition of dissolved organic matter in lakes along the Yangtze River. Water Research 168, 115132, <u>https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115132</u>

Marmin C. Sais C. 2021. *Traitement des données d'analyse par fluorescence en vue d'en tirer des indicateurs environnementaux*. Rapport de projet ingénieur, Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans (Polytech'Orléans), Spécialité "Génie civil et géo-environnement", 4ème année. Polytech'Orléans, 25 p.

McKnight D.M. Boyer E.W. Westerhoff P.K. Doran P.T. Kulbe T. Andersen D.T. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography* 46, p. 38-48.

Mudarra M. Andreo B. Baker A. 2011. Characterisation of dissolved organic matter in karst spring waters using intrinsic fluorescence: Relationship with infiltration processes. *Science of The Total Environment* 409, p 3448-3462, <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.026</u>

Newson M. Baker A. Mounsey S. 2001. The potential role of freshwater luminescence measurements in exploring runoff pathways in upland catchments. Hydrological Processes 15, p. 989-1002.

Ni M. Jiang S. Li S. 2020, Spectroscopic indices trace spatiotemporal variability of dissolved organic matter in a river system with Karst characteristic. *Journal of Hydrology* 590, 12557 : <u>https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125570</u>

Perrin J. Gutierrez A. Vanoudheusden E. Salquèbre D. Joigneaux E. Château C. Jozja N. Défarge C. Binet S. 2016. *Projet i-Fontis : vers une méthodologie de surveillance de l'apparition de fontis dans le Val d'Orléans*. Rapport final. BRGM/RP-65474-FR, mars 2016, 122 p.

Stedmon C.A. Cory R.M. 2014. Biological origins and fate of fluorescent dissolved organic matter in aquatic environments. *In* Coble P.G. Lead J. Baker A. Reynolds D.M. Spencer R.G.M. (eds.), *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press, New York, p. 278-299.

Stedmon C.A. Markager S. 2005. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography* 50, p. 686-697.

Tfaily M.M. Corbett J.E. Wilson R. Chanton J.P. Glaser P.H. Cawley K.M. Jaffé R. Cooper W.T. 2015. Utilization of PARAFAC-modeled Excitation-Emission Matrix (EEM) fluorescence spectroscopy to identify biogeochemical processing of dissolved organic matter in a northern peatland. *Photochemistry and Photobiology* 91, p. 684–695.

Zepp R.G. Sheldon W.M. Moran M.A. 2004. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation–emission matrices. *Marine Chemistry* 89, p. 15 – 36.



Pratemité Centre scientifique et technique 3, avenue Claude-Guillemin BP 36009 45060 – Orléans Cedex 2 – France Tél. : 02 38 64 34 34 Direction régionale ou UTAM Adresse Tél. : www.brgm.fr