



**HAL**  
open science

# Caractérisation de la recharge et des transferts au sein des aquifères karstiques par l'utilisation des gaz dissous

Laïna Pérotin

► **To cite this version:**

Laïna Pérotin. Caractérisation de la recharge et des transferts au sein des aquifères karstiques par l'utilisation des gaz dissous. Autre. Université Montpellier, 2021. Français. NNT : 2021MONTG056 . tel-03655132

**HAL Id: tel-03655132**

**<https://theses.hal.science/tel-03655132>**

Submitted on 29 Apr 2022

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

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

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Sciences de l'Eau

École doctorale GAIA

Unité de recherche HydroSciences Montpellier

## Caractérisation des transferts et de la recharge des aquifères karstiques par l'utilisation des gaz dissous

Présentée par Laina PEROTIN

Le 29 octobre 2021

Sous la direction de Christelle BATIOT-GUILHE

et Sarah TWEED

Devant le jury composé de

Frédéric HUNEAU, Professeur, Université de Corté

Luc AQUILINA, Professeur, Université de Rennes

Bartolomé ANDREO NAVARRO, Professeur, Université de Malaga

Jean-Luc MICHELOT, Directeur de recherche, Université de Paris Saclay

Christelle BATIOT-GUILHE, Maître de conférence, Université de Montpellier

Sarah TWEED, Chargée de recherche, UMR G-eau

Véronique DE MONTETY, Maître de conférence, Université de Montpellier

Bernard LADOUCHE, Ingénieur hydrogéologue, BRGM Montpellier

Vincent BAILLY-COMTE, Ingénieur hydrogéologue, BRGM Montpellier

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directrice de thèse

Co-Directrice de thèse

Encadrante de thèse

Co-encadrant de thèse

Invité



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



## Table des matières

Chapitre I : Introduction générale.....	9
1 Les aquifères karstiques .....	12
1.1 Définition .....	12
1.2 La karstification.....	14
1.3 Structure et fonctionnement conceptuels d'un aquifère karstique .....	16
1.4 Modalités de transfert et de recharge dans les aquifères karstiques.....	21
1.5 Enjeux et problématiques liés aux aquifères karstiques.....	23
2 Les gaz dissous en hydrogéologie .....	24
2.1 La loi de Henry et les hypothèses de base.....	25
2.2 Les gaz utilisés .....	27
3 Travail mené au cours de cette thèse.....	36
3.1 Problématique et objectifs de la thèse .....	36
3.2 Approche méthodologique .....	38
Chapitre II : Transfer of dissolved gases through a thick karstic vadose zone - implications for recharge characterisation and groundwater age dating in karstic aquifers .....	41
1 Introduction .....	42
2 Study area .....	44
3 Methods .....	48
3.1 Dataset.....	48
3.2 Sampling and analysis .....	49
3.3 Calculation of recharge conditions (NGT and EA).....	50
3.4 Calculation of CFC-12 and SF <sub>6</sub> atmospheric pressures .....	52
4 Results .....	52
4.1 Evolution of gaseous tracers along the vadose zone – results in air samples .....	52
4.2 Evolution of gaseous tracers along the vadose zone – results in water samples....	58
5 Discussion.....	62
5.1 Influence of degassing processes on dissolved gases.....	62

5.2	Impact of the epikarst and the unsaturated zone on air and water transfers .....	63
5.3	EA formation.....	66
6	Conclusion.....	66
7	Acknowledgements .....	67
Chapitre III : Utilisation de l'excès d'air (EA) comme traceur des échanges drains/matrice au sein des aquifères karstiques .....		
		69
1	Introduction .....	69
2	Site d'étude et données de terrain.....	71
2.1	Site d'étude.....	71
2.2	Données météorologiques .....	73
3	Matériel et Méthodes .....	74
3.1	Mesures d'EA.....	74
3.2	Lumped-parameter modelling .....	77
3.3	Couplage de l'hydrodynamique et de l'EA.....	79
4	Résultats et discussion.....	82
4.1	Approche conceptuelle du mécanisme de formation de l'EA .....	82
4.2	Approche numérique du mécanisme de formation de l'EA.....	86
4.3	Critères de performance et tests de sensibilité .....	97
4.4	Limites et perspectives du couplage.....	100
5	Conclusion.....	102
Chapitre IV : Comparaison du signal d'excès d'air (EA) sur les deux sites pilotes (Durzon, Lez)		
		104
1	EA mesuré à l'échelle du bassin d'alimentation (source du Lez) .....	105
1.1	Evolution de l'EA en fonction de variables hydrologiques .....	105
1.2	Evolution de l'EA en période d'étiage .....	108
1.3	Synthèse de l'évolution de l'EA à la source du Lez .....	110
2	EA mesuré à l'échelle locale (site expérimental du Terrieu) .....	111
2.1	Le site du Terrieu .....	111

