



HAL
open science

Caractérisation et quantification des transferts dus aux petites rivières côtières Méditerranéennes

Rudy Nicolau

► **To cite this version:**

Rudy Nicolau. Caractérisation et quantification des transferts dus aux petites rivières côtières Méditerranéennes. Océan, Atmosphère. Université du Sud Toulon Var, 2005. Français. NNT: . tel-00105804

HAL Id: tel-00105804

<https://theses.hal.science/tel-00105804>

Submitted on 25 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université du Sud Toulon Var



Année 2005

Spécialité : Chimie

Thèse de Doctorat soutenue par

Rudy NICOLAU

Le 26 septembre 2005
à l'Université du Sud Toulon Var

CARACTERISATION ET QUANTIFICATION DES TRANSFERTS DUS AUX PETITES RIVIERES CÔTIÈRES MEDITERRANEENNES

Directeur de Thèse :

Pr. Yves LUCAS

Professeur - Université du Sud Toulon Var - Directeur du
laboratoire **PROTEE**

Rapporteurs :

Pr. Ana Maria Almeida Mota

Professora Associada com Agregação - Universidade
Técnica de Lisboa - Potugale

Pr. Hans Rudolf Pfeifer

Professeur - Université de Lausanne - Suisse

Examineurs :

Dr. Ivanka Pižeta

Senior scientist - Rudjer Boskovic Institute - Croatie

Dr. Marina Coquery

Directrice de recherche - CEMAGREF, Groupement de
Lyon - France

Dr. Wolfgang Ludwig

Maître de conférences - Université de Perpignan - France

A papi et mami,

Je dédie ce travail à mes grands-parents même si cela n'est pas grand chose comparé à tout ce qu'ils m'ont apporté : l'amour des autres, de soi et de la nature. Ils ne sont plus là pour voir l'aboutissement de toutes ces années d'étude mais, je suis sûr qu'ils seraient fiers de moi.

REMERCIEMENTS

Il est important de rappeler que ce travail n'aurait pas abouti sans la participation et le soutien de nombreuses personnes. Qu'ils trouvent dans cette page le témoignage de ma plus profonde reconnaissance.

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe CAPTE du Laboratoire PROTEE situé à l'Université du Sud Toulon Var, sous la direction du Professeur Yves LUCAS, directeur du laboratoire PROTEE. Je lui suis reconnaissant de m'avoir accueilli et suivi tout au long de ces années passées dans son laboratoire, et surtout pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie Madame Ana Maria Alméida Mota et Monsieur Hans Rudolf Pfeifer, rapporteur de ce travail pour avoir accepté de juger le contenu de ma thèse.

J'exprime également ma gratitude à Madame Ivanka Pižeta, Madame Marina Coquery et Monsieur Wolfgang Ludwig pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie Stéphane Mounier en tant que co-directeur de thèse, pour les conseils qu'il m'a apportés et les débats très philosophiques qu'il a si souvent initiés. Merci également à Sophie que j'ai pu apprécier lors des soirées et barbecues passés ensemble.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Sandrine Huclier. Je te remercie grandement de m'avoir fait partager tes compétences, ton énergie, ta rigueur (il m'en manque un peu quelque fois et pourtant il en faut pour bien faire les choses) et surtout pour la précieuse aide que tu m'as apportée lors de la rédaction de cette thèse. Trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour le suivi, la disponibilité et les précieux conseils qui ont ponctué le dernier sprint de ce travail.

Un grand merci à Patricia Merdy pour le temps qu'elle a consacré aux nombreuses relectures et corrections de mon médiocre anglais mais surtout pour ta présence au labo à n'importe quelle heure de la journée ou de la nuit. C'est toujours bon de savoir que l'on trouvera quelqu'un avec qui papoter.

Un grand merci à Pascale Prudent pour le temps qu'elle m'a consacré lors de mes mesures en ICP-AES au Laboratoire Chimie et Environnement de l'Université de Provence, Aix-Marseille I. Je voudrais également remercier Charlotte Hurel pour m'avoir également aidé lors de mes mesures en ICP-MS au sein de l'équipe chimie des surfaces du Laboratoire de Radiochimie et des Sciences Analytiques et Environnement de l'Université Nice Sophia Antipolis. De même, également merci à Madame Catherine Massiani et Monsieur Nicolas Marmier pour m'avoir permis de réaliser mes mesures au sein de leurs laboratoires ou équipes respectifs.

Je voudrais encore remercier Michel Raynaud pour m'avoir initié et surtout pour m'avoir suivi et aidé à me débrouiller avec les statistiques qui sont très utiles et même indispensables dans les études environnementales.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire PROTEE pour leur enthousiasme qui a contribué au bon déroulement de ces trois années de travail et qui les ont rendu agréables. Merci donc à Claire Germain, Christophe Le Poupon, Nathalie Patel-Sorrentino, Dominique

et Gérard Février, Pascal Brun, Gérard Culioli, Annick Ortalo-Magné, Annie Praud-Tabaries, Claire Hellio, Rozenn Trepos, les physiciens et les biologistes.

Merci également à Cédric Garnier et Véronique Lenoble pour leurs conseils et leur gentillesse.

Je remercie aussi tous les stagiaires du laboratoire qui apportent de la bonne humeur, font un travail fastidieux et m'ont beaucoup aidé. Merci donc à Yoann, Sébastien, Eric, Aurélie, Fabien, Julien ...

Je n'oublie pas toutes les personnes de passage qui m'ont permis, lors de nos discussions, de découvrir de nombreuses régions et que j'espère bien revoir un jour chez eux, peut être qui sait ! Heloisa, Vania, Kerstin et Enrick, Paul, Thomas et Roberta et Davide.

Je tiens encore à remercier les personnes de l'UFR Sciences que j'ai eu le plaisir de rencontrer et de connaître : Laure Agostini, Pascale Giraudet, Hervé Glotin, Vincent Février, Christine Dumoulin et Frédéric Marsal

Merci à tous mes amis pour m'avoir supporté les jours de stress et plus particulièrement Robin et Aurélie pour leur amitié et leurs coups de main informatiques, merci à tous pour toutes ces activités et ces soirées partagées qui ont contribué à mon bien être durant ces belles années.

Merci également à Michèle, Bernard et Damien pour leur soutien, leurs conseils et leur aide dans la vie de tous les jours.

Je voudrais bien sûr remercier tout particulièrement mes parents et mon frère qui pendant toutes ces années (et ce long parcours scolaire !) m'ont patiemment soutenu, encouragé et supporté. Ce qui n'est pas une mince affaire avec mon sale caractère.

Enfin, je tiens à remercier Magali pour sa patience, sa douceur et son amour qui me permettent de surmonter toutes les épreuves de la vie et qui font de moi l'homme le plus heureux du monde.

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
Contexte et problématique.....	5
A. Programmes de recherche	5
I. Le contrat de baie de la rade de Toulon (CBRT)	5
a. Site.....	5
b. Objectif.....	6
c. Fonctionnement	7
d. Programme sur la caractérisation des apports fluviaux.....	7
II. ECOTDYN.....	8
B. Le régime méditerranéen : description, climat et problématique spécifique	9
I. Description	9
II. La fragilité du milieu méditerranéen	12
III. Problèmes environnementaux et importance de l'eau	13
C. La pollution	14
I. Pollution des eaux	15
II. Types de polluants.....	18
a. Métaux et métalloïdes	18
b. Les ions majeurs et les nutriments	21
c. Matière Organique (MO)	24
III. Distribution des polluants dans le milieu	28
Matériels et méthodes.....	5
A. Description du site d'étude.....	33
B. Echantillonnage	35
I. Mesures <i>in situ</i> dans les eaux	35
II. Conditionnement du matériel et prélèvement	37
III. Traitement des échantillons.....	38
a. Fractionnement par taille des sols et sédiments	38
b. Fractionnement particulaire/dissous.....	39
c. Conservation des échantillons	39
d. Prétraitement pour la mesure des métaux totaux particulaires et sédimentaires..	39
e. Prétraitement pour l'étude de la répartition des métaux sédimentaires.....	41
C. Analyses	42
I. Matières en suspensions	42
II. Matière organique	42
a. Suivi quantitatif	42
b. Caractérisation de la MO (par spectroscopie de fluorescence)	44
III. Métaux.....	47
IV. Ions majeurs	49
V. Traitement statistique	53
Résultats et discussion.....	32
I. Fonctionnement de base	62
a. Caractérisation physico-chimique	62
b. Matériel particulaire	63
c. Matière organique	65
d. Nutriments	66
e. Pollution métallique	68

f.	Fluorescence 3D	71
g.	Etude sédimentaire	73
h.	Etat de la rade en régime de base de la rivière	85
i.	Conclusion.....	89
II.	Fonctionnement de crue	90
a.	Caractérisation physico-chimique	90
b.	Matières en suspension.....	94
c.	Matière organique	96
d.	Fluorescence	99
e.	Ions majeurs	102
f.	Pollution Métallique	106
g.	Etude statistique	114
h.	Devenir des polluants en mer lors des crues	122
	Conclusion.....	32
	Bibliographie	32

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Carte des bassins versants intégrés au contrat de baie de la rade de Toulon.....	6
Figure 2 : Facteurs contrôlant l'érosion des sols (adapté de Brooks et al. 1991)	13
Figure 3 : Origine de la pollution des océans d'après National Geographic, 2002.....	15
Figure 4: Répartition des métaux traces au sein des différents compartiments du milieu.	29
Figure 5 : Situation géographique de l'Eygoutier.....	33
Figure 6 : Situation des prélèvements (Carte IGN 3346 OT 1/25000)	35
Figure 7 : Photo MEB des résidus de digestion micro-onde des filtres obtenus sur 2 échantillons de la pluie 4.	40
Figure 8 : Spectres de fluorescence 3D d'une eau naturelle.	46
Figure 9 : Schéma du fonctionnement de l'ICP-MS.....	48
Figure 10 : Schéma d'une ICP-AES.	49
Figure 11 : Chromatogramme d'une eau douce naturelle issu d'une analyse par chromatographie ionique.....	50
Figure 12 : Schéma d'une chromatographie ionique.	50
Figure 13 : Résine à motif sulfonique.	51
Figure 14 : Résine à motif ammonium quaternaire.....	51
Figure 15 : Phase stationnaire à structure en gel.	51
Figure 16 : Phase stationnaire à structure pelliculaire.....	51
Figure 17 : Principe de fonctionnement du suppresseur chimique.	52
Figure 18 : Plan factoriel.....	56
Figure 19 : Plan factoriel avec les axes caractères représentés.....	57
Figure 20 : Plan factoriel avec les axes caractères représentés et les ensembles identifiés.	57
Figure 21 : Cercle des corrélations.....	58
Figure 22 : Débit de l'Eygoutier, au niveau de l'exutoire, durant une année sur lequel sont indiquées par des flèches les différentes crues étudiées.....	61
Figure 23 : Evolution de la température pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.	62
Figure 24 : Evolution du pH pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.	63
Figure 25 : Evolution de la conductivité pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.	63
Figure 26 : Evolution de la turbidité pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.	64
Figure 27 : Evolution des MES pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.....	64
Figure 28 : Evolution des concentrations en COD pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.	65
Figure 29 : Comparaison du COD obtenu au pont de Bazeille, durant les études annuelles de 1999/2000 (en bleu) et mars 2003 (en rouge).	66
Figure 30: Evolution des concentrations de « nutriment » au pont de La Clue (×: nitrate en mg.L^{-1} , +: silicium en $\mu\text{g.L}^{-1}$ divisé par 100 et ◇: oxygène en mg.L^{-1}) au cours de l'étude annuelle (1999 – 2000).....	67
Figure 31 : Evolution des concentrations en plomb au cours de l'étude annuelle (1999 – 2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.	69
Figure 32 : Comparaison des concentrations de métaux dissous au pont de Bazeille, obtenues durant l'étude annuelle (1999-2000) en bleu et l'étude de 2003 en rouge.....	70

Figure 33 : Spectre de fluorescence 3D du 17/03/03 à gauche et du 20/03/03 à droite.	72
Figure 34 : Spectre 3D du 20/03/03 à gauche et spectre des eaux en entrée de STEP à droite.	72
Figure 35 : Spectre de fluorescence 3D des eaux en entrée de STEP (à gauche) + 100µL d'acide fulvique Lawrencian River à 226,8ppm (à droite).	73
Figure 36: Granulométrie des sols.	75
Figure 37: Granulométrie des sédiments.....	76
Figure 38: COP (en mg.g ⁻¹ de matière sèche) dans les sols et sédiments.	76
Figure 39: Concentrations en cadmium total.	78
Figure 40: Répartition du cadmium dans les différentes fractions.....	78
Figure 41: Corrélacion cadmium Ox / COP.	79
Figure 42: Concentration en cuivre total.	79
Figure 43: Répartition du cuivre dans les différentes fractions.	80
Figure 44: Corrélacion cuivre Ox / COP.	80
Figure 45: Concentrations en plomb total.	81
Figure 46: Répartition du plomb dans les différentes fractions.	81
Figure 47: Corrélacion plomb Ox / COP.	82
Figure 48: Concentrations en zinc total.....	83
Figure 49 : Répartition du zinc dans les différentes fractions.....	83
Figure 50: Corrélacion zinc Ox / COP. (Régression linéaire ; intervalles de confiances)....	84
Figure 51: Variations des quantités de métal total le long de la rivière, rapporté à la quantité de COP présent dans les échantillons.....	85
Figure 52 : Répartition du COD (en mg.L ⁻¹) dans la rade des Vignettes (grande rade) lors de la campagne de prélèvement "point zéro" (A) : COD surface, (B) : COD à 1m du fond (Ri : Radiale n° i).....	86
Figure 53 : Répartition du COP (en µg.L ⁻¹) dans la rade des Vignettes lors de la campagne de prélèvement "point zéro" (A) : COP surface, (B) : COP à 1 m du fond (Ri : Radiale n° i)	86
Figure 54 : Répartition en métaux traces dissous (en µg.L ⁻¹) dans la rade des Vignettes lors de la campagne "point zéro" (A) : Pb surface, (B) : Pb fond, (C) : Cu surface, (D) : Cu fond.....	88
Figure 55 : Comparaison de la température des eaux de rivière et du débit au niveau de l'exutoire.	90
Figure 56 : Comparaison du pH des eaux de rivière et du débit au niveau de l'exutoire.	91
Figure 57 : Comparaison de l'oxygène dissous des eaux de rivière et du débit au niveau de l'exutoire.	92
Figure 58 : Comparaison du potentiel d'oxydo-réduction des eaux de rivière et du débit au niveau de l'exutoire.	93
Figure 59 : Evolution des MES durant les 5 crues étudiées.....	94
Figure 60 : Evolution des concentrations en carbone organique durant les 5 crues étudiées. .	96
Figure 61: Evolution des intensités de fluorescence durant les 4 dernières crues étudiées.	99
Figure 62 : Evolution des concentrations en anions majeurs durant les 5 crues étudiées.....	102
Figure 63 : Evolution des concentrations en cations majeurs durant les 5 crues étudiées.	104
Figure 64 : Evolution des concentrations en zinc durant les 5 crues étudiées.	106
Figure 65 : Evolution des concentrations en cuivre durant les 5 crues étudiées.....	108
Figure 66 : Evolution des concentrations en plomb durant les 5 crues étudiées.....	110
Figure 67 : Evolution des concentrations en cadmium durant les 5 crues étudiées.	112
Figure 68 : ACP avec toutes les pluies (1, 2, 3, 4 et 5).	115
Figure 69 : ACP avec toutes les pluies sauf la pluie 1 (2, 3, 4 et 5).....	116
Figure 70 : ACP de la pluie 1.....	117

Figure 71 : ACP de la pluie 2.....	118
Figure 72 : ACP de la pluie 3.....	119
Figure 73 : ACP de la pluie 4.....	120
Figure 74 : ACP de la pluie 5.....	121
Figure 75 : Evolution des concentrations en COD de surface dans la rade de Toulon à la suite de l'orage du 13/10/04.....	123
Figure 76 : Evolution des concentrations en COP de surface dans la rade de Toulon à la suite de l'orage du 13/10/04.....	124

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Polluants émis sur l'autoroute A6 en 1985 (en rase campagne à 120 km de Paris), d'après Leroy, 1992, exprimé en kg par km d'autoroute et par jour.....	17
Tableau 2 : Méthodes analytiques pour la mesure de la spéciation des ions métalliques.....	29
Tableau 3: Classification des techniques utilisant des membranes (condition isothermes) : * Ionophores : molécules des membranes responsables des transferts ioniques ; ** nanofiltration : membranes intermédiaires entre poreuses et denses.	31
Tableau 4 : Paramètres physico-chimiques des eaux en fonction de leurs utilisations.....	37
Tableau 5 : Exemple d'un tableau utilisé pour l'ACP.	56
Tableau 6 : Matrice des corrélations.	59
Tableau 7 : Gamme de concentration en métaux extractible à l'acide ($\mu\text{g.L}^{-1}$) au pont de Bazeille et au pont de La Clue.	68
Tableau 8: Répartition des métaux (%) au sein de la fraction dissoute et de la fraction extractible à l'acide.	69
Tableau 9: Paramètres physico-chimiques des points de prélèvement.	74
Tableau 10 : Bilans métalliques entre les concentrations totales et la somme des concentrations des différentes fractions.	77
Tableau 11 : Valeurs limites (mg.kg^{-1}) données par les arrêtés du 12 juillet 1999 et du 14 juin 2000.....	77
Tableau 12 : Comparaison des gammes de concentrations en métaux dissous pour la campagne de prélèvements 2004 et la bibliographie.....	87
Tableau 13 : Concentrations en métaux dissous dans l'Eygoutier et la petite rade.....	87
Tableau 14 : Résumé des concentrations moyennes en COD, COP et en métaux dissous dans la rade des Vignettes lors de la campagne "point zéro"	88
Tableau 15 : Récapitulatif des débits et flux maximums de MES calculés avec les filtres 0,45 μm engendrés par les crues étudiées.	95
Tableau 16 : Récapitulatif des débits et flux maximums de carbone organique engendrés par les crues.....	98
Tableau 17 : Variation observée entre le régime de base et les 4 dernières pluies étudiées. .	103
Tableau 18 : Concentrations en ions majeurs des eaux de pluie en mg.L^{-1} d'après Bonneau et al. 1992.	103
Tableau 19: Récapitulatif des flux maximums ioniques engendrés par les crues étudiées....	105
Tableau 20 : Récapitulatif des débits et flux maximums de zinc engendrés par les crues étudiées.....	107
Tableau 21: Récapitulatif des débits et flux maximums de cuivre engendrés par les crues étudiées.....	109
Tableau 22 : Récapitulatif des débits et flux maximums de plomb engendrés par les crues étudiées.....	111
Tableau 23 : Récapitulatif des débits et flux maximums de cadmium engendrés par les crues étudiées.....	113
Tableau 24 : Abréviations utilisées dans les ACP.....	114
Tableau 25 : Récapitulatif des principales corrélations de l'ACP globale.....	115
Tableau 26 : Récapitulatif des principales corrélations de l'ACP de la pluie 1.....	117
Tableau 27: Récapitulatif des principales corrélations de l'ACP de la pluie 2.....	118
Tableau 28: Récapitulatif des principales corrélations de l'ACP de la pluie 3.....	120
Tableau 29 : Récapitulatif des principales corrélations de l'ACP de la pluie 4.....	121
Tableau 30 : Récapitulatif des principales corrélations de l'ACP de la pluie 5.....	122

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'eau douce est un bien précieux, une ressource essentielle, indispensable à la vie. L'eau destinée à la consommation humaine est soumise à de nombreux contrôles et répond à des critères de qualité stricts. Un soin particulier est apporté à la distribution d'une eau potable de qualité et à sa mise à disposition pour tous dans les meilleures conditions possibles. Il ne faut cependant pas perdre de vue qu'il est important de maintenir une qualité relative des eaux usées. La plupart des dégradations de la qualité des eaux des côtes mondiales sont dues à l'activité anthropique (Faniran et *al.* 1994).

La qualité des eaux littorales dépend, pour la plus grande partie, des apports d'eaux continentales : apports localisés, au niveau des rivières et des émissaires urbains (collecteurs, émissaires de stations d'épuration ou d'industries). Les rivières sont le chemin préférentiel des polluants métalliques vers la mer (Miller et *al.*, 2003) mais il faut également prendre en compte les apports diffus, constitués par le ruissellement direct et par l'écoulement latéral des nappes phréatiques.

La fréquence et l'intensité des apports de matières en suspension et d'espèces dissoutes dépendent du régime climatique ainsi que du type d'occupation des sols. Les milieux méditerranéens sont soumis à un climat particulier qui font d'eux des zones fragiles et complexes :

- Les pluies concentrées dans le temps, souvent de forte intensité, agissent sur une surface de sol à couverture végétale discontinue. Il en résulte un régime d'apports très hétérogènes au cours d'eau, avec une forte variabilité des débits et des charges solides et dissoutes.
- La pression anthropique est forte et a tendance à s'accroître malgré les progrès réalisés dans le traitement des eaux usées.

Ce climat comporte de longues périodes sèches lors desquelles les rivières présentent un débit faible à cause du manque d'eau que l'on nommera débit ou fonctionnement de base de la rivière. Ces périodes sèches sont interrompues par de brefs mais violents épisodes pluvieux provoquant de forts lessivages de surface et d'intenses crues charriant de grandes quantités de matières, souvent responsables de nombreux dégâts (Serrat et *al.*, 2001, Ludwig et *al.*, 2004). Par ailleurs, la région voit sa population doubler en période estivale, époque la plus critique au niveau environnemental (manque d'eau, végétation réduite en sommeil, forte température). Les conditions climatiques particulières ainsi que la pression démographique (anthropique) importante liée au tourisme, implique un suivi régulier mais surtout une compréhension indispensable à une gestion raisonnée de ces milieux riches et fragiles.

Malgré les conditions particulières des zones méditerranéennes, le rôle avéré des apports continentaux sur la qualité des eaux littorales et le réseau hydrographique de la côte nord Méditerranéen, (en dehors du Rhône, l'essentiel des apports est assuré par de petits ou très petits cours d'eau), il n'existe que très peu d'études caractérisant et quantifiant de manière détaillée l'apport des petits cours d'eau sur le littoral méditerranéen (Dassenakis et *al.*, 1998 ; Stamatis, 1999, Grémare et *al.*, 2003). La plus grande partie des recherches ayant portées sur les grands fleuves atlantiques, le Rhône (Guieu et *al.*, 1991 ; Cauwet et *al.*, 1997 ; Naudin et *al.*, 1997) ou encore au niveau mondial, sur les très grands fleuves tels l'Amazone, le Mississippi ou le Danube (Guieu and Martin, 2002 ; Dagg et *al.*, 2004 ; Wang et *al.*, 2004) qui à grande échelle constituent les contributeurs majeurs sur l'apport de polluants en mer (Ludwig and Probst, 1998 ; Abril et *al.*, 2002 ; Roy et *al.*, 1999). Il est néanmoins important de

ne pas négliger l'impact que peuvent avoir les petites rivières sur des zones fragiles telles que les baies ou les rades, d'autant plus que la connaissance des métaux, du carbone organique dissous (COD) et des nutriments transportés par les grandes rivières ne peut pas être extrapolée aux petites rivières (Förstner and Wittman, 1979), principalement en régime méditerranéen. De plus, les zones semi-fermées telles que les rades ou lagunes, de par leur faible taux de renouvellement de l'eau et leur volume réduit par rapport à l'océan ouvert, sont plus soumises aux perturbations anthropiques.

Cette étude se focalisera sur la compréhension du fonctionnement d'une petite rivière de la région Toulonnaise (l'Eygoutier), choisie comme étant représentative des autres petites rivières côtières méditerranéennes. Cette rivière a l'avantage d'avoir un bassin versant dont la superficie est relativement réduite et qui traverse diverses zones (agricole, urbaine...) ce qui permettra d'observer rapidement les effets des pluies et d'identifier les sources de pollution.

Dans ce contexte, l'étude présentée vise à caractériser et quantifier les apports de contaminants potentiels dissous et en suspension au milieu marin par les petits cours d'eau côtiers. Les éléments que nous nous sommes proposés d'étudier sont :

- Le cuivre et le zinc car se sont des oligo-éléments, donc indispensables à la vie, mais dangereux à de forte concentration.
- Le Cadmium et le plomb du fait de leur toxicité même à de faible concentration, ainsi que leur appartenance aux contaminants classés prioritaires par l'union européen.
- La matière organique à cause de sa capacité à fixer les métaux et donc à changer leur spéciation.
- Les ions majeurs du fait de leur rôle nutritif mais aussi de leur interaction avec les métaux.

Le but de ce travail se résume en quatre objectifs :

- caractériser le fonctionnement général de ce type de petit contributeur, avec la détermination des apports en régime de base et la définition plus précise des apports engendrés lors des épisodes de crue. Ceci, permettra de répondre aux préoccupations des collectivités territoriales, en apportant une meilleure connaissance des transferts continent-océan afin d'aider à la prise de décision pour l'amélioration de la qualité des eaux côtières,
- identifier les impacts de l'activité anthropique et en particulier des stations d'épuration (STEP) sur la qualité de ces cours d'eau,
- obtenir des informations sur la spéciation des contaminants métalliques transportés, ceci en identifiant les différents compartiments dans lesquels ces polluants sont présents,
- déterminer le devenir de ces polluants en mer.

Ce travail se situe dans la dynamique des projets d'études et de surveillance environnementales soutenus par le Conseil Régional PACA (projet "Transferts de matières et de contaminants").

Récemment, les collectivités locales ont mis en place des projets d'étude et de surveillance en faveur de la protection et de la restauration des écosystèmes côtiers. Parmi ces projets, on trouve le contrat de baie de la région toulonnaise qui a pour objectifs de restaurer et gérer la qualité des eaux et des milieux aquatiques tout en valorisant le patrimoine, les activités liées à la mer et l'économie de la rade. Le contrat de baie de la rade de Toulon mis en place le 6 septembre 2002 pour 5 ans est un plan d'actions mené par la communauté d'agglomérations Toulon Provence Méditerranée, en faveur des milieux aquatiques. Ce projet résulte d'un partenariat entre l'Etat (Ministères de l'Environnement, de la Défense Nationale, l'Agence de l'Eau...), les collectivités territoriales (Région, Département, communes...), les chambres

consulaires et les associations de défense de l'environnement et des usagers. Mon travail de thèse constitue l'un des thèmes prioritaires du contrat de baie et est intégrée dans le Volet C (Gestion intégrée), le Sous-volet 1 (Organisation et gestion du Contrat de Baie) et le programme 3 (Programmes scientifiques complémentaires). Ce travail porte sur la "Caractérisation des apports fluviaux à la Baie de Toulon".

Cependant afin de mieux comprendre le fonctionnement de la rivière, il est important d'évaluer l'impact de celle-ci dans la rade et en particulier d'étudier les transferts et la distribution des contaminants en mer. Cette problématique s'inscrit dans un programme de recherche développé au laboratoire : Etude intégrée des transferts de contaminants et de leur impact en milieu côtier méditerranéen (ECOTDYN). C'est un projet du programme national « Ecosphère Continentale » (ECCO), s'inscrivant dans l'action thématique « Ecotoxicologie et Ecodynamique des contaminants » (ECOTDYN). Le but de ce programme est de réaliser une étude pluridisciplinaire concernant le devenir des contaminants dans les milieux aquatiques, puis leur transfert vers les êtres vivants et les perturbations engendrées sur les différents étages de la chaîne trophique, les recherches étant axées sur le devenir des contaminants en mer et la modélisation des mécanismes mis en jeu dans ces transferts. Mon travail de thèse est complémentaire et s'intègre parfaitement dans les objectifs de ce programme.

Le manuscrit s'organisera suivant le plan suivant : Tout d'abord nous présenterons le contexte et la problématique de cette étude. Dans une deuxième partie, les méthodes mises en œuvre et les techniques analytiques déployées seront décrites. La troisième partie sera consacrée à la description des résultats obtenus et à leur exploitation et s'articulera selon deux axes. D'abord, nous caractériserons le fonctionnement de base de la rivière, lorsque celle-ci n'est pas soumise à des pluies, la plupart de l'année. Puis une fois cet état stable bien défini, nous nous attarderons sur les épisodes pluvieux afin de rendre compte de leur impact sur l'environnement fluvial mais aussi côtier. Enfin nous établirons les conclusions de ce travail et les perspectives qui peuvent y être apportées.

CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE

CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE

A. Programmes de recherche

Dans le but d'une meilleure gestion et d'une surveillance de la qualité des eaux entreprise par les collectivités locales de la rade Toulonnaise, les institutions responsables se sont réunies au sein d'un contrat de baie. Le laboratoire des PROcessus de Transfère et d'Echange dans l'Environnement (PROTEE), déjà en étroite collaboration avec ces instances, s'est vu intégré à ce contrat, en tant que maître d'ouvrage d'un projet de caractérisation des apports engendrés par une rivière se jetant dans la rade de Toulon. Ceci a permis de bénéficier d'appuis locaux pour l'obtention de collaborations de la part des acteurs socio-économiques, et de financements.

I. Le contrat de baie de la rade de Toulon (CBRT)

A la fin de l'année 1997, conscient des dysfonctionnements qui affectent les écosystèmes marins, mais aussi les usages liés à l'eau, dans la rade de Toulon et son bassin versant, le SIAT (Syndicat Intercommunal de l'Aire Toulonnaise), relayé en 2002 par la communauté d'agglomération Toulon Provence Méditerranée, s'est engagé à conduire une démarche de gestion et de restauration de la qualité des eaux et des milieux aquatiques tout en valorisant le patrimoine et les activités liées à la mer et l'économie de la rade, sous la forme d'un contrat de baie.

Signé le 6 septembre 2002 pour 5 ans, ce plan d'action en faveur des écosystèmes aquatiques est le résultat d'un partenariat entre les acteurs de la rade de Toulon et de son Bassin versant.

Il est mené en partenariat avec l'Etat (Ministères de l'Environnement, de la Défense Nationale, l'Agence de l'Eau, etc...), les collectivités territoriales (Région, Département, communes et leurs regroupements), les chambres consulaires et les associations de défense de l'environnement et des usagers.

a. Site

Le bassin versant de la baie de Toulon, délimité par les lignes de partage des eaux, représente une surface de 180 km² et un trait de côte de plus de 50 km entre la Pointe de l'Eperon du Cap Sicié et le Cap de Carqueiranne (voir Figure 1).

Dans ce périmètre, les cours d'eau qui se jettent dans la rade sont principalement l'Eygoutier et le Las, mais aussi les réseaux d'assainissement et les eaux de ruissellement de l'agglomération Toulonnaise.

La nature ne se préoccupe pas des limites administratives ni des réalités économiques ; la zone homogène et cohérente de la rade de Toulon et son bassin versant s'étend par conséquent sur le territoire complet ou partiel de différentes communes: 14 communes, soit environ 370000 habitants.

La figure 1 représente l'aire étudiée dans le cadre du contrat de baie de la région Toulonnaise avec les différents bassins versant pris en compte, ainsi que les communes impliquées.



Figure 1 : Carte des bassins versants intégrés au contrat de baie de la rade de Toulon.

b. Objectif

Sur la base d'un diagnostic préalable, dans le CBRT, il a été programmé les actions et les travaux suivants :

- la restauration de la qualité de l'eau des milieux aquatiques (eaux de baignade, aquaculture, améliorer les traitements pour l'épuration des effluents urbains, préserver la faune et la flore aquatique en mer et en eau douce, reconquérir la frange littorale, réduire la pollution toxique comme celle des métaux lourds, contrôler et réduire les pollutions d'origine agricole, définir et appliquer le meilleur traitement possible des vases portuaires),
- valoriser le patrimoine et l'économie de la rade (créer des conditions environnementales favorables aux activités industrialo-portuaires, aux activités économiques liées à la mer, au tourisme, prévenir et gérer le risque d'inondation, informer et sensibiliser...).

c. Fonctionnement

Le CBRT s'appuie en permanence sur une large concertation locale associant l'ensemble des acteurs de la rade et de son bassin versant et traduisant leur engagement pour une rade réhabilitée et valorisée.

La communauté d'agglomération Toulon Provence Méditerranée assure l'animation et la coordination du Contrat de baie. Ses missions sont :

- animer et réaliser la coordination de la conduite opérationnelle des actions menées par les maîtres d'ouvrage,
- réaliser la mise en œuvre des actions transversales nécessaires pour la conduite de la démarche ou des actions issues de ses compétences propres,
- assurer le secrétariat du Comité de baie,
- exercer la responsabilité de l'exploitation des «outils» de contrôle et de suivi (observation, modélisation...).

Le Comité de Baie, constitué par l'arrêté du 26 mai 2003, est composé d'une cinquantaine de membres. Réunie une fois par an, cette instance de concertation a pour missions de :

- veiller à l'application des orientations du Contrat de baie sur le terrain et suivre la mise en œuvre du programme d'actions (études, travaux et communication),
- apporter son avis sur les choix et orientations du Contrat de baie,
- valider les études complémentaires,
- valider le bilan de l'année écoulée et la programmation de l'année à venir,
- Le Comité de Baie assure l'équilibre de la concertation entre les élus des collectivités territoriales, les représentants de l'Etat, les usagers et le tissu associatif.

Les commissions ou groupes de travail (5 en tout, dont l'eau et l'assainissement et la qualité du milieu marin) sont des émanations informelles du Comité de baie. Parallèlement à leur rôle de conseil, elles ont pour mission d'accompagner la réalisation opérationnelle des actions.

Le conseil scientifique, composé de personnalités compétentes dans les différentes disciplines concernées par le Contrat de Baie, peut être consulté par le Comité de baie. Il assure trois rôles : recommandations scientifiques, expertise des actions et information.

Le comité technique et financier est constitué de techniciens représentant les principaux partenaires techniques et financiers. Il donne un avis technique, réalise les cahiers des charges et organise la préparation et la programmation financière.

d. Programme sur la caractérisation des apports fluviaux

Ce travail est intégré comme projet de priorité 1 du contrat de baie et a comme objectif la caractérisation des apports fluviaux à la Baie de Toulon. Le maître d'ouvrage de ce projet est l'Université du Sud Toulon Var / Laboratoire PROTEE.

Ce projet vise à :

- identifier et quantifier les apports en métaux (oligo-éléments : Cu et Zn et toxique : Pb et Cd), nutriments (à cause des risques d'eutrophisations) et composés potentiellement polluants (matière organique) dans la Baie de Toulon par les cours d'eau Toulonnais,
- déterminer leur comportement dans la Baie en fonction des différentes situations météorologiques.

L'étude repose sur la caractérisation et la quantification des apports des deux principaux systèmes fluviaux (l'Eygoutier et le Las) au long de l'année hydrologique, et en particulier lors d'événements pluvieux intenses.

Le travail, réalisé durant cette thèse est:

- le suivi des principaux paramètres physico-chimiques grâce à des sondes spécifiques et des prélèvements réguliers,
- la caractérisation fine des composés d'intérêt dans les différents compartiments,
- la détermination de leur origine dans le bassin versant,
- la détermination des flux,
- le devenir des contaminants à leur arrivée en mer.

Ce dernier point a pu être pris en compte notamment dans le cadre d'un autre programme de recherche mené au laboratoire et auquel j'ai participé. Ce projet national, ECOTDYN a pour but d'étudier les transfère de contaminant et principalement leur devenir en mer.

II. ECOTDYN

Ce projet fait partie d'un programme National / ACI - FNS intitulé ECOSPHERE CONTINENTALE : Processus et Modélisation. Ce programme est composé de trois actions thématiques. Le projet du laboratoire intitulé: "Etude intégrée des transferts de contaminants et de leur impact en milieu côtier méditerranéen" s'inscrit dans l'action Écotoxicologie et Écodynamique des Contaminants [ECOTDYN] qui sera dénommé ainsi dans la suite de ce travail.

La partie « Ecodynamique », a pour objectif l'étude des processus de transferts, de transports et de transformations des contaminants ainsi que la spéciation chimique des contaminants dans les différents environnements terrestres et aquatiques.

La partie « Ecotoxicologie » a pour but d'étudier la réponse des êtres vivants en tenant compte des facteurs physico-chimiques et biotiques des contaminants.

Ces deux parties sont liées par la notion de biodisponibilité puisque celle-ci dépend de la dynamique du contaminant et influence la toxicité vis-à-vis des organismes vivants.

Ce projet propose une approche pluridisciplinaire intégrée de la dynamique des contaminants sur un site côtier méditerranéen. Il a pour objectifs (1) la quantification et la caractérisation des flux de métaux traces, de nutriments et de matière organique naturelle (MON) depuis les bassins versants continentaux vers les eaux côtières; (2) l'identification des sources des contaminants et l'étude détaillée des mécanismes de transferts depuis les sols vers les cours d'eau, (3) l'évaluation de l'impact de ces apports sur les populations biologiques, en particulier le plancton, avec l'étude des mécanismes mis en jeu et la recherche de biomarqueurs et de bioindicateurs de l'état du milieu.

Dans ce cadre, les opérations majeures réalisées dans l'étude de l'Eygoutier sont :

- l'identification des sources des contaminants métalliques (Cd, Cu, Pb, Zn) sur les bassins versants, et des mécanismes de transferts depuis le sol ou la surface du sol vers les cours d'eau. En particulier la mise en évidence de la relation entre la labilité du métal dans les horizons de surface du sol et les teneurs observées dans le cours d'eau, pour différents types de sol et d'occupations des sols,
- l'identification des espèces chimiques des contaminants métalliques présentes dans les cours d'eau lors de crues significatives, avec la modélisation des interactions métal-MON (dissoute, colloïdale, particulaire),

- l'établissement de la relation entre les teneurs en métaux des plantes aquatiques à l'exutoire des cours d'eau et les teneurs et spéciations observées dans la colonne d'eau et dans le sédiment,
- la meilleure compréhension des mécanismes d'accumulation de contaminants dans le plancton,
- la mise en évidence d'espèces sentinelles permettant d'évaluer la qualité écologique du milieu,
- l'identification de bioindicateurs planctoniques de stress environnemental,
- la prévision de la réponse de l'écosystème littoral aux stress environnementaux liés aux apports continentaux.

Dans le but d'appréhender, les processus de transferts et d'échanges entre ces compartiments, les analyses à réaliser portent sur la fraction dissoute et particulaire de la colonne d'eau, les sédiments, les plantes et le zooplancton.

Pour mener à bien ce projet, le laboratoire PROTEE s'est associé à d'autres laboratoires des universités de Marseille I, Bordeaux I, Paris XI, mais aussi le CEREGE d'Aix-en-Provence.

La première étape a été l'étude de la répartition de la matière organique et des métaux traces en concentrations totales, dans la rade des Vignettes où se jette l'Eygoutier. Ceci est un pré requis important même si la mesure de concentration en métal total est insuffisante pour comprendre son impact dans l'environnement. L'étude de la spéciation des métaux est envisagée dans une seconde phase du projet.

De plus, avant un échantillonnage en période de crue, il a semblé nécessaire de connaître les teneurs en métaux traces et en carbone organique en mer et dans l'Eygoutier en dehors de toute précipitation (fonctionnement de base).

L'opération ECOTDYN réalisée dans le cadre du laboratoire vient donc en complément du programme établi dans le contrat de baie puisque son objectif est de comprendre la distribution en mer des métaux traces et de la matière organique apportés par l'Eygoutier, apports quantifiés et caractérisés dans le projet du contrat de baie.

B. Le régime méditerranéen : description, climat et problématique spécifique

I. Description

Le climat Méditerranéen se rencontre sur des bandes littorales étroites en Amérique du Nord (de Vancouver à San Diego), au Chili, en Australie (Perth), en Afrique du Sud (Le Cap) et en Afrique du Nord Ouest (Côte marocaine). Il s'étend enfin autour de la Méditerranée (Algérie, Levant, et côte nord).

Les milieux à climat méditerranéen font donc transition avec le monde tropical. Ils s'étendent des latitudes 32 à 38°N sur les façades occidentales des continents (sauf en Europe).

Sur le pourtour méditerranéen, les hivers sont plus froids que pour les autres régions méditerranéennes, mais la chaleur estivale y est plus prononcée.

Les étés sont chauds et secs (+22° à +30°), les hivers doux (+8° et plus) et ensoleillés. Les températures annuelles sont contrastées, il existe une forte amplitude thermique d'environ 15°C. On y trouve plus de 300 jours de soleil par an. L'ensoleillement passe de près d'un jour sur deux en décembre, à trois sur quatre en juillet.

Des vents violents (tramontane, mistral) soufflent régulièrement sur une grande partie de ces zones. Ils chassent les nuages, repoussent les dépressions et assèchent les sols.

Les régions soumises au climat méditerranéen non situées en bord de Méditerranée diffèrent de ces dernières par un certain nombre de caractères climatiques tels que :

- le régime thermique : l'été est moins chaud (Le Cap 20°, San Francisco 16°) que dans les régions voisines de la mer Méditerranée (Marseille 24° et Athènes 27°). Le maximum de température est souvent déplacé en août ou septembre et les températures maximales d'octobre ou novembre peuvent même dépasser celles de l'été (vagues de chaleur à Los Angeles),
- l'ensoleillement est très faible, surtout en été, à cause notamment des brouillards tenaces (Californie San Francisco, Los Angeles),
- la sécheresse de l'été est plus marquée qu'autour de la Méditerranée (San Diego: 3 mm d'eau entre juin et octobre). Aussi les caractères de ces climats sont, en été, comparables aux déserts côtiers tropicaux,
- une brise côtière souffle de manière permanente pendant la majeure partie de l'année apportant humidité et fraîcheur. Seul l'automne voit ce régime s'atténuer.

Ces milieux sont cependant comparables aux milieux de la Méditerranée par les rythmes biologiques, l'abondance des formations dégradées par l'incendie (Matorral et Chaparral de Californie, équivalents respectifs du maquis et de la garrigue).

De plus certains milieux non décrits comme soumis à un régime climatique de type méditerranéen (Nouvelle-Calédonie par exemple), présentent des régimes hydrologiques comparables à ceux observés en climat méditerranéen. Les données obtenues sur les zones méditerranéennes peuvent par conséquent être étendues à de nombreuses régions du globe.

Une sécheresse saisonnière

Ces milieux sont marqués par la sécheresse qui engendre une grande fragilité. Cas unique au monde, la saison chaude est aussi la saison sèche c'est pourquoi les rythmes biologiques sont autant gouvernés par le rythme des températures que par celui des précipitations (Pons and Quézel 1998).

La durée et l'intensité de cette saison sèche sont croissantes lorsque l'on se rapproche des tropiques. Il n'y a qu'un mois sec¹ à Avignon, 2 mois à Marseille (43°N) 4 mois à Lisbonne et Alger (38°N) 5 mois à Almería ou Malaga (36°N) et 6 mois à Marrakech (31°N).

Ces précipitations sont irrégulières (moins de 100 jours de pluie par an) et tombent surtout sous forme d'averses rares, violentes mais brèves principalement au printemps et en automne.

Les stations méditerranéennes possèdent en revanche des pluviométries totales supérieures à beaucoup de stations à climat tempéré : il pleut 870 mm.an⁻¹ à Toulon, 690 mm.an⁻¹ à Alger et 708 mm.an⁻¹ à Lisbonne comparé à Paris où il tombe 666 mm.an⁻¹. Les climats méditerranéens ne sont donc pas, a proprement parlé, des climats secs, malgré l'existence d'une saison sèche.

Les causes du climat et de la sécheresse

Les causes principales (prédominantes sur les marges sud du monde méditerranéen) sont liées au balancement planétaire et à la remontée de l'anticyclone tropical vers les latitudes polaires pendant l'été. En Europe, l'axe anticyclonique Açores / Egypte rejette au nord les perturbations cyclonales de l'Atlantique nord, vers l'Islande et la Norvège.

¹ les mois secs sont définis comme étant les mois où les précipitations en mm sont inférieures à deux fois la température en °C.

Sur l'Europe l'extension "anormale" du domaine méditerranéen vers le nord, est due à des causes diverses :

- L'effet d'écran des montagnes en régions côtières méditerranéenne (Sierra Nevada, bord de la Meseta, Pyrénées, Massif Central, Alpes, Dinarides, Plateau Anatolien) engendre une sécheresse accentuée par des vents froids et secs de type Mistral, Tramontane, Bora ou vent étésien pendant que les pluies se déversent sur la face nord-ouest des montagnes.
- L'effet stabilisateur de la mer, empêche la convection orageuse de se développer sur la plaine littorale en été alors qu'elle se développe dans l'arrière pays. Des remontées d'eaux froides accentuent cet effet au débouché des couloirs entre les montagnes (Golfe du Lion, Camargue etc..) lorsque soufflent les vents de terre.

A des latitudes plus basses que la Méditerranée, 32-35°N au lieu de 38-44°N, ces milieux méditerranéen hors du pourtour de la Méditerranéen doivent leur origine à la position d'anticyclones subtropicaux mais aussi à leur proximité avec un courant côtier froid (Californie, Canaries Benguela, Australie méridionale), plus ou moins actif suivant la saison (maximum d'été).

Types de végétation

La végétation est essentiellement constituée de forêts de feuillus. Ces dernières se répartissent suivant 3 types de végétations en fonction du sol et du microclimat :

- la forêt de chênes verts (*Quercus ilex*) et chênes pubescents (*Q. Pubescens*). Elle exige une sécheresse inférieure à 3 mois et se développe préférentiellement sur sol calcaire. C'est une forêt semi-persistante, basse (< 10 m) souvent en taillis avec un sous bois d'épineux (Genévriers, Erable de Montpellier, Lavandin),
- la forêt de chêne-liège (*Q. Suber*). Elle est seulement située sur des sols non calcaires. Elle est largement envahie par le Châtaignier (espèce introduite) sur ses marges montagnardes,
- la forêt de chêne-kermès (*Q. Coccifera*) qui se rencontre là où la sécheresse est accentuée (saison sèche > 3 mois), soit pour des raisons climatiques soit pour des raisons locales (versants raides, lithosols sans réserves en eau). C'est une forêt très basse (< 3 m) persistante, avec un sous- bois épineux.

En zone montagneuse, on observe un accroissement de pluviométrie sans pour autant éliminer la période de sécheresse estivale. Le froid hivernal devient important excluant un rythme végétatif inversé et exigeant une adaptation au gel. Les arbres à feuilles persistantes sont donc exclus et c'est alors une forêt de conifères qui s'installe (forêt de pin Laricio de haute taille : 15 m, futaie au sous bois rare de Corse ou de Cévennes, cédraie du Liban ou de l'Atlas...).

Les formations dégradées sont relativement étendues à cause :

- de la sécheresse qui facilite l'extension des incendies,
- de l'adaptation des végétaux à la chaleur et à la sécheresse qui se fait pour beaucoup d'espèces, par la concentration au niveau de l'appareil foliaire d'essences aromatiques souvent très combustibles,
- du surpâturage qui est important depuis une période très ancienne.

Ces formations se distribuent suivant deux types:

- Le maquis qui est une formation haute (3-10m) à base de bruyère (*Erica*), Genêt d'Espagne, Ciste. Cette dernière est souvent issue de la dégradation de la forêt de chêne liège (Corse, Pyrénées catalanes),
- La garrigue qui est une formation basse, < 2 m, ouverte, se développant surtout sur les versants secs, calcaires, où les incendies sont répétés. Ses plantes caractéristiques sont le thym, la sarriette, le chêne kermès, le buis, le lavandin, le lentisque, le genévrier, le laurier et le ciste de Montpellier.

II. La fragilité du milieu méditerranéen

Cette fragilité résulte largement de l'action anthropique surtout autour de la Méditerranée humanisée depuis l'antiquité.

Les agents de dégradation sont bien connus, ce sont :

- les incendies répétés,
- le surpâturage des troupeaux,
- l'intensité des pluies particulièrement dévastatrices à cause de 4 facteurs :
 - le régime pluviométrique : averses particulièrement intenses, surtout sur les reliefs. 100 mm en 24 h sont observés une année sur 10 en Provence et tous les ans en moyenne à Loubaresse (Cévennes) avec un maximum de 350 mm en 24 h,
 - la saison des fortes pluies, l'automne qui survient alors que la végétation est encore au repos et ne couvre pas le sol correctement,
 - le cadre montagneux multipliant les pentes et concentrant les eaux dans des oueds dévastateurs,
 - les actions érosives les plus répandues sont le ravinement qui transforme tous les versants de roches meubles en bad lands (roubines de Provence, Calanchi de l'Apennin) stérilisant de grandes étendues, et le comblement des fonds de vallées par des coulées boueuses dévastatrices. Dans certains matériaux, argiles, marnes, les mouvements de masse affectent des versants entiers (frana). L'érosion du sol par les pluies automnales compromet la reconquête de la forêt d'autant que les espèces pionnières sont particulièrement combustibles (pins, laurier, lentisques, cistes...) et que la croissance des végétaux méditerranéens est relativement lente.

De multiples facteurs jouent sur l'intensité du ruissellement et donc sur l'érosion des sols et l'entraînement de polluants jusqu'aux rivières (Figure 2). Il existe un seuil d'intensité au-dessous duquel le ruissellement ne se forme pas. L'indice classique de WICHMEIER, défini en 1959 pour quantifier l'érosion des sols aux USA, place cette limite pour une intensité moyenne de 25 mm.h^{-1} pendant au moins 30 minutes. Cette valeur a été remise en question par les auteurs européens qui ont montré que le ruissellement pouvant apparaître pour des valeurs seuils bien plus faibles ($2 \text{ à } 10 \text{ mm.h}^{-1}$). Les précipitations peuvent se faire sous forme d'averses violentes qui entraînent un ruissellement important. En climat méditerranéen, les précipitations journalières peuvent atteindre 100 mm, les intensités instantanées 5 mm.min^{-1} . Les aménagements routiers et urbains qui augmentent les surfaces imperméables favorisent le ruissellement. Si des mesures appropriées ne sont pas prises pour le gérer, ces eaux de surface contribueront à l'entraînement du sol. Le coefficient de ruissellement en zone urbaine et sur chaussée goudronnée dépasse généralement 90%. Mais ce sont les transformations récentes de l'agriculture qui ont accéléré l'érosion des sols.

Le remembrement (intensifié dans les années 60) aboutit à l'augmentation de la taille des parcelles, à la suppression des haies, des talus et des fossés. Les prairies régressent au profit des terres labourées. Les terrains pentus sont de plus en plus exploités pour le développement de la vigne. La destruction des plantes adventices² par les herbicides laisse le sol à nu entre les plants cultivés.

La mécanisation des méthodes de travail du sol augmente les risques d'érosion. Le travail du sol est plus profond, le labour se fait dans le sens de la pente, le sol est tassé par le poids des engins, une semelle de labour compacte et peu perméable se forme en profondeur, sur laquelle

² plantes qui croissent sur des terrains cultivés sans avoir été semé.

peut apparaître un ruissellement profond (« hypodermique »). La multiplication des façons culturales affine exagérément le sol qui est beaucoup plus vulnérable à l'entraînement. La fertilisation par engrais minéraux au dépend de fumure organique augmente le rendement immédiat mais déstructure peu à peu le sol. La teneur du sol en matière organique diminue (elle est passée de 3% à 2% en 20 ans), les agrégats sont moins stables et sont plus facilement dispersés par les pluies. La diminution de la teneur en matière organique et l'utilisation de produits phyto-sanitaires (défanants, pesticides...) entraînent donc une diminution corrélative de l'activité biologique du sol.

La Figure 2 indique les facteurs favorisant ce ruissellement et principalement l'érosion des sols. Elle permet en fonction de la description d'un site d'évaluer les transports potentiels de particules lors des pluies.

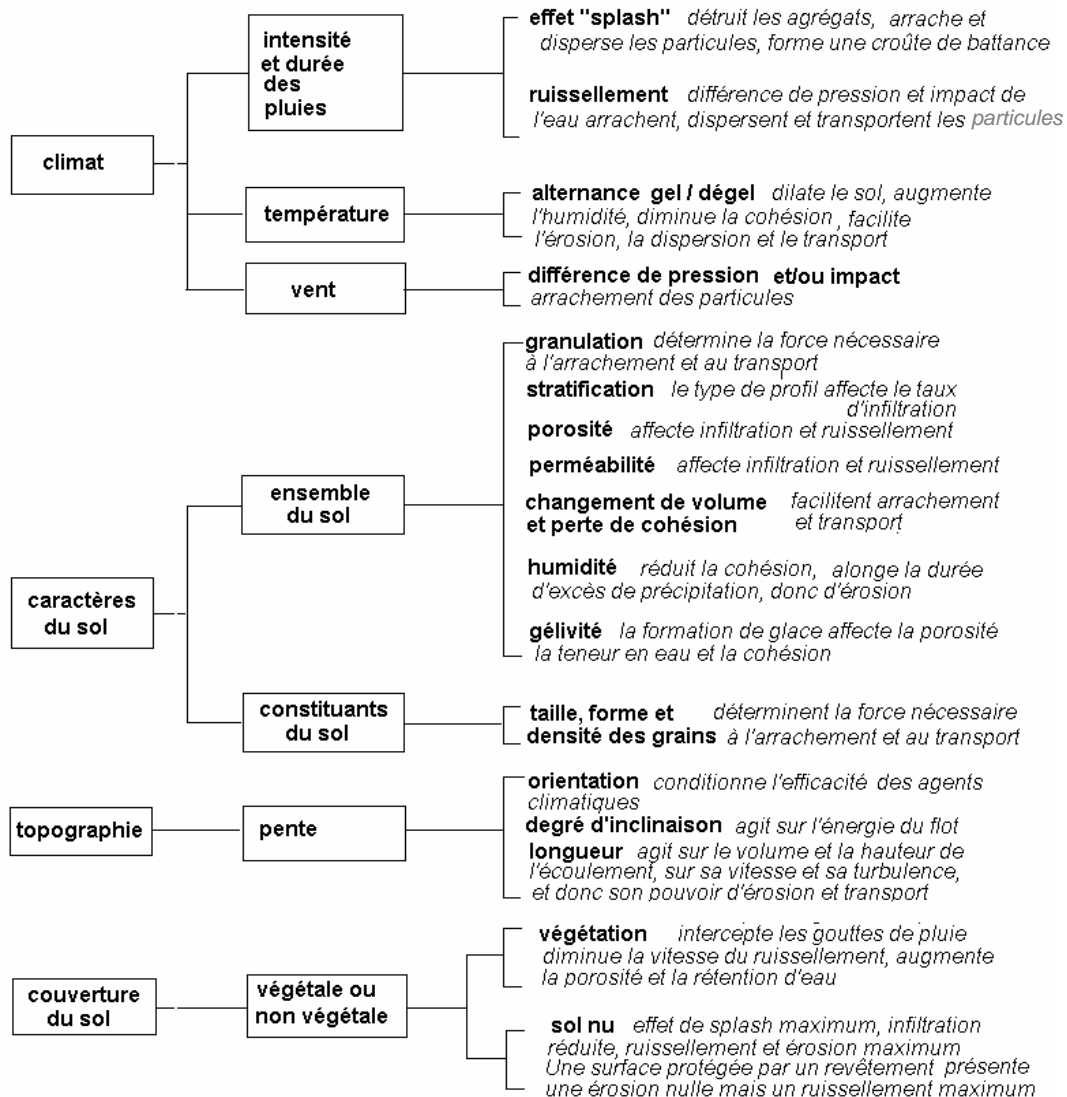


Figure 2 : Facteurs contrôlant l'érosion des sols (adapté de Brooks et al. 1991)

III. Problèmes environnementaux et importance de l'eau

L'un des problèmes majeurs de ce type de région réside dans l'eau, que ce soit d'un point de vue quantitatif (saisons sèches) que d'un point de vue qualitatif.

Facteur aggravant, la saison sèche correspond à la période estivale pendant laquelle les communes voient leurs populations doubler. La demande en eau est alors maximale lorsque les ressources sont au plus bas ; les rejets humains sont aussi à leur apogée lorsque les volumes d'eau disponibles sont très faibles. L'impact de ces pollutions est de ce fait décuplé. C'est pourquoi il paraît important de maintenir une qualité suffisante des ressources disponibles : eaux de surface (rivière et retenu d'eau) ainsi que des eaux souterraines, ces réservoirs étant fortement liés l'un à l'autre.

Le régime hydrologique de ces régions est tel qu'il se produit de forts et brefs orages qui, associé au faible taux de couverture des sols, provoquent le ravinement des sols et un transport massif et rapide de polluants vers les côtes. Ceci peut entraîner de sérieux problèmes de contamination, en particulier au niveau des plages très fréquentées en période estivale. Le tourisme étant l'une des principales ressources des communes littorales, ce problème de pollution peut conduire à des problèmes de santé publique, il n'est donc pas à négliger. De plus, dans l'avenir, l'augmentation régulière des températures, déjà observées durant la décennie précédente, pourrait induire une augmentation du nombre et de l'intensité de ces crues, du fait d'une accélération du cycle de l'eau (Ludwig et *al.*, 2004).

C. La pollution

La santé humaine dépend de plus en plus de la situation de l'environnement (McMichael, 2001). Ainsi, un rapport de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 1997) donne les informations suivantes :

- la dégradation de l'environnement est un des grands facteurs qui contribue à la détérioration de la santé et de la qualité de la vie. Une gestion irrationnelle des ressources naturelles, la production excessive de déchets et les problèmes de pollution qui en résultent et affectent la santé, sont un obstacle majeur au développement durable,
- les populations paupérisées³ qui vivent dans les villes et leurs environs sont les plus exposées à la dégradation de l'environnement. Les effets cumulatifs de la précarité du logement, du surpeuplement, de l'absence de distribution d'eau et d'assainissement, de la consommation d'aliments peu sûrs, de la pollution de l'air et de l'eau et d'accidents très fréquents ont des répercussions graves sur la santé de ces populations vulnérables,
- les problèmes d'environnement sont directement responsables d'environ 25 % de toutes les maladies évitables, les maladies diarrhéiques et les infections respiratoires aiguës venant en tête de liste,
- deux tiers des cas de maladies évitables dues à l'environnement se produisent parmi les enfants.

Globalement, on estime que 25 à 33 % des cas de maladies sont imputables à des facteurs environnementaux (Smith et *al.*, 1999). D'après des estimations récentes, les décès prématurés et la mortalité liés à l'environnement représentent 18 % du nombre total de cas de maladies dans les pays en développement (Murray and Lopez, 1996). 7% seraient dus à l'insuffisance de l'approvisionnement en eau et de l'assainissement, 4 % à la pollution de l'air à l'intérieur des logements, 3 % à des maladies à vecteur, 2 % à la pollution atmosphérique urbaine et 1 % aux déchets agro-industriels. En Afrique subsaharienne, la proportion est encore plus élevée (26,5 %), ce qui est dû principalement à l'insuffisance de la distribution d'eau et de l'assainissement (10 %) et aux maladies à vecteur (9 %).

À l'échelle mondiale, 7 % des décès et maladies sont dus à des problèmes d'eau contaminée, d'insuffisance de l'assainissement et d'hygiène (PNUD, PNUE, Banque mondiale et WRI, 2000). Environ 5 % des décès et maladies sont imputables à la pollution atmosphérique (Holdren and Smith, 2000). Tous les ans, la pollution et les autres problèmes

³ appauvrissement progressif et continu d'une population

environnementaux tuent 3 millions d'enfants de moins de 5 ans (OMS, 2002). Dans l'immédiat, la mortalité due à la transformation de l'environnement touchera probablement davantage les pays en développement que les pays développés. Cela est dû en partie au fait que ces derniers ont déployé des efforts considérables pour réduire les risques de santé publique liés à l'eau contaminée, à l'insuffisance de l'assainissement et à l'utilisation de combustibles solides dans des foyers ouverts à l'intérieur des logements. Cela n'est pas le cas dans la plupart des pays en voie de développement.

La contamination microbiologique de la mer due au déversement des eaux usées a provoqué une crise sanitaire massive à l'échelle mondiale. On estime que les bains dans les eaux de mer polluées provoquent chaque année quelques 250 millions de gastro-entérites et de maladies des voies respiratoires supérieures, dont le coût serait d'environ 1,6 milliard de dollars. Une partie des personnes touchées auront des séquelles durables, si bien qu'on peut penser que l'impact global de la pollution des mers est comparable à celui de la diphtérie ou de la lèpre. La consommation de mollusques contaminés par les eaux d'égout provoque environ 2,5 millions de cas d'hépatite infectieuse par an, ce qui cause quelques 25 000 décès, tandis que 25 000 autres victimes subissent des séquelles durables dues aux lésions du foie. Le prix annuel pour la santé humaine est estimé à quelques 3,2 millions d'années de vie corrigées du facteur invalidité — ce qui est comparable à l'impact global de toutes les maladies des voies respiratoires et toutes les maladies dues à des vers intestinaux — et coûterait à la société mondiale quelques 10 milliards de dollars par an (GESAMP, 2001).

I. Pollution des eaux

La mer, et plus particulièrement le littoral, apparaît comme le réceptacle de tous les polluants d'origine tellurique ou marine (Figure 3).

La Figure 3 présente les sources de pollution des océans. Nous pouvons y voir l'importance (50%) des apports d'eaux usées et des apports dus à l'agriculture (apports terrigènes véhiculés par les eaux de ruissellement) par rapport aux apports globaux en mer.

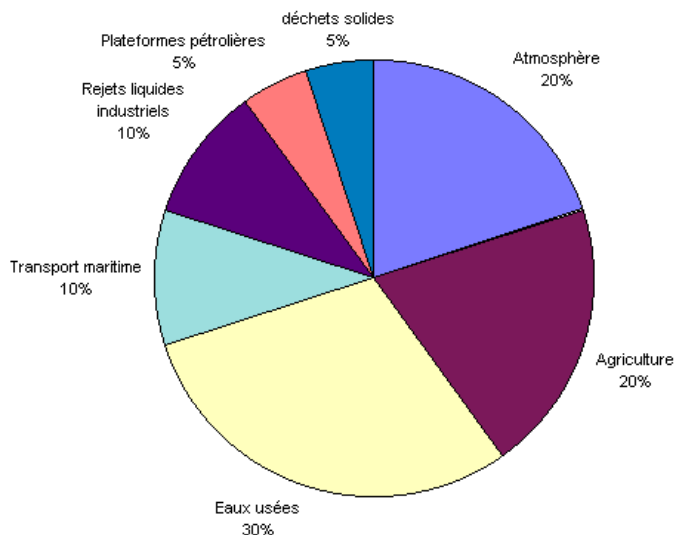


Figure 3 : Origine de la pollution des océans d'après National Geographic, 2002

Les fleuves se jetant dans la mer, les polluants qu'ils transportent se retrouvent concentrés sur le littoral. La qualité des eaux du littoral est devenue préoccupante et seule une politique globale et une prise de conscience générale pourrait remédier à la dégradation progressive du milieu marin. Un effort est fait à l'échelon européen. Il se manifeste par des recommandations

puis des directives contraignantes qui visent à limiter les sources de pollution : limitation de la pollution agricole (pesticides, nitrates), traitement plus poussé des eaux usées urbaines, des effluents industriels, des émissions aériennes polluantes, des émissions des moteurs à combustion interne (imbrûlés des diesels, super sans plomb). En France, les agences de l'eau, les comités de bassin et les contrats regroupant les agences et les usagers, jouent un rôle déterminant dans le contrôle des pollutions à la source (primes à la dépollution, taxation des pollueurs...). Un effort particulier est fait sur les stations d'épuration des eaux usées (entretien, modernisation, augmentation de capacité des stations anciennes, implantation de nouvelles), la limitation de la pollution agricole (stockage, épandage des lisiers, traitement des rejets d'élevages industriels) et la promotion des technologies propres dans l'industrie.

La pollution que nous évoquons, peut être de deux types :

L'émission exceptionnelle de matière polluante à la suite d'un incident (mauvaise manoeuvre en usine, accident de la circulation...) dont la durée d'impact dépend du pouvoir d'auto-épuration du milieu et de la vitesse de renouvellement de l'eau.

Les pollutions chroniques qui sont plus insidieuses et dommageables bien que moins spectaculaires. Elles peuvent passer inaperçues (pollution agricole par les nitrates; contaminations par hydrocarbures à partir de sols pollués) mais leur impact est important et surtout constant.

La pollution peut avoir diverses origines et voies de transport :

- Origine domestique : les assainissements, collectif ou individuel, laissent passer une quantité non négligeable de substances indésirables contenues dans les eaux vannes et les eaux ménagères. Ces substances peuvent alors être transférées à la nappe et aux rivières (matières organiques, détergents, solvants, antibiotiques, micro-organismes...). Le cas se produit avec les puits perdus, l'assainissement individuel avec infiltration dans le sol mal conçu ou mal dimensionné, les stations d'épurations urbaines surchargées... Les ordures ménagères accumulées dans des décharges sauvages ou non mises à la norme (centre d'enfouissement technique) libèrent également des lixiviats riches en polluants.
- Origine industrielle : Les polluants d'origine industrielle sont très variés selon le type d'activité : substances organiques, produits organiques de synthèse, hydrocarbures, sels minéraux, métaux lourds... Les pollutions accidentelles sont exceptionnelles (incident dans un process) mais souvent chroniques (fuite de réservoirs, de canalisations...).
- Origine agricole : La pollution est étendue dans l'espace et dans le temps ; elle est chronique et concerne de grandes surfaces. En effet, les pratiques actuelles des cultures et de l'élevage influencent fortement le régime et la qualité des eaux. L'utilisation massive des engrais et des produits chimiques de traitement des plantes détruit la vie dans les rivières et rend impropres à la consommation humaine, et parfois animale, les eaux superficielles et souterraines (La Lettre Eau, 1998). Le transfert des engrais et pesticides à la nappe se fait soit par infiltration sur l'ensemble de la surface cultivée, soit par rejet dans des puits perdus, des gouffres et bétoires. La pratique de l'irrigation accélère le transfert. L'agriculture et principalement les traitements utilisés associés au ruissellement sont donc une source d'N, P, K, pesticide, polluant organique et métaux (notamment le Cu utilisé pour le traitement des vignes) aux rivières. Une pollution ponctuelle est fournie par les eaux de rinçage des récipients et appareils d'épandage. L'épandage des boues de stations d'épuration pose problème par leur charge possible en métaux lourds et germes, en plus de leur richesse en azote résiduel après culture.

Les élevages intensifs de porcs, bovins et volailles produisent une grande quantité de déjections azotées qui doit être stockée en réservoirs étanches avant d'être utilisée comme

engrais (ou comme aliments...). Les lisiers sont responsables de la charge en nitrates des nappes de Bretagne et Normandie par exemple.

- Origine urbaine et routière : L'imperméabilisation des surfaces (routes, rues, parkings, toits) produit une forte quantité d'eaux de ruissellement chargées en produits polluants divers (hydrocarbures, métaux, déjections animales...).

Les risques de pollution apparaissent à la construction des réseaux routiers puis durant leur exploitation (Tableau 2) (salage en hiver, hydrocarbures, métaux lourds libérés par les véhicules, substances dangereuses échappées par accident...).

En ville, on trouve, en plus des polluants de la voirie, la contamination possible des eaux naturelles par les eaux usées (raccordement incomplet ou défectueux, mauvais état des réseaux, surcharge ou mauvais fonctionnement des stations d'épuration) par les fuites de cuves de carburants (essence, fioul), par les cimetières.

Le Tableau 2 nous donne une indication sur l'importance des routes au niveau des apports en polluants.

gommes de pneumatiques	0,6 à 1,2
hydrocarbures	11
oxydes d'azotes	11
Plomb (<i>40 % entraîné par les eaux de ruissellement; 60 % dispersé dans l'air</i>)	0,24
zinc	10.10^{-3}
cadmium	$20 \text{ à } 90.10^{-3}$

Tableau 1 : Polluants émis sur l'autoroute A6 en 1985 (en rase campagne à 120 km de Paris), d'après Leroy, 1992, exprimé en kg par km d'autoroute et par jour.

La qualité de l'eau de consommation et de baignade est un facteur déterminant pour le bien être humain et son développement. Les agents pathogènes ou polluants transportés dans les eaux de consommation ont déjà provoqué de sérieuses catastrophes sanitaires. Pour les personnes obligées d'utiliser pour leur consommation ou l'irrigation, des eaux contaminées, les conséquences peuvent être graves, telle l'épidémie de choléra en Amérique du sud en 1991/1992 ou encore la contamination par l'arsenic en Asie du Sud. Au Bangladesh, l'arsenic qui se trouve dans les eaux de lixiviation des sédiments s'infiltrer dans les nappes d'eau. Plus de 25 % des 4 millions de puits tubulaires qui sont la principale source d'eau de boisson ont une teneur en arsenic dangereuse ($> 0,01 \text{ mg.l}^{-1}$). Près de 75 millions de personnes sont exposées à l'empoisonnement par l'arsenic, qui peut provoquer des cancers du sein, des maladies des reins et du foie, des problèmes respiratoires et la mort. Environ 24 millions de personnes ont déjà été empoisonnées par l'arsenic. La contamination de l'eau par l'arsenic se répercute sur la production agricole dans une bande de 500 km de rizières et de bananeraies entre le Gange et la frontière indienne (Karim, 2001 ; BICN, 2001a et 2001b ; UN Wire 2001).

Dans les pays industrialisés, les toxiques chimiques sont une importante menace pour la santé humaine. Il y a beaucoup de sources de contaminants chimiques possibles dans les eaux naturelles. Celle-ci regroupe, les déchets d'hydrocarbures chlorés des industries chimiques, les contaminations au métaux lourds des usines de placage métallique, les pesticides et la salinité des eaux de lessivage de terre agricole.

Depuis la seconde guerre mondiale, il y a eu une énorme augmentation du nombre d'usines et de l'utilisation de produits chimiques. Beaucoup de ces résidus chimiques ont alors contaminé les sources d'eau. Les insecticides et herbicides dans les eaux de lessivage des zones agricoles et les rejets industriels dans les eaux de surface en sont deux exemples (Manahan, 1993).

Il est clair que la pollution des eaux concerne toutes les villes. Connaître les sources, comprendre les interactions et les effets de la pollution des eaux est essentielle pour contrôler la pollution et la confiner à un état non dommageable pour la santé et l'environnement tout en maintenant un coût économique acceptable.

II. Types de polluants

a. Métaux et métalloïdes

Les éléments traces sont présents, généralement en quantités très faibles (traces), dans tous les compartiments de l'environnement.

Les éléments métalliques peuvent être répartis selon deux grandes catégories.

La première réunit tous les éléments présents à l'état de trace mais indispensables à la vie des organismes (Buffle, 1981; Sigg *et al.*, 1992). Si ces éléments sont en trop faible concentration dans le milieu, des phénomènes de carence peuvent s'observer chez les organismes vivants. Ainsi, un manque de fer peut être à l'origine d'une diminution du développement phytoplanctonique (Fiala *et al.*, 1976; Fischer *et al.*, 2002). En revanche des teneurs trop importantes, peuvent avoir l'effet inverse et rendre ces éléments toxiques. Ces éléments sont communément rassemblés sous le terme d'oligo-éléments. On distingue ainsi dans cette catégorie les éléments suivants : Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, V, Mo, Se, Sn.

La deuxième catégorie regroupe tous les éléments inutiles à la vie des organismes vivants et qui sont toxiques à faible concentration. Ce sont le Pb, Hg, Cd, Cr... Ces métaux lourds sont toxiques et rendent l'eau inutilisable pour l'usage domestique et l'agriculture.

Dans les milieux aquatiques, ces éléments sont des micropolluants. Ils entraînent des nuisances même s'ils sont rejetés en quantités très faibles, à cause de l'existence du phénomène de bioaccumulation. La bioaccumulation est le processus d'assimilation et de concentration des métaux dans les organismes. Celui-ci se déroulant en trois temps :

- l'assimilation (voie externe : adsorption ; voie interne : absorption),
- la bioaccumulation par l'individu,
- la bioaccumulation entre individus (chaîne trophique).

Origines

La pollution par des composés métalliques est généralement d'origine industrielle mais elle peut également provenir de la lixiviation⁴ des déchets solides ménagers.

En revanche, les éléments traces, sont présents naturellement dans les roches (galène pour le plomb; impuretés de certains minerais comme le zinc ou le cadmium). Leur abondance dépend du type de roche considéré. Par exemple, une roche ignée granitique présente des concentrations de $0,09 \mu\text{g.g}^{-1}$ en Cd, $4 \mu\text{g.g}^{-1}$ en Cr, $13 \mu\text{g.g}^{-1}$ en Cu, $0,08 \mu\text{g.g}^{-1}$ en Hg, $400 \mu\text{g.g}^{-1}$ en Mn, $24 \mu\text{g.g}^{-1}$ en Pb et $52 \mu\text{g.g}^{-1}$ en Zn alors qu'une roche sédimentaire type marne ou argile présente des concentrations de l'ordre de $0,22 \mu\text{g.g}^{-1}$, $39 \mu\text{g.g}^{-1}$, $39 \mu\text{g.g}^{-1}$, $0,18 \mu\text{g.g}^{-1}$, $850 \mu\text{g.g}^{-1}$, $23 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $120 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectivement pour les mêmes métaux (Alloway and Ayres, 1993). Les phénomènes naturels tels que l'érosion ou encore le volcanisme vont contribuer d'une manière non négligeable à diffuser ces éléments dans le cycle de l'eau. Ces éléments seront ensuite immobilisés et stockés dans les sédiments, principalement marins. Puis par le jeu des processus diagénétiques, magmatiques ou métamorphiques, ils seront réintégrés aux roches de la surface terrestre et réalimenteront le cycle. De ce fait, la présence de certaines roches peut induire une forte augmentation des concentrations dans l'eau de certains éléments, même en absence d'impact anthropique (Pfeifer *et al.*, 1996).

⁴ Liquide ou filtrat qui percole à travers une couche de déchets solides

Les temps de résidence dans la colonne d'eau sont très variables selon les éléments (de 10 ans à 1 million d'années). Les éléments existant en solution (Na, K, Mg, Ca) peuvent rester jusqu'à 106 à 107 ans respectivement alors que les éléments tels que Fe, Al et Ti qui forment des complexes insolubles ne restent respectivement que 50, 600 et 4000 ans dans la colonne d'eau (Libes, 1992). Pour ce qui est des éléments les plus influencés par l'activité humaine (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Cr) les temps de résidence sont de l'ordre de 102 années.

Le volume de métaux du globe n'a pas été changé par l'activité humaine (il n'y a ni création, ni suppression). L'activité humaine modifie juste le cycle suivant 2 modes :

- en augmentant la quantité d'élément mobilisé dans le cycle,
- en changeant la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation), ce qui rend ces derniers plus réactifs et donc potentiellement plus toxiques.

Ces modifications du cycle des éléments vont avoir des effets négatifs sur l'écosystème aquatique, sur les organismes qui y vivent et par conséquent sur la santé humaine ; l'homme étant au sommet de la chaîne alimentaire (Dorea, 2003). C'est ce qui fut le cas dans de nombreux cas comme par exemple avec le mercure : Minamata au Japon, Catamarca au Pérou (Gochfeld, 2003) ou encore avec l'arsenic et le plomb chez des enfants de la région de Lagunera au Mexique exposés par l'intermédiaire de l'eau potable (Pineda-Zavaleta et al., 2004).

La connaissance et la compréhension des phénomènes de transport et de disponibilité des métaux traces sont par conséquent indispensables, aussi bien pour la préservation de l'intégrité des écosystèmes mais aussi pour la protection de la santé humaine.

La quantification et surtout la caractérisation de la spéciation de ces éléments traces sont donc des données indispensables à l'estimation de leurs impacts sur l'environnement et, a posteriori, sur l'Homme.

Quelques exemples de polluants métalliques

Le cadmium : Lorsque des concentrations élevées de cadmium sont rencontrées dans les eaux, son origine doit être recherchée dans des effluents industriels (galvanoplastie, en particulier). Le cadmium peut être entraîné par les pluies à partir des fumées industrielles. De plus, la présence de cadmium comme contaminant dans les engrais et les boues de station d'épuration utilisées en agriculture peut contribuer à la pollution.

Le cadmium est, après le mercure, le plus toxique des métaux lourds pour les organismes aquatiques. Il est associé au zinc et rejeté notamment par les mines et les usines de traitement du minerai dans l'atmosphère et les eaux superficielles. Il est utilisé dans les pots catalytiques et dans certains accumulateurs.

On estime à 1,8 tonnes la quantité annuelle transportée par les eaux usées urbaines en France. Elle se retrouve dans les boues de stations d'épuration. Les sources principales sont l'industrie métallurgique et les incinérateurs urbains sans traitement de fumée. La limite de rejet dans les effluents industriels est fixée à 0,2 mg.L⁻¹ (Arrêté du 2 février 1998).

L'intoxication par le cadmium chez l'Homme produit des atteintes du sang, des reins et du squelette (« maladie d'Itaï-Itaï au Japon »).

Le chrome : sa présence est liée aux rejets des ateliers de galvanoplastie.

Depuis une dizaine d'années, les actions de lutte contre la pollution ont pour objectif « zéro métal » soit environ 1 à 2 mg.L⁻¹ de métaux totaux. Ces rejets liquides sont acheminés vers les unités d'épuration industrielles et/ou collectives.

Le chrome est utilisé dans le traitement de surface des métaux. Il est nocif à l'état hexavalent, mais il est rapidement transformé en forme trivalente moins dangereuse dans le milieu marin.

Le mercure : il est présent dans les rejets de certaines activités industrielles : raffinerie, cimenterie, sidérurgie, traitement des phosphates, raffinage du mercure, combustion des hydrocarbures fossiles et du charbon, industries de la pâte à papier, etc. Il entre dans la fabrication d'appareillages électriques, d'instruments de contrôle, de peintures marines et de certains fongicides.

Le nickel : il entre dans la composition de nombreux alliages et dans la fabrication d'éléments de batteries. Son emploi comme catalyseur dans l'industrie chimique est important. Dans les pollutions d'origine industrielle, on le retrouve généralement associé aux cyanures, au mercure, à l'arsenic, au chrome, etc.

Le cuivre : en métallurgie, il entre dans de nombreux alliages. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution.

Le zinc : il est employé dans de nombreux alliages, pour la galvanisation des pièces métalliques, dans la fabrication de pigments de teinture, de vernis, comme raticide et dans la fabrication de produits phytosanitaires. Dans l'eau, la solubilité des chlorures et sulfates de zinc est importante, leur hydrolyse conduit à une diminution de pH. En excès d'hydrogénocarbonate, la solubilité du zinc est contrôlée par la solubilité du carbonate qui est relativement soluble et de l'hydroxyde qui l'est peu. Le zinc retrouvé dans les eaux de distribution à des teneurs pouvant dépasser 1 mg.L^{-1} provient des canalisations de laiton ou de fer galvanisé, attaquées par les eaux agressives ou riches en chlorures et sulfates.

Le plomb : ce métal est très répandu et très utilisé dans l'industrie ; les possibilités de pollution sont extrêmement nombreuses et variées. Les activités humaines (anciennement employé dans les carburants comme antidétonant, ou utilisation de combustibles fossiles) entraînant la formation d'aérosols plombifères constituent, actuellement, la principale source de plomb dans l'eau. Le dépassement des concentrations autorisées en plomb au robinet du consommateur est généralement produit par la présence de tuyaux en plomb ou de brasures de plomb.

Le plomb est principalement produit par les fumées des fonderies, des incinérateurs et des gaz d'échappement des véhicules utilisant du carburant à plomb tétraéthyle. C'est aussi un des composants des batteries de voiture. Il est transporté par ruissellement direct et cours d'eau vers le littoral et par voie aérienne jusqu'au milieu de l'océan. La teneur des effluents industriels est limitée à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. La production de polluants par km d'autoroute est révélatrice ($0,24 \text{ kg.km}^{-1}.\text{jour}^{-1}$). Actuellement, la quantité de plomb dans l'environnement a beaucoup diminué avec l'introduction des carburants sans plomb.

On estime que 200 000 tonnes de plomb sont introduites chaque année dans les océans.

Seuls les composés solubles du Pb sont toxiques pour les organismes ; ils sont accumulés dans les tissus durs comme les os. La bioconcentration du Pb chez les poissons atteint 100 000. Il provoque chez l'homme des atteintes du tube digestif (saturnisme), du sang (anémie), des reins et du système nerveux. La dose hebdomadaire tolérable chez l'adulte est de 3 mg.

L'arsenic : la présence de cet élément non métallique dans l'environnement est due aux rejets d'eaux résiduaires industrielles, traitement de minerais arsenicaux (cuivre), combustion de charbon ou de déchets, utilisation d'engrais phosphatés, d'herbicides, d'insecticides et de

détergents. Dans les eaux minérales, l'arsenic d'origine naturelle atteint parfois des teneurs de 10 mg.L^{-1} .

Cette liste d'éléments traces métalliques n'est pas exhaustive : les micro-polluants métalliques comprennent également l'aluminium, le bore, le cobalt, le molybdène, le sélénium, le thallium, le magnésium, le fer, le manganèse.

Spéciation

La spéciation chimique d'un élément correspond à l'ensemble des formes qu'il peut prendre dans un milieu naturel donné. Un certain nombre de facteurs vont conditionner cette spéciation. Des facteurs physicochimiques tels que le pH ou la salinité, vont influencer l'agrégation, la précipitation ou la solubilisation de certains métaux (Pinheiro *et al.*, 1998 ; Wales *et al.*, 2004). D'après une étude de Pfeifer *et al.* (2004) réalisé sur un petit bassin versant suisse, le premier paramètre responsable de la libération dans l'eau de l'arsenic des sols est le pH. La lumière, avec l'action de photodégradation des UV-B sur la MO va également contribuer à la spéciation des métaux en favorisant la forme libre (Lindim *et al.*, 2000). La présence de ligands, organiques ou inorganiques, pourra favoriser la formation de complexes plus ou moins stables et réactifs. En plus de ces ligands en solution, la formation de complexes à la surface des particules joue un rôle significatif en fixant des ions métalliques sur une phase solide (Sigg *et al.*, 1992). Durant leur transport, les métaux traces rencontrent de nombreuses conditions différentes et sont, de ce fait, soumis à de multiples changements de leur spéciation due à des phénomènes de dissolution, précipitation ou complexation (Dassenakis *et al.*, 1997 ; Akcay *et al.*, 2003)

Il a été montré que la toxicité d'un métal trace dépend de sa spéciation et généralement, la forme la plus réactive est le métal ionique libre (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) puisque plus facilement assimilable (Rolemberg and Gonçalves, 2000; Vasconcelos and Leal, 2001; Wildgust and Jones, 1998). D'ailleurs, la Commission Européenne préconise l'analyse de la fraction dissoute pour le suivi des métaux dont une liste d'éléments prioritaires est établie (Coquery *et al.*, 2005). Cette règle présente néanmoins quelques exceptions comme le mercure qui est plus toxique lorsqu'il est complexé sous forme de méthylmercure, que lorsqu'il est sous sa forme libre (Ravichandran, 2003; Inza *et al.*, 2001).

La quantification en métal total donne donc une information importante sur sa dangerosité vis-à-vis du milieu, mais cette mesure ne suffit pas pour évaluer l'impact du métal sur l'environnement (Alonso *et al.*, 2004). L'indice de pollution d'un système donné, ne peut être donné que par une quantification des différentes espèces et formes chimiques du polluant recherché. L'estimation de l'impact et du devenir d'un polluant métallique dans le milieu naturel ne peut se faire qu'après la détermination de sa spéciation.

La connaissance de la spéciation d'un ion métallique englobe donc la connaissance du degré d'oxydation de l'élément métallique, de son environnement chimique, des espèces auxquelles il est lié, la taille des complexes formés, etc... Dans cette étude, ce terme désignera la connaissance de la répartition entre la forme libre dissoute et la forme complexée ou adsorbée sur les particules.

b. Les ions majeurs et les nutriments

L'intérêt du suivi des ions majeurs réside dans le fait qu'ils peuvent apporter de nombreuses informations sur le milieu. En effet, certains sont des nutriments (NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) et d'autres peuvent rendre compte d'un apport particulier (Na^+ , Cl^-). Par exemple, les eaux résiduelles présentent des teneurs en sels importantes ; ainsi dans l'eau douce, une augmentation des sels peut être imputée à un rejet d'eaux usées ou de traitement.

La nature du substrat va également jouer sur la composition ionique des eaux. L'eau de pluie est légèrement acide du fait de sa teneur en CO₂ dissous et de la pollution atmosphérique. Au cours de son ruissellement et de son infiltration dans le sol, elle se charge en ions et acquiert des propriétés physiques et chimiques (composition ionique) qui caractériseront l'eau de la rivière. Les eaux sont donc plus ou moins chargées en minéraux en fonction :

- de la nature des roches traversées et des minéraux rencontrés au cours du ruissellement et de l'infiltration;
- du temps de contact de l'eau avec les minéraux, donc de la vitesse de ruissellement ou de percolation de l'eau;
- du temps de renouvellement de l'eau. Les minéraux solubles des roches et la perméabilité de l'aquifère sont donc importants pour la composition minérale de l'eau. En période de base (étiage), il s'établit un équilibre entre la composition chimique de l'eau et celle des roches. L'eau acquiert alors une minéralisation qui demeure stable dans le temps.
- Dans les terrains cristallins (granitiques), sableux et gréseux (c'est à dire riches en minéraux siliceux et silicatés), les eaux sont douces et sont peu minéralisées bien qu'acides.
- Dans les terrains calcaires, les eaux sont dures, moyennement à fortement minéralisées en sels de calcium et magnésium. Dans les réseaux karstiques, l'eau peut se charger de particules argileuses en suspension au cours des fortes pluies.
- Au contact du gypse, l'eau se charge en sulfate de calcium et devient dure (séléniteuse).

Nutriments

Ce sont les éléments essentiels à la vie. Ils peuvent se répartir en plusieurs catégories : les micro et les macronutriments.

Les micronutriments ou encore oligoéléments, sont nécessaires en faible concentration, au développement des organismes (Van Den Berg et *al.*, 1995), en revanche un accroissement important des concentrations de ces derniers peut entraîner des mortalités importantes (Fe, Cu...).

Les macronutriments sont nécessaires pour les organismes. Seulement, une quantité trop importante peut entraîner, soit des problèmes de toxicité, soit des blooms de croissance et un déséquilibre des populations aboutissant à la dégradation du milieu (l'eutrophisation). Un des macronutriments les plus importants décrivant bien les problèmes que ces éléments peuvent entraîner est l'azote.

Toutes les formes d'azote (azote organique, ammoniacale, nitrites, etc) sont susceptibles d'être à l'origine des nitrates par un processus d'oxydation biologique. Le processus d'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate, en passant par un état intermédiaire les nitrites (NO₂⁻) est la nitrification. Cette transformation est effectuée en présence d'oxygène par des bactéries autotrophes nitrifiantes. Elle se divise en deux étapes :

La nitritation : $NH_4^+ + 1,5O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O$

La nitratisation : $NO_2^- + 0,5O_2 \rightarrow NO_3^-$

Les nitrates sont très solubles. Une bonne part des nitrates vient des usines d'engrais qui fixent l'azote minéral de l'air pour fabriquer de l'ammoniac, ultérieurement oxydé. Quand les nitrates sont épandus sur sol nu ou gelé, ils s'infiltreront avec les pluies ou sont lessivés en surface. Au contraire, épandus au printemps et à la bonne dose, ils sont absorbés par les plantes cultivées. Dans les eaux naturelles non polluées, le taux de nitrate est très variable (de 1 à 15 mg.L⁻¹) suivant la saison et l'origine des eaux.

L'accroissement démographique et le développement de l'agriculture et de l'industrie ont modifié le cycle biogéochimique de l'azote. Depuis quelques années, on observe une élévation lente de la teneur en nitrates des eaux souterraines et superficielles ; celle-ci est souvent liée au développement des élevages, à une fertilisation excessive des zones agricoles par les engrais, les fientes, fumiers et lisiers, voire les boues de stations d'épuration. La migration des nitrates est nettement plus rapide sur les surfaces cultivables laissées à nues pendant l'hiver. Les rejets des collectivités et occasionnellement de certaines industries (engrais chimiques azotés, oxydants) peuvent aussi concourir à l'enrichissement des eaux en nitrates.

La présence d'azote ammoniacal dans les eaux provient des rejets d'effluents domestiques, industriels et de la réduction naturelle des nitrates. Cette pollution a lieu principalement dans les plaines alluviales à implantation urbaine et industrielle. Dans les milieux clos telle que les nappes phréatiques, sa présence est le résultat de la réduction des nitrates par des bactéries ou par les ions ferreux.

L'origine des nutriments est principalement agricole. La pollution engendrée est diffuse et provient de :

- un excès de matières organiques végétales en décomposition sur et dans le sol après la récolte, après un déboisement.
- un épandage d'engrais azotés en quantité supérieure aux besoins des plantes cultivées: engrais chimiques (nitrates de potasse, scories, ...) et engrais organiques (fumier, lisier, boues de stations d'épuration...)

L'origine domestique et industrielle est secondaire ; la pollution engendrée est plus ponctuelle (assainissement par exemple).

L'azote est un nutriment essentiel à l'activité biologique dans l'eau. Cependant, au-dessus d'une certaine concentration, sa présence peut entraîner des problèmes sérieux de pollution. D'abord, l'oxydation biologique du NH_4^+ (nitrification) entraîne une consommation d'oxygène dans le cours d'eau, au détriment des espèces animales qui seront affectées et risquent de disparaître (Metcalf and Eddy, 2003). D'après les formules de la nitrification présentées précédemment, chaque gramme de N - NH_4^+ entraîne la consommation de 4,33 g O_2 . Plusieurs facteurs influencent la nitrification, notamment les concentrations en azote, en matière organique, en oxygène dissous et en matières en suspension, de même que la température (Boller *et al.*, 1994). Les substances toxiques et les métaux peuvent aussi avoir un impact sur ce processus, tout comme le pH et l'alcalinité. Toujours selon ces auteurs, le pH optimum pour activer cette réaction dans les usines de traitement des eaux usées est de 7,5 à 8,0 qui correspond à pH communément rencontré dans les eaux de rivière.

De plus, la vie aquatique peut être gravement atteinte pour des concentrations en azote ammoniacal de l'ordre de 2 mg.L^{-1} à un pH de 7,4 à 8,5 (Agences de l'Eau et Ministère de l'Environnement, 1994). L'ammoniac non ionisé est particulièrement toxique pour les poissons, davantage que la forme ionisée. Jumelé au phosphore, l'azote peut également provoquer des problèmes d'eutrophisation, menant à une explosion des croissances d'algues. Ceci a pour conséquence de diminuer la concentration en oxygène dissous dans le cours d'eau (Ramalho, 1983).

La première étape du phénomène d'eutrophisation est un apport de nutriments par les eaux de lessivage du bassin versant ou des eaux usées. La richesse en nutriments des eaux provoque une forte augmentation de la biomasse algale par photosynthèse. La biomasse animale réagissant moins vite, elle devient bien inférieure à la biomasse algale. A la mort de ces algues, cette biomasse est partiellement décomposée. Le CO_2 et les nutriments (phosphore, nitrate potassium...) sont recyclés, ce qui est bénéfique pour les algues mais consomme

l'oxygène qui se raréfie progressivement et peut aboutir à une anoxie du système et à la mort des organismes (Champers and Prepas, 1994 ; Arhondistsis et *al.*, 2003).

L'activité humaine peut grandement accélérer ce processus. La plupart des nutriments sont déjà présents en quantité suffisante dans les eaux naturelles. L'hydrogène et l'oxygène proviennent de l'eau elle-même ainsi que de l'atmosphère. Le carbone provient du CO₂ atmosphérique ou de la décomposition des déchets. Les sulfates magnésium et calcium sont présents en abondance dans les substrats minéraux en contact avec les eaux. Les micronutriments (oligoéléments) sont nécessaires en très faible proportion (40 µg.L⁻¹ pour le Cu). Ainsi, les facteurs limitants de la croissance algale dans les eaux naturelles, sont les fertilisants tels que : les nitrates, le potassium et principalement le phosphate. Ces éléments étant présents en grande quantité dans les eaux usées (détergent), les eaux de lessivage de surface agricole fertilisée et les déchets industriels, ces apports vont provoquer le bloom algal (eutrophisation). Dans les lacs canadiens, ce phénomène est habituellement limité par le phosphore. La découverte de cette relation a d'ailleurs mené à la réduction des rejets de phosphore par les stations municipales de traitement des eaux usées (Environnement Canada, 2001). Normalement, un effluent fortement chargé en azote et peu en phosphore n'entraîne pas d'eutrophisation des cours d'eau.

c. Matière Organique (MO)

La spéciation des polluants, joue un rôle fondamental dans les interactions entre les ions métalliques et les organismes vivants. Différentes recherches expérimentales ont montré plus spécifiquement que les organismes simples, comme les algues, sont essentiellement affectés par les concentrations des ions métalliques libres en solution (Sigg et *al.*, 1992). Pour cette raison la concentration en ligand du milieu prend une signification toute particulière. En effet, la présence d'un complexant fort, comme un ligand organique de type acide humique, diminue fortement la concentration en ion métallique libre. C'est pourquoi dans les eaux naturelles, il est important de contrôler les concentrations en matière organique, ligand potentiellement fort pour les ions métalliques.

La détermination de la concentration en carbone organique (CO) peut permettre une estimation des teneurs en matière organique, puisque sa quantité est principalement due aux formes détritiques de la matière vivante. La mesure du CO est donc un moyen sûr pour quantifier la matière organique présente dans la phase dissoute (Thurman, 1985). Dans ce travail la quantification de la MO des eaux se fera donc au travers de la mesure du CO.

Origine de la matière organique naturelle

Les organismes marins photosynthétiques comme par exemple le phytoplancton sont les plus importants producteurs primaires de matière organique dans le milieu aquatique. Ces organismes transforment le carbone minéral en composés organiques plus ou moins complexes par le processus de la photosynthèse.

Les végétaux autotrophes assurent grâce au dioxyde de carbone atmosphérique (CO₂) la production primaire de la matière organique des continents émergés (De Souza Sierra, 1992). A l'échelle de toute la biosphère, cette production a été estimée à quelques 7,76.10¹⁰ tonnes de carbone par an (Platt and Subba Rao, 1975; Revelle and Munk, 1977).

Dans le milieu aquatique, la matière organique dissoute (MOD) possède deux origines : une origine terrigène et une origine aquatique.

A cette production primaire s'ajoute le carbone organique terrigène qui parvient aux océans par la voie fluviale ou atmosphérique. Ces flux varient en fonction de la latitude et des saisons car ils sont soumis aux régimes climatiques (De Souza Sierra, 1992). Chaque année, les cours

d'eau transportent environ 4.10^8 tonnes de carbone organique depuis les continents vers le milieu océanique (Hedges et *al.*, 1997).

Origine pédogénique

Elle est composée de débris de végétaux et de produits issus de la dégradation de la biomasse des sols (Seritti et *al.*, 1994), auxquels se rajoutent les polluants issus des activités humaines. La MO présente dans les cours d'eau est principalement terrigène et allochtone. La matière organique pédogénique des rivières provient du lessivage sub-superficiel et de la percolation au travers des horizons des sols du bassin versant et principalement de la ripisylve (Buffle, 1988; Coble, 1996).

Origine aquagénique

La MO d'origine autochtone est issue :

- De l'activité biologique, photosynthèse (phytoplancton) et/ou activités métaboliques des algues et des microorganismes,
- De la dégradation (chimique, photochimique et bactérienne) des déchets bactériens phyto- et zoo-planctoniques ainsi que des végétaux aquatiques (Seritti et *al.*, 1994).

Cette MO autochtone contient moins de composés aromatiques que la MO allochtone. Ce type de MO est donc beaucoup plus labile chimiquement que la MO allochtone. Elle est de ce fait, la source principale de carbone pour l'activité hétérotrophe (Sieburth and Jensen, 1969 ; Brophy and Carlson, 1989 ; Lara and Thomas, 1995).

Composition

La taille, la composition chimique, la structure et les groupes fonctionnels de la MO dépendent en grande partie de son origine, mais aussi de son histoire au sein de l'environnement (séjour dans le sol, transit dans les eaux, l'âge du matériel ...) qui vont induire des transformations de composition et de structure non négligeables (Aiken, 1985; Chin et *al.*, 1994). Dans l'environnement, les interactions moléculaires, ou intramoléculaires entre les groupes fonctionnels sont aléatoires et peuvent changer les propriétés chimiques et physiques de la MO (Hayes et *al.*, 1989; Suffet and MacCarthy, 1989). Ces interactions dépendent de la température, du pH, de la force ionique, du type de solvant, du degré d'hydratation, et de la concentration des MO en solution (Suffet et MacCarthy, 1989). De ce fait, chaque MO est unique, l'origine, la forme et le devenir de la matière organique dissoute dépendent du milieu dans lequel on la rencontre. Les MO d'eau douce et d'eau de mer ont des origines et des structures chimiques différentes (Hedges et *al.*, 1992).

Les substances humiques pédogéniques sont composées par 80% d'acides fulviques et 20% d'acides humiques, avec un rapport atomique C/N plus fort que dans les eaux de mer. Dans les sols il y a peu d'acides aminés ou d'acides carboxyliques aliphatiques.

De manière générale, quand la concentration atteint plusieurs mg.L^{-1} de carbone organique dissous (COD), la matière organique est représentée essentiellement par du matériel organique réfractaire d'origine pédogénique (PM=1300D, fonctions phénoliques plus carboxyliques à raison de 2-8 meq par g de C).

La distinction de la MO peut se faire suivant son origine, mais d'autres sub-divisions sont possibles en fonction :

- de la biodégradabilité. Les composés biodégradables (sucre, acides aminés, protéines, lipides...) et les composés réfractaires (substances humiques, humines...),
- de critère physique (la taille par exemple). Cette méthode est depuis longtemps utilisée par de nombreux auteurs (Hoffmann et *al.*, 1981; Buffle et *al.*, 1982; Sugimura and Suzuki,

1988; Powell *et al.*, 1996; Sanudo-Wilhelmy *et al.*, 1996). Dans ce cas, on distinguera la MO particulaire, colloïdale et dissoute,

- de son affinité pour l'eau : hydrophobe (acide, basique, neutre) et hydrophile (acide, basique, neutre) (Leenheer, 1981).

Le protocole d'extraction de la MO est sélectif et entraîne des modifications structurales. Il est donc important, si l'on veut pouvoir comparer des données issues de la littérature, de se référer à des protocoles d'extraction identiques. Les résultats suivants, qui se rapportent à de la matière organique dissoute d'origine aquatique, montrent l'hétérogénéité de composition que l'on peut trouver en employant des protocoles différents :

50% de substances humiques, 30% d'acides hydrophiles et 20% de composés simples (Sigg *et al.*, 1992).

50 à 90% de matière organique aromatique réfractaire, 1 à 6% de protéines, 6 à 24% de polysaccharides (Buffle, 1988).

65 à 70% de substances humiques, 10 à 15% de polysaccharides et 20% de protéines (Guo and Santschi, 1997).

Toutefois il est établi que la matière organique dissoute est constituée d'une petite part (~20%) de molécules simples telles que les sucres, les acides aminés, les acides carboxyliques, les phénols, les tannins, les pigments, les hydrocarbures, qui ont tous des structures identifiables (Thurman, 1985). L'autre partie, de nature macromoléculaire, représente 70 à 80% de la MO. Elle est subdivisée en deux fractions : les substances humiques (SH) (fraction hydrophobe) et les substances hydrophiles (fraction transphile comprise). Cette partie représente la MO biologiquement réfractaire (chimiquement stable).

Les biopolymères constituant la fraction biodégradable de la MO sont principalement représentés par la fraction hydrophile. D'après Leenheer (1981) cette fraction serait composée d'acides organiques simples (acides gras volatils), de polyélectrolytes complexes (riches en groupement hydroxyles et carboxyles), de sucres sous forme acide et de carbohydrates. Croué *et al.* (2003) ont montré qu'il existait une part plus importante de polysaccharides dans cette fraction, mais également de nombreux dérivés protéiniques indiquant une activité algale ou bactérienne importante.

Les biopolymères sont des molécules identifiables dans la MO naturelle qui sont généralement dégradées rapidement (digestion, humification). Elles sont le résultat de la production ou de la destruction de la biomasse par les organismes vivants (végétaux et animaux). Elles entrent rapidement dans des réactions de polymérisation et de condensation pour donner des molécules plus complexes (géopolymères). Les biopolymères sont peu concentrés dans les eaux naturelles. Des études approfondies de leurs structures montrent qu'ils peuvent être des marqueurs de leur milieu d'origine.

Les géopolymères constitués principalement par les substances humiques sont majoritairement hydrophobes. Ce sont des groupes de macromolécules complexes biochimiquement stables (Vacher, 2004).

Les substances humiques ont été caractérisées initialement par un protocole d'extraction, basé sur la solubilité, permettant d'extraire la matière organique des sols (Buffle *et al.*, 1982). La matière organique, solubilisée dans une solution alcaline (pH=12), est composée principalement par des *substances humiques*. Les matières organiques non solubles représentent les *humines*, puis en acidifiant la solution à pH 2, ces *acides humiques* non

solubles précipitent à pH acide. (Rashid, 1985). Les *acides fulviques*, solubles, quel que soit le pH, sont extraits soit par élimination du solvant, soit par concentration sur une résine. (Fischer, 1985; Thurman et al., 1988; Suffet and MacCarthy, 1989).

Les *substances humiques* sont définies comme étant des substances organiques hétérogènes réfractaires de couleur jaune à noire, de masse molaire élevée (Aiken, 1985). Leur hétérogénéité est liée à la diversité des molécules qui composent le mélange, à leurs divers groupes fonctionnels, unités structurales et configuration (Suffet and MacCarthy, 1989). Les substances humiques sont composées à 90% par des structures moléculaires contenant des fonctions acides (type carboxylique: RCOOH, énolique: R-C(OH)=CH₂, phénolique: Φ-OH) et des cétones. Ces fonctions sont un héritage de la matière organique biogène.

Les substances humiques résultent de la décomposition des plantes et des résidus d'animaux. Il s'agit d'un matériel polymérisé formé par condensation de polyphénols avec des carbohydrates et des protéines (De Souza Sierra, 1992).

Elles sont issues de la matière organique du sol et des plantes, leur lessivage donne une couleur paille à l'eau et leur capacité de complexation de métaux contribue au processus lessivage des sols (Thurman, 1985).

Quelle que soit l'origine du prélèvement, il semblerait que les substances humiques soient les produits d'une même suite de réactions car elles possèdent des sites complexants identiques (Esteves da Silva and Machado, 1996) et des structures voisines (Liao et al., 1982). Mais elles peuvent avoir une histoire différente car les valeurs de ¹⁴C montrent que les acides humiques sont en moyenne beaucoup plus vieux que les acides fulviques, malgré un brassage rapide de la matière organique (Mopper et al., 1991).

Dans l'environnement, les substances humiques sont présentes en concentrations relativement faibles et interagissent avec les autres composés organiques et inorganiques (Frimmel and Christman, 1988). Les substances humiques jouent un rôle essentiel dans les processus photochimiques et photophysiques affectant les substances inorganiques et organiques introduites dans l'environnement.

Il existe deux concepts fondamentaux de genèse des substances humiques (SH) :

- les macromolécules biologiques sont dégradées. C'est le processus d'humification. Les substances humiques formées ont les caractéristiques structurales des composés macromoléculaires desquels elles dérivent (Hayes et al., 1989). Durant la décomposition et l'humification, la matière organique subit plusieurs modifications qui dépendent de la nature et de la quantité de substrat, du nombre et de la nature de la population microbienne et des conditions physico-chimiques de l'environnement (Rashid, 1985).
- les macromolécules des substances humiques sont construites grâce à des interactions entre de petites molécules organiques issues des processus métaboliques, telles que les protéines, les polysaccharides et les lignines (Hayes et al., 1989).

Les *acides fulviques* (AF) ont une masse molaire relativement faible. Ils présentent des chaînes polymères plus courtes que les acides humiques.

Les *acides humiques* (AH) ont une masse molaire plus importante, une acidité moins élevée et une plus grande aromaticité que les AF.

Propriétés et rôles

La matière organique est issue d'un milieu détritique dynamique qui joue le rôle de régulateur dans les cycles (C, N, métaux), et notamment pour les ions libres, grâce à son rôle d'électrolyte et à ses propriétés acido-basiques.

La formation des complexes de la matière organique avec les métaux traces dépend de nombreux paramètres. Les multiples possibilités de structures et de fonctions éventuellement chélatantes présentes dans les SH donnent lieu à divers sites de complexation. Ces associations fortes métal/MOD influencent le comportement des métaux traces dans le milieu (sol, rivière...) (Weber, 1988; Temminghoff et *al.*, 1997). Les vitesses de complexation étant souvent plus rapides que les vitesses de décomplexation, la formation de complexes organiques stables tamponne la quantité de métal libre en solution (Sigg et *al.*, 1992; Sanudo-Wilhelmy et *al.*, 1996).

Le COD est un paramètre essentiel pour connaître la disponibilité des métaux. Le carbone organique est à la fois un complexant de la fraction dissoute et un agent de fixation sur la fraction particulaire (Vesely et *al.*, 2001).

Propriétés optiques de la MOD

Les caractéristiques de la matière organique présente dans les eaux peut être étudiée grâce à ses propriétés optiques. Elle absorbe la lumière dans le domaine UV-visible. Malheureusement, la faible quantité de MO dans la plupart des eaux naturelles empêche une analyse précise des spectres d'absorbance. L'émission de fluorescence permet une étude plus directe et plus sensible. C'est l'outil le plus utilisé pour suivre l'évolution de la MO dans les milieux naturels (Hayase et *al.*, 1987).

De nombreuses molécules de la MOD fluorescent. En effet, la MOD a pour propriété d'absorber une partie de la lumière en raison de la présence de nombreux chromophores dans sa structure. C'est la raison pour laquelle, dans le visible, la MOD est de couleur jaune marron. Comme la composition de la MOD diffère selon sa provenance et son environnement, les spectres de fluorescence sont caractéristiques d'un type de MOD.

Sous certaines conditions, l'émission de fluorescence est proportionnelle à la concentration des fluorophores. La fluorescence est donc une technique qui permet une analyse qualitative et semi quantitative de la MOD.

Les émissions de fluorescence les plus intenses sont attribuées aux composés contenant des noyaux aromatiques. D'autres composés peuvent émettre un rayonnement, comme les composés carbonylés aliphatiques qui possèdent de nombreuses doubles liaisons conjuguées. En principe, les hétérocycles les plus simples ne fluorescent pas. Dans la MOD, les acides aminés, tyrosine, phénylalanine et tryptophane ayant tous un cycle aromatique ont la propriété de fluorescer. Les différents maxima d'intensité de fluorescence diffèrent d'une famille de fluorophores à une autre.

Le développement des techniques instrumentales et la compréhension de la mécanique quantique a permis le développement de la spectrofluorimétrie qui est devenue une technique analytique très employée. Cette technique est utilisée dans de nombreux domaines tels que la médecine (dosage de l'urée), la toxicologie (dosage de la morphine), les mesures environnementales (dosage et caractérisation de la matière organique) (Valeur, 2002).

De récentes études environnementales, ont démontré que la fluorimétrie tridimensionnelle est un bon outil pour différencier l'origine des échantillons : eau douce / eau de mer (Green and Blough, 1994; Coble, 1996; Parlanti et *al.*, 1997; Parlanti et *al.*, 2000), eau de surface / eau de fond (Cauwet et *al.*, 1990).

III. Distribution des polluants dans le milieu

Dans les eaux naturelles, il existe une très grande quantité d'espèces chimiques différentes. Aussi, lorsqu'on désire analyser les métaux en traces, il se pose le problème des méthodes analytiques spécifiques. Il n'existe aucune méthode de détermination exhaustive des

différentes espèces présentes dans un milieu donné. Le plus souvent, on doit combiner diverses méthodes qui permettent une approximation de la spéciation. Une autre difficulté provient du fait que les espèces métalliques dans les eaux naturelles sont présentes dans toutes les classes de taille, des ions isolés en passant par les macromolécules jusqu'aux particules plus grandes. C'est pourquoi il été choisi dans cette étude de ne caractériser les pollutions qu'au niveau de leur répartition entre les phases dissoute et particulaire, afin d'avoir un premier aperçu de leur spéciation sans avoir à faire de trop nombreuses analyses au vu du nombre d'échantillons à traiter.

Dans une rivière, les polluants se répartissent dans les différents compartiments du milieu et un équilibre s'établit entre ces phases (Figure 4). Les polluants apportés au milieu interagissent avec les ligands dissous et les particules. Ils pourront donc être dissous ou liés à la surface de particules inorganiques (oxyde de manganèse ou de fer) et à la surface de matières biologiques (algues, bactéries, débris biologiques). La production photosynthétique de matières biologiques et leur sédimentation est par conséquent particulièrement importante. Selon les propriétés des ions métalliques (tendance à se lier et rôle biologique, élément essentiel ou non), différentes réactions sont favorisées et ils ne se retrouveront pas dans les mêmes compartiments.

La Figure 4 représente d'une manière schématique les différentes formes que pourra prendre un polluant métallique apporté dans une rivière. Dans ce travail, ce sont les différents compartiments représentés par les grands rectangles qui seront étudiés (Dissous, Particulaire et Sédiment).

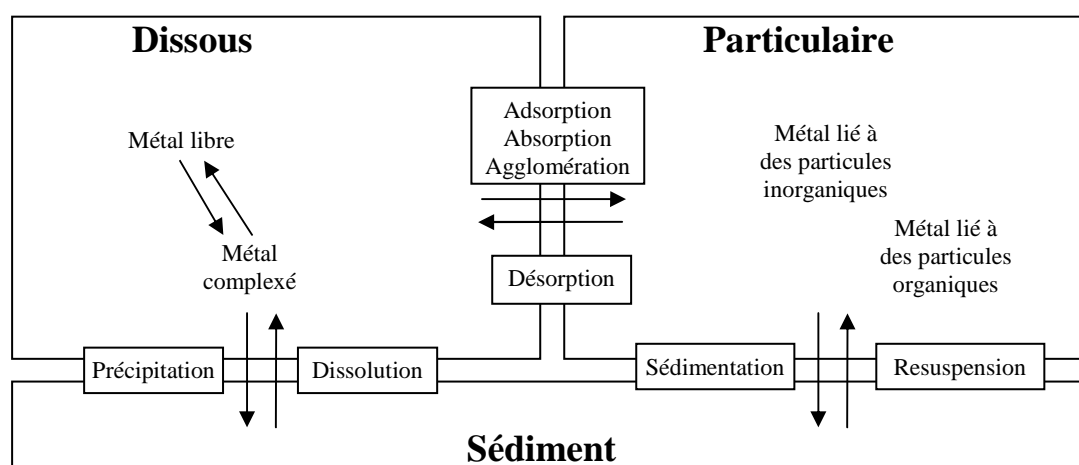


Figure 4: Répartition des métaux traces au sein des différents compartiments du milieu.

Différents moyens de séparation des différentes phases d'un échantillon

Différentes méthodes peuvent permettre de déterminer la répartition des espèces métalliques. Le Tableau 3 donne un aperçu des méthodes qui peuvent être utilisées pour déterminer la spéciation des ions métalliques dans les eaux naturelles.

Séparation par taille	Séparation d'après la réactivité	Détermination spécifique de composés isolés
Filtration	Méthodes électrochimiques (polarographie)	Chromatographie gazeuse
Chromatographie sur gel	Voltamétrie inverse	Chromatographie liquide
Dialyse	Echange ionique	Méthodes spectroscopiques
	Réaction en concurrence (ligands, phases solides)	

Tableau 2 : Méthodes analytiques pour la mesure de la spéciation des ions métalliques.

La caractérisation détaillée des substances transportées par les eaux naturelles implique la séparation des différentes phases du milieu. Pour cela, il existe de nombreuses méthodes de séparation basées sur des critères tels que la taille, la masse, la charge ou encore le caractère hydrophobe de certaines molécules. En ce qui concerne la séparation par classes de taille, les principales méthodes sont la chromatographie d'exclusion de taille (SEC) (Conte et Piccolo, 1999), la filtration, micro- et ultra-filtration (Eyrolle et Benaim, 1999; Porcelli et al., 1997; Gustafsson et al., 2000; Ingri et al., 2000; Andersson et al., 2001, Vignati, 2004), les techniques de type fractionnement flux-force (FFF) (Beckett et al., 1989; Benedetti et al., 2002). En ce qui concerne la séparation selon la masse des particules, on peut citer la centrifugation (Gagliano et al., 2004), le split-flow thin (SPLITT) (Contado et al., 1997) ; pour la séparation selon la charge, la chromatographie sur échangeur d'ion ; pour la séparation selon l'affinité des molécules ; l'ensemble des techniques de chromatographie d'affinité ou d'adsorption.

La voltamétrie est une technique faisant appel à la réactivité oxydo-réductrice des espèces métalliques et permet la détermination de la capacité de complexation de la matière organique et des constantes de stabilité associées grâce à la mesure des espèces libres et des complexes labiles (Pižeta et al., 1997). Ces techniques peuvent se révéler comme des outils précieux dans les études approfondies du comportement d'un métal donné vis à vis d'un milieu. En revanche, ce sont des techniques lourdes à mettre en place et qui demandent un temps d'analyse par échantillon assez long. C'est pourquoi, dans cette étude exploratoire du fonctionnement global d'un milieu naturel, une utilisation marginale des méthodes voltamétriques est faite étant donné le nombre important d'échantillons à traiter.

Chacune de ces techniques sépare des fractions différentes. Les phases séparées dépendent donc non seulement de l'échantillon, mais aussi de la technique retenue. Par ailleurs, ces méthodes ne sont pas idéales. Il existe dans tous les cas des pertes (volatilisation, adsorption, colmatage), mais aussi des modifications difficilement contrôlables et quantifiables de la structure et des propriétés des composés extraits. Ce type de problème est amplifié pour les milieux naturels où les concentrations sont très faibles et les composés très hétérogènes, ce qui induit des interactions très nombreuses, complexes et difficiles à appréhender.

La filtration est une méthode particulièrement intéressante car il s'agit d'un procédé conceptuellement simple, permettant de limiter les sources de contamination et d'erreur (surface de contact limitée, paramètres physico-chimiques proches de l'échantillon) et de traiter de grands volumes d'échantillon.

Les domaines de taille

Généralement dans les études en environnement, ce sont les techniques à membrane qui sont utilisées pour la séparation par taille des différentes fractions d'un échantillon. Le développement industriel des techniques à membrane ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts. On désigne par dialyse, l'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide par diffusion afin d'en séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert consiste, en revanche, à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée. Ce sont les techniques de dialyse qui ont permis les premières d'effectuer des séparations de composés dissous. Il était alors plus judicieux de laisser passer à travers la membrane une faible quantité de solutés plutôt que la grosse masse du solvant. Cette approche a donné lieu au développement de :

- l'hémodialyse (élimination des substances toxiques du sang à l'aide d'une membrane) ;
- l'électrodialyse (séparation à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuses d'anions et de cations, souvent utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres).

Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert (osmose inverse, filtration) ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse. Une membrane asymétrique est une succession de couches de matériaux (de même nature ou différents) associés, possédant une structure asymétrique : une couche fine (d'épaisseur environ 50 μm) supportée par une couche plus épaisse (>100 μm).

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- le fluide à traiter ;
- le fluide traité ;
- la membrane.

Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre de manière spontanée vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique obligatoirement un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact entre les deux phases, c'est à dire au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système.

La barrière (physique ou chimique) constituée par la membrane va jouer le rôle d'interface sélective entre les deux phases. Le transfert de matière d'une phase à l'autre va dépendre de l'intensité de la contrainte appliquée de part et d'autre de cette interface. Cette contrainte a pour but d'accélérer le processus de séparation et peut être (voir Tableau 4) :

- un gradient de pression (DP) ;
- un gradient de potentiel électrique (Df) ;
- un gradient de potentiel chimique ($D\mu_i$) ;

	Ionophores*	Poreuses	Denses
gradient de potentiel chimique ($\Delta\mu_i$)	Dialyse Ionique	Dialyse Moléculaire (Hémodialyse)	Osmose
un gradient de potentiel électrique ($\Delta\phi$)	Electrodialyse	Electro-Ultrafiltration	Electro-osmose
un gradient de pression (ΔP)	Piézodialyse	Micro-, Ultra-, Nano-filtration**	Osmose inverse

Tableau 3: Classification des techniques utilisant des membranes (condition isothermes): * Ionophores : molécules des membranes responsables des transferts ioniques ; ** nanofiltration : membranes intermédiaires entre poreuses et denses.

La filtration est la séparation des éléments d'une solution en fonction de leur taille, par le passage à travers une membrane poreuse retenant les composés de taille supérieure à celle des pores. La dimension maximale des composés traversant la membrane est appelée le seuil de coupure.

En fonction de ce seuil de coupure, la filtration prend des dénominations différentes :

- L'osmose inverse : Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant (membranes cellulaires) qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable laissant passer le solvant. La différence de concentration crée une pression, appelée Pression osmotique. Le soluté traverse alors la membrane vers la solution la plus concentrée afin de la diluer et donc équilibrer les concentrations. Dans l'osmose inverse, pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique.
- La nanofiltration permet la séparation de composants ayant une taille voisine de celle du nanomètre. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à 200 - 250 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont, par contre, fortement retenus (Maurel, 1993).
- L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau,

sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes) (Maurel, 1993). Le seuil de coupure est décrit par la masse moléculaire maximale des composés susceptibles de traverser la membrane pour les membranes d'ultrafiltration. Le seuil de coupure s'exprime alors en unité de poids moléculaire, le Dalton ($1D = 1 \text{ g.mol}^{-1}$). Cette appellation est expliquée par l'étalonnage des membranes d'ultrafiltration, qui se fait grâce à des protéines et des sucres purifiés de poids moléculaires bien connus. Par ailleurs, l'utilisation du poids moléculaire plutôt que d'une mesure métrique des pores dans l'ultrafiltration est justifiée par le fait que d'autres paramètres que la taille entrent en jeu. C'est par exemple le cas de la couche de polarisation qui est plus grande que la taille des pores. Pour passer au travers du pore, le composé doit également franchir les interactions avec la couche de polarisation.

- La microfiltration est un procédé de séparation solide / liquide qui met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Il permet donc la rétention des particules en suspension ou des bactéries.

Les techniques de filtration peuvent fonctionner selon deux différents procédés, la filtration frontale et la filtration tangentielle. La distinction entre ces deux techniques se fait au niveau de la circulation du flux par rapport à la membrane de filtration. La filtration frontale correspond à un flux de circulation du fluide perpendiculaire à la surface du filtre contrairement à la filtration tangentielle où cette circulation est parallèle au filtre. Dans une filtration frontale, toute l'eau qui pénètre dans le module est pressée contre la membrane.

Dans les études environnementales, la filtration frontale est utilisée pour séparer la fraction dite particulaire, retenue par le filtre, d'une fraction dite dissoute. Les seuils de coupures utilisées varient, selon les auteurs, de 0,2 à 0,45 μm (Schemel et al., 2000, Zhou et al., 2003). La différenciation entre espèces dissoutes et particulaires pose analytiquement un problème, car elle résulte en général d'une séparation arbitraire pour une taille donnée. Ainsi lors de la filtration, la limite arbitraire choisie est généralement 0,2 μm ou 0,45 μm (Eyrolle and Benaim, 1999, Munksgaard and Parry, 2001, Vignati et al., 2003). Les particules ayant un diamètre inférieur à 0,45 μm sont considérées comme faisant partie de la phase dissoute.

Cette technique présente l'avantage d'être simple, rapide et économique. Son utilisation fréquente depuis de nombreuses années permet une comparaison entre la plupart des études réalisées dans le domaine de la caractérisation des eaux dans l'environnement.

L'inconvénient majeur de cette méthode est le colmatage des membranes induisant le traitement d'échantillons de faible volume. En effet, au fur et à mesure de la filtration, les composés retenus sur le filtre vont boucher les pores. Il y aura une diminution du diamètre de pore au cours de la filtration, d'où une surévaluation de la fraction particulaire (Maurel, 1993). La vitesse de colmatage va dépendre :

- de la charge de l'eau filtrée ; plus une eau est chargée en particules, plus le filtre se colmatera vite ;
- et de la taille des particules filtrées, des particules de taille supérieure à celle des pores formeront un réseau de diamètre supérieur à celui des pores de la membrane, alors que des particules du même ordre de grandeur que les pores, les boucheront directement.

Le volume filtré étant fonction de la vitesse de colmatage, il sera soumis aux mêmes facteurs que cette dernière, mais restera faible.

MATERIELS ET METHODES

MATERIELS ET METHODES

A. Description du site d'étude

La rivière retenue pour cette étude, l'Eygoutier, est une rivière du sud de la France (Figure 5). Elle prend sa source à la Crau, puis traverse le Plan de la Garde où elle reçoit cinq affluents : le Lambert, le Réganas, la Planquette au nord, la Règue et l'Artaude au sud ; ensuite, au Pas de la Clue ("clue" : rétrécissement), il se dirige vers l'agglomération Toulonnaise (250 000 habitants). Elle reçoit encore deux affluents provenant de la Valette : le Sainte Musse et le Saint Joseph. Elle passe ensuite sous 2,5 km d'autoroute, puis est canalisé jusqu'à Bazeilles où elle replonge sous terre, jusqu'à la rade de Toulon au niveau des plages du Mourillon. Cette petite rivière de 16 km de long possède un bassin versant de 70 km². Elle a été choisie car son petit bassin induit une réactivité vis à vis des pluies extrêmement rapides et garantit également la prise en compte seulement des pluies locales. De plus, les sources de pollution éventuelles seront aisément identifiables, la zone d'influence étant réduite.

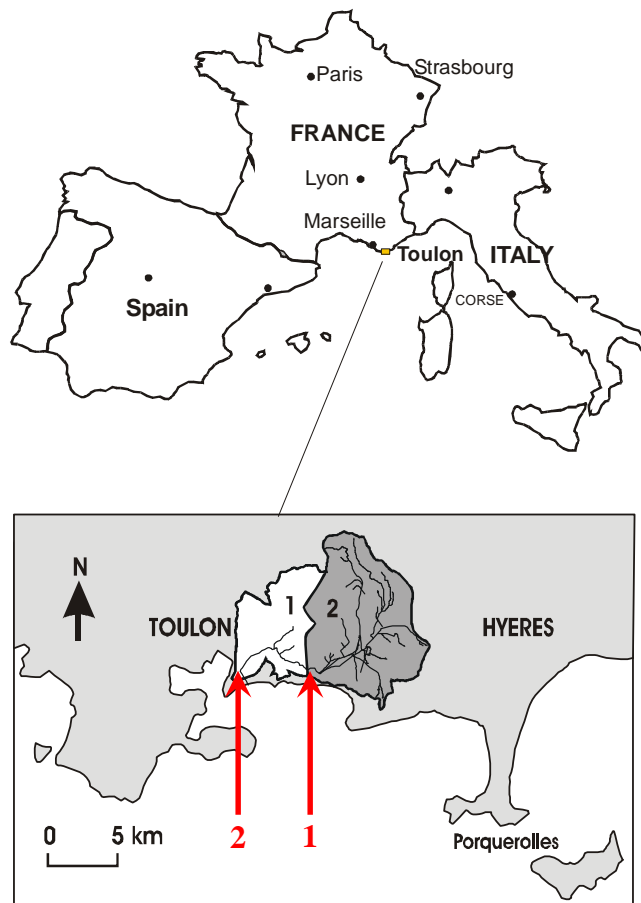


Figure 5 : Situation géographique de l'Eygoutier.

Le bassin versant de l'Eygoutier est composé principalement de deux grandes zones : une zone agricole 2 sur la figure 5 (48 km²) au niveau de la plaine de la Crau, constituée de vignes, de maraîchages et de fleurs ; une zone urbaine 1 sur la figure 5 (22 km²), représentée par la partie Est de l'agglomération Toulonnaise. A ces deux grands ensembles, peuvent s'ajouter, une petite zone forestière au nord, ainsi qu'une zone commerciale potentiellement polluante (garages, grands parkings, industrie de peinture...).

L'Eygoutier n'a plus d'embouchure naturelle : il a été dévié du port (qu'il ensablait) vers le Fort Saint Louis par un tunnel creusé en 1856 sous le fort Lamalgue (45 m³.s⁻¹). Plus tard, de 1889 à 1892, pour limiter les graves inondations de Toulon, un deuxième tunnel, a été creusé entre le Pont de la Clue et l'anse de San Peyre (25 m³.s⁻¹), mais l'urbanisation intense et les précipitations devenues beaucoup plus importantes et massives ont rendu ces deux ouvrages insuffisants. Le bassin versant de l'Eygoutier peut donc être subdivisé en deux. Ces deux sous bassins ne sont néanmoins pas indépendants du fait du sous dimensionnement des infrastructures citées précédemment. A la suite de l'inondation "centennale" de janvier 1978, (avec des débits dépassant ceux de grands fleuves), le Syndicat intercommunal de l'Eygoutier a fait faire plusieurs études pour aboutir en 1993 à un projet important et coûteux non réalisé.

Dans un premier temps, afin de caractériser le fonctionnement de base de la rivière, l'échantillonnage des eaux a été réalisé en deux points caractéristiques choisis à l'embouchure des 2 sous bassins versants. Le premier est situé au niveau du pont de La Clue (point 1 sur la Figure 5), zone de partage des eaux entre le lit naturel de l'Eygoutier et le tunnel de l'anse de San Peyre. Le second se trouve au pont de Bazeilles (point 2 sur la Figure 5), entrée dans le tunnel du Fort Saint Louis débouchant en mer au niveau des plages du Mourillon. Dans cette première étude, afin de déterminer les origines de la pollution métallique dans le bassin versant, un travail sur les sédiments et les sols a aussi été mis en place. Des prélèvements de sols et de sédiments ont été effectués sur l'ensemble du bassin versant de l'Eygoutier (Figure 6). 6 prélèvements ont été faits sur les sédiments et seulement 5 sur les sols dû au fait que le point situé au plus près de l'embouchure se situe en ville, dans un canal en béton et qu'il est impossible de prélever du sol à cet endroit.

Les 6 points ont été choisis de la façon suivante :

- Le premier point se situe dans la plaine de la Garde proche de la source de l'Eygoutier. Il se situe dans une zone agricole entre les lieux-dits de la Marone, St-Augustin, les Vannes et la Terre Noire ; il nous servira de point de référence considérant qu'à cet endroit il n'y a que peu d'effets anthropiques. Il se trouve tout de même sur des terres agricoles, il peut donc déjà y avoir présence d'éléments traces métalliques ou de composés provenant des engrais et produits phytosanitaires.
- Le second se trouve à la sortie de la zone artisanale de la Garde dans le lieu-dit Saint Michel, il se situe sur un affluent de l'Eygoutier, la Planquette, et nous permettra de voir l'influence de la zone commerciale sur les concentrations en métaux mesurées.
- Le troisième point est placé juste en amont du « Pont de la Clue », avant l'affluent qui rejette les eaux de la zone industrielle du point 2 ; il nous permettra de voir l'évolution des concentrations en métaux après une zone agricole.
- Le quatrième se trouve après l'exutoire de Sainte Marguerite, en amont de la station de relevage⁵ des eaux usées située après le « Pont de la Clue »; il va nous permettre de voir l'efficacité de cette station en le comparant au point numéro 5.
- Le cinquième point est situé juste après la station de relevage et va nous permettre de voir les effets d'un dysfonctionnement éventuel de la station de relevage lors de fortes crues.
- Le dernier point, au pont de Bazeilles, va nous permettre de voir l'influence urbaine sur le fleuve.

⁵ Station disposant de fortes pompe utilisé pour envoyer les eaux usées récoltées par gravité, jusqu'à la station d'épuration située à une altitude supérieure par rapport au réseau de collecte des eaux usées.

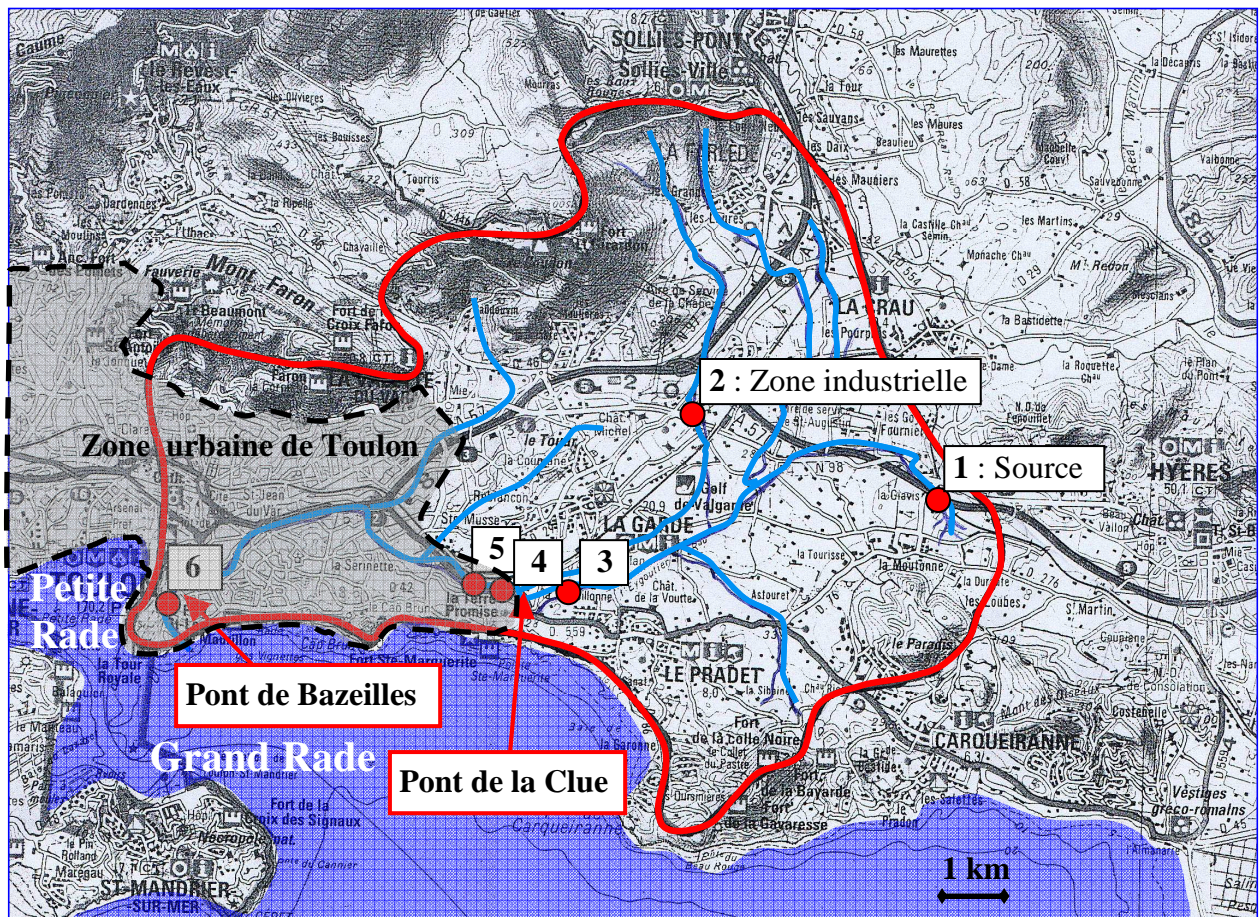


Figure 6 : Situation des prélèvements (Carte IGN 3346 OT 1/25000)

Pour la définition du fonctionnement lors des crues, du fait du nombre important de prélèvements nécessaires pour une caractérisation correcte, l'échantillonnage a cette fois été concentré sur un point, un échantillonnage sur 2 points posant trop de difficultés d'organisation. Ce site de prélèvement a été choisi à l'embouchure finale de la rivière (pont de Bazeille point 2 sur la Figure 5) car ainsi la totalité du bassin versant est prise en compte.

L'étude de la distribution et du transfert des contaminants sur la rivière a été complétée par celle de leur devenir en mer notamment dans la rade des vignettes (grande rade de Toulon) où se situe l'exutoire de l'Eygoutier (Figure 6). Dans cette rade, on peut noter la présence du port de plaisance du Mourillon à l'est de l'exutoire de l'Eygoutier. Plus à l'est encore se trouve la petite rade de Toulon où sont situés les ports, militaire et de plaisance de Toulon. Ces deux rades ne sont séparées que par une digue qui laisse un passage près de la côte (petite passe) et une autre plus grande au large. A l'ouest la rade des Vignettes s'ouvre sur la pleine mer.

B. Echantillonnage

I. Mesures *in situ* dans les eaux

La température, le pH et la conductivité influencent la distribution des polluants, affectent leur devenir dans la rivière et contrôlent leur spéciation et donc leur répartition entre les phases dissoute ou particulaire. Ces mesures sont donc nécessaires pour accompagner et comprendre l'évolution d'autres paramètres.

Ces paramètres physico-chimiques peuvent évoluer pendant le transport des échantillons au laboratoire. Ainsi, il est toujours préférable de faire les déterminations du pH, de la température, des gaz dissous, du potentiel d'oxydo-réduction, de la conductivité et de la turbidité sur le terrain. La mesure de ces paramètres faite sur le terrain est souvent de précision inférieure à celle qui peut être faite en laboratoire mais l'intérêt de la mesure immédiate est prépondérant, compte tenu des variations susceptibles d'intervenir durant le transport et la conservation au laboratoire.

Dans notre cas, la mesure de l'évolution des paramètres physico-chimiques a été réalisée in situ à l'aide d'une sonde multi-paramètres. La sonde utilisée est une minisonde 4a OTT munie:

- D'une sonde de température.
- D'un capteur de conductivité.
- D'un capteur de pH.
- D'un capteur ORP (potentiel Redox).
- D'un capteur de turbidité.
- D'un capteur d'oxygène dissous.
- D'un capteur de niveau.
- D'un agitateur.

Les paramètres physico-chimiques mesurés dans ce travail sont décrits ci-après.

La concentration d'oxygène dissous dans l'eau est inversement proportionnel à la température. Cette mesure a, par conséquent, des cycles journaliers et saisonniers très marqués et nécessite des fréquences de mesure élevées. En revanche, malgré la température élevée, il est fréquent d'avoir des sursaturations de 150 à 200 % en période estivale. Ceci s'explique par une production d'oxygène par les organismes photosynthétiques dans la colonne d'eau supérieure aux quantités qu'il est possible de dissoudre. L'oxygène est l'un des principaux éléments utiles aux bactéries pour leur respiration. En présence de quantité anormale de nutriments, les bactéries consomment de l'oxygène en quantité plus importante qu'en temps normal pour dégrader cet apport et peuvent dans certains cas appauvrir le milieu en oxygène dissous.

La conductivité représente la charge ionique d'une eau et est, à ce titre, un bon marqueur de l'origine d'une eau. Sur des terrains comme à l'est de la France ou le bassin parisien, la conductivité moyenne d'une eau de rivière est aux alentours de $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Le pH est conditionné par l'environnement, il est acide dans les eaux des aquifères sableuses ou granitiques et alcalin dans les aquifères calcaires. Ce pH de l'eau conditionne ensuite les équilibres physico-chimiques du milieu.

Le potentiel redox permet de déterminer la nature réductrice ou oxydante de l'échantillon et donc la probabilité de présence d'une espèce électroactive associée : l'oxydant ou le réducteur d'un couple redox donné. Cependant, de nombreux mécanismes physico-chimiques (adsorption, complexation, formation de composés gazeux, etc) interfèrent dans les équilibres d'oxydoréduction.

La turbidité est un effet visuel qui traduit le trouble de l'eau. Elle est due aux particules en suspension dans l'eau. Tout aménagement augmentant le ruissellement superficiel et l'érosion des sols accentue la turbidité : remembrement agricole supprimant les haies et talus, pratiques

agricoles laissant les sols à nu pendant l'hiver, drainages des eaux superficielles par la canalisation des cours d'eau, comblement des mares stockant les eaux de ruissellement.

La mesure de la turbidité permet d'évaluer la "limpidité relative" de l'eau. Elle n'est donc pas une mesure directe de la quantité des particules en suspension, mais plutôt une mesure de leur effet de diffusion sur la lumière. Il existe trois principes de mesure de la turbidité :

- la méthode au fil de platine qui consiste en la mesure de l'épaisseur de liquide à partir de laquelle on ne voit plus un objet immergé,
- la mesure opacimétrique qui consiste à comparer l'eau à analyser avec une eau limpide rendue artificiellement turbide par addition d'un réactif approprié,
- la mesure néphélométrique, basée sur la diffraction d'un faisceau lumineux par les matières en suspension. Le terme néphélométrique fait référence à ce type de mesure quand la cellule réceptrice est placée à 90° par rapport au rayon émergent.

L'unité NTU (Nephelometric Turbidity Unit) est l'unité de turbidité exclusivement utilisée lorsque la mesure est réalisée par néphélométrie.

Les valeurs admissibles des paramètres physico-chimiques pour l'eau en fonction de l'utilisation que l'on en fait sont présentées dans le tableau ci-après.

	Eaux brutes pour potabilisation	Consommation humaine	Baignade	Vie aquatique
pH	5,5-9	6,5-9	6-9	6-9
T°C	22-25	<25		<28
Cond. S / cm	<1000	<400		
Turbidité NTU		<4		
Matière En Suspension (mg.L ⁻¹)	<25	absence		<25
Demande Biologique en Oxygène DBO5	<7			<6
O ₂	<30 %	>75%	80-120%	>50%

Tableau 4 : Paramètres physico-chimiques des eaux en fonction de leurs utilisations.

II. Conditionnement du matériel et prélèvement

Dans le but de limiter une contamination éventuelle due à la verrerie utilisée, chaque dispositif en contact avec l'échantillon subit au préalable un nettoyage méticuleux.

Tout le matériel est lavé à l'acide nitrique dilué (10% V/V). Après 24 h dans la solution de lavage, le matériel est rincé trois fois à l'eau milliQ puis stocké, dans un conteneur propre réservé, en vue des prélèvements.

Le set de filtration en verre est lavé trois fois à l'acide nitrique (10% V/V), puis rincé trois fois à l'eau milliQ et enfin lavé avec un aliquote d'échantillon avant filtration. La même procédure est suivie entre chaque filtration afin de limiter les interférences entre les échantillons.

Les filtres en nitrate de cellulose (Sartorius), destinés à la mesure des métaux, sont lavés avec 200 mL d'acide nitrique à 10% puis rincés 3 fois avec 200 mL d'eau MilliQ. Ils sont ensuite séchés à 25°C et conservés dans des boîtes de Pétri jusqu'à leur utilisation. Cette procédure permet d'éliminer les résidus métalliques liés à la fabrication des filtres.

Les filtres en verre (GF/F, Whatman), destinés aux mesures de carbone, sont passés au four à 450° pendant 12 h afin d'éliminer toute trace de carbone. Ils sont ensuite placés dans des boîtes de Pétri jusqu'à leur utilisation.

Prélèvement d'eau

Les échantillons ont été collectés dans des flacons en polyéthylène haute densité (HDPE). Le plus grand soin a été donné au maintien des conditions de propreté pendant la collecte et la

manipulation des échantillons, dans le but de minimiser les possibilités de contamination des échantillons (Boutron, 1990; Benoit et *al.*, 1994; Benoit et *al.*, 1997; Guéguen, 2001). Les prélèvements pour l'étude du fonctionnement de base ont été réalisés manuellement tandis que la collecte des échantillons de crue a été réalisée à l'aide d'un préleveur automatique couplé à un débitmètre. Le préleveur se déclenche lorsque le seuil de hauteur d'eau fixé est dépassé.

Prélèvement de sol et sédiment

Pour chaque site, 3 ou 4 prélèvements ont été réalisés puis mélangés, afin d'obtenir un échantillon global représentatif du site, si hétérogène soit-il.

Les prélèvements de sédiments ont été effectués au moyen d'un tube en polychlorure de vinyle (PVC) sur une hauteur d'environ 5 à 7 cm pour les sites présentant une faible profondeur et au moyen d'une drague d'Eckman pour les sites profonds ($\approx 1,5$ m). Les sols sont prélevés sur une hauteur de 20 cm, à l'aide d'une tarière en métal puis placés dans des sacs en polyéthylène avant d'être mis à sécher.

Pour les prélèvements de sédiment, le système confectionné avec un tube PVC et la partie haute d'une bouteille d'eau minérale en polyéthylène (PET) permet de conserver une grande partie des particules fines ; le prélèvement s'effectue de la façon suivante :

Le tube PVC est posé sur le sédiment, bouteille fermée ce qui permet de ne pas faire rentrer d'eau dans le tube ; ensuite au contact du sédiment on entrouvre la bouteille, tout en enfonçant le tube à la profondeur souhaitée, ce qui produit une aspiration qui permet de conserver la majorité des particules fines dans notre tube. Enfin on referme le haut de la bouteille ainsi que le bas en y faisant passer un socle en PET fabriqué de façon à laisser échapper le moins possible de sédiments.

Le contenu est ensuite placé dans les sacs polyéthylène basse densité (Jain, 2004), avec l'eau présente dans le prélèvement qui contient beaucoup de particules fines en suspension.

Les sédiments sont tout d'abord mis à décanter pendant 20 heures afin de conserver un maximum de particules fines. Ensuite, après avoir retiré l'eau surnageante, ils sont mis à sécher à l'air libre pendant plusieurs jours. Les sédiments sont remués manuellement de temps à autre afin de faciliter le séchage et d'éviter tout développement de champignons (Alonso Alvarez, et al, 2002). Certains auteurs utilisent des températures plus élevées afin d'accélérer le séchage comme Ngiam et Lim (2001) qui font sécher à 52°C sur un week-end ou Heltai et *al.* (2000) qui font sécher à 105°C.

III. Traitement des échantillons

Tous les produits utilisés sont de qualité analytique.

a. Fractionnement par taille des sols et sédiments

Lorsque les échantillons solides sont bien secs, un tamisage est effectué sur une série de tamis afin de séparer les différentes fractions en taille, notamment la fraction fine ($<50\mu\text{m}$) sur laquelle l'extraction séquentielle aura lieu. C'est la fraction fine qui est considérée dans la littérature comme la plus réactive vis-à-vis des métaux (Dassenakis et *al.*, 2003).

Dans la littérature, de très nombreuses études ont été faites pour une fraction fine $<63\mu\text{m}$ principalement pour les milieu marin (Quevauviller et *al.*, 1997 ; Morillo et *al.*, 2004) mais aussi sur des fractions $<50\mu\text{m}$ principalement pour les eaux douces (Cornu et *al.*, 2004 ; Fernandez et *al.* 2004). Certains auteurs utilisent même des fractions $<150\mu\text{m}$ (Fuentes et *al.*, 2004).

La série de tamis utilisée va de 2 mm à 50 µm en passant par 1 mm et 500 µm, l'agitation est réalisée sur un agitateur mécanique pendant 30 à 90 min suivant les échantillons de manière à obtenir au minimum 3 grammes de la fraction < 50 µm.

La fraction < 50 µm qui sera analysée est ensuite placée dans des tubes en polystyrène cristal.

b. Fractionnement particulaire/dissous

Dans des études environnementales, il est important de différencier la fraction dissoute de la fraction particulaire. Plusieurs méthodes existent mais dans ce travail la technique utilisée est la filtration, et en particulier, la microfiltration frontale. Elle est rapide, peu coûteuse et facile à mettre en place. C'est la technique la mieux adaptée pour traiter un nombre important d'échantillons.

Les filtres utilisés sont des filtres en nitrate de cellulose à 0,45 µm pour les échantillons destinés à la mesure des métaux et des filtres de verre à 0,7 µm pour les échantillons destinés à l'analyse du carbone. Deux types différents ont été utilisés pour limiter au maximum les contaminations. En effet, les filtres en nitrate de cellulose sont susceptibles de relarguer du carbone et, inversement, les filtres de verre peuvent libérer des métaux.

Les volumes filtrés sont de 250 à 500 mL en fonction de la charge en MES. Après filtration, chaque filtre est séché à température ambiante durant 1 jour.

c. Conservation des échantillons

Avant l'analyse pour la conservation des échantillons d'eau, ceux-ci sont traités puis stockés à l'abri de la lumière à 5°C. Afin de ramener le pH de l'échantillon inférieur à 2, on ajoute 100 µL d'acide nitrique ultra-pure (dans 250 mL d'échantillon) pour les échantillons destinés à la mesure des métaux car l'acide limite l'adsorption des métaux sur les parois et la matière organique, tue et empêche le développement de microorganismes qui pourraient capter les métaux. Pour les échantillons destinés à la mesure du carbone, 100 µL d'azoture de sodium sont ajoutés. L'azoture de sodium est un poison, il tue et évite le développement des microorganismes sans pour autant détruire ou changer les propriétés de la matière organique présente en solution.

Les sols et sédiments tamisés sont stockés, après séchage, à l'abri de la lumière à 5°C sans traitement particulier.

d. Prétraitement pour la mesure des métaux totaux particulaires et sédimentaires

Les mesures de métaux par ICP-AES ou ICP-MS, décrites ci-après, nécessitent des échantillons liquides à cause de l'existence d'un capillaire amenant l'échantillon au nébuliseur. Il faut donc traiter les échantillons de manière à les passer sous forme liquide et rendre alors leurs analyses possibles. Une technique possible est de faire de l'extraction assistée par micro-ondes. Les filtres en nitrate de cellulose ont donc été digérés en utilisant un four micro-ondes Multiwave 3000 (Anton Paar) avec une puissance maximale de 1400 W.

L'extraction effectuée est dite pseudo totale (Davidson et *al.*, 1998) car le mélange utilisé est de l'eau régale (HCl/HNO₃ ; 2/1), ce qui ne permet pas une dissolution de la silice, contrairement au mélange à base d'acide fluorhydrique (HF) utilisé par certains auteurs (Alonso-Alvarez et *al.*, 2002). Ce choix a été fait car pour les métaux analysés (Cd, Pb, Cu et Zn), métaux non-réfractaires, la différence entre les deux méthodes est minime (se qui n'est pas le cas pour Al, Cr, Ni).

La silice ne nous intéressant que peu dans cette étude, l'utilisation de l'eau régale a été préférée à celle de l'acide fluorhydrique qui demande beaucoup de précautions du fait de son affinité avec le calcium sanguin.

Avant chaque digestion, tous les réacteurs subissent un cycle de nettoyage: 6 ml de HNO₃ 69% sont placés dans le tube à réaction (téflon) puis une séquence de minéralisation est lancée, comportant, une montée en puissance de 10 minutes jusqu'à 1000 W suivie d'un palier de 5 minutes à 1000 W et d'une phase de refroidissement de 20 minutes.

Ensuite, l'extraction pseudo totale se fait de différentes façons selon que l'on minéralise un filtre (particule) ou un sédiment.

Pour les filtres (Application Note Anton Paar), chaque filtre en nitrate de cellulose séché est coupé en morceaux puis placé dans le réacteur avec 10 mL d'eau régale. Puis la séquence de mesure suivante est réalisée :

- une montée en puissance de 5 minutes jusqu'à 900 W
- un palier de 15 minutes à 900 W
- une phase de refroidissement de 25 minutes

Pour les sédiments, 0,3 g d'échantillon sec de taille inférieure à 50 µm est mis dans les tubes à réaction avec 10 mL d'eau régale. Seulement 0,3 g de sédiments sont utilisés, contrairement au 0,5 g employé par d'autres auteurs (Gismera et al., 2004) de manière à ne pas dépasser les 60 bars de pression et 240°C : facteurs limitants de l'appareil.

Le cycle de digestion est alors le suivant :

- Un palier de 6 min à 250 W
- une montée en puissance de 12 minutes jusqu'à 700 W
- un palier de 6 minutes à 700 W
- un palier de 6 minutes à 250 W
- une phase de refroidissement de 25 minutes

Remarque : Après cette digestion, une centrifugation de 20 minutes à 1348 g est effectuée afin d'éliminer le résidu persistant qui gênerait pour la mesure ultérieure. Le culot de centrifugation a ensuite été récupéré et analysé au microscope électronique à balayage (MEB) munis d'une sonde EDAX afin de s'assurer de la composition de ce dernier. Ce résidu est constitué uniquement de silice SiO₂ provenant des squelettes siliceux des organismes planctoniques et de la matrice minérale des sols (Figure 7).

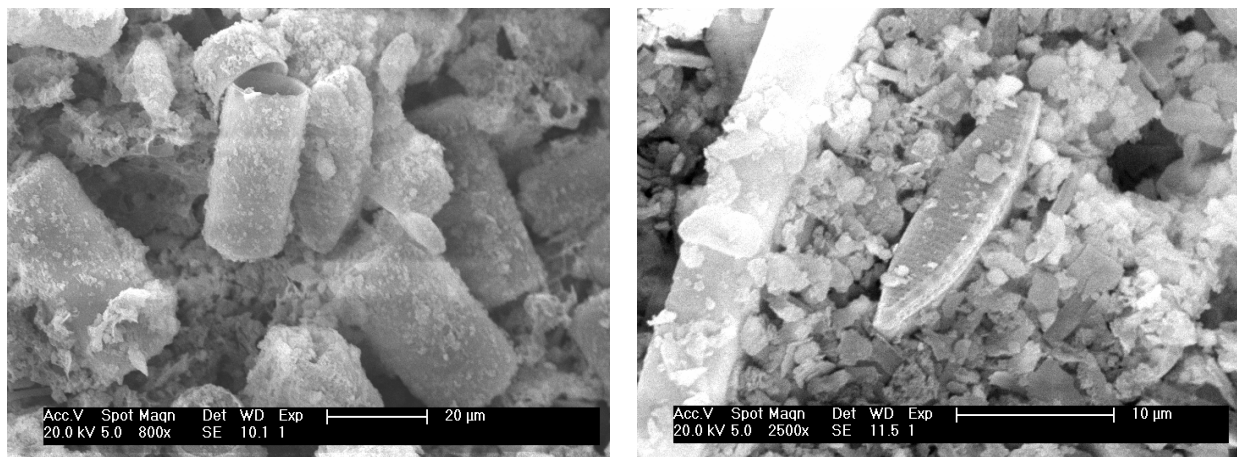


Figure 7 : Photo MEB des résidus de digestion micro-onde des filtres obtenus sur 2 échantillons de la pluie 4.

e. Prétraitement pour l'étude de la répartition des métaux sédimentaires

Le protocole suivi est celui de l'extraction séquentielle à 3 étapes cité précédemment et utilisé par Quevauviller et *al.* (1997), le protocole complet initial est fourni en annexe 1.

Contrairement à la méthode utilisée par ces auteurs, nous avons conservé les eaux de rinçage de chaque fraction afin d'éviter les pertes en éléments traces métalliques. De plus, nous avons ajouté 400 μL d'acide nitrique 69% dans les 60 mL obtenus à la première fraction (acide acétique) afin de limiter le développement de microorganismes dans ce milieu en fixant le $\text{pH} < 2$.

Première étape : fraction « hydrosoluble et acidosoluble ».

La préparation de l'acide acétique s'est faite à partir d'acide acétique glacial 100% anhydre (CH_3COOH) (Merck, $d=1,05$, $M=60,05 \text{ g.mol}^{-1}$).

On ajoute 40 mL de la solution préparée à environ 1 g de sol ou de sédiment dans un tube à centrifuger de 85 mL. Tous les tubes sont alors mis sous agitation horizontale à 195 tr.min^{-1} pendant 16 heures. Au bout de 16 heures, les échantillons sont mis à centrifuger pendant 25 minutes à 1835 g. On récupère ensuite le surnageant dans des bouteilles en polyéthylène (PE) et on ajoute 20 mL d'eau milliQ dans les tubes à centrifuger, afin de récupérer entièrement la première fraction. On agite à nouveau pendant 15 min puis on centrifuge pendant 25 min comme précédemment. Le surnageant est récupéré et mis avec la première fraction dans les bouteilles en PE qui seront placées au réfrigérateur à 4°C .

Les culots sont conservés dans les tubes à centrifuger pour la seconde étape.

Seconde étape : fraction « réductible ».

Le chlorure d'hydroxylammonium (0,11M), ajusté à $\text{pH}=2$ avec de l'acide nitrique 69%, est préparé à partir de chlorure d'hydroxylammonium en poudre (HONH_2Cl) (Merck, $M= 69,49 \text{ g.mol}^{-1}$).

On ajoute alors dans chacun des tubes à centrifuger 40 mL de cette solution puis on les place sous agitation pendant 16 heures à 6 g. Au bout de 16 heures, les échantillons sont centrifugés pendant 25 min à 1835 g. On récupère ensuite le surnageant dans des bouteilles en polyéthylène (PE) et on ajoute 20 mL d'eau milliQ dans les tubes afin de récupérer entièrement cette seconde fraction. On agite à nouveau pendant 15 min puis on centrifuge pendant 25 min comme précédemment. Le surnageant est récupéré et ajouté dans les bouteilles en PE que l'on met dans le réfrigérateur à 4°C .

Les culots sont conservés dans les tubes à centrifuger pour la troisième étape.

Troisième étape : fraction « oxydable ».

Du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 30 % (Merck) stabilisé à un pH compris entre 2 et 3 est utilisé.

On ajoute lentement 10 mL de H_2O_2 afin d'éviter les pertes dues à des réactions violentes puis on laisse digérer 1 heure à température ambiante en couvrant les tubes avec des verres de montre. Les tubes couverts sont alors placés dans l'étuve à 85°C pendant 1 heure. Ils sont ensuite découverts et la température est augmentée afin de réduire le volume à quelques mL.

Une seconde addition de 10 mL de H_2O_2 est faite, puis on remet à digérer à l'étuve pendant 1 heure avant de redécouvrir les tubes pour, à nouveau, réduire le volume à quelques mL.

Enfin on verse 50 mL d'acétate d'ammonium 1M, préparé à partir d'acétate d'ammonium en poudre (Merck, $M=77,08 \text{ g/mol}$) et ajusté à $\text{pH} 2$ avec HNO_3 69%, au résidu humide froid obtenu précédemment et on met à l'agitation pendant 16 heures.

Au bout de 16 heures, les échantillons sont mis à centrifuger pendant 25 minutes à 3500 tr.min⁻¹. On récupère ensuite le surnageant dans des bouteilles en polyéthylène (PE) que l'on met dans le réfrigérateur à 4°C. Le culot est conservé pour la quatrième étape.

Quatrième étape : fraction « résiduelle ».

On laisse tout d'abord sécher sous une hotte à température ambiante le culot obtenu précédemment afin de pouvoir peser 0,3 g d'échantillon sec.

Ensuite, on utilise la même méthode que pour l'extraction pseudo totale décrite précédemment.

C. Analyses

I. Matières en suspensions

La charge de Matières En Suspension (MES) a été calculée à partir de la masse de particules retenues sur les filtres. Nous disposons donc de 2 évaluations de la quantité de matières en suspension. Les MES supérieures à 0,45µm obtenus à partir des filtres en nitrate de cellulose ayant un seuil de coupure de 0,45 µm et les supérieures à 0,7µm calculées à partir des filtres de verre ayant un seuil de coupure de 0,7 µm.

Chaque filtre utilisé pour les filtrations des échantillons est pesé à vide (avant la filtration et après le nettoyage à l'acide pour les filtres en nitrate de cellulose et le passage au four à 450°C pour les filtres de verre). Après la filtration de l'échantillon, les filtres séchés à température ambiante pendant 1 jour sont repesés. La différence entre les deux masses, nous donne la masse de particules retenues sur le filtre. Il suffit ensuite de rapporter au volume filtré pour avoir les MES en mg.L⁻¹.

II. Matière organique

a. Suivi quantitatif

Carbone organique dissous (COD)

Pour la mesure du carbone organique dissous, l'appareillage utilisé est un TOC-5000A de Shimadzu muni d'un passeur d'échantillons ASI-5000A.

La mesure est faite grâce à une courbe d'étalonnage réalisé avec une solution d'hydrogénophthalate de potassium. Lors des mesures, une solution étalon fraîchement préparée de concentration égale à 10 mg.L⁻¹ est insérée, en début, au milieu et en fin de série afin de s'assurer de la qualité des mesures qui vont suivre et de la dérive éventuelle de l'appareil. De plus, en début, au milieu et en fin de série, de l'eau milliQ est placée pour rincer l'appareil, effectuer un contrôle de la propreté du système, en particulier du catalyseur, ainsi que la dérive du signal.

Après un nettoyage des tubes en verre à l'acide et un rinçage à l'eau milliQ, ces derniers sont placés dans un four à 450°C pendant 1h afin de s'assurer de l'élimination de toute trace de carbone résiduel. Les tubes sont ensuite rincés avec l'échantillon à traiter (dans notre cas, filtrat 0,45µm traité à l'azote de sodium) puis 5 mL sont placés dans le tube en vue de la mesure.

Avant la mesure, 10 µL HCl 36% sont ajoutés dans chaque tube et un bullage à l'oxygène pendant 10 minutes de l'échantillon est fait, afin d'éliminer le carbone inorganique (CO₃²⁻) en formant du CO₂ suivant la relation suivante : $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Pour la mesure proprement dite, 100 μL d'échantillon sont prélevés et introduits dans le tube à combustion (chauffé à 680°C) contenant un catalyseur au platine. Le carbone contenu dans l'échantillon est ainsi décomposé en CO_2 . Ce CO_2 formé est ensuite entraîné par le gaz vecteur (O_2), asséché dans un déshumidificateur (effet Pelletier), passe au travers d'un piège à halogène et arrive dans une cellule à détection infrarouge qui mesure la teneur en CO_2 , produit par la combustion de la matière organique de l'échantillon est donc directement proportionnel à cette dernière.

Pour chaque échantillon, 4 mesures au minimum sont réalisées. Si le coefficient de variation relative (CVR) est supérieur à 5 %, alors l'appareil effectue une mesure supplémentaire jusqu'à respecter les critères précédents ou atteindre au maximum 8 mesures. Au final, l'appareil donne la moyenne des 4 mesures donnant le CVR et la déviation standard les plus faibles.

Carbone organique particulaire (COP) et sédimentaire

La quantité de matière organique particulaire est comme pour le dissous, considéré comme proportionnel à celle du carbone organique.

La mesure du carbone organique particulaire (COP) est réalisée au laboratoire grâce à un Shimadzu TOC-5000A couplé au module SSM-5000A pour l'analyse de la fraction particulaire.

Les filtres de verre à $0,7 \mu\text{m}$ sont directement analysés. En effet, ces derniers sont dépourvus de carbone, contrairement aux filtres nitrate de cellulose. Il ne risque donc pas d'y avoir de contamination due aux filtres employés, le carbone mesuré ne proviendra que des particules retenues sur le filtre, ce que confirment les blancs réalisés.

Les filtres sont coupés en morceaux. Un morceau de filtre prélevé dans la surface de filtration est préalablement pesé (entre 15 et 25 mg) puis est placé dans un creuset en céramique dont les traces de carbone ont été éliminées lors d'une première combustion à 900°C .

Le creuset et le morceau de filtre sont alors placés dans le module solide puis introduits au centre du four à 900°C . La combustion du carbone organique particulaire produit alors le dioxyde de carbone (CO_2) qui est ensuite mesuré selon le même principe que celui décrit ci-dessus pour le COD. A partir de la concentration mesurée par l'appareil sur ces morceaux de filtre, un calcul permet de remonter jusqu'à la quantité de carbone par rapport à la quantité de matière particulaire totale en suspension. Cette formule permet d'obtenir la quantité de matières en suspension contenue sur le morceau de filtre, si l'on suppose une répartition homogène des particules sur la totalité de la surface du filtre.

On pose :

m_1 : masse du morceau de filtre coupé

S_1 : surface du morceau de filtre coupé

M_0 : masse du filtre avant la filtration

S_t : surface total du filtre

M_{ssm} : masse des matières en suspension sur le morceau de filtre

M_t : masse total du filtre après filtration (filtre + ssm)

S_i : surface effective de filtration

On a alors:

$$M_{ssm} = S1 \times \frac{(Mt - M0)}{Si}$$

$$S1 = \frac{M_{ssm} \times Si}{Mt - M0}$$

$$m1 = \frac{S1 \times M0}{St} + M_{ssm}$$

$$m1 = \frac{M_{ssm} \times Si}{Mt - M0} \times \frac{M0}{St} + M_{ssm}$$

$$m1 = \frac{M_{ssm} \times Si \times M0}{(Mt - M0) \times St} + M_{ssm}$$

$$m1 = M_{ssm} \times \left[\frac{Si \times M0}{(Mt - M0) \times St} + 1 \right]$$

$$M_{ssm} = m1 \times \left[\frac{Si \times M0}{(Mt - M0) \times St} + 1 \right]^{-1}$$

Il suffit ensuite de rapporter la quantité de carbone détectée à la quantité calculée de matières en suspension sur le morceau de filtre pour avoir le carbone organique en fonction des matières particulaires: COP en mg.g⁻¹. Le calcul est effectué à partir de la moyenne des mesures faites sur au moins trois morceaux d'un même filtre.

La mesure du carbone sédimentaire se fait en introduisant une masse connue de sédiment dans le creuset. Dans ce cas la valeur obtenue n'a pas besoin d'être corrigée, elle correspond directement à la teneur en carbone organique du sédiment.

b. Caractérisation de la MO (par spectroscopie de fluorescence)

Afin d'avoir des informations complémentaires sur la composition et les propriétés de la matière organique les échantillons dissous ont été analysés par spectroscopie de fluorescence. La spectrofluorimétrie est une technique d'analyse simple, rapide, sensible et non destructive. L'analyse de l'échantillon ne nécessite pas de prétraitement. Alors que les techniques préparatrices (extraction, concentration, fractionnement) demandent un grand volume d'échantillon. L'absence de cette étape entraîne une diminution du coût d'analyse et du risque de contamination de l'échantillon. Contrairement à la plupart des autres techniques, une petite quantité d'échantillon de faible concentration (typiquement < 5mg.L⁻¹) est requis. Les spectres de fluorescence sont la réponse d'un mélange de fluorophores. Cette méthode d'analyse reste d'autre part globale et ne permet pas une identification moléculaire précise des constituants de la MOD. Cependant, elle permet d'obtenir des informations globales sur des caractéristiques moléculaires et les concentrations relatives des composés fluorescents.

Le fluorimètre utilisé est un Hitachi, model F-4500, utilisant une lampe au xénon pulsée comme source lumineuse. Les mesures réalisées ont principalement consisté à des analyses 3D, c'est-à-dire en balayant les longueurs d'ondes d'excitation et en réalisant pour chacune d'elle un spectre d'émission. Cette mesure permet de distinguer les différents fluorophores présents dans l'échantillon grâce à la présence de pics d'intensité maximum représentés par des couples distinctes $\lambda_{excitation} / \lambda_{émission}$.

Avant chaque mesure de fluorescence, la transmittance ($I_{échantillon}/I_{eau}$) est mesurée afin de s'assurer que les effets d'écran internes sont négligeables. Si la transmittance est inférieure à 90% alors l'échantillon est dilué et la mesure refaite.

Les molécules qui sont excitées, passent de leur état électronique fondamental S_0 à un état excité S_1 . Quand ces molécules retournent à leur état fondamental, elles émettent des radiations (émission ou luminescence). Lorsque cette excitation est produite par la lumière, le nom employé est spectroscopie de fluorescence.

L'interaction d'un photon et d'une molécule peut avoir différentes conséquences :

- Le choc peut être élastique. Il y a conservation de l'énergie et de la longueur d'onde du photon incident après le choc. Les directions de cette diffusion sont régies par la loi de Rayleigh et de Mie. En spectroscopie de fluorescence, la diffusion la plus importante est la diffusion Rayleigh. La diffusion Rayleigh est due à la présence, sur le trajet lumineux incident, de « particules » de tailles très inférieures à la longueur d'onde de la lumière incidente comme les molécules d'eau (Parker, 1968). Cette diffusion a pour conséquence la présence d'une bande sur le spectre d'émission.
NB : La diffusion dite de Tyndall est provoquée par les molécules de tailles colloïdales (0,05 à 0,2 microns).
- Le choc peut être inélastique. Dans ce cas, une petite quantité d'énergie est absorbée par la molécule lors du choc (énergie de vibration et de rotation). On a alors une diffusion dans toutes les directions avec une longueur d'onde légèrement plus grande que celle de la lumière incidente. C'est la diffusion de Raman qui représente moins de 5% de la lumière incidente. La diffusion Raman est due aux molécules du solvant. Sa position dépend de la nature du solvant. Celle-ci a pour conséquence l'apparition d'une bande sur le spectre d'émission. Cette bande est appelée la « bande Raman ».
- L'énergie du photon incident est absorbée par la molécule et les électrons passent de leur état fondamental à un état excité.

Le retour à l'état fondamental va se faire suivant différents processus :

- Sans émission de photon. C'est la perte d'énergie par conversion interne. Dans ce cas l'énergie acquise par les électrons va être perdue par des collisions entre molécules ou par rotation vibration dans les systèmes électroniques de type singulet.
- Avec émission de phosphorescence. Dans ce cas les électrons de la molécule excitée passent par un état triplet (transition inter-système). Le retour à l'état fondamental est alors difficile, c'est un phénomène cinétique lent. Lors de ce retour à l'état fondamental, il y aura dissipation de l'énergie absorbée par émission de photons. La réémission de lumière se fera avec un temps de décalage par rapport à l'excitation.
- Avec émission de fluorescence. Il se produit le phénomène inverse de l'adsorption, c'est-à-dire une émission de photons. Cette émission se produit lorsque les niveaux vibrationnels et rotationnels les plus bas de la molécule excitée sont atteints, phénomène très rapide se produisant en 10^{-7} – 10^{-8} secondes après l'absorption. Cette dissipation vibrationnelle et rotationnelle de l'énergie implique une longueur d'onde plus grande pour la lumière réémise.

Facteurs influençant la fluorescence :

- La température, plus elle augmente plus le rendement quantique de fluorescence diminue à cause des pertes d'énergie par conversion interne (rotation, vibration et collision).
- Le pH, une augmentation entraîne généralement plus de fluorescence (Mattews *et al.*, 1996) car cette variation entraîne des changements de conformation des molécules.
- La concentration de la solution (phénomène d'écran interne). Si l'échantillon est trop concentré, le faisceau lumineux exciteur ne peut pas atteindre toute la solution, à cause de l'absorption des molécules. Il n'y aura alors que les molécules périphériques qui seront excitées. Les photons réémis pourront également être réabsorbés par les molécules voisines.

- La force ionique ou la complexation avec des métaux. Les atomes entrent en collision avec les molécules ce qui augmente les pertes non radiatives. Plus la concentration en ions de la solution est importante moins la fluorescence sera importante.

Sur les spectres de fluorescence 3D, les différents maxima sont attribués à différents groupes de composés qui constituent la MOD. La position de ces maxima varie selon l'origine des composés analysés. Ainsi, le spectre de fluorescence représenté en Figure 8 peut être décomposé en quatre bandes principales nommées différemment selon les auteurs α , α' , β et γ (Parlanti *et al.*, 2000, 2002 ; Sierra *et al.*, 2005) ou A, B, C, M (Coble, 1996 ; Patel-Sorrentino *et al.*, 2002). Dans ce travail, nous emploierons cette dernière nomenclature.

La signification de ces bandes est détaillée ci-dessous.

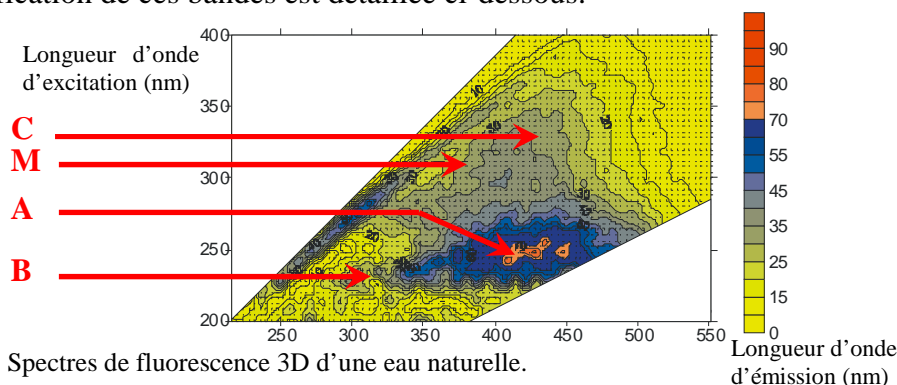


Figure 8 : Spectres de fluorescence 3D d'une eau naturelle.

La bande C (α)

Le pic de fluorescence C est observé pour une excitation entre 330 et 370 nm et une émission entre 420 et 480 nm. Ce pic correspond aux substances humiques de MOD matures, acides fulviques et acides humiques confondus.

Ainsi, cette bande est surtout observée pour des substances humiques d'eau douce. De manière générale, il a été observé que les substances humiques issues de milieux d'eau douce émettent, dans le domaine de la bande α , à de moins grandes longueurs d'onde que celles d'échantillons marins (Senesi, 1990).

Pour une même source, les acides humiques et fulviques séparés par extraction sur résines présentent des caractéristiques de fluorescence légèrement distinctes. Les acides humiques présentent une émission de fluorescence C à de plus grandes longueurs d'ondes d'émission que les acides fulviques (Vacher, 2004). Ce décalage vers le rouge de la fluorescence des acides humiques est attribué à la présence de composés de plus haut poids moléculaire présentant des caractéristiques aromatiques plus marquées et des degrés de conjugaison plus importants, tandis que la présence plus importante de groupements donneurs d'électrons dans la structure des acides fulviques entraîne une émission de fluorescence à de plus courtes longueurs d'ondes (Mobed and Hemmingsen, 1996, Vacher, 2004).

La bande A (α')

Le pic A est observé à des couples de longueurs d'ondes comprises pour l'excitation entre 230 et 260 nm et pour l'émission entre 380 et 480 nm.

Il serait dû aux substances humiques peu mûres (Parlanti *et al.*, 2000).

Remarque : Le pic A comme le pic C sont dus aux substances humiques indépendamment des acides fulviques ou humiques. Ces 2 pics s'observent aussi bien sur des eaux naturelles que des acides humiques ou fulviques extraits. En effet, il semble que ces bandes soient dues à deux types de fluorophores distincts, soit au sein d'une même macromolécule ou bien dans des molécules différentes (Coble *et al.*, 1990; De Souza-Sierra *et al.*, 1994).

La bande M (β)

Le pic M observé à des longueurs d'ondes d'excitation entre 310 et 320 nm et d'émission entre 380 et 420 nm. Ce pic a été attribué à des substances de type humique d'origine purement marine (Coble *et al.*, 1998). Une nuance a été apportée à cette affirmation par Parlanti *et al.* (1997, 2000). Selon ces auteurs, ce pic serait un indicateur d'activité biologique algale récente. Pour ce même pic, dans des échantillons d'eau douce, un fluorophore théorique distinct a pu être mis en évidence (Stedmon *et al.*, 2005). Dans les eaux douces, ce pic est donc présent mais généralement masqué par le pic C.

Les bandes B (γ)

Le pic B est présent aux longueurs d'ondes d'excitation comprises entre 270-280 nm et en émission entre 300 et 320 nm.

Ce pic est attribué à des composés protéiniques avec des caractéristiques structurales proches des acides aminés aromatiques tels que la tyrosine, le tryptophane, phénylalanine ou les phénols. Ces fluorophores ont donc une origine algale ou bactérienne récente, exsudats phytoplanctoniques ou fragments de membranes cellulaires et correspondent à une fraction très labile de la MOD (Determann *et al.*, 1998).

Les travaux de Parlanti *et al.* (1997 et 2000) ont permis de mettre en évidence la chronologie temporelle de formation des différents composés fluorescents et de montrer la possibilité d'utiliser la fluorescence 3D pour estimer l'activité biologique des eaux. Ainsi, le pic B apparaît dans un premier temps, ce qui confirme l'origine récente de ce type de matériel. Puis dans un second temps, le pic M apparaît, ce qui correspondrait à une transformation des composés du pic B. Et finalement les composés du pic M se transformeraient en composés du pic C, ce qui correspondrait à une transformation des composés au stade ultime de dégradation de la MOD (Vacher, 2004).

Cette technique permet donc d'obtenir des informations sur la maturité de la matière organique, son origine et sa réactivité.

III. Métaux

La mesure des métaux traces a été faite par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer) pour les métaux dissous (c'est-à-dire échantillon filtré à 0,45 μm). Pour la mesure des concentrations en métaux traces dans la fraction particulaire ou dans les différentes fractions sédimentaire, les solutions obtenues après digestion ou extraction séquentielle ont été analysées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy). Le choix des méthodes d'analyses s'est porté sur ces techniques car dans un premier temps, l'ICP-AES présente l'avantage d'être une technique rapide multiélémentaire dont nous disposons rapidement. En revanche les concentrations rencontrées dans les échantillons dissous étaient trop faibles (inférieures à la limite de détection de l'appareil). Il a donc été décidé de faire les mesures en ICP-MS, technique présentant les mêmes avantages mais avec une limite de détection plus faible.

Les mesures en ICP-MS ont été faites au Laboratoire de Radiochimie et des Sciences Analytiques et Environnement (LRSAE/EA 1175) de l'Université de Nice-Sophia Antipolis sur un appareil Perkin Elmer, Elan DRC-2 couplé à un passeur d'échantillons AS-93 plus (Perkin Elmer). La stabilité de l'appareil a été contrôlée à l'aide de la solution Elan 6100 DRC Setup/Stab/Masscal (Perkin Elmer). Pour les mesures, une gamme étalon a été établie entre 1 et 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à partir d'une solution multi-élémentaire à 10 mg.L^{-1} (Perkin Elmer). Les limites

de détections données par le constructeur sont pour les métaux étudiés : Zn : 0,45 ng.L⁻¹, Cu : 0,05 ng.L⁻¹, Pb : 0,07 ng.L⁻¹, Cd : 0,08 ng.L⁻¹.

Les mesures en ICP-AES ont été réalisées au laboratoire de Chimie et Environnement de l'Université de Provence sur un appareil Jobin Yvon 2000 ULTRACE. Les limites de détections données par le constructeur sont pour les métaux étudiés : Zn : 0,3 µg.L⁻¹, Cu : 0,6 µg.L⁻¹, Pb : 5 µg.L⁻¹, Cd : 0,35 µg.L⁻¹.

La torche à plasma (ICP)

Ces techniques sont basées sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un détecteur mesurant les photons émis par les atomes (AES) ou les masses des atomes (MS).

Le plasma est créé en introduisant un gaz (argon) dans un champ magnétique alternatif haute fréquence.

L'échantillon est amené dans une chambre de nébulisation par une pompe péristaltique, les microgouttes alors formées sont entraînées par un flux d'argon jusqu'au centre de la torche à plasma où les températures atteignent 6000 à 8000 °C. Cette température est suffisante pour casser les molécules. L'échantillon est atomisé puis ionisé dans sa totalité sous forme de cations monovalents. L'avantage de la méthode est que la plupart des atomes forment des ions à charge unique. Une interface composée de deux cônes de nickel, et un système de vide permet de pomper les ions produits par la source ICP.

La détection par spectrométrie de masse (MS)

Dans le cas du couplage ICP-MS, à ce plasma permettant l'atomisation, est ajouté un spectromètre de masse pour séparer les ions formés en fonction de leur masse.

Une optique ionique, composée d'une série de lentilles à différents potentiels, stoppe les atomes et focalise le faisceau d'ions vers le spectromètre (quadripôle). Ces ions sont introduits dans un spectroscopie quadripolaire : 4 barreaux auxquels on applique un courant continu en même temps qu'un courant alternatif radiofréquence. Ainsi, seuls les ions d'un rapport masse/charge donné sortent du dispositif. Le faisceau ionique sortant est ensuite amené sur un détecteur de type multiplicateur d'électrons.

Ce système est plus facile d'utilisation et moins cher que la spectroscopie de masse classique (avec ionisation par impact électronique), mais sa définition est moins bonne et sa consommation en argon est très importante. Il est donc surtout utilisé pour les analyses chimiques multi-élémentaires à l'état de traces. L'ICP-MS est une technique permettant de doser en quelques minutes plus de 50 éléments de la table périodique sur les solutions à des teneurs très inférieures à 1 µg.L⁻¹.

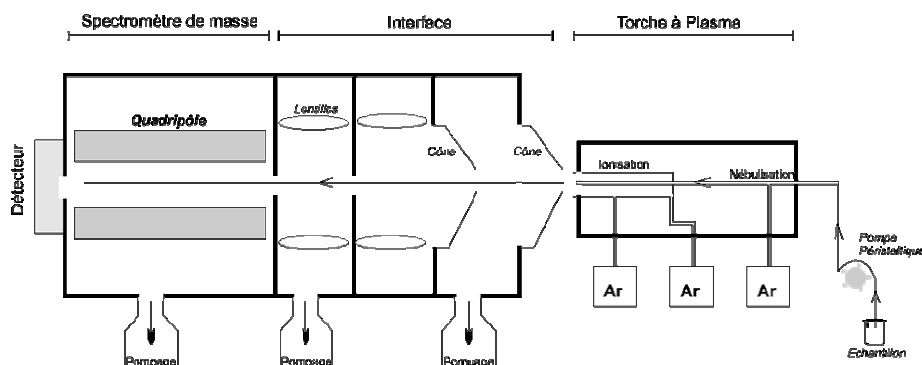


Figure 9 : Schéma du fonctionnement de l'ICP-MS.

La détection par spectroscopie d'émission atomique (AES)

Dans le cas de l'ICP-AES, à la source d'excitation haute température (le plasma) qui va atomiser et exciter les atomes à analyser en leurs fournissant l'énergie suffisante pour les propulser à de hauts niveaux d'énergie et coupler une détection de l'émission optique. Comme pour la spectroscopie de fluorescence, les atomes ou les molécules portés à de hauts niveaux d'énergie émettent des radiations en retournant à leur état fondamental. Lorsque la stimulation des atomes est réalisée par une source d'énergie à haute température, cette émission de lumière est communément appelée émission atomique ou optique (spectroscopie d'émission atomique).

La spectroscopie d'émission atomique (AES) utilise une mesure quantitative de l'émission optique provenant des atomes stimulés, pour déterminer la concentration de la substance à analyser.

En ICP-AES, au moment où les atomes retournent à leur niveau fondamental, la radiation émise passe par un monochromateur qui isole la longueur d'onde particulière propre à l'élément souhaité. Une cellule photo détectrice mesure ensuite le flux énergétique de la radiation sélectionnée.

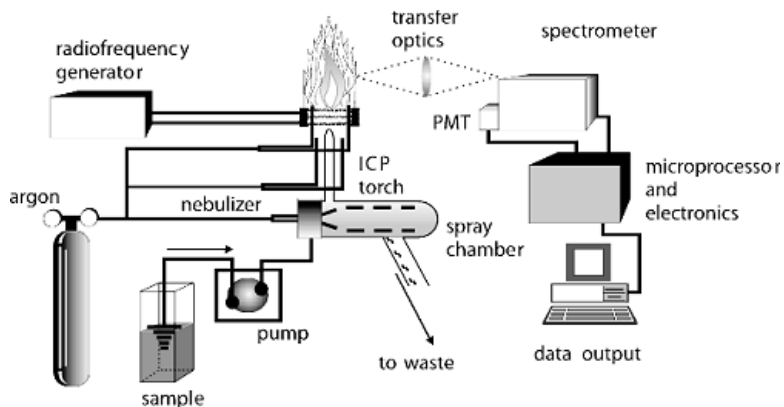


Figure 10 : Schéma d'une ICP-AES.

La reproductibilité des mesures multiéléments par ICP-AES est de l'ordre de 10%.

Cette analyse mesure les concentrations totales en élément. Elle ne tient pas compte de la spéciation de l'élément durant l'analyse, c'est une technique destructrice. Les échantillons à traiter ne doivent pas présenter de particules (filtration ou centrifugation) pour éviter de boucher les capillaires, notamment au niveau du nébuliseur de l'ICP.

IV. Ions majeurs

La quantification de la charge ionique des échantillons a été mesurée par chromatographie ionique (Dionex). Les échantillons conservés à l'acide nitrique ont servis à la mesure des cations et ceux conservés à l'azotate de sodium à la mesure des anions.

L'appareil utilisé est un DX-120 muni d'un passeur d'échantillons AS-40 de Dionex.

Cet appareil est monté en bicolonne anions (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , HPO_3^{2-} , SO_4^{2-}), cations (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) composées de billes de latex avec des groupements fonctionnels de type carboxylique et phosphorique pour la colonne anionique et ammonium quaternaire alkylé et hydroxylé pour la colonne cationique. La détection des ions se fait par une cellule de conductivité.

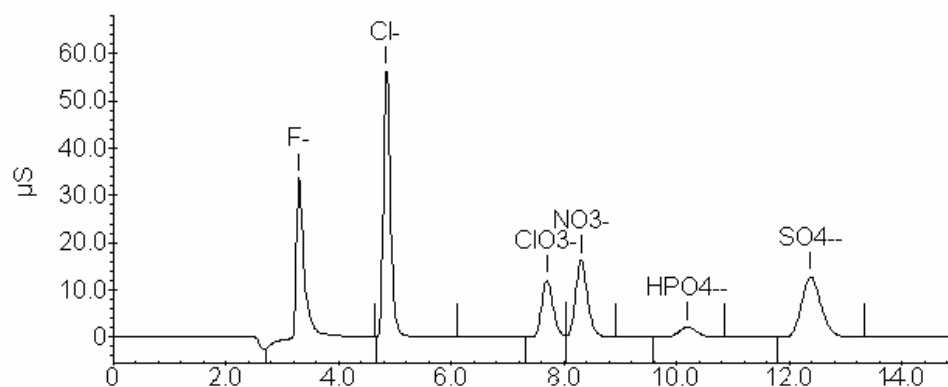


Figure 11 : Chromatogramme d'une eau douce naturelle issu d'une analyse par chromatographie ionique

Description générale

La chromatographie ionique (CI) est une des plus anciennes techniques chromatographiques. Le principe est simple : l'éluant emporte les anions ou les cations à séparer vers une colonne composée d'une résine chargée positivement (pour séparer des anions) ou négativement (pour séparer des cations). Selon que l'interaction électrostatique entre la résine de la colonne et les ions à séparer est plus ou moins forte, la séparation se fera plus ou moins facilement. Les petits ions à faible charge seront peu retenus et sortiront les premiers de la colonne. Le mécanisme principal qui sépare des composés à analyser est l'échange d'ions. Il s'agit d'une compétition entre les ions à analyser et les ions de l'éluant.

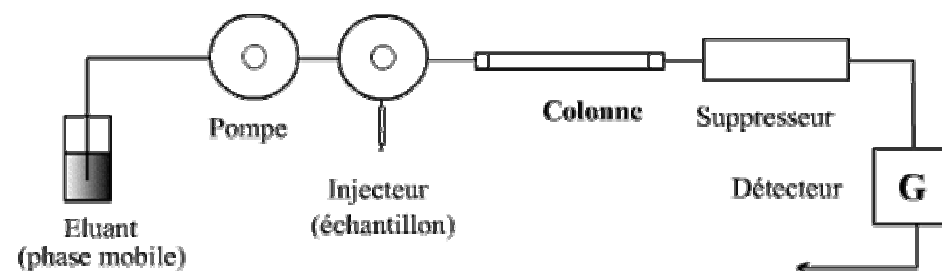


Figure 12 : Schéma d'une chromatographie ionique.

Cette technique analytique permet la séparation d'espèces dans un mélange par partage entre une phase mobile (gaz ou liquide) et une phase stationnaire (liquide ou solide). La séparation et le temps de migration des composés à éluer sont fonction des différences d'affinité de ces composés pour les phases mobile et stationnaire.

D'un point de vue pratique, lorsque l'on injecte un échantillon, une réaction va se produire entre les ions présents en solution et la résine (phase stationnaire). Au bout d'un certain temps, l'éluant (phase mobile) va libérer les ions de l'échantillon, remplacés par ceux de l'éluant. En un temps relativement court, on va séparer les différentes espèces car le **temps de résidence** des composés sur les sites est propre à chaque espèce.

Séparation des ions

Cette phase stationnaire est un support solide comportant des groupes fonctionnels ionisés (positifs ou négatifs) permettant la rétention des espèces dont on désire obtenir la séparation. Les groupements fonctionnels portés par cette phase stationnaire peuvent se classer en deux catégories : les groupements chargés positivement (ammonium quaternaire : $-NR_3^+$) pour les échanges d'anions et ceux chargés négativement (carboxylate $-CO_3^-$, phosphate $-PO_3^-$ et sulfonate : $-SO_3^-$) pour les échanges de cations.

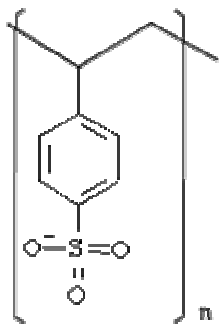


Figure 13 : Résine à motif sulfonique.

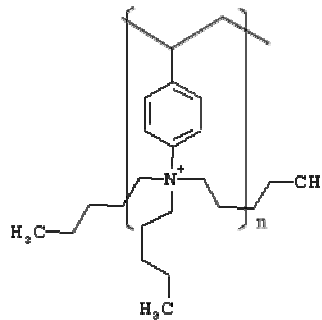


Figure 14 : Résine à motif ammonium quaternaire.

Ces groupements sont dits « forts » car leur capacité d'échange est constante et indépendante du pH. D'autres groupements peuvent être utilisés mais sont dits « faibles » car à certains pH, ils ne sont pas ionisés et n'assurent donc pas leur rôle d'échangeur.

La structure de la phase stationnaire peut être de 3 types :

La matrice structure gel est constituée par un réseau macromoléculaire, sur lequel sont greffés les groupes fonctionnels. Cette répartition tridimensionnelle de la résine (support poreux) et donc des groupements fonctionnels confère à ce type d'échangeur une grande capacité d'échange. Cette propriété s'avère être un avantage lorsque le détecteur n'est pas très sensible et un inconvénient pour les composés fortement retenus (temps d'analyse long). Néanmoins, cette résine présente une très bonne efficacité si la taille des particules est faible et de distribution granulométrique étroite. Les principaux défauts de ces colonnes sont un coût de fabrication élevé et une médiocre résistance mécanique, qui impose une utilisation à faible pression.

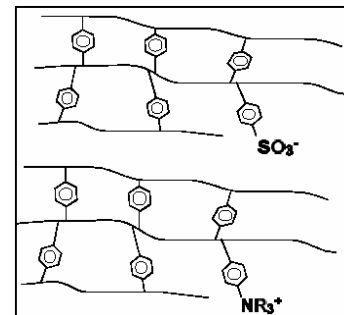


Figure 15 : Phase stationnaire à structure en gel.

Dans la structure pelliculaire, les sites actifs sont greffés à la surface de la résine et non plus dans un réseau du polymère. L'avantage d'un tel échangeur est de pouvoir réaliser des séparations très « fines » et de très courts temps. Le fait de ne disposer de sites actifs qu'en surface diminue fortement la capacité d'échange, ce qui impose l'injection de faibles volumes. Elle présente une excellente résistance mécanique et à la pression car les sites sont greffés sur un support compact et imperméable.

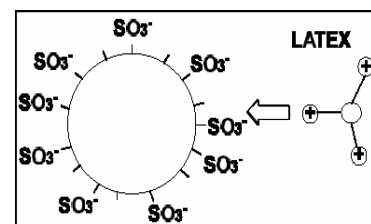


Figure 16 : Phase stationnaire à structure pelliculaire.

Dans le cas de la structure en silice, le support est constitué de macroparticules de silice. C'est un échangeur résistant à la pression (analyses rapides) de granularité fine et serrée (bonne efficacité), possédant une grande surface de contact grâce à la structure poreuse de la silice (grande capacité d'échange). Le principal inconvénient est que ce type d'échangeur doit être utilisé avec un éluant dont le pH est compris entre 2 et 9.

En sortie de colonne, on a donc séparé les ions dans un flux d'éluant puisque celui-ci est pompé en continu. Cet éluant est gênant car il a une conductivité importante par rapport à

celle des quelques ions de l'échantillon (importante différence de concentration). Il va falloir le neutraliser et ceci va être réalisé dans **l'unité de suppression**.

L'unité de suppression

Le premier système (membrane à fibre creuse) a été inventé par Stevens, Davis et Small (DOW CHEMICAL). C'est une membrane en polyéthylène sur laquelle ont été greffés des groupements sulfoniques SO_3 . L'éluant et les espèces séparées qui proviennent de la colonne passent à l'intérieur de cette fibre alors qu'un courant d'acide sulfurique H_2SO_4 passe à l'extérieur.

Ce dispositif est régi par la **force d'équilibre de Donnan**, qui permet le passage à travers la membrane aux seuls cations.

En considérant un système élué par un mélange $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$ et $(\text{Na}^+)_2\text{CO}_3^{2-}$, un échantillon contenant Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} . On obtient les réactions suivantes :

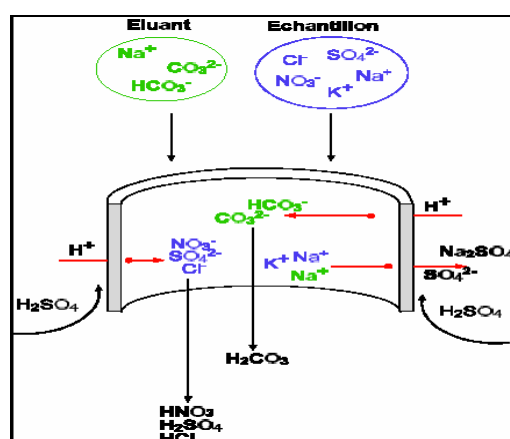
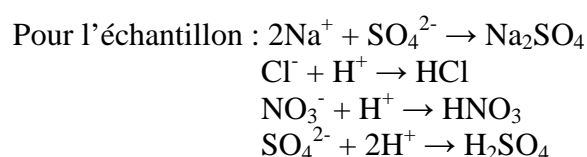
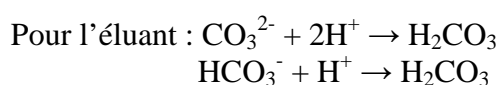


Figure 17 : Principe de fonctionnement du suppresseur chimique.

À l'entrée du détecteur, on retrouve donc différents acides. Tous ces acides ne sont pas au même stade de dissociation, donc n'ont pas la même conductivité.

On voit ainsi que les anions de l'échantillon sont devenus des acides forts, partiellement voir complètement ionisés, qui ont donc une conductivité très importante alors que l'éluant est devenu un acide faible (acide carbonique H_2CO_3), peu dissocié, qui a une conductivité négligeable. Le problème de la forte conductivité de l'éluant est résolu.

Les auto-suppresseurs actuellement utilisés associent deux membranes à un double contre-courant de régénérant. Les ions H^+ sont alors apportés par la recirculation des acides détectés qui sont hydrolysés dans le compartiment externe du suppresseur grâce à l'application d'un courant entre deux électrodes.

Détection des différents ions

Il existe différents types de détecteurs, les détecteurs spectrophotométriques UV-visible (mesure directe en UV ou développement d'un complexe coloré), les détecteurs électrochimiques et conductimétriques. Les détecteurs électrochimiques étant sélectifs, le

détecteur le plus couramment utilisé est le conductimètre car c'est un détecteur universel pour les composés ioniques. Le conductimètre présente l'avantage de détecter n'importe quelle substance ionique mais par contre ne peut détecter la présence d'eau, de méthanol, d'acides faibles.

En mesurant la résistance au courant de l'éluant au passage entre les deux électrodes auxquelles on applique une tension, on peut remonter à la concentration en ions par la relation suivante:

$$E = R \times I \quad G = \frac{1}{R} \quad \gamma = K \times G \quad \gamma = \frac{\lambda \times C}{1000 \times K}$$

Avec :

R = résistance électrique

E = tension appliquée entre les deux électrodes (V)

I = courant mesuré entre les deux électrodes

K = constante fonction de la géométrie de la cellule (en $\frac{1}{2} \cdot \text{cm}^{-1}$)

G = conductance en Siemens (S)

C = concentration de l'espèce présente (équivalent.l⁻¹)

γ = conductivité ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-2}$)

λ = conductance équivalente (somme des conductivités ioniques limites de chaque ion, affecté de son coefficient stoechiométrique)

Remarque : Le fait d'imposer un potentiel alternatif évite les problèmes d'électrolyse à la surface des électrodes.

V. Traitement statistique

Dans le cas de l'étude des crues, du fait du nombre important de mesures et afin de distinguer les similitudes entre les paramètres et ou les échantillons, des Analyses en Composantes Principales (ACP) ont été réalisées.

L'ACP est un outil indispensable pour l'exploitation des campagnes de mesures lorsque le nombre de données devient important. Il est difficile, voire impossible d'avoir une bonne vision de la qualité de ces mesures et de leur interprétation sans ce type de traitement.

Dans notre cas, les résultats sont réunis sous forme de tableau où chaque ligne correspond à un échantillon donné (les n lignes du tableau pouvant être répertoriées par un numéro d'échantillon : 2P pour la pluie étudiée et le chiffre suivant pour l'heure du prélèvement), effectué à une date précise, et les colonnes représentant, les paramètres de ces échantillons.

En ACP, les lignes peuvent être appelées les *individus* et les colonnes *caractères*.

Ce tableau de données peut être considéré comme une matrice **X** (n,p) de n lignes et p colonnes à valeurs réelles (R).

Les n lignes de **X** représentent un nuage de n points dans un espace vectoriel R^p de dimension p (respectivement, les p colonnes représentent p points dans un espace vectoriel Rⁿ de dimension n). D'une autre manière, les n individus représentent n points de p coordonnées (ou n vecteurs de p composantes).

Une représentation graphique de ces points dans cet espace est bien entendu impossible lorsque p > 2, ou sans artifice particulier, les seules représentations possibles ne peuvent être effectuées que dans un plan.

L'ACP propose une représentation graphique optimale dans R^2 , obtenue par la projection de ces points dans un plan (p) privilégié appelé *plan factoriel* (ou plan principal). Les résultats se prêtent d'autant plus à un traitement de ce genre suivant que le nuage de points se rapproche d'un plan.

N.B. Ce plan factoriel est un sous-espace vectoriel de R^p , généré par les 2 premiers *vecteurs propres* \bar{u}_1 et \bar{u}_2 du produit matriciel $X'X$ (ou *vecteurs propres* \bar{v}_1 et \bar{v}_2 du produit matriciel XX') correspondant aux 2 plus grandes *valeurs propres* l_1 et l_2 de ce même produit. (X' transposée de X)

Ces deux vecteurs propres, lorsqu'ils sont unitaires, forment une base *canonique* du plan principal. Ils définissent ainsi les *axes factoriels*, et les *valeurs propres* représentent la valeur de la *somme des carrés des projections* des n points M_i dans R^p (respectivement, p points P_j dans R^n) sur l'axe factoriel considéré, appelée *variance expliquée* par cet axe.

Les résultats visuels de l'ACP se présentent sous la forme de *deux* graphiques :

le premier graphique représente la projection des n points dans le plan factoriel, (projection la plus fidèle du nuage). Ce graphique permet de faire de la classification c'est-à-dire :

- isoler les points ou groupes de points en faisant des classes correspondant, en général, à des comportements particuliers.
- évaluer la tendance de ces groupes. Pour un point isolé (ou un groupe de points isolés du reste des autres points), il peut s'agir d'erreurs de mesures ou de particularités très marquées. Dans le cadre de nos mesures, les groupes de points peuvent représenter des échantillons ayant des concentrations particulières en divers types de composants.

Le deuxième graphique renseigne sur la corrélation intra-caractères. Le graphe se présente sous la forme d'un cercle, appelé *cercle des corrélations*, formant un domaine. Tous les points-caractères sont situés à l'intérieur de ce domaine. Dans notre cas, on évalue le comportement des concentrations entre elles. Par exemple, la concentration d'un élément croît-elle (ou décroît-elle) avec la concentration d'un autre élément, ceci pour tous les n échantillons réunis.

- une condition nécessaire et non suffisante pour que les caractères ou concentrations soient corrélés est que les points-caractères soient proches entre eux.
- une condition nécessaire et suffisante pour que les caractères ou concentrations soient corrélés est que les points-caractères soient proches entre eux et voisins du cercle des corrélations.
- comme dans le premier graphe, on isole les points ou groupe de points en faisant des classes correspondant à des caractères pouvant être corrélés. L'avantage d'un tel graphe est de voir en un seul coup d'œil les caractères pouvant être plus ou moins fortement corrélés. Seule la matrice des corrélations, viendra par la suite confirmer quantitativement ces résultats

Lorsque deux points sont proches entre eux dans un des deux graphes, ceci ne veut pas toujours dire que leur distance est faible, à moins que la variance totale expliquée soit grande, c'est-à-dire que le nuage se rapproche d'un plan.

Pour connaître réellement la distance entre deux points, il est nécessaire de la calculer avec la métrique utilisée pour chacun des deux graphiques (métrique euclidienne ou de Pythagore dans le premier et métrique du $Ki2$ dans le second). Dans le premier graphique, les distances

sont calculées par la matrice des distances et dans le second la matrice des produits scalaires ou des distances au sens du Ki2.

N.B. Dans la métrique du Ki2, l'angle entre deux vecteurs de l'espace Rp est égal au coefficient de corrélation entre deux points-caractères, en effet :

Par définition la corrélation entre 2 caractères Q_j et Q_{j'} est :

$$r_{jj'} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{x_{ij} \cdot x_{ij'}}{s_j s_{j'}} \quad (x_{ij} \text{ variables centrées})$$

Si on considère les vecteurs correspondants : $G\vec{Q}_j(x_{1j}, \dots, x_{nj})$, $G\vec{Q}_{j'}(x_{1j'}, \dots, x_{nj'})$

Le carré de leurs modules est égal à la variance du caractère j à 1/n :

$$\|G\vec{Q}_j\|^2 = \sum_{i=1}^n x_{ij}^2 \quad \text{et} \quad \|G\vec{Q}_{j'}\|^2 = \sum_{i=1}^n x_{ij'}^2$$

soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\|G\vec{Q}_j\|^2}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij}^2 = s_j^2 \\ \frac{\|G\vec{Q}_{j'}\|^2}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij'}^2 = s_{j'}^2 \end{array} \right. \quad \text{leur produit scalaire est : } G\vec{Q}_j \cdot G\vec{Q}_{j'} = \sum_{i=1}^n x_{ij} x_{ij'} = \|G\vec{Q}_j\| \|G\vec{Q}_{j'}\| \cos \theta$$

$$\text{avec } \theta = (G\vec{Q}_j, G\vec{Q}_{j'}) \quad \rightarrow \quad \cos \theta = \frac{G\vec{Q}_j \cdot G\vec{Q}_{j'}}{\|G\vec{Q}_j\| \cdot \|G\vec{Q}_{j'}\|} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} x_{ij'}}{\left(\sum_{i=1}^n x_{ij}^2 \sum_{i=1}^n x_{ij'}^2 \right)^{1/2}}$$

$\cos \theta$ est égal au coefficient de corrélation entre les deux caractères j et j'

La variance expliquée par chacun des axes factoriels renseigne sur la qualité de la projection et donc la précision statistique avec laquelle on pourra appréhender les résultats.

En résumé, l'interprétation des deux graphes donnés par l'ACP permet de faire de la *classification*, d'étudier les *tendances* et *liens* ou *corrélations* qui peuvent exister entre différents groupes de données. L'intérêt porte également sur le comportement suspect ou indésirable de certaines variables non significatives, mettant en lumière les possibles erreurs de mesure pouvant exister dans les échantillons. Les résultats donnés par les deux graphes sont affirmés quantitativement par les matrices des distances. Leur recours est d'autant plus nécessaire que la variance totale expliquée est faible.

Prenons un exemple, basé sur un tableau réduit de mesures (Tableau 6).

Il a été réalisé 48 mesures portant sur 15 paramètres : les matières en suspension (MES 0,45µm, MES 0,7µm), le carbone organique (COD, COP), la fluorescence (H, F, TRY), les métaux particuliers mesurés en ICP-AES (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn).

	Matière en suspension		Carbone		Fluorescence			Métaux particulière mesuré en ICP-AES					
	MES 0,45µ	MES 0,7µ	DOC (mg/L)	POC (ppm)	H (c)	F (a)	TRY	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)
1P2	30,080	34,760	12,570	217108,408	28,310	53,320	21,850	8,172	86,956	256,587	24786,769	2038,760	26,697
2P2	27,800	37,160	10,598	24929,438	33,290	54,800	30,750	6,142	82,999	352,812	27702,632	1700,137	31,886
2P3	27,133	39,333	10,933	26693,793	30,550	49,180	25,770	9,607	128,377	323,083	37612,856	1359,452	42,841
2P4	14,733	27,080	9,964	194739,295	26,430	41,380	17,170	16,551	182,904	374,433	48346,696	1911,408	53,061
2P5	9,760	23,920	8,281	226639,552	23,310	39,220	37,430	9,634	162,047	416,222	49329,366	1252,442	51,189
2P6	19,150	23,500	7,244	247936,722	18,320	29,630	30,040	8,681	109,572	258,066	32917,745	1651,493	38,751
2P7	14,200	27,333	7,074	176748,086	19,090	27,380	14,930	10,495	156,723	334,091	38059,830	1842,797	44,360
2P8	10,400	28,600	7,146	194159,664	18,080	27,910	13,120	21,186	218,009	458,338	56050,017	2246,019	73,938
2P9	25,933	40,840	8,301	187681,686	21,110	27,650	11,870	9,695	122,371	293,438	30893,891	1268,767	37,774
2P10	35,400	52,720	11,215	170168,659	28,890	46,010	15,200	8,622	106,894	503,793	36936,578	1393,652	41,233
2P11	56,667	78,560	11,180	128593,023	34,320	64,030	19,490	10,252	94,671	222,198	39661,619	932,166	42,707
2P12	52,933	77,133	11,540	127726,238	33,990	55,950	19,210	11,194	95,283	212,174	38104,803	811,332	39,758
2P13	36,067	51,867	11,660	151569,832	34,590	55,430	19,310	11,375	109,573	279,438	40459,366	918,087	44,707
2P14	16,933	36,667	12,990	170569,405	36,430	63,230	19,850	9,525	151,758	477,307	51213,402	1212,847	53,490
2P15	15,467	29,200	15,920	176044,181	42,400	74,500	20,560	17,721	188,362	572,021	51170,544	1087,022	67,406
2P16	6,000	29,520	15,280	184809,096	44,680	82,500	25,930	37,360	362,572	1365,265	101375,132	1583,713	126,420
2P17	10,133	31,867	17,350	170553,736	49,920	89,610	26,740	28,260	281,329	1043,709	84147,273	1728,572	100,032
2P18	10,467	31,467	18,520	186973,255	51,800	98,240	25,430	30,495	259,268	1060,706	85654,753	1624,232	85,147
2P19	19,333	32,533	18,640	189517,599	52,410	98,610	26,730	15,127	135,534	548,178	40946,273	626,824	47,070
2P20	13,933	36,000	18,070	194339,608	52,970	96,960	25,820	24,560	230,909	851,675	69074,317	1228,748	87,106
2P21	21,600	24,667	17,640	325629,146	51,400	94,300	52,130	9,743	128,621	495,137	38274,208	603,400	42,396
2P22	14,533	27,267	19,260	264671,885	50,250	90,360	26,190	22,428	185,654	721,608	56739,309	1038,252	72,004
2P23	18,667	32,400	20,460	234987,644	47,200	92,540	24,770	9,962	157,698	555,762	44786,343	875,133	60,952
2P24	18,067	27,133	22,620	249457,213	47,780	85,700	23,160	12,636	154,181	544,807	51347,944	1570,221	-400,654
2P25	41,960	43,800	16,170	223582,592	36,370	66,610	17,450	8,007	92,094	257,303	28411,352	873,712	38,160
2P26	302,840	317,800	8,064	129269,424	23,340	47,380	14,310	6,683	56,188	142,397	24470,647	619,460	26,750
2P27	238,960	250,560	5,558	150883,115	17,270	34,460	12,030	6,008	51,526	156,279	21884,285	478,971	26,309
2P28	187,040	184,920	4,607	150155,877	14,220	24,220	9,419	5,817	51,464	145,120	21218,012	458,034	25,414
2P29	69,520	69,880	4,841	152064,137	14,200	24,380	10,110	6,461	72,319	172,143	26864,171	561,831	34,611
2P30	55,680	57,560	4,940	155147,082	13,710	26,030	8,938	7,660	81,329	189,653	30457,823	657,019	39,010
2P31	59,880	60,880	5,052	163498,572	16,810	29,200	11,930	7,204	72,800	185,788	25658,641	584,618	33,491
2P32	49,160	48,240	4,693	147211,823	13,570	26,430	9,257	7,316	76,941	175,962	26911,907	635,325	37,684
2P33	32,560	38,040	4,670	170025,901	12,480	23,260	10,320	8,591	98,258	198,909	31047,130	635,458	41,421
2P34	109,320	118,520	4,845	149000,260	14,080	24,260	10,640	6,898	57,749	152,878	23394,871	520,766	27,780
2P35	99,640	105,680	4,240	139381,389	11,200	19,560	8,637	6,551	59,765	138,253	24379,796	493,109	30,414
2P36	57,686	55,486	3,916	141147,459	10,260	21,220	9,002	7,602	66,686	129,625	26284,304	574,736	34,429
2P37	24,457	28,267	4,426	141936,010	12,280	22,680	13,070	10,430	104,660	165,413	32886,961	805,093	49,451
2P38	14,800	20,029	4,505	142875,424	11,470	21,410	9,735	9,137	115,699	166,280	33994,449	1091,481	51,405
2P39	13,400	18,229	4,319	141437,221	11,120	20,140	7,775	37,055	114,830	173,765	32483,394	1391,826	49,062
2P40	10,400	13,257	4,338	152027,274	12,620	22,920	7,465	10,116	132,671	166,473	34108,377	1858,128	45,966
2P41	5,600	11,143	4,249	168599,992	11,120	19,420	8,085	14,674	197,166	221,369	40016,974	2659,800	60,341
2P42	6,343	9,000	4,176	137838,701	11,260	23,820	8,176	9,998	163,189	201,757	34546,897	2936,620	55,052
2P43	5,086	7,657	3,981	153404,530	11,420	22,600	8,944	10,787	183,760	200,711	31039,004	3242,959	59,788
2P44	8,543	11,086	3,964	168378,768	10,510	20,280	7,481	3,015	138,665	152,063	26336,545	2467,399	42,750
2P45	5,371	10,900	4,072	182796,634	10,420	21,160	7,268	9,005	189,482	209,878	31828,343	2699,877	59,913
2P46	4,029	6,257	3,861	194281,502	10,280	23,290	8,465	1,309	213,333	249,990	32989,892	3622,319	72,832
2P47	2,829	4,914	3,856	225761,187	12,360	25,000	9,257	22,971	338,697	240,210	29152,801	3376,153	106,188
2P48	2,840	3,657	3,922	199295,581	10,130	23,610	8,976	15,944	616,510	574,715	35417,618	5514,425	1355,608

Tableau 5 : Exemple d'un tableau utilisé pour l'ACP.

L'analyse en composante principale donne les résultats sous forme de 2 graphiques pouvant s'interpréter de la manière suivante :

Graphique en composantes principales.

Sur les graphiques (Figure 18, 19 et 20), la variance expliquée par les 2 axes factoriels correspond à $47,37+24,11=71,8\%$ de la variance totale du nuage. La projection est donc de bonne qualité, ce qui veut dire que 2 points proches sur le graphe sont réellement proches entre eux, où que le biais exercé par la projection est de faible ampleur.

Compte tenu de l'allure du graphique, plusieurs classes de points peuvent être identifiées en remarquant plusieurs directions privilégiées pour chacun de ces groupes de points.

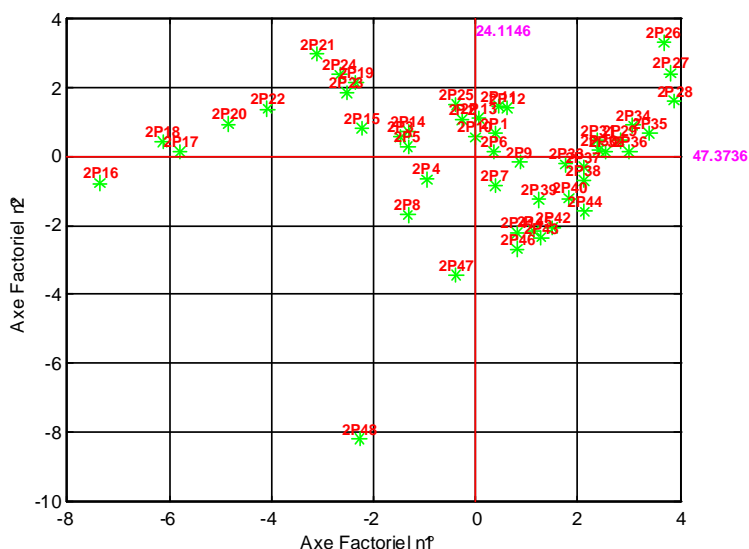


Figure 18 : Plan factoriel.

La variance expliquée étant satisfaisante, le graphe peut être représenté avec les directions caractères (Figure 19): un point ou un groupe de points extrapolé vers une direction précise indiquera l'affinité de ces échantillons avec un élément correspondant. Par exemple, l'échantillon 2P16 doit avoir une concentration plus élevée en Pb, Cu, Fe et Cd.

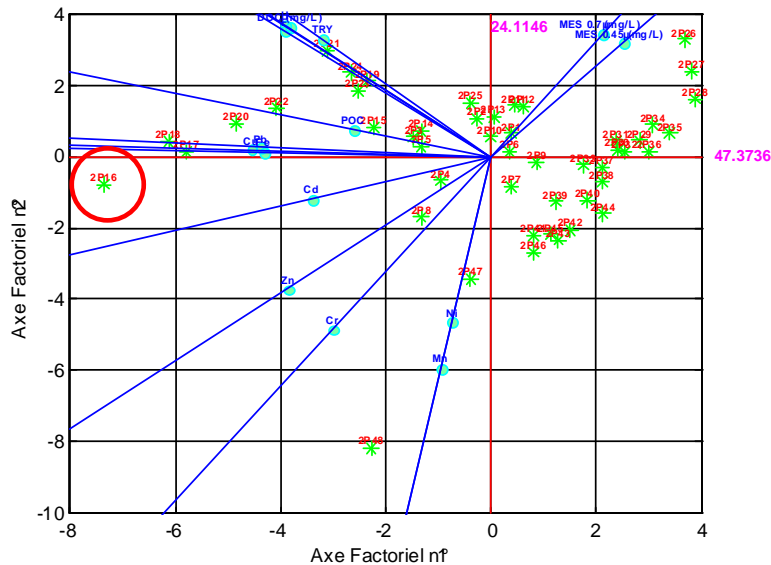


Figure 19 : Plan factoriel avec les axes caractères représentés.

Maintenant une classification peut être effectuée en créant des partitions à l'intérieur de l'ensemble des points individus (Figure 20) : la distinction de 7 groupes a été faite dont deux sont formés d'un point seulement.

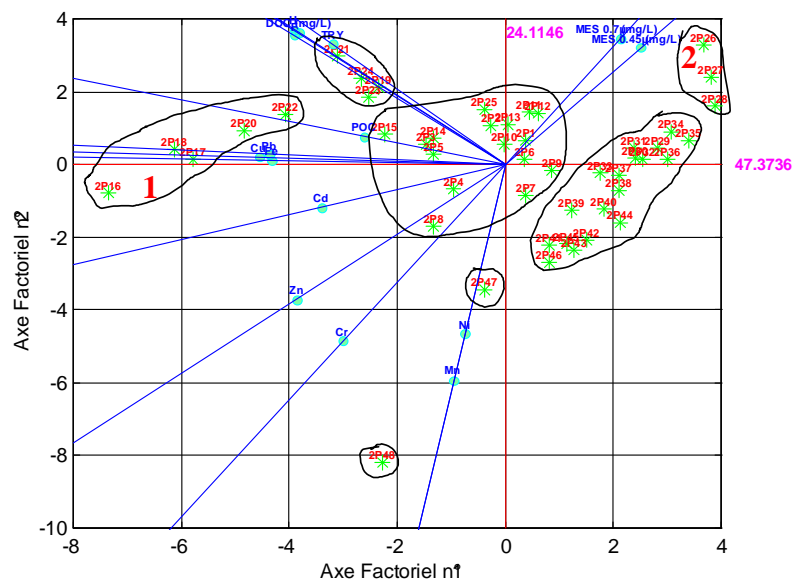


Figure 20 : Plan factoriel avec les axes caractères représentés et les ensembles identifiés.

- Un premier point 2P48 ayant des concentrations élevées en Ni et Mn semble se détacher nettement du comportement moyen du nuage. Il serait nécessaire de bien vérifier les conditions de mesures car il semble provenir d'une erreur de celles-ci. On proposerait de faire une nouvelle ACP sans ce point qui demande à être éclairci.

- Un deuxième point 2P47 pourrait faire l'objet de la même remarque mais avec un comportement moins marqué. On peut essayer également de refaire une ACP sans ce point et de voir le comportement modifié du nuage.
- Les autres groupes de points obéissent à des tendances, par exemple le groupe central reflète le comportement moyen du nuage, on peut dire que c'est dans ce groupe où les concentrations sont les plus équilibrées.
- Le groupe des points 1 présente normalement des concentrations en Cu, Pb, Cr plus élevées que la moyenne de l'échantillon.
- Pour le groupe 2 excentré de la moyenne ils doivent comporter une concentration plus forte en Matières En Suspension (MES).

N.B. La matrice des distances donne les distances entre deux points-individus du graphe. Cette matrice sera d'autant plus utile que la variance expliquée est faible, ceci afin de savoir exactement si deux points voisins sur ce graphe le sont réellement.

Ce premier graphique de l'ACP a ainsi permis de classer les mesures en groupements qui présenteraient des caractéristiques particulières à savoir :

- un artefact ou une erreur déterminante,
- des concentrations en éléments se distinguant nettement du comportement moyen
- évaluer la robustesse des mesures.

Graphique : cercle des corrélations.

Comme précédemment, ce graphique permet en un seul coup d'œil de voir les corrélations évidentes entre concentrations d'éléments.

Parmi les points entourés des corrélations évidentes peuvent être mis en évidence comme par exemple, entre MES 0,7 µm et MES 0,45 µm, entre Pb Cu et Fe, entre COD, H, F et TRY.

Par contre, les corrélations entre Zn et Cr puis entre Ni et Mn doivent être plus faibles.

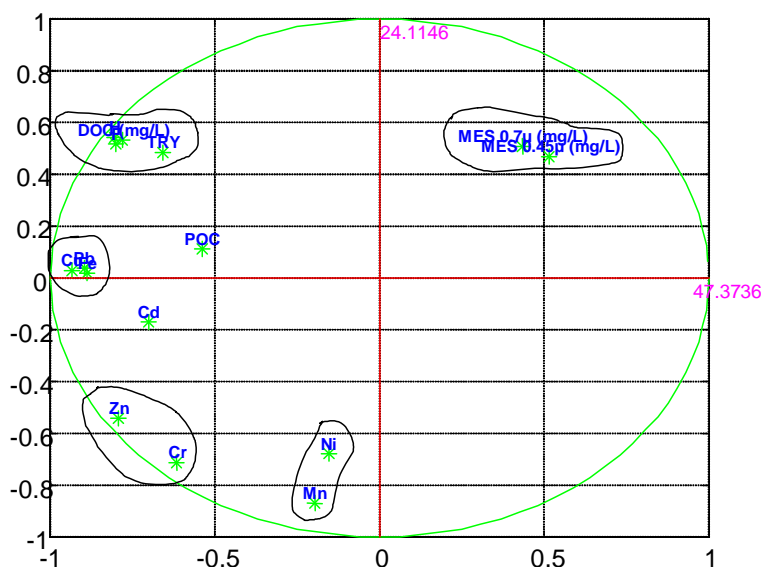


Figure 21 : Cercle des corrélations.

Ces résultats sont confirmés par la matrice des corrélations ci-dessous :

	MES 0,45µ	MES 0,7µ (n)	DOC (mg/L)	POC (ppm)	H (c)	F (a)	TRY	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
MES 0,45µ (mg/L)	1	0,992	-0,187	-0,347	-0,160	-0,138	-0,179	-0,335	-0,454	-0,332	-0,385	-0,452	-0,123	-0,370	-0,516
MES 0,7µ (mg/L)	0,992	1	-0,111	-0,344	-0,075	-0,059	-0,123	-0,276	-0,433	-0,251	-0,295	-0,472	-0,136	-0,274	-0,474
DOC (mg/L)	-0,187	-0,111	1	0,515	0,978	0,971	0,735	0,377	0,124	0,707	0,625	-0,246	-0,205	0,647	0,316
POC (ppm)	-0,347	-0,344	0,515	1	0,474	0,458	0,712	0,080	0,227	0,327	0,193	0,140	-0,002	0,353	0,394
H (c)	-0,160	-0,075	0,978	0,474	1	0,990	0,778	0,417	0,135	0,742	0,668	-0,274	-0,171	0,694	0,331
F (a)	-0,138	-0,059	0,971	0,458	0,990	1	0,755	0,422	0,168	0,749	0,664	-0,246	-0,137	0,669	0,352
TRY	-0,179	-0,123	0,735	0,712	0,778	0,755	1	0,207	0,054	0,530	0,461	-0,235	-0,127	0,529	0,239
Cd (ppm)	-0,335	-0,276	0,377	0,080	0,417	0,422	0,207	1	0,548	0,721	0,762	0,157	0,145	0,651	0,635
Cr (ppm)	-0,454	-0,433	0,124	0,227	0,135	0,168	0,054	0,548	1	0,592	0,525	0,764	0,726	0,499	0,927
Cu (ppm)	-0,332	-0,251	0,707	0,327	0,742	0,749	0,530	0,721	0,592	1	0,940	0,103	0,165	0,898	0,755
Fe (ppm)	-0,385	-0,295	0,625	0,193	0,668	0,664	0,461	0,762	0,525	0,940	1	0,077	0,029	0,918	0,708
Mn (ppm)	-0,452	-0,472	-0,246	0,140	-0,274	-0,246	-0,235	0,157	0,764	0,103	0,077	1	0,582	0,097	0,661
Ni (ppm)	-0,123	-0,136	-0,205	-0,002	-0,171	-0,137	-0,127	0,145	0,726	0,165	0,029	0,582	1	0,062	0,515
Pb (ppm)	-0,370	-0,274	0,647	0,353	0,694	0,669	0,529	0,651	0,499	0,898	0,918	0,097	0,062	1	0,727
Zn (ppm)	-0,516	-0,474	0,316	0,394	0,331	0,352	0,239	0,635	0,927	0,755	0,708	0,661	0,515	0,727	1

Tableau 6 : Matrice des corrélations.

Des corrélations supérieures à 0,95 se remarque pour les groupes MES 0,45 et 0,7 et les groupes H, F, COD (TRY étant plus éloigné sa corrélation est moindre avec COD : 0,735. Ce point pourrait être enlevé du groupe). Pour les groupes Zn, Cr et Cu, Pb, Fe la corrélation est comprise entre 0,9 et 0,95, ce qui n'est pas surprenant vu la distance entre les points sur le graphe et leur distance au cercle.

Entre les caractères Mn et Ni, distants entre eux et éloignés du cercle des corrélations, la corrélation n'est plus égale qu'à 0,582.

Pour les autres points isolés, la corrélation n'est significative avec aucun autre caractère.

RESULTATS ET DISCUSSION

RESULTATS ET DISCUSSION

Afin de mieux comprendre le fonctionnement d'un milieu, et en particulier d'une rivière, il est nécessaire dans un premier temps, de caractériser précisément les flux hydrologiques.

En milieu méditerranéen, les pluies annuelles sont distribuées suivant différentes périodes : deux périodes pluvieuses de septembre à janvier et de mars à mai et deux périodes sèches (moins de 30 mm/mois) de janvier à mars et de mai à septembre.

Globalement, ces deux différentes périodes présentent à peu près le même fonctionnement hydrologique, la seule différence réside dans la fréquence des événements pluvieux. Les rivières sont soumises à deux types d'événements :

- De longue période de « sécheresse ». Pendant ces périodes, les apports d'eau aux petites rivières sont minimes. Il en découle de faibles débits. Ce premier type de fonctionnement de la rivière, correspond à la majeure partie du temps. Le débit ou fonctionnement de base de la rivière qui représente la majeure partie du fonctionnement de la rivière est caractérisé par un débit très faible constant sur toute l'année.
- Le fonctionnement de base décrit précédemment est ponctuellement perturbé par de violents orages, généralement brefs, induisant de forts lessivages de surface et de puissantes crues au niveau des petites rivières. Après la fin de ces événements catastrophiques, le débit du cours d'eau revient à son niveau de base en moins de 24 heures.

Ce type de fonctionnement est typique des rivières communément appelées oueds.

Comme décrit précédemment, l'Eygoutier (Figure 22) présente un régime de base constitué de faibles débits ($10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en moyenne), sur lequel viennent se superposer de fortes et brèves crues ($30000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ maximum).

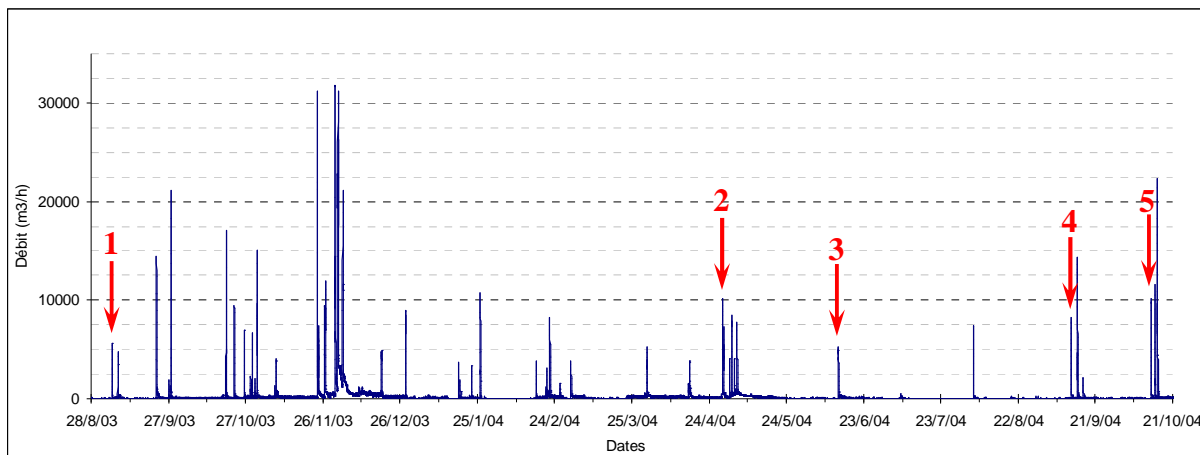


Figure 22 : Débit de l'Eygoutier, au niveau de l'exutoire, durant une année sur lequel sont indiquées par des flèches les différentes crues étudiées.

La chimie des rivières suit des variations saisonnières. Ho *et al.*, (2003) montrent par exemple que la qualité de l'eau de la rivière tropicale Dongjiang (Hong Kong) est légèrement meilleure pendant la saison humide à cause de l'effet de dilution des flux d'eau. Neal *et al.* (2000) confirment ces variations saisonnières dans la chimie des rivières anglaises à travers une étude réalisée sur plusieurs années. Afin de vérifier si les spécificités du climat méditerranéen par rapport aux autres climats, influencent le comportement des polluants des rivières, une année hydrologique complète a été étudiée lors d'une première étude. Vu le fonctionnement hydrologique de la rivière retenue pour notre étude, il nous est apparu indispensable de caractériser dans un premier temps le fonctionnement de base de la rivière (étude annuelle

07/1999 à 04/2000) pour pouvoir par la suite identifier et caractériser les changements pouvant survenir lors des crues et ainsi évaluer leur impact sur l'environnement.

La présentation des résultats, s'articule donc suivant deux grands axes. Le premier correspond à la caractérisation du fonctionnement de base, le second à l'évaluation de l'impact des crues.

I. Fonctionnement de base

Dans cette étude, la priorité a été mise sur un échantillonnage régulier tout au long de l'année. La plupart des prélèvements ont eu lieu lors du fonctionnement de base de la rivière. En revanche, certains échantillons ont été prélevés en période de crue et se détache donc de l'évolution globale des autres échantillons.

a. Caractérisation physico-chimique

La température, le pH et la conductivité affectent la charge en contaminants des rivières et contrôlent leur spéciation et leur distribution entre la fraction dissoute et particulaire.

La température (Figure 23) montre une évolution classique avec un maximum en été (30°C) et un minimum en hiver (6°C). Les mesures réalisées au pont de La Clue indiquent que les eaux de la zone agricole présentent en hiver, de plus fortes températures qu'en zone urbaine.

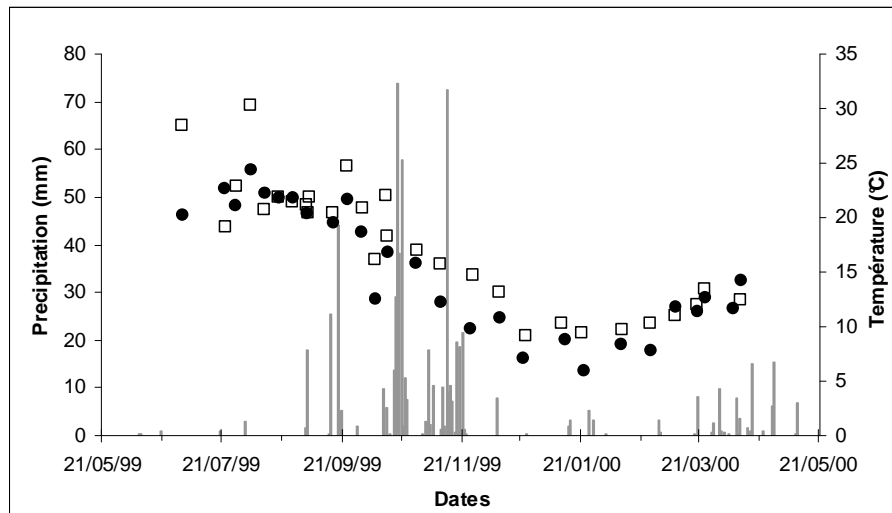


Figure 23 : Evolution de la température pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.

Les valeurs de pH (Figure 24) sont relativement constantes pour les deux sites d'étude et sur l'ensemble de l'année étudiée. Elles sont comprises entre 7,5 et 8,5. La valeur du 20/03/00 s'écarte de ces valeurs moyennes (cercle rouge), avec un pH de 6,8. Cette mesure a été faite directement lors d'une crue, ce qui explique cette différence.

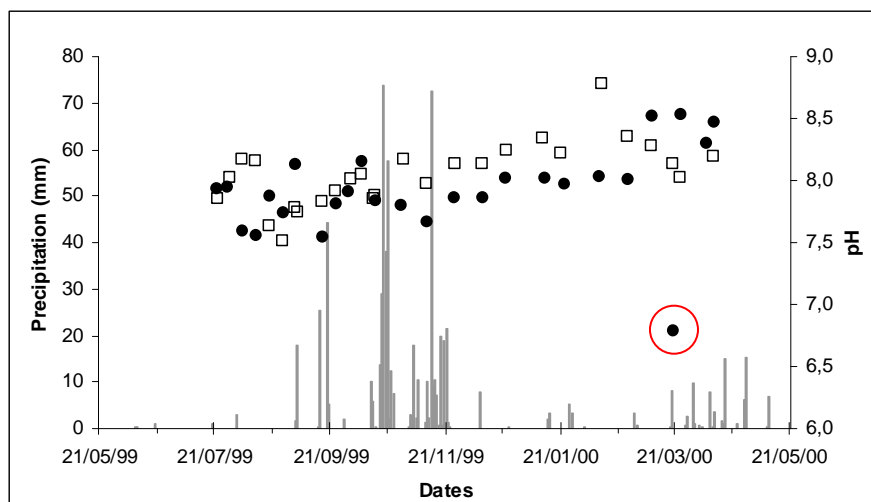


Figure 24 : Evolution du pH pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.

La conductivité ($750-1030 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), or période de crue, se trouve dans les gammes normales de conductivité des rivières naturelles ($100 \text{ to } 1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Brodnjak-Voncina *et al.*, 2002; Interlandi *et al.*, 2003). Pendant les fortes pluies, la conductivité diminue significativement (Figure 25), cercles rouges). Par exemple, elle a chuté jusqu'à $134 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ durant l'événement du 16/09/99. Cette évolution durant les crues peut être attribuée à une dilution des eaux de la rivière par les eaux de pluie, entraînant une diminution des concentrations des ions majeurs.

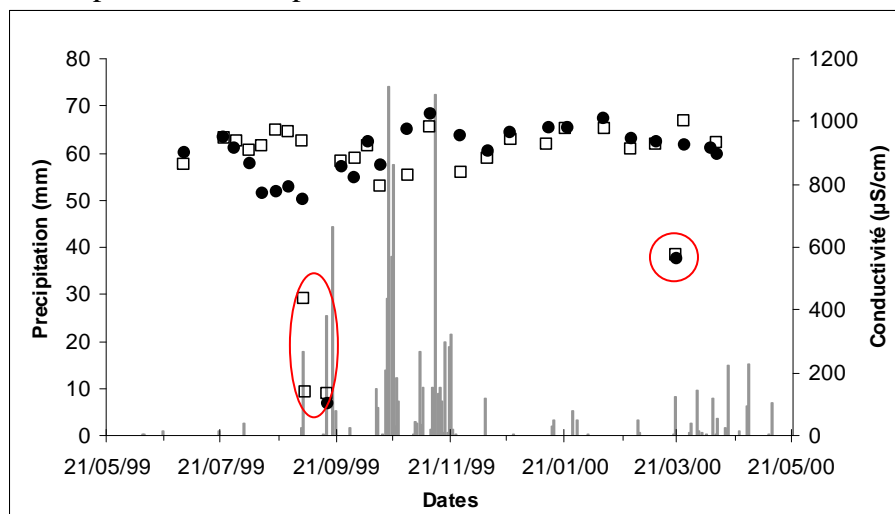


Figure 25 : Evolution de la conductivité pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.

Considérant le pH et la conductivité, la qualité des eaux de l'Eygoutier, durant son débit de base, peut être classée comme excellente (AE, 2000).

b. Matériel particulaire

La charge particulaire des eaux de la rivière est estimée grâce à la turbidité et les matières en suspension (MES).

Pendant le fonctionnement de base, la turbidité (Figure 26) est faible au niveau des deux sites, entre 2 et 5 NTU. Elle augmente fortement durant les crues (cercles rouges), jusqu'à 249 NTU au pont de La Clue et 129 NTU au pont de Bazeilles pour l'événement du 20/03/00. Toutes les mesures supérieures à 5 NTU correspondent à des événements pluvieux.

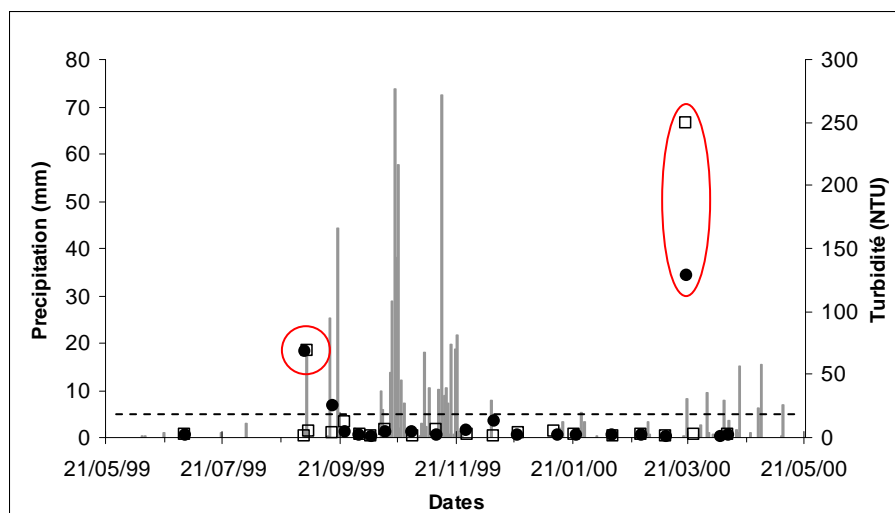


Figure 26 : Evolution de la turbidité pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.

D'une manière similaire, les MES (Figure 27) sont constantes durant le régime de base (à peu près 5 mg.L^{-1} pour les deux sites) et augmentent jusqu'à 260 mg.L^{-1} pendant les crues (cercles rouges) comme cela a été observé par Miller *et al.* (2003).

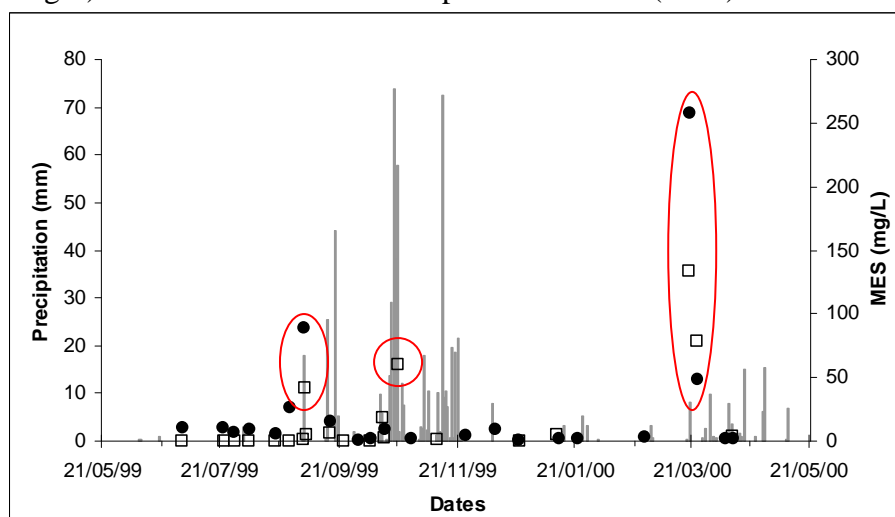


Figure 27 : Evolution des MES pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.

Les pics de turbidité suivent les fortes précipitations. Les eaux de ruissellement chargées de particules argileuses et d'autres types de particules s'engouffrent dans les collecteurs qui sont les rivières. La vitesse de circulation de l'eau dans le réseau en crue ne permet pas leur décantation. De plus, des particules déposées précédemment sont arrachées et augmentent la charge en suspension que l'on retrouve à l'exutoire.

L'augmentation de la charge en particules de l'eau de la rivière pendant les crues résulte :

- d'une part de la mobilisation par le lessivage de surface des particules déposées sur les surfaces imperméables ou les horizons superficiels des sols,
- d'autre part de la suffosion⁶ ou de l'érosion éventuelle des berges du cours d'eau,

⁶ Appelée aussi « érosion interne ou régressive », la suffosion est l'action de mise en suspension et d'entraînement des particules les plus fines d'un milieu poreux non consolidé par l'eau percolant dans ce milieu lorsque la vitesse de filtration dépasse un seuil critique, ayant pour effet une augmentation de la perméabilité. C'est l'effet inverse du colmatage. (Grand dictionnaire terminologique)

- et enfin de la remobilisation des sédiments de rivière due à la forte turbulence induite par l'augmentation du débit du cours d'eau.

Considérant la turbidité et les MES, la rivière présente une très bonne qualité des eaux pendant le régime de base mais elle devient médiocre pendant les événements pluvieux (AE, 2000).

c. Matière organique

La Figure 28 présente l'évolution des concentrations en COD aux deux points de prélèvement, durant la période de 1999 à 2000.

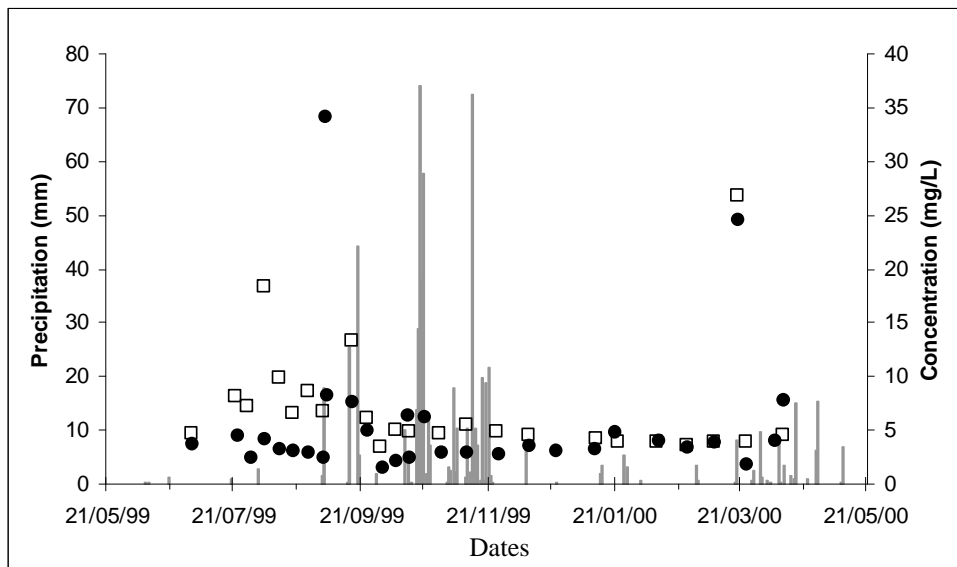


Figure 28 : Evolution des concentrations en COD pendant l'étude annuelle (1999-2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.

Les concentrations en COD (Figure 28) présentent une tendance similaire à celle de la turbidité et des MES, avec de faibles valeurs durant le régime de base (inférieures à 5 mg.L^{-1}), correspondant à une eau de très bonne qualité (AE, 2000) et une importante augmentation pendant les crues (jusqu'à 35 mg.L^{-1} au pont de Bazeille) correspondant à une eau de qualité moyenne (AE, 2000).

Le COD est généralement plus élevé au pont de La Clue par rapport au pont de Bazeilles. Le bassin versant de la zone en amont du pont de La Clue est principalement constitué de sols agricoles, les berges de la rivière sont occupées par des végétaux. Le COD durant le débit de base peut ainsi provenir de l'eau ayant percolé à travers les horizons des sols, ou encore des apports dus à l'activité biologique de la rivière et ou de ses berges. Le bassin versant drainé au niveau du pont de Bazeilles est urbanisé et la surface des berges occupée par la végétation est réduite comparée au bassin versant de La Clue. Les berges sont pour la plupart imperméabilisées et la rivière canalisée. Les processus susceptibles d'enrichir les eaux en COD sont par conséquent moins intenses dans cette partie de la rivière.

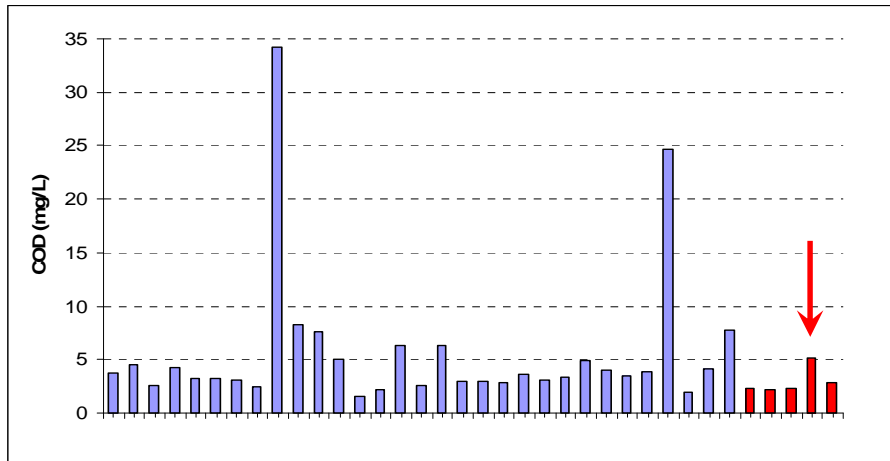


Figure 29 : Comparaison du COD obtenu au pont de Bazeille, durant les études annuelles de 1999/2000 (en bleu) et mars 2003 (en rouge).

Les concentrations en carbone dissous obtenues en 2003 sur une semaine (Figure 29) sont faibles et relativement constantes (2,5 à 3,3 mg.L⁻¹).

Au niveau de l'étude réalisée en 2003, contrairement aux autres prélèvements, celui du 20/03/03 a une concentration de COD plus élevée (5,2 mg.L⁻¹ : flèche sur la Figure 29). Afin d'en comprendre la raison, une investigation auprès des collectivités locales a été menée. Dans la nuit du 12/03/03 au 13/03/03 une rupture de canalisation d'eau usée a eu lieu au niveau de la station de relevage de St Marguerite. Par la suite, les travaux de réparation réalisés dans la nuit du 19/03/03 au 20/03/03 ont nécessité le rejet des eaux usées directement à la rivière. Ceci explique la valeur élevée en COD relevée pour le 20/03/03.

Globalement, les résultats obtenus sur la semaine de mars 2003 sont donc cohérents avec ceux de l'étude annuelle réalisée en 2000 et sont du même ordre de grandeur que les concentrations relevées par temps sec (2,5 mg.L⁻¹ en moyenne). Durant l'étude annuelle de 1999/2000, de petits pics de COD peuvent aussi être observés durant le régime de base. Ceux-ci, dans la plupart des cas, ne sont pas dus à une pollution particulière mais à l'impact des pluies qui ont eu lieu peu avant les prélèvements. Ces valeurs correspondent donc à des concentrations de fin de décrue plutôt qu'à des valeurs du fonctionnement de base.

La comparaison entre l'étude de 1999/2000 et celle de 2003, permet de constater que la concentration en COD atteinte lors de la pollution du 20/03/03 reste faible comparée aux concentrations observées lors des crues (35 mg.L⁻¹ au maximum). Il semblerait que les apports engendrés par les eaux usées soient faibles ou non rémanents. Ces rejets ont eu lieu durant la nuit, soit quelques heures avant le prélèvement. La non rémanence du rejet semble être l'hypothèse la plus probable étant données les concentrations mesurées directement sur les eaux usées (entre 61 et 96 mg.L⁻¹ de carbone).

d. Nutriments

Dans les eaux de rivière bien oxygénées, l'ammonium et les nitrites sont rapidement transformés en nitrate par les processus de nitrification. Les nitrates sont donc la principale forme d'azote présente dans les eaux de rivière (Dassenakis *et al.*, 1998).

Le silicium est un des éléments majeurs utilisés par les organismes planctoniques pour leur squelette. Il constitue donc un nutriment important pour le développement des algues.

Les trois paramètres choisis pour évaluer l'importance du développement biologique dans la rivière sont : NO₃⁻, Si et O₂. Ils dépendent tous les trois du même processus, à savoir le développement biologique avec la nutrition et la respiration, et de ce fait présentent les mêmes variations (Figure 30). Les données obtenues sont similaires entre le pont de Bazeille et le

Pont de la Clue, c'est pourquoi, pour ne pas surcharger le graphique 30, il n'y figure que les résultats obtenus pour le pont de La Clue.

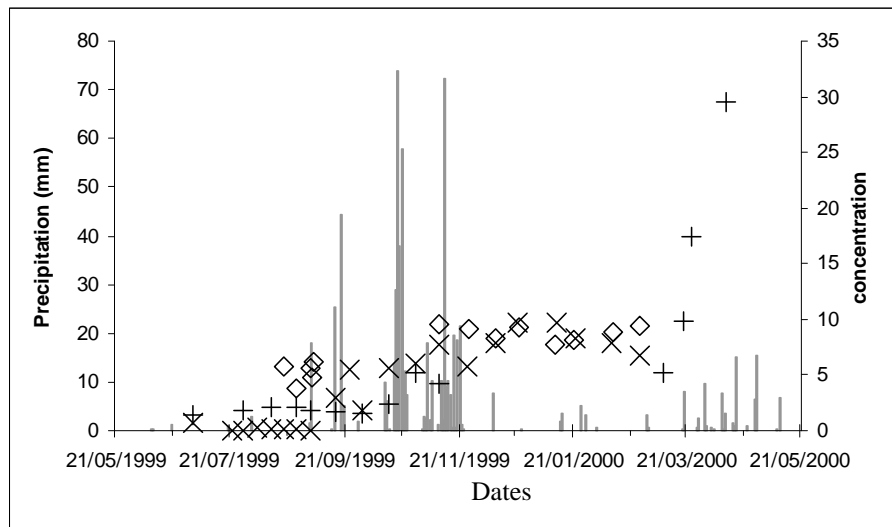


Figure 30: Evolution des concentrations de « nutriment » au pont de La Clue (x: nitrate en mg.L^{-1} , +: silicium en $\mu\text{g.L}^{-1}$ divisé par 100 et o: oxygène en mg.L^{-1}) au cours de l'étude annuelle (1999 – 2000).

Au niveau des 2 points de prélèvement de l'Eygoutier : Pont de Bazeille et Pont de La Clue, les concentrations en ions nutritifs et en oxygène dissous en régime de base présentent une évolution annuelle marquée par des variations saisonnières : un minimum en été (1 mg.L^{-1} , $250 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement pour NO_3^- et Si) et un maximum en hiver (10 mg.L^{-1} , $3000 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement pour NO_3^- et Si).

Ces variations saisonnières observées pour les nutriments (NO_3^- et Si) s'expliquent par des changements de l'activité biologique. En été, le développement des plantes aquatiques et des algues consomme les nitrates et le silicium qui est intégré dans le squelette du plancton. En automne, la température et l'ensoleillement diminuent, ce qui a pour conséquence une réduction de la population algale. Les apports en nutriments excèdent alors leur consommation. Leur concentration augmente donc progressivement jusqu'à un maximum en hiver. Cette augmentation est intensifiée par les précipitations d'automne entraînant les nutriments des sols du bassin versant. Au printemps, les fortes concentrations en nutriments et l'augmentation des températures et de l'ensoleillement entraînent un bloom algal, qui va provoquer la chute des concentrations en nutriment du fait de leur consommation. Toute l'année, les valeurs de nitrates restent inférieures au maximum admissible (50 mg.L^{-1}) pour l'eau de consommation (ECEL, 1998).

L'oxygène dissous présente un minimum en été ($1,5\text{-}6 \text{ mg.L}^{-1}$) et un maximum en hiver ($6\text{-}12,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Ces changements saisonniers sont liés aux mêmes processus biologiques que ceux affectant les concentrations en nitrate et silicium. Les fortes températures durant l'été accélèrent l'activité photosynthétique, mais dans le même temps augmentent la proportion de matière organique à dégrader par les organismes hétérotrophes entraînant une consommation importante d'oxygène. Les variations de l'oxygène dissous peuvent être provoquées par :

- La production photosynthétique,
- La solubilité de l'oxygène qui diminue lorsque la température de l'eau augmente,
- L'oxydation biologique des différentes espèces azotées en nitrate (nitrification),
- La dégradation des matières organiques par les organismes détritiques.

e. Pollution métallique

Les formes métalliques étudiées dans ce travail, à savoir la forme dissoute et les métaux extractibles à l'acide, sont les plus disponibles. Elles correspondent donc aux formes les plus toxiques (Allen *et al.*, 1980).

	Concentration durant le régime de base	Concentration pendant les crues
Pb	0,5-2	40
Zn	10-50	1400
Al	50-150	980
Fe	10-50	500
Cu	1-19	24

Tableau 7 : Gamme de concentration en métaux extractible à l'acide ($\mu\text{g.L}^{-1}$) au pont de Bazeille et au pont de La Clue.

Les concentrations en métaux sont faibles et constantes pendant le fonctionnement de base du cours d'eau et deviennent fortes durant les crues (Tableau 8 et Figure 31). Les concentrations en période de crue sont plus importantes lorsque l'événement pluvieux est précédé d'une longue période sèche, comme ont pu l'observer Thornton *et al.* (2001). En effet, cette période permet l'accumulation des métaux sur les surfaces lessivables du bassin versant. A contrario, les périodes de pluie prolongées en hiver entraînent une diminution relative des concentrations en métaux due au phénomène de dilution, comme Morillo *et al.* (2005) l'ont remarqué sur une rivière espagnole. Les premières pluies entraînent les métaux du bassin versant par lessivage des sols puis les eaux apportées par les pluies suivantes ont moins de métaux à lessiver. Elles sont donc peu chargées en métaux et leur arrivée dans la rivière provoque une dilution des concentrations en métaux déjà présentes dans le cours d'eau.

La pollution atmosphérique joue également un rôle important dans les apports de métaux traces à la mer, en particulier dans la mer ouverte (Guieu *et al.*, 1997 ; Guerzoni *et al.*, 1999 ; Elbaz-Poulichet *et al.*, 2001). Dans les zones côtières, une partie de ces apports se produit directement sur la surface de la mer, mais une grande partie des dépôts se produit sur la surface des sols des bassins versants côtiers (Avila *et al.*, 2004). Les contaminants déposés sont alors mobilisés par le ruissellement de surface pendant les pluies et transportés à la mer par les rivières. Quand ces dépôts sur les sols s'accumulent pendant de longues périodes sèches, la première pluie peut alors transporter à la mer de fortes quantités de polluants en très peu de temps.

Tous les métaux analysés dans cette étude présentent le même type de comportement. Afin de ne pas alourdir la présentation de ce manuscrit, seuls les résultats du plomb sont présentés ici (Figure 31). Les résultats obtenus sur les autres métaux figurent dans les annexes 2, 3, 4 et 5.

La Figure 31 montre la répartition des échantillons analysés lors de l'étude du fonctionnement de base réalisée en 1999/2000. Cette figure présente également les différences de concentrations entre les deux points de prélèvement.

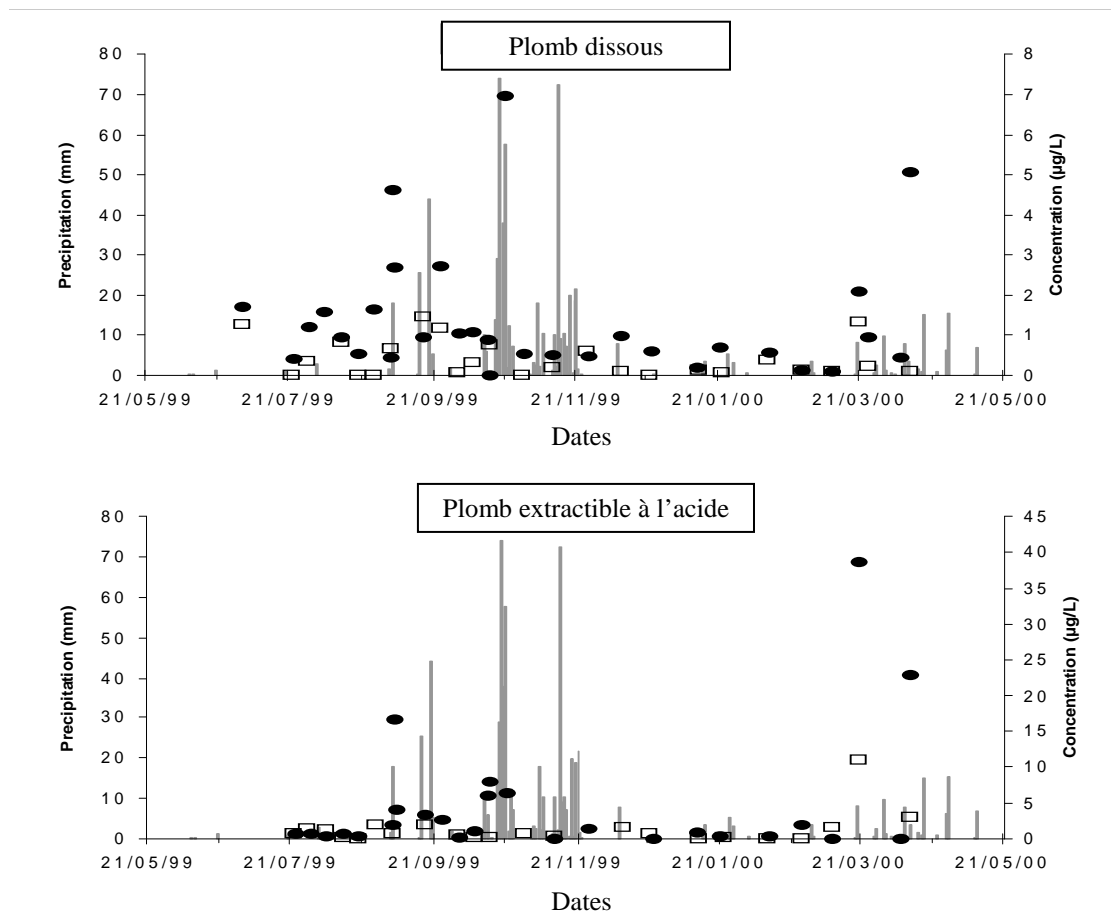


Figure 31 : Evolution des concentrations en plomb au cours de l'étude annuelle (1999 – 2000) au ◻: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille.

En comparant les 2 sous-bassins versants, les concentrations en Pb sont supérieures au pont de Bazeilles par rapport au pont de La Clue que ce soit pour la fraction dissoute ou la fraction extractible à l'acide (Figure 31). Ceci indique que la zone urbaine est la principale source de métaux, confirmant de ce fait l'impact des villes sur la qualité des cours d'eau qui les traversent (Ren *et al.*, 2003).

Les métaux ont des origines différentes, mais leurs répartitions au sein des eaux de la rivière différent également. Le Tableau 9 illustre ces différences de répartition des métaux entre la fraction dissoute et la fraction extractible à l'acide. Dans ce tableau la répartition des métaux est exprimée en % par rapport au métal dissout plus le métal extractible à l'acide, liée au particule et non au métal total. De ce fait, le métal incorporé à la matrice cristalline n'est pas pris en compte.

		Fe	Zn	Pb	Al	Cu
Bazeilles	Fraction extractible à l'acide	83	67	60	39	35
	Fraction dissoute	17	33	40	61	65
La Clue	Fraction extractible à l'acide	81	73	70	39	37
	Fraction dissoute	19	27	30	61	63

Tableau 8: Répartition des métaux (%) au sein de la fraction dissoute et de la fraction extractible à l'acide.

Il existe une différence de répartition des métaux entre les fractions dissoutes et extractibles à l'acide en fonction du sous-bassin considéré. En particulier, la fraction extractible à l'acide est supérieure au pont de La Clue par rapport à celle déterminée au pont de Bazeille pour le zinc, le plomb et le cuivre (Tableau 9). Ceci peut être mis en relation avec la proportion élevée en particules de sol dans les eaux drainant le sub-bassin agricole.

Le fer, le zinc et le plomb sont principalement dans la fraction extractible à l'acide tandis que l'aluminium et le cuivre sont principalement présents sous forme dissoute. Dans les eaux naturelles, le fer, le zinc et le plomb ont une affinité importante pour les particules (Florence, 1977 ; Miller *et al.*, 2003) et le cuivre est généralement associé à la matière organique (Florence, 1977) de la fraction dissoute. D'après la littérature l'aluminium devrait se trouver en plus forte proportion dans la fraction particulaire. Il est cependant généralement incorporé à la matrice cristalline qui n'est pas prise en compte dans notre cas. La répartition s'en trouve alors modifiée et dans notre étude Al apparaît majoritairement sous forme dissoute.

Par ailleurs, il n'y a pas de source industrielle de Pb, Cu ou Zn (usine de voiture ou toitures, peinture plombée, galvanisation ...) dans le bassin versant de l'Eygoutier. Le fort apport de la zone urbaine est certainement dû à :

- la présence d'un plus grand nombre de surfaces contenant des métaux susceptibles d'être soumis à l'abrasion
- une plus faible proportion de particules telles que les particules de sol (argiles, oxydes) capables d'adsorber les métaux.

Même si le Pb n'est plus utilisé comme additif des essences, il peut avoir été accumulé sur des surfaces capables de relâcher le plomb fixé lors du lessivage de surface. Les plus faibles concentrations en cuivre dans les eaux provenant des zones agricoles par rapport aux zones urbaines sont inattendues car dans les cultures de vigne, présentes en grand nombre sur le bassin versant considéré, les produits phytosanitaires contenant du cuivre sont couramment utilisés. Au contraire, dans les zones urbaines, les teneurs en cuivre sont beaucoup plus importantes. Ceci amène à penser que les produits phytosanitaires sont peut être moins convenablement utilisés par les citoyens dans les jardins individuels urbains.

Les concentrations en métaux dissous obtenues en 2003 sur une semaine (Figure 32) sont faibles et relativement constantes ($0,35$ à $0,45 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le plomb et $3,5$ à $4,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le cuivre).

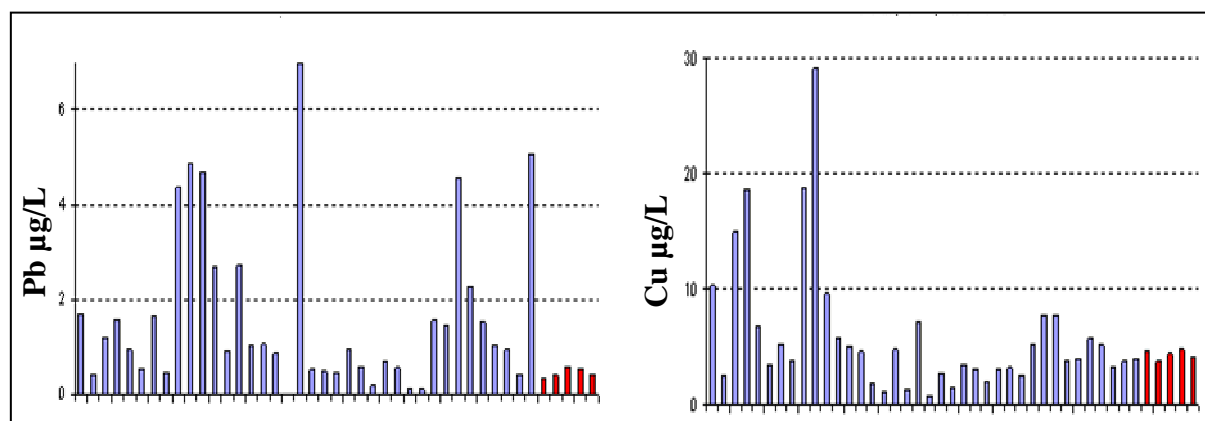


Figure 32 : Comparaison des concentrations de métaux dissous au pont de Bazeille, obtenues durant l'étude annuelle (1999-2000) en bleu et l'étude de 2003 en rouge.

Là encore, les résultats de 2003 ($0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le plomb et $4 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le cuivre) se trouvent dans la moyenne observée durant les périodes sèches considérées au cours de l'étude annuelle de 2000 ($0,2$ à $1,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le plomb et 2 à $8 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le cuivre) et sont très

inférieures à celle des crues (jusqu'à $7 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le plomb et 20 à $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le cuivre), même pour le 20/03/03. Les deux études réalisées à différentes périodes (années 1999, 2000 et 2003) présentent les mêmes types de résultats.

Le cadmium présente, malgré des valeurs très faibles, le même profil que le cuivre avec un domaine de valeur constant ($0,04$ et $0,075 \mu\text{g.L}^{-1}$) perturbé par une augmentation le 20/03/03 ($0,14 \mu\text{g.L}^{-1}$) liée à l'incident de rejet sur la station d'épuration.

Nous pouvons donc retenir que les concentrations lors du débit de base sont stables et faibles (Cd : $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$; Pb : $1 \mu\text{g.L}^{-1}$; Cu : $4,5 \mu\text{g.L}^{-1}$). Il semblerait que, comme pour le carbone, les apports en métaux des eaux usées soient non rémanents, au vu des concentrations mesurées le 20/03/03 quelques heures après l'incident sur la station de relevage.

Ainsi, pendant le fonctionnement de base, l'Eygoutier est une rivière qui peut être qualifiée de peu polluée en métaux : classe I pour tous les métaux analysés excepté pour l'aluminium dont les concentrations se situent en classe II (UNECE, 1994). Toutes les concentrations des métaux observés sont inférieures aux valeurs maximum admissibles pour les eaux de consommation (Pb: $50 \mu\text{g.L}^{-1}$; Al, Fe: $200 \mu\text{g.L}^{-1}$; Cu: 1mg.L^{-1} ; Zn: 5mg.L^{-1}).

En revanche, la pollution métallique devient alarmante pour la plupart des événements pluvieux pour lesquels les concentrations en métal dissous passent en classe V. Les apports à la mer au niveau de l'embouchure de la rivière ont été estimés par Germain *et al.* (2000) pour la crue du 20/03/2000, qui correspond à une pluie courte mais intense ($8,2 \text{ mm}$ pendant 1 heure environ). Les flux de métaux dissous maximum obtenus sont de 563 g.h^{-1} pour le Cu, 1848 g.h^{-1} pour le Pb et 11419 g.h^{-1} pour le Zn. De tels flux de contaminants confirment un apport significatif pendant les épisodes de pluie. Ces apports peuvent paraître minimes comparés au flux des grandes rivières, mais ils interviennent sur de très courtes durées et correspondent à une faible longueur de ligne de côte, ce qui est bien différent des rivières atlantiques sous climat tempéré. Neal *et al.* (2000 et 2003) montrent par exemple que les apports à la mer des rivières anglaises, dont l'hydrologie est très différente de celle de la présente étude et les bassins versants à peu près cent fois plus grands, sont réguliers et étalés tout au long de l'année, en dépit des variations saisonnières. Ici, nous observons de forts pics de contaminants lors de brefs événements pluvieux et de faibles apports le reste du temps.

f. Fluorescence 3D

La spéciation des métaux dépend en grande partie de la quantité de complexants présents dans le milieu, et donc des teneurs en MO (complexant naturel fort) mais aussi de la nature de ces complexants. Il est donc important de caractériser le type de matière organique transportée dans le cours d'eau. C'est le but de l'étude de la fluorescence des MO dissoutes dans les eaux.

Lors de l'étude réalisée en 2003, l'impact des eaux résiduaires a pu être observé à l'aide de la mesure de fluorescence. Alors que la pollution du 20/03/03 reste, pour les concentrations en métaux et la quantité de matière organique, négligeable par rapport aux crues, les spectres de fluorescence sont identiques pour tous les jours. Seul le 20/03/03 (incident sur la station d'épuration) présente des intensités beaucoup plus fortes et le rapport des pics A/C change (Figure 33). Ce rapport, qui représente le degré de maturité de la matière organique, diminue de 2 à $1,8 - 1,7$. Ceci signifie que la matière organique présente dans les eaux suite aux travaux sur la station d'épuration est plus aromatique, plus complexe et peut être considérée comme plus mature que celle habituellement présente dans les eaux naturelles. Dans la zone des protéines, nous pouvons également observer une importante augmentation des pics et notamment du pic B qui est le signe d'une activité biologique récente.

Tous les spectres de fluorescence 3D observés, avec l'intensité de fluorescence exprimée en %, présentent la même allure générale, c'est à dire deux pics majoritaires, A et C et seulement de petits épaulements pour les pics B et M. Ceci signifie que la matière organique transportée durant cette période garde les mêmes caractéristiques. A l'exception de l'incident de rejet (20/03/03), l'ensemble des caractéristiques déterminées pour les 4 jours de l'étude hebdomadaire (2003) sont significatifs et représentatifs du régime de base de la rivière et pourront donc être utilisés comme tels.

En revanche, le spectre de la MO prélevée le 20/03/03 présente des nouveautés par rapport aux autres échantillons (Figure 33). Il fait apparaître 3 pics prépondérants par rapport aux deux habituels (A et C).

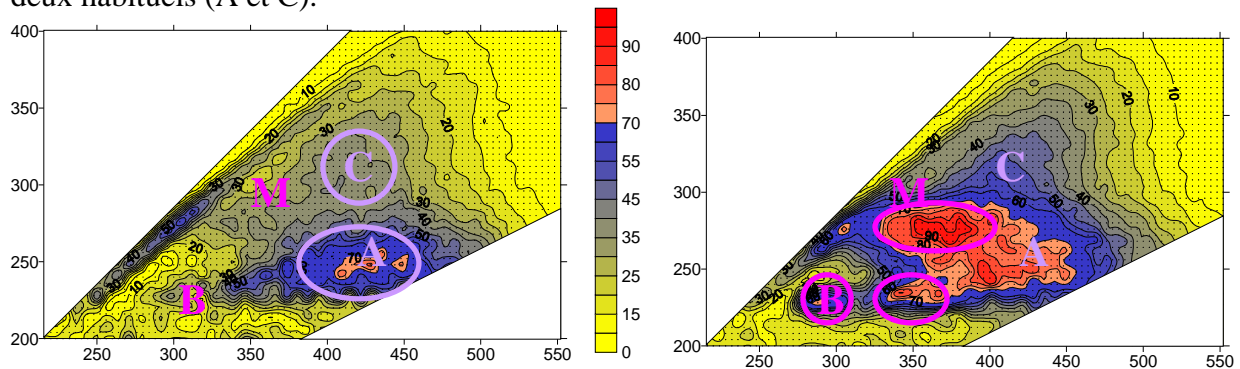


Figure 33 : Spectre de fluorescence 3D du 17/03/03 à gauche et du 20/03/03 à droite.

Afin de vérifier que la présence de ces pics est bien liée au rejet de la station d'épuration, des prélèvements ont été réalisés au niveau de la station de relevage de St Marguerite ainsi qu'en entrée et en sortie de la station de traitement des eaux usées du pont de La Clue qui recueille les eaux de St Marguerite.

Les résultats obtenus (Figure 34) montrent des concentrations supérieures aux eaux naturelles mais surtout un spectre de fluorescence 3D présentant à nouveau les 3 pics très marqués comme cela a déjà été observé précédemment (Figure 33). Cette signature est identique en entrée et en sortie de station. La station du pont de La Clue n'est constituée que d'un traitement physico-chimique (c'est-à-dire en simplifiant, une coagulation suivi d'une décantation), elle n'entraîne donc aucun remaniement de la matière organique dissoute qui est à l'origine de la fluorescence. Ainsi, les pics observés le 20/03/03, permettent d'affirmer que la matière organique observée provient d'un apport d'eau résiduelle d'origine anthropique.

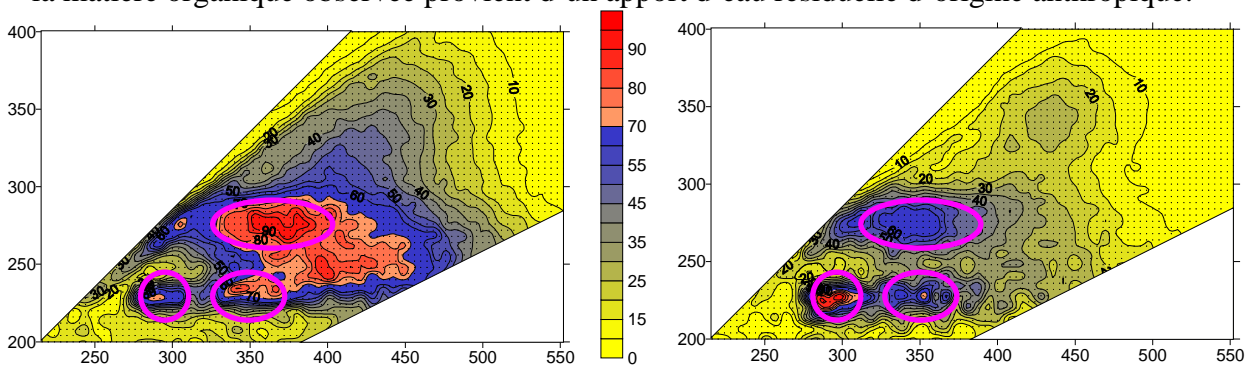


Figure 34 : Spectre 3D du 20/03/03 à gauche et spectre des eaux en entrée de STEP à droite.

De plus, afin de déterminer si ces 3 pics sont bien différents des pics A et C et s'ils ne correspondent pas simplement à un décalage de ces derniers, le spectre 3D des eaux de l'entrée de la STEP a été refait avec un ajout d'acide fulvique Lawrencian River (Figure 35).

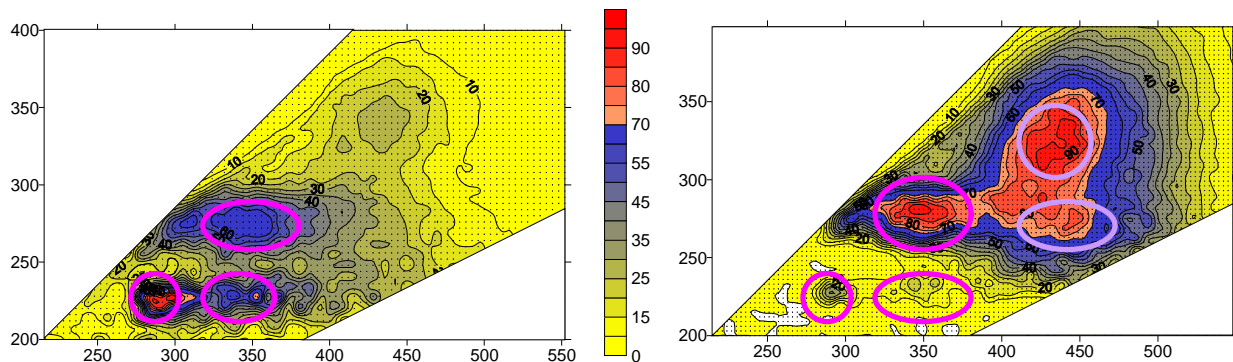


Figure 35 : Spectre de fluorescence 3D des eaux en entrée de STEP (à gauche) + 100µL d'acide fulvique Lawrencian River à 226,8ppm (à droite).

Les 3 pics apparaissent toujours aux mêmes endroits (cercles roses sur la Figure 35), alors que les 2 pics A et C sont à leur position habituelle (cercles violets sur la Figure 35). Les 3 pics des eaux usées sont donc bien dûs à des fluorophores distincts de A et C des substances humiques. Ces trois pics correspondent, d'après la littérature, aux pics caractéristiques des protéines : tyrosine, tryptophane, phénylalanine. Ces pics, qui comprennent le pic B décrit précédemment, sont la signature d'une activité bactérienne récente (Parlanti *et al.*, 2000). Ceci est certainement le cas car les eaux usées sont très chargées en déchets biodégradables et en microorganismes.

Les eaux usées présentent donc, en fluorescence, un signal particulier facilement identifiable. Cette mesure de fluorescence 3D peut donc être utilisée comme un indicateur de l'impact anthropique sur les eaux naturelles. Cet indicateur semble fiable, précis avec une limite de détection faible et facile à mettre en œuvre.

g. Etude sédimentaire

L'étude précédente a permis la détection des pollutions aquatiques. L'origine de celle-ci est cependant difficile à déterminer avec précision quand l'échantillonnage n'est réalisé que sur 2 points (pont de Bazeille et pont de La Clue). Les sédiments de rivières, qui dans certaines conditions et pour certains contaminants sont susceptibles de capter et de concentrer les contaminants, peuvent alors apporter une réponse.

Par exemple, Mota *et al.* (2005) ont étudié l'influence de la présence de sédiments d'estuaire sur la spéciation du plomb. Ces auteurs soulignent l'importance des sédiments par la mise en œuvre de deux mécanismes différents réduisant la biodisponibilité du plomb : (i) le captage du plomb II par les sédiments et (ii) la libération de ligands organiques fortement complexants dans l'eau. Ainsi, en captant les contaminants, les sédiments constituent un intégrateur dans le temps de la pollution du cours d'eau. Leur étude peut donc permettre une localisation précise des sources de pollution du bassin versant et de mieux comprendre leur origine.

Observations de terrain.

Les paramètres physico-chimiques de l'eau relevés sur place lors des prélèvements (février 2005) sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Points	Points GPS	Cond. en $\mu\text{S.cm}^{-1}$	T°C (cond.)	pH	T°C	Observations
1	43°07'73 N	1120	9,5			Sol de plaine agricole, fond de rivière : caillouteux et peu vaseux.
	06°02'75 E			7,45	12,4	
2	43°08'22 N	948	11,1			Ecoulement canalisé, très peu de sédiments, beaucoup de roches et de déchets anthropiques.
	06°01'14 E			7,8	12,3	
3	43°06'69 N	1086	7			Sol agricole, fond profond (1,5 m) et caillouteux, feuilles en dégradation
	06°00'23 E			7,6	7	
4	43°06'58 N	1070	7,7			Sol peu argileux, fond vaseux
	06°00'02 E			7,93	9,4	
5	43°06'76 N	1086	6,8			Sol du haut = remblais , bas = argileux, fond plutôt vaseux
	05°58'39 E			7,94	8	
6	43°06'04 N	1010	8,3			écoulement canalisé, très peu de sédiments, pas de sols, macrophytes, odeurs
	05°56'87 E			7,95	9,6	

Tableau 9: Paramètres physico-chimiques des points de prélèvement.

Les 2 premiers points présentent une température plus élevée, due au fait qu'ils ont été prélevés l'après-midi contrairement aux points suivants. Le pH est plutôt basique avec une moyenne de 7,8 ; il devient légèrement plus basique lorsque l'on se rapproche de l'embouchure.

Le premier point se situe, comme décrit précédemment, dans une plaine agricole, les prélèvements de sol, assez argileux, ont été faits en bordure de champs agricoles sur des parcelles non cultivées jouxtant le cours d'eau. Les sédiments prélevés ont un aspect plutôt caillouteux avec tout de même un peu de matériau fin propice à la fixation des éléments traces métalliques.

Le point numéro 2 se situe sur un affluent de l'Eygoutier. Le cours d'eau se retrouve en majorité canalisé dans un ruisseau bétonné, il y a donc très peu de sédiments fins mais plutôt des cailloux et du sable grossier. Il faut noter une abondance de déchets d'origine anthropique provenant de la zone commerciale. Le sol prélevé se situe sur les rives du cours d'eau et est plutôt sablo argileux.

Le troisième point est celui qui était le plus difficile à prélever du fait de sa profondeur. A cet endroit la profondeur du cours d'eau est d'environ 1,50 m et il a fallu utiliser une drague Eckman peu efficace lorsque le fond est caillouteux. La benne ne se referme pas correctement et laisse échapper une grande partie des particules fines. Le sédiment prélevé contient aussi des feuilles en décomposition provenant des arbres bordant le cours d'eau. Le sol prélevé est en bordure de champ agricole et d'aspect argileux.

Le point 4 présente un sol de même aspect que celui du point 2 et un sédiment plutôt vaseux. Le débit à cet endroit n'est pas très important de part l'exutoire de Sainte Marguerite qui dévie une partie du cours d'eau.

Le sédiment du point 5 est du même aspect que celui du point 4, se situant quelques dizaines de mètres en amont. L'intérêt de ce point est de mesurer l'influence de la station de relevage de Sainte Marguerite. En ce qui concerne le sol prélevé, il s'agit d'un mélange de remblais situés près de la station de relevage et de terre prise plus près du cours d'eau.

Le dernier prélèvement (point 6) se situe dans la partie Est de la ville de Toulon dans un canal en béton d'une dizaine de mètres de large sur 5 à 6 mètres de haut. Il n'a donc pas été possible de prélever du sol à cet endroit. Le sédiment quant à lui est d'aspect très foncé et est vraisemblablement constitué de nombreux déchets végétaux en décomposition ; il faut aussi noter que le cours d'eau présente un fort développement de macrophytes dans le canal.

Tamissage.

Les échantillons de sols et de sédiments ont séché pendant une quinzaine de jours à température ambiante avant d'être tamisés. Les pertes dues au fait que des particules fines restaient collées sur les tamis à 500 µm et 50 µm, (5 % maximum pour l'ensemble des échantillons, mis à part le sédiment 5 avec 15,6 %) ne sont pas prises en compte sur les profils granulométriques présentés ci-après.

La répartition granulométrique des échantillons, obtenue pour des particules < 2 mm, est présentée sur les graphiques suivants (Figure 36 et 37). La limite supérieure de 2 mm évite d'avoir des profils trop différents, qui seraient simplement dus à la présence de grosses particules. Les particules >2 mm n'apparaissent donc pas dans le graphique.

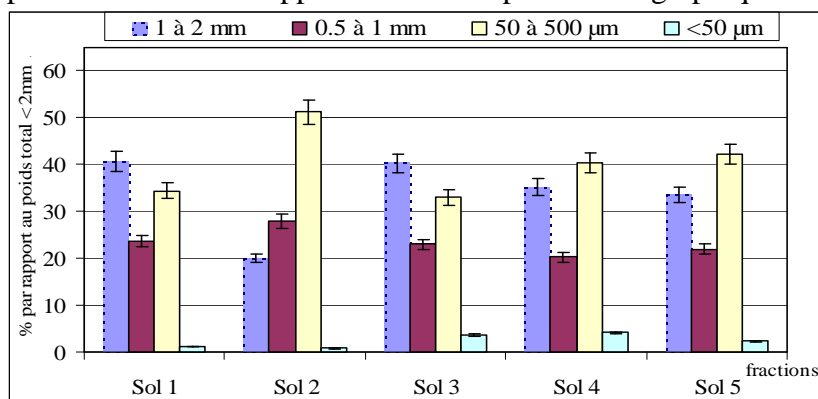


Figure 36: Granulométrie des sols.

Trois profils se différencient pour les sols à partir de la figure 36 :

Tout d'abord, les sols 1 et 3 ont des profils semblables. Ce sont en effet deux sols prélevés dans des terres agricoles et composés en majorité (≈35%) de la fraction comprise entre 50 et 500 µm (sables fins et grossiers p.p.) et de la fraction comprise entre 1 à 2 mm (≈40%) (sables grossiers).

Les sols 4 et 5, qui ne sont distants que d'une centaine de mètres, ont aussi un profil très semblable. Ils sont à peu près du même type que ceux des points 1 et 3 mais sont légèrement plus fins (≈40% compris entre 50 et 500 µm ; et ≈35% entre 1 et 2 mm).

Le sol 2 a un profil qui se distingue de tous les autres points. Il se trouve en sortie de zone commerciale et sa granulométrie indique qu'il est majoritairement (≈50 %) composé d'une fraction comprise entre 50 et 500 µm et seulement de 20% compris entre 1 et 2 mm.

De part leurs provenances et leurs profils semblables, on peut qualifier les profils des sols 1, 3, 4 et 5 d'agricoles et le profil du sol 2 d'industriel.

Concernant la granulométrie des sédiments (Figure 37), les points 1, 3, 4 et 5 ont globalement le même type de répartition granulométrique, contrairement aux sédiments 2 et 6. Le sédiment 2 est composé à plus de 60% de sable très grossier et le sédiment 6 à 85% d'une fraction comprise entre 1 mm et 50 µm. On peut alors classer ces sédiments dans 3 catégories de part leurs profils et leurs provenances.

Les sédiments 1, 3, 4 et 5 sont plutôt de type agricole ; le sédiment 2, de type industriel et le sédiment 6 de type urbain.

Il faut toutefois noter que le profil granulométrique des sédiments de fond de rivière est fortement influencé par la forme du cours d'eau et son débit. En effet, un cours d'eau naturel, tortueux avec un faible débit va plutôt avoir tendance à permettre la sédimentation des particules fines, son sédiment sera donc fin, alors qu'une rivière canalisée, rectiligne avec un fort débit va avoir tendance à emporter les particules, le sédiment sera alors grossier. Le lieu de prélèvement dans le cours d'eau est également susceptible d'influencer la granulométrie.

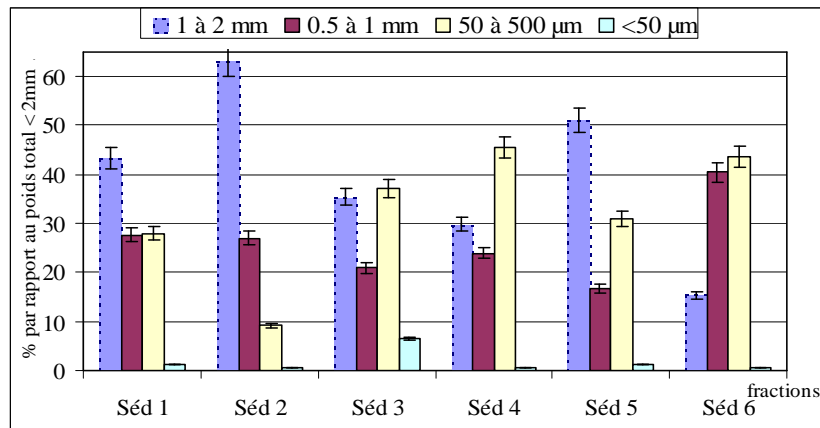


Figure 37: Granulométrie des sédiments.

Carbone organique particulaire (COP).

Le graphique suivant représente les concentrations de COP obtenues pour les différents échantillons de sols et de sédiments (< 50 µm).

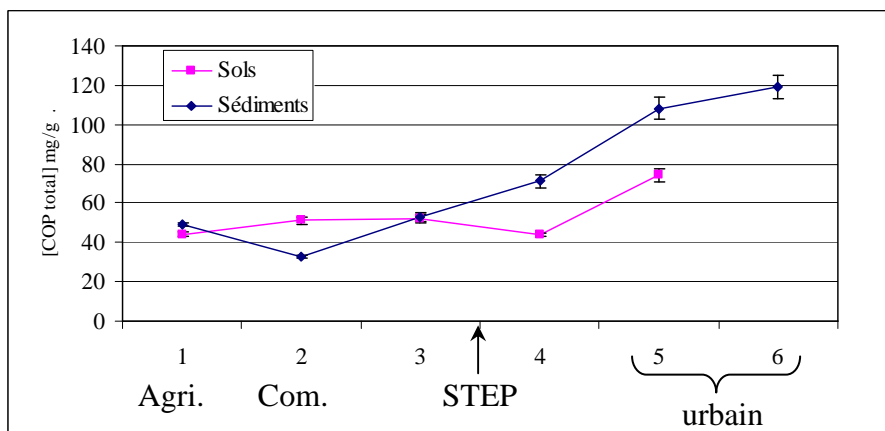


Figure 38: COP (en mg.g⁻¹ de matière sèche) dans les sols et sédiments.

Une nette augmentation de COP dans les sédiments est observée en allant vers l'aval du cours d'eau. Cette hausse peut être expliquée par plusieurs facteurs:

- Sur les points 4 à 6, les sédiments étaient plutôt vaseux ; il doit donc y avoir plus de matières organiques que dans les sédiments 1 à 3 pour lesquels le fond était plutôt sableux.
- Les points 4 à 6 se situent en zone urbaine contrairement aux autres points. Il peut donc y avoir aussi plus de déchets organiques d'origine anthropique.
- Il peut aussi y avoir une accumulation de matières organiques provenant des zones agricoles, situées en amont, qui s'accumuleraient en sortie de zone agricole, là où le débit est moins important et où la rivière s'élargit.

Pour les points 1 à 3, il n'y a pas de variation significative des concentrations en COP. Une nette différence est notée entre les points 4 et 5, que ce soit pour les sols ou pour les sédiments. En effet, en ce point une augmentation du COP (51%) est observée et peut traduire un éventuel dysfonctionnement de la station de relevage située entre ces deux points espacés d'une centaine de mètres l'un de l'autre. L'étude des métaux permettra de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Il faut aussi rappeler que le sol du point 5 est formé de remblais ; ce sol peut donc avoir des propriétés physico-chimiques différentes des autres sols prélevés sur le bassin versant.

Enfin, la teneur assez élevée en COP observée dans les sédiments du point 6 est liée à la présence de végétaux en décomposition sur le lieu de prélèvement.

Métaux

Bilan en métaux.

Si l'on compare la somme des concentrations en métaux dans les différentes fractions extraites par la méthode BCR avec celles du métal total mesuré après extraction assistée par micro-ondes, le bilan de masse permet de constater que les pertes liées à la méthodologie expérimentale sont acceptables, comme nous le montrent les moyennes présentées sur le tableau 10. Les pertes les plus importantes lors de l'extraction séquentielle atteignent 31% et sont observées pour le plomb ; pour les autres métaux elles sont inférieures à 10%.

Il faut de plus noter que pour les courbes cumulées, les erreurs sur les concentrations des différentes étapes s'ajoutent.

	Moyennes
Cd	90,8%
Cu	101,6%
Pb	69,1%
Zn	92,2%

Tableau 10 : Bilans métalliques entre les concentrations totales et la somme des concentrations des différentes fractions.

La tendance générale observée au niveau des concentrations totales (figure 42, 45 et 48), surtout au niveau des sédiments, est une augmentation de la contamination avec l'urbanisation.

Dans la suite de cette étude des sols et sédiments, les concentrations obtenues seront comparées aux valeurs limites données par l'arrêté du 14 juin 2000 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire et l'article 18 de l'arrêté du 12 juillet 1999 portant prescriptions particulières pour l'épandage des boues liquides issues du traitement des eaux usées. Ces valeurs réglementaires sont récapitulées dans le Tableau 12.

Les valeurs de l'arrêté du 14 juin 2000 sont destinées à apprécier l'incidence de ces sédiments sur les milieux et les valeurs de l'arrêté du 12 juillet 1999 indiquent les valeurs limites admissibles pour l'épandage agricole des boues.

	boues	Sédiment marin et estuarien	
		Niveau I	Niveau II
Cadmium	2	1,2	2,4
Cuivre	100	45	90
Plomb	100	-	-
Zinc	300	-	-

Tableau 11 : Valeurs limites (mg.kg⁻¹) données par les arrêtés du 12 juillet 1999 et du 14 juin 2000.

Le Cadmium.

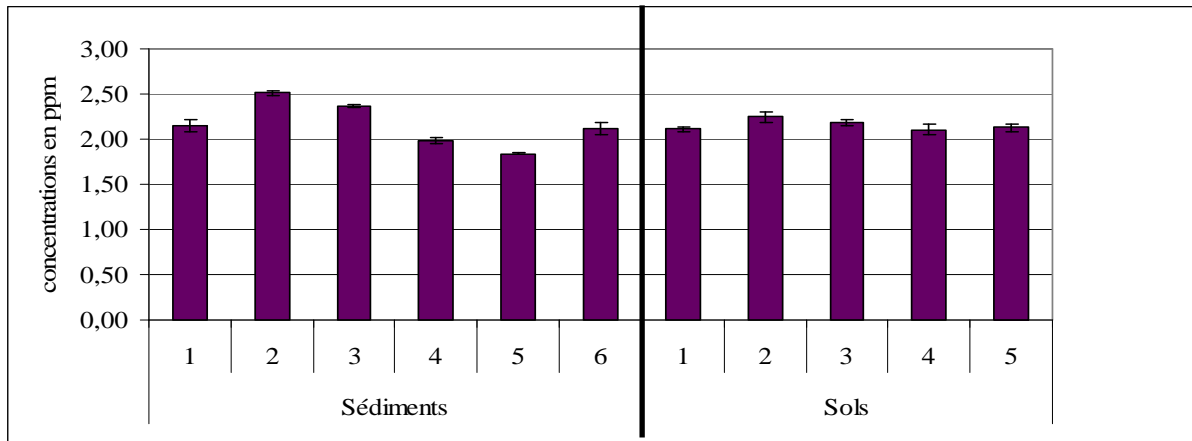


Figure 39: Concentrations en cadmium total.

Les concentrations totales en cadmium dans les sédiments se situent entre 1,8 et 2,5 mg.kg^{-1} (Figure 39) c'est-à-dire proches du niveau 2 défini dans l'arrêté du 14 juin 2000. Ceci signifie que les sédiments ont une contamination en cadmium importante qui peut poser des problèmes environnementaux.

Pour les sols, les concentrations totales se situent toutes entre 2,1 et 2,25 mg.kg^{-1} donc légèrement au dessus de la valeur limite autorisée pour l'épandage des boues en zone agricole. Ceci montre que la contamination des sols est significative, mais ne présente pas de problème majeur, puisque même dans les boues utilisées pour l'épandage agricole de telles teneurs en métal sont tolérées.

L'étude de spéciation montre cependant que la fraction la plus importante est la fraction résiduelle (Figure 40), qui n'est pas directement biodisponible pour le milieu.

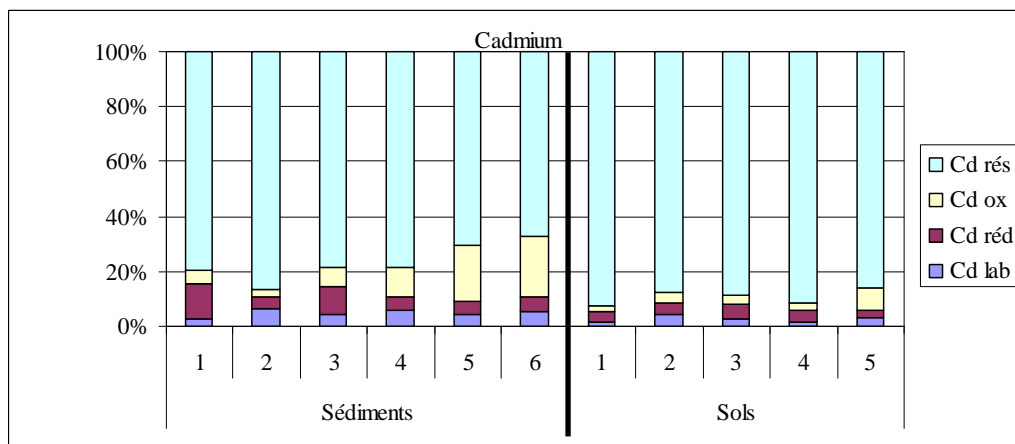


Figure 40: Répartition du cadmium dans les différentes fractions.

Les valeurs des fractions « labile » et « réductible » n'indiquent pas de fortes contaminations. Le maximum observé correspond à 0,25 mg.kg^{-1} pour la fraction réductible, du point 1, ce qui signifie que le cadmium des sédiments devrait avoir peu d'influence directe sur le milieu.

Pour la fraction « oxydable », on constate une augmentation des concentrations avec l'urbanisation. Le maximum est obtenu dans le sédiment 6 avec 0,64 mg.kg^{-1} qui correspond à la zone industrielle. Si l'on trace la droite de régression linéaire, par la méthode des moindres

carrés conventionnelle, du cadmium de la fraction oxydable en fonction du COP, on obtient un coefficient de corrélation R^2 de 0,95 (Figure 41).

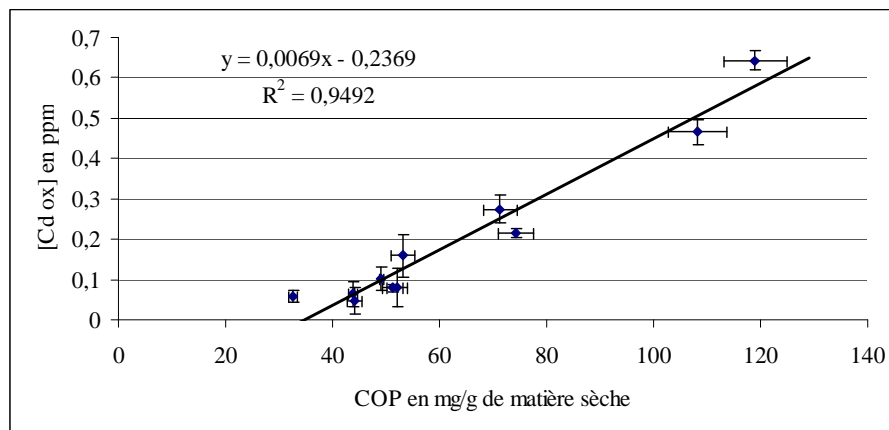


Figure 41: Corrélation cadmium Ox / COP.

Nous pouvons donc dire, d'après cette figure, que le cadmium de la fraction oxydable a bien une forte affinité pour la matière organique particulaire.

Le Cuivre.

Les concentrations totales observées, dans les sédiments situés en zone agricole et en sortie de zone commerciale se situent en dessous du niveau I de l'arrêté du 14 juin 2000, ce qui signifie que ces sédiments présentent des concentrations non problématiques ; elles atteignent cependant le niveau II pour les sédiments de la zone urbaine (entre 50 et 108 mg.kg⁻¹) et peuvent à ce niveau être dangereuses pour le milieu. Pour les sols, les valeurs se situent bien en dessous des normes de l'arrêté du 12 juillet 1999, avec un maximum atteint de 43 mg.kg⁻¹ pour le sol 2. Ils peuvent être considérés comme peu chargés en cuivre.

L'augmentation de 65% de la teneur en cuivre total (dont 64% pour la fraction oxydable) entre les sédiments 4 et 5 est à mettre en relation avec les résultats du COP qui montraient une augmentation de 51%. La station de relevage pourrait donc être l'origine de cette contamination supplémentaire.

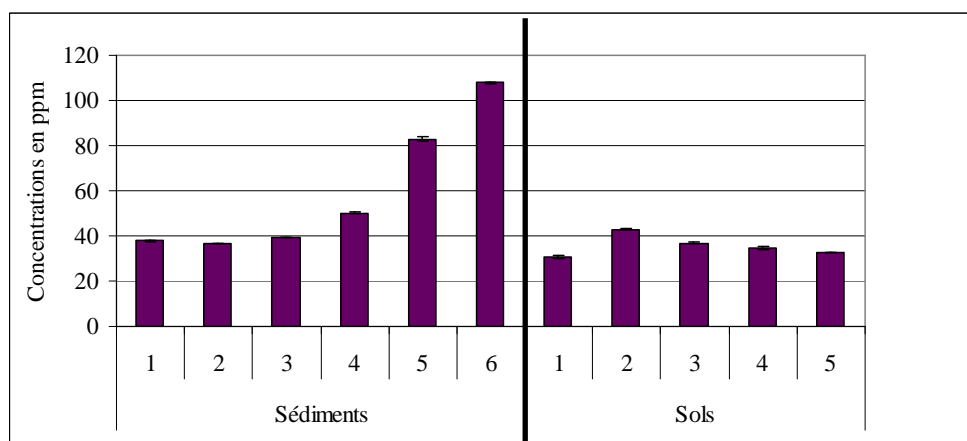


Figure 42: Concentration en cuivre total.

Comme dans le cas du cadmium, la majorité du cuivre est dans la fraction résiduelle (de 40 à 90%). Cette proportion est en bon accord avec celle couramment rencontrée dans la littérature (Baruah, 1996), et ne pose pas de problème environnemental majeur.

Les 2 premières fractions (labile et réductible) ont globalement des valeurs très faibles, ne dépassant pas $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. Cependant, on peut distinguer les points 2 et 6 des échantillons de sédiments qui ont des concentrations plus élevées, atteignant $3,38 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $1,93 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour les points 2 et 6 respectivement. Il faut également noter que la fraction réductible du point 2 atteint $1,57 \text{ mg.kg}^{-1}$. Ces points sont le reflet de sources de contamination plus importantes, dues pour le sédiment 2 à la présence de la zone commerciale et pour le point 6 au milieu urbain. Ces polluants se trouvent donc stockés dans les sédiments, mais peuvent facilement être remobilisés et influencer les concentrations de l'eau sus-jacente.

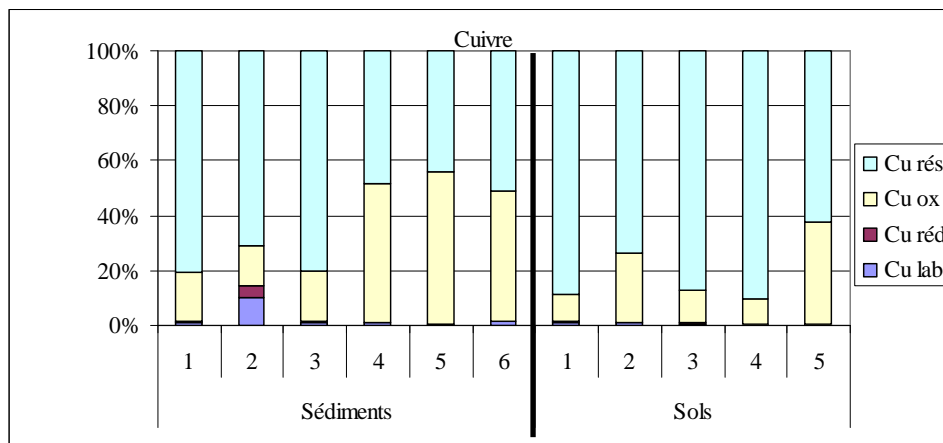


Figure 43: Répartition du cuivre dans les différentes fractions.

La fraction « oxydable » est bien plus importante que les 2 fractions précédentes. Comme dans le cas du cadmium, la droite de régression de $R^2 = 0,93$ de la Figure 44 montre une bonne affinité du cuivre pour la matière organique sous forme particulaire.

Une forte proportion de cuivre liée à la matière organique a déjà été observée par certains auteurs (Morillo, 2004), et peut être expliquée par les fortes constantes de stabilité des complexes formés par le cuivre avec la matière organique, particulièrement avec les composés de type humique (Bradl, 2004, Fytianos, 2004).

L'augmentation de la teneur totale en cuivre est seulement due à l'augmentation de ce dernier dans la fraction de COP.

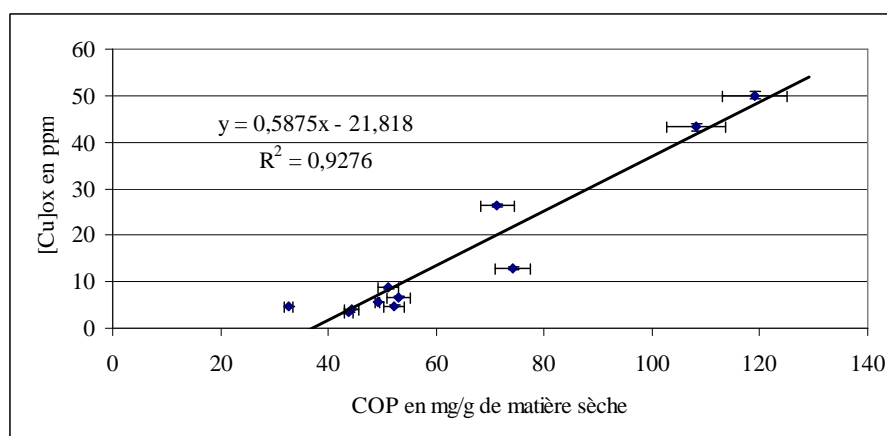


Figure 44: Corrélation cuivre Ox / COP.

Le plomb.

Les concentrations en plomb total (Figure 45), pour les sédiments de zone agricole et de sortie de zone commerciale sont en dessous du niveau I (Tableau 12) et entre les niveaux I et II

(Tableau 12) pour les points 5 et 6. Le point 4 quant à lui atteint la valeur de 225 mg.kg^{-1} , ce qui est un signe de pollution accrue.

Les sols sont tous, excepté le point 2 qui atteint 136 mg.kg^{-1} , en dessous de la limite définie par l'arrêté du 12 juillet 1999. Les sols du point 2 sont donc pollués en plomb et peuvent être une source pour le cours d'eau. Cette pollution trouve probablement son origine dans le fait que ce point soit situé dans la zone commerciale.

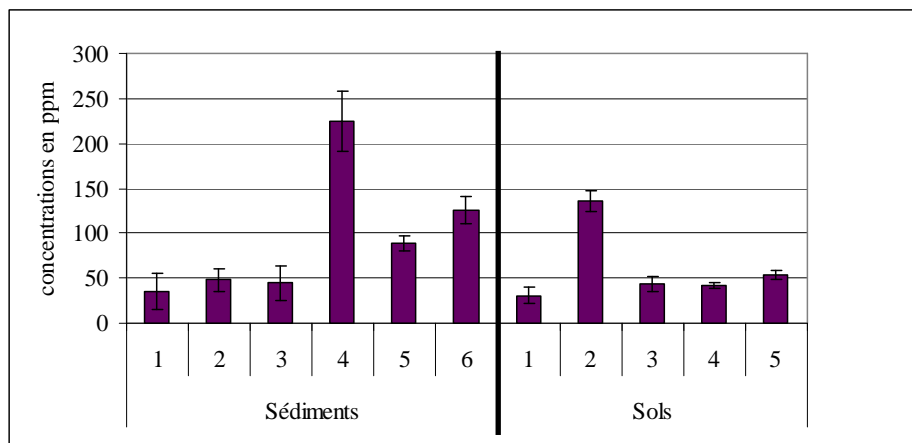


Figure 45: Concentrations en plomb total.

Contrairement au cas précédent, la fraction résiduelle n'est plus majoritaire (Figure 46), elle ne représente plus que 10 à 15% du métal total.

Les concentrations en plomb pour les 2 premières fractions (labile et réductible) sont légèrement plus fortes que pour les autres métaux, le plomb serait donc moins retenu par les sédiments que les autres métaux. Pour la fraction labile, quasiment tous les points sont en dessous de $1,2 \text{ mg.kg}^{-1}$, mis à part les points du sédiment 4 et du sol 2 qui atteignent les valeurs respectives de $3,29$ et $4,66 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Pour la fraction réductible, tous les sols ont une concentration voisine de 4 mg.kg^{-1} , mis à part le sol 5 qui a des concentrations très inférieures ($0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$); ceci s'explique par le fait que ce sol a une origine différente (remblais) des autres.

On observe une forte concentration pour la fraction réductible du sédiment 2 qui atteint 10 mg.kg^{-1} , alors que toutes les autres ont une concentration ne dépassant pas 4 mg.kg^{-1} . Cette contamination supplémentaire doit son origine à la zone commerciale.

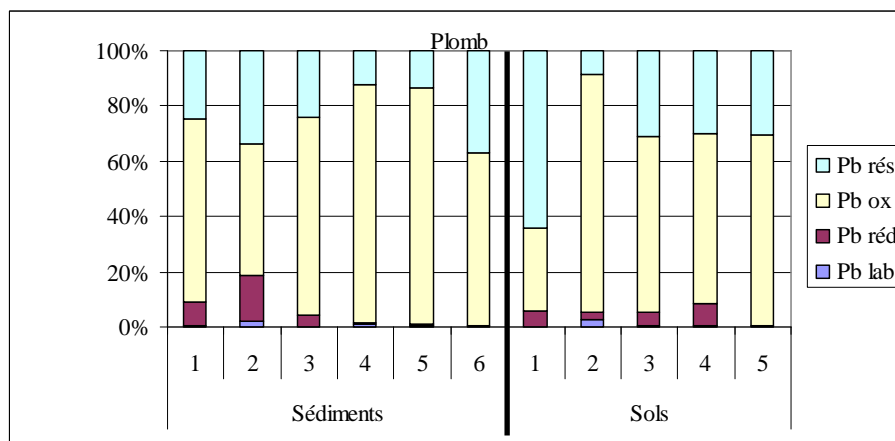


Figure 46: Répartition du plomb dans les différentes fractions.

La fraction oxydable est majoritairement présente dans tous les échantillons, un bon coefficient de régression ($R^2=0,97$) est obtenu (Figure 47), lorsque l'on trace la concentration en plomb de la fraction oxydable en fonction du COP en enlevant les points 4 et 2 des sédiments et le point 2 des sols. Par ailleurs, une seconde droite de régression qui prend en compte les points Sédiment 4, Sédiment 2 et Sol 2 peut ici être tracée avec un bon coefficient de régression ($R^2=0,99$). Ceci permet de mettre en évidence 2 matières organiques d'origines différentes présentes au point 2 et qui se retrouvent au point 4 dans les sédiments, là où se jette l'affluent passant par le point 2. Il y a donc un transport vers l'Eygoutier du plomb par cette fraction organique présente dans les sols de la Planquette.

L'affinité du plomb pour la matière organique s'explique, comme dans le cas du cuivre, par la formation de complexes très stables en présence de matières de type humique (Bradl, 2004).

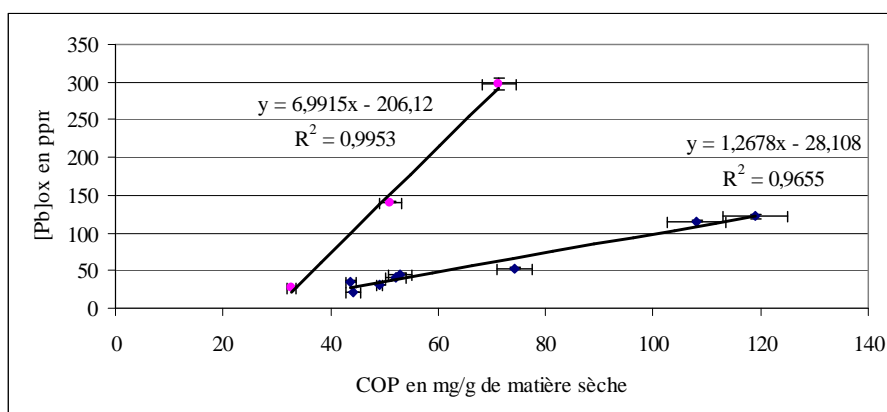


Figure 47: Corrélation plomb Ox / COP.

Afin d'expliquer l'origine des fortes concentrations observées au point 2 et sur le sédiment 4, plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

- Une source de pollution au plomb venant de la zone commerciale entraîne de fortes concentrations, tout d'abord dans la fraction « réductible » des sédiments 2 puis ensuite dans la fraction « oxydable » des sédiments 4, là où l'affluent du point 2 arrive.
- Dans la fraction « oxydable » des sédiments 2, de faibles concentrations sont observées, probablement dues au fait qu'il n'y a que très peu de matière organique en ce point comme l'indiquent les résultats de l'étude granulométrique.

Les droites de régression nous montrent que la matière organique présente sur l'affluent a beaucoup plus d'affinité pour le plomb ; elle accumule 5,5 fois plus le plomb que la matière organique présente dans l'Eygoutier.

Vers l'aval (point 5), les concentrations sont faibles, la majorité de la pollution a donc été retenue en amont par la matière organique de forte affinité pour le plomb.

Le Zinc.

Les concentrations totales observées dans les sédiments sont en dessous du niveau I (276 mg.kg^{-1}), excepté pour le point le plus urbanisé (point 6) qui atteint 485 mg.kg^{-1} , restant néanmoins en dessous des 552 mg.kg^{-1} du niveau II de l'arrêté du 14 juin 2000. Les sols quant à eux ont tous des concentrations inférieures à 300 mg.kg^{-1} , qui est la limite donnée dans l'arrêté du 12 juillet 1999.

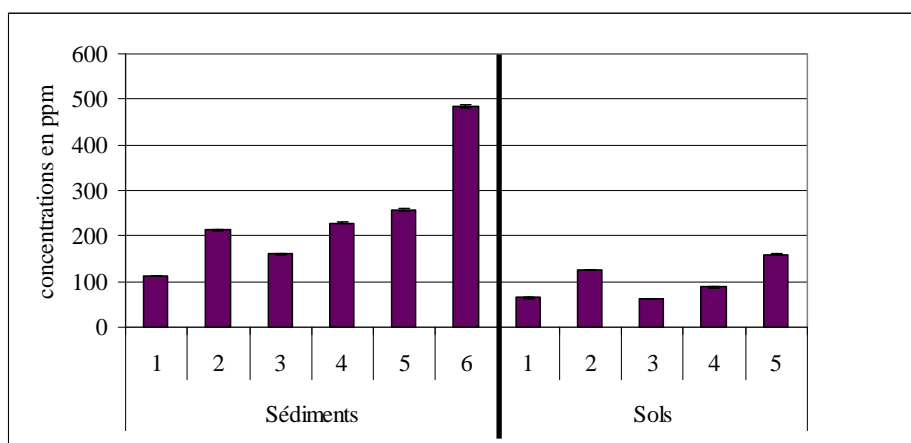


Figure 48: Concentrations en zinc total.

Le zinc est, parmi les métaux étudiés, celui qui a les plus fortes concentrations dans les phases les plus facilement mobilisables. En effet, pour tous les sédiments, il y a en moyenne 24 mg.kg⁻¹ dans la fraction labile ; les points 2 et 6 qui présentent des pics respectivement de 76,6 et 93,4 mg.kg⁻¹. Ces 2 pics correspondent à des contaminations provenant respectivement de la zone commerciale pour le premier et de la zone urbaine pour le second. Dans les sols, les concentrations sont plus faibles, atteignant un maximum de 22,8 mg.kg⁻¹ dans la fraction labile du point 5.

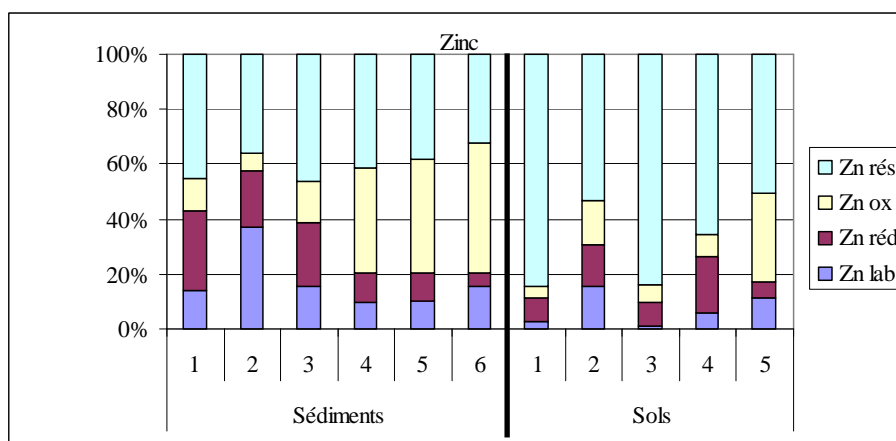


Figure 49 : Répartition du zinc dans les différentes fractions.

En sortie de zone agricole (points 4 à 6) les concentrations en zinc dans les sédiments de la fraction oxydable sont relativement importantes, atteignant un maximum de 286 mg.kg⁻¹ pour le sédiment 6.

Même si le zinc présente, comparé aux autres métaux, une fraction labile plus importante, on notera que la plus grande proportion (30 à 45 % pour les sédiments et jusqu'à 85% pour les sols), se trouve dans la fraction résiduelle peu biodisponible.

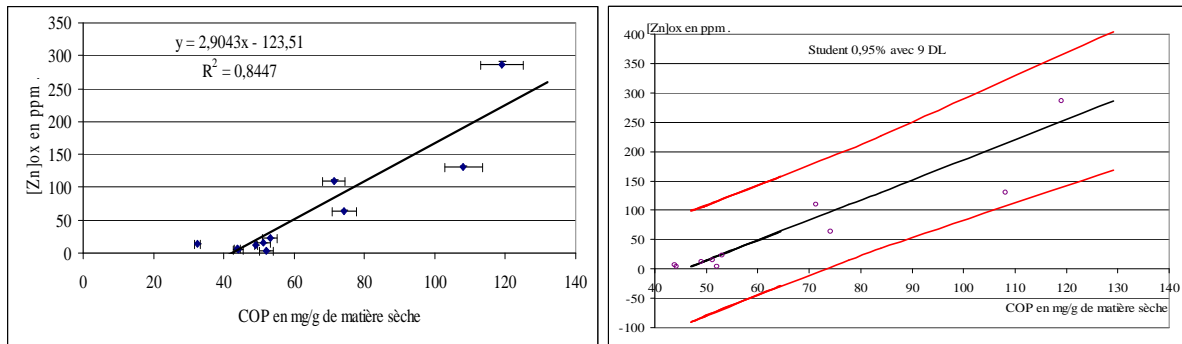


Figure 50: Corrélation zinc Ox / COP.

(Régression linéaire ; intervalles de confiances)

Afin de vérifier l'absence de points aberrants dans les graphiques présentant les régressions linéaires, nous avons tracé les intervalles de confiances suivant la loi de Student prise au seuil de probabilité de 95% avec (n-2) degrés de libertés (Figure 50). La description des équations utilisées est fournie en annexe 6. Tous les points se situent à l'intérieur de cet intervalle de confiance, il n'y a donc aucun point aberrant. Les droites de régression tracées sont donc significatives.

Une bonne affinité du zinc pour le COP est identifiée grâce au coefficient de régression R^2 de 0,85. Cette affinité est moins importante que pour les autres métaux pour le COP, ce qui peut expliquer l'importance de la fraction labile rencontrée ici.

Remarques sur la fraction oxydable.

Comme il est communément admis, tous les éléments métalliques mesurés ici montrent une forte affinité pour la fraction oxydable (courbes de régressions linéaires précédentes, Figures 41, 44, 47 et 50), c'est-à-dire la MO et les sulfures éventuellement présents (Roussiez *et al.* 2005). Plus la quantité de COP augmente, plus la quantité de métal présent dans la fraction « oxydable » de l'échantillon prélevé est grande.

Afin de déterminer si la variation des teneurs en métaux se fait uniquement grâce à la fraction organique ou s'il y a d'autres explications, le rapport suivant est calculé puis tracé en fonction du lieu de prélèvement :

$$\frac{\text{quantité de métal total en mg.g}^{-1} \text{ d'échantillon}}{\text{COP en mg.g}^{-1} \text{ d'échantillon}}$$

La Figure 51 rend compte des variations de ce rapport, observées pour chaque métal tout le long de la rivière, par rapport au point 1 considéré comme le point de référence puisque prélevé au niveau de la source du cours d'eau.

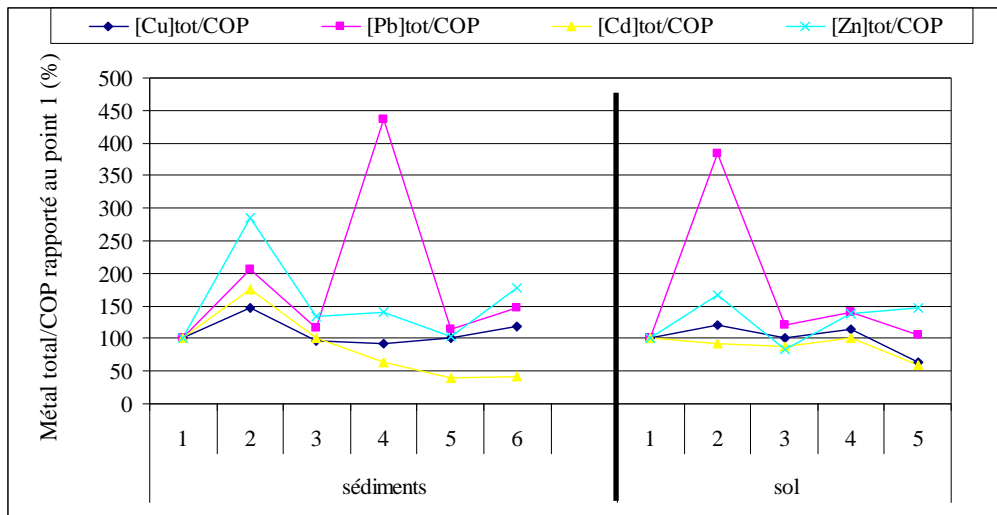


Figure 51: Variations des quantités de métal total le long de la rivière, rapporté à la quantité de COP présent dans les échantillons.

Pour les sols, il n'y a pas de fortes variations des rapports, si ce n'est des pics concernant le plomb et le zinc observés au point 2, indiquant la contamination provenant de la zone commerciale. Ces augmentations par rapport au point 1 (référence) sont référées majoritairement à la fraction labile qui était présente en plus forte quantité pour les points 2 et 4 (Figures 46 et 49).

Pour les sédiments, on ne remarque pas de hausse générale des rapports ; il n'y a donc pas d'apports en métaux provenant d'autres fractions que la fraction organique. Cependant, on observe des pics pour le plomb et le zinc aux points 2 et 4 ; ceci s'explique, comme dans le cas des sols par la présence d'une fraction labile peu importante mais visible sur les Figures 46 et 49. Pour le sédiment 4 comme nous avons pu le voir précédemment, le pic correspondant au plomb s'explique par un transfert de contaminants du sol 2 au sédiment 4 par l'intermédiaire de l'affluent de la Planquette. Sur ce graphique est également identifié l'effet du sol 2 sur le sédiment 2 pour le cas du zinc et du plomb.

Une augmentation du rapport d'environ 80% pour le zinc du point 5 au point 6 se remarque aussi. Elle reflète la forte augmentation de la fraction labile entre ces 2 points (de 32 à 93 mg.kg⁻¹, cf. Figure 44).

En conclusion, l'augmentation des concentrations en métaux due à l'urbanisation provient majoritairement de la fraction oxydable et donc de la matière organique mais aussi pour les points 2, 4 et 6 soumis à une activité commerciale intense, de la fraction labile.

h. Etat de la rade en régime de base de la rivière

Les contaminants transportés par la rivière vont avoir un comportement différent à leur arrivée en mer ; notamment parce que les paramètres physico-chimiques qui influent directement sur leur spéciation vont être différents (pH, salinité). L'étude de leur devenir en mer est donc nécessaire pour comprendre l'impact que peuvent avoir les apports en contaminant du cours d'eau.

Paramètres physico-chimiques

Les mesures effectuées lors du prélèvement dans la rade des Vignettes ont montré des valeurs très stables pour la température et la salinité. En surface, la température était comprise entre 19,8 et 20,5°C et à 10 m de profondeur entre 19,1 et 19,5°C. Concernant la salinité, elle était

comprise entre 37,8 et 38,0 ‰ en surface et à 38,0 ‰ à 10 m de profondeur. La salinité de 38,0 ‰ à l'exutoire confirme une influence très faible de l'Eygoutier en régime de base.

Carbone organique dissous

Les résultats obtenus (Figures 52 A et B) indiquent des concentrations en COD comprises entre 1,05 et 1,10 mg.L⁻¹ dans la grande rade, de l'ordre de 1,15 mg.L⁻¹ dans la petite rade et de 1,60 mg.L⁻¹ sur l'Eygoutier au niveau du pont de Bazeille.

Comme le montrent les Figures 52 A et B, les valeurs obtenues en surface et au fond sont très homogènes sur l'ensemble des points de mesures, ce qui indique un faible impact de l'Eygoutier. Les concentrations en COD mesurées sont en accord avec celles de la littérature (Doval *et al.*, 1999). Ainsi, on peut dire que dans la rade des Vignettes en période sèche, le COD est de l'ordre de 1,08 mg.L⁻¹ en surface et au fond quels que soient la radiale ou le point considérés.

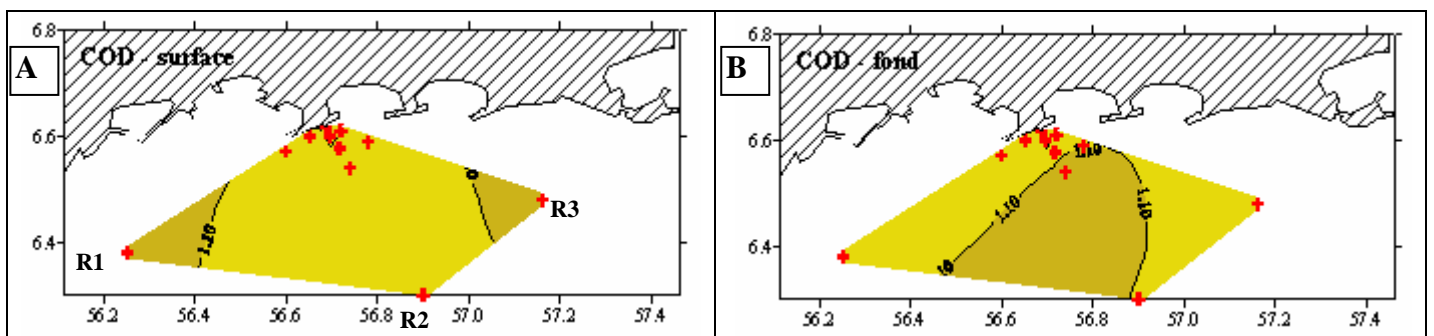


Figure 52 : Répartition du COD (en mg.L⁻¹) dans la rade des Vignettes lors de la campagne de prélèvement "point zéro" (A) : COD surface, (B) : COD à 1m du fond (Ri : Radiale n° i)

Carbone organique particulaire

Les Figures 53 A et B semblent indiquer des comportements différents entre le fond et la surface.

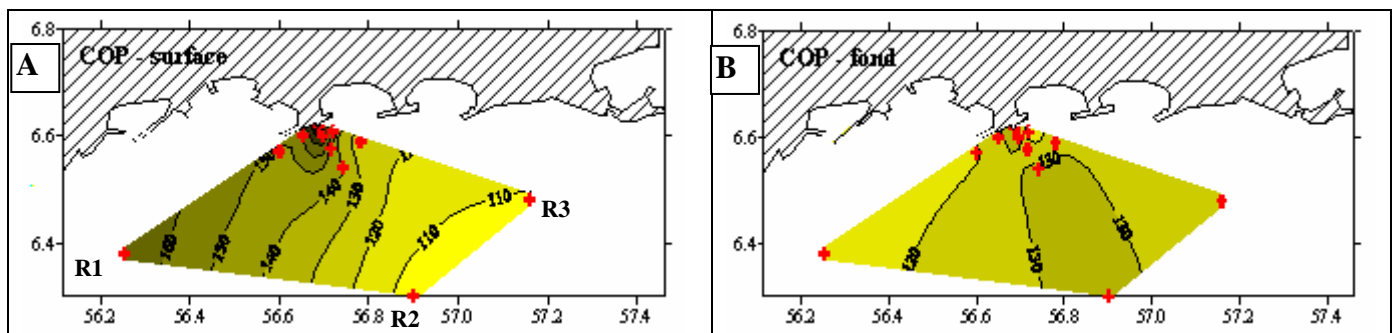


Figure 53 : Répartition du COP (en µg.L⁻¹) dans la rade des Vignettes lors de la campagne de prélèvement "point zéro" (A) : COP surface, (B) : COP à 1m du fond (Ri : Radiale n° i)

De façon générale, les concentrations varient entre 105 et 220 µg.L⁻¹ dans la grande rade, sont de l'ordre de 195 µg.L⁻¹ dans la petite rade et autour de 470 µg.L⁻¹ au pont de Bazeille.

En surface, on observe une nette diminution entre l'exutoire (environ 220 µg.L⁻¹) et les autres points (autour de 140 µg.L⁻¹). Ceci semble indiquer un apport de l'Eygoutier en COP confirmé par la valeur mesurée au pont de Bazeille, avant dilution dans la rade des Vignettes.

Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues par Doval *et al.* (1999), selon lesquels dans les zones côtières, le COP est d'environ 160 µg.L⁻¹ et diminue avec la profondeur

atteignant $60 \mu\text{g.L}^{-1}$ à plus de 100 m de profondeur. Dans notre cas, il a été mesuré une teneur en COP moyen en surface d'environ $152 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $126 \mu\text{g.L}^{-1}$ au fond (à moins de 20 m de profondeur). Ces valeurs sont donc en accord avec la littérature. Enfin, les mêmes auteurs ont montré que le COD représentait, 90% du carbone organique total. C'est ce qui est également observé ici puisque dans la rade des Vignettes le COD ($1,08 \text{ mgC.L}^{-1}$) représente en moyenne 88% du carbone organique total ($1,23 \text{ mgC.L}^{-1}$).

En conclusion, en ce qui concerne le COD et le COP, les concentrations mesurées dans la rade des Vignettes lors du régime de base sont assez homogènes sur la surface et le fond et sont représentatives de ce qui a été montré dans la littérature pour des zones côtières similaires. L'Eygoutier avec son débit très faible n'a pas d'influence significative sur les teneurs en carbone de la rade.

Métaux traces dissous (Cd, Pb et Cu)

Le Tableau 13 permet de comparer les gammes de concentrations en métaux dissous (sur l'ensemble des mesures de surface et de fond) avec celles de la littérature.

Concentrations en métaux totaux dissous (en $\mu\text{g.L}^{-1}$)	Campagne 2004 (rade des Vignettes)	Méditerranée (Laumond <i>et al.</i> , 1984)
Cadmium [Cd] _T	<LD	environ 0,008
Plomb [Pb] _T	0,070 à 0,280	0,030 à 0,040
Cuivre [Cu] _T	0,335 à 1,075	environ 0,090

Tableau 12 : Comparaison des gammes de concentrations en métaux dissous pour la campagne de prélèvements 2004 et la bibliographie

Le Tableau 14 présente les apports en métaux traces dissous dus à l'Eygoutier et la petite rade.

Concentrations en métaux totaux dissous (en $\mu\text{g.L}^{-1}$)	Sur l'Eygoutier au pont de Bazeille	dans la petite rade	
		Surface	fond
Cadmium [Cd] _T	$0,042 \pm 0,031$	$0,036 \pm 0,012$	$0,016 \pm 0,010$
Plomb [Pb] _T	<LD	$0,164 \pm 0,014$	$0,135 \pm 0,019$
Cuivre [Cu] _T	$1,935 \pm 0,575$	$1,260 \pm 0,138$	$0,772 \pm 0,185$

Tableau 13 : Concentrations en métaux dissous dans l'Eygoutier et la petite rade

Pour le cadmium, le Tableau 13 montre que les concentrations obtenues dans la rade des Vignettes sont, compte tenu de l'erreur associée, du même ordre de grandeur que celles décrites par Laumond *et al.* (1984) en haute mer. Néanmoins il est difficile de tirer des conclusions sur le comportement du cadmium puisque les concentrations sont de l'ordre de la limite de détection de l'appareil de mesure (environ 10 ng.L^{-1}).

Les concentrations en plomb et cuivre dissous sont homogènes sur la zone étudiée.

La comparaison des mesures de concentrations en métaux dissous avec celles de la littérature (Tableau 13), montre que dans la rade des Vignettes les concentrations sont nettement plus élevées (2 à 7 fois pour le plomb, 4 à 12 fois pour le cuivre) qu'en pleine mer. Ceci indique

des apports continentaux anthropiques, probablement essentiellement atmosphériques étant donné les concentrations observées dans l'Eygoutier et l'absence de ruissellement en période sèche.

La Figure 54 permet de mieux visualiser la répartition du plomb et du cuivre dans la rade des Vignettes et de détecter les apports extérieurs éventuels. Le cadmium n'a pas été détecté.

La Figure 54 montre que pour ces deux métaux, des concentrations élevées sont situées au bout de la radiale 1, en face du port de plaisance du Mourillon. Ce dernier a donc peut être une influence pour ces paramètres. Des apports dus à la petite rade semblent possibles pour le cuivre en surface, mais pas pour le plomb car la concentration en plomb dans la petite rade est inférieure à celle au bout de la radiale 1. D'autre part, la forte concentration en cuivre à l'exutoire peut être reliée à celle mesurée au pont de Bazeille ce qui semble indiquer que l'Eygoutier apporte du cuivre dans la grande rade même en période sèche. Malgré cela, le débit est si faible que cet apport a un impact limité et concentré dans la zone située autour de l'exutoire.

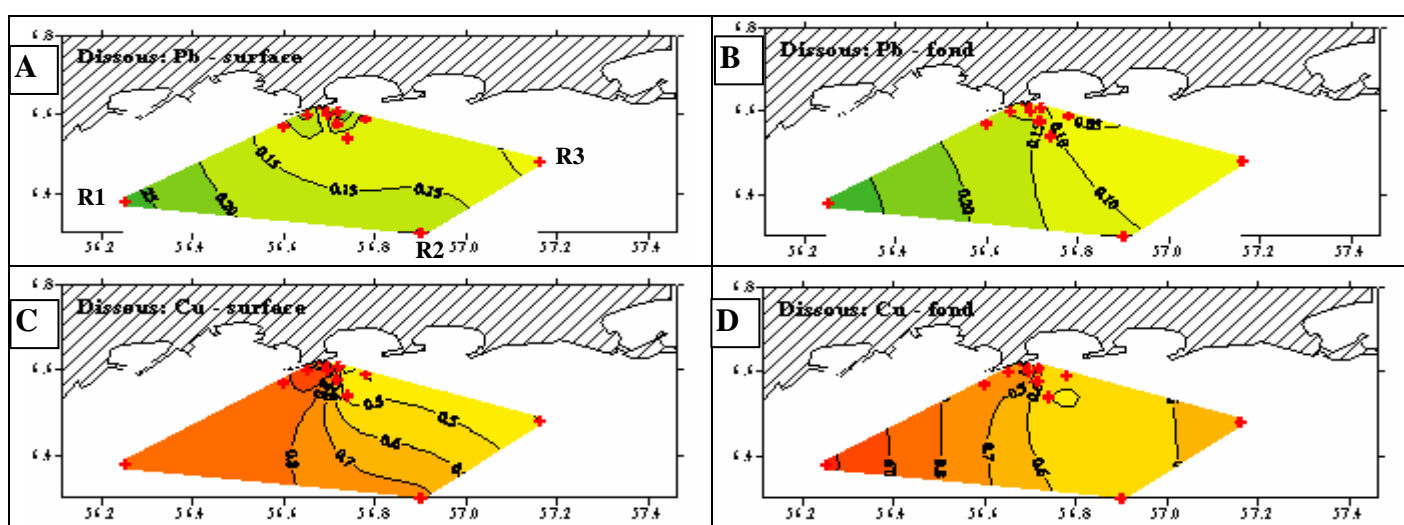


Figure 54 : Répartition en métaux traces dissous (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) dans la rade des Vignettes lors de la campagne "point zéro" (A) : Pb surface, (B) : Pb fond, (C) : Cu surface, (D) : Cu fond

Bilan de la campagne

Concentrations des paramètres	Position	Rade des Vignettes	Eygoutier (pont de Bazeille)	Petite rade
COD (mgC.L^{-1})	Surface	$1,08 \pm 0,03$	$1,60 \pm 0,07$	$1,13 \pm 0,03$
	Fond	$1,08 \pm 0,03$		$1,13 \pm 0,05$
COP ($\mu\text{gC.L}^{-1}$)	Surface	$152,0 \pm 11,8$	$468,6 \pm 18,3$	$194,5 \pm 23,8$
	Fond	$125,9 \pm 10,6$		$196,3 \pm 27,4$
Cd dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Surface	$0,009 \pm 0,015$	$0,042 \pm 0,031$	$0,036 \pm 0,012$
	Fond	$0,018 \pm 0,018$		$0,016 \pm 0,010$
Pb dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Surface	$0,166 \pm 0,022$	nd /	$0,164 \pm 0,014$
	Fond	$0,131 \pm 0,027$	$0,446 \pm 0,056$	$0,135 \pm 0,019$
Cu dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Surface	$0,659 \pm 0,169$	$1,935 \pm 0,575$	$1,260 \pm 0,138$
	Fond	$0,691 \pm 0,195$		$0,772 \pm 0,185$

Tableau 14 : Résumé des concentrations moyennes en COD, COP et en métaux dissous dans la rade des Vignettes lors de la campagne "point zéro"

Ce tableau montre clairement que l'influence de la Petite Rade sera toujours inférieure à celle de l'Eygoutier puisque, même en période sèche, les concentrations des différents paramètres au pont de Bazeille sont supérieures à celles de la petite rade. De plus les concentrations

obtenues pour le COD et le COP sont en bon accord avec celles de la littérature. En ce qui concerne les métaux dissous, les concentrations sont excepté pour le cadmium plus élevées dans ce milieu côtier qu'en pleine mer, ce qui démontre l'influence anthropique.

i. Conclusion

Ce travail confirme que la petite rivière Méditerranéenne étudiée, l'Eygoutier a deux types de fonctionnement : un débit de base faible durant la plupart de l'année et des crues ponctuelles.

Au premier type tout au long de l'année, correspondent :

- de faibles débits (de $4,5 \cdot 10^{-5}$ à $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$),
- une faible charge en matières particulaires en suspension (environ $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),
- de faibles concentrations pour la plupart des métaux (Pb, Zn, Al, Fe, jusqu'à $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement).

Les concentrations dissoutes en Cu augmentent en été (jusqu'à $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) et proviennent principalement de la zone urbaine. Une eutrophisation des eaux est observée en été, due aux apports de nitrates printaniers.

Au second type de fonctionnement (crue) correspondent :

- de très forts débits ($1,3 \cdot 10^{-2}$ à $8,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$),
- une forte charge en matières en suspension (jusqu'à $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
- de fortes concentrations en métaux extractibles à l'acide, qui se retrouvent principalement dans la fraction particulaire, c'est-à-dire adsorbés sur les particules en suspension. Les zones urbaines relâchent plus de Cu, Pb et Zn que les zones rurales.

L'étude des sédiments a mis en évidence l'impact de certains des milieux urbanisés et de la zone commerciale sur la qualité des eaux de l'Eygoutier, en particulier pour les éléments métalliques. La pollution entraînée par ces milieux semble se retrouver dans la fraction biodisponible des sédiments et facilement mobilisable.

Au niveau des sédiments et des sols des zones peu pollués, les métaux se trouvent en faible proportion sous forme facilement biodisponible (fractions labile et réductible). La majorité des métaux se trouvent, soit dans la fraction résiduelle (matrice minérale), donc peu disponible pour le milieu, soit dans la fraction oxydable (liée à la matière organique). Dans ce dernier cas, une dégradation de celle-ci pourrait conduire à une libération importante d'une partie des métaux dans le milieu, les rendant biodisponibles.

Ces résultats montrent que les polluants métalliques retrouvés dans les eaux de rivière proviennent pour une grande part des dépôts de surface et sont entraînés par le ruissellement. Les eaux percolant à travers les sols n'entraînent qu'une faible proportion de métal.

Durant ce travail préalable de caractérisation du fonctionnement hydrologique et de comportement des polluants dans la petite rivière méditerranéenne, l'Eygoutier, il a été possible de mettre en évidence que lors du fonctionnement de base de la rivière les débits et les transferts de polluants de la rivière sont faibles et posent peu de problèmes potentiels. En revanche, lors des pluies, une forte augmentation des débits et des concentrations en polluants est observée. Cette augmentation peut alors devenir critique pour le milieu. Il s'est donc avéré indispensable de mieux cerner les processus mis en jeu lors de ces crues et de comprendre l'origine des augmentations en contaminants. C'est ce qui a été réalisé dans la suite de cette étude.

II. Fonctionnement de crue

a. Caractérisation physico-chimique

Un suivi des paramètres physico-chimiques au pont de Bazeille (exutoire) avec une mesure toutes les 15 minutes, sur une période de 15 jours (du 23/04/04 au 07/05/04) a permis d'étudier les deux types de fonctionnement de la rivière. Durant les 6 premiers jours, il n'y a pas eu de pluie ; l'évolution des paramètres physicochimiques durant le fonctionnement de base de la rivière a donc pu être observée. Durant les 9 jours suivants, 5 pluies consécutives ont été enregistrées.

L'interprétation des résultats suivants sera donc présentée en deux temps : le fonctionnement de base et les périodes de crue.

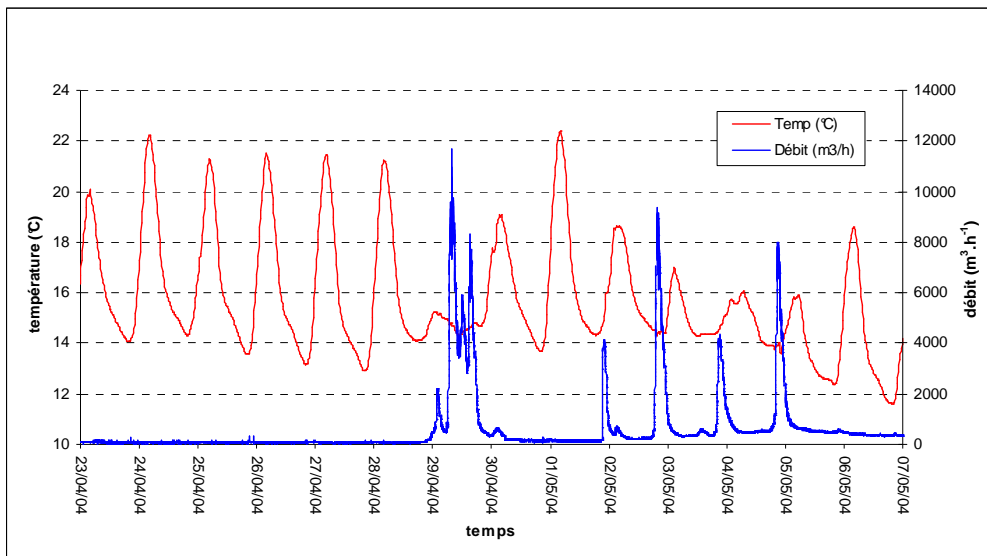


Figure 55 : Comparaison de la température des eaux de rivière et du débit au niveau de l'exutoire.

En ce qui concerne la température, nous pouvons observer durant le régime de base, une variation journalière. Le jour, les températures augmentent jusqu'à atteindre un maximum (21-22°C) vers 16 -17 heures. Après cette période on observe une diminution progressive jusqu'à un minimum (13-14 °C) vers 8 – 9 heures.

Cette variation journalière correspond à la diminution de l'ensoleillement, l'alternance jour/nuit.

Ce cycle régulier est fortement perturbé par les différentes crues. Ces dernières ont tendance à diminuer l'amplitude des variations de température, celles-ci fluctuant entre 14.5°C et 17°C. Globalement les pluies tendent à diminuer les températures. Une fois la crue terminée, leurs valeurs reprennent leurs variations journalières assez rapidement (1 à 2 jours maximum).

La succession des 5 pluies a tendance à diminuer la température globale du cours d'eau. Les variations observées à la fin de la période pluvieuse étudiée vont de 18,5 à 12 °C. Une diminution de 3°C, que se soit pour les maxima ou les minima, est globalement observée par rapport aux variations décrites au début de la période étudiée.

La chute des températures due aux crues s'explique par une plus faible température des eaux de pluie qui proviennent des hautes couches de l'atmosphère.

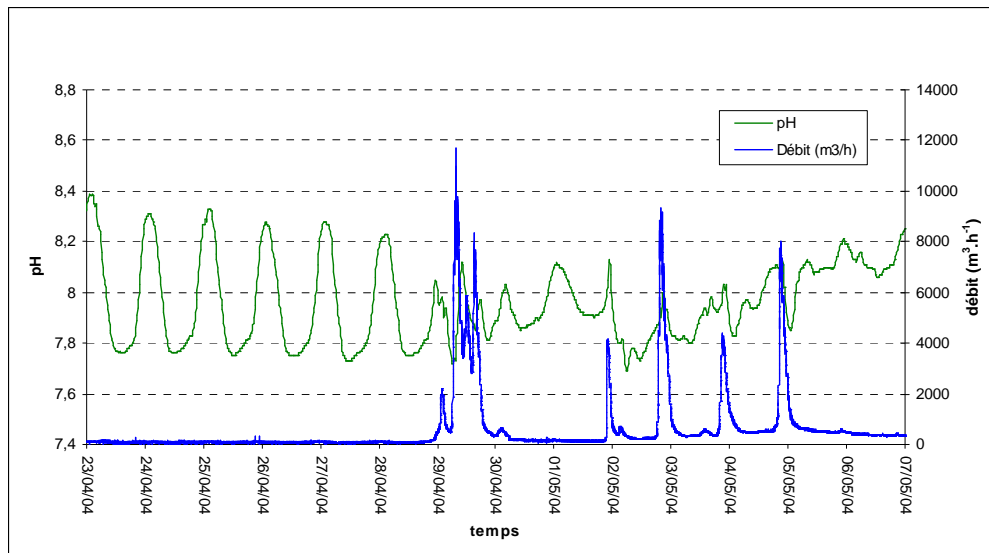
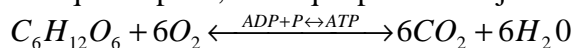


Figure 56 : Comparaison du pH des eaux de rivière et du débit au niveau de l'exutoire.

Le pH présente durant le fonctionnement de base de la rivière, comme la température, une variation journalière, avec une augmentation durant la journée et une diminution durant la nuit avec un maximum de $\sim 8,3$ vers 15 heures et un minimum de $\sim 7,7$ vers 3 heures.

Cette variation est explicable par l'activité photosynthétique. Pendant la nuit, les algues ne font que respirer, alors que pendant la journée elles réalisent également la photosynthèse.



La relation précédente illustre de façon simplifiée les phénomènes :

- de respiration (réaction de gauche à droite),
- de photosynthèse (réaction de droite à gauche) qui nécessitent de l'énergie (ATP) fournie par la lumière.

La libération par la respiration du CO_2 dans l'eau et sa dissolution, ont pour conséquence une acidification des eaux. Pendant la journée, la photosynthèse consommant ce CO_2 , l'acidification des eaux est donc beaucoup moins marquée. La nuit, cette production de CO_2 par la respiration n'est pas consommée par la photosynthèse, il y a donc une chute du pH.

Par ailleurs, une diminution du pH est observée lors des crues durant la seconde période, du 29/04/04 au 07/05/04.

Cette diminution est probablement provoquée par les eaux de pluies qui ont un pH plus faible (de l'ordre de 5-6) due à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique et éventuellement une pollution atmosphérique en sulfates. Il s'ajoute probablement à cet effet direct une perturbation de l'activité photosynthétique due à une augmentation de la turbidité des eaux et à un ensoleillement réduit lors des orages. La photosynthèse étant réduite, le CO_2 produit par la respiration des organismes est moins consommé et il en découle une chute du pH. Les sols du bassin versant, plutôt calcaires, peuvent jouer un rôle inverse dans les variations de pH. Les eaux de percolation, par dissolution des carbonates, vont avoir tendance à faire augmenter le pH.

Contrairement à la température, dans le cas du pH, la perturbation entraînée par les crues est bien plus persistante ; en effet à la fin de l'étude (c'est à dire 2 jours après la dernière pluie), le fonctionnement de base n'était toujours pas rétabli.

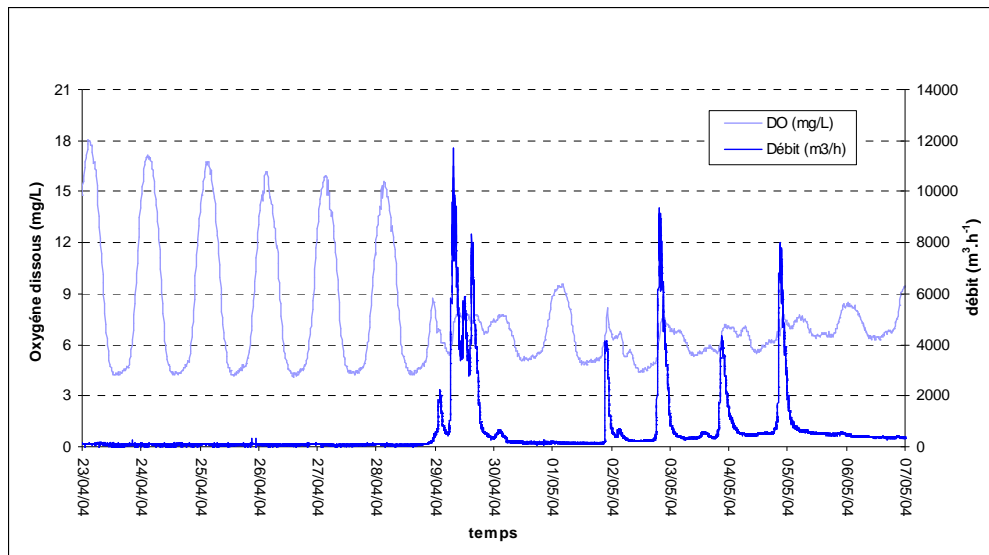


Figure 57 : Comparaison de l’oxygène dissous des eaux de rivière et du débit au niveau de l’exutoire.

Dans les eaux, l’oxygène dissous est un facteur écologique essentiel car sa présence (milieu aérobie) permet la respiration des êtres vivants aquatiques. L’oxygène dissous est de plus un réactif limitant de la principale voie de dégradation de la pollution organique (la voie aérobie), sa mesure et son suivi dans le cadre du contrôle des eaux sont donc primordiaux.

Bien que toujours présent dans l’eau, l’oxygène n’en est pas pour autant un élément constitutif. Son origine provient soit de l’activité photosynthétique des végétaux aquatiques, soit de la dissolution de l’oxygène atmosphérique. La concentration de saturation dépend, quant à elle, notamment de la salinité, de la pression partielle d’oxygène dans l’atmosphère et de la température (Loi de Henry).

Nous pouvons observer, comme pour les autres paramètres, une variation journalière durant le fonctionnement de base de la rivière. Cette tendance confirme l’influence de l’activité algale sur les paramètres physico-chimiques, déjà observée lors de l’étude du pH. On observe le maximum de teneur en oxygène (16 mg.L^{-1}) durant la journée à 16 heures, au moment où la température est maximale⁷. Le minimum est observé durant la nuit vers 4 heures ($4,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Durant la journée, la photosynthèse enrichit l’eau en oxygène, la nuit l’activité respiratoire consomme l’oxygène.

Lors des crues, la chute des teneurs en oxygène dissous peut s’expliquer par un apport massif de matières oxydables combiné à la perturbation des échanges atmosphériques à l’interface air-eau due à la présence à la surface d’un film de graisses, d’hydrocarbures ou de détergents entraînés par le lessivage des routes et des parkings. De plus, les eaux de pluie contenant des concentrations en oxygène moins importantes que les eaux de rivière vont provoquer un effet de dilution.

⁷ Plus la température est élevée plus le taux de saturation de l’eau est faible.

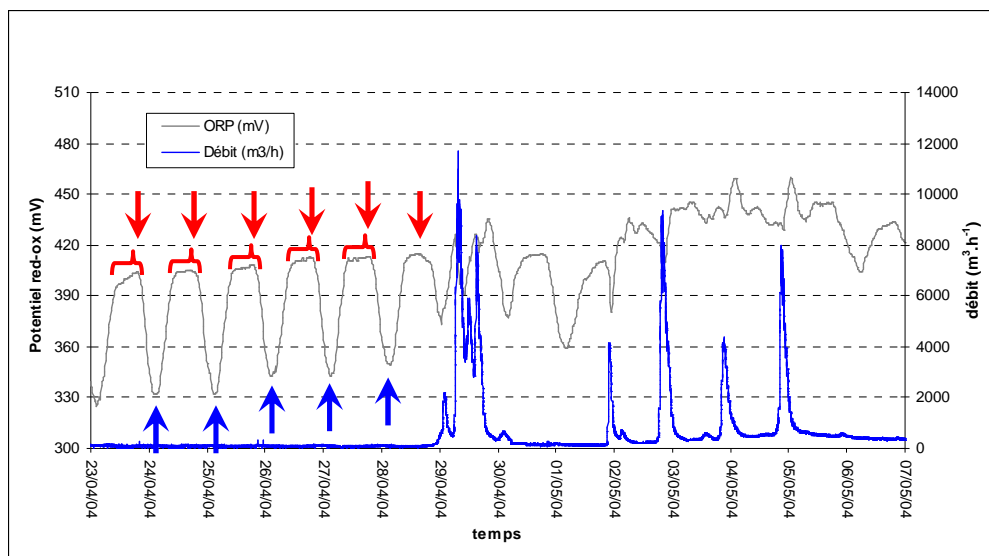


Figure 58 : Comparaison du potentiel d'oxydo-réduction des eaux de rivière et du débit au niveau de l'exutoire.

Le potentiel d'oxydo-réduction (E_H)⁸ montre également une variation cyclique, une augmentation la nuit et une diminution le jour. Le minimum (350 mV ; flèches bleus sur la Figure 58) est atteint vers 15 – 16 heures et le maximum (400mV ; flèches rouges sur la Figure 58) à 8 heures avec une très faible augmentation de minuit à 8 heures (accolades rouges sur la Figure 58). Cette variation est inverse de celle de la température, du pH et de l'oxygène dissous. Le potentiel redox n'est donc pas dépendant de la teneur en oxygène dissous. Il est donc probable que le E_H évolue en raison inverse du pH dans la mesure où ces deux paramètres sont liés par des réactions d'oxydo-réduction mettant en jeu des espèces hydrolysables (Fe, sulfates, nitrates), la nitratisation et la sulfatation étant de bon candidats, car directement corrélés à l'activité biologique générale, donc à la lumière et à la température. Pendant la deuxième période, les pluies ont tendance à provoquer une augmentation du potentiel redox, ce qui serait lié à la diminution du pH par dilution des eaux de pluie.

L'étude des variations des paramètres suivants (MES MO métaux et ions majeurs) a été réalisée sur 5 pluies différentes durant les années 2003 et 2004. La période d'étude ayant permis l'analyse des paramètres physico-chimiques correspondant à la pluie 2 et aux pluies qui lui ont succédé pendant une période d'une semaine.

⁸ La norme FD ISO 6107-7 (Qualité de l'eau – Vocabulaire – Partie 7) d'avril 1998 définit le potentiel d'oxydoréduction de l'environnement comme le potentiel électrique entre une électrode de mesure en métal inerte (platine ou carbone), et une électrode étalon (hydrogène). La différence de potentiel entre les électrodes est créée en fonction de la capacité des substances en solution à céder des électrons (substances réductrices) ou à en accepter (substances oxydantes).

b. Matières en suspension

Le graphique 59 représente l'évolution des concentrations en mg.L^{-1} de matières en suspension durant 5 pluies (différente de celle présenté pour les paramètre physicochimique, figure 55 à 58) réparties entre la fin de l'année 2003 et l'année 2004. Sur ce graphique, sont reportées les MES calculées à partir des filtres avec des seuils de coupure différents : $0,45 \mu\text{m}$ pour les filtres en nitrate de cellulose et $0,7 \mu\text{m}$ pour les filtres de verre. Pour la pluie 1 qui correspond à l'échantillonnage de 2003 effectué manuellement, les points de mesure n'ont pas été reliés entre eux, car l'échantillonnage n'est pas assez rapproché et les points ne sont pas assez nombreux pour pouvoir extrapoler les mesures aux périodes intermédiaires (ceci sera le cas pour tous les paramètres présentés par la suite pour cette pluie).

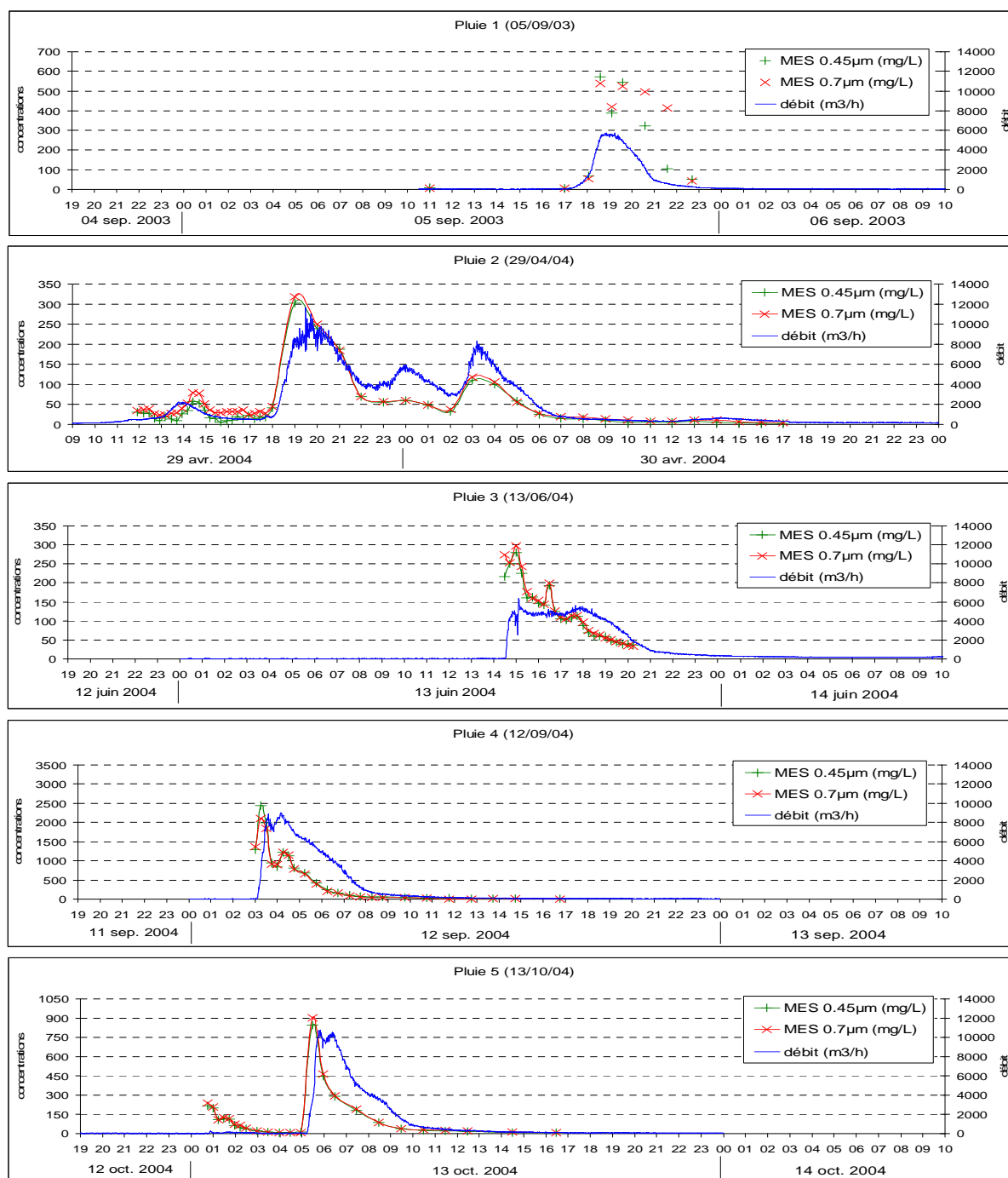


Figure 59 : Evolution des MES durant les 5 crues étudiées.

Lors des différentes crues étudiées, les concentrations en matières en suspension (Figure 59) présentent une très forte augmentation en début de crue. Les teneurs en MES passent de 5 mg.L⁻¹, valeur du fonctionnement de base à 600, 300, 300, 2500 et 900 mg.L⁻¹ pour les 5 pluies respectivement, en moins de 30 minutes après le début de la crue.

Après ce pic de MES, une diminution progressive jusqu'aux concentrations du débit de base peut être observée. Ce retour à la normale prend, pour les 5 pluies étudiées, 4 heures si aucune nouvelle perturbation ne se produit.

Le pic de MES observé en début de crue peut se justifier : lors des orages, l'eau de pluie provoque une érosion du sol et donc l'entraînement de particules jusqu'au cours d'eau. En plus de ce phénomène, les turbulences dues à l'augmentation du débit peuvent remettre en suspension les sédiments de fond de rivière et éroder les berges.

En revanche, lors de pics de débit successifs (pluie 2), la diminution progressive des concentrations en MES observée après le pic de crue est moins évidente. Les MES sont alors bien corrélées avec le débit, c'est-à-dire qu'à chaque augmentation du débit, les MES augmentent et diminuent dès que le débit diminue. Ceci s'explique car chaque crue s'accompagne d'un apport de particules qui vient perturber la décrue précédente ; un chevauchement des pics de crue est observé.

Le tableau suivant récapitule les débits et les flux de MES mesurés pour les 5 pluies étudiées. Les flux ont été calculés à partir des concentrations mesurées (mg.L⁻¹) et des débits (m³.h⁻¹) correspondant à l'heure de prélèvement.

	pluie 1	pluie 2	pluie 3	pluie 4	pluie 5
Durée de la crue (heures)	6	2, 4, 4 et 5	7	5	5
temps depuis le début de la crue pour atteindre le flux maximum (minutes)	30	30, 30, 30 et 30	30	30	30
flux maximum (kg.min ⁻¹)	50	2, 45, 5 et 14	21	269	76
apport durant la crue (kg)	6166	9143	3068	21197	7957
Débit maximum (m ³ .h ⁻¹)	5529	9451	5307	8692	10164

Tableau 15 : Récapitulatif des débits et flux maximums de MES calculés avec les filtres 0,45 µm engendrés par les crues étudiées.

Les quantités de MES rejetées en mer lors des épisodes pluvieux sont relativement importantes pour une petite rivière de 16 km avec un bassin versant de 70 km². Les quantités rejetées durant les crues peuvent être de l'ordre de la dizaine de tonne (6166, 9143, 3068, 21197, 7957 kg pour les 5 pluies respectives). Ceci laisse supposer que tout le long du littoral de la Côte d'Azur les quantités rejetées par tous les petits oueds côtiers sont très importantes. Même si ces apports sont concentrés dans le temps (en dehors des crues, les apports sont proches de zéro), les flux d'apports de ces petites rivières côtières peuvent être comparés à ceux du Rhône. Sempéré *et al* (2000) ont déterminé un flux de MES de $9,9.10^6 \pm 6,5.10^6$ tonne.an⁻¹, ce qui correspondrait en moyenne à 18835 kg.min⁻¹. Lors d'une étude de Serra *et al* (1998) sur une petite rivière côtière, le Têt, ayant un bassin versant d'une superficie de 1380 km² 20 fois supérieure à celui de l'Eygoutier, les maxima mesurés entre 1940 et 1999 correspondent à une concentration de 4100 mg.L⁻¹ de MES et un débit de 780 m³.s⁻¹, ce qui correspondrait à un flux de 191880 kg.min⁻¹. Les flux maximaux de particules (de 21 à 269 kg.min⁻¹) observés pour chaque crue sont atteints 30 minutes après le début de la crue. Les apports en particules les plus importants se produisent donc durant les premières minutes, voire la première heure de crue. Dans la surveillance et les mesures à prendre lors des crues, les eaux de la première heure sont donc prioritaires.

c. Matière organique

La Figure 60, présente les concentrations de carbone organique dissous en mg.L^{-1} multipliées par 10, pour des raisons de clarté du graphique, ainsi que les teneurs en carbone organique des particules en g.kg^{-1} mesurées durant les 5 pluies étudiées durant les années 2003 et 2004. Afin de distinguer l'impact des orages sur ces concentrations, une moyenne des valeurs mesurées durant le fonctionnement de base de la rivière a été notée en trait continu.

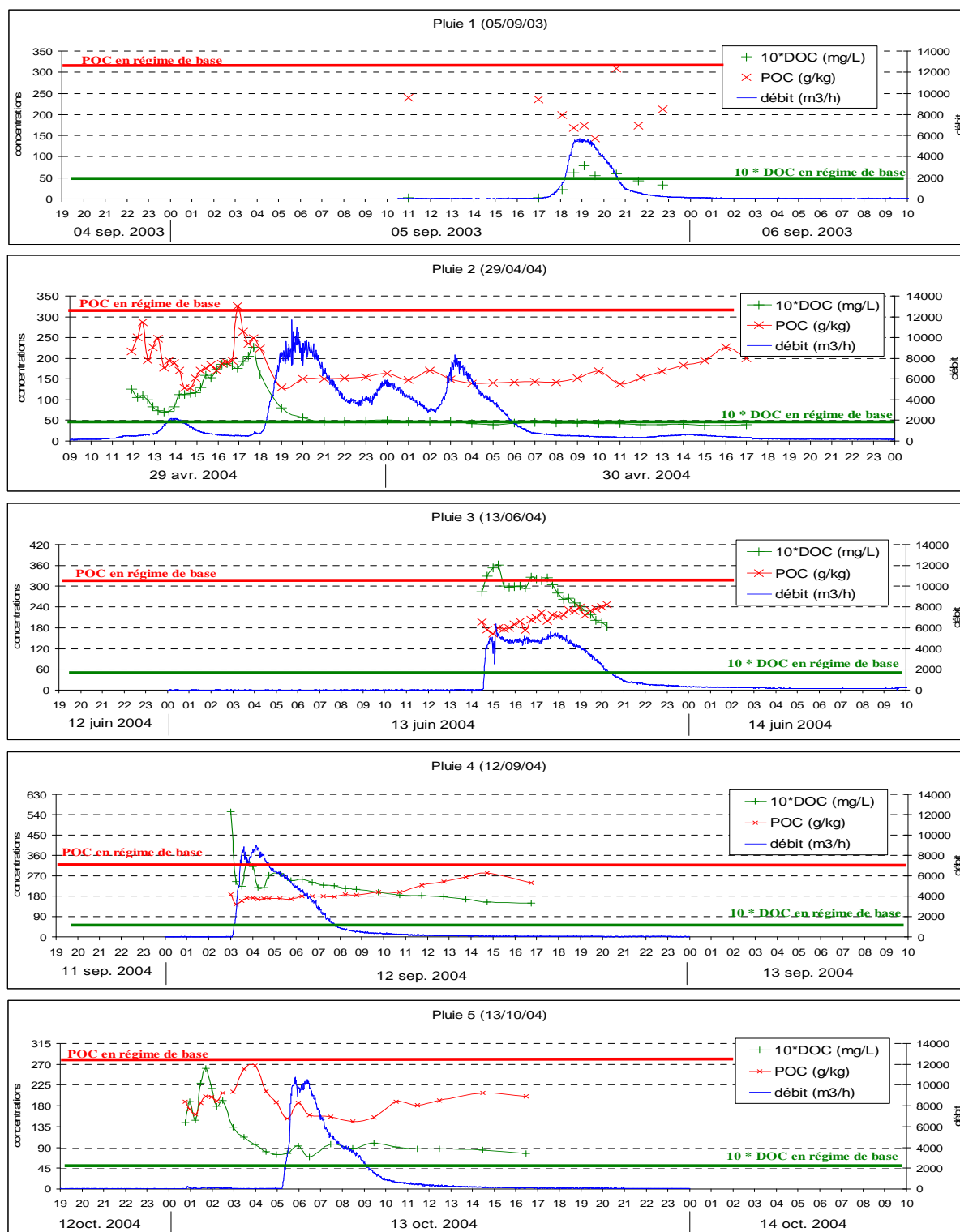


Figure 60 : Evolution des concentrations en carbone organique durant les 5 crues étudiées.

Parmi les 5 pluies étudiées, la pluie 2 et la pluie 5 présentent la particularité d'avoir eu une pluie modérée précédant l'orage. Ces pluies permettront donc de faire la distinction entre l'impact des pluies modérées et étalées dans le temps, commune des régions continentales et l'impact des pluies orageuses, commune des régions méditerranéennes.

Pour chacune des crues étudiées, les concentrations en COD présentent une augmentation par rapport à la valeur moyenne obtenue pour le fonctionnement de base de la rivière (5 mg.L^{-1}). Les concentrations maximales en COD atteintes sont 7, 22, 35, 55 et 25 mg.L^{-1} pour les 5 pluies respectivement. Ce premier pic est suivi d'une décroissance progressive du COD.

Les pluies 1, 3 et 4 montrent un pic élevé de COD directement pour le premier prélèvement (déclenchement du préleveur). Ceci indique un apport rapide à la rivière pouvant s'expliquer par un ruissellement intense et rapide provoqué par l'orage. La pluie 3 montre que pour un orage intense et long, les concentrations en COD restent élevées jusqu'à la décrue.

En ce qui concerne la pluie 2 et la pluie 5, l'augmentation du COD induite par l'augmentation du débit se fait de manière progressive. Dans ces cas, la pluie ayant déclenché le préleveur était plus régulière et moins intense que ce que l'on a observé pour les autres épisodes pluvieux (1, 3 et 4). Le ruissellement a été plus modéré et les apports à la rivière ralentis et répartis dans le temps, l'eau diffusant progressivement dans le cours d'eau.

Pour les pluies 2 et 5, les pics de pluviosité survenant par la suite, bien que beaucoup plus violents (12000 , 6000 et $8000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ pour la pluie 2 et $10000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ pour la pluie 5), arrivent sur un sol déjà lessivé. L'eau lessive alors des surfaces déjà « lavées » et n'apporte donc qu'une dilution. A l'arrivée de ces eaux, les concentrations chutent rapidement pour atteindre les valeurs du fonctionnement de base correspondant probablement à l'équilibre entre l'eau de la rivière et les sols du bassin versant.

En ce qui concerne le COP (carbone organique particulaire), les valeurs exprimées en g.kg^{-1} et en g.L^{-1} ne donnent pas la même information. Le COP exprimé en g de carbone par kg de particules, renseigne sur la charge en carbone organique des particules transportées. Cette valeur donne une information sur la composition des particules tandis que celle exprimé en g de carbone par litre d'eau donne une concentration en particules « organiques » transportées.

Le COP exprimé en g.L^{-1} est parfaitement corrélé aux MES et donc au débit car il est calculé en fonction de celui-ci par la formule $\text{COP} (\text{g.kg}^{-1}) \times \text{MES} (\text{mg.L}^{-1})$.

Le COP exprimé en g.kg^{-1} présente une diminution lors des crues. Ceci s'explique par le lessivage des particules de sol lors de fortes crues. Lors des faibles pluies, les particules majoritairement mobilisées sont des particules de petites tailles, légères. Lors des orages, des particules de plus grandes tailles plus lourdes et plus denses pourront être entraînées. Il y aura en proportion plus de particules minérales denses telles que des sables.

Lors des pluies modérées (première crue de la pluie 2 et 5) nous pouvons voir, comme pour le COD, un apport progressif à la rivière. Cet apport étalé dans le temps s'explique car une petite pluie ne provoque qu'un ruissellement et une érosion modérée qui mettent un certain temps à entraîner les particules jusqu'à la rivière, il y aura un apport progressif.

	pluie 1		pluie 2		pluie 3		pluie 4		pluie 5	
	COD	COP	COD	COP	COD	COP	COD	COP	COD	COP
Durée de la crue (heures)	6		2, 4, 4 et 5		7		5		5	
Temps depuis le début de la crue pour atteindre le flux maximum (minutes)	30		30, 30, 30 et 30		45		30		30	
Flux maximum (kg.h ⁻¹)	0,7	6,9	1,2*	6,0*	3,2	3,9	4,3	42,9	1,5	14,1
Apport durant la crue (kg)	90	843	438	1420	719	625	710	2653	249	1356
Débit maximum (m ³ .h ⁻¹)	5529		9451		5307		8692		10164	

Tableau 16 : Récapitulatif des débits et flux maximaux de carbone organique engendrés par les crues

* flux correspondant au 2^{ème} pic de débit : le plus important.

D'après le Tableau 17, les apports de carbone sont majoritairement sous forme particulaire, sauf pour la pluie 3. Cette pluie présente la particularité d'être intense et longue. Dans ce cas, les apports en carbone dissous et particulaire sont à peu près équivalents.

Les flux maximum peuvent aller de 0,7 à 4,3 kg.min⁻¹ pour le COD et de 3,9 à 42,9 kg.min⁻¹ pour le COP. Ces flux maximum sont généralement atteints en début de crue (30 premières minutes). La période critique en matière de pollution par les matières organiques lors des crues est donc représentée par les premières minutes, voire la première heure.

Les quantités apportées à la rade de Toulon sont importantes : 90 à 719 kg de carbone organique dissous et 620 à 2653 kg de carbone organique particulaires, pour des pluies ne dépassant pas 7 heures. Une fois de plus, la somme des apports de toutes les petites rivières côtières peut avoir une influence non négligeable sur la qualité des eaux de la Méditerranée.

Les apports de matière organique ayant été quantifiés, l'étude des propriétés de fluorescence va maintenant permettre une caractérisation de la matière organique transportée.

d. Fluorescence

La Figure 61 présente l'efficacité de fluorescence des trois différents types de fluorophores analysés (A, B et C). Les intensités de fluorescence ont été corrigées des concentrations en carbone dissout pour s'affranchir des fluctuations de la quantité de cette dernière. Dans le but de différencier l'impact des crues, des bandes de couleur, correspondant à la variance des valeurs en fonctionnement de base, ont été ajoutées au graphique.

La pluie 1 a été échantillonnée un an avant les autres et dans des conditions différentes, elle n'a pas donné de résultats exploitables et n'est donc pas présentée dans ce chapitre.

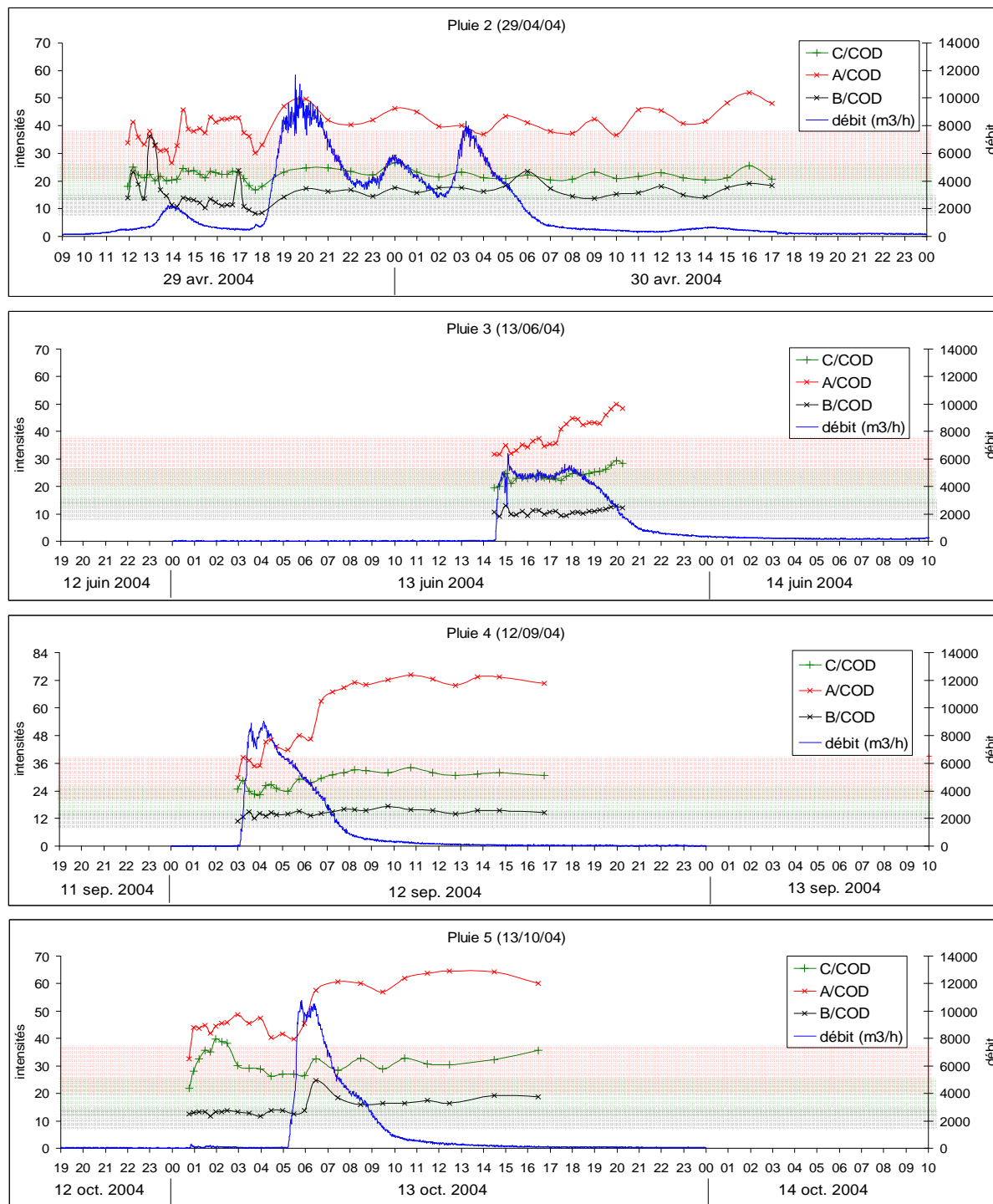


Figure 61: Evolution des intensités de fluorescence durant les 4 dernières crues étudiées.

Le pic A représente la fluorescence de fluorophores représentatifs des substances humiques peu matures, peu humifiées et faiblement aromatiques, donc des composés plutôt apparentés aux acides fulviques. Le pic C représente la fluorescence de substances humiques plus matures, plus humifiées et plus aromatiques, donc des composés plutôt apparentés aux acides humiques. Enfin, le pic B représente la fluorescence de composés simples (protéines) de la matière organique, résultants d'une activité biologique récente.

En regardant l'efficacité de fluorescence de chaque type de fluorophore (Figure 61), les variations suivantes peuvent être observées :

- lors des pluies, on constate une augmentation très marquée de l'intensité de fluorescence des fluorophores de type A comparée à celles mesurées lors du fonctionnement de base. Les rapports d'intensité A corrigés des concentrations en carbone dissous passent de 30 u.a. en régime de base à environ 60-70 u.a. pour les épisodes pluvieux.
- La fluorescence des fluorophores de type C ne présentent pas une évolution aussi marquée que celle des pics A. Néanmoins, les pluies 3, 4 et 5 affichent une légère augmentation des rapports C/COD par rapport aux valeurs obtenues en fonctionnement de base. Les intensités sont de 29, 34 et 41 u.a. respectivement pour les pluies 3, 4 et 5 alors qu'en régime de base, les maximales obtenues sont de 27 u.a.
- L'intensité de fluorescence des fluorophores de type B semblerait peu affectée par les pluies avec un rapport B/COD de 15 u.a. en moyenne. Toutefois, les pluies 2 et 5 présentent un pic d'intensité plus important par rapport aux autres pluies avec des rapports B/COD de 35 et 25 u.a. respectivement. Ces pics d'intensité ne sont pas en relation avec les débits mesurés ; ceci peut donc laisser supposer un apport ponctuel en MO jeune résultant d'une activité biologique récente et qui peut être le signe d'une pollution particulière.

Ces différences d'intensité de fluorescence observées lors des pluies et pour les différents types de fluorophores par rapport au régime de base, traduisent le fait que la matière organique transportée par la rivière change de nature. En particulier, les augmentations des intensités de fluorescence relatives des fluorophores A B et C peuvent s'expliquer par des sources d'origines différentes de la matière organique. Ces apports doivent être liés :

- d'une part à la mobilisation des composés humiques par l'eau percolant au travers des sols et qui est directement liée à la solubilité de ces composés. Les composés des substances humiques des sols ne sont pas tous mobilisables de la même façon. Ils peuvent être classés des plus facilement mobilisables aux plus fortement retenus dans cet ordre : les acides fulviques puis les acides humiques et enfin les humines. De plus, les fluorophores de type B et A ont un temps de vie court du fait de leur maturation en substance humique et par conséquent leurs stocks dans les sols sont réduits. Par contre, leur production est continue dans le temps, puisqu'ils résultent plus directement de l'activité biologique des sols. Les fluorophore de type C, au contraire, présentent des stocks importants du fait de leur faible mobilité dans les sols et de leur production liée à la maturation des composés A et B.
- Le deuxième facteur influençant les apports peut être relié au temps de contact entre l'eau et les sols qui sont fonction du régime hydrologique du bassin versant. En régime de base, il n'y a pas de ruissellement, les percolations dans des sols sont lentes ou nulles et la matière organique y est soumise à rétention sur les surfaces d'échange minérales. La matière organique des sols ne migre pas vers les rivières et celle qui y est observée provient des berges: les temps de contact entre l'eau et le sol des berges sont longs, il se crée un équilibre de solubilisation de la MO produite sur les berges. En régime de crue, deux apports différents de matière organique humifiée peuvent être distingués: un premier

apport intense et bref correspondant aux ruissellements de surface, apportant par érosion pelliculaire des matières organiques humifiées, AF aussi bien que AH, puis un apport étalé dans le temps correspondant aux eaux de percolation subsuperficielles, susceptibles de transporter les composés les plus mobiles des sols, soit les AF. Par ailleurs, la remobilisation de la MO présente en fond de rivière dans les sédiments et plus mature est susceptible de se produire durant les pics de crue. La quantité de fluorophores de type A et C sera donc augmentée lors des crues, les fluorophores de type A se maintenant à un niveau plus élevé lors de la décrue.

e. Ions majeurs

La Figure 62, présente les évolutions des concentrations en chlore, nitrate et sulfate exprimées en mg.L^{-1} durant les pluies étudiées. Les droites continues représentent les moyennes des concentrations des différents ions mesurées en régime de base et permettent de rendre compte de l'impact des crues.

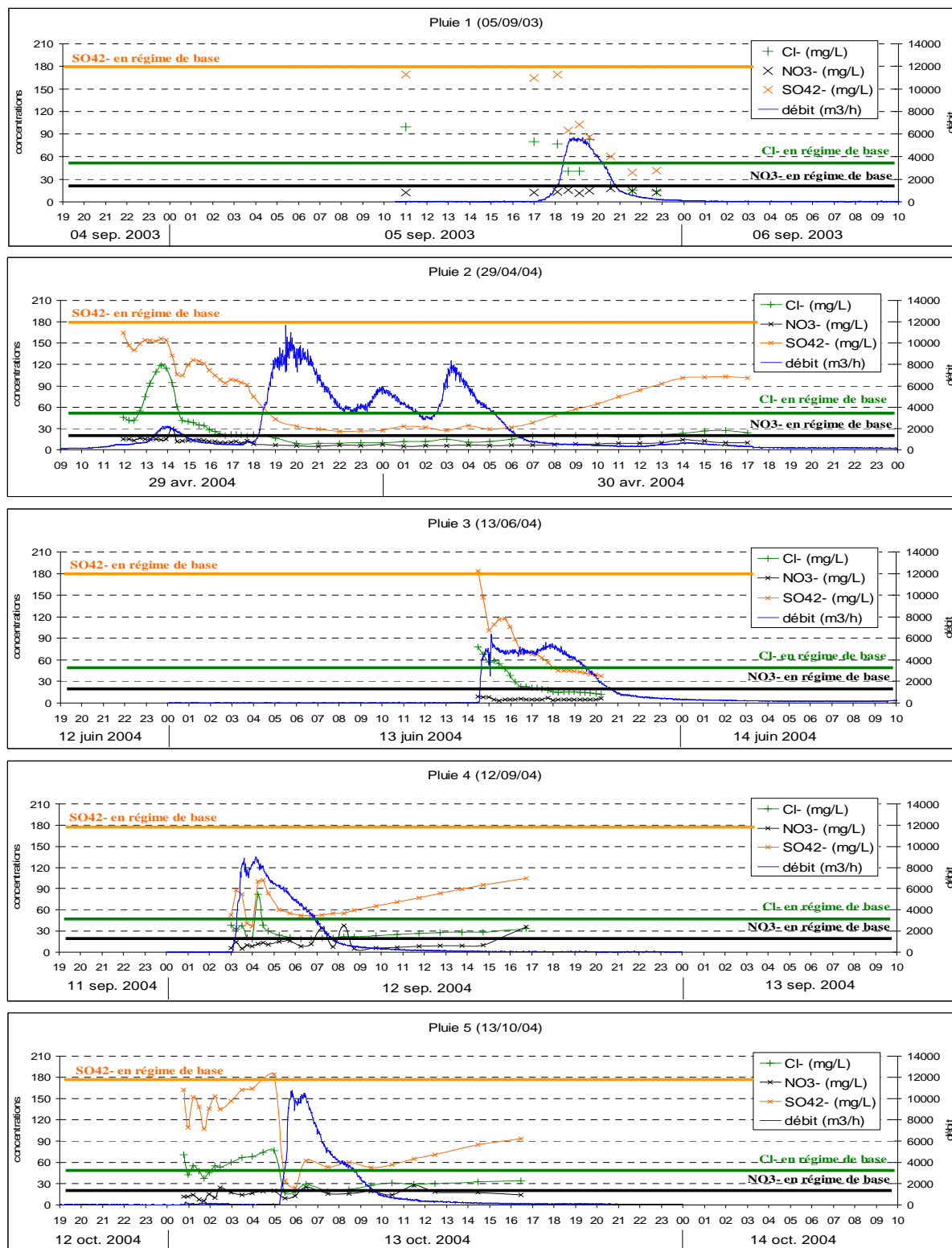


Figure 62 : Evolution des concentrations en anions majeurs durant les 5 crues étudiées.

Dans le cas des anions, qui représentent en grande partie les nutriments, un effet de dilution est engendré par les crues. En effet, lorsque le débit de la rivière augmente, les concentrations en ions (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}) chutent (Figure 62). Ces concentrations varient entre le régime de base et les pluies de la manière suivante (Tableau 18) :

Concentrations en mg.L^{-1}	Régime de base	Pluie 2	Pluie 3	Pluie 4	Pluie 5
Cl^-	53	9	12	18	17
NO_3^-	21	5	7	5	9
SO_4^{2-}	181	26	38	36	24

Tableau 17 : Variation observée entre le régime de base et les 4 dernières pluies étudiées.

Remarque : pour la pluie 5, de 1 heure à 5 heures du matin, les 13 premiers prélèvements ont présenté des concentrations équivalentes à celles du débit de base, la pluie fine n'a donc pas eu d'impact marqué sur la rivière.

Lors des crues, l'augmentation du débit observée est directement imputable aux précipitations. Les eaux de pluies augmentent le volume d'eau transportée par la rivière et la nappe en équilibre avec cette dernière (nappe alluviale). Cette augmentation du débit induit une dilution des concentrations en anions de la rivière. Les eaux de pluie entraînées vers la rivière sont donc peu chargées en ions (Tableau 18), car le temps de contact eaux de pluies/sols est court.

Après cette diminution des concentrations induites par la crue, le retour aux concentrations du régime de base est long, plus de 11 heures (Figure 62). Ceci indique que les phénomènes d'équilibre (dissolution, précipitation) entre le substrat et les eaux de la rivière, contrôlant les concentrations ioniques du régime de base, sont relativement lents.

Le Tableau 19 donne une idée des faibles gammes de concentrations en ions majeurs rencontrées dans les eaux de pluie d'après Bonneau et al. (1992):

Ions majeurs	Gamme de concentration en mg.L^{-1}	Ions majeurs	Gamme de concentration en mg.L^{-1}
Cl^-	$1,2 < C < 2,04$	K^+	$0,21 < C < 1,02$
NO_3^-	$0,32 < C < 0,55$	Ca^{2+}	$0,2 < C < 0,43$
SO_4^{2-}	$0,67 < C < 1,2$	Mg^{2+}	$0,04 < C < 0,08$
Na^+	$0,36 < C < 0,61$	NH_4^+	$0,36 < C < 1,7$

Tableau 18 : Concentrations en ions majeurs des eaux de pluie en mg.L^{-1} d'après Bonneau et al. 1992.

Les pluies 2 et 4 présentent, en plus du phénomène de dilution décrit précédemment, un pic de concentration en chlore très ponctuel 120 et 82 mg.L^{-1} respectivement (Figure 62). Ceci implique une source supplémentaire, non régulière, enrichissant les eaux de la rivière. Les causes de cet apport sont peut être en relation avec des travaux agricoles.

- La pluie 5 intervient en septembre, période des vendanges pendant laquelle l'activité agricole est intense et où les coopératives fonctionnent à plein régime. Ceci induit un nettoyage quasi quotidien des cuves et des surfaces pouvant induire une contamination du milieu par le chlore.
- La pluie 2 survient en avril. Cette période correspond à la reprise des activités de jardinage chez les particuliers et au développement des parasites sur les plantes. Il y a alors une utilisation d'engrais et de produits phytosanitaires qui cumulée pour tous les particuliers peut devenir importante et avoir un impact sur la composition des eaux de collecte urbaines.

La Figure 63, représente l'évolution durant les 5 pluies, des concentrations exprimées en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ du sodium, potassium, magnésium et calcium. Pour la représentation graphique, afin d'avoir la même échelle que celle les autres ions, les concentrations du sodium et du calcium ont été divisées par 10. Les moyennes des différents cations mesurées pour le fonctionnement de base ont été représentées par des droites continues.

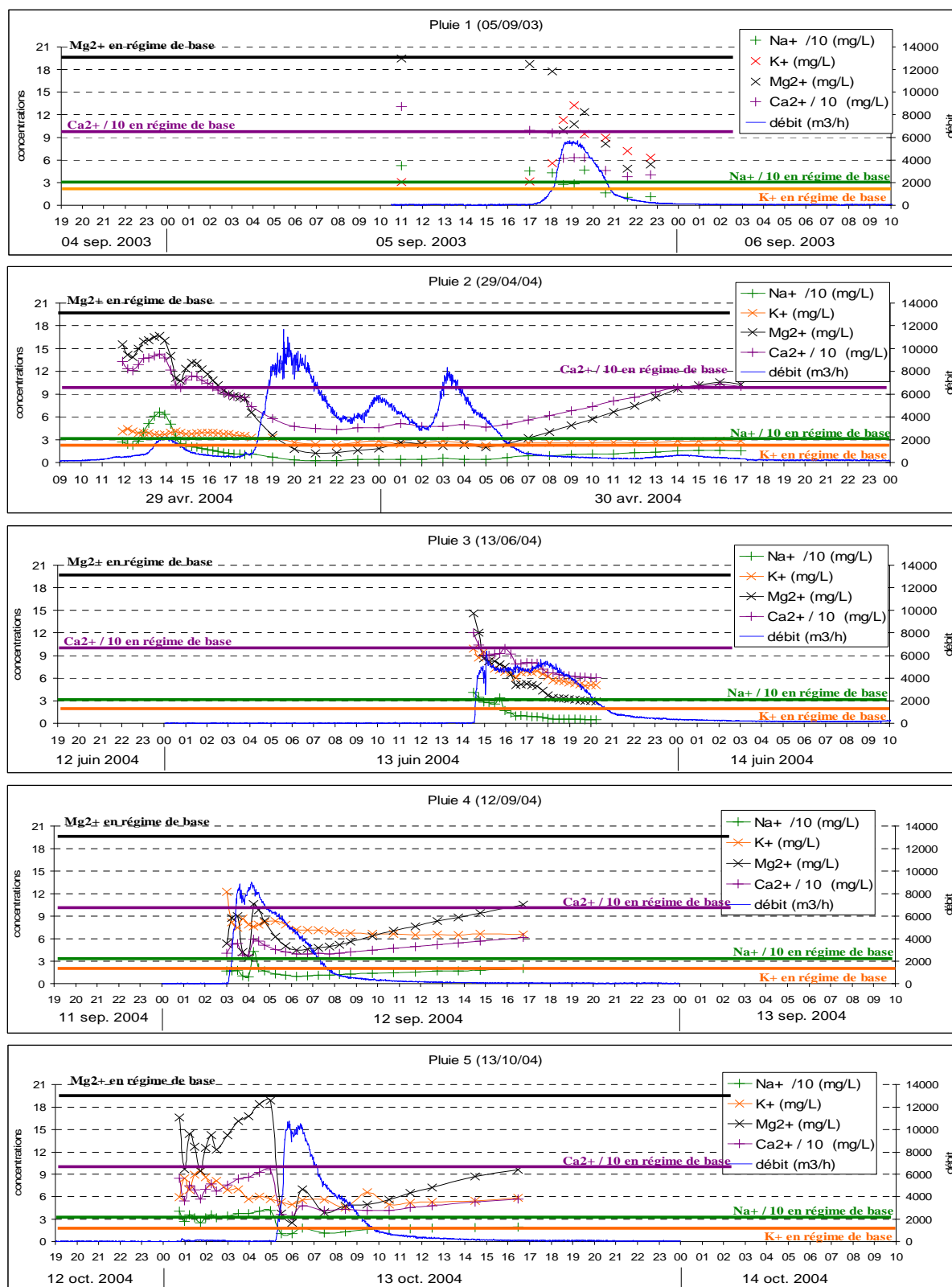


Figure 63 : Evolution des concentrations en cations majeurs durant les 5 crues étudiées.

Les mêmes variations que celles observées pour les anions (Figure 62) ont été constatées pour les cations (Figure 63). Ainsi, les crues provoquent une dilution des concentrations en cations Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} , celles-ci passant de 33 ; 20 et 101 $\text{mg.L}^{-1} \pm 1\%$ respectivement en régime de base à :

- 2 ; 1,2 et 43 mg.L^{-1} pour la pluie 2,
- 5 ; 3 et 60 mg.L^{-1} pour la pluie 3,
- 9 ; 4 et 38 mg.L^{-1} pour la pluie 4,
- 10 ; 2,5 et 34 mg.L^{-1} pour la pluie 5.

En ce qui concerne le potassium, comme à pu l'observer A. Devez (2004), il présente l'évolution inverse à celle des autres cations. Les eaux de pluies ont tendance à enrichir l'eau de la rivière. En effet, lors des crues les concentrations en K^+ passent de 2,4 $\text{mg.L}^{-1} \pm 1,5\%$ valeurs en régime de base :

- 4 mg.L^{-1} pour la pluie 2,
- 10 mg.L^{-1} pour la pluie 3,
- 12 mg.L^{-1} pour la pluie 4,
- 9 mg.L^{-1} pour la pluie 5.

Dans le cas du potassium, cette augmentation ne peut pas être due aux eaux de pluie elle-mêmes (Tableau 19) mais plutôt au lessivage des sols probablement plus chargés en potassium.

Pour les pluies 2 et 4, un pic ponctuel, principalement pour Mg^{2+} , Ca^{2+} et Na^+ , est encore observé. Les causes de cet apport sont certainement les mêmes que celles décrites précédemment pour le cas du chlore.

		pluie 1	pluie 2	pluie 3	pluie 4	pluie 5
Cl ⁻	Flux maximum (kg.min^{-1})	6,8	3,9	5,2	11,9	5,0
	Apport durant la crue (kg)	800	1236	711	826	718
NO ₂ ⁻	Flux maximum (kg.min^{-1})	0,6	0,1	0,1	0,0	0,1
	Apport durant la crue (kg)	37	24	5	5	20
NO ₃ ⁻	Flux maximum (kg.min^{-1})	1,4	1,0	0,7	1,8	4,3
	Apport durant la crue (kg)	238	524	133	343	547
HPO ₄ ⁻	Flux maximum (kg.min^{-1})	0,5	0,1	0,1	0,2	0,2
	Apport durant la crue (kg)	53	33	3	17	25
SO ₄ ²⁻	Flux maximum (kg.min^{-1})	9,5	6,1	10,9	14,5	10,6
	Apport durant la crue (kg)	1386	3202	1814	1869	1564
Na ⁺	Flux maximum (kg.min^{-1})	3,9	2,2	2,6	6,2	3,1
	Apport durant la crue (kg)	495	544	332	443	434
K ⁺	Flux maximum (kg.min^{-1})	1,2	0,5	0,7	1,1	0,9
	Apport durant la crue (kg)	156	208	164	217	158
Mg ²⁺	Flux maximum (kg.min^{-1})	1,0	0,6	0,9	1,5	1,2
	Apport durant la crue (kg)	168	252	136	184	153
Ca ²⁺	Flux maximum (kg.min^{-1})	5,8	8,2	8,2	8,6	8,2
	Apport durant la crue (kg)	974	4242	1939	1296	1271

Tableau 19: Récapitulatif des flux maximums ioniques engendrés par les crues étudiées.

Lorsque l'on s'attarde sur les flux de nutriments (NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) nous pouvons voir que, malgré la dilution engendrée par les crues, les volumes d'eau entraînés sont tels que les flux sont importants (Tableau 20). Ceci a pour conséquence un enrichissement du milieu qui se traduit par un accroissement du développement des macrophytes et du plancton et qui peut aboutir au niveau de l'embouchure de la rivière à une eutrophisation des eaux.

f. Pollution Métallique

Dans le cas des métaux analysés, le comportement est très différent de ce qui vient d'être observé pour les ions majeurs. Les pluies ne provoquent pas dans ce cas de dilution, mais plutôt une augmentation des concentrations.

Afin de ne pas surcharger les graphiques suivants, les barres d'erreurs n'ont pas été incluses sur les graphiques.

La Figure 64 présente l'évolution durant les pluies, des concentrations en zinc dissous en $\mu\text{g.L}^{-1}$ et des concentrations en zinc contenu dans les particules en mg.kg^{-1} . Pour les pluies 2 à 5 les concentrations en zinc dissous ont été multipliées par 100, pour que les variations ne soient pas masquées par l'échelle des concentrations en zinc de la fraction particulaire. La droite représente la moyenne des concentrations en zinc dissous durant le régime de base (données 2003). Pour tous les métaux particulaires, les concentrations en régime de base n'ont pas pu être déterminées.

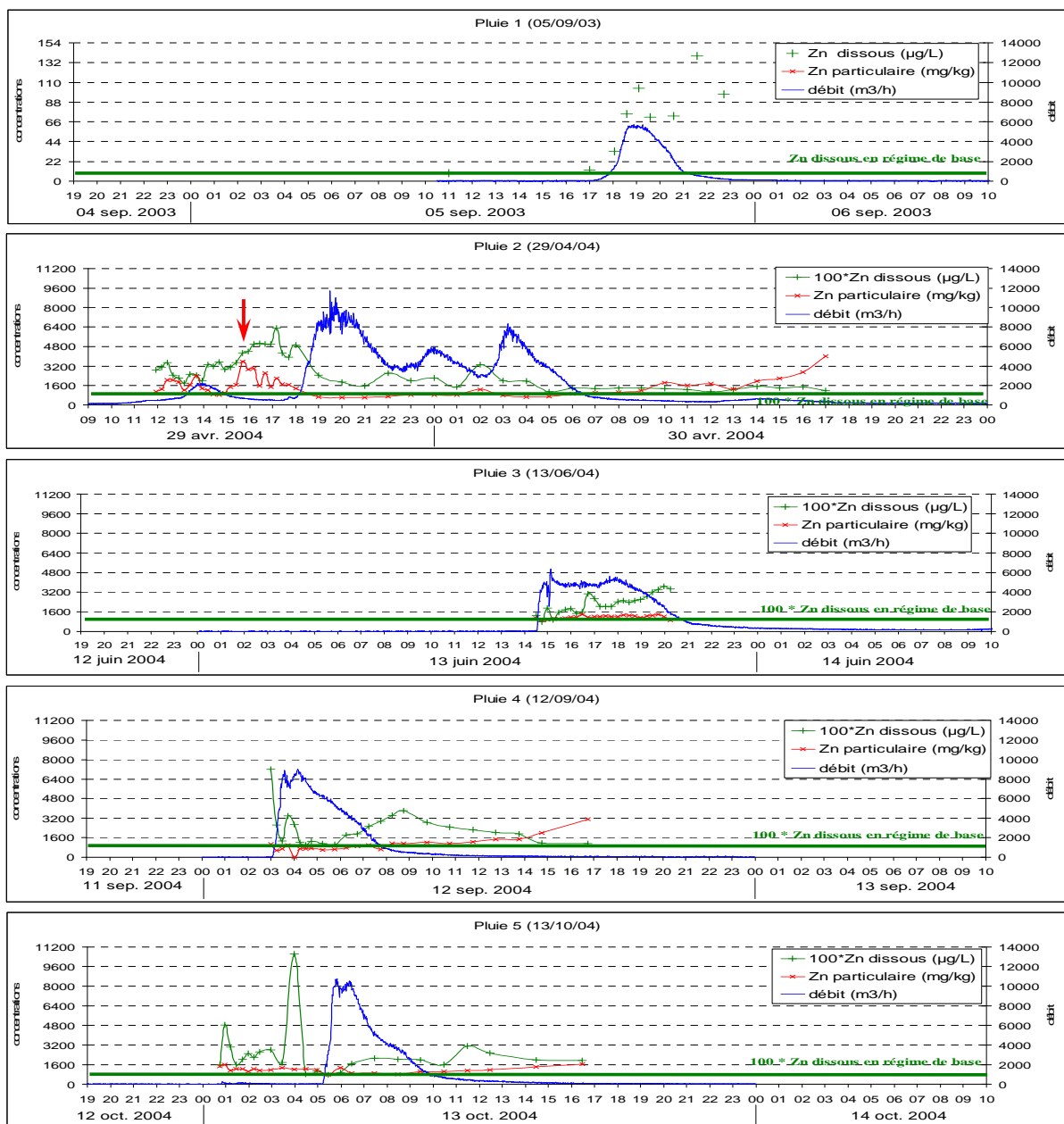


Figure 64 : Evolution des concentrations en zinc durant les 5 crues étudiées.

Lors de l'étude du fonctionnement de base de la rivière, nous avons vu que les concentrations étaient habituellement de $10 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 1\%$ de zinc. Dans le cas de l'étude des crues, nous pouvons voir une augmentation des concentrations comprises entre 40 et $140 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 1\%$. Cette augmentation est progressive pour les pluies 2 et 3 et elle s'observe avec un temps retard par rapport au pic de crue. Cet apport peut être dû à une source de pollution diffuse mettant un certain temps à atteindre le cours d'eau. Elle peut également s'expliquer par le fait que le point de prélèvement soit situé en aval du bassin versant de l'Eygoutier et donc que les phénomènes liés à l'arrivée de la pluie soient observés de manière décalée par rapport au début de l'épisode.

Pour la pluie 2, le pic de concentration observé est provoqué par les premières précipitations, pourtant faibles qui n'induisent un débit que de $2000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, alors que les précipitations suivantes beaucoup plus fortes induisant un débit que de 6000 à $12000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, ne provoquent que de faibles augmentations en apports métalliques (20 à $30 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 1\%$). Ceci peut s'expliquer par le lessivage lors de la première pluie.

En ce qui concerne les pluies 1, 4 et 5, qui représentent les pluies succédant l'été, nous pouvons observer deux pics. Le premier, le plus important, se produit juste en début de crue. Il correspond à un apport important de métaux rapidement mobilisables. Le second plus tardif et moins important, présente un décalage par rapport au pic de crue et peut correspondre au même type d'apport que les pluies 2 et 3.

Pour ce qui est de la composition en Zn des particules, les concentrations sont relativement stables, aux alentours de $1000 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 1,5\%$. En revanche une légère augmentation en fin de crue peut laisser supposer que les concentrations en Zn particulaire entraînées durant le fonctionnement de base de la rivière seraient plus élevées que celles du fonctionnement de crue, ou encore que les crues ont un impact tardif sur l'apport en Zn particulaire. La pluie 2 présente néanmoins un pic important (flèche rouge sur la Figure 64) qui se détache de la tendance décrite précédemment. Ce pic laisse supposer que lors de cet événement, il y a eu un transport de particules plus chargées en zinc durant un court laps de temps, qui pourrait être mis en relation avec un événement particulier.

	Pluie 1		Pluie 2		Pluie 3		Pluie 4		Pluie 5	
	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire
Flux (g.min^{-1}) maximum	9,5	non déterminée	3,5	27,7	2,5	21,2	4,4	190	2,9	99,4
Apport (g) de la crue	1324	non déterminée	1575	6336	534	3483	502	14136	500	8070
Débit ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) maximum	5529		9451		5307		8692		10164	

Tableau 20 : Récapitulatif des débits et flux maximums de zinc engendrés par les crues étudiées.

Les quantités de zinc transportées durant les crues se retrouvent en grande partie dans la fraction particulaire. Ces apports particuliers pour des pluies de 7 heures au maximum sont de plusieurs kg (de 3,5 à 14 kg), alors que les apports dissous atteignent au maximum 1 kg. Les flux dissous ($2,5$ à $4,4 \text{ g.min}^{-1}$) bien que plus faibles que les flux particulaire (21 à 190 g.min^{-1}), sont importants car des valeurs de 5 g.min^{-1} ne sont pas négligeables et que la forme dissoute est la plus disponible vis-à-vis du milieu et des organismes.

La Figure 65 présente les variations induites par les pluies des concentrations en cuivre dissous en $\mu\text{g.L}^{-1}$ (en vert) et en cuivre contenu dans les particules en mg.kg^{-1} (en rouge). La droite indique les concentrations de cuivre dissous mesurées en fonctionnement de base. Les mesures de cuivre dissous des pluies 2 à 5 ont été multipliées par 100, pour les situer à la même échelle que les autres concentrations.

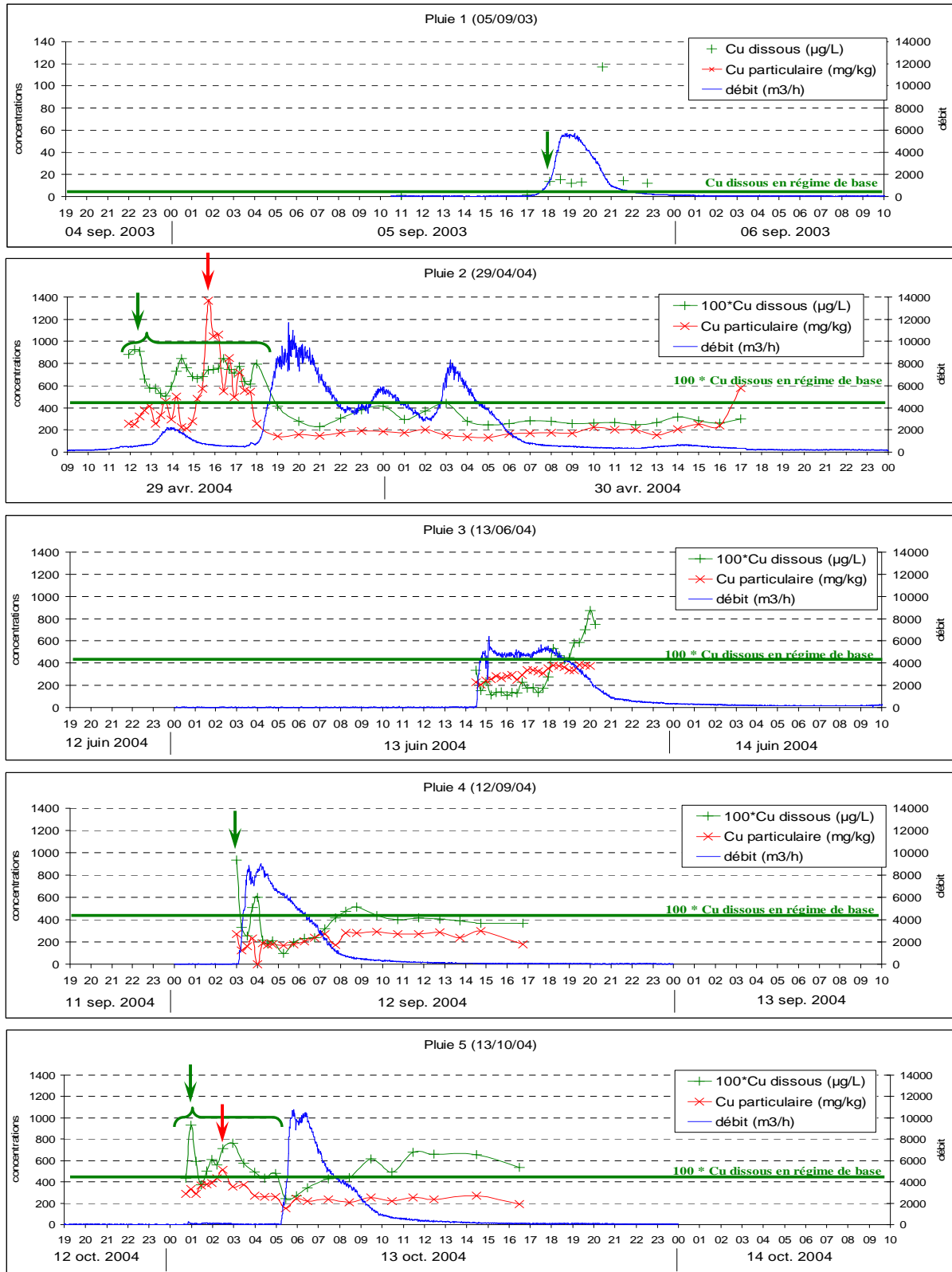


Figure 65 : Evolution des concentrations en cuivre durant les 5 crues étudiées.

Les concentrations obtenues pour le débit de base (donnée 2003) sont de $4,5 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 1\%$ de cuivre dissous. Dans ces conditions, d'après les graphiques précédents, nous pouvons voir que les concentrations en cuivre augmentent brutalement en début de crue (flèches vertes sur la Figure 65) suivie d'une dilution. Ceci peut s'expliquer par un effet de « chasse » provoqué par l'eau de ruissellement. Les orages apportant très rapidement de grands volumes d'eau, le cuivre des sols est alors rapidement entraîné. Par la suite, l'eau ruisselle sur un sol « lavé » et sera donc moins concentré que l'eau de la rivière.

Pour les pluies 2 et 5, le début de l'épisode pluvieux correspond à une pluie modérée qui, par effet de lessivage, conduit à une augmentation des concentrations. Cette dernière est suivie par un plateau dont la concentration en cuivre dissous est de $7,5 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 1\%$ (accolades vertes sur la Figure 65). Le début de ces pluies correspond à un flux modéré et régulier, l'entraînement du cuivre se produit de manière continue et se répartit dans le temps de façon homogène. Les orages qui suivent, beaucoup plus violents et avec des flux importants, provoquent une dilution. Les concentrations chutent alors jusqu'à 2 et $1 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 1\%$ pour les pluies 2 et 5 respectivement. La première pluie, relativement faible, a donc pu entraîner le cuivre facilement mobilisable des sols du bassin versant et ne laissant aux autres pluies, bien que plus fortes, qu'une faible quantité de cuivre.

Pour la pluie 3, il se produit seulement une dilution, les concentrations passant de $4,5$ à $1,5 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 1\%$. Ensuite, au fur et à mesure, les concentrations remontent pour atteindre un niveau supérieur à celui du fonctionnement de base ($8 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 1\%$).

La pluie 4 présente un pic de concentration pour le premier pic de débit ($9,5 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 1\%$) suivi d'un effet de dilution. Puis une heure après le début de la pluie, un deuxième pic de concentration survient. Celui-ci a déjà été observé pour les ions majeurs et le zinc. Ensuite, un retour à des valeurs faibles de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ a lieu, et en fin de crue les valeurs tendent vers celles du régime de base. Le deuxième pic observé peut être causé, comme cela a été évoqué précédemment, par l'utilisation de produits de nettoyage des coopératives viticoles.

Les concentrations en cuivre particulaire présentent des valeurs relativement constantes ($200 \text{mg.kg}^{-1} \pm 1\%$).

Lors de la première pluie modérée des épisodes 2 et 5, un pic de concentrations en cuivre particulaire est observé (flèches rouges sur la Figure 65). Les particules transportées dans cette période ont une composition différente, elles présentent une charge en cuivre plus importante que celle mesurée en régime de base (jusqu'à 1400 et 500mg.kg^{-1} respectivement pour les pluies 2 et 5).

	Pluie 1		Pluie 2		Pluie 3		Pluie 4		Pluie 5	
	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire
Flux (g.min^{-1}) maximum	4,2	non déterminée	0,6	6,1	0,4	5,2	0,8	43,6	0,6	17,7
Apport (g) de la crue	441	non déterminée	272	1423	71	885	79	3476	114	1717
Débit ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) maximum	5529		9451		5307		8692		10164	

Tableau 21: Récapitulatif des débits et flux maximums de cuivre engendrés par les crues étudiées.

Ainsi, la majeure partie du cuivre transportée par cette rivière, comme pour Zn, est principalement sous forme particulaire (1 à $3,5 \text{kg}$). En revanche, les quantités dissoutes ne sont pas négligeables, de 71 à 441g de cuivre dissous pour des pluies ne durant pas plus de 6

heures. Cet apport de métal libre est problématique car les quantités apportées sont importantes et du fait de la disponibilité importante de cette forme métallique, elles ont un impact direct sur les populations biologiques du milieu récepteur.

Les apports particulaires, très importants, sont moins problématiques car les particules vont avoir tendance à sédimenter. La pollution potentielle sera donc davantage stockée dans les sédiments. L'équilibre avec l'eau sous-jacente provoquera la re-mobilisation du métal, mais ce dernier sera diffusé que progressivement et posera donc moins de problèmes. A ce phénomène, peut s'ajouter la remise en suspension des sédiments provoqués par la bioturbation et les turbulences induites lors des orages.

La Figure 66 présente l'impact des pluies sur les concentrations en plomb dissous en $\mu\text{g.L}^{-1}$ et en plomb dans la fraction particulaire en mg.kg^{-1} . La droite verte représente la concentration moyenne en plomb dans la fraction dissoute durant le fonctionnement de base.

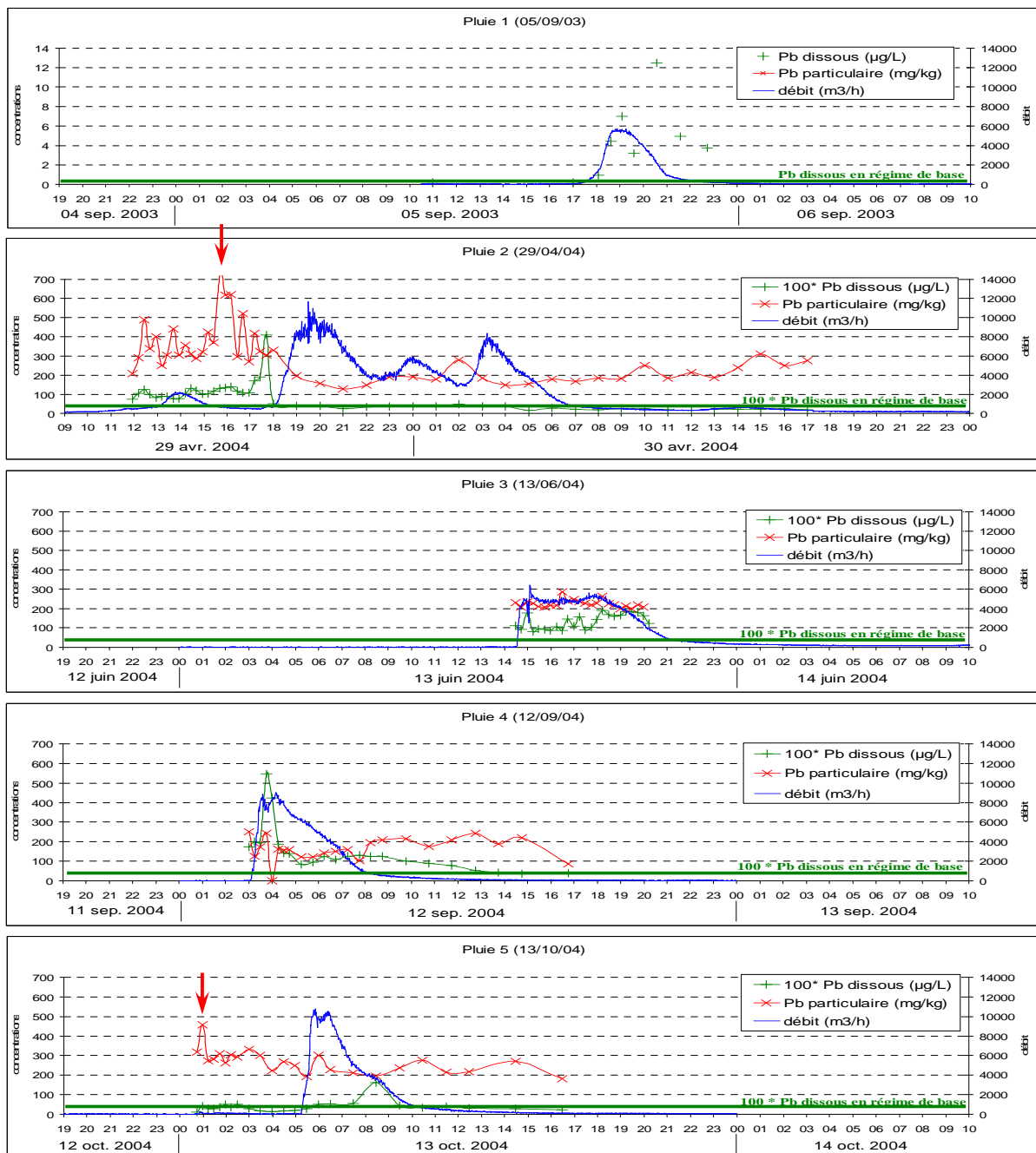


Figure 66 : Evolution des concentrations en plomb durant les 5 crues étudiées.

Durant l'étude du fonctionnement de base de la rivière, les concentrations mesurées étaient de l'ordre de $0,4 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 2\%$. Dans le cas des crues, la Figure 66 indique que cette concentration augmente de 3 à 14 fois selon les pluies par rapport au régime de base pour atteindre des valeurs allant jusqu'à $5,5 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 2\%$.

Cet apport en plomb est relativement progressif pour l'ensemble des pluies, sauf pour la pluie 4 qui présente un pic important une heure après le début de l'épisode. Ce pic a déjà été observé précédemment, et en particulier pour les ions majeurs. Cela semble confirmer l'hypothèse d'un apport anthropique local qui pourrait être dû aux coopératives viticoles.

Pour l'événement pluvieux numéro 2, une fois de plus, c'est la pluie modérée du début qui entraîne un apport important de plomb, les orages qui lui font suite ayant de forts débits ont plutôt tendance à diluer les teneurs en plomb et à les ramener aux valeurs déterminées pour le fonctionnement de base.

La concentration du plomb particulaire semble être constante avec une valeur de l'ordre de $200 \text{mg.kg}^{-1} \pm 2\%$ avec toutefois deux exceptions pour les événements 2 et 5. Dans ces deux cas, les pluies modérées qui précèdent les orages violents entraînent des particules plus chargées en plomb pour atteindre des concentrations de 500 et même $700 \text{mg.kg}^{-1} \pm 2\%$ pour les événements 5 et 2 respectivement (flèches rouges sur la Figure 66).

	Pluie 1		Pluie 2		Pluie 3		Pluie 4		Pluie 5	
	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire
Flux (g.min^{-1}) maximum	0,6	non déterminée	0,1	8,4	0,2	5,0	0,7	46,7	0,1	22,0
Apport (g) de la crue	86,5	non déterminée	30,9	1576,0	32,6	701,3	50,5	3123,9	18,4	1901,2
Débit ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) maximum	5529		9451		5307		8692		10164	

Tableau 22 : Récapitulatif des débits et flux maximums de plomb engendrés par les crues étudiées.

D'après le Tableau 23, les apports sont principalement liés à la fraction particulaire. Les quantités de plomb dissous rejetées en mer durant des crues de quelques heures (7h en moyenne pour les pluies étudiées) peuvent aller de 18 à 50 g. Ceci peut paraître faible comparé aux apports particuliers (0,7 à 3 kg), mais comme pour le cuivre, la forme libre du plomb est la plus réactive et directement biodisponibles pour les organismes ubiquistes, rendant ainsi cette forme plus chimiotoxique.

Les quantités de plomb particulaire sont importantes mais elles ne sont pas directement biodisponibles. Cependant, le métal piégé dans les sédiments va être diffusé progressivement et rendu bio-disponible par dégradation microbienne, mais l'apport sera réparti sur de longue période et son effet moins important que les pics de plomb dissous provoqué lors des crues.

La Figure 67 représente les concentrations en cadmium dissous en $\mu\text{g.L}^{-1}$ et en cadmium particulaires en mg.kg^{-1} mesurées pendant les pluies. Les concentrations moyennes en cadmium dissous durant le fonctionnement de base sont représentées par la droite verte.

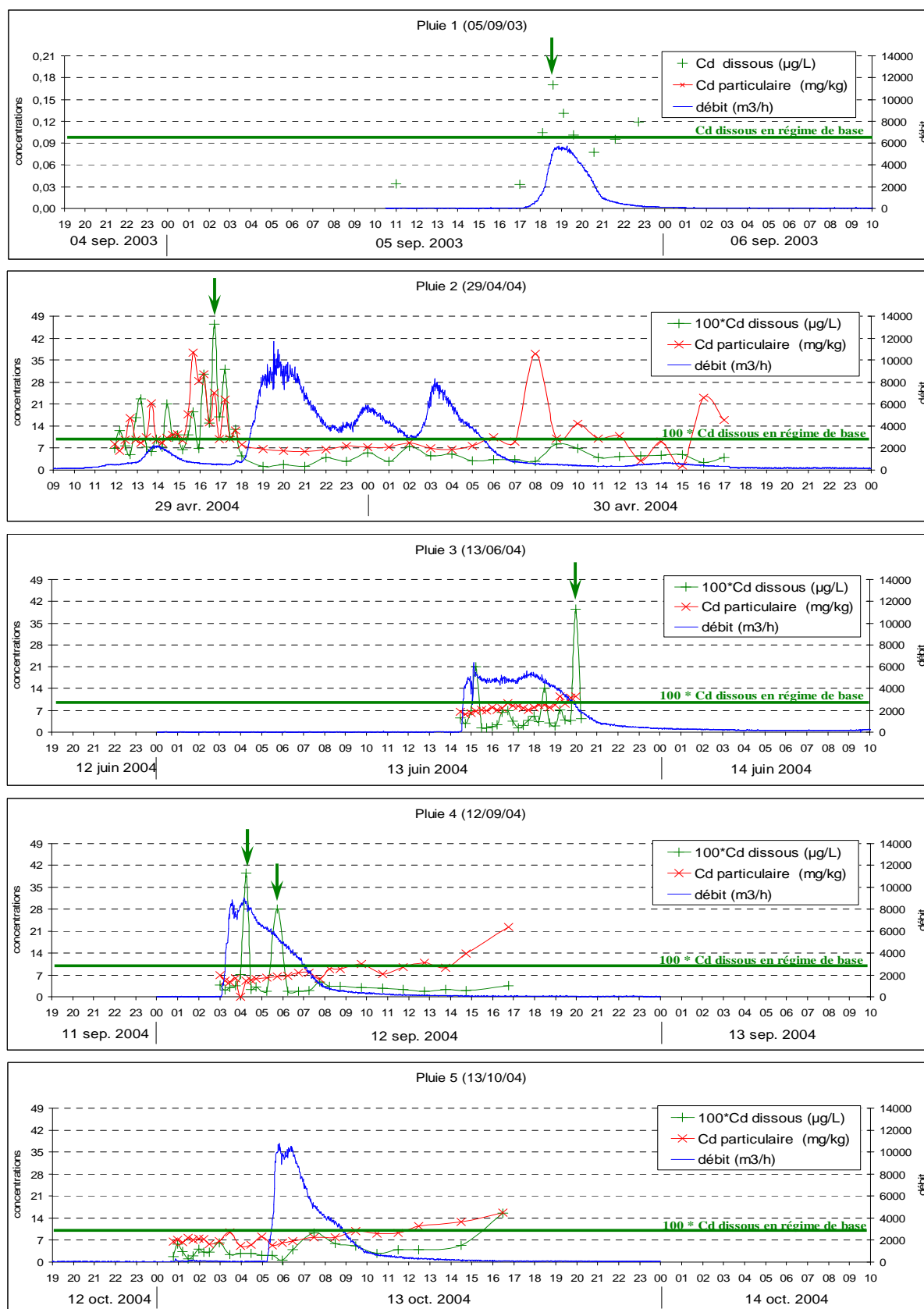


Figure 67 : Evolution des concentrations en cadmium durant les 5 crues étudiées.

Les concentrations durant le débit de base (donnée 2003) sont de l'ordre de $0,04 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 6\%$. Dans la Figure 67 nous pouvons voir que durant les crues, les concentrations ne varient pas énormément par rapport à cette valeur de base. Toutefois, certains pics de concentration apparaissent (flèches vertes sur la Figure 67).

- La pluie 1, provoque un pic de concentration ($0,17 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 6\%$) en début de crue et un second pic ($0,12 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 6\%$) en fin de crue, 4 heures après.
- Lors de l'événement pluvieux 2, un pic de cadmium ($0,42 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 6\%$) peut être mis en relation avec l'arrivée de la première pluie. Comme cela a été décrit précédemment pour les autres métaux, les pluies suivantes entraînent une baisse des concentrations jusqu'aux valeurs mesurées pour le régime de base.
- La pluie 3, présente deux pics, un en début de crue et un en fin de crue.
- Sur la crue 4, 2 pics se détachent également. Un à 4 heures du matin et un autre vers 6 heures.
- La pluie 5 présente quant à elle un léger pic ($0,1 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 6\%$) lors de l'orage (7h30).

Certains de ces pics peuvent être expliqués par les effets de l'activité agricole, et en particulier viticole, évoquée précédemment pour les autres métaux. En revanche, l'origine de la majeure partie des pics semble aléatoire. Ceux-ci peuvent être liées à la mesure elle-même car étant donnée les concentrations faibles mesurées et proches de la limite de détection de l'appareil, elles peuvent être ainsi entachées d'une erreur importante. Malgré cela, les valeurs de concentrations mesurées en cadmium ne sont pas problématiques au niveau environnemental et au niveau de leur impact sur les organismes vivants.

Pour le cadmium particulaire, les concentrations en régime de base semblent être constantes avec une moyenne de l'ordre de $7 \text{mg.kg}^{-1} \pm 3\%$. Comme pour les autres métaux, un apport en particules plus chargées en métal peut être observé au début de l'épisode pluvieux, pour une pluie relativement modérée. Par exemple, pour l'épisode n°2, apport de cadmium particulaire de $37 \text{mg.kg}^{-1} \pm 3\%$ a été mesuré.

	Pluie 1		Pluie 2		Pluie 3		Pluie 4		Pluie 5	
	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire	dissous	particulaire
Flux (mg.min^{-1}) maximum	15	non déterminée	7	288	18	133	57	1295	8	452
Apport (g) de la crue	1,9	non déterminée	3,0	60,6	1,4	23,0	2,3	108,6	1,3	51,9
Débit ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) maximum	5529		9451		5307		8692		10164	

Tableau 23 : Récapitulatif des débits et flux maximums de cadmium engendrés par les crues étudiées.

Comme pour les autres métaux, le Cd est donc majoritairement transporté sous forme particulaire. Les quantités de cadmium transportées durant les crues sont bien plus faibles que pour les autres métaux, mais du fait de la forte toxicité de Cd, il paraît indispensable d'apporter une vigilance accrue sur les valeurs de cadmium.

g. Etude statistique

L'étude de la variation de l'ensemble des paramètres étudiés précédemment est basée sur des observations visuelles réalisées à partir des graphiques représentant les valeurs mesurées en fonction du temps superposées au débit enregistré. Cette interprétation synchronique est bien sûr dépendante de la perception de l'observateur. Une interprétation complémentaire, essentiellement diachronique, peut être obtenue par analyse statistique. Ce travail fait l'objet de la partie suivante.

Durant l'étude statistique, des abréviations ont été utilisées pour identifier les paramètres mesurés. Ces abréviations sont résumées dans le Tableau 25 :

Débit	Débit	dCu	Cu dissous
Vitesse	Vitesse	Cd	Cd particulaire
MES 0,45μ	MES obtenu à partir des filtres à 0,45μ	Cr	Cr particulaire
MES 0,7μ	MES obtenu à partir des filtres à 0,7μ	Cu	Cu particulaire
COD	Carbone Organique Dissous	Fe	Fe particulaire
COP	Carbone Organique Particulaire	Mn	Mn particulaire
C	Intensité de fluorescence des fluorophores de type C	Ni	Ni particulaire
A	Intensité de fluorescence des fluorophores de type A	Pb	Pb particulaire
B	Intensité de fluorescence des fluorophores de type B	Zn	Zn particulaire
C/COD	Rapport de l'intensité de fluorescence des fluorophores de type C et du COD	Cl	Cl particulaire
A/COD	Rapport de l'intensité de fluorescence des fluorophores de type A et du COD	NO2	Concentration en ion NO ₂ ⁻
B/COD	Rapport de l'intensité de fluorescence des fluorophores de type B et du COD	NO3	Concentration en ion NO ₃ ⁻
C/A	Rapport de l'intensité de fluorescence des fluorophores de type C et A	HPO4	Concentration en ion HPO ₄ ²⁻
C/B	Rapport de l'intensité de fluorescence des fluorophores de type C et B	SO4	Concentration en ion SO ₄ ²⁻
A/B	Rapport de l'intensité de fluorescence des fluorophores de type A et B	Na	Concentration en ion Na ⁺
dPb	Concentration en Pb dissous	K	Concentration en ion K ⁺
dCd	Concentration en Cd dissous	Mg	Concentration en ion Mg ²⁺
dZn	Concentration en Zn dissous	Ca	Concentration en ion Ca ²⁺

Tableau 24 : Abréviations utilisées dans les ACP.

ACP globale

Lorsque l'on réalise une ACP en intégrant toutes les pluies avec l'ensemble des paramètres mesurés (Figure 68), la variance expliquée par les 2 premiers axes factoriels n'est que de 41,89%. Ceci indique alors que cette analyse ne décrit pas très précisément les variations observées.

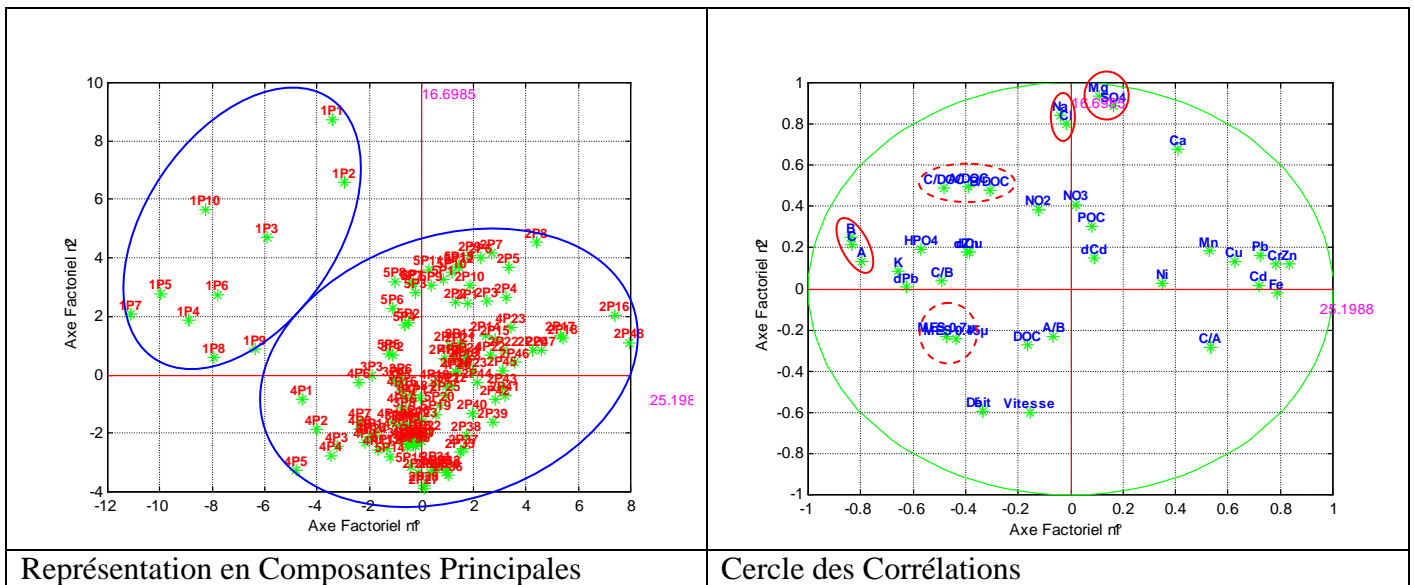


Figure 68 : ACP avec toutes les pluies (1, 2, 3, 4 et 5).

Néanmoins, d’après le cercle des corrélations (Figure 68), certains paramètres semblent être corrélés, comme par exemple (A, B et C) ; (Na⁺ et Cl⁻) ; (Mg²⁺ et SO₄²⁻). D’autres points sont proches les uns des autres, mais éloignés du cercle des corrélations, c’est le cas des paramètres (C/COD, A/COD et B/COD) ; («MES 0,45», «MES 0,7»). Pour s’assurer de leur bonne corrélation il est donc indispensable de vérifier cette hypothèse dans le tableau des corrélations (annexe 7). Il ressort de cette première analyse que les paramètres listés ci-après (Tableau 26) sont corrélés entre eux. En revanche la variance expliquée par les axes factoriels est faible, ce qui signifie que les corrélations observées ici ne sont pas toujours le reflet du comportement global des échantillons. Il faut donc prendre avec précaution les résultats suivants.

Paramètres corrélés	N° du commentaire	Coefficients de corrélation r ²
«MES 0,45» ; «MES 0,7»	1	0,99
A ; B ; C	2	0,93 < r ² < 0,96
A/COD ; B/COD ; C/COD	2	0,88 < r ² < 0,97
Cr ; Zn	3	0,93
Cl ; Na	4	0,99
Mg et SO ₄ ²⁻	5	0,97

Tableau 25 : Récapitulatif des principales corrélations de l’ACP globale.

- 1 : Ce résultat indique que les MES obtenu avec les 2 différents seuils de coupure présentent la même évolution.
- 2 : La bonne corrélation des paramètres A, B et C, tend à montrer que ces trois fluorophores évoluent de la même façon lors des crues. Ceci est en contradiction partielle avec l’observation des variations temporelles faites ci avant. Effectivement, la variance expliquée par les axes factoriels est faible et nous verrons par la suite que la conclusion apportée ci-dessus n’est pas tout à fait juste. Les paramètres A/COD, B/COD, C/COD ont aussi une très bonne corrélation puisque se sont les mêmes paramètres que précédemment corrigés de la teneur en carbone dissous.

- 3 : Le Cr et Zn particuliers évoluent de la même manière, ces 2 métaux pourraient donc être transportés sur les mêmes particules, ou par des particules ayant la même origine.
- 4 : La très bonne corrélation entre les ions chlorure et les ions sodium s'explique en considérant comme source principale le chlorure de sodium (NaCl).
- 5 : La corrélation entre les ions magnésium et les ions sulfate suppose une source de type sulfate de magnésium $MgSO_4$.

Si l'on s'attarde maintenant à la représentation des individus en composantes principales, nous pouvons voir que deux grands ensembles se détachent. Le premier, à gauche sur la Figure 68 est constitué uniquement des individus de la pluie 1. Le second à droite de la Figure 68 est représenté par l'ensemble des individus des autres pluies. La pluie 1 semble donc être très différente des autres pluies. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que cette première pluie n'ait pas du tout été échantillonnée et analysée de la même façon que les pluies suivantes. En effet, pour la pluie n°1, le laboratoire ne s'était pas encore équipé du préleveur automatique et de la sonde multi-paramètres, le digesteur micro-ondes n'était pas disponible et l'accès à un appareil ICP-MS n'était pas encore acquis. Enfin, pour cette pluie 1, un échantillonnage très limité a été réalisé, donnant un nombre d'analyses plus restreintes. Pour toutes ces raisons et dans le but d'améliorer la variance expliquée par les 2 principaux axes factoriels de la Figure 68, une seconde ACP a été réalisée sans prendre en compte les individus de la pluie 1. Les résultats de cette analyse sont présentés dans la Figure 69.

ACP de toutes les pluies sauf la pluie 1

Cette nouvelle ACP excluant la pluie 1 présente une variance expliquée par les 2 premiers axes factoriels très légèrement inférieure à l'ACP globale avec 40,60% et reste donc faible. Pas plus que la précédente, cette analyse n'explique de manière définitive les variations observées.

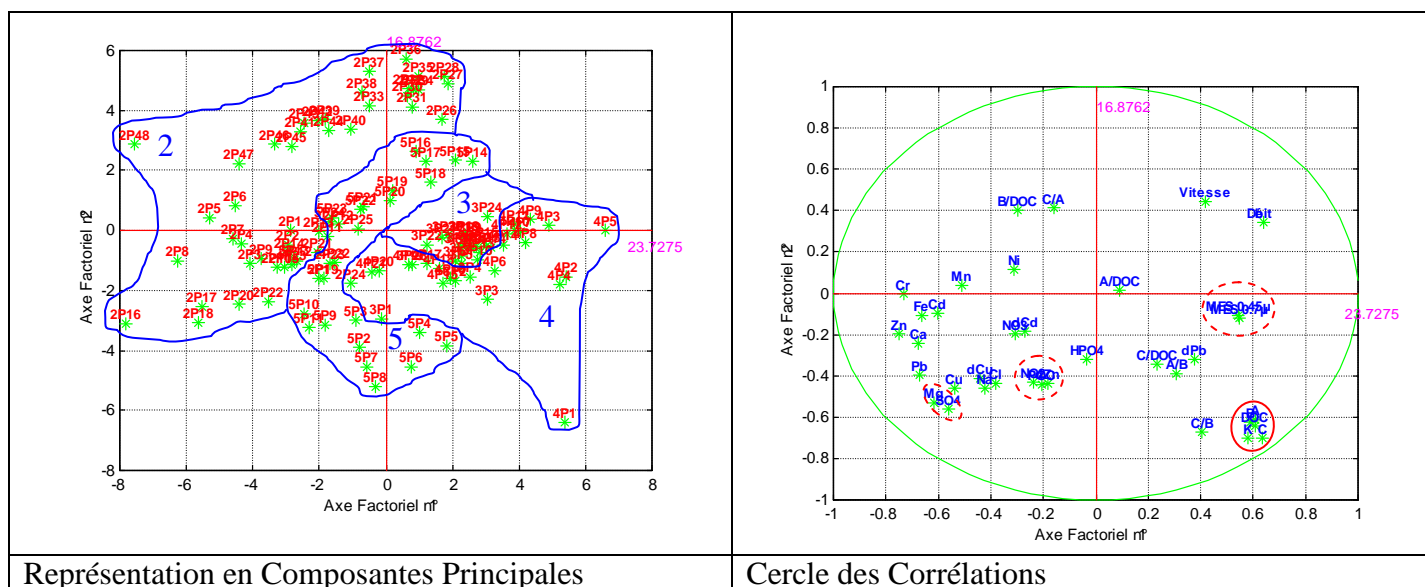


Figure 69 : ACP avec toutes les pluies sauf la pluie 1 (2, 3, 4 et 5).

Cependant, sur le cercle des corrélations, comme pour la précédente ACP, certains caractères sont proches et semblent être corrélés bien qu'éloignés du cercle des corrélations. Après une étude approfondie de la matrice des corrélations (annexe 8), il ressort les mêmes conclusions que celles formulées sur les résultats de l'ACP précédente. En effet, sur la représentation en 2D des individus (2 principaux axes factoriels), différents ensembles peuvent être identifiés. Globalement, chaque pluie semble avoir à peu près une répartition spécifique et ainsi elles

doivent être étudiées séparément. Cette nouvelle ACP nous permet donc de mettre en évidence la singularité de chaque pluie.

ACP de la pluie 1

Malgré la différence de cette pluie par rapport au autre, il nous est paru intéressant d'observer son comportement.

Lorsque l'on ne considère que la pluie 1 dans l'ACP, la variance expliquée par les 2 premiers axes factoriels est de 70,45 %. Cette fois il est possible de dire que cette ACP a une variance expliquée correcte et explique ainsi une grande partie des variations.

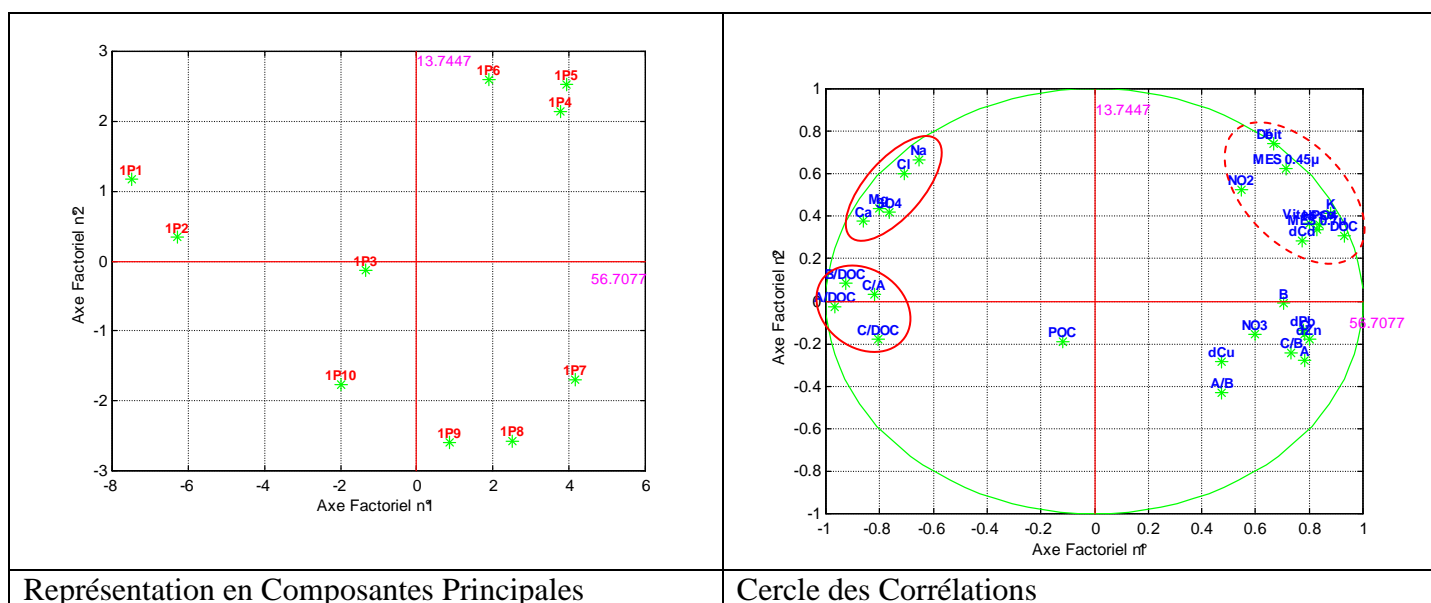


Figure 70 : ACP de la pluie 1.

Sur la représentation des individus, tous les points sont répartis de façon hétérogène au sein du graphique 2D. Aucun point ne se détache du lot. L'ensemble des échantillons de cette pluie sont donc bien homogènes.

Pour ce qui est du cercle des corrélations, après vérification dans le tableau des corrélations (annexe 9), les résultats sont les suivant :

Paramètres corrélés	N° du commentaire	Coefficients de corrélation r^2
«MES 0,45» ; «MES 0,7»	1	0,89
A ; B ; C	2	$0,85 < r^2 < 0,96$
A/COD ; B/COD ; C/COD	2	$0,79 < r^2 < 0,96$
Débit ; vitesse ; «MES 0,45» ; «MES 0,7» ; COD ; NO_2^- ; HPO_4^{2-} ; K	6	$0,75 < r^2 < 0,97$
Cl ; Na ; Mg ; Ca ; SO_4^{2-}	7	$0,86 < r^2 < 0,99$

Tableau 26 : Récapitulatif des principales corrélations de l'ACP de la pluie 1.

6 : Lorsque le débit augmente les turbulences augmentent aussi, ce qui provoque la remobilisation des particules. Ceci explique la corrélation débit/MES. Le ruissellement induit par les pluies provoque l'entraînement des MES, ions majeurs, métaux et MO (Tableau 27) et l'augmentation du volume d'eau transporté. Ceci explique le lien entre le débit et ces paramètres.

7 : Les espèces transportées en solution durant les crues peuvent provenir principalement : des composés suivants: NaCl, KCl, CaCl_2 , MgCl_2 , MgSO_4 , CaSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgCl_2 .

ACP de la pluie 2

L'ACP de la pluie 2 présente une variance expliquée par les 2 premiers axes factoriels de 54,97 %. Cette valeur proche des 55 % est correcte mais pourrait être améliorée.

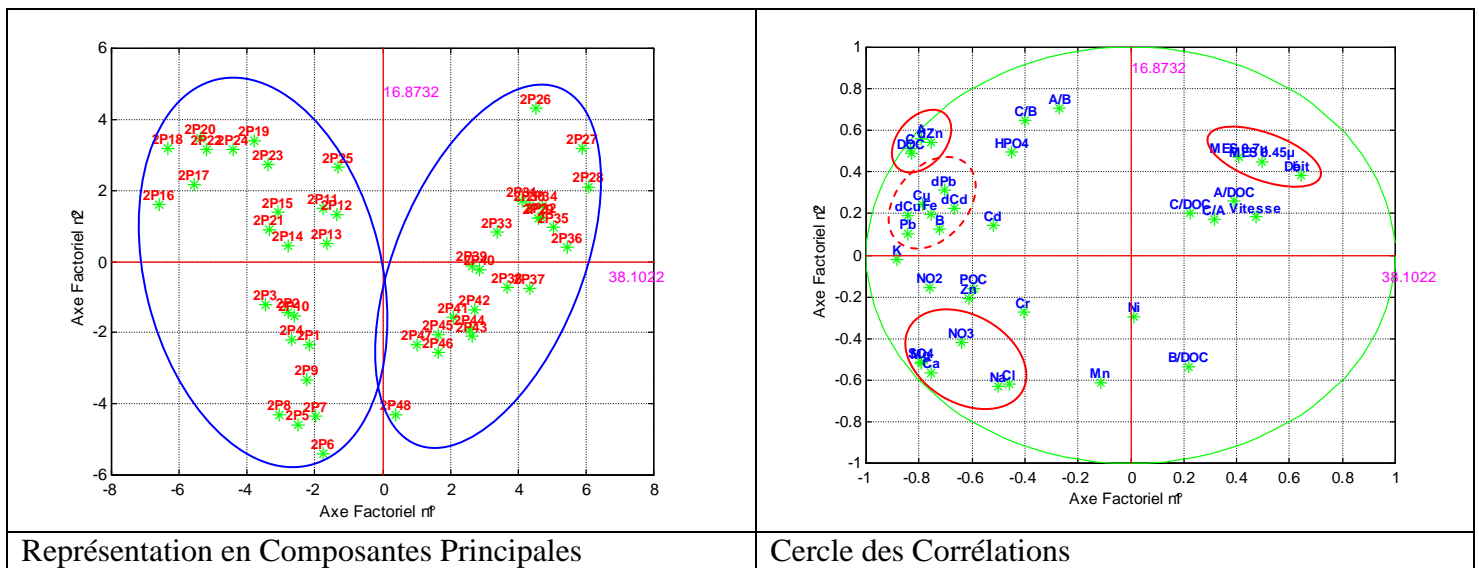


Figure 71 : ACP de la pluie 2.

Toujours après vérification (annexe 10) des corrélations entre les points des différents ensembles entourés sur la Figure 71, il ressort une confirmation des corrélations globales :

Paramètres corrélés	N° du commentaire	Coefficients de corrélation r^2
«MES 0,45» ; «MES 0,7»	1	0,99
COD ; A ; C	2'	~ 0,97
MES ; débit	8	0,9
Cl ; Na ; Mg ; Ca ; SO_4^{2-} ; NO_3^-	7'	0,8 <...< 0,99
K ; dCu	9	~ 0,93
Cu ; Fe ; Pb	10	0,9 <...< 0,94
Cr ; Zn	11	0,93

Tableau 27: Récapitulatif des principales corrélations de l'ACP de la pluie 2.

2' : Pour B la corrélation n'est que de 0,74. Dans le cas de cette pluie, le COD est donc plus corrélé aux pics A et C de fluorescence, c'est-à-dire aux matières humiques de type AF ou AH, qu'au pic B, c'est-à-dire aux protéines caractéristiques d'une activité biologique récente.

8 : Plus le débit augmente, plus les turbulences sont importantes et plus les particules peuvent être mises en suspension.

7' : Dans ce cas, en plus des composés cités précédemment (Cf 7) la présence $NaNO_3$ apparaît.

9 : Le potassium et le cuivre dissous présentent une bonne corrélation. Ils présentent des comportements similaires qui ne peuvent pas s'expliquer de manière triviale.

10 : Le cuivre, le fer, et le plomb particuliers ont des variations identiques. Ces métaux sont peut être transportés sur les mêmes supports ou proviennent des mêmes origines.

11 : Le chrome et le zinc particuliers ont une bonne corrélation. Ces métaux sont peut être transportés sur les mêmes supports ou proviennent des mêmes origines.

Cette fois, en regardant la représentation en composantes principales, deux ensembles distincts peuvent être identifiés : un à droite et un autre à gauche. Le premier, à droite, est composé des premiers échantillons jusqu'au point 25. Le second, à gauche, représente tous les échantillons finaux, de 26 à 48. Cette distinction statistique au niveau du comportement des échantillons peut être simplement mis en relation avec les conditions environnementales telles qu'elles sont décrites ci avant. La pluie 2 peut être divisée en deux temps : des échantillons 1 à 25, la pluie est modérée, prolongée dans le temps, n'entraînant qu'une faible et progressive augmentation du débit. Dans ce cas, l'eau de pluie a le temps de percoler à travers le sol et le ruissellement de surface ainsi que l'érosion induite sont minimales. En revanche, pour les points 26 à 48, la pluie s'intensifie et se transforme en orage donnant lieu à trois pics de crue de forte intensité agissant sur de courts laps de temps. L'analyse statistique ne fait que confirmer les observations de terrain. Néanmoins, il se révèle intéressant de considérer ces deux phases de pluies comme deux entités distinctes pour l'étude statistique.

ACP de la pluie 3

Dans le cas de la pluie 3, la variance expliquée par les 2 premiers axes factoriels est de 66,31%, valeur très correcte, comme pour la pluie 1. L'ACP traduit donc bien les variations mesurées.

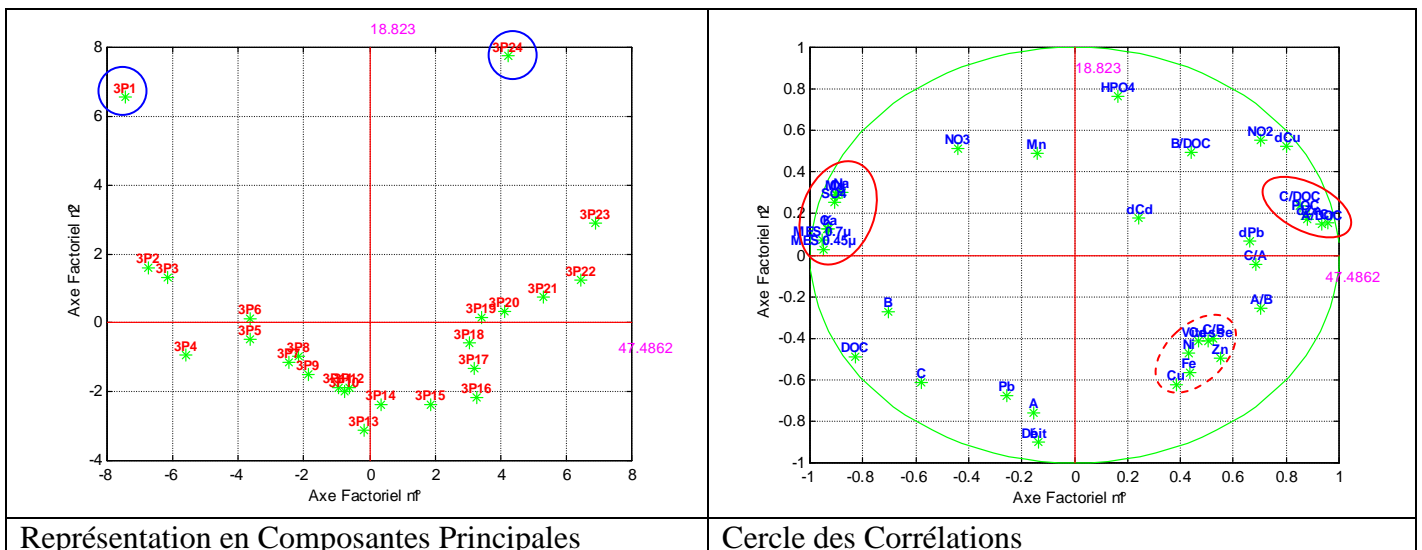


Figure 72 : ACP de la pluie 3.

Dans la représentation en composantes principales les points sont répartis de manière hétérogène et aléatoire. Aucun ensemble ne peut être mis en évidence. Cependant, les échantillons 1 et 24 se trouvent relativement loin du nuage de points. Une hypothèse qui n'a pu être testée dans ce travail serait de tester statistiquement l'éventuelle aberration de ces 2 points pour éventuellement les supprimer. Une nouvelle ACP verrait peut être ainsi la variance expliquée améliorée.

Le cercle des corrélations montre quant à lui des corrélations probables entre différents ensembles de paramètres proches entre eux. Après vérification (annexe 11) ces paramètres sont :

Paramètres corrélés	N° du commentaire	Coefficients de corrélation r^2
«MES 0,45» ; «MES 0,7»	1	0,99
Cl ⁻ ; Na ⁺ ; Mg ²⁺ ; Ca ²⁺ ; K ⁺ ; SO ₄ ²⁻	7	0,88 < r^2 < 0,99
Cu ; Fe ; Ni ; Cd	12	0,87 < r^2 < 0,97
K ; MES	13	~ 0,92
Cl ; MES	14	~ 0,90

Tableau 28: Récapitulatif des principales corrélations de l'ACP de la pluie 3.

12 : Le cuivre, le fer, le nickel et le cadmium particuliers ont des variations identiques. Ces métaux sont peut être transportés sur les mêmes supports ou proviennent des mêmes origines.

13 : Le potassium et les matières en suspensions présentent une bonne corrélation. Il présente des comportements similaires qui ne peuvent pas s'expliquer de manière triviale.

14 : Cl⁻ et les matières en suspensions présentent une bonne corrélation. Dans ce cas encore, ces comportements similaires ne peuvent pas s'expliquer de manière triviale.

ACP de la pluie 4

Dans le cas de la pluie 4, la variance expliquée par les 2 premiers axes factoriels est 61,18 %. Cette valeur est assez correcte et l'ACP est donc bien représentative de la matrice.

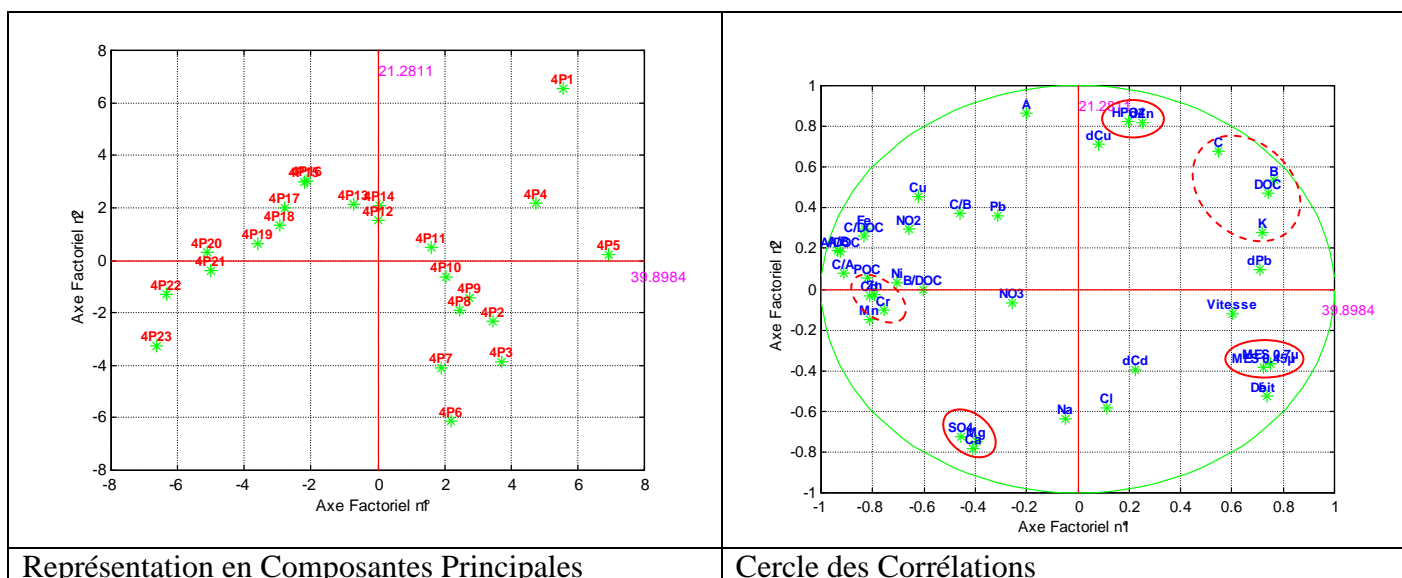


Figure 73 : ACP de la pluie 4.

La représentation en composantes principales montre, comme pour les pluies 1 et 3, une répartition hétérogène et aléatoire des échantillons. Cette fois encore aucun ensemble ne se sépare. En revanche le point 1 éloigné du nuage de point pourrait être aberrant mais n'a pas été testé statistiquement. Il pourrait ainsi expliquer la faible variance expliquée.

Le cercle des corrélations couplé au tableau des corrélations (annexe 12) montre, les corrélations suivantes :

Paramètres corrélés	N° du commentaire	Coefficients de corrélation r^2
«MES 0,45» ; «MES 0,7»	1	0,99
COD ; B ; C	2''	> 0,93
K ; COD ; B ; C	15	0,86 <...< 0,95
Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ; SO ₄ ²⁻	7''	> 0,98
Na ⁺ ; Cl ⁻	4	0,98
Cr ; Cd ; Zn	16	~ 0,98
dZn ; HPO ₄	17	0,9
Cu ; Fe	18	0,92

Tableau 29 : Récapitulatif des principales corrélations de l'ACP de la pluie 4.

2'' : Dans ce cas, contrairement à COD, B et C, pour A la corrélation est inférieure à 0,5. Ce résultat confirme les conclusions du chapitre précédent concernant la plus grande mobilité des matières organique de type AF lors de toute la période de décrue.

7'' : Ceci indique des sources de type CaSO₄ et MgSO₄ qui, dans ce cas, ne sont pas corrélées à NaCl.

15 : Ici le potassium évolue de façon similaire au carbone organique dissous. Il est donc probablement transporté par la matière organique ou présente la même origine.

16 : Le chrome, le zinc et le cadmium particulaires ont des variations similaires. Ces métaux sont peut être transportés sur les mêmes particules ou proviennent des mêmes origines.

17 : Le zinc dissous et les phosphates ont une évolution similaire durant les crues. Ils sont donc peut être mobilisés par les même processus, mais l'explication de cette relation n'est pas triviale.

18 : Le cuivre et le fer particulaires sont peut être transportés sur les mêmes particules ou proviennent des mêmes origines.

ACP de la pluie 5

L'ACP sur la pluie 5 montre une variance expliquée par les 2 premiers axes factoriels de 53,57 %. Cette valeur n'est pas mauvaise mais elle demande à être améliorée pour mieux cerner les variations globales du pouls d'échantillons.

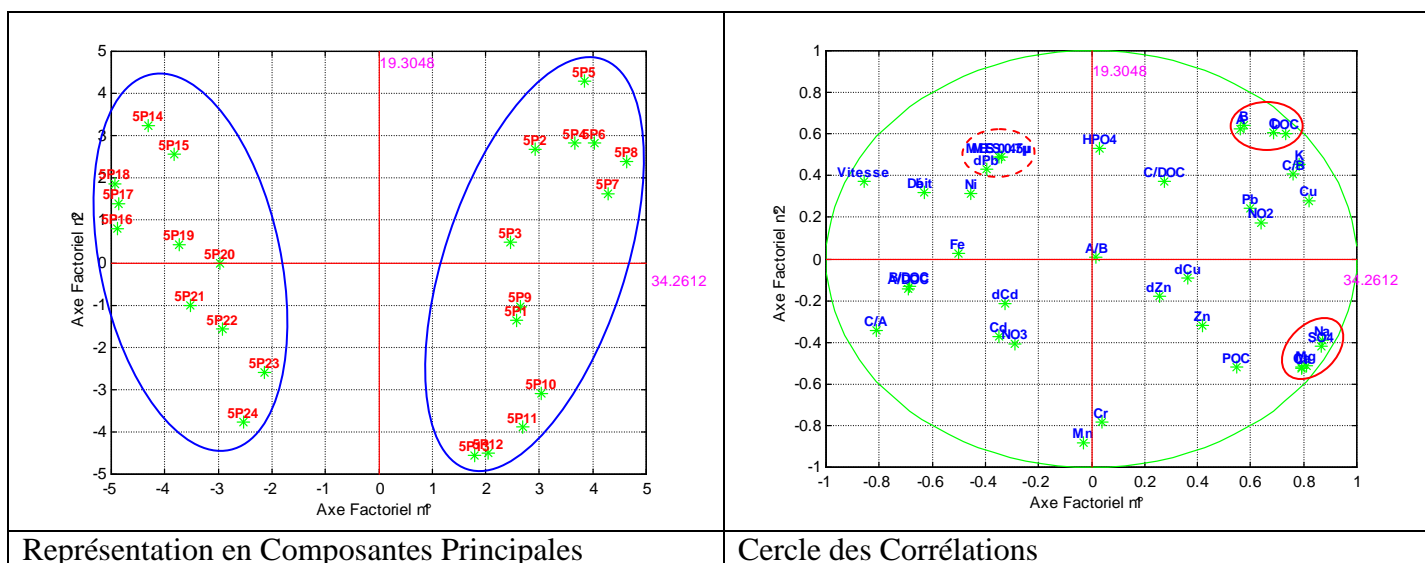


Figure 74 : ACP de la pluie 5

Dans ce cas, comme pour la pluie 2, la représentation en composantes principales permet de distinguer 2 ensembles bien distincts. Le premier, à gauche de la Figure 74, regroupe les

échantillons 1 à 13 tandis que le second, à droite de la Figure 74, comporte les points 14 à 24. Comme pour la pluie 2, ces différences peuvent s'expliquer par les conditions environnementales. En effet, jusqu'au point 13, la pluie est fine et régulière, n'induisant qu'un ruissellement réduit, une infiltration importante et une augmentation du débit modérée. Puis, à partir du point 14, la pluie s'intensifie voyant ainsi le débit augmenter de manière significative. Il serait donc intéressant de faire l'analyse en composantes principales en séparant l'ensemble des données de cette pluie en 2 sous-ensembles relatifs aux 2 types de conditions expérimentales.

Néanmoins, ce résultat confirme la similitude observée dans le chapitre précédent entre les pluies 2 et 5. Ces pluies présentent l'intérêt de décrire deux différents régimes hydrologiques : une période de pluie fine, suivie d'une période d'orage qui pourrait être mise en relation avec les pluies 1, 3 et 4.

Cette analyse générale de la pluie 5 montre également, grâce à son cercle et sa matrice des corrélations (annexe 13), les relations qui existent entre les paramètres suivants :

Paramètres corrélés	N° du commentaire	Coefficients de corrélation r^2
«MES 0,45» ; «MES 0,7»	1	0,99
COD ; A ; B ; C	2	> 0,94
K ; COD ; B ; C	15	0,89 <...< 0,94
Cl ⁻ ; Na ⁺ ; Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ; SO ₄ ²⁻	7	> 0,97
Cr ; Mn	19	0,8
Fe ; Ni	20	0,8
Vitesse ; Cl ⁻ ; Na ⁺ ; Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ; SO ₄ ²⁻	21	< - 0,81

Tableau 30 : Récapitulatif des principales corrélations de l'ACP de la pluie 5.

19 : Le chrome et le manganèse particulaire présentent les mêmes variations.

20 : Le fer et le nickel particulaire présentent les mêmes variations.

21 : Ces anti-corrélations confortent les conclusions obtenues concernant les ions, à savoir l'effet de dilution des crues (Cf page 102).

Conclusions générales sur les ACP

L'ACP est un outil nécessaire pour valider des mesures et confirmer des conclusions.

Il ressort de cette étude statistique que :

- elle permet la caractérisation de sources possibles des espèces associées transportées lors des crues. Les principales sources sont : NaCl, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄, Na₂SO₄, MgCl₂.
- Pour la fluorescence, on observe un comportement différencié du pic A, en cohérence avec les variations décrites dans le chapitre précédent.
- Les pluies 2 et 5 présentent une similitude dans le type de régime hydrologique avec une première période de pluie fine puis une seconde avec une pluie intense caractéristique des orages. Le transport et le comportement des polluants durant ces deux périodes sont bien différenciés.
- Certaines concentrations en métaux particuliers présentent les mêmes évolutions.
- L'augmentation du débit entraîne une augmentation des particules transportées.

h. Devenir des polluants en mer lors des crues

Seule une partie des résultats de la campagne d'échantillonnage en mer au cours d'un épisode pluvieux intense sera présentée dans ce chapitre. En effet, l'acquisition des mesures de métaux dissous et particuliers n'a pu être faite que très récemment, rendant par conséquent

leur interprétation trop précoce pour figurer dans ce manuscrit. Seuls les paramètres physico-chimiques et ceux relatifs aux MES et à la MO seront donc commentés.

Observations de terrain évolution du panache

L'étude de l'impact de la rivière sur le milieu côtier au cours d'un épisode pluvieux fait suite à la période estivale (2004) et n'a été réalisée que sur un seul évènement, la pluie 5 du 13/10/2004 (Voir Figure 22). Le débit maximum mesuré au niveau de l'Eygoutier était de $10\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. La pluie a débuté à 4h45 et les prélèvements en mer à 6h50. La température de l'eau mesurée sur l'ensemble de la zone de prélèvement variait entre 20 et 21°C en surface et étant donné les conditions de vent durant cette campagne, l'échantillonnage n'a été réalisé que dans l'axe de la sortie de l'Eygoutier car son panache présentait un étalement maximal dans cette direction. Entre 7h et 9h : le panache de l'Eygoutier, à cause de la houle provenant de l'est, s'étend sur une distance de 160 m vers le sud à partir de l'exutoire et vers l'ouest dans la direction du port de plaisance du Mourillon. A plus de 500m après l'exutoire, dans l'axe de celui-ci, le panache est sans influence. Entre 10h et 11h, à 160m de l'exutoire, le panache de l'Eygoutier disparaît progressivement. Entre 12h et 13h30, le panache de l'Eygoutier se réduit par dilution mais l'eau est encore chargée par endroit en particules fines. A partir de 15h, on n'observe plus de panache apparent.

Matière organique

Pour la matière organique et pour les prélèvements de surface, les fractions particulaire et dissoute suivent la même évolution :

Une concentration importante de carbone est observée au niveau de l'embouchure dès le premier prélèvement, soit 2 heures environ après le début de la pluie. L'influence de l'épisode pluvieux se fait ressentir sur un temps relativement long (8 heures) après le début de la crue (voir Figure 75). Une diminution de ces concentrations s'amorce progressivement après plus de 6h par rapport au début de la crue. 85 mètres après l'exutoire et un peu plus de 4h après le début de la crue, un pic de concentration en COD, est observé, ce qui indique que la pollution apportée par l'Eygoutier est constatée avec un temps retard par rapport au début de l'épisode pluvieux. De plus, ce pic reste très ponctuel dans le temps, indiquant ainsi que l'apport en carbone de l'Eygoutier est rapidement dilué. Enfin, de la même manière qu'en régime de base, les apports en matières organiques en surface restent essentiellement concentrés dans la zone située à l'exutoire de la rivière côtière, c'est-à-dire à proximité des plages du Mourillon. Environ 500m après l'exutoire (courbe verte sur la Figure 75), les teneurs en carbone sont au même niveau que celles mesurées en régime de base ($1,08\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

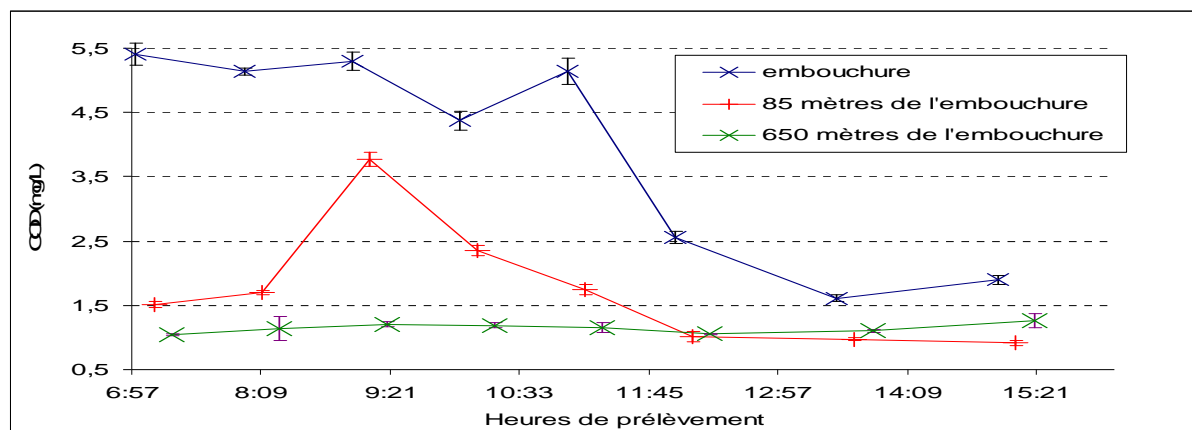


Figure 75 : Evolution des concentrations en COD de surface dans la rade de Toulon à la suite de l'orage du 13/10/04.

Les mesures sur les prélèvements de fond indiquent que la rivière n'a pas d'influence sur les teneurs en COD pendant les premières heures de la crue. Les pics de COD observés en surface se retrouvent après quelques heures dans les prélèvements de fond mais ces pics restent très limités en temps (1h).

Pour le COP, les concentrations mesurées sont plus importantes que celles obtenues sur la fraction dissoute (3 à 5 fois supérieures). Cependant on peut observer les mêmes variations en fonction du temps et de la distance que celles du COD (voir Figure 76). Dans ce cas, la diminution des concentrations s'amorce plus précocement et de manière plus progressive que pour le COD. Ceci est certainement à mettre en relation avec la sédimentation des particules.

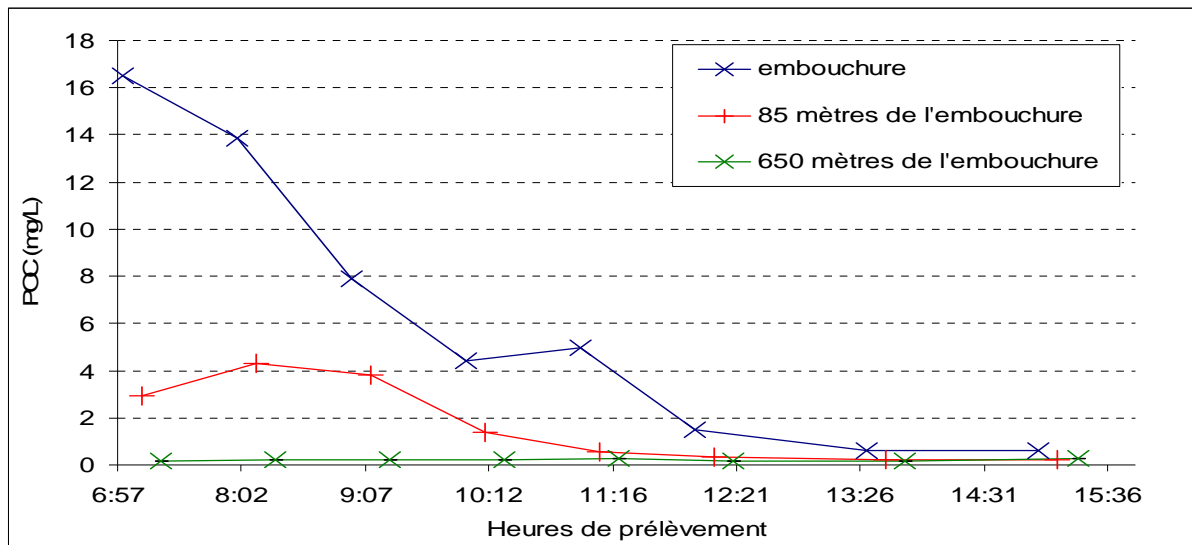


Figure 76 : Evolution des concentrations en COP de surface dans la rade de Toulon à la suite de l'orage du 13/10/04

Les concentrations plus élevées en matière organique particulaire ont probablement une influence sur la spéciation des métaux. Comme pour la rivière, on peut s'attendre à mesurer des teneurs en métaux particulaires supérieures à celles présentes dans la fraction dissoute. Les analyses préliminaires des concentrations en métaux particulaires semblent confirmer cette hypothèse. Les analyses des métaux et leur interprétation sont encore en cours et permettront d'approfondir ce travail cette hypothèse. D'autres analyses sont encore en cours et permettront d'approfondir ce travail.

CONCLUSION

CONCLUSION

Les objectifs définis, lors de la mise en place de cette étude étaient multiples. Ce travail visait à caractériser et quantifier les apports (matière organique, métaux, ions majeurs) dissous et en suspension dans le milieu marin par une petite rivière côtière méditerranéenne, l'Eygoutier.

Les principaux travaux à réaliser dans ce cadre étaient :

- dans un premier temps, de permettre une caractérisation détaillée du fonctionnement général de la rivière, hors influence d'évènements pluvieux, afin de pouvoir mieux évaluer l'impact des orages sur les apports de cette rivière.
- dans un second temps, d'identifier la nature et l'origine des apports de la rivière ainsi que d'évaluer l'impact de l'activité anthropique sur la qualité des eaux du cours d'eau.
- Enfin, il s'agissait de cerner le devenir et la répartition des polluants apportés par la rivière en mer.

Ce travail de thèse a permis :

Dans un premier temps, de réaliser l'étude complète du fonctionnement hydrologique de la rivière. Cette étude a précisé le régime méditerranéen caractérisé par un régime de base correspondant à la plus grande partie de l'année (périodes d'étiage) interrompu par quelques pluies modérées et surtout des orages violents de fortes intensités.

L'étude du fonctionnement de base a montré que le débit de la rivière est stable et très faible ($10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Les apports de la rivière au milieu côtier sont minimes. Les concentrations en nutriments présentent une variation saisonnière légèrement perturbée par les pluies. Les débits étant très faibles en régime de base, l'augmentation des concentrations en nutriments au printemps provoquent le développement de macrophytes dans le lit de la rivière et une légère eutrophisation des eaux.

L'étude des propriétés de fluorescence de la MO a montré que durant le régime de base celles-ci ne présentaient pas de variation et a permis de mettre en évidence un marqueur de la pollution induite par les stations d'épuration. En effet, le pic de fluorescence provoqué par les fluorophores de type B (protéine), caractéristiques d'une activité bactérienne récente, présente une intensité exaltée dans les eaux issues de station d'épuration et par conséquent dans les eaux marquées par une source anthropique.

L'étude de 5 pluies réparties entre 2003 et 2004 et de leur composition physico-chimique a permis de mettre en évidence les changements de composition des eaux transportés par la rivière. Ce type d'événement est généralement représenté par de brutales mais brèves variations des conditions habituelles du régime de base. Lors de ces périodes, le débit augmente brusquement jusqu'à des valeurs très importantes ($30000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Les orages ont pour conséquence directe des débits importants. Sur la partie aval du cours d'eau, les berges de la rivière ayant été aménagées (villa, piste cyclable, parking, canalisation ...), la rivière ne peut plus s'étendre dans son lit majeur et les importantes quantités d'eau transportées lors de ces épisodes pluvieux se trouvent accélérées et concentrées dans le lit mineur de la rivière. Ceci a pour conséquence une érosion accrue et une mobilisation plus importante des sédiments de fond de rivière. L'urbanisation croissante du bassin versant s'accompagne d'une imperméabilisation des sols qui favorise le ruissellement de surface par rapport à l'infiltration.

Ce phénomène couplé avec une pluie forte et importante, est accentué et provoque l'entraînement par ruissellement de surface des polluants accumulés dans et sur les sols.

Les flux de matières en suspension, de carbone organique et de métaux sont alors très importants. En revanche, pour les ions majeurs une dilution par les eaux de pluie s'observe lors des orages, sauf pour le potassium qui voit ses concentrations augmenter. L'étude des ions majeurs a permis également de mettre en évidence l'impact de l'activité agricole sur la qualité de l'eau de la rivière.

Les mesures de métaux ont permis de mettre en évidence l'effet «chasse d'eau» provoquée par les orages sur les polluants métalliques apportés par la pollution atmosphérique et accumulés sur les sols.

La caractérisation de la fluorescence de la MO transportée lors des crues n'a pas montré de fluorescence particulière du pic B telle qu'elle a été mise en évidence lors de la surverse de station d'épuration en fonctionnement de base. Ceci indique un fonctionnement correct des stations d'épuration lors des crues étudiées. Les réseaux d'assainissement aboutissant aux STEP et d'eau pluviale aboutissant aux rivières ne présentent pas de fuite, il n'y a pas lors des orages de passage d'eau usée dans le réseau des eaux pluviales. Pour vérifier un transfert du réseau pluvial vers le réseau d'assainissement, il aurait fallu faire une étude au niveau des stations d'épuration qui ne doivent à priori pas présenter d'augmentation des volumes à traiter durant les pluies si les réseaux sont bien séparés.

En revanche, la mesure de la fluorescence a permis de mettre en évidence une mobilisation différentielle de la MO en fonction de sa maturité. Lors d'un événement pluvieux les turbulences et le ruissellement intensif provoquent la remise en suspension et la mobilisation d'une MO plus mature ayant eu le temps de s'humifier dans les horizons des sols et dans les sédiments, entraînant une augmentation des pics A et C. Lors de la décrue, le pic A demeure plus longtemps élevé, traduisant un transfert de matière organique de type AF par les écoulements sub-superficiels.

Les extractions séquentielles pratiquées sur les sédiments et les sols bordant la rivière ont montré une source de pollution métallique importante au niveau de la zone industrielle de La Garde mais aussi de la zone urbaine toulonnaise. La pollution métallique est captée en grande partie par la matière organique des sédiments. Dans les zones proches des sources de pollution citées précédemment, la fraction labile des métaux dans les sédiments, habituellement peu importante, devient non négligeable. Au niveau de la station située proche de la zone industrielle de La Garde, 2 MO ayant des comportements différents vis-à-vis des métaux ont été mises en évidence. La MO de l'affluent traversant la zone commerciale, a une affinité pour le plomb 5,5 fois plus forte que la MO de l'Eygoutier. Au niveau des sédiments et des sols, les métaux ne se trouvent qu'en très faible quantité sous forme facilement biodisponible (fractions labile et réductible). La majorité des métaux se trouvent, soit dans la matrice minérale, soit dans la fraction oxydable liée à la matière organique et donc sont indisponibles pour le milieu.

L'étude statistique a permis de confirmer des évolutions différentes des concentrations des différentes espèces physico-chimiques étudiées selon le type de pluie (modérée ou intense). Cette étude a également servi à déterminer les espèces majoritairement transportées durant les crues : NaCl, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄, Na₂SO₄, MgCl₂.

Les pluies modérées sont caractérisées par une répartition sur des temps relativement longs de quantités d'eau équivalentes à celles apportées par les orages intenses et les contaminants transportés présentent des comportements différents. Ce point demanderait à être étudié davantage dans de futures études.

En ce qui concerne la répartition des polluants métalliques, les concentrations relevées montrent une affinité importante des métaux vis-à-vis de la fraction particulaire. La mise en place de bassin de rétention des eaux des premières heures de crue pourrait permettre la sédimentation des particules fortement chargées en métaux et ainsi permettre un traitement efficace et une protection du milieu aquatique.

Enfin, cette étude pourra servir de base pour de futurs travaux sur des cours d'eau soumis à une hydrologie spécifique dans d'autres régions du globe ou pour le contrôle des flux de polluants induits par les petites rivières côtières.

L'analyse statistique n'a pas permis de mettre en évidence de corrélation des paramètres étudiés avec le débit. La relation existante entre l'eau apportée lors des intenses épisodes pluvieux et les polluants transportés demande un travail d'investigation plus approfondi. En effet, les résultats laissent penser que ces apports sont dépendants non seulement de la présence des pluies mais également du type de pluie, intense ou modérée. De plus, l'impact de ces événements se fait ressentir avec un temps de décalage par rapport au début de la pluie. Cette piste est actuellement en cours de développement dans un travail mathématique ayant pour but la modélisation de ces transferts. Cette étude comporte comme seconde étape après les ACP, une analyse canonique (annexe 14) destinée à comparer les matrices de corrélations des différentes pluies entre elle.

Par la suite, il serait intéressant de compléter les connaissances acquises sur l'évolution des différents paramètres au cours des pluies, en multipliant le nombre de pluies étudiées. Ceci permettrait d'améliorer l'analyse statistique et donc de confirmer et éventuellement de généraliser les résultats déjà acquis dans cette étude.

Enfin, la finalisation du programme ECOTDYN dans la rade de Toulon permettra de mieux comprendre le devenir des contaminants apportés en mer par la rivière côtière.

Cette étude a permis de mettre en évidence le fonctionnement global de la rivière et pourra servir au choix d'un petit nombre d'échantillons pertinents destinés à une analyse plus poussée de la spéciation des métaux, par des mesures potentiométriques et voltamétriques.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

Abril G., Nogueira M., Etcheber H., Cabeçadas G., Lemaire E., Brogueira M.J. (2002). Behaviour of organic carbon in nine contrasting european estuaries. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 54, 241–262.

AE (Agences de l'eau), (2000). Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau. *Etudes des Agences de l'Eau*. 64, 1-21.

Agence de l'Eau et Ministère de l'Environnement (1994). L'assainissement des agglomérations : techniques d'épuration actuelles et évolutions . *Cahier technique* no. 27, France, 89-90.

Aiken G.R. (1985). Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. *Humic substances in soil, sediment and water*. G. R. Aiken, D. M. McKnight, R.L. Wershaw and P. McCarthy, John Wiley New York : 363-385.

Akçay H., Oguz A., Karapire C. (2003). Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Water Research*. 37, 813-822.

Allen H.E., Hall R.H., Brisbint D. (1980). Metal speciation Effects on aquatic toxicity. *Environmental Science and Technology*. 14, 441-443.

Alloway B.J. and Ayres D.C. (1993). Chemical principles of environmental pollution, *Chapman & Hall*, London, 291pp.

Alonso E., Santos A., Callejón M., Jiménez J.C. (2004). Speciation as a screening tool for the determination of heavy metal surface water pollution in the Guadiana river basin, *Chemosphere*, 56, 561-570

Alonso Alvarez E., Callejon Mochon M., Jimenez Sanchez J.C., Ternero Rodriguez M., (2002). Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 47: 765-775.

Andersson P.S., Dahlqvist R., Ingri J., Gustafsson O. (2001). "The isotopic composition of Nd in a boreal river: a reflection of selective weathering and colloidal transport," *Geochim. Cosmochimica Acta*. 65, 521-527.

Arhonditsis G., Eleftheriadou M., Karydis M., Tsirtsis G. (2003). Eutrophication risk assessment in coastal embayments using simple statistical models. *Marine Pollution Bulletin* 46, 1174-1178.

Arrêté du 12 juillet 1999 N° 99-E-1892, portant prescriptions particulières pour l'épandage des boues liquides issues du traitement des eaux usées. Article 18 : protection des sols.

Arrêté du 14 juin 2000 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire, JO du 10 Août 2000, NOR : ATEE0090254A

Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (JO du 3 mars 1998).

Avila A., and Rodrigo A., (2004). Trace metal fluxes in bulk deposition, throughfall and stemflow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment. *Atmospheric Environment* 38, 171-180

Baruah N.K., Kotoky P., Bhattacharyya K. G., Borah G.C. (1996). *The Science of the Total Environment*, 193: 1-12.

Beckett R., Bigelow J.C., Jue Z., Giddings J.C. (1989). Analysis of humic substances using flow field-flow fractionation. *Advances in Chemistry Series* 219, 65-80

Benedetti M., Ranville J.F., Ponthieu M., and Pinheiro J.P. (2002). Field-flow fractionation characterization and binding properties of particulate and colloidal organic matter from the Rio Amazon and Rio Negro *Organic Geochemistry*, 33, 269-279.

Benoit G. (1994). Clean technique measurement of Pb, Ag, and Cd in freshwater: a redefinition of metal pollution. *Environmental Science and Technology*. 28, 1987-1991.

Benoit G., Hunter K.S. and Rozan T.F. (1997). Sources of trace metal contamination artefacts during collection, handling, and analysis of freshwater. *Analytical Chemistry* 69, 1006-1011.

BICN (Bangladesh International Community News) (2001a). Over 20m people exposed to arsenic poisoning. *News From Bangladesh (NFB)* 22 May 2001. <http://bicn.com/acic/resources/infobank/nfb/2001-05-22-nv4n574.htm> [Geo-2-424]

BICN (Bangladesh International Community News) (2001b). Arsenic hits 24m in Bangladesh: WB. *News From Bangladesh (NFB)* 25 March 2001. <http://bicn.com/acic/resources/infobank/nfb/2001-03-25-nv4n520.htm> [Geo-2-425]

Boller M., Gujer W., Tschui M. (1994). Parameters affecting nitrifying biofilm reactors. *Water Science and Technology* , 29(10-11), 1-11.

Bonneau M., Dambrine E., Aschan C. (1992). Apport de pollution et de nutriments aux peuplements forestiers par l'atmosphère : intensité et variations dans le Massif vosgien. *Le Courrier de la Cellule Environnement de l'INRA*. 16.

Boutron C.F. (1990). A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 337, 482-491.

Bradl H.B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *Journal of colloid and Interface Science*, 277: 1-18.

Brodnjak-Voncina D., Dobnik D., Novi M., Zupan J. (2002). Chemometrics characterisation of the quality of river water. *Analytica Chimica Acta*. 462, 87-100.

Brooks K.N., Ffolliott P.F., Gregersen H.M., Thames J.L. (1991). Hydrogeology and the management of watershed. Iowa state univ. press, Ames, Iowa.

- Brophy J. E. and Carlson D.J.** (1989). "Production of biologically refractory dissolved organic carbon by natural seawater microbial populations." *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 36(4): 497-507.
- Buffle J.** (1981). Calculation of the surface concentration of the oxidized metal during the stripping step. in the anodic stripping techniques and its influence on speciation measurements in natural waters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 125, 273-294.
- Buffle J.** (1988). Complexation Reaction in Aquatic Systemes - an analytical approach, *Ellis Horwood Limited*, Chichester, England, 692pp
- Buffle J., Deladoey P., Zumstein J., Haerdi W.** (1982). Analysis and characterization of natural organic matters in fresh water. I. Study of analytical techniques. *Swiss Journal of Hydrology*. 44(2), 325- 362.
- Cauwet G., Gadel F., De Souza Sierra M.M., Donard O., Ewald M.** (1990). Contribution of the Rhone River to organic carbon inputs to the Northwestern Mediterranean Sea. *Continental Shelf Research* 10: 1025-1037.
- Cauwet G., Miller A., Brasse S., Fengler G., Mantourat R.F.C., Spitzys A.** (1997). Dissolved and particulate organic carbon in the western Mediterranean sea. *Deep-Sea Research II* 44, 769-779.
- Champers P.A. and Prepas E.E.** (1994). Nutrient dynamics in river beds: The impact of sewage effluent and aquatic macrophytes. *Water Research*. 28, 453-464.
- Chin Y.P., Aiken G.R., O'Loughlin E.** (1994). Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology* 28(11): 1853- 1858.
- Coble P.G.** (1996). "Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy." *Marine Chemistry* 51(4): 325-346.
- Coble P.G., Del Castillo C., Avril B.** (1998). Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea During the 1995 summer monsoon. *Deep Sea Research*. 45: 2195-2223.
- Coble P.G., Green S., Gagosian R.B., Blough N.** (1990). Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature* 348: 432-435.
- Contado C., Dondi F., Beckett R., Giddings J.C.** (1997). Separation of particulate environmental samples by SPLITT fractionation using different operating modes *Analytica Chimica Acta* 345 99-110
- Conte P. and Piccolo A.** (1999). Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environmental Science and Technology* 33:1682-1690.
- Coquery M., Morin A., Bécue A., Lepot B.** (2005). Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 2, 117-127

Cornu S., Montagne D., Conio P. (2004). Comparaison d'extraction séquentielles et cinétiques pour la spéciation de As dans les sols sableux contaminés, C.R. *Géoscience*, 336 : 1007-1015.

Croue J.P., Benedetti M.F., Violleau D., Leenheer J.A. (2003). Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte river: evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science and Technology* 37(2): 328-336.

Dagg M., Benner R., Lohrenz S., Lawrence D., (2004). Transformation of dissolved and particulate materials on continental shelves influenced by large rivers: plume processes. *Continental Shelf Research*. 24, 833-858.

Dassenakis M., Andrianos H., Depiazi G., Konstantas A., Karabela M., Sakellari A., Scoullou M. (2003). The use of various methods for the study of metal pollution in marine sediments, the case of Euvoikos Gulf, Greece, *Applied Geochemistry*. 18: 781-794.

Dassenakis, M., Scoullou, M., Foufa, E., Krasakopoulou, E., Pavlidou, A., Kloukiniotou, M. (1998). Effects of multiple source pollution on a small Mediterranean river. *Applied Geochemistry*. 13, 197-211.

Dassenakis, M., Scoullou, M., Gaitis, A. (1997). Trace metals transport and behaviour in the Mediterranean estuary of Archelooos river. *Marine Pollution Bulletin* 34, 103-111.

Davidson C.M., Dunca A.L., Littlejohn D., Ure A.M., Garden L.M. (1998). A critical evaluation of the three-stage sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land, *Analytica Chimica Acta*, 363: 45-55.

De Souza Sierra M.M. (1992). Caractérisation et réactivité de la Matière Organique Fluorescente Dissoute dans des milieux côtiers et marins. *Thèse de l'Université Bordeaux I*. 200p.

De Souza-Sierra M.M., Donard O.F.X., Lamotte M., Belin C., Ewald M. (1994). Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters. *Marine Chemistry* 47(2): 127-144.

Determann S., Lobbes J.M., Reuter R., Rullkötter J. (1998). Ultraviolet fluorescence excitation and emission spectroscopy of marine algae and bacteria. *Marine Chemistry* 62(1-2): 137-156.

Dorea JG (2003). Fish are central in the diet of Amazonian riparians: should we worry about their mercury concentrations? *Environmental Research*, 92: 232-244.

Doval M.D., Perez Fiz F., Berdalet E. (1999). Dissolved and particulate organic carbon and nitrogen in the northwestern mediterranean. *Deep-Sea Research I* 46, 511-527.

ECEL (European Community Environmental Legislation) (1998) Council directive 98/83/EC of November 3rd 1998 relating to the quality of water intended for human consumption. 7, 175-200. L330/32 – 5.12.98.

Elbaz-Poulichet F., Guieu C., H., Morley N. (2001). A reassessment of trace metal budgets in the western Mediterranean sea. *Marine Pollution Bulletin*. 42, 623-627.

Environnement Canada et Santé Canada (2001). *Ammoniac dans le milieu aquatique*. Rapport d'évaluation, Liste des substances d'intérêt prioritaire, *Loi canadienne sur la protection de l'environnement* (1999), 110 pages.

Esteves da Silva J.C.G. and Machado A.A.S.C. (1996) Characterisation of the binding sites for Al(III) be(II) in a sample of marine fulvic acids. *Marine Chemistry* 54, 293-302.

Eyrolle F. and Benaim J.-Y. (1999) Metal available sites on colloidal organic compounds in surface waters (Brazil). *Water Research* 33, 995-1004.

Faniran J.A., Adeleke B.B., Oderinde R.A. (1994). Forcados terminal integrated projects: baseline ecological studies. *Commissioned by Shell Petroleum Development Company of Nigeria*.

Fernandez E., Jimenez R., Lallena A.M., Aguilar J. (2004). Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils, *Environmental Pollution*, 131: 355-364.

Fiala M., Cahet G., Jacques G., Neveux J., Panouse M. (1976). Fertilisation de communautés phytoplantoniques. I. Cas d'un milieu oligotrophe: Méditerranée nord-occidentale, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 24, 2, 151-163.

Fisher A.M. (1985) Excited states of natural waters and humic substance solutions. *Thèse, Université of California-Santa Cruz*.

Fisher G., Gersonde R., Wefer G. (2002). Organic carbon, biogenic silica and diatom fluxes in the marginal winter sea-ice zone and in the polar front region: interannual variations and differences in composition, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49, 1721-1745.

Florence, T.M. (1977). Trace metal species in fresh waters. *Water Research*. 11, 681-687.

Förstner U. and Wittman G. (1979). Metal Pollution in the aquatic environment. *Springer, Berlin*. 87, 92, pp. 157-171.

Frimmel F. H. and Christman R.F. (1988). Humic Substances and Their Role in the Environment, *Wiley-Interscience*.

Fuentes A., Llorens M., Saez J., Soler A., Aguilar M.L., Ortuno J.F., Meseguer V.F. (2004). Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges, *Chemosphere*, 54: 1039-1047.

Fytianos K. and Laurantou A. (2004). Speciation of elements in sediments samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece, *Environment International*, 30: 11-17.

Gagliano W. B., Brill M. R., Bigham J. M., Jones F. S., Traina S.J. (2004). Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 9, pp. 2119–2128,

Germain C., Lucas Y., Lamorte C., Le Poupon C. (2000). Characterization and quantification of transfers in a small coastal mediterranean river during a storm event. 1st French Meeting on Environmental Chemistry. Nancy, *Water Institute*.

GESAMP (Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection) (2001). Protecting the Oceans from Land-Based Activities. Land-based Sources and Activities Affecting the Quality and Uses of the Marine, Coastal and Associated Freshwater Environment. Reports and Studies No.71. Nairobi, *United Nations Environment Programme* <http://gesamp.imo.org/no71/index.htm> [Geo-2-238]

Gismera M.J., Lacal J., Da Silva P., Garcia R., Sevilla M.T., Procopio J.R. (2004). Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures, *Environmental Pollution*, 127: 175-182.

Gochfeld M. (2003). Cases of mercury exposure, bioavailability and absorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56: 174-179.

Green S.A. and Blough N.V. (1994). Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnology and Oceanography*. 39(8): 1903- 1916.

Grémare A., Amouroux, J.M., Cauwet, G., Charles, F., Courties, C., Debové, F., Dinet, A., Devenon, J.L., Durrieu de Madron, D., Ferré, B., Fraunié, P., Joux, F., Lantoine, F., Lebaron, P., Naudin, J.J., Palanques, A., Pujo-pay, M., Zudaire, L. (2003). Response of Mediterranean coastal ecosystems to brief meteorological events. Preliminary results on the impact of a major winter storm. *Oceanologica Acta*. 26, 407-420.

Gueguen C. (2001). Le rôle des colloïdes dans la répartition des métaux traces en milieux aquatiques contrastés. *Thèse (N°. 3292)*, Université de Genève, Suisse, 286pp.

Guerzoni S., Chester R., Dulac F., Herut B., Loÿe-Pilot M.D., Measures C., Migon C., Molinaroli E., Moulin C., Rossini P., Saydam C., Soudine A., Ziveri P., (1999). The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of Mediterranean sea. *Progress in oceanography* 44, 147-190.

Guieu C. and Martin J.M. (2002). The Level and Fate of Metals in the Danube River Plume. Estuarine, *Coastal and Shelf Science* 54, 501-512.

Guieu C., Chester R., Nimmo M., Martin J.-M., Guerzoni S., Nicolas E., Mateu J., Keyset S., (1997). Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep-sea Research part II* 44, 655-674.

Guieu C., Martin J.M., Thomas A.J., Elbaz-Poulichet F. (1991). Atmospheric versus river inputs of metals to the gulf of Lions: total concentrations, partitioning and fluxes. *Marine Pollution Bulletin* 22, 176-183.

Guo L. and Santschi P.H. (1997) Composition and cycling of colloids in marine environments. *Reviews of Geophysics* 35(1), 17-40.

Gustafsson O., Widerlund A., Andersson P.S., Ingri J., Roos P., Ledin A. (2000). Colloid dynamics and transport of major elements through a boreal river -- brackish bay mixing zone, *Marine chemistry*. 71, 1-21.

Hayase K., Yamamoto M., Nakasawa I., Tsubota H. (1987). behaviour of natural fluorescence in sagami bay and Tokyo bay, Japan- vertical and lateral distribution. *Marine chemistry* 20, 265-276.

Hayes M.H.B., Mac Carthy P., Malcolm R.L., Swift R.S. (1989) Humic Substances II. In: search of structure, John Wiley and sons Chichester.

Hedges J.I., Hatcher P.G., Ertel J.R., Meyers-Schulte K.J. (1992). A comparison of dissolved humic substances from seawater with Amazon River counterparts by ¹³C-NMR spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(4): 1753-1757.

Hedges J.I., Keil R., Benner R. (1997). What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry* 27(5-6): 195-212.

Heltai G., Percsich K., Fekete I., Barabas B., Jozsa T. (2000). Speciation of waste water sediments, *Microchemical Journal*, 67: 43-51.

Ho K.C., Chow Y.L., Yau J.T.S. (2003). Chemical and microbiological qualities of The East River (Dongjiang) water, with particular reference to drinking water supply in Hong Kong. *Chemosphere*. 52, 1441-1450.

Hoffmann M.R., Yost E.C., Eisenreich S.J., Maier W.J. (1981) Characterisation of soluble and colloidal-phase metal complexes in river water by ultrafiltration. A mass-balance approach. *Environnement Science and Technology* 15(6), 655-661.

Holdren, J. P. and K. R. Smith. (2000). "Energy, the Environment and Health." In J. P. Holdren and K. R. Smith, eds., World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability. New York: *United Nations Development Programme*.

Ingri J., Widerlund A., Land M., Gustafsson O., Andersson P., and Ohlander B. (2000). Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. *Chemical Geology*. 166, 23-45.

Interlandi, S.J. and Crockett, C.S., (2003). Recent water quality trends in the Schuylkill River, Pennsylvania, USA: a preliminary assessment of the relative influences of climate, river discharge and suburban development. *Water Research*. 37, 1737-1748.

Inza B., Rouleau C., Tjälve H., Ribeyre F., Campbell P.G.C., Pelletier E., Boudou A. (2001). Fine-scale tissue distribution of cadmium, inorganic mercury, and methylmercury in nymphs of the burrowing mayfly *Hexagenia rigida* studied by whole-body autoradiography. *Environmental Research*. A 85(3): 265-271.

Jain CK. (2004). Metal fractionation study on bed sediments of river Yamuna, India, *Water Research*, 38: 569-578.

Karim R. N. (2001). Arsenic the Silent Killer. Bangladesh Centre for Advanced Studies <http://www.bcas.net/arsenic/articles/2001/arsenic-May.htm> [Geo-2-432]

La Lettre Eau, (mai 1998), n° 7. *France Nature Environnement*, Paris.

Lara R. J. and Thomas D.N. (1995). "Formation of recalcitrant organic matter: humification dynamics of algal derived dissolved organic carbon and its hydrophobic fractions." *Marine Chemistry* 51(3): 193-199.

Laumond F., Copin-Montégut G., Courau P., Nicolas E. (1984). Cadmium, copper and lead in the western Mediterranean sea. *Marine Chemistry* 15, 251-261.

Leenheer J. A. (1981). "Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters." *Environmental Science and Technology* 15(5): 578-587.

Leroy J.B. (1992). La pollution des eaux. *Que sais-je?* n° 983, P.U.F.

Liao W., Christman R.F., Jhonson J.D., Millington D.S. (1982). Structural characterization of aquatic humic material. *Environnement Science and Technology* 16, 403-410

Libes S. M. (1992). Chapter 11: Trace Metals in Seawater. In: An Introduction to Marine Biogeochemistry, *John Wiley and Sons*, New York, pp. 168- 188.

Lindim C., Mota A.M., Gonçalves M.L.S. (2000). Influence of UV-B radiation in lead speciation from an estuarine sample *Water Research* 34 3325–3334

Ludwig W. and Probst J.L., (1998). River sediment discharge to the oceans: Present-day controls and global budgets. *American Journal of Science* 298, 265-295.

Ludwig W., Serrat P., Cesmat L., Garcia-Esteves J. (2004). Evaluating the impact of the recent temperature increase on the hydrology of the Têt River (Southern France) *Journal of Hydrology* 289 204–221

Manahan S.E. (1993). Fundamentals of Environmental Chemistry. LEWIS publishers, Michigan.

Mattews B.J.H., Jones A.C., Theodorou N.K., Tudhope A.W. (1996). Excitation–emission-matrix fluorescence spectroscopy applied to humic acid bands in coral reefs. *Marine Chemistry*. 55,317–332 .

Maurel A. (1993). Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle – Considérations théoriques, in *Techniques de l'Ingénieur*. 1-24.

McMichael, A.J. (2001). Human Frontiers, Environments and Disease: Past Patterns, Uncertain Futures. Cambridge, *Cambridge University Press*.

Metcalf and Eddy. (2003). *Wastewater engineering : treatment and reuse* . 4e éd., révisé par G. Tchobanoglous, F.L. Burton et H.D. Stensel, McGraw-Hill Inc., *Wastewater engineering : treatment and reuse*, New-York, pp. 62, 569, 616, 928, 969.

Miller, C.V., Foster, G.D., Majedi, B.F. (2003). Baseflow and stormflow metal fluxes from two small agricultural catchments in the coastal plain of Chesapeake Bay Basin, United States. *Applied Geochemistry*. 18, 483-501.

Mobed J.J., Hemmingsen S.L., Autry J.L., McGown L.B. (1996). Fluorescence characterization of IHSS humic substances: total luminescence spectra with absorbance correction. *Environmental Science and Technology* 30(10): 3061-3065.

Mopper K., Zhou X., Kieber R.J., Kieber D.J, Sikorski R.J., Jones R.D. (1991). Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact of the oceanic carbon cycle. *Nature*. 353(5), 60-62.

Morillo J., Usero J., Gracia I. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain, *Chemosphere*, 55: 431-442.

Morillo, J., Usero, J., Gracia, I. (2005). Biomonitoring of trace metals in a mine-polluted estuarine system (Spain), *Chemosphere*, 58, 1421-1430

Mota A.M., Cruz P., Vilhena C., Gonçalves M.L.S. (2005). Influence of the sediment on lead speciation in the Tagus estuary *Water Research* 39 1451–1460

Munksgaard N.C. and Parry D.L. (2001). Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of North Australian coastal and estuarine seawater. *Marine Chemistry*. 75, 165-184.

Murray C.J.L., and Lopez A.D. (1996). *The Global Burden of Disease*, Cambridge MA, *Harvard University Press*

Naudin J.J., Cauwet G., Chrétiennot-Dinet M.J., Deniaux B., Devenon J.L., Pauc H., (1997). River discharge and wind influence upon particulate transfer at the land–ocean interaction: case study of the Rhône river plume. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 45, 303–316.

Neal C., Davies H. (2003). Water quality fluxes for eastern UK rivers entering the North Sea: a summary of information from the Land Ocean Interaction Study (LOIS). *The Science of the Total Environment*. 314-316, 821-882.

Neal C., Jarvie H.P., Whitton B.A., Gemmel J. (2000). The water quality of the River Wear, north-east England. *Sci. Total Environ*. 251-252, 153-172.

Ngiam L.-S. and Lim P.-E., (2001), Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes, *The Science of the Total Environment*, 275: 53-61.

OMS (Organisation mondiale de la santé), Santé et environnement pour un développement durable (1997) le point cinq ans après le Sommet de la Terre, Genève Suisse. Rapport sur la santé dans le monde, vaincre la souffrance, enrichir l'humanité. Genève.

OMS (Organisation mondiale de la santé). (2002). Rapport sur la santé dans le monde 2002: Réduire les risques, promouvoir une vie saine, p. 51. Genève, *OMS*

Parker C. A. (1968). *Photoluminescence of solutions*. Amsterdam.

Parlanti E., Belin C., Texier H., Ewald M., Lamotte M. (1997). Interpretation of the Fluorescence Signature of the Marine and Continental Waters in the Gironde and Seine Estuaries. The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection (Ed. J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber), 603-609

Parlanti E., Morin B., Vacher L. (2002). Combined 3D spectrofluorimetry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterization of dissolved organic matter in natural waters. *Organic Geochemistry*. 33, 221–236.

Parlanti E., Worz K., Geoffroy L., Lamotte M. (2000). Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* 31(12): 1765-1781.

Patel-Sorrentino N., Mounier S., Benaim J.Y. (2002). Excitation–emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Water Research*. 36,2571–2581.

Pfeifer H.-R., Gueye-Girardet A., Reymond D., Schlegel C., Temgoua E., Hesterberg D. L., Weiqing Chou J. (2004). Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, Southern Switzerland: field evidence for repeated sorption–desorption and oxidation–reduction processes *Geoderma* 122 205–234

Pfeifer H.-R., Rey D., Schafer M., Serneels V., Hansen J. (1996). Arsenic in Swiss soils and waters and their relationship to rock composition and mining activities. *Bulletin Suisse de Minéralogie et Pétrographie* 76, 107-108.

Pineda-Zavaleta A.P., Garcia-Vargas G., Borja-Aburto V.H., Acosta-Saavedra L.C., Vera Aguilar E., Gomez-Muñoz A., Cebrian M.E., Calderon-Aranda E.S. (2004). Nitric oxide and superoxide anion production in monocytes from children exposed to arsenic and lead in Region Lagunera, Mexico. *Toxicology and Applied Pharmacology* (En prensa)

Pinheiro J.P., Mota A.M., Simões Gongalves M.L.S., Van Leeuwen H.P. (1998). The pH effect in the diffusion coefficient of humic matter: influence in speciation studies using voltammetric techniques *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 137 165-170

Pižeta I., Branica M. (1997). Simulation and fitting of anodic stripping voltammetry data for determination of the metal complexing capacity *Analytica Chimica Acta* 35 1 73-82

Platt T. and Subba Rao D.V. (1975). Primary production of marine microphytes. Photosynthesis and Productivity in Different environments. Cambridge, *Cambridge University Press*: 249-280.

PNUD/PNUE/Banque mondiale/WRI (Programme des Nations Unies pour le développement/ Programme des Nations Unies pour l'environnement/Banque mondiale/Institut des ressources mondiales).(2000). Ressources mondiales 2000-2001 Les gens et les écosystèmes: *la toile fragile de la vie*. Washington DC

Pons A., Quézel P. (1998). A propos de la mise en place du climat méditerranéen *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes / Earth & Planetary Sciences* 327,755-760

Porcelli D., Andesson P.S., Wasserburg G.J., Ingri J., Baskaran M. (1997). The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix river watershed and Baltic Sea. *Geochimica Cosmochimica Acta* 61, 4095-4113.

Powell R.T., Landing W. M., Baeue J. E. (1996). Colloidal metals, organic carbon and nitrogen in a southeastern U.S. estuary. *Marine chemistry* 55, 165-176.

Quevauviller P., Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Ure A., Muntau H. (1997). Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601)

following a three-step sequential extraction procedure, *The Science of the Total Environment*, 205: 223-234.

Ramalho R.S. (1983). *Introduction to wastewater treatment process*. 2e éd., Academic Press, *Introduction to wastewater treatment process* Toronto, p. 541.

Rashid M. A. (1985). *Geochemistry of marine humic compounds*, Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg Tokyo.

Ravichandran M. (2003). Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere* 55: 319-331.

Ren W., Zhong Y., Meligrana J., Anderson B., Watt W.E., Chen J., Leung H.L., (2003). Urbanization, land use, and water quality in Shanghai 1947-1996. *Environment International*. 29, 649-659.

Revelle, R. and Munk W. (1977). The carbon dioxide cycle and the biosphere. Energy and Climate. Washington DC, *National Academy of Sciences*: 140-158.

Rolleberg M.C. and Gonçalves M.S.L. (2000). Kinetics of uptake of cadmium by *Chlorella marina* in different media, *Bioelectrochemistry*, 52, 57-62.

Roussiez V., Ludwig W., Probst J.L., Monaco A. (2005). Background levels of heavy metals in superficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements *Environmental Pollution* 138 167-177

Roy S., Gaillardet J., Allègre C.J. (1999). Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 63, 1277-1292.

Sanudo-Wilhelmy S.A., Rivera-Duarte I., Flegal A.R. (1996). Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco bay estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60(24), 4933-4944.

Schemel L.E., Kimball B.A., Bencala K.E. (2000). Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Applied Geochemistry* 15, 1003-1018.

Sempéré R., Charrière B., Cauwet G., Van Wambeke F. (2000). Carbon inputs of the Rhône River to the Mediterranean Sea: Biogeochemical implications. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(2): 669-681.

Senesi N. (1990). "Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach." *Analytica Chimica Acta* 232: 77-106.

Seritti A., Morelli E., Nannicini L., Del Vecchio R. (1994). Production of hydrophobic fluorescent organic matter by marine diatom *Pheodactylum tricornutum*. *Chemosphere* 28(1), 117-129.

Serrat P., Ludwig W., Navarro B., Blazi J.L. (2001). Variabilité spatio-temporelle des flux de matières en suspension d'un fleuve côtier méditerranéen : la Têt (France) *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences* 333 389–397

Sieburth J. M. and Jensen A. (1969). "Studies on algal substances in the sea. II. The formation of Gelbstoff (humic material) by exudates of phaeophyta." *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 3(3): 275-289.

Sierra M.M.D., Giovanela M., Parlanti E., Soriano-Sierra E.J. (2005). Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. *Chemosphere* 58 715–733

Sigg L., Stumm W., Behra P. (1992). Chimie des milieux aquatiques. *Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*.pp 391.(MASSON).Paris

Smith K.R., Corvalán C.F., Kiellstrom T. (1999). How much global ill health is attributable to environmental factors? *Journal of Epidemiology* 10, 5, 573-584 http://www.who.int/environmental_information/Disburden/Articles/smith.pdf [Geo-2-426]

Stamatis G. (1999). The chemical composition of the surface system of Peneos river, Thessaly/Central Greece. *Environmental Geology*. 38, 126-140.

Stedmon C.A., Markager S., Bro R. (2003). "Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy." *Marine Chemistry* 82(3-4): 239-254.

Suffet I. S. and MacCarthy P. (1989). Aquatic humic substances, *American Chemical Society*.

Sugimura Y. and Suzuki Y. (1988). A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of the non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Marine chemistry* 24, 105-131.

Temminghoff E.J., Van Der Zee S.E.A.T.M., De Haan F.A.M. (1997). Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environnement Science and Technology* 31, 1109-1115.

Thornton G.J.P. and Walsh R.P.D. (2001). Heavy metals in the waters of the Nant-y-Fendrod: change in pollution levels and dynamics associated with the redevelopment of the Lower Swansea Valley, South Wales, UK. *The Science of the Total Environment*. 278, 45-55.

Thurman E. M. (1985). Organic geochemistry of natural waters, Martinus Nijhoff / W. Junk Publishers.

Thurman E.M., Aiken G.R., Ewald M., Fisher W.R., Förstener U., Hack A.H., Mantoura R.C.F., Parsons J.W., Pocklington R., Stevenson F.J., Swift R.S., et Szpakowska B. (1988). Isolation of soil and aquatic humic substances (Group report) In *Humic substances and their role in the environment*, pp. 31-43.

UN WIRE (2001). Arsenic: Contaminated Water in Asia Puts Millions At Risk. UN Wire, 10 May 2001. *United Nations Foundation* http://www.unfoundation.org/unwire/util/display_stories.asp?objid=14683 [Geo-2-440]

- UNECE (United Nations Economic Commission for Europe)**, (1994). Standard Statistical Classification of Surface Freshwater Quality for the Maintenance of Aquatic Life. In: Readings in International Environment Statistics, (United Nations Economic Commission for Europe) United Nations Economic Commission for Europe, United Nations, New York and Geneva.
- Vacher L.** (2004). Etude par fluorescence des propriétés de la la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens. Cas des estuaires de la Gironde et de la Seine. Ecole doctorale des sciences chimiques, *Thèse de l'Université Bordeaux I*. 255 p.
- Valeur B.** (2002). Molecular Fluorescence Principles and Applications. WILEY-VCH Verlag, Weinheim.
- Van Den Berg M., Van De Meent D., Peijnenburg W.J.G.M., Sijm D.T.H.M., Struijjs J., Tas J.W.** (1995). Transport, accumulation and transformation process. In: Van Leeuwen, C.J., Hermens, J.L.M., (Eds.). Risk Assessment of Chemicals: An introduction. *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht. pp. 37-102.
- Vasconcelos M.T.S.D. and Leal M.F.C.**, (2001), Seasonal variability in the kinetics of Cu, Pb, Cd, and Hg accumulation by macroalgae; *Marine chemistry*, 74, 65-85.
- Vesely J., Majer V., Kucera J., Havranek V.** (2001). Solid-water partitioning of elements in Czech freshwater. *Applied Geochemistry*. 16, 437-450.
- Vignati D.** (2004). Trace Metal Partitioning in Freshwater as a Function of Environmental Variables and its Implications for Metal Bioavailability *Thèse de l'Université de Genève*. 272p.
- Vignati D., Pardos M., Diserens J., Ugazio G., Thomas R.L., Dominik J.** (2003). Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water Research* 37, 2847-2864.
- Waeles M., Riso R.D., Maguer J.F., Le Corre P.** (2004). Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire estuary and North Biscay continental shelf, France *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 59 49-57
- Wang X.C., Chen R.F., Gardner G.B.** (2004). Sources and transport of dissolved and particulate organic carbon in the Mississippi River estuary and adjacent coastal waters of the northern Gulf of Mexico. *Marine Chemistry* 89, 241-256.
- Werber J.H.** (1988). Binding and transport of metals by humic materials. Humic substances and their role in the environment, 165-178. Berlin. S. Bernhard.
- Wilgust M.A. and Jones M.B.**, (1998). Salinity change in the toxicity of the free cadmium ion [Cd²⁺] to *Neomysis integer* (Crustacea: Mysidacea), *Aquatic Toxicology*, 41, 187-192.
- Zhou J.L., Liu Y.P., Abrahams P.W.** (2003). Trace metal behaviour in the Conwy estuary, North Wales. *Chemosphere* 51, 429-440.

ANNEXES

Annexe 1 : Protocole expérimental d'extraction séquentielle d'après QUEVAUVILLER, 1997. (Méthode BCR).

Préparation des réactifs :

A : Acide acétique : $25 \pm 0,2$ mL d'Acide Acétique 96% dans 0.5 L puis compléter à 1 L (0.43M). Prendre 250 mL de cette solution et compléter à 1 L.

B : A PREPARER LE JOUR DE LA MANIP. : Hydroxylamine hydrochloride : dissoudre 6.95 g d'hydroxylammonium chlorure dans 900 mL d'eau distillée. Acidifier à pH2 avec de l'acide nitrique et compléter à 1 L avec de l'eau distillée.

C : H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène 30%.

D : Acétate d'ammonium : Dissoudre 77.08 g d'ammonium acétate dans 900 mL d'eau distillée, acidifier à pH2 avec de l'acide nitrique puis compléter à 1 L avec de l'eau distillée.

1^{ère} étape :

- Ajouter 40 ml de solution A (acide acétique à 0.11M) à 1 g de sédiment dans un tube à centrifugeuse de 100 mL.
- Mélanger pendant 16 h à température ambiante (vertical rotary shaker à 30 tr/min).
- Centrifuger 3500 tr/min pendant 10 min (GISMERA J. et al., 2004) et récupérer le surnageant dans un tube en polyéthylène haute pression.
- Laver le résidu avec 20 mL d'eau distillé en mélangeant 15 min puis en centrifugeant.
- Ajouter cet extrait à celui obtenu précédemment.
- Broyer le résidu obtenu et le réserver pour l'étape suivante.
- Analyser le liquide.

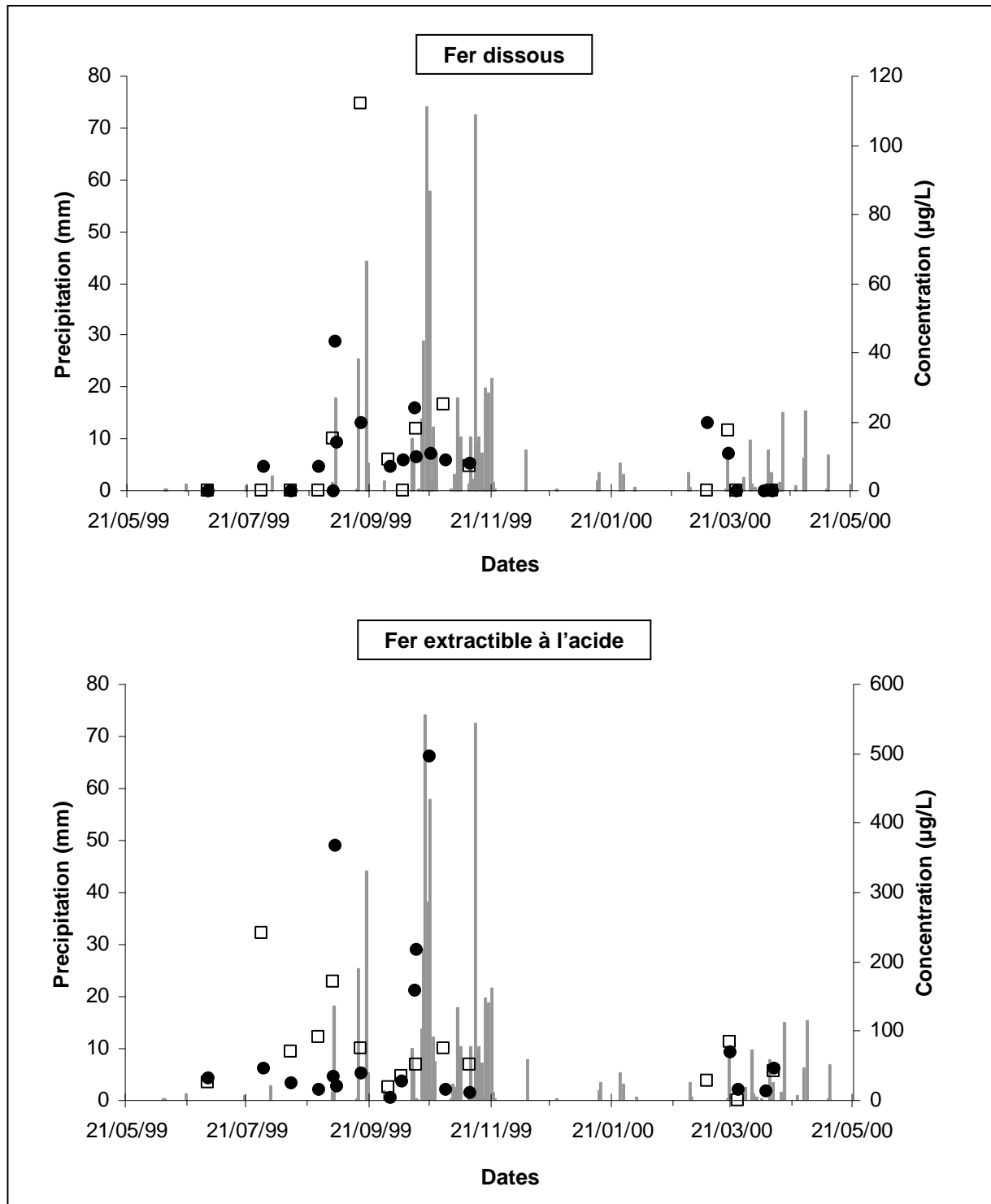
2^e étape :

- Ajouter 40 mL de solution B (Hydroxylamine hydrochloride à 0.1M) au résidu de l'étape 1.
- Mélanger pendant 16 h à température ambiante.
- Centrifuger et récupérer le surnageant dans un tube en polyéthylène haute pression.
- Laver le résidu avec 20 mL d'eau distillé en mélangeant 15 min puis en centrifugeant.
- Ajouter cet extrait à celui obtenu précédemment.
- Broyer le résidu obtenu et le réserver pour l'étape suivante.
- Analyser le liquide.

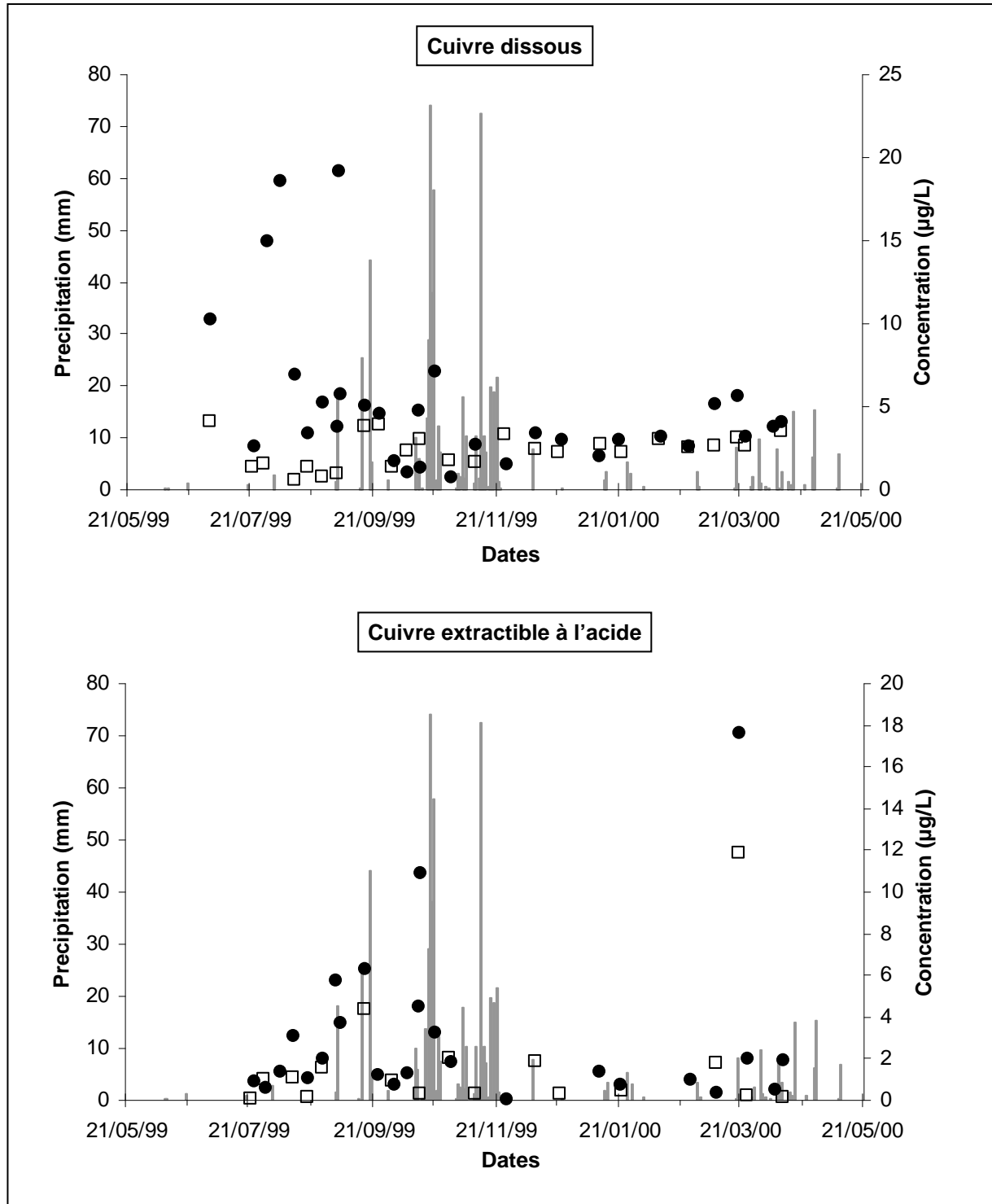
3^e étape :

- Ajouter avec précaution 10 mL de solution C (peroxyde d'hydrogène à 300 mg/g soit 8.8M) au résidu de l'étape 2 (La réaction peut être violente → addition lente).
- Couvrir le tube et laisser digérer 1 h en chambre thermostatée en remuant occasionnellement à la main.
- Continuer la digestion 1 h à 85°C.
- Réduire le volume à quelques mL en augmentant la température et découvrant le tube.
- Ajouter encore 10 mL de solution C.
- Chauffer le tube couvert jusqu'à 85°C et laisser digérer pendant 1 h.
- Réduire à nouveau le volume jusqu'à quelques mL.
- Ajouter 50 mL de solution D (Acétate d'ammonium à 1M) au résidu humide froid.
- Mélanger pendant 16 h à température ambiante.
- Centrifuger et récupérer le surnageant dans un tube en polyéthylène haute pression.
- Analyser le liquide.

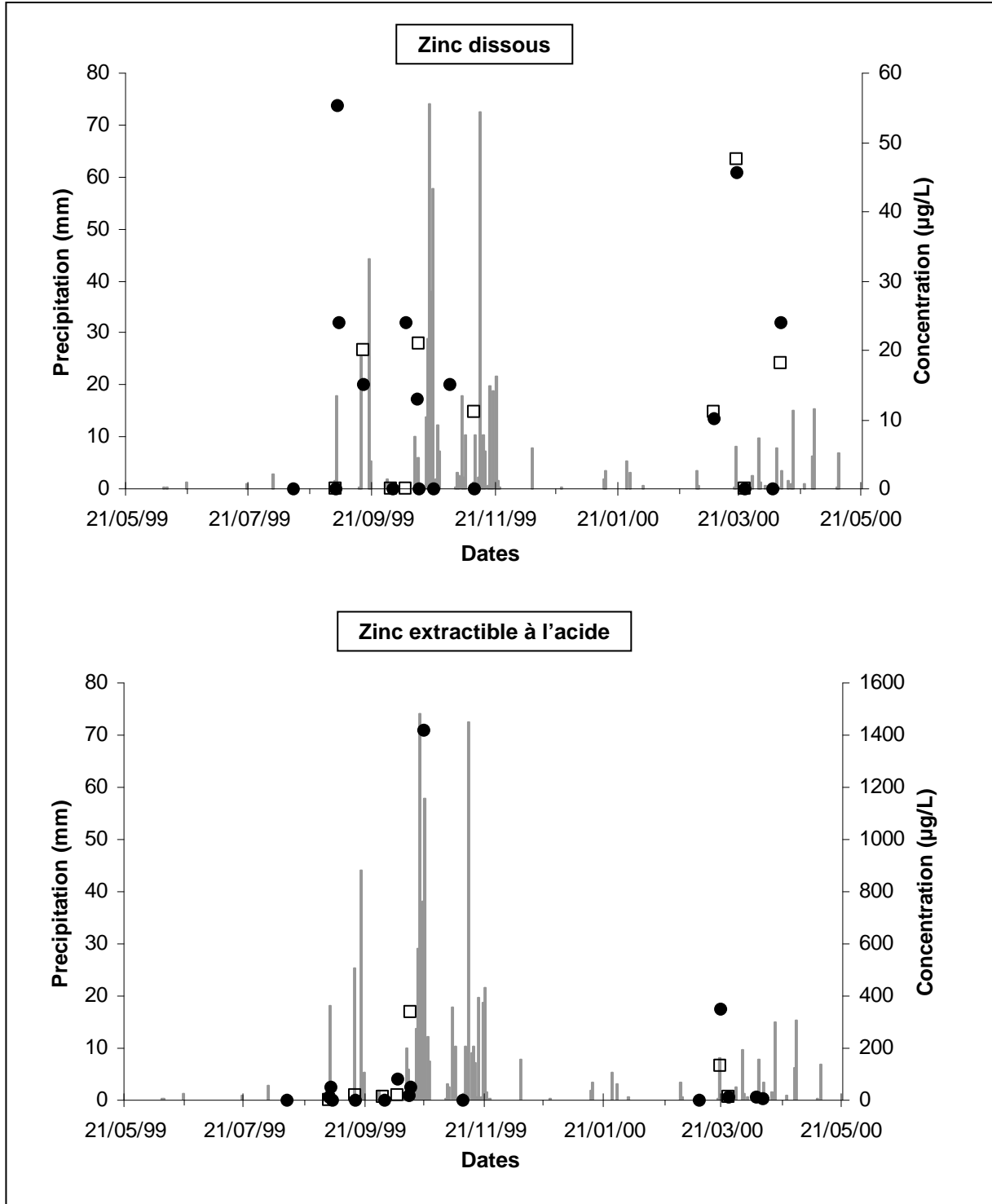
Annexe 2 : Evolution des concentrations en fer au cours de l'étude annuelle (1999 – 2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille



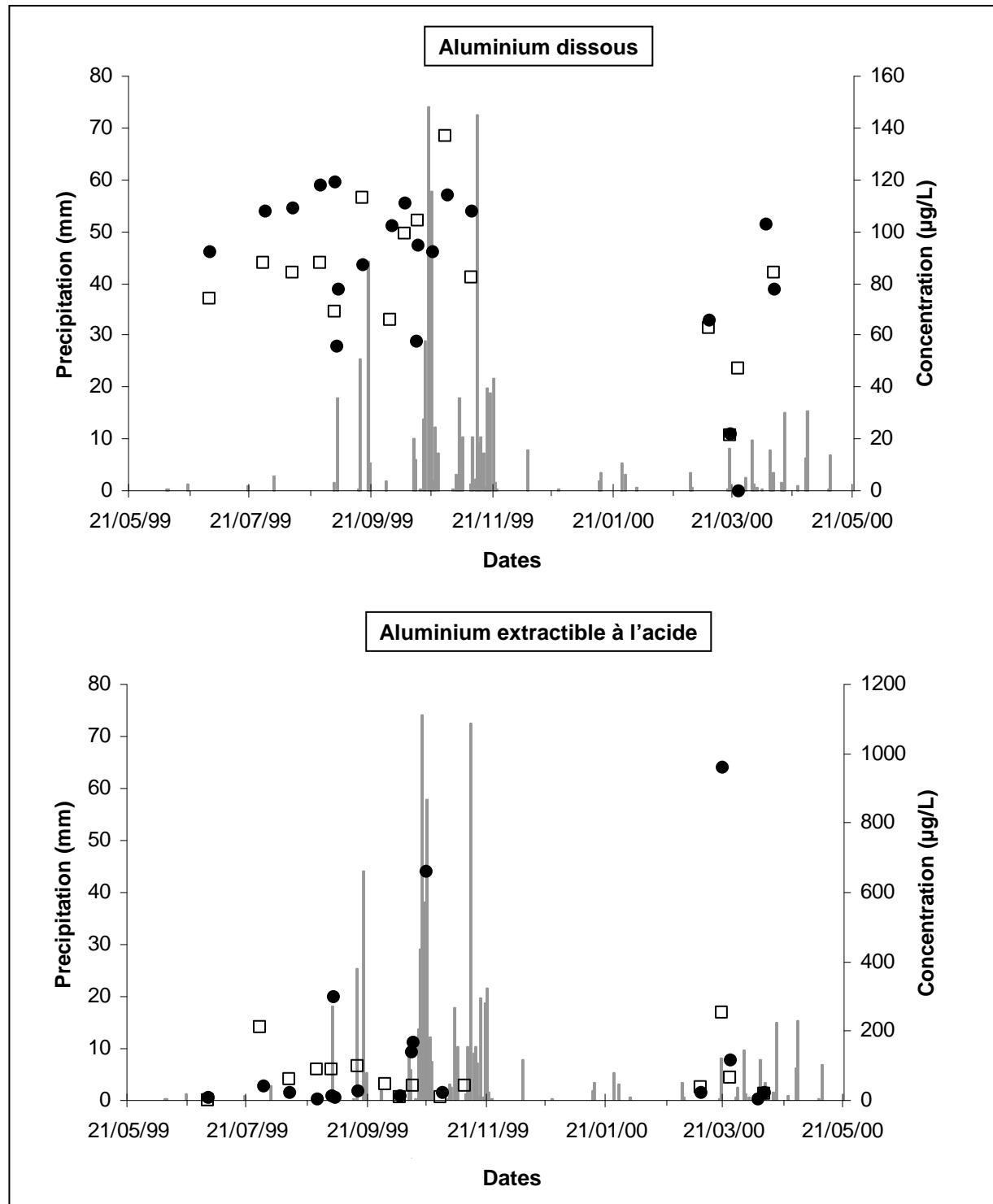
Annexe 3 : Evolution des concentrations en cuivre au cours de l'étude annuelle (1999 – 2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille



Annexe 4 : Evolution des concentrations en zinc au cours de l'étude annuelle (1999 – 2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille



Annexe 5 : Evolution des concentrations en aluminium au cours de l'étude annuelle (1999 – 2000) au □: pont de La Clue et au ●: pont de Bazeille



Annexe 6 : Equations utilisées pour les calculs d'intervalles de confiance :

Pour calculer le coefficient directeur ainsi que l'ordonnée à l'origine des droites de régression, nous utilisons les formules suivantes :

Nous prendrons comme notation:

n= nombre de points de mesure : Ici on a : n= 11.

\bar{x} = Valeur de x moyenne.

\bar{y} = Valeur de y moyenne.

\hat{y} = Valeur de y calculée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire.

Coefficient directeur : $b_1 = \frac{\sum [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$; Ordonnée à l'origine : $a = \bar{y} - b_1 \cdot \bar{x}$

Les coefficients de corrélation donnés sur les droites de régression des figures présentées précédemment sont calculés à partir de la formule ci-dessous :

$$r = \frac{\sum [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{[\sum (x_i - \bar{x})^2][\sum (y_i - \bar{y})^2]}}$$

Afin de vérifier la présence éventuelle de points aberrant, nous décidons de tracer des intervalles de confiance.

Le coefficient de student pour une probabilité de 95% et pour n-2 degrés de libertés est donné dans des tables de Student : pour n=11, on a un coefficient t de 2,2622.

Le calcul de l'erreur type $S_{y/x}$ se fait suivant la formule suivante :

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n - 2}}$$

Les intervalles de confiances sont calculés à partir des valeurs des erreurs sur x: S_{x0} calculées à partir de la formule suivante et de la valeur t, coefficient de Student :

$$S_{x0} = \frac{S_{y/x}}{b_1} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b_1^2 \cdot \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

Les valeurs supérieures sont données par $x_{i+} = x_i + t \cdot S_{x0}$

Et les valeurs inférieures sont données par $x_{i-} = x_i - t \cdot S_{x0}$

Annexe 7 : Données physicochimiques de l'étude annuelle

Pont de Bazeille	Conductivité	Température	pH	tubidité	O2	SSM
	µS/cm	°C		NTU	[mg/l]	µg/L
01/07/99	902	20,3		3,00	2,7	10,943
22/07/99	950	22,7	7,94			11,100
28/07/99	915	21,2	7,95			6,988
05/08/99	868	24,5	7,6			9,314
12/08/99	772	22,3	7,56			
19/08/99	778	21,9	7,88		5,45	6,425
26/08/99	792	21,8	7,74		1,52	26,633
02/09/99	753	20,4	8,13	69,39	5,45	89,968
16/09/99	106,5	19,6	7,55	25,33		15,692
23/09/99	860	21,7	7,82	5,13		
30/09/99	822	18,7	7,91	2,73		0,660
07/10/99	936	12,6	8,16	1,81		2,263
14/10/99	864	16,9	7,84	4,53		9,933
28/10/99	977	15,9	7,81	4,69		2,680
10/11/99	1028	12,3	7,67	2,93	8,57	
25/11/99	959	9,9	7,87	5,88	8,08	4,314
10/12/99	907	10,9	7,86	13,70	7,74	9,516
22/12/99	969	7,2	8,02	2,22	9,06	1,516
12/01/00	980	8,8	8,02	2,89	6,24	2,532
22/01/00	984	6	7,98	2,67	6,86	2,173
10/02/00	1012	8,4	8,04	2,51	6,49	
25/02/00	948	7,9	8,01	2,69	6,49	3,451
09/03/00	935	11,8	8,52	0,92		
20/03/00	567,2	11,4	6,796	128,64		258,098
24/03/00	929	12,7	8,54			48,900
07/04/00	915	11,7	8,3	1,35		2,205
11/04/00	898	14,3	8,48	2,56		2,146

Pont de La Clue	Conductivité	Température	pH	tubidité	O2	SSM
	µS/cm	°C		NTU	[mg/l]	µg/L
01/07/99	863	28,5		3,022		0,267
23/07/99	945	19,1	7,85			0,425
29/07/99	938	22,8	8,02			
05/08/99	908	30,3	8,17			
12/08/99	922	20,7	8,16			
19/08/99	970	21,8	7,63		5,72	0,220
26/08/99	968	21,5	7,51		3,82	
02/09/99	936	21,2	7,78	1,826	5,68	1,160
03/09/99	438,333	20,367	7,74	68,835	4,73	41,800
04/09/99	139,8	21,8		4,660	6,2	5,500
16/09/99	133,8	20,4	7,83	4,042		6,304
23/09/99	871	24,7	7,91	12,560		0,353
01/10/99	885	20,9	8,01	1,901		
07/10/99	922	16,2	8,05	0,880		0,520
13/10/99		22	7,85			18,792
14/10/99	792	18,3	7,88	6,338		2,444
21/10/99						59,733
29/10/99	828	17	8,17	1,054		
10/11/99	980	15,7	7,98	6,426	9,61	1,680
26/11/99	836	14,7	8,14	2,625	9,15	
10/12/99	882	13,1	8,13	1,524	8,3	
23/12/99	943	9,2	8,25	3,350	9,33	0,022
11/01/00	927	10,3	8,34	4,401	7,72	4,800
21/01/00	976	9,5	8,22	2,621	8,2	
11/02/00	977	9,7	8,78	1,599	8,9	
25/02/00	913	10,3	8,35	2,460	9,41	
09/03/00	929	11	8,28	1,540		
20/03/00	576	11,95	8,13	249,000		134,054
24/03/00	1002	13,5	8,03	2,310		77,860
11/04/00	934	12,5	8,2	2,830		3,934

Annexe 8 : Concentration lors de l'étude annuelle au pont de Bazeille

Pont de bazeille	NO ₃ (µM)		CO (µM)		Si (µM)		Fe (µM)		Al (µM)		Cu (µM)		Pb (µM)		Zn (µM)	
	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous
01/07/1999	35,7895	35,3824	390,3040	310,3783	3,5605	3,2044	0,5730	0,0000	3,8174	3,4097	0,1142	0,1627	0,0043	0,0081		
23/07/1999	40,4477	40,5921	210,6376	373,4030							0,0560	0,0417	0,0056	0,0020		
29/07/1999	61,7197	57,9822	213,6348	211,0539	3,9165	4,6286	0,9848	0,1253	5,4852	4,0027	0,2469	0,2365	0,0089	0,0057		
05/08/1999	26,4486	26,4852	281,0722	354,6705							0,3154	0,2932	0,0091	0,0076		
12/08/1999	53,4068	54,6383	202,6450	267,8345	5,3407	7,4770	0,4656	0,0000	4,8552	4,0398	0,1579	0,1089	0,0079	0,0046	0,0000	0,0000
19/08/1999	54,1976	59,3469	210,1381	264,3377							0,0721	0,0547	0,0041	0,0026		
26/08/1999	57,4262	61,5822	297,3071	254,2637	6,2309	5,8748	0,4118	0,1253	4,6328	4,3734	0,1149	0,0831	0,0070	0,0080		
02/09/1999	67,4884	72,2625	160,6840	204,8930	6,0528	5,3407	0,6267	0,0000	4,8922	4,4104	0,1506	0,0596	0,0112	0,0022	0,1683	0,0000
03/09/1999	58,9558	58,7578	2857,3451	2887,3172	5,3407	5,1627	6,0522	0,4656	11,5264	2,8909	0,3524	0,2963	0,1271	0,0211	1,2850	0,6884
03/09/1999	36,5563	31,2557	3590,8302	3666,5931	7,2990	3,3825	11,5494	1,3430	19,2354	1,7419	0,2787	0,4580	0,1339	0,0234	2,3864	1,0708
03/09/1999	25,4479	26,8980	1909,0595	1982,3248	4,0946	2,3143	4,5481	0,5193	8,6355	1,5566	0,2098	0,1515	0,0469	0,0226	1,3003	0,7802
04/09/1999	15,7622	24,9771	387,1403	689,3595	4,4506	4,0946	0,6088	0,2507	3,2986	2,8909	0,1512	0,0918	0,0322	0,0129	0,3518	0,3671
16/09/1999	48,9398	50,6600	633,3282	638,4068	6,2309	6,4089	1,0923	0,3581	4,2251	3,2244	0,1791	0,0799	0,0211	0,0045	0,2295	0,2295
23/09/1999	72,6759	67,4339	349,4253	424,2724							0,0917	0,0726	0,0262	0,0131		
01/10/1999	14,3008	25,3684	82,2569	125,2170	30,6202	7,1210	0,1970	0,1253	2,8538	3,7804	0,0404	0,0282	0,0056	0,0051	0,0000	0,0000
07/10/1999	23,4385	66,4728	128,4640	177,7515	6,2309	7,2990	0,6804	0,1612	4,6328	4,1139	0,0387	0,0172	0,0102	0,0051	1,6368	0,3671
13/10/1999	15,6795	18,7168	500,0354	531,7559	4,2726	2,1363	3,2947	0,4297	7,3384	2,1496	0,1469	0,0759	0,0327	0,0042	0,5201	0,1989
14/10/1999	31,4342	49,8979	394,3836	214,8837	8,3672	6,2309	4,1005	0,1791	9,8215	3,5209	0,1933	0,0211	0,0381	0,0000	0,7496	0,0000
21/10/1999	3,7483	48,5132	822,6523	523,6801	0,0000	133,5185	9,0963	0,1970	27,9080	3,4097	0,1651	0,1131	0,0646	0,0336	21,7072	0,0000
29/10/1999	86,1663	62,3968	92,9969	247,5200	10,5035	10,6815	0,4477	0,1612	5,1146	4,2251	0,0431	0,0130	0,0016	0,0026	0,0000	0,2295
10/11/1999	99,4758	88,2793	154,6896	251,1833	9,6133	25,1015	0,3402	0,1432	0,2965	4,0027	0,0152	0,0433	0,0023	0,0024	0,0000	0,0000
26/11/1999	72,1167	81,7322	158,0198	231,6181							0,0255	0,0242	0,0089	0,0022		
10/12/1999	52,6706	123,4092	133,6258	305,4662							0,0418	0,0547	0,0023	0,0046		
23/12/1999	137,9157	150,0894	177,2520	257,5107							0,0478	0,0485	0,0026	0,0028		
11/01/2000	71,8544	102,8219	170,7580	277,9917							0,0548	0,0330	0,0053	0,0009		
21/01/2000	117,1336	114,9756	261,5070	405,2901							0,0602	0,0483	0,0049	0,0033		
11/02/2000	156,9767	159,3678	174,4213	338,2690							0,0401	0,0505	0,0040	0,0027		
25/02/2000	89,8009	89,2756	186,9929	289,0647							0,0576	0,0415	0,0100	0,0006		
09/03/2000			209,5332	321,5013	38,1329	36,7443	0,0018	0,3581	3,3727	2,4461	0,0883	0,0824	0,0005	0,0005	0,1530	0,1530
20/03/2000			4912,1025	1489,4494	69,3940	19,2267	0,2507	0,3223	54,1112	0,0037	0,6413	0,1229	0,6453	0,0075	12,6358	0,9943
20/03/2000			2497,6792	1604,0556	55,6149	25,7780	0,0018	0,0018	9,4880	1,7049	0,2543	0,1232	0,0682	0,0071	8,5513	0,8873
20/03/2000			3397,6900	1993,1323	73,2749	25,5287	0,0018	0,0018	6,0412	1,6678	0,5770	0,0591	0,2126	0,0220	2,5394	0,7649
20/03/2000			4000,0202	2987,5976	66,5100	25,4575	1,3609	0,2865	81,8338	0,0037	0,2109	0,0644	0,0726	0,0109	4,5434	0,6272
20/03/2000			3421,5841	2004,1723	47,8530	20,2236	0,0018	0,1970	46,8099	1,5196	0,2644	0,0901	0,1021	0,0074	4,0233	0,5201
20/03/2000			2754,2918	2215,0396	42,1206	24,3182	7,0908	0,3581	20,4585	0,0037	0,2613	0,0814	0,0806	0,0050	3,8397	0,3977
24/03/2000			251,7208	157,7701	86,8404	57,8580	0,2865	0,0018	4,2992	0,0037	0,0828	0,0503	0,0020	0,0046	0,1836	0,0015
07/04/2000			252,6150	340,5832	80,9656	80,6096	0,2507	0,0018	4,0769	3,8174	0,0686	0,0596	0,0020	0,0021	0,1683	
11/04/2000			549,2541	649,3966	122,5878	118,7780	0,8237	0,0018	3,7804	2,8909	0,0954	0,0641	0,1355	0,0245	0,4895	0,3671

Annexe 9 : Concentration lors de l'étude annuelle au pont de La Clue

Pont de La Clue	NO ₃ ⁻ (µM)		CO (µM)		Si (µM)		Fe (µM)		Al (µM)		Cu (µM)		Pb (µM)		Zn (µM)	
	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous	brut	dissous
01/07/1999	11,5313	10,2664	316,1229	390,4705	4,8067	4,9847	0,4656	0,0000	2,8167	2,7426	0,0180	0,0655	0,0028	0,0061		
22/07/1999	3,0992	0,6987	601,1081	685,1134							0,0229	0,0216	0,0035	0,0000		
28/07/1999	0,6614	0,6691	758,4619	605,0212	11,0375	6,4089	4,3154	0,0000	11,0817	3,2615	0,0394	0,0240	0,0081	0,0016		
05/08/1999	0,0000	5,0844	2004,8039	1532,7425							0,0239		0,0060			
12/08/1999	2,1241	2,8132	853,3737	820,5709	7,2990	7,4770	1,2534	0,0000	5,2999	3,1132	0,0269	0,0096	0,0047	0,0040		
19/08/1999	0,0000	1,3818	549,3229	547,7411							0,0234	0,0211	0,0000	0,0000		
26/08/1999	0,3256	1,3638	778,2769	718,7488	7,4770	7,2990	1,6474	0,0000	6,4859	3,2615	0,0373	0,0124	0,0092	0,0000		
02/09/1999	0,0000	0,3755	1550,2262	559,7299	8,5452	6,4089	3,3126	0,2686	5,8929	2,5573	0,0094	0,0161	0,0068	0,0032	0,0000	0,0000
16/09/1999	45,4622	47,3032	1121,4580	1105,6393	6,4089	6,0528	3,3663	2,0055	7,7831	4,1881	0,1295	0,0609	0,0160	0,0070	0,5507	0,3060
23/09/1999	86,6730	89,4156	381,5621	508,6107								0,0615		0,0056		
30/09/1999	44,7053	28,7752	349,7583	290,3136	6,5869	5,6968	0,5014	0,1612	4,1139	2,4461	0,0363	0,0217	0,0027	0,0003	0,1836	0,0000
07/10/1999	83,7586	352,4462	239,4719	422,4408	5,1627	85,4518	0,6267	0,0000	4,0769	3,6692	0,0288	0,0364	0,0027	0,0015	0,2754	0,0000
14/10/1999	47,3329	90,8400	289,7308	403,3752	7,2990	8,5452	1,2534	0,3223	5,4111	3,8545	0,0527	0,0477	0,0049	0,0037	5,5224	0,3212
28/10/1999	100,7286	97,2927	433,7636	390,7203	18,3365	18,5146	1,8085	0,4477	5,3741	5,0776	0,0602	0,0276	0,0036	0,0000		
10/11/1999	49,5243	124,0082	150,2770	460,9051	23,1432	14,9541	1,0565	0,1253	4,5216	3,0391	0,0303	0,0258	0,0023	0,0009	0,0000	0,1683
25/11/1999	65,2582	92,3025	213,6348	400,8775							0,0359	0,0522	0,0024	0,0028		
10/12/1999	64,7050	126,3796	268,3340	381,3124							0,0683	0,0384	0,0084	0,0004		
22/12/1999	166,6871	157,3398	189,8236								0,0404	0,0353	0,0037	0,0001		
12/01/2000	82,3875	156,9201	154,1068	355,6695							0,0351	0,0439	0,0003	0,0005		
22/01/2000	137,6339	133,8234	255,1796	325,1146							0,0428	0,0357	0,0011	0,0003		
10/02/2000	132,1553	127,9560	238,2786	325,9471							0,0468	0,0479	0,0016	0,0019		
25/02/2000	105,2847	108,5455	194,6525	305,2164							0,0380	0,0403	0,0008	0,0006		
09/03/2000			218,1719	328,9904	19,1198	18,7638	0,5014	0,0018	3,6692	2,3349	0,0697	0,0412	0,0082	0,0005	0,1071	0,1683
20/03/2000			6165,4223	3368,8525	50,4166	31,5104	3,2768	0,3760	16,6410	1,5937	0,2110	0,0404	0,0376	0,0045	3,4572	0,2142
20/03/2000			2209,4568	1104,8068	52,5173	38,8094	0,3581	0,2507	3,8174	0,0037	0,2613	0,0586	0,0806	0,0084	1,9581	1,2391
24/03/2000			322,0123	328,3836	84,8821	61,9526	0,0018	0,0018	4,2251	1,7419	0,0453	0,0419	0,0005	0,0010	0,1683	0,0015
11/04/2000			358,1161	381,5573	106,7436	105,0345	0,7521	0,0018	3,8545	3,1132	0,0585	0,0555	0,0147	0,0005	0,2142	0,2754

Annexe 10 : Hauteur des pluies lors de l'étude annuelle

Dates	Pluies (mm)	Dates	Pluies (mm)
09/06/99	0,387	20/11/99	18,738
10/06/99	0,3275	21/11/99	21,524
20/06/99	1,131	22/11/99	1,423
20/07/99	0,869	23/11/99	0,387
02/08/99	2,8035	28/11/99	0,0964
02/09/99	1,554	03/12/99	0,0482
03/09/99	18	04/12/99	0,0482
14/09/99	0,387	09/12/99	7,8035
15/09/99	25,3974	16/12/99	0,1446
19/09/99	44,2008	24/12/99	0,1928
20/09/99	5,214	25/12/99	0,0964
28/09/99	1,8058	27/12/99	0,1446
12/10/99	9,9476	05/01/00	0,0482
13/10/99	5,9738	14/01/00	2,0253
14/10/99	0,0738	15/01/00	3,3882
15/10/99	0,2214	25/01/00	5,2597
17/10/99	13,738	27/01/00	3,1722
18/10/99	28,955	01/02/00	0,0964
19/10/99	73,9066	02/02/00	0,4834
20/10/99	38,047	25/02/00	0,0482
21/10/99	57,681	26/02/00	0,0482
22/10/99	1,9292	27/02/00	0,0482
23/10/99	12,2286	29/02/00	3,3561
24/10/99	7,3668	01/03/00	0,6846
27/10/99	0,0482	19/03/00	0,4132
28/10/99	0,0482	20/03/00	8,1858
29/10/99	0,0964	22/03/00	0,0262
30/10/99	0,0964	27/03/00	0,774
31/10/99	0,0482	28/03/00	2,59
01/11/99	0,387	29/03/00	0,0482
02/11/99	3,0374	31/03/00	9,6576
03/11/99	2,4979	01/04/00	1,1086
04/11/99	17,8846	03/04/00	0,5882
05/11/99	2,2934	05/04/00	0,4511
06/11/99	10,4066	09/04/00	7,8506
08/11/99	0,1226	10/04/00	0,2524
10/11/99	1,4043	11/04/00	3,5007
11/11/99	10,2016	14/04/00	0,0482
12/11/99	2,1144	15/04/00	1,6954
13/11/99	72,3766	16/04/00	0,8394
14/11/99	8,9816	17/04/00	15,0346
15/11/99	10,393	23/04/00	1,0122
16/11/99	7,262	27/04/00	6,2778
17/11/99	0,655	28/04/00	15,3426
18/11/99	19,738	09/05/00	0,2786
19/11/99	0,524	10/05/00	6,8856

Annexe 11 : Concentrations lors de l'étude des pluies

	Débit (m3/h)	Vitesse (m/s)	Matière en suspension		Carbone		Fluorescence			Métaux dissous mesuré en ICP-MS				
			MES 0.45µm (mg/L)	MES 0.7µm (mg/L)	DOC (mg/L)	POC (g/kg)	C	A	B	Pb dissous (µg/L)	Cd dissous (µg/L)	Zn dissous (µg/L)	Cu dissous (µg/L)	
PLUIE 1	05/09/2003 11:00	37.14	0.07	8.50	5.22	0.21	240.16	47.42	91.11	53.74	0.25	0.05	9.07	1.25
	05/09/2003 17:00	47.05	0.08	6.65	6.02	0.34	235.12	46	129.5	55.47	0.20	0.03	12.63	1.43
	05/09/2003 18:00	1538.17	0.66	53.01	53.01	197.65	269.5	346.8	80.67	0.05	0.11	32.82	13.51	
	05/09/2003 18:36	5258.85	0.76	573.20	538.50	6.16	167.93	281.7	281	96.83	4.45	0.17	74.65	15.53
	05/09/2003 19:06	5529.40	0.71	388.70	430.20	7.83	174.04	326.9	373.7	137.1	7.00	0.13	103.10	11.96
	05/09/2003 19:36	4927.59	0.71	543.90	524.24	5.46	142.70	253.7	305.1	122	3.20	0.10	71.25	12.92
	05/09/2003 20:35	2153.99	0.81	323.16	495.00	5.97	309.16	333.1	373.9	116.8	12.50	0.08	72.78	117.20
	05/09/2003 21:36	546.44	0.43	104.60	414.05	4.22	173.71	262.2	356.1	99.47	4.92	0.10	139.53	14.19
	05/09/2003 22:43	202.43	0.21	52.20	43.00	3.34	212.77	211.9	285.4	93.4	3.78	0.12	96.77	12.01
	06/09/2003 10:11	35.69	0.06	0.74	21.26	1.36	102.55	370	386.5	140.6	0.94	0.04	16.42	7.07
PLUIE 2	29/04/2004 11:56	481.46	0.39	30.08	34.76	12.57	217.11	28.31	53.32	21.85	0.07	28.83	8.82	
	29/04/2004 12:11	529.96	0.43	27.80	37.16	10.60	249.93	33.29	54.8	30.75	1.06	0.13	31.15	9.25
	29/04/2004 12:26	564.32	0.44	27.13	39.33	10.93	286.80	30.35	49.18	25.77	1.24	0.08	34.71	9.25
	29/04/2004 12:46	636.66	0.47	14.73	27.08	9.96	194.74	26.43	41.38	17.17	0.98	0.05	24.33	6.61
	29/04/2004 12:56	698.31	0.51	9.76	23.92	8.28	226.64	23.41	39.22	37.43	0.83	0.17	22.43	5.78
	29/04/2004 13:11	919.55	0.62	19.15	23.50	7.24	247.94	18.32	29.63	30.04	0.89	0.23	18.03	5.76
	29/04/2004 13:26	1470.08	0.66	14.20	27.33	7.07	176.75	19.09	27.38	14.93	0.88	0.07	25.25	5.29
	29/04/2004 13:41	1968.76	0.74	10.40	28.60	7.15	194.16	18.08	27.91	13.12	0.76	0.06	24.24	5.07
	29/04/2004 13:56	2031.39	0.74	25.93	40.84	8.30	187.68	21.11	27.65	11.87	0.78	0.10	19.94	5.95
	29/04/2004 14:11	1992.57	0.75	35.40	52.72	11.22	170.17	28.89	46.01	15.2	1.06	0.07	33.24	7.31
PLUIE 3	29/04/2004 14:26	1737.46	0.71	55.67	78.56	11.18	128.59	34.32	64.03	19.49	1.31	0.21	31.70	8.44
	29/04/2004 14:41	1418.83	0.66	62.83	77.43	12.71	135.99	35.99	55.95	19.21	1.20	0.11	35.29	7.64
	29/04/2004 14:56	1023.23	0.57	36.07	51.67	11.66	151.57	34.59	55.43	19.31	1.01	0.11	28.99	6.80
	29/04/2004 15:11	927.28	0.59	16.93	36.67	12.99	170.57	36.43	63.23	19.85	1.04	0.07	30.97	6.65
	29/04/2004 15:26	756.97	0.53	15.47	29.20	15.92	176.04	42.4	74.5	20.56	1.16	0.11	34.93	6.84
	29/04/2004 15:41	678.46	0.49	6.00	29.52	15.26	184.81	44.68	82.5	25.83	1.32	0.18	42.69	7.38
	29/04/2004 15:56	666.74	0.49	10.13	31.87	17.35	170.55	49.92	89.61	26.74	1.35	0.07	43.84	7.45
	29/04/2004 16:11	592.45	0.45	10.47	31.47	18.52	186.97	51.8	98.24	25.43	1.40	0.31	50.33	7.55
	29/04/2004 16:26	541.14	0.42	19.33	32.53	18.64	189.52	52.41	98.61	26.73	1.15	0.15	50.36	8.47
	29/04/2004 16:41	532.40	0.42	13.93	36.00	18.07	194.34	52.97	96.96	25.82	1.08	0.47	50.32	7.49
PLUIE 4	29/04/2004 16:56	511.10	0.41	21.60	24.67	17.64	325.67	51.4	64.3	52.13	1.09	0.17	50.09	7.12
	29/04/2004 17:11	492.65	0.4	14.53	27.27	19.26	264.67	50.25	90.36	26.19	1.70	0.32	63.21	7.76
	29/04/2004 17:26	461.10	0.35	18.67	32.40	20.46	234.99	47.2	92.54	24.77	1.91	0.11	42.58	6.38
	29/04/2004 17:41	719.94	0.44	18.07	27.13	22.62	249.46	47.78	85.7	23.16	0.10	0.13	39.03	6.14
	29/04/2004 18:00	813.77	0.5	41.96	43.80	16.17	223.58	36.37	66.61	17.45	0.51	0.05	49.13	7.98
	29/04/2004 19:00	8529.45	0.82	302.84	317.80	8.06	129.27	23.34	47.38	14.31	0.40	0.01	24.48	4.14
	29/04/2004 20:00	9450.64	0.72	238.96	250.56	5.56	150.88	17.27	34.46	12.03	0.40	0.02	18.74	2.77
	29/04/2004 21:00	7027.42	0.83	187.04	184.92	4.61	150.16	14.22	24.22	9.419	0.27	0.01	15.61	2.27
	29/04/2004 22:00	3924.92	0.73	69.52	69.88	4.84	152.06	14.2	26.03	10.11	0.33	0.04	26.24	3.05
	30/04/2004 08:00	4321.58	0.82	55.88	57.56	4.94	155.15	13.71	28.33	8.916	0.36	0.03	30.15	3.79
PLUIE 5	30/04/2004 09:00	5229.23	0.75	89.88	60.08	5.05	163.50	16.81	29.2	11.03	0.37	0.06	22.10	4.16
	30/04/2004 01:00	4358.47	0.83	49.16	48.24	4.69	147.21	13.57	26.43	9.257	0.38	0.03	15.00	2.96
	30/04/2004 02:00	2849.38	0.73	32.56	38.04	4.67	170.03	12.48	23.26	10.32	0.49	0.07	33.26	3.70
	30/04/2004 03:00	7062.62	0.88	109.32	118.52	4.85	149.00	14.08	24.26	10.64	0.38	0.05	19.83	4.41
	30/04/2004 04:00	6007.87	0.85	99.64	105.68	4.24	139.38	11.2	19.56	8.637	0.36	0.05	19.61	2.79
	30/04/2004 05:00	3946.29	0.87	57.69	55.49	3.92	141.15	10.26	21.22	9.002	0.17	0.03	10.68	2.46
	30/04/2004 06:00	1688.79	0.69	24.46	28.27	4.43	141.94	12.38	22.68	13.07	0.27	0.03	14.13	2.56
	30/04/2004 07:00	811.65	0.56	14.80	20.03	4.51	142.88	11.47	21.41	9.735	0.22	0.03	13.66	2.82
	30/04/2004 08:00	542.93	0.42	13.40	18.23	4.33	141.44	11.12	20.14	7.775	0.20	0.03	14.00	2.77
	30/04/2004 09:00	510.11	0.41	10.40	13.26	4.34	152.63	10.42	20.42	7.466	0.27	0.08	13.79	2.56
PLUIE 6	30/04/2004 10:00	401.12	0.34	5.60	11.44	4.28	168.60	11.12	19.42	8.085	0.25	0.07	13.87	2.62
	30/04/2004 11:00	339.69	0.31	6.34	9.00	4.18	137.84	11.26	23.82	8.176	0.19	0.04	12.78	2.67
	30/04/2004 12:00	335.10	0.31	5.09	7.66	3.98	153.40	11.42	22.6	8.944	0.18	0.04	10.82	2.45
	30/04/2004 13:00	482.68	0.39	8.54	11.09	3.96	168.38	10.51	20.28	7.481	0.22	0.05	12.82	2.69
	30/04/2004 14:00	644.66	0.49	5.37	10.80	4.07	182.80	10.42	21.16	7.268	0.23	0.05	15.16	3.16
	30/04/2004 15:00	531.12	0.42	4.03	6.26	3.86	194.28	10.28	23.29	8.465	0.24	0.05	13.89	2.82
	30/04/2004 16:00	413.94	0.35	2.83	4.91	3.86	225.76	12.36	25	9.257	0.26	0.02	14.76	2.60
	30/04/2004 17:00	344.79	0.32	2.84	3.66	3.92	199.30	10.13	23.61	8.976	0.20	0.04	11.77	2.97
	30/04/2004 18:00	46.37	0.06	216.40	274.40	28.33	197.30	69.17	112.1	38.02	1.12	0.05	12.98	3.37
	30/04/2004 19:00	4446.45	0.83	259.30	275.00	33.05	203.36	82.25	104.2	37.42	1.03	0.02	7.85	1.53
PLUIE 7	13/06/2004 14:45	4524.13	0.77	280.00	297.90	35.20	162.41	108.4	154	57.001	1.77	0.07	18.83	2.36
	13/06/2004 15:14	5241.98	0.69	225.10	242.60	36.19	180.14	95.22	144.4	44.3	0.80	0.21	9.52	1.11
	13/06/2004 15:29	4680.95	0.71	161.50	177.80	30.01	176.65	85.61	124.3	36.3	0.94	0.01	15.62	1.36
	13/06/2004 15:44	4497.16	0.71	162.30	160.13	29.79	180.47	86.36	131.3	40.31	0.93	0.01	17.63	1.41
	13/06/2004 15:59	4901.15	0.76	146.30	153.33	29.93	190.49	83.8	128.8	35.35	0.86	0.02	18.57	1.06
	13/06/2004 16:14	4826.52	0.76	141.70	143.87	30.10	198.99	88.77	137	42.09	1.07	0.02	14.55	1.35
	13/06/2004 16:29	4750.16	0.63	193.40	198.93	29.36	172.48	88.38	137.7	40.81	0.88	0.06	15.97	1.31
	13/06/2004 16:44	4828.07	0.76	126.20	125.33	32.52	203.82	94.17	140.8	40.21	1.16	0.07	30.69	2.27
	13/06/2004 16:59	4759.02	0.78	105.60	108.87	33.05	203.36	90.53	141.3	42.13	1.40	0.04	27.03	1.76
	13/06/2004 17:14	4933.74	0.81	102.50	105.07	31.85	233.78	90.02	140.85	42.91	1.57	0.01	20.14	1.78
PLUIE 8	13/06/2004 17:29	5142.89	0.77	108.30	114.13	32.50	199.31	89.35	165.7	37.85	0.90	0.02	20.23	1.37
	13/06/2004 17:44	5307.15	0.75	112.40	114.27	30.47	216.05	89.74	162.3	36.16	1.05	0.04	20.13	1.76
	13/06/2004 17:59	5264.09	0.75	88.30	96.00	28.03	213.33	86.71	157.1	36.75	1.44	0.05	24.32	2.78
	13/06/2004 18:14	4941.08	0.76	68.10	75.33	26.20	216.97	82.11	145.7	34.65	1.92	0.03	25.14	5.33
	13/06/2004 18:29	4487.69	0.75	60.40	67.67	26.49	231.94	80.08	140.1	33.46	1.68	0.14	23.99	4.69
	13/06/2004 18:44	4462.58	0.83	59.40	62.87	25.15	228.46	77.95	135.9	34.55	1.61	0.03	25.24	4.27
	13/06/2004 18:59	4238.57	0.84	58.80	58.73	24.17	237.76	76.3	130.9	33.21	1.66	0.02	26.05	4.53
	13/06/2004 19:14	3846.73	0.85	48.80	51.60	23.02	217.41	73.2						

		Métaux particulaire mesuré en ICP-AES							Anions mesuré en CI					Cations mesuré en CI				
		Cd particulaire (mg/kg)	Cr particulaire (mg/kg)	Cu particulaire (mg/kg)	Fe particulaire (mg/kg)	Mn particulaire (mg/kg)	Ni particulaire (mg/kg)	Pb particulaire (mg/kg)	Zn particulaire (mg/kg)	Cl- (mg/L)	NO2- (mg/L)	NO3- (mg/L)	HPO4- (mg/L)	SO42- (mg/L)	Na+ (mg/L)	K+ (mg/L)	Mg2+ (mg/L)	Ca2+ (mg/L)
PLUIE 1	05/09/2003 11:00								99,43	0,00	12,21	0,30	168,96	52,54	3,10	19,43	130,47	
	05/09/2003 17:00								80,22	0,32	12,55	0,53	164,74	45,06	3,15	18,73	99,11	
	05/09/2003 18:05								76,46	0,79	13,67	0,09	169,46	43,10	5,59	17,76	95,95	
	05/09/2003 18:36								41,02	2,25	15,48	5,22	94,86	27,77	11,31	9,91	62,24	
	05/09/2003 19:06								40,37	6,67	11,92	4,02	102,67	28,08	13,22	10,73	63,34	
	05/09/2003 19:36								82,76	1,64	14,91	2,98	86,56	46,92	9,49	12,37	63,17	
	05/09/2003 20:35								22,01	0,78	17,73	3,43	60,24	16,50	8,95	8,13	46,30	
	05/09/2003 21:36								15,34	0,83	14,96	2,34	39,28	10,65	2,86	4,82	32,36	
	05/09/2003 22:43								15,03	0,98	12,85	1,87	41,45	11,15	6,30	5,40	40,39	
	06/09/2003 10:11								43,38	0,52	12,48	0,76	118,90	27,00	6,02	13,39	78,86	
PLUIE 2	29/04/2004 11:56	8,17	86,96	256,59	24786,77	2038,76	26,70	208,98	1075,55	45,43	0,95	14,53	0,00	164,52	27,08	4,11	15,56	133,24
	29/04/2004 12:11	6,14	83,00	252,81	27002,63	1700,14	31,89	290,38	1291,75	41,89	0,94	14,85	1,09	146,61	24,01	4,44	14,16	123,76
	29/04/2004 12:26	9,61	128,38	323,08	37612,86	1359,45	42,84	489,01	2066,36	41,59	0,86	13,56	1,04	140,33	22,60	4,10	13,84	121,02
	29/04/2004 12:41	16,55	182,90	374,43	48346,70	1911,41	53,06	339,06	2037,91	54,91	0,86	16,69	0,42	149,70	28,06	3,83	14,98	129,19
	29/04/2004 12:56	9,63	162,05	416,23	49329,37	1252,44	51,19	400,09	1860,90	74,40	0,95	14,77	0,25	154,20	40,38	3,90	15,98	137,07
	29/04/2004 13:11	8,68	109,57	258,07	32917,74	1651,49	38,75	250,35	1213,32	93,68	0,93	14,82	0,26	153,25	51,20	3,82	16,13	138,23
	29/04/2004 13:26	10,50	156,72	334,09	38059,83	1842,80	44,36	305,34	1668,69	109,96	1,02	14,90	0,24	152,49	60,99	3,69	16,48	140,47
	29/04/2004 13:41	21,49	218,01	458,34	56050,02	2246,02	73,94	440,80	2395,45	118,82	1,21	14,38	0,26	155,71	66,17	3,59	16,64	142,37
	29/04/2004 13:56	9,69	122,37	293,44	30893,89	1268,77	37,77	305,79	1330,87	114,78	1,10	15,18	0,48	154,68	63,55	3,65	16,04	138,08
	29/04/2004 14:11	8,62	106,89	305,79	36936,58	1393,65	41,23	353,03	1205,84	94,23	0,90	10,26	0,40	132,73	50,16	3,95	14,00	122,16
29/04/2004 14:26	10,25	94,67	222,20	39661,62	932,17	42,71	309,14	881,13	60,67	0,94	11,49	0,95	106,37	34,04	4,09	11,13	102,12	
29/04/2004 14:41	11,19	95,28	212,17	38104,88	811,33	39,76	288,25	842,06	41,30	0,82	12,28	0,99	104,35	24,78	3,91	10,75	98,89	
29/04/2004 14:56	11,38	109,57	279,44	40459,37	918,09	44,71	329,70	980,80	40,08	0,79	12,88	0,71	119,87	22,37	3,76	12,38	108,91	
29/04/2004 15:11	9,52	151,76	477,31	51213,40	1212,85	53,49	422,60	1478,05	38,11	1,20	13,57	0,64	126,30	20,81	3,75	13,16	113,90	
29/04/2004 15:26	17,72	188,38	572,02	51170,54	1087,02	67,41	369,96	1654,76	35,09	0,00	14,35	0,56	124,65	19,83	3,87	13,05	113,32	
29/04/2004 15:41	37,36	362,51	1365,26	101375,13	1583,71	146,42	735,34	3565,76	34,10	0,96	13,08	0,58	120,97	18,12	3,90	12,23	108,59	
29/04/2004 15:56	28,26	281,33	1043,71	84147,27	1728,57	100,03	617,44	2907,34	28,47	0,92	11,57	0,80	112,45	16,89	3,95	11,59	104,36	
29/04/2004 16:11	37,06	259,27	1060,71	85654,75	1624,23	85,15	620,65	3008,34	25,74	0,92	11,36	0,88	104,86	15,53	3,93	10,85	99,31	
29/04/2004 16:26	15,13	135,53	548,18	40946,27	626,82	47,07	295,05	1589,17	22,70	0,85	10,31	1,16	98,43	14,34	3,88	10,14	95,26	
29/04/2004 16:41	24,56	230,91	851,67	69074,32	1228,75	87,11	523,00	2604,07	20,31	0,83	9,76	0,59	94,09	12,93	3,79	9,43	91,05	
29/04/2004 16:56	9,74	128,62	495,14	38274,21	603,40	42,40	269,32	1483,33	21,25	0,80	10,64	0,67	99,03	12,24	3,73	9,07	89,11	
29/04/2004 17:11	22,43	185,65	621,61	56739,31	1038,25	72,00	417,79	2157,73	21,43	0,78	11,26	0,69	98,17	11,20	3,64	8,74	87,36	
29/04/2004 17:26	9,96	157,70	555,76	44786,34	875,13	60,95	323,98	1709,86	20,46	0,78	9,24	0,67	94,57	10,90	3,54	8,55	86,51	
29/04/2004 17:41	12,64	154,18	544,81	51347,94	1570,22	400,65	304,98	1649,35	19,37	0,73	12,42	0,69	90,99	10,78	3,50	8,45	85,95	
29/04/2004 18:00	8,01	92,09	257,30	28411,35	873,71	38,16	331,09	1342,40	21,46	0,57	8,19	0,81	74,55	11,09	3,28	6,55	73,92	
29/04/2004 19:00	6,68	56,19	142,40	24470,65	619,46	26,75	195,30	642,66	16,63	0,45	6,47	0,78	42,81	7,55	3,25	3,64	57,70	
29/04/2004 20:00	6,01	51,53	156,28	21884,28	478,97	26,31	156,48	631,81	9,26	0,29	5,47	0,33	33,20	2,81	2,68	1,78	47,52	
29/04/2004 21:00	5,82	51,46	145,12	21218,01	458,03	25,41	127,96	615,09	8,99	0,21	4,94	0,17	29,29	2,40	2,37	1,22	44,98	
29/04/2004 22:00	5,49	49,27	106,71	18188,47	324,61	24,61	129,83	710,87	9,59	0,25	6,59	0,21	25,90	2,42	1,27	1,47	42,77	
29/04/2004 23:00	7,68	81,32	189,65	30357,82	657,02	39,01	189,51	834,20	9,82	0,21	5,57	0,40	26,65	3,75	2,61	1,58	45,98	
30/04/2004 00:00	7,20	72,80	183,79	25658,64	584,62	33,49	190,59	841,61	10,04	0,23	7,83	0,51	27,69	3,77	2,81	1,84	45,40	
30/04/2004 01:00	7,32	76,94	175,96	26911,91	635,33	37,68	178,57	827,10	11,48	0,22	5,34	0,36	33,55	3,94	2,44	2,66	51,11	
30/04/2004 02:00	8,59	98,26	198,91	31047,13	635,46	41,42	277,61	1260,69	11,71	0,23	5,60	0,62	31,24	3,91	2,53	2,41	47,49	
30/04/2004 03:00	6,90	57,75	152,88	23394,87	520,77	27,78	184,78	775,75	14,94	0,25	6,06	0,54	27,57	3,76	2,79	2,18	47,51	
30/04/2004 04:00	6,55	59,76	138,25	24379,80	493,11	30,41	149,34	674,90	10,63	0,22	6,39	0,31	34,23	3,71	2,57	2,35	49,36	
30/04/2004 05:00	7,60	66,69	129,62	26284,30	574,74	34,43	152,80	700,90	11,41	0,24	6,18	0,30	28,69	4,09	2,22	2,01	46,73	
30/04/2004 06:00	10,43	104,66	165,41	33886,96	805,09	49,45	180,59	902,59	15,35	0,25	6,32	0,29	31,48	4,47	2,48	2,45	50,38	
30/04/2004 07:00	9,14	115,70	166,28	33994,45	1091,48	51,40	167,64	1022,50	18,84	0,27	6,77	0,36	38,16	8,81	2,57	3,22	55,95	
30/04/2004 08:00	11,41	114,83	193,77	32883,39	1391,83	49,06	186,26	1036,94	19,23	0,27	7,12	0,73	40,08	9,55	3,33	4,08	61,39	
30/04/2004 09:00	10,12	132,67	166,47	34108,38	1825,13	45,97	182,35	1176,67	20,53	0,30	7,97	0,38	57,37	10,55	2,53	4,86	67,97	
30/04/2004 10:00	14,67	197,17	221,37	40016,97	2659,80	60,34	249,33	1846,46	19,90	0,29	8,04	0,38	64,85	10,99	2,55	5,72	73,78	
30/04/2004 11:00	10,00	163,19	201,76	34546,90	2936,62	55,05	185,40	1622,33	18,40	0,30	8,75	0,29	74,67	11,57	2,66	6,69	80,60	
30/04/2004 12:00	10,79	183,78	200,71	31039,00	3242,96	59,79	212,35	1764,09	17,98	0,30	9,17	0,18	83,85	12,51	2,60	7,44	85,83	
30/04/2004 13:00	3,02	138,67	152,06	26336,55	2467,40	42,75	189,08	1310,35	21,33	0,32	9,74	0,25	92,77	13,98	2,67	8,57	92,89	
30/04/2004 14:00	9,00	189,48	208,88	31828,34	2699,88	59,91	238,12	1953,90	23,56	0,34	13,99	0,26	101,19	14,89	2,78	9,66	98,25	
30/04/2004 15:00	1,31	213,33	249,99	32989,89	3622,32	72,83	309,08	2190,05	26,92	0,45	12,21	0,35	102,25	16,15	2,81	10,21	101,24	
30/04/2004 16:00	22,87	338,70	240,21	29152,80	3376,15	106,19	249,22	2706,52	27,07	0,47	9,87	0,50	102,92	16,39	2,91	10,60	102,93	
30/04/2004 17:00	15,94	616,51	574,72	35417,62	5514,43	1355,61	275,58	3999,86	24,18	0,41	10,21	0,41	100,72	15,20	2,80	10,22	100,51	
13/06/2004 14:29	8,52	56,05	237,83	31899,82	1454,62	24,23	229,41	7100,97	27,78	0,00	8,75	0,54	94,01	41,00	9,93	14,64	119,99	
13/06/2004 14:44	6,71	54,53	200,80	18868,54	421,00	24,02	307,38	836,66	68,13	0,00	8,58	0,26	147,23	34,62	8,69	12,04	104,66	
13/06/2004 14:59	6,09	60,95	244,80	21180,39	280,54	26,38	235,51	972,56	56,50	0,00	8,45	0,71	100,69	28,19	9,50	8,66	90,30	
13/06/2004 15:14	6,80	63,39	252,91	20989,67	278,15	27,70	226,77	1017,97	59,20	0,00	4,98	0,00	109,09	27,63	8,21	8,20	90,64	
13/06/2004 15:29	7,05	67,08	280,35	22337,84	219,57	28,92	210,44	1051,12	55,04	0,00	3,53	0,00	116,40	2				

Annexe 12 : Matrice des corrélations de l'ACP globale

	Débit	Vitesse	MES 0,45µ	MES 0,7µ	DOC	POC	C	A	B	C/DOC	A/DOC	B/DOC	C/A	C/B	A/B	dPb	dCd	dZn	dCu	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cl	NO2	NO3	HPO4	SO4	Na	K	Mg	Ca
Débit	0,70	0,46	0,47	0,25	-0,32	0,07	0,07	0,09	-0,14	-0,15	-0,14	-0,13	-0,01	-0,07	0,19	-0,05	-0,16	-0,10	-0,30	-0,40	-0,26	-0,27	-0,42	-0,11	-0,28	-0,38	-0,23	-0,30	-0,26	-0,03	-0,48	-0,29	0,16	-0,49	-0,35	
Vitesse	0,14	0,16	0,33	0,34	0,17	0,17	0,30	0,20	-0,30	-0,29	-0,27	-0,17	0,44	0,40	0,14	0,01	-0,03	-0,14	-0,02	-0,15	0,23	0,03	-0,24	-0,11	0,12	0,03	-0,10	-0,11	-0,26	-0,18	-0,08	-0,14	0,61	-0,19	-0,10	
MES 0,45µ	0,46	0,14	0,99	0,33	-0,25	0,21	0,19	0,26	-0,05	-0,07	-0,06	-0,29	0,09	-0,11	0,27	-0,01	0,00	0,01	-0,27	-0,33	-0,24	-0,31	-0,26	-0,08	-0,24	-0,31	0,01	-0,14	-0,06	0,18	-0,13	-0,01	0,45	-0,10	-0,29	
MES 0,7µ	0,47	0,14	0,99	0,34	-0,25	0,25	0,22	0,30	-0,04	-0,06	-0,06	-0,32	0,11	-0,12	0,32	0,00	0,06	0,06	-0,28	-0,35	-0,25	-0,33	-0,28	-0,09	-0,25	-0,33	0,01	-0,14	-0,06	0,22	-0,14	-0,01	0,47	-0,10	-0,30	
DOC	0,25	0,16	0,33	0,34	0,17	0,17	0,30	0,20	-0,30	-0,29	-0,27	-0,17	0,44	0,40	0,14	0,01	-0,03	-0,14	-0,02	-0,15	0,23	0,03	-0,24	-0,11	0,12	0,03	-0,10	-0,11	-0,26	-0,18	-0,08	-0,14	0,61	-0,19	-0,10	
POC	-0,32	-0,27	-0,25	-0,25	0,17	0,05	0,14	0,09	-0,02	0,06	0,08	0,11	0,12	0,22	0,20	0,11	0,20	0,29	0,06	0,19	0,21	0,05	0,30	0,01	0,11	0,26	0,07	0,13	0,05	0,00	0,25	0,08	0,08	0,24	0,21	
C	0,07	0,02	0,21	0,25	0,17	0,05	0,95	0,96	0,53	0,36	0,23	-0,55	0,63	0,19	0,67	0,07	0,54	0,47	-0,41	-0,43	-0,28	-0,49	-0,31	-0,15	-0,47	-0,48	0,04	0,21	0,04	0,62	0,00	0,09	0,67	0,06	-0,20	
A	0,07	0,04	0,19	0,22	0,30	0,14	0,95	0,93	0,47	0,34	0,22	-0,35	0,65	0,39	0,63	0,06	0,50	0,39	-0,37	-0,42	-0,24	-0,45	-0,25	-0,15	-0,47	-0,44	-0,03	0,17	0,04	0,52	-0,06	0,01	0,69	-0,02	-0,27	
B	0,09	0,01	0,26	0,30	0,20	0,09	0,96	0,93	0,57	0,44	0,34	-0,48	0,46	0,07	0,67	0,10	0,52	0,40	-0,43	-0,46	-0,30	-0,50	-0,32	-0,16	-0,48	-0,50	0,10	0,17	0,04	0,60	0,03	0,14	0,66	0,10	-0,15	
C/DOC	-0,14	-0,23	-0,05	-0,04	-0,30	-0,02	0,53	0,47	0,57	0,95	0,88	-0,18	0,08	-0,14	0,14	-0,02	0,11	0,15	-0,33	-0,30	-0,33	-0,41	-0,18	-0,08	-0,43	-0,41	0,25	0,00	0,07	0,18	0,21	0,27	0,03	0,30	0,10	
A/DOC	-0,15	-0,24	-0,07	-0,06	-0,29	0,06	0,36	0,34	0,44	0,95	0,97	-0,05	-0,03	-0,16	0,07	-0,04	0,05	0,09	-0,30	-0,28	-0,31	-0,38	-0,15	-0,07	-0,40	-0,38	0,28	-0,03	0,06	0,11	0,23	0,29	-0,04	0,32	0,14	
B/DOC	-0,14	-0,24	-0,06	-0,06	-0,27	0,08	0,23	0,22	0,34	0,88	0,97	0,00	-0,13	-0,21	0,02	-0,04	-0,01	0,03	-0,26	-0,24	-0,27	-0,33	-0,14	-0,06	-0,35	-0,33	0,30	-0,05	0,05	0,06	0,23	0,29	-0,07	0,32	0,17	
C/A	-0,13	-0,03	-0,29	-0,32	-0,17	0,11	-0,55	-0,35	-0,48	-0,18	-0,05	0,00	-0,47	0,30	-0,38	-0,08	-0,32	-0,27	0,30	0,41	0,11	0,33	0,52	0,25	0,08	0,36	-0,36	-0,24	0,04	-0,35	-0,27	-0,37	-0,48	-0,26	-0,15	
C/B	-0,01	-0,06	0,09	0,11	0,44	0,12	0,63	0,65	0,46	0,08	-0,03	-0,13	-0,47	0,68	0,32	-0,02	0,32	0,24	-0,18	0,26	0,03	-0,26	-0,22	-0,18	-0,13	-0,21	-0,04	0,29	0,01	0,29	0,02	0,00	0,64	-0,02	-0,26	
A/B	-0,07	-0,05	-0,11	-0,12	0,40	0,22	0,19	0,39	0,07	-0,14	-0,16	-0,21	0,30	0,68	0,04	-0,07	0,09	0,00	0,09	0,04	0,16	0,04	0,18	-0,04	-0,02	0,09	-0,32	0,10	0,04	-0,02	-0,21	-0,30	0,32	-0,25	-0,39	
dPb	0,19	0,25	0,27	0,32	0,14	0,20	0,67	0,63	0,67	0,14	0,07	0,02	-0,38	0,32	0,04	0,18	0,58	0,75	-0,24	-0,27	-0,14	-0,24	-0,26	-0,16	-0,29	-0,32	-0,10	0,09	0,03	0,64	-0,16	-0,07	0,43	-0,09	-0,16	
dCd	-0,05	0,07	-0,01	0,00	0,01	0,11	0,07	0,06	0,10	-0,02	-0,04	-0,08	-0,02	-0,07	0,18	0,28	0,28	0,10	0,28	0,14	0,35	0,34	-0,07	-0,02	0,26	0,17	0,09	0,03	0,03	0,13	0,09	0,09	-0,06	0,12	0,21	
dZn	-0,16	-0,05	0,00	0,06	-0,03	0,20	0,54	0,50	0,52	0,11	0,05	-0,01	-0,32	0,32	0,09	0,58	0,28	0,39	-0,08	-0,14	0,06	-0,07	-0,19	-0,11	-0,05	-0,15	0,30	0,10	0,65	-0,04	-0,01	0,25	0,04	-0,07		
dCu	-0,10	0,05	0,01	0,06	-0,14	0,29	0,47	0,39	0,40	0,15	0,09	0,03	-0,27	0,24	0,00	0,75	0,10	0,39	-0,13	-0,12	-0,09	-0,15	-0,09	-0,06	-0,14	-0,17	-0,01	0,12	0,16	0,51	0,00	0,04	0,17	0,07	-0,05	
Cd	-0,30	-0,10	-0,27	-0,28	-0,02	0,06	-0,41	-0,37	-0,43	-0,33	-0,30	-0,26	0,30	-0,18	0,09	-0,24	0,28	-0,08	-0,13	0,71	0,73	0,83	0,38	0,22	0,68	0,77	-0,09	-0,07	0,04	-0,23	0,06	-0,10	-0,36	0,05	0,25	
Cr	-0,40	-0,22	-0,33	-0,35	-0,15	0,19	-0,43	-0,42	-0,46	-0,30	-0,28	-0,24	0,41	-0,26	0,04	-0,27	0,14	-0,14	-0,12	0,71	0,62	0,67	0,63	0,63	0,56	0,93	-0,05	-0,04	0,12	-0,26	0,16	-0,04	-0,41	0,15	0,36	
Cu	-0,26	-0,11	-0,24	-0,25	0,23	0,21	-0,28	-0,24	-0,30	-0,33	-0,31	-0,27	0,11	0,03	0,16	-0,14	0,35	0,06	-0,09	0,73	0,62	0,87	0,15	0,22	0,87	0,76	0,00	0,09	0,02	-0,20	0,22	0,00	-0,18	0,18	0,36	
Fe	-0,27	0,03	-0,31	-0,33	0,03	0,05	-0,49	-0,45	-0,50	-0,41	-0,38	-0,33	0,33	-0,26	0,04	-0,24	0,34	-0,07	-0,15	0,83	0,67	0,87	0,29	0,16	0,86	0,78	-0,10	-0,09	-0,01	-0,30	0,07	-0,11	-0,46	0,04	0,36	
Mn	-0,42	-0,44	-0,26	-0,28	-0,24	0,30	-0,31	-0,25	-0,32	-0,18	-0,15	-0,14	0,52	-0,22	0,18	-0,26	-0,07	-0,19	-0,09	0,38	0,63	0,15	0,29	0,36	0,14	0,47	0,03	0,03	0,20	-0,13	0,19	0,06	-0,23	0,21	0,17	
Ni	-0,11	-0,08	-0,08	-0,09	-0,11	0,01	-0,15	-0,15	-0,16	-0,08	-0,07	-0,06	0,25	-0,18	-0,04	-0,16	-0,02	-0,11	-0,06	0,22	0,63	0,22	0,16	0,36	0,14	0,47	-0,05	-0,04	-0,03	-0,08	0,02	-0,04	-0,15	0,03	0,11	
Pb	-0,28	-0,15	-0,24	-0,25	0,12	0,11	-0,47	-0,47	-0,48	-0,43	-0,40	-0,35	0,08	-0,13	-0,02	-0,29	0,26	-0,05	-0,14	0,68	0,56	0,87	0,86	0,18	0,14	0,76	0,12	0,11	0,03	-0,24	0,31	0,12	-0,26	0,26	0,45	
Zn	-0,38	-0,25	-0,31	-0,33	0,03	0,26	-0,48	-0,44	-0,50	-0,41	-0,38	-0,33	0,36	-0,21	0,09	-0,32	0,17	-0,15	-0,17	0,77	0,93	0,76	0,78	0,59	0,47	0,76	-0,02	0,01	0,08	-0,32	0,22	-0,01	-0,34	0,18	0,40	
Cl	-0,23	-0,29	0,01	0,01	-0,10	0,07	0,04	-0,03	0,10	0,25	0,28	0,30	-0,36	-0,04	-0,32	-0,10	0,09	-0,05	-0,01	-0,09	-0,05	0,00	-0,10	0,03	-0,05	0,12	-0,02	0,21	0,32	0,01	0,82	0,99	0,16	0,84	0,66	
NO2	-0,30	-0,39	-0,14	-0,14	-0,11	0,13	0,21	0,17	0,17	0,00	-0,03	-0,05	-0,24	0,29	0,10	0,09	0,03	0,30	0,12	-0,07	-0,04	0,09	-0,09	0,03	-0,04	0,11	0,01	0,21	0,18	0,43	0,31	0,28	0,29	0,31	0,00	
NO3	-0,26	-0,27	-0,06	-0,06	-0,26	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	0,06	0,05	0,04	0,01	0,04	0,03	0,03	0,10	0,16	0,04	0,12	0,02	-0,01	0,20	-0,03	0,03	0,08	0,32	0,18	0,23	0,32	0,37	0,09	0,40	0,08	
HPO4	-0,03	-0,06	0,18	0,22	-0,18	0,00	0,62	0,52	0,60	0,18	0,11	0,06	-0,35	0,29	-0,02	0,64	0,13	0,65	0,51	-0,23	-0,26	-0,20	-0,30	-0,13	-0,08	-0,24	-0,32	0,01	0,43	0,23	-0,04	0,09	0,46	0,06	-0,24	
SO4	-0,48	-0,55	-0,13	-0,14	-0,08	0,25	0,00	-0,06	0,03	0,21	0,23	0,23	-0,27	0,02	-0,21	-0,16	0,09	-0,04	0,00	0,06	0,16	0,22	0,07	0,19	0,02	0,31	0,22	0,82	0,31	0,32	-0,04	0,85	0,11	0,97	0,78	
Na	-0,29	-0,36	-0,01	-0,01	-0,14	0,08	0,09	0,01	0,14	0,27	0,29	0,29	-0,37	0,00	-0,30	-0,07	0,09	-0,01	0,04	-0,10	-0,04	0,00	-0,11	0,06	-0,04	0,12	-0,01	0,99	0,28	0,37	0,09	0,85	0,1			

Annexe 13 : Matrice des corrélations de l'ACP avec toutes les pluies sauf la pluie 1

	Débit	Vitesse	MES 0,45µ	MES 0,7µ	DOC	POC	C	A	B	C/DOC	A/DOC	B/DOC	C/A	C/B	A/B	dPb	dCd	dZn	dCu	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cl	NO2	NO3	HPO4	SO4	Na	K	Mg	Ca
Débit		0,69	0,44	0,46	0,24	-0,34	0,15	0,13	0,20	-0,17	-0,18	-0,10	-0,12	-0,03	-0,08	0,31	-0,07	-0,29	-0,50	-0,36	-0,47	-0,32	-0,36	-0,46	-0,12	-0,38	-0,49	-0,25	-0,41	-0,27	-0,26	-0,50	-0,31	0,11	-0,52	-0,36
Vitesse	0,69		0,11	0,11	0,13	-0,32	0,01	0,05	0,07	-0,36	-0,22	-0,06	0,02	-0,16	-0,10	0,30	0,05	-0,16	-0,31	-0,16	-0,28	-0,17	-0,02	-0,50	-0,09	-0,25	-0,36	-0,28	-0,52	-0,29	-0,37	-0,57	-0,37	-0,20	-0,59	-0,13
MES 0,45µ	0,44	0,11		1,00	0,36	-0,27	0,34	0,24	0,40	0,00	-0,17	-0,10	-0,28	0,07	-0,11	0,38	-0,03	-0,08	-0,20	-0,29	-0,35	-0,26	-0,35	-0,27	-0,08	-0,27	-0,35	0,01	-0,20	-0,07	0,14	-0,13	-0,02	0,44	-0,09	-0,29
MES 0,7µ	0,46	0,11	1,00		0,38	-0,27	0,35	0,24	0,41	-0,01	-0,19	-0,11	-0,30	0,07	-0,12	0,39	-0,02	-0,07	-0,20	-0,29	-0,36	-0,25	-0,35	-0,28	-0,09	-0,26	-0,36	0,02	-0,21	-0,08	0,15	-0,13	-0,01	0,45	-0,09	-0,29
DOC	0,24	0,13	0,36	0,38		0,21	0,94	0,87	0,91	0,06	-0,15	-0,53	-0,34	0,61	0,40	0,57	0,03	0,18	-0,11	-0,18	-0,32	0,10	-0,18	-0,35	-0,16	-0,08	-0,18	-0,02	-0,10	-0,24	-0,04	-0,03	-0,06	0,79	-0,11	-0,10
POC	-0,34	-0,32	-0,27	-0,27	0,21		0,21	0,28	0,26	0,11	0,14	0,01	0,07	0,19	0,26	0,14	0,13	0,33	0,32	0,08	0,24	0,27	0,08	0,34	0,01	0,16	0,35	0,08	0,20	0,04	0,00	0,28	0,09	0,13	0,26	0,23
C	0,15	0,01	0,34	0,35	0,94	0,21		0,93	0,92	0,37	0,07	-0,45	-0,32	0,72	0,50	0,46	-0,03	0,15	-0,07	-0,22	-0,33	0,07	-0,25	-0,30	-0,15	-0,13	-0,21	-0,04	0,06	-0,14	0,09	-0,04	-0,05	0,87	-0,11	-0,24
A	0,13	0,05	0,24	0,24	0,87	0,28	0,93		0,89	0,39	0,32	-0,40	0,00	0,65	0,68	0,45	-0,02	0,14	-0,10	-0,15	-0,27	0,07	-0,18	-0,16	-0,12	-0,18	-0,16	-0,15	0,03	-0,08	0,08	-0,14	-0,16	0,78	-0,19	-0,32
B	0,20	0,07	0,40	0,41	0,91	0,26	0,92	0,89		0,23	0,04	-0,20	-0,24	0,43	0,29	0,55	0,06	0,16	-0,04	-0,22	-0,34	0,04	-0,21	-0,29	-0,14	-0,13	-0,22	0,00	-0,03	-0,11	0,09	-0,02	-0,02	0,82	-0,07	-0,17
C/DOC	-0,17	-0,36	0,00	-0,01	0,06	0,11	0,37	0,39	0,23		0,71	0,11	0,00	0,52	0,47	-0,19	-0,16	-0,02	0,09	-0,15	-0,15	-0,10	-0,28	0,06	-0,06	-0,18	-0,16	-0,05	0,46	0,30	0,40	-0,02	0,03	0,47	0,00	-0,49
A/DOC	-0,18	-0,22	-0,17	-0,19	-0,15	0,14	0,07	0,32	0,04	0,71		0,24	0,69	0,14	0,61	-0,21	-0,14	-0,06	-0,01	0,02	0,09	-0,12	-0,07	0,41	0,10	-0,25	0,03	-0,32	0,19	0,30	0,29	-0,27	-0,25	0,12	-0,21	-0,54
B/DOC	-0,10	-0,06	-0,10	-0,11	-0,53	0,01	-0,45	-0,40	-0,20	0,11	0,24		0,25	-0,72	-0,55	-0,28	0,06	-0,18	0,05	-0,02	0,11	-0,19	0,02	0,20	0,13	-0,06	0,03	0,06	0,03	0,22	0,08	0,01	0,08	-0,32	0,08	0,03
C/A	-0,12	0,02	-0,28	-0,30	-0,34	0,07	-0,32	0,00	-0,24	0,00	0,69	0,25		-0,34	0,36	-0,16	-0,03	-0,08	-0,10	0,20	0,35	-0,04	0,20	0,53	0,25	-0,15	0,24	-0,45	-0,17	0,11	0,00	-0,37	-0,43	-0,37	-0,31	-0,26
C/B	-0,03	-0,16	0,07	0,07	0,61	0,19	0,72	0,65	0,43	0,52	0,14	-0,72	-0,34		0,74	0,17	-0,09	0,19	0,03	-0,11	-0,21	0,16	-0,19	-0,20	-0,18	-0,01	-0,12	-0,01	0,29	-0,04	0,12	0,06	0,01	0,64	-0,01	-0,23
A/B	-0,08	-0,10	-0,11	-0,12	0,40	0,26	0,50	0,68	0,29	0,47	0,61	-0,55	0,36	0,74		0,12	-0,08	0,15	-0,03	0,04	0,00	0,13	-0,03	0,16	-0,06	-0,11	0,03	-0,29	0,13	0,05	0,10	-0,20	-0,27	0,38	-0,22	-0,39
dPb	0,31	0,30	0,38	0,39	0,57	0,14	0,46	0,45	0,55	-0,19	-0,21	-0,28	-0,16	0,17	0,12		0,21	0,27	0,17	-0,05	-0,16	0,15	0,05	-0,29	-0,21	-0,01	-0,12	-0,11	-0,19	-0,12	0,12	-0,16	-0,15	0,29	-0,16	-0,05
dCd	-0,07	0,05	-0,03	-0,02	0,03	0,13	-0,03	-0,02	0,06	-0,16	-0,14	0,06	-0,03	-0,09	-0,08	0,21		0,29	0,35	0,34	0,18	0,42	0,44	-0,06	-0,01	0,36	0,24	0,11	-0,02	0,02	0,03	0,11	0,10	-0,14	0,14	0,25
dZn	-0,29	-0,16	-0,08	-0,07	0,18	0,33	0,15	0,14	0,16	-0,02	-0,06	-0,18	-0,08	0,19	0,15	0,27	0,29		0,64	0,22	0,09	0,44	0,34	-0,12	-0,08	0,40	0,19	-0,01	0,21	0,05	0,39	0,09	-0,01	-0,01	0,12	0,11
dCu	-0,50	-0,31	-0,20	-0,20	-0,11	0,32	-0,07	-0,10	-0,04	0,09	-0,01	0,05	-0,10	0,03	-0,03	0,17	0,35	0,64		0,26	0,19	0,43	0,38	0,02	-0,05	0,50	0,25	0,18	0,42	0,27	0,56	0,29	0,21	-0,11	0,36	0,27
Cd	-0,36	-0,16	-0,29	-0,29	-0,18	0,08	-0,22	-0,15	-0,22	-0,15	0,02	-0,02	0,20	-0,11	0,04	-0,05	0,34	0,22	0,26		0,66	0,68	0,79	0,33	0,20	0,59	0,71	-0,01	-0,02	0,10	0,04	0,12	0,01	-0,33	0,17	0,28
Cr	-0,47	-0,28	-0,35	-0,36	-0,32	0,24	-0,33	-0,27	-0,34	-0,15	0,09	0,11	0,35	-0,21	0,00	-0,16	0,18	0,09	0,19	0,66		0,55	0,59	0,61	0,65	0,45	0,92	0,02	0,02	0,18	-0,07	0,23	0,06	-0,39	0,28	0,39
Cu	-0,32	-0,17	-0,26	-0,25	0,10	0,27	0,07	0,07	0,04	-0,10	-0,12	-0,19	-0,04	0,16	0,13	0,15	0,42	0,44	0,43	0,68	0,55		0,84	0,07	0,19	0,85	0,70	0,10	0,18	0,08	0,10	0,31	0,12	-0,10	0,32	0,40
Fe	-0,36	-0,02	-0,35	-0,35	-0,18	0,08	-0,25	-0,18	-0,21	-0,28	-0,07	0,02	0,20	-0,19	-0,03	0,05	0,44	0,34	0,38	0,79	0,59	0,84		0,21	0,12	0,80	0,70	0,00	-0,01	0,06	0,01	0,15	0,02	-0,44	0,20	0,42
Mn	-0,46	-0,50	-0,27	-0,28	-0,35	0,34	-0,30	-0,16	-0,29	0,06	0,41	0,20	0,53	-0,20	0,16	-0,29	-0,06	-0,12	0,02	0,33	0,61	0,07	0,21		0,35	0,07	0,57	0,08	0,07	0,23	0,00	0,24	0,13	-0,20	0,29	0,17
Ni	-0,12	-0,09	-0,08	-0,09	-0,16	0,01	-0,15	-0,12	-0,14	-0,06	0,10	0,13	0,25	-0,18	-0,06	-0,21	-0,01	-0,08	-0,05	0,20	0,65	0,19	0,12	0,35		0,10	0,49	-0,03	-0,03	-0,02	-0,05	0,04	-0,01	-0,14	0,06	0,11
Pb	-0,38	-0,25	-0,27	-0,26	-0,08	0,16	-0,13	-0,18	-0,13	-0,18	-0,25	-0,06	-0,15	-0,01	-0,11	-0,01	0,36	0,40	0,50	0,59	0,45	0,85	0,80	0,07	0,10		0,67	0,29	0,25	0,11	0,21	0,46	0,32	-0,18	0,49	0,55
Zn	-0,49	-0,36	-0,35	-0,36	-0,18	0,35	-0,21	-0,16	-0,22	-0,16	0,03	0,03	0,24	-0,12	0,03	-0,12	0,24	0,19	0,25	0,71	0,92	0,70	0,70	0,57	0,49	0,67		0,10	0,11	0,16	-0,03	0,34	0,14	-0,28	0,38	0,48
Cl	-0,25	-0,28	0,01	0,02	-0,02	0,08	-0,04	-0,15	0,00	-0,05	-0,32	0,06	-0,45	-0,01	-0,29	-0,11	0,11	-0,01	0,18	-0,01	0,02	0,10	0,00	0,08	-0,03	0,29	0,10		0,25	0,34	-0,02	0,82	0,99	0,21	0,83	0,65
NO2	-0,41	-0,52	-0,20	-0,21	-0,10	0,20	0,06	0,03	-0,03	0,46	0,19	0,03	-0,17	0,29	0,13	-0,19	-0,02	0,21	0,42	-0,02	0,02	0,18	-0,01	0,07	-0,03	0,25	0,11	0,25		0,19	0,43	0,36	0,32	0,15	0,37	0,04
NO3	-0,27	-0,29	-0,07	-0,08	-0,24	0,04	-0,14	-0,08	-0,11	0,30	0,30	0,22	0,11	-0,04	0,05	-0,12	0,02	0,05	0,27	0,10	0,18	0,08	0,06	0,23	-0,02	0,11	0,16	0,34	0,19		0,30	0,34	0,38	0,06	0,42	0,10
HPO4	-0,26	-0,37	0,14	0,15	-0,04	0,00	0,09	0,08	0,09	0,40	0,29	0,08	0,00	0,12	0,10	0,12	0,03	0,39	0,56	0,04	-0,07	0,10	0,01	0,00	-0,05	0,21	-0,03	-0,02	0,43	0,30		0,02	0,04	0,20	0,09	-0,26
SO4	-0,50	-0,57	-0,13	-0,13	-0,03	0,28	-0,04	-0,14	-0,02	-0,02	-0,27	0,01	-0,37	0,06	-0,20	-0,16	0,11	0,09	0,29	0,12	0,23	0,31	0,15	0,24	0,04	0,46	0,34	0,82	0,36	0,34	0,02		0,85	0,17	0,98	0,77
Na	-0,31	-0,37	-0,02	-0,01	-0,06	0,09	-0,05	-0,16	-0,02	0,03	-0,25	0,08	-0,43	0,01	-0,27																					

Annexe 14 : Matrice des corrélations de l'ACP de la pluie 1

	Débit	Vitesse	MES 0,45 μ	MES 0,7 μ	DOC	POC	C	A	B	C/DOC	A/DOC	B/DOC	C/A	C/B	A/B	dPb	dCd	dZn	dCu	Cl	NO2	NO3	HPO4	SO4	Na	K	Mg	Ca
Débit		0,81	0,94	0,79	0,84	-0,24	0,43	0,33	0,48	-0,66	-0,67	-0,56	-0,54	0,33	0,01	0,41	0,73	0,37	0,10	-0,02	0,75	0,28	0,82	-0,18	0,07	0,90	-0,20	-0,29
Vitesse	0,81		0,82	0,83	0,85	0,09	0,56	0,55	0,42	-0,78	-0,82	-0,76	-0,63	0,65	0,46	0,67	0,72	0,49	0,51	-0,22	0,50	0,66	0,72	-0,32	-0,16	0,79	-0,35	-0,46
MES 0,45 μ	0,94	0,82		0,89	0,84	-0,14	0,41	0,30	0,45	-0,70	-0,70	-0,58	-0,55	0,32	-0,02	0,50	0,70	0,41	0,26	-0,10	0,54	0,52	0,89	-0,34	-0,03	0,85	-0,32	-0,40
MES 0,7 μ	0,79	0,83	0,89		0,89	-0,04	0,50	0,46	0,50	-0,77	-0,78	-0,67	-0,57	0,41	0,14	0,71	0,62	0,65	0,45	-0,35	0,47	0,70	0,89	-0,57	-0,30	0,83	-0,55	-0,61
DOC	0,84	0,85	0,84	0,89		-0,06	0,64	0,61	0,65	-0,84	-0,90	-0,80	-0,69	0,52	0,24	0,77	0,77	0,74	0,41	-0,51	0,74	0,48	0,91	-0,61	-0,44	0,97	-0,64	-0,69
POC	-0,24	0,09	-0,14	-0,04	-0,06		-0,39	-0,34	-0,49	-0,17	0,13	0,20	0,40	-0,23	-0,03	0,44	-0,20	-0,08	0,64	-0,01	-0,24	0,35	-0,06	0,02	-0,04	-0,24	0,05	0,08
C	0,43	0,56	0,41	0,50	0,64	-0,39		0,96	0,90	-0,30	-0,70	-0,76	-0,93	0,86	0,54	0,54	0,45	0,43	0,39	-0,60	0,41	0,38	0,49	-0,49	-0,55	0,69	-0,55	-0,63
A	0,33	0,55	0,30	0,46	0,61	-0,34	0,96		0,85	-0,37	-0,73	-0,82	-0,86	0,87	0,67	0,54	0,43	0,53	0,38	-0,65	0,38	0,37	0,39	-0,54	-0,61	0,62	-0,60	-0,69
B	0,48	0,42	0,45	0,50	0,65	-0,49	0,90	0,85		-0,25	-0,60	-0,63	-0,82	0,56	0,19	0,49	0,31	0,41	0,27	-0,50	0,53	0,19	0,50	-0,51	-0,44	0,71	-0,52	-0,59
C/DOC	-0,66	-0,78	-0,70	-0,77	-0,84	-0,17	-0,30	-0,37	-0,25		0,88	0,79	0,40	-0,40	-0,37	-0,65	-0,80	-0,80	-0,34	0,45	-0,49	-0,53	-0,75	0,64	0,42	-0,71	0,65	0,71
A/DOC	-0,67	-0,82	-0,70	-0,78	-0,90	0,13	-0,70	-0,73	-0,60	0,88		0,96	0,77	-0,72	-0,54	-0,68	-0,84	-0,81	-0,38	0,63	-0,51	-0,56	-0,77	0,74	0,59	-0,83	0,77	0,85
B/DOC	-0,56	-0,76	-0,58	-0,67	-0,80	0,20	-0,76	-0,82	-0,63	0,79	0,96		0,77	-0,82	-0,68	-0,60	-0,78	-0,74	-0,35	0,66	-0,44	-0,52	-0,65	0,68	0,61	-0,75	0,73	0,85
C/A	-0,54	-0,63	-0,55	-0,57	-0,69	0,40	-0,93	-0,86	-0,82	0,40	0,77	0,77		-0,85	-0,47	-0,50	-0,63	-0,47	-0,33	0,55	-0,39	-0,42	-0,60	0,54	0,50	-0,74	0,59	0,61
C/B	0,33	0,65	0,32	0,41	0,52	-0,23	0,86	0,87	0,56	-0,40	-0,72	-0,82	-0,85		0,85	0,43	0,60	0,42	0,36	-0,56	0,21	0,49	0,38	-0,40	-0,52	0,53	-0,49	-0,57
A/B	0,01	0,46	-0,02	0,14	0,24	-0,03	0,54	0,67	0,19	-0,37	-0,54	-0,68	-0,47	0,85		0,24	0,42	0,39	0,25	-0,45	-0,01	0,37	0,02	-0,26	-0,45	0,17	-0,36	-0,45
dPb	0,41	0,67	0,50	0,71	0,77	0,44	0,54	0,54	0,49	-0,65	-0,68	-0,60	-0,50	0,43	0,24		0,37	0,59	0,86	-0,65	0,37	0,70	0,69	-0,66	-0,61	0,64	-0,65	-0,68
dCd	0,73	0,72	0,70	0,62	0,77	-0,20	0,45	0,43	0,31	-0,80	-0,84	-0,78	-0,63	0,60	0,42	0,37		0,65	0,03	-0,43	0,58	0,29	0,76	-0,46	-0,37	0,78	-0,55	-0,57
dZn	0,37	0,49	0,41	0,65	0,74	-0,08	0,43	0,53	0,41	-0,80	-0,81	-0,74	-0,47	0,42	0,39	0,59	0,65		0,19	-0,74	0,46	0,36	0,63	-0,85	-0,73	0,63	-0,89	-0,86
dCu	0,10	0,51	0,26	0,45	0,41	0,64	0,39	0,38	0,27	-0,34	-0,38	-0,35	-0,33	0,36	0,25	0,86	0,03	0,19		-0,41	-0,07	0,79	0,35	-0,40	-0,40	0,26	-0,36	-0,41
Cl	-0,02	-0,22	-0,10	-0,35	-0,51	-0,01	-0,60	-0,65	-0,50	0,45	0,63	0,66	0,55	-0,56	-0,45	-0,65	-0,43	-0,74	-0,41		-0,21	-0,37	-0,48	0,85	0,99	-0,43	0,92	0,88
NO2	0,75	0,50	0,54	0,47	0,74	-0,24	0,41	0,38	0,53	-0,49	-0,51	-0,44	-0,39	0,21	-0,01	0,37	0,58	0,46	-0,07	-0,21		-0,19	0,62	-0,16	-0,13	0,82	-0,23	-0,27
NO3	0,28	0,66	0,52	0,70	0,48	0,35	0,38	0,37	0,19	-0,53	-0,56	-0,52	-0,42	0,49	0,37	0,70	0,29	0,36	0,79	-0,37	-0,19		0,51	-0,51	-0,36	0,34	-0,46	-0,53
HPO4	0,82	0,72	0,89	0,89	0,91	-0,06	0,49	0,39	0,50	-0,75	-0,77	-0,65	-0,60	0,38	0,02	0,69	0,76	0,63	0,35	-0,48	0,62	0,51		-0,58	-0,41	0,91	-0,61	-0,63
SO4	-0,18	-0,32	-0,34	-0,57	-0,61	0,02	-0,49	-0,54	-0,51	0,64	0,74	0,68	0,54	-0,40	-0,26	-0,66	-0,46	-0,85	-0,40	0,85	-0,16	-0,51	-0,58		0,85	-0,49	0,98	0,95
Na	0,07	-0,16	-0,03	-0,30	-0,44	-0,04	-0,55	-0,61	-0,44	0,42	0,59	0,61	0,50	-0,52	-0,45	-0,61	-0,37	-0,73	-0,40	0,99	-0,13	-0,36	-0,41	0,85		-0,35	0,92	0,86
K	0,90	0,79	0,85	0,83	0,97	-0,24	0,69	0,62	0,71	-0,71	-0,83	-0,75	-0,74	0,53	0,17	0,64	0,78	0,63	0,26	-0,43	0,82	0,34	0,91	-0,49	-0,35		-0,54	-0,59
Mg	-0,20	-0,35	-0,32	-0,55	-0,64	0,05	-0,55	-0,60	-0,52	0,65	0,77	0,73	0,59	-0,49	-0,36	-0,65	-0,55	-0,89	-0,36	0,92	-0,23	-0,46	-0,61	0,98	0,92	-0,54		0,96
Ca	-0,29	-0,46	-0,40	-0,61	-0,69	0,08	-0,63	-0,69	-0,59	0,71	0,85	0,85	0,61	-0,57	-0,45	-0,68	-0,57	-0,86	-0,41	0,88	-0,27	-0,53	-0,63	0,95	0,86	-0,59	0,96	

Annexe 15 : Matrice des corrélations de l'ACP de la pluie 2

	Débit	Vitesse	MES 0,45μ	MES 0,7μ	DOC	POC	C	A	B	C/DOC	A/DOC	B/DOC	C/A	C/B	A/B	dPb	dCd	dZn	dCu	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cl	NO2	NO3	HPO4	SO4	Na	K	Mg	Ca
Débit		0,79	0,90	0,87	-0,36	-0,44	-0,33	-0,32	-0,34	0,36	0,26	0,04	0,02	-0,07	-0,05	-0,29	-0,35	-0,26	-0,37	-0,37	-0,49	-0,38	-0,43	-0,51	-0,12	-0,44	-0,56	-0,25	-0,40	-0,45	-0,16	-0,61	-0,31	-0,41	-0,60	-0,60
Vitesse	0,79		0,59	0,58	-0,33	-0,48	-0,30	-0,33	-0,28	0,22	-0,07	0,07	-0,30	-0,07	-0,19	-0,21	-0,27	-0,21	-0,20	-0,35	-0,55	-0,34	-0,32	-0,62	-0,21	-0,30	-0,60	0,10	-0,24	-0,19	-0,14	-0,41	0,03	-0,24	-0,37	-0,38
MES 0,45μ	0,90	0,59		0,99	-0,19	-0,35	-0,16	-0,14	-0,18	0,32	0,27	-0,01	0,07	0,02	0,06	-0,19	-0,28	-0,13	-0,21	-0,33	-0,45	-0,33	-0,39	-0,45	-0,12	-0,37	-0,52	-0,25	-0,27	-0,37	0,00	-0,47	-0,29	-0,23	-0,47	-0,47
MES 0,7μ	0,87	0,58	0,99		-0,11	-0,34	-0,07	-0,06	-0,12	0,33	0,24	-0,05	0,02	0,08	0,10	-0,12	-0,21	-0,06	-0,12	-0,28	-0,43	-0,25	-0,30	-0,47	-0,14	-0,27	-0,47	-0,19	-0,19	-0,31	0,06	-0,40	-0,23	-0,13	-0,40	-0,40
DOC	-0,36	-0,33	-0,19	-0,11		0,52	0,98	0,97	0,74	-0,24	-0,30	-0,42	-0,17	0,62	0,55	0,82	0,63	0,91	0,81	0,38	0,12	0,71	0,63	-0,25	-0,21	0,65	0,32	0,07	0,54	0,33	0,57	0,41	0,10	0,73	0,40	0,35
POC	-0,44	-0,48	-0,35	-0,34	0,52		0,47	0,46	0,71	-0,25	-0,26	0,22	-0,12	-0,13	-0,16	0,47	0,38	0,49	0,51	0,08	0,23	0,33	0,19	0,14	0,00	0,35	0,39	0,20	0,47	0,34	0,23	0,52	0,22	0,50	0,48	0,47
C	-0,33	-0,30	-0,16	-0,07	0,98	0,47		0,99	0,78	-0,06	-0,19	-0,37	-0,19	0,60	0,52	0,76	0,68	0,93	0,83	0,42	0,14	0,74	0,67	-0,27	-0,17	0,69	0,33	0,06	0,57	0,32	0,62	0,41	0,09	0,76	0,41	0,35
A	-0,32	-0,33	-0,14	-0,06	0,97	0,46	0,99		0,75	-0,06	-0,09	-0,38	-0,06	0,60	0,58	0,73	0,67	0,92	0,78	0,42	0,17	0,75	0,66	-0,25	-0,14	0,67	0,35	-0,03	0,52	0,25	0,61	0,35	0,00	0,70	0,34	0,28
B	-0,34	-0,28	-0,18	-0,12	0,74	0,71	0,78	0,75		0,02	-0,18	0,25	-0,25	0,00	-0,07	0,57	0,61	0,71	0,75	0,21	0,05	0,53	0,46	-0,23	-0,13	0,63	0,24	0,22	0,62	0,35	0,44	0,52	0,23	0,76	0,50	0,46
C/DOC	0,36	0,22	0,32	0,33	-0,24	-0,25	-0,06	-0,06	0,02		0,65	0,26	-0,01	-0,10	-0,09	-0,30	0,04	-0,09	-0,09	0,01	-0,07	-0,06	-0,03	-0,18	0,04	-0,03	-0,10	-0,20	-0,09	-0,22	0,20	-0,23	-0,21	-0,05	-0,21	-0,22
A/DOC	0,26	-0,07	0,27	0,24	-0,30	-0,26	-0,19	-0,09	-0,18	0,65		0,15	0,75	-0,12	0,18	-0,40	-0,09	-0,22	-0,38	-0,01	0,22	-0,05	-0,10	0,20	0,31	-0,16	0,10	-0,60	-0,36	-0,47	0,03	-0,45	-0,58	-0,37	-0,45	-0,44
B/DOC	0,04	0,07	-0,01	-0,05	-0,42	0,22	-0,37	-0,38	0,25	0,26	0,15		-0,02	-0,90	-0,85	-0,31	-0,04	-0,38	-0,21	-0,26	-0,06	-0,28	-0,25	0,07	0,11	-0,22	-0,09	0,16	0,02	-0,05	-0,28	0,07	0,14	-0,08	0,07	0,09
C/A	0,02	-0,30	0,07	0,02	-0,17	-0,12	-0,19	-0,06	-0,25	-0,01	0,75	-0,02		-0,08	0,31	-0,26	-0,15	-0,20	-0,41	-0,04	0,36	-0,02	-0,10	0,41	0,39	-0,20	0,22	-0,64	-0,40	-0,42	-0,12	-0,40	-0,60	-0,44	-0,41	-0,40
C/B	-0,07	-0,07	0,02	0,08	0,62	-0,13	0,60	0,60	0,00	-0,10	-0,12	-0,90	-0,08		0,92	0,47	0,29	0,57	0,40	0,34	0,05	0,45	0,42	-0,21	-0,18	0,39	0,13	-0,10	0,10	0,14	0,44	0,03	-0,08	0,28	0,04	0,00
A/B	-0,05	-0,19	0,06	0,10	0,55	-0,16	0,52	0,58	-0,07	-0,09	0,18	-0,85	0,31	0,92		0,36	0,24	0,49	0,24	0,31	0,17	0,43	0,38	-0,06	-0,05	0,31	0,21	-0,35	-0,04	-0,05	0,38	-0,13	-0,33	0,11	-0,12	-0,16
dPb	-0,29	-0,21	-0,19	-0,12	0,82	0,47	0,76	0,73	0,57	-0,30	-0,40	-0,31	-0,26	0,47	0,36		0,48	0,66	0,63	0,25	0,08	0,53	0,51	-0,17	-0,33	0,50	0,23	0,18	0,50	0,37	0,45	0,40	0,19	0,62	0,39	0,35
dCd	-0,35	-0,27	-0,28	-0,21	0,63	0,38	0,68	0,67	0,61	0,04	-0,09	-0,04	-0,15	0,29	0,24	0,48		0,67	0,57	0,41	0,19	0,61	0,60	-0,11	-0,06	0,58	0,36	0,15	0,48	0,23	0,31	0,35	0,18	0,55	0,35	0,32
dZn	-0,26	-0,21	-0,13	-0,06	0,91	0,49	0,93	0,92	0,71	-0,09	-0,22	-0,38	-0,20	0,57	0,49	0,66	0,67		0,80	0,38	0,07	0,68	0,59	-0,34	-0,16	0,66	0,29	0,03	0,48	0,25	0,62	0,30	0,04	0,66	0,29	0,23
dCu	-0,37	-0,20	-0,21	-0,12	0,81	0,51	0,83	0,78	0,75	-0,09	-0,38	-0,21	-0,41	0,40	0,24	0,63	0,57	0,80		0,24	0,01	0,53	0,47	-0,22	-0,14	0,65	0,22	0,37	0,69	0,56	0,63	0,65	0,39	0,93	0,65	0,60
Cd	-0,37	-0,35	-0,33	-0,28	0,38	0,08	0,42	0,42	0,21	0,01	-0,01	-0,26	-0,04	0,34	0,31	0,25	0,41	0,38	0,24		0,55	0,72	0,76	0,16	0,15	0,65	0,64	0,05	0,29	0,10	0,25	0,21	0,07	0,27	0,23	0,21
Cr	-0,49	-0,55	-0,45	-0,43	0,12	0,23	0,14	0,17	0,05	-0,07	0,22	-0,06	0,36	0,05	0,17	0,08	0,19	0,07	0,01	0,55		0,59	0,52	0,76	0,73	0,50	0,93	0,07	0,20	0,19	-0,02	0,34	0,12	0,13	0,36	0,36
Cu	-0,38	-0,34	-0,33	-0,25	0,71	0,33	0,74	0,75	0,53	-0,06	-0,05	-0,28	-0,02	0,45	0,43	0,53	0,61	0,68	0,53	0,72	0,59		0,94	0,10	0,17	0,90	0,75	0,12	0,47	0,34	0,28	0,41	0,14	0,55	0,42	0,38
Fe	-0,43	-0,32	-0,39	-0,30	0,63	0,19	0,67	0,66	0,46	-0,03	-0,10	-0,25	-0,10	0,42	0,38	0,51	0,60	0,59	0,47	0,76	0,52	0,94		0,08	0,03	0,92	0,71	0,15	0,50	0,30	0,26	0,40	0,18	0,52	0,42	0,38
Mn	-0,51	-0,62	-0,45	-0,47	-0,25	0,14	-0,27	-0,25	-0,23	-0,18	0,20	0,07	0,41	-0,21	-0,06	-0,17	-0,11	-0,34	-0,22	0,16	0,76	0,10	0,08		0,58	0,10	0,66	0,14	0,04	0,24	-0,28	0,36	0,19	-0,06	0,35	0,39
Ni	-0,12	-0,21	-0,12	-0,14	-0,21	0,00	-0,17	-0,14	-0,13	0,04	0,31	0,11	0,39	-0,18	-0,05	-0,33	-0,06	-0,16	-0,14	0,15	0,73	0,17	0,03	0,58		0,06	0,51	-0,02	-0,06	-0,01	-0,08	0,07	0,00	-0,09	0,08	0,09
Pb	-0,44	-0,30	-0,37	-0,27	0,65	0,35	0,69	0,67	0,53	-0,03	-0,16	-0,22	-0,20	0,39	0,31	0,50	0,58	0,66	0,65	0,65	0,50	0,90	0,92	0,10	0,06		0,73	0,30	0,61	0,46	0,38	0,57	0,33	0,68	0,59	0,55
Zn	-0,56	-0,60	-0,52	-0,47	0,32	0,39	0,33	0,35	0,24	-0,10	0,10	-0,09	0,22	0,13	0,21	0,23	0,36	0,29	0,22	0,64	0,93	0,75	0,71	0,66	0,51	0,73		0,14	0,38	0,29	0,09	0,47	0,19	0,32	0,48	0,48
Cl	-0,25	0,10	-0,25	-0,19	0,07	0,20	0,06	-0,03	0,22	-0,20	0,60	0,16	-0,64	-0,10	-0,35	0,18	0,15	0,03	0,37	0,05	0,07	0,12	0,15	0,14	-0,02	0,30	0,14		0,57	0,73	-0,10	0,76	1,00	0,56	0,79	0,80
NO2	-0,40	-0,24	-0,27	-0,19	0,54	0,47	0,57	0,52	0,62	-0,09	-0,36	0,02	-0,40	0,10	-0,04	0,50	0,48	0,48	0,69	0,29	0,20	0,47	0,50	0,04	-0,06	0,61	0,38	0,57		0,39	0,34	0,74	0,59	0,77	0,74	0,72
NO3	-0,45	-0,19	-0,37	-0,31	0,33	0,34	0,32	0,25	0,35	-0,22	-0,47	-0,05	-0,42	0,14	-0,05	0,37	0,23	0,25	0,56	0,10	0,19	0,34	0,30	0,24	-0,01	0,46	0,29	0,73	0,39		0,06	0,81	0,74	0,70	0,82	0,82
HPO4	-0,16	-0,14	0,00	0,06	0,57	0,23	0,62	0,61	0,44	0,20	0,03	-0,28	-0,12	0,44	0,38	0,45	0,31	0,62	0,63	0,25	-0,02	0,28	0,26	-0,28	-0,08	0,38	0,09	-0,10	0,34	0,06		0,12	-0,08	0,51	0,13	0,08
SO4	-0,61	-0,41	-0,47	-0,40	0,41	0,52	0,41	0,35	0,52	-0,23	-0,45	0,07	-0,40	0,03	-0,13	0,40	0,35	0,30	0,65	0,21	0,34	0,41	0,40	0,36	0,07	0,57	0,47	0,76	0,74	0,81	0,12		0,80	0,83	1,00	0,99
Na	-0,31	0,03	-0,29	-0,23	0,10	0,22	0,09	0,00	0,23	-0,21	-0,58	0,14	-0,60	-0,08	-0,33																					

Annexe 16 : Matrice des corrélations de l'ACP de la pluie 3

	Débit	Vitesse	MES 0,45µ	MES 0,7µ	DOC	POC	C	A	B	C/DOC	A/DOC	B/DOC	C/A	C/B	A/B	dPb	dCd	dZn	dCu	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cl	NO2	NO3	HPO4	SO4	Na	K	Mg	Ca
Débit		0,57	0,13	0,05	0,58	-0,33	0,73	0,76	0,37	-0,24	-0,23	-0,49	-0,12	0,41	0,16	-0,18	-0,23	-0,29	-0,60	0,10	-0,28	0,32	0,26	-0,74	0,16	0,43	0,15	-0,17	-0,58	-0,39	-0,73	-0,19	-0,18	-0,04	-0,22	-0,07
Vitesse	0,57		-0,43	-0,53	-0,16	0,28	0,12	0,24	-0,14	0,47	0,40	0,10	0,16	0,52	0,39	0,32	-0,01	0,40	0,17	0,22	0,44	0,25	0,29	-0,75	0,24	-0,13	0,10	-0,58	0,24	-0,42	-0,15	-0,66	-0,58	-0,58	-0,66	-0,62
MES 0,45µ	0,13	-0,43		0,99	0,79	-0,92	0,62	0,18	0,76	-0,71	-0,84	-0,28	-0,69	-0,55	-0,71	-0,56	-0,10	-0,83	-0,71	-0,41	-0,89	-0,36	-0,39	0,15	-0,35	0,30	-0,52	0,88	-0,59	0,52	-0,02	0,84	0,85	0,91	0,86	0,85
MES 0,7µ	0,05	-0,53	0,99		0,76	-0,89	0,56	0,14	0,74	-0,73	-0,84	-0,28	-0,66	-0,59	-0,72	-0,54	-0,10	-0,83	-0,71	-0,41	-0,89	-0,36	-0,39	0,15	-0,35	0,30	-0,52	0,88	-0,59	0,54	0,02	0,87	0,87	0,94	0,89	0,87
DOC	0,58	-0,16	0,79	0,76		-0,79	0,88	0,60	0,81	-0,82	-0,85	-0,58	-0,55	-0,26	-0,46	-0,55	-0,21	-0,76	-0,91	-0,23	-0,87	-0,05	-0,14	-0,17	-0,18	0,50	-0,28	0,58	-0,83	0,17	-0,47	0,58	0,54	0,76	0,58	0,67
POC	-0,33	0,28	-0,92	-0,89	-0,79		-0,68	-0,26	-0,72	0,67	0,82	0,35	0,69	0,38	0,63	0,60	0,19	0,79	0,78	0,28	0,84	0,23	0,24	0,04	0,22	-0,41	0,35	-0,76	0,65	-0,25	0,23	-0,74	-0,75	-0,77	-0,72	-0,77
C	0,73	0,12	0,62	0,56	0,88	-0,68		0,74	0,87	-0,45	-0,59	-0,30	-0,52	-0,14	-0,37	-0,30	-0,11	-0,49	-0,76	-0,11	-0,66	0,06	-0,01	-0,41	-0,05	0,49	-0,14	0,28	-0,68	0,02	-0,41	0,24	0,26	0,52	0,24	0,36
A	0,76	0,24	0,18	0,14	0,60	-0,26	0,74		0,49	-0,27	-0,10	-0,38	0,19	0,23	0,27	-0,10	-0,11	-0,24	-0,51	0,03	-0,31	0,32	0,22	-0,41	0,13	0,46	0,21	-0,15	-0,54	-0,03	-0,47	-0,17	-0,16	0,16	-0,15	-0,05
B	0,37	-0,14	0,76	0,74	0,81	-0,72	0,87	0,49		-0,48	-0,67	-0,01	-0,64	-0,60	-0,70	-0,21	-0,09	-0,54	-0,65	-0,17	-0,69	-0,06	-0,11	-0,10	-0,11	0,45	-0,25	0,50	-0,59	0,25	-0,07	0,44	0,48	0,71	0,47	0,52
C/DOC	-0,24	0,47	-0,71	-0,73	-0,82	0,67	-0,45	-0,27	-0,48		0,88	0,75	0,38	0,32	0,41	0,62	0,35	0,85	0,82	0,27	0,85	0,11	0,19	-0,17	0,24	-0,40	0,29	-0,71	0,82	-0,28	0,40	-0,78	-0,68	-0,79	-0,77	-0,82
A/DOC	-0,23	0,40	-0,84	-0,84	-0,85	0,82	-0,59	-0,10	-0,67	0,88		0,52	0,77	0,46	0,73	0,61	0,27	0,82	0,83	0,28	0,90	0,23	0,28	-0,07	0,28	-0,36	0,43	-0,80	0,75	-0,22	0,31	-0,84	-0,78	-0,83	-0,82	-0,89
B/DOC	-0,49	0,10	-0,28	-0,28	-0,58	0,35	-0,30	-0,38	-0,01	0,75	0,52		0,02	-0,39	-0,19	0,59	0,30	0,58	0,67	0,15	0,55	-0,03	0,07	0,16	0,14	-0,26	0,10	-0,28	0,67	0,06	0,71	-0,37	-0,25	-0,31	-0,33	-0,42
C/A	-0,12	0,16	-0,69	-0,66	-0,55	0,69	-0,52	0,19	-0,64	0,38	0,77	0,02		0,48	0,88	0,37	0,05	0,46	0,51	0,19	0,61	0,31	0,30	0,08	0,24	-0,16	0,47	-0,63	0,35	-0,05	0,07	-0,60	-0,61	-0,57	-0,57	-0,64
C/B	0,41	0,52	-0,55	-0,59	-0,26	0,38	-0,14	0,23	-0,60	0,32	0,46	-0,39	0,48		0,83	0,02	0,04	0,34	0,15	0,15	0,37	0,20	0,17	-0,50	0,12	-0,16	0,26	-0,57	0,15	-0,45	-0,44	-0,55	-0,58	-0,62	-0,59	-0,52
A/B	0,16	0,39	-0,71	-0,72	-0,46	0,63	-0,37	0,27	-0,70	0,41	0,73	-0,19	0,88	0,83		0,24	0,05	0,46	0,39	0,19	0,57	0,30	0,28	-0,23	0,21	-0,18	0,42	-0,70	0,29	-0,26	-0,19	-0,68	-0,69	-0,68	-0,68	-0,68
dPb	-0,18	0,32	-0,56	-0,54	-0,55	0,60	-0,30	-0,10	-0,21	0,62	0,61	0,59	0,37	0,02	0,24		0,13	0,67	0,70	0,50	0,69	0,46	0,49	0,10	0,49	0,02	0,37	-0,52	0,41	-0,11	0,48	-0,60	-0,52	-0,47	-0,55	-0,66
dCd	-0,23	-0,01	-0,10	-0,10	-0,21	0,19	-0,11	-0,11	-0,09	0,35	0,27	0,30	0,05	0,04	0,05	0,13		0,25	0,43	0,32	0,23	0,14	0,14	0,29	0,27	0,02	0,00	-0,07	0,48	-0,08	0,29	-0,17	-0,10	-0,13	-0,15	-0,22
dZn	-0,29	0,40	-0,83	-0,83	-0,76	0,79	-0,49	-0,24	-0,54	0,85	0,82	0,58	0,46	0,34	0,46	0,67	0,25		0,80	0,39	0,88	0,22	0,28	-0,07	0,30	-0,34	0,38	-0,78	0,74	-0,32	0,33	-0,79	-0,75	-0,77	-0,78	-0,81
dCu	-0,60	0,17	-0,71	-0,67	-0,91	0,78	-0,76	-0,51	-0,65	0,82	0,83	0,67	0,51	0,15	0,39	0,70	0,43	0,80		0,28	0,87	0,09	0,16	0,26	0,23	-0,44	0,20	-0,51	0,87	-0,05	0,63	-0,57	-0,50	-0,63	-0,54	-0,69
Cd	0,10	0,22	-0,41	-0,40	-0,23	0,28	-0,11	0,03	-0,17	0,27	0,28	0,15	0,19	0,15	0,19	0,50	0,32	0,39	0,28		0,42	0,87	0,92	0,23	0,95	0,60	0,69	-0,40	0,20	-0,49	-0,04	-0,38	-0,40	-0,40	-0,39	-0,37
Cr	-0,28	0,44	-0,89	-0,88	-0,87	0,84	-0,66	-0,31	-0,69	0,85	0,90	0,55	0,61	0,37	0,57	0,69	0,23	0,88	0,87	0,42		0,31	0,39	-0,05	0,41	-0,31	0,50	-0,79	0,78	-0,36	0,30	-0,82	-0,77	-0,87	-0,81	-0,86
Cu	0,32	0,25	-0,36	-0,35	-0,05	0,23	0,06	0,32	-0,06	0,11	0,23	-0,03	0,31	0,20	0,30	0,46	0,14	0,22	0,09	0,87	0,31		0,98	0,14	0,93	0,71	0,72	-0,38	-0,06	-0,48	-0,21	-0,36	-0,38	-0,31	-0,37	-0,33
Fe	0,26	0,29	-0,39	-0,38	-0,14	0,24	-0,01	0,22	-0,11	0,19	0,28	0,07	0,30	0,17	0,28	0,49	0,14	0,28	0,16	0,92	0,39	0,98		0,15	0,97	0,69	0,76	-0,41	0,04	-0,46	-0,14	-0,39	-0,41	-0,37	-0,40	-0,37
Mn	-0,74	-0,75	0,15	0,25	-0,17	0,04	-0,41	-0,41	-0,10	-0,17	-0,07	0,16	0,08	-0,50	-0,23	0,10	0,29	-0,07	0,26	0,23	-0,05	0,14	0,15		0,23	0,21	0,05	0,40	0,16	0,40	0,49	0,45	0,39	0,35	0,48	0,35
Ni	0,16	0,24	-0,35	-0,35	-0,18	0,22	-0,05	0,13	-0,11	0,24	0,28	0,14	0,24	0,12	0,21	0,49	0,27	0,30	0,23	0,95	0,41	0,93	0,97	0,23		0,67	0,73	-0,36	0,14	-0,42	-0,08	-0,35	-0,36	-0,35	-0,36	-0,34
Pb	0,43	-0,13	0,30	0,31	0,50	-0,41	0,49	0,46	0,45	-0,40	-0,36	-0,26	-0,16	-0,16	-0,18	0,02	0,02	-0,34	-0,44	0,60	-0,31	0,71	0,69	0,21	0,67		0,53	0,13	-0,53	-0,16	-0,36	0,17	0,10	0,25	0,16	0,23
Zn	0,15	0,10	-0,52	-0,50	-0,28	0,35	-0,14	0,21	-0,25	0,29	0,43	0,10	0,47	0,26	0,42	0,37	0,00	0,38	0,20	0,69	0,50	0,72	0,76	0,05	0,73	0,53		-0,64	0,08	-0,46	-0,28	-0,55	-0,64	-0,55	-0,57	-0,48
Cl	-0,17	-0,58	0,88	0,91	0,58	-0,76	0,68	-0,15	0,50	-0,71	-0,80	-0,28	-0,63	-0,57	-0,70	-0,52	-0,07	-0,78	-0,51	-0,40	-0,79	-0,38	-0,41	0,40	-0,36	0,13	-0,64		-0,43	0,50	0,12	0,96	0,98	0,91	0,97	0,91
NO2	-0,58	0,24	-0,59	-0,59	-0,83	0,65	-0,68	-0,54	-0,59	0,82	0,75	0,67	0,35	0,15	0,29	0,41	0,48	0,74	0,87	0,20	0,78	-0,06	0,04	0,16	0,14	-0,53	0,08	-0,43		-0,08	0,56	-0,49	-0,42	-0,58	-0,47	-0,57
NO3	-0,39	-0,42	0,52	0,54	0,17	-0,25	0,02	-0,03	0,25	-0,28	-0,22	0,06	-0,05	-0,45	-0,26	-0,11	-0,08	-0,32	-0,05	-0,49	-0,36	-0,48	-0,46	0,40	-0,42	-0,16	-0,46	0,50	-0,08		0,53	0,47	0,49	0,58	0,56	0,42
HPO4	-0,73	-0,15	-0,02	0,02	-0,47	0,23	-0,41	-0,47	-0,07	0,40	0,31	0,71	0,07	-0,44	-0,19	0,48	0,29	0,33	0,63	-0,04	0,30	-0,21	-0,14	0,49	-0,08	-0,36	-0,28	0,12	0,56	0,53		0,01	0,11	0,07	0,09	-0,11
SO4	-0,19	-0,66	0,84	0,87	0,58	-0,74	0,24	-0,17	0,44	-0,78	-0,84	-0,37	-0,60	-0,55	-0,68	-0,60	-0,17	-0,79	-0,57	-0,38	-0,82	-0,36	-0,39	0,45	-0,35	0,17	-0,55	0,96	-0,49	0,47	0,01		0,96	0,89	0,99	0,97
Na	-0,18	-0,58	0,85	0,87	0,54	-0,75	0,26	-0,16	0,48	-0,68	-0,78	-0,25	-0,61	-0,58	-0,69																					

Annexe 17 : Matrice des corrélations de l'ACP de la pluie 4

	Débit	Vitesse	MES 0,45µ	MES 0,7µ	DOC	POC	C	A	B	C/DOC	A/DOC	B/DOC	C/A	C/B	A/B	dPb	dCd	dZn	dCu	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cl	NO2	NO3	HPO4	SO4	Na	K	Mg	Ca
Débit		0,67	0,56	0,59	0,23	-0,63	-0,07	-0,59	0,25	-0,82	-0,75	-0,37	-0,62	-0,72	-0,77	0,59	0,40	-0,37	-0,43	-0,63	-0,57	-0,64	-0,74	-0,56	-0,55	-0,38	-0,61	0,30	-0,64	-0,14	-0,32	-0,07	0,23	0,27	-0,02	0,00
Vitesse	0,67		0,25	0,25	0,15	-0,78	0,07	-0,06	0,26	-0,39	-0,43	-0,14	-0,38	-0,40	-0,46	0,34	0,22	-0,24	-0,50	-0,62	-0,64	-0,41	-0,46	-0,77	-0,59	-0,42	-0,70	-0,12	-0,55	0,07	-0,24	-0,45	-0,20	0,08	-0,46	-0,46
MES 0,45µ	0,56	0,25		1,00	0,43	-0,62	0,24	-0,58	0,34	-0,68	-0,81	-0,57	-0,84	-0,26	-0,80	0,46	0,17	0,08	-0,04	-0,51	-0,45	-0,53	-0,65	-0,46	-0,43	-0,13	-0,47	0,44	-0,55	-0,20	0,00	0,15	0,32	0,57	0,23	0,19
MES 0,7µ	0,59	0,25	1,00		0,48	-0,62	0,28	-0,56	0,39	-0,72	-0,84	-0,60	-0,86	-0,29	-0,83	0,48	0,19	0,11	0,00	-0,53	-0,47	-0,53	-0,68	-0,47	-0,44	-0,13	-0,48	0,47	-0,56	-0,21	0,02	0,14	0,34	0,61	0,21	0,18
DOC	0,23	0,15	0,43	0,48		-0,44	0,93	0,25	0,95	-0,62	-0,72	-0,72	-0,76	-0,02	-0,66	0,48	0,02	0,71	0,55	-0,45	-0,44	-0,17	-0,43	-0,52	-0,40	0,08	-0,40	0,02	-0,44	-0,22	0,58	-0,51	-0,13	0,96	-0,46	-0,49
POC	-0,63	-0,78	-0,62	-0,62	-0,44		-0,37	0,09	-0,52	0,50	0,66	0,33	0,70	0,32	0,71	-0,49	-0,25	-0,11	0,17	0,70	0,68	0,50	0,67	0,94	0,76	0,35	0,76	-0,08	0,54	0,04	-0,02	0,39	0,06	-0,42	0,36	0,40
C	-0,07	0,07	0,24	0,28	0,93	-0,37		0,53	0,91	-0,29	-0,46	-0,55	-0,57	0,25	-0,41	0,26	-0,02	0,84	0,64	-0,33	0,67	0,07	-0,19	-0,48	-0,32	0,19	-0,32	-0,07	-0,25	-0,14	0,67	-0,56	-0,21	0,86	-0,54	-0,58
A	-0,59	-0,06	-0,58	-0,56	0,25	0,09	0,53		0,35	0,49	0,44	0,20	0,35	0,45	0,44	-0,22	-0,24	0,63	0,48	0,08	-0,02	0,56	0,43	-0,12	0,05	0,30	0,04	-0,41	0,35	0,09	0,57	-0,54	-0,43	0,08	-0,59	-0,63
B	0,25	0,26	0,34	0,39	0,95	-0,52	0,91	0,35		-0,55	-0,65	-0,50	-0,69	-0,18	-0,66	0,47	0,01	0,69	0,52	-0,55	-0,55	-0,21	-0,46	-0,63	-0,52	-0,02	-0,53	-0,12	-0,37	-0,23	0,58	-0,66	-0,28	0,87	-0,61	-0,64
C/DOC	-0,82	-0,39	-0,68	-0,72	-0,62	0,50	-0,29	0,49	-0,55		0,93	0,69	0,81	0,60	0,89	-0,66	-0,15	0,00	0,03	0,54	0,47	0,62	0,76	0,45	0,45	0,25	0,48	-0,23	0,69	0,24	-0,01	0,18	-0,11	-0,65	0,09	0,07
A/DOC	-0,75	-0,43	-0,81	-0,84	-0,72	0,66	-0,46	0,44	-0,65	0,93		0,76	0,97	0,42	0,96	-0,64	-0,22	-0,14	-0,03	0,62	0,56	0,61	0,77	0,59	0,53	0,23	0,58	-0,25	0,72	0,23	-0,07	0,21	-0,11	-0,77	0,14	0,14
B/DOC	-0,37	-0,14	-0,57	-0,60	-0,72	0,33	-0,55	0,20	-0,50	0,69	0,76		0,74	-0,16	0,56	-0,47	-0,11	-0,32	-0,21	0,26	0,22	0,25	0,41	0,28	0,14	-0,06	0,19	-0,31	0,63	0,08	-0,22	0,10	-0,20	-0,77	0,04	0,05
C/A	-0,62	-0,38	-0,84	-0,86	-0,76	0,70	-0,57	0,35	-0,69	0,81	0,97	0,74		0,26	0,94	-0,59	-0,24	-0,27	-0,12	0,62	0,57	0,54	0,72	0,63	0,54	0,17	0,59	-0,24	0,66	0,23	-0,16	0,23	-0,08	-0,81	0,17	0,19
C/B	-0,72	-0,40	-0,26	-0,29	-0,02	0,32	0,25	0,45	-0,18	0,60	0,42	-0,16	0,26		0,58	-0,41	-0,08	0,39	0,31	0,44	0,39	0,58	0,58	0,30	0,46	0,42	0,44	0,04	0,26	0,21	0,14	0,07	0,00	0,08	0,05	
A/B	-0,77	-0,46	-0,80	-0,83	-0,66	0,71	-0,41	0,44	-0,66	0,89	0,96	0,56	0,94	0,58		-0,63	-0,23	-0,11	0,00	0,68	0,62	0,65	0,80	0,64	0,64	0,28	0,66	-0,19	0,64	0,28	-0,05	0,25	-0,05	-0,70	0,17	0,18
dPb	0,59	0,34	0,46	0,48	0,48	-0,49	0,26	-0,22	0,47	-0,66	-0,64	-0,47	-0,59	-0,41	-0,63		0,09	0,28	0,30	-0,55	-0,47	-0,46	-0,66	-0,48	-0,45	-0,15	-0,47	-0,03	-0,38	-0,17	0,44	-0,48	-0,13	0,40	-0,41	-0,40
dCd	0,40	0,22	0,17	0,19	0,02	-0,25	-0,02	-0,24	0,01	-0,15	-0,22	-0,11	-0,24	-0,08	-0,23	0,09		-0,22	-0,22	-0,21	-0,19	-0,21	-0,25	-0,20	-0,21	-0,17	-0,22	0,65	-0,22	0,00	-0,27	0,13	0,62	0,08	0,16	0,17
dZn	-0,37	-0,24	0,08	0,11	0,71	-0,11	0,84	0,63	0,69	0,00	-0,14	-0,32	-0,27	0,39	-0,11	0,28	-0,22		0,90	-0,14	-0,17	0,27	0,01	-0,25	-0,12	0,37	-0,09	-0,13	0,15	-0,15	0,90	-0,50	-0,23	0,59	-0,47	-0,53
dCu	-0,43	-0,50	-0,04	0,00	0,55	0,17	0,64	0,48	0,52	0,03	-0,03	-0,21	-0,12	0,31	0,00	0,30	-0,22	0,90		0,03	0,06	0,19	0,00	0,06	0,07	0,29	0,12	-0,12	0,25	-0,15	0,87	-0,36	-0,19	0,44	-0,34	-0,36
Cd	-0,63	-0,62	-0,51	-0,53	-0,45	0,70	-0,33	0,08	-0,55	0,54	0,62	0,26	0,62	0,44	0,68	-0,55	-0,21	-0,14	0,03		0,97	0,48	0,66	0,79	0,57	0,24	0,98	-0,03	0,34	0,43	-0,15	0,45	0,08	-0,38	0,41	0,44
Cr	-0,57	-0,64	-0,45	-0,47	-0,44	0,68	-0,37	-0,02	-0,55	0,47	0,56	0,22	0,57	0,39	0,62	-0,47	-0,19	-0,17	0,06	0,97		0,30	0,49	0,80	0,49	0,06	0,97	0,00	0,31	0,47	-0,17	0,47	0,10	-0,38	0,44	0,49
Cu	-0,64	-0,41	-0,53	-0,53	-0,17	0,50	0,07	0,56	-0,21	0,62	0,61	0,25	0,54	0,58	0,65	-0,46	-0,21	0,27	0,19	0,48	0,30		0,92	0,35	0,53	0,86	0,48	-0,07	0,51	0,04	0,31	0,06	-0,01	-0,18	0,04	-0,01
Fe	-0,74	-0,46	-0,65	-0,68	-0,43	0,67	-0,19	0,43	-0,46	0,76	0,77	0,41	0,72	0,58	0,80	-0,66	-0,25	0,01	0,00	0,66	0,49	0,92		0,58	0,69	0,68	0,62	-0,18	0,59	0,15	0,05	0,20	-0,07	-0,42	0,15	0,13
Mn	-0,56	-0,77	-0,46	-0,47	-0,52	0,94	-0,48	-0,12	-0,63	0,45	0,59	0,28	0,63	0,30	0,64	-0,48	-0,20	-0,25	0,06	0,79	0,80	0,35	0,58		0,76	0,22	0,84	0,00	0,41	0,13	-0,17	0,55	0,14	-0,44	0,52	0,57
Ni	-0,55	-0,59	-0,43	-0,44	-0,40	0,76	-0,32	0,05	-0,52	0,45	0,53	0,14	0,54	0,46	0,64	-0,45	-0,21	-0,12	0,07	0,57	0,49	0,53	0,69	0,76		0,47	0,58	-0,05	0,31	0,04	-0,01	0,37	0,06	-0,36	0,34	0,35
Pb	-0,38	-0,42	-0,13	-0,13	0,08	0,35	0,19	0,30	-0,02	0,25	0,23	-0,06	0,17	0,42	0,28	-0,15	-0,17	0,37	0,29	0,24	0,06	0,86	0,68	0,22	0,47		0,29	0,10	0,37	-0,02	0,45	0,11	0,12	0,11	0,13	0,06
Zn	-0,61	-0,70	-0,47	-0,48	-0,40	0,76	-0,32	0,04	-0,53	0,48	0,58	0,19	0,59	0,44	0,66	-0,47	-0,22	-0,09	0,12	0,98	0,97	0,48	0,62	0,84	0,58	0,29		0,03	0,36	0,38	-0,07	0,48	0,14	-0,33	0,46	0,49
Cl	0,30	-0,12	0,44	0,47	0,02	-0,08	-0,07	-0,41	-0,12	-0,23	-0,25	-0,31	-0,24	0,04	-0,19	-0,03	0,65	-0,13	-0,12	-0,03	0,00	-0,07	-0,18	0,00	-0,05	0,10	0,03		-0,19	-0,06	-0,27	0,61	0,98	0,19	0,67	0,64
NO2	-0,64	-0,55	-0,55	-0,56	-0,44	0,54	-0,25	0,35	-0,37	0,69	0,72	0,63	0,66	0,26	0,64	-0,38	-0,22	0,15	0,25	0,34	0,31	0,51	0,59	0,41	0,31	0,37	0,36	-0,19		-0,09	0,21	0,11	-0,09	-0,51	0,08	0,06
NO3	-0,14	0,07	-0,20	-0,21	-0,22	0,04	-0,14	0,09	-0,23	0,24	0,23	0,08	0,23	0,21	0,28	-0,17	0,00	-0,15	-0,15	0,43	0,47	0,04	0,15	0,13	0,04	-0,22	0,38	-0,06	-0,09		-0,21	0,07	-0,03	-0,19	0,04	0,07
HPO4	-0,32	-0,24	0,00	0,02	0,58	-0,02	0,67	0,57	0,58	-0,01	-0,07	-0,22	-0,16	0,26	-0,05	0,44	-0,27	0,90	0,87	-0,15	-0,17	0,31	0,05	-0,17	-0,01	0,45	-0,07	-0,27	0,21	-0,21		-0,57	-0,35	0,43	-0,53	-0,58
SO4	-0,07	-0,45	0,15	0,14	-0,51	0,39	-0,56	-0,54	-0,66	0,18	0,21	0,10	0,23	0,14	0,25	-0,48	0,13	-0,50	-0,36	0,45	0,47	0,06	0,20	0,55	0,37	0,11	0,48	0,61	0,11	0,07	-0,57	0,71	-0,28	0,99	0,98	
Na	0,23	-0,20	0,32	0,34	-0,13	0,06	-0,21	-0,43	-0,28	-0,11	-0,11	-0,20	-0,08	0,07	-0,05	-0,13	0,62																			

Annexe 18 : Matrice des corrélations de l'ACP de la pluie 5

	Débit	Vitesse	MES 0,45µ	MES 0,7µ	DOC	POC	C	A	B	C/DOC	A/DOC	B/DOC	C/A	C/B	A/B	dPb	dCd	dZn	dCu	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cl	NO2	NO3	HPO4	SO4	Na	K	Mg	Ca
Débit		0,72	0,56	0,55	-0,36	-0,43	-0,34	-0,34	-0,24	-0,19	0,18	0,50	0,30	-0,46	-0,37	0,38	-0,05	-0,24	-0,57	-0,21	-0,54	-0,41	-0,09	-0,25	0,05	-0,22	-0,36	-0,56	-0,31	0,15	0,16	-0,63	-0,59	-0,42	-0,60	-0,56
Vitesse	0,72		0,40	0,39	-0,42	-0,66	-0,38	-0,27	-0,29	-0,12	0,51	0,50	0,57	-0,48	0,03	0,65	0,13	-0,27	-0,43	0,03	-0,37	-0,57	0,37	-0,32	0,48	-0,47	-0,64	-0,81	-0,49	0,14	0,15	-0,86	-0,84	-0,53	-0,86	-0,82
MES 0,45µ	0,56	0,40		1,00	-0,11	-0,44	-0,17	-0,25	-0,17	-0,33	-0,31	-0,06	-0,08	-0,14	-0,35	0,04	-0,23	-0,25	-0,55	-0,39	-0,67	-0,36	-0,30	-0,44	-0,02	-0,07	-0,30	-0,44	-0,12	-0,34	0,23	-0,48	-0,43	-0,18	-0,45	-0,44
MES 0,7µ	0,55	0,39	1,00		-0,11	-0,44	-0,16	-0,25	-0,17	-0,32	-0,32	-0,07	-0,09	-0,13	-0,35	0,03	-0,23	-0,25	-0,55	-0,39	-0,66	-0,36	-0,30	-0,44	-0,01	-0,07	-0,30	-0,43	-0,11	-0,34	0,22	-0,47	-0,42	-0,18	-0,45	-0,43
DOC	-0,36	-0,42	-0,11	-0,11		0,10	0,97	0,94	0,95	0,52	-0,47	-0,51	-0,74	0,80	0,07	-0,04	-0,25	0,07	0,28	-0,29	-0,34	0,78	-0,17	-0,54	0,01	0,56	0,22	0,21	0,46	-0,49	0,25	0,36	0,36	0,94	0,25	0,22
POC	-0,43	-0,66	-0,44	-0,44	0,10		0,10	0,04	-0,04	0,04	-0,19	-0,36	-0,21	0,33	0,30	-0,49	-0,14	0,46	0,20	0,03	0,45	0,40	-0,33	0,64	-0,48	0,18	0,45	0,61	0,13	0,00	-0,05	0,58	0,56	0,19	0,61	0,60
C	-0,34	-0,38	-0,17	-0,16	0,97	0,10		0,95	0,95	0,70	-0,35	-0,41	-0,75	0,85	0,12	0,03	-0,19	0,04	0,26	-0,22	-0,26	0,80	-0,11	-0,50	0,02	0,42	0,12	0,14	0,41	-0,41	0,25	0,32	0,30	0,91	0,21	0,18
A	-0,34	-0,27	-0,25	-0,25	0,94	0,04	0,95		0,96	0,68	-0,14	-0,30	-0,53	0,74	0,26	0,10	-0,09	0,09	0,40	-0,09	-0,24	0,75	0,10	-0,51	0,19	0,45	0,13	0,00	0,36	-0,37	0,33	0,17	0,15	0,87	0,05	0,02
B	-0,24	-0,29	-0,17	-0,17	0,95	-0,04	0,95	0,96		0,64	-0,24	-0,21	-0,60	0,66	-0,01	0,05	-0,10	-0,01	0,32	-0,14	-0,33	0,74	0,02	-0,57	0,13	0,48	0,16	0,04	0,40	-0,34	0,26	0,21	0,20	0,89	0,10	0,07
C/DOC	-0,19	-0,12	-0,33	-0,32	0,52	0,04	0,70	0,68	0,64		0,22	0,11	-0,42	0,62	0,23	0,24	0,19	0,02	0,23	0,20	0,08	0,52	0,25	-0,19	0,17	-0,07	-0,08	-0,13	0,19	-0,04	0,18	0,05	-0,01	0,51	-0,03	-0,05
A/DOC	0,18	0,51	-0,31	-0,32	-0,47	-0,19	-0,35	-0,14	-0,24	0,22		0,75	0,79	-0,48	0,37	0,35	0,52	0,02	0,18	0,66	0,35	-0,39	0,79	0,24	0,52	-0,48	-0,21	-0,61	-0,45	0,45	0,04	-0,60	-0,66	-0,48	-0,59	-0,60
B/DOC	0,50	0,50	-0,06	-0,07	-0,51	-0,36	-0,41	-0,30	-0,21	0,11	0,75		0,62	-0,69	-0,31	0,22	0,47	-0,22	-0,08	0,48	0,14	-0,45	0,50	0,15	0,30	-0,43	-0,19	-0,50	-0,39	0,54	-0,12	-0,52	-0,54	-0,45	-0,47	-0,48
C/A	0,30	0,57	-0,08	-0,09	-0,74	-0,21	-0,75	-0,53	-0,60	-0,42	0,79	0,62		-0,83	0,21	0,18	0,35	0,01	0,03	0,47	0,25	-0,67	0,58	0,31	0,38	-0,40	-0,17	-0,50	-0,52	0,45	-0,06	-0,60	-0,61	-0,75	-0,55	-0,54
C/B	-0,46	-0,48	-0,14	-0,13	0,80	0,33	0,85	0,74	0,66	0,62	-0,48	-0,69	-0,83		0,35	-0,03	-0,29	0,22	0,18	-0,32	-0,13	0,74	-0,30	-0,28	-0,16	0,31	0,07	0,32	0,44	-0,46	0,23	0,46	0,44	0,76	0,37	0,36
A/B	-0,37	0,03	-0,35	-0,35	0,07	0,30	0,12	0,26	-0,01	0,23	0,37	-0,31	0,21	0,35		0,20	0,03	0,47	0,35	0,18	0,24	0,10	0,33	0,14	0,28	-0,07	-0,09	-0,15	-0,08	-0,10	0,29	-0,11	-0,16	0,00	-0,16	-0,17
dPb	0,38	0,65	0,04	0,03	-0,04	-0,49	0,03	0,10	0,05	0,24	0,35	0,22	0,18	-0,03	0,20		0,16	-0,10	-0,08	-0,05	-0,32	-0,12	0,26	-0,35	0,33	-0,22	-0,47	-0,50	-0,10	0,28	-0,44	-0,47	-0,18	-0,50	-0,47	
dCd	-0,05	0,13	-0,23	-0,23	-0,25	-0,14	-0,19	-0,09	-0,10	0,19	0,52	0,47	0,35	-0,29	0,03	0,16		0,04	0,27	0,66	0,41	-0,27	0,44	0,35	0,34	-0,29	0,20	-0,28	-0,09	0,13	0,02	-0,21	-0,31	-0,15	-0,22	-0,23
dZn	-0,24	-0,27	-0,25	-0,25	0,07	0,46	0,04	0,09	-0,01	0,02	0,02	-0,22	0,01	0,22	0,47	-0,10	0,04		0,33	-0,19	0,02	0,12	-0,15	0,21	-0,05	0,08	0,11	0,24	0,21	0,08	0,15	0,25	0,24	0,08	0,24	0,22
dCu	-0,57	-0,43	-0,55	-0,55	0,28	0,20	0,26	0,40	0,32	0,23	0,18	-0,08	0,03	0,18	0,35	-0,08	0,27	0,33		0,25	0,30	0,46	0,30	0,10	0,12	0,50	0,36	0,20	0,53	0,24	0,43	0,25	0,23	0,38	0,20	0,14
Cd	-0,21	0,03	-0,39	-0,39	-0,29	0,03	-0,22	-0,09	-0,14	0,20	0,66	0,48	0,47	-0,32	0,18	-0,05	0,66	-0,19	0,25		0,73	-0,27	0,74	0,47	0,44	-0,31	0,36	-0,29	-0,34	0,10	-0,24	-0,25	-0,32	-0,22	-0,23	-0,25
Cr	-0,54	-0,37	-0,67	-0,66	-0,34	0,45	-0,26	-0,24	-0,33	0,08	0,35	0,14	0,25	-0,13	0,24	-0,32	0,41	0,02	0,30	0,73		-0,09	0,36	0,80	-0,02	-0,24	0,42	0,30	-0,21	0,24	-0,40	0,28	0,22	-0,18	0,34	0,32
Cu	-0,41	-0,57	-0,36	-0,36	0,78	0,40	0,80	0,75	0,74	0,52	-0,39	-0,45	-0,67	0,74	0,10	-0,12	-0,27	0,12	0,46	-0,27	-0,09		-0,26	-0,23	0,27	0,57	0,24	0,46	0,68	-0,09	0,34	0,56	0,56	0,81	0,47	0,45
Fe	-0,09	0,37	-0,30	-0,30	-0,17	-0,33	-0,11	0,10	0,02	0,25	0,79	0,50	0,58	-0,30	0,33	0,26	0,44	-0,15	0,30	0,74	0,36	-0,26		-0,01	0,80	-0,23	0,04	-0,58	-0,26	0,12	-0,06	-0,54	-0,56	-0,23	-0,55	-0,58
Mn	-0,25	-0,32	-0,44	-0,44	-0,54	0,64	-0,50	-0,51	-0,57	-0,19	0,24	0,15	0,31	-0,28	0,14	-0,35	0,35	0,21	0,10	0,47	0,80	-0,23	-0,01		-0,28	-0,26	0,34	0,36	-0,28	0,29	-0,28	0,29	0,23	-0,34	0,37	0,37
Ni	0,05	0,48	-0,02	-0,01	0,01	-0,48	0,02	0,19	0,13	0,17	0,52	0,30	0,38	-0,16	0,28	0,33	0,34	-0,05	0,12	0,44	-0,02	-0,27	0,80	-0,28		-0,21	-0,08	-0,62	-0,19	-0,10	0,00	-0,57	-0,56	-0,08	-0,60	-0,62
Pb	-0,22	-0,47	-0,07	-0,07	0,56	0,18	0,42	0,45	0,48	-0,07	-0,48	-0,43	-0,40	0,31	-0,07	-0,22	-0,29	0,08	0,50	-0,31	-0,24	0,57	-0,23	-0,26	-0,21	0,53	0,35	0,64	-0,32	0,44	0,35	0,41	0,57	0,30	0,26	
Zn	-0,36	-0,64	-0,30	-0,30	0,22	0,45	0,12	0,13	0,16	-0,08	-0,21	-0,19	-0,17	0,07	-0,09	-0,47	0,20	0,11	0,36	0,36	0,42	0,24	0,04	0,34	-0,08	0,53	0,37	0,27	-0,26	-0,09	0,38	0,37	0,28	0,39	0,35	
Cl	-0,56	-0,81	-0,44	-0,43	0,21	0,61	0,14	0,00	0,04	-0,13	-0,61	-0,50	-0,50	0,32	-0,15	-0,50	-0,28	0,24	0,20	-0,29	0,30	0,46	-0,58	0,36	-0,62	0,35	0,37	0,45	0,03	-0,32	0,97	0,98	0,31	0,98	0,98	
NO2	-0,31	-0,49	-0,12	-0,11	0,46	0,13	0,41	0,36	0,40	0,19	-0,45	-0,39	-0,52	0,44	-0,08	-0,10	-0,09	0,21	0,53	-0,34	-0,21	0,68	-0,26	-0,28	-0,19	0,64	0,27	0,45	0,34	0,50	0,53	0,47	0,44	0,41		
NO3	0,15	0,14	-0,34	-0,34	-0,49	0,00	-0,41	-0,37	-0,34	-0,04	0,45	0,54	0,45	-0,46	-0,10	0,10	0,13	0,08	0,24	0,10	0,24	-0,09	0,12	0,29	-0,10	-0,32	-0,26	0,03	-0,07	0,01	-0,06	-0,05	-0,39	-0,01		
HPO4	0,16	0,15	0,23	0,22	0,25	-0,05	0,25	0,33	0,26	0,18	0,04	-0,12	-0,06	0,23	0,29	0,28	0,02	0,15	0,43	-0,24	-0,40	0,34	-0,06	-0,28	0,00	0,44	-0,09	-0,32	0,34	0,01		-0,31	-0,30	0,28	-0,37	-0,39
SO4	-0,63	-0,86	-0,48	-0,47	0,36	0,58	0,32	0,17	0,21	0,05	-0,60	-0,52	-0,60	0,46	-0,11	-0,44	-0,21	0,25	0,25	-0,25	0,28	0,56	-0,54	0,29	-0,57	0,35	0,38	0,97	0,50	-0,06	-0,31	0,99	0,46	0,99	0,99	
Na	-0,59	-0,84	-0,43	-0,42	0,36	0,56	0,30	0,15	0,20	-0,01	-0,66	-0,54	-0,61	0,44	-0,16	-0,47	-0,31	0,24	0,23	-0,32	0,22															

Annexe 19 : Analyse canonique pour le traitement des différentes pluies

Une recherche d'information supplémentaire dans l'étude des pluies, nous amène à considérer l'analyse canonique comme un outil précieux de traitement complémentaire. En effet, l'on peut se poser la question sur la cohérence des tableaux relatifs à chaque pluie. Il est possible d'aborder le comportement d'un échantillon de pluies avec une modélisation plus ou moins sophistiquée et représentant inévitablement un biais. Mais compte tenu de la complexité des phénomènes de lessivage des sols, il apparaît normal dans un autre mode de traitement, de prendre en compte la globalité des paramètres dans une étude basée sur la régression multiple. L'analyse canonique cherche à synthétiser les interrelations entre deux groupes de variables, en mettant en évidence les combinaisons linéaires des variables du premier groupe les plus corrélées à des combinaisons linéaires des variables du second groupe. Dans notre cas, un groupe représente une pluie.

Par exemple, dans l'analyse canonique des Pluies 3 et 5 où le nombre de mesures est identique et égal à 24, on considère 2 tableaux X et Y relatifs aux Pluies 3 et Pluies 5, formés respectivement de p et q colonnes. Ici, les nombres de colonnes sont identiques p=q égaux aux concentrations mesurées.

Les matrices $X=[x_{ij}]$ et $Y=[y_{ij}]$ ont le même nombre n de lignes et respectivement p colonnes pour X et q colonnes pour Y.

Si on considère deux vecteurs **a** et **b** à p et q composantes, définissant deux combinaisons linéaires a(i) et b(i) tels que $a(i) = \sum_{j=1}^p a_j x_{ij}$ et $b(i) = \sum_{j=1}^q b_j y_{ij}$ où x_{ij} et y_{ij} sont les variables centrées.

Les n valeurs de a(i) et b(i) sont respectivement les composantes de **Xa** et **Yb**.

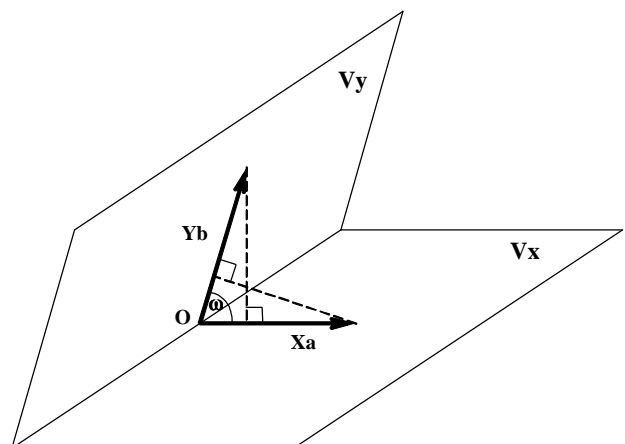
Les vecteurs **Xa** et **Yb** représentent aussi deux points de R^n appartenant aux sous-espaces V_x et V_y engendrés par les colonnes de **X** et **Y**.

L'analyse canonique recherche les deux combinaisons linéaires a(i) et b(i) les plus corrélées sur les valeurs de i. Cette étude permet d'évaluer la cohérence ou ressemblance qu'il y a entre les différentes pluies ou bien entre deux sous-groupes de mesures propres à chaque pluie.

Autrement dit, la corrélation entre ces deux vecteurs **a** et **b** n'est autre que l'angle ω formé par les deux sous-espaces V_x et V_y correspondant à l'angle formé par les deux vecteurs **Xa** et **Yb**.

On définit la matrice R partitionnée en deux sous tableaux $R=[X \ Y]$ ayant n lignes et p+q colonnes.

On définit la matrice des covariances expérimentales des p+q variables (dans notre cas elles sont les mêmes)



$$V(R) = \frac{1}{n} R' R \text{ ayant pour terme général : } v_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{ij} r_{ij} \text{ soit en faisant apparaître les}$$

blocs :

$$V(R) = \frac{1}{n} \begin{bmatrix} X'X & X'Y \\ Y'X & Y'Y \end{bmatrix}$$

Le coefficient de corrélation ne dépendant pas de l'échelle des variables, on impose aux 2 combinaisons linéaires d'avoir une variance unité. Elle s'écrit :

$$\text{var}(a) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a^2(i) = \frac{1}{n} (Xa)'(Xa) = \frac{1}{n} a' X' X a \quad \text{de la, même façon} \quad \text{var}(b) =$$

$$\frac{1}{n} b' Y' Y b$$

Dans ces conditions, le coefficient de corrélation entre les combinaisons linéaires a(i) et b(i) s'identifie avec la covariance :

$$\text{cov}(a,b) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a(i)b(i) \text{ soit } \text{cov}(a,b) = \frac{1}{n} a' X' Y b$$

Finalement le problème de la recherche de la corrélation maximale s'écrit, après s'être affranchi des coefficients 1/n

- rechercher $\text{MAX}(a' X' Y b)$
- avec les contraintes $\begin{cases} a' X' X a = 1 \\ b' Y' Y b = 1 \end{cases}$

Le couple (a,b) ayant respectivement p et q composantes, est appelé **variables canoniques**.

Le calcul montre que :

a est vecteur propre de la matrice $N = (X'X)^{-1} X' Y (Y'Y)^{-1} Y' X$ et

b vecteur propre de $M = (Y'Y)^{-1} Y' X (X'X)^{-1} X' Y$

La valeur propre correspondante β^2 n'est autre que le carré du coefficient de corrélation entre les combinaisons linéaires **a** et **b** et également le carré du cosinus maximum entre les deux sous espaces V_x et V_y .

Les tableaux n'ayant pas tous le même nombre de lignes (mesures) sauf pour les tableaux 3 et 5, il a fallu construire une ou plusieurs lignes synthétiques d'un même tableau par la régression multiple.

Les coefficients de corrélation optimum sont donnés ci-contre : Px représente le tableau associé à la pluie x. On remarque une très bonne corrélation entre tous les tableaux supérieure à 0,93 excepté le tableau 1.		P1	P2	P3	P4	P5
	P1		0,718	0,5563	0,5892	0,7507
	P2	0,718		0,9559	0,9995	0,9351
	P3	0,5563	0,9559		0,9925	0,9606
	P4	0,5892	0,9995	0,9925		0,9982
	P5	0,7507	0,9351	0,9606	0,9982	

En effet, celui-ci se démarque des autres tableaux avec un comportement statistique non similaire avec les autres, ce qui se traduit par un coefficient de corrélation beaucoup plus faible inférieur à 0,8.

Il est nécessaire de traiter la Pluie_1 séparément et l'isoler du restant des autres pluies pour espérer des résultats cohérents.

Caractérisation et quantification des transferts dus aux petites rivières côtières Méditerranéennes

Le but de ce travail est l'étude des apports (nutriments, métaux, matière organique) d'une petite rivière côtière à la Méditerranée. Dans ce contexte, cette étude vise à déterminer les apports durant le fonctionnement de base de la rivière et lors des crues. Dans un second temps, la répartition des polluants métalliques entre la phase dissoute et particulaire a été abordée. Enfin, la caractérisation de la matière organique et de son rôle sur leur biodisponibilité a été évaluée.

Cette étude a montré que les paramètres physico-chimiques présentent une variation journalière, perturbée lors des pluies, qui provoquent une chute des valeurs mesurées - pH, conductivité, potentiel rédox, température, taux de O₂ -. En ce qui concerne les ions majeurs, les pluies provoquent une baisse des concentrations sauf pour le potassium qui voit ses concentrations augmenter lors des crues. Au printemps et surtout en été, les flux de nutriments couplés au faible débit, causent une eutrophisation des eaux. Concernant les métaux, leur principale source est située en zone urbaine ou commerciale et ils présentent une forte affinité pour la fraction particulaire. Lors des pluies, les concentrations métalliques mesurées présentent de fortes augmentations dues notamment au lessivage de surface.

Globalement, pour les polluants métalliques, les concentrations en régime de base sont faibles et traduisent une eau de bonne qualité, alors que leurs augmentations pendant les crues deviennent problématiques pour l'environnement.

L'étude de l'influence de l'Eygoutier a été étendue à la rade de Toulon dans le cadre d'un programme national de recherche ECOTDYN. En régime de crue l'impact de l'Eygoutier s'est fait ressentir sur 85 mètres de l'embouchure et durant 8 d'heures. Sachant que la rade de Toulon est un milieu semi-fermé et donc fragile, ces apports peuvent constituer un risque pour l'environnement.

Characterisation and quantification of transfers due to smalls Mediterranean coastal rivers

The goal of this study is to characterise and quantify the inputs (nutrient, metals, organic matter) into the Mediterranean sea by a small river. In this context, this work aims at determining the inputs during the base flow of the river and the floods for a whole hydrological year. Moreover, the metallic pollutants partition between particular and dissolved fractions was considered. Finally, the characterisation of organic matter and its role on their bioavailability were evaluated.

This work showed that the physico-chemical parameters present daily variations that are disturbed during the rains, which produce a decrease of the values measured - pH, conductivity, redox potential, temperature, dissolved O₂ -. Regarding major ions, the rains induce a decrease in the concentrations, except for potassium which increase during flood. During spring and especially in summer, nutrient inputs along with low water flow, cause eutrophication. The metals present a high affinity for the particulate fraction and their main source is located in the urban and commercial areas. During rain, the measured concentrations show high increase due partly to surface run off.

In general, for metallic pollutants, the concentration in water is low during base-flow and indicate a good quality of water, while their increase of concentration observed during the floods, could be problematic for the environment.

For a national research program ECOTDYN, the study of the influence of the Eygoutier was extended to Toulon bay. During flood, the impact of the Eygoutier was shown 85 metres away during 8 hours. Since the Toulon bay is a semi-closed area, and so fragile, these inputs could be a risk for the environment.