2.2	Signatures d’EA en fonction des entités drains / matrice et de la recharge .....	113
3	Conclusions sur la comparaison des sites .....	117
4	Apport d’un suivi continu de gaz dissous.....	118
Chapitre V : Multiple flow origins of karst aquifers during recharge events underlined by high frequency dissolved gases monitoring – case of the Lez spring (South of France) .....		120
1	Introduction .....	121
2	Materiel and method .....	123
2.1	Site description.....	123
2.2	Dataset framework – multi-tracer approach.....	126
2.3	Data analyses .....	127
3	Results .....	130
3.1	Hydrodynamic and chemical characterization of the study period: the autumnal recovery flood of 2019 .....	130
3.2	Apparent age and flow model distribution.....	134
4	Discussion.....	142
4.1	Lez global functioning during the autumnal flood monitoring of 2019.....	142
4.2	Flows dating .....	143
5	Conclusion.....	144
6	Acknowledgement.....	145
Chapitre VI : Conclusion et perspectives .....		146
Références .....		152
Table des figures.....		169
Liste des tableaux et table.....		173
Annexes .....		175
Communications au cours du doctorat .....		194

# Remerciements

Nous sommes seuls face au jury, à défendre nos travaux de thèse, le jour de la soutenance et pourtant quel travail d'équipe !

Mes premiers remerciements sont pour Véronique et Bernard qui m'ont fait confiance en me proposant dans un premier temps un stage de master qui pouvait se poursuivre sur une thèse. Chacun à votre manière vous m'avez encadrée, épaulée, soutenue durant ces trois années de thèse qui comportent, comme tous ceux qui ont fait une thèse le savent, des hauts et des bas. Merci pour votre accompagnement scientifique et humain ! Merci pour votre rigueur, votre patience et surtout votre bienveillance ! Je remercie également Vincent, mon encadrant officieux ;) . J'ai grandement apprécié de travailler avec toi et surtout ton ingéniosité face aux multiples problèmes/ralentissements/blocages auxquels je pouvais faire face lors des traitements de données. Ce fut un réel plaisir d'être encadrée et de travailler avec vous trois !

Un grand merci à mes directeurs/trices de thèse sans qui ce projet n'aurait jamais vu le jour. Jean-Luc : tu auras été la force calme de cette équipe encadrante, toujours de bon conseil. Christelle : je te remercie pour ton soutien scientifique (et bien plus), tes encouragements et ton côté rassurant tout au long de mes trois années de thèse. And for the last and not the least, many thanks to you Sarah! I have appreciated every discussion that I have shared with you. Your congratulations throughout my three-year thesis were a real source of power when the mood was low. Sincerely, thank you! Un grand merci à tous les trois de m'avoir aidé à prendre du recul sur mes travaux de thèse (encore une fois, ceux qui ont fait une thèse savent que ce n'est pas chose facile) !

Je remercie le laboratoire d'HydroSciences Montpellier et plus particulièrement l'équipe HYTAKE de m'avoir accueillie et de m'avoir permis de mener à bien ces travaux de thèse. Je remercie le BRGM de Montpellier, notamment l'équipe DPA-NRE qui m'a également accueillie durant mes trois années de travail et qui a financé ce projet de thèse à 50% avec la région Occitanie. Une pensée toute particulière aux équipes de gestion du laboratoire, sans qui les missions terrain et autres activités administratives (étant déjà très compliquées par moment) relèveraient de réelles aptitudes à survivre au parcours du combattant les yeux bandés (et je n'exagère rien ... ceux qui ont fait une thèse comprennent ...).

Un grand merci aux différentes personnes qui m'ont accompagnée sur le terrain : l'équipe de terrain d'HSM et notamment Rémy et Lucie, Gilles Barraud, les spéléologues de Millau. Une

pensée particulière à Thierry, Eliot, Virginie, Luc, Aurélie et Camille pour votre accompagnement et votre expertise « gaz dissous ». Ce fut un réel plaisir d'être formée, d'échanger et de travailler avec vous.

Jamais très loin et toujours partant pour échanger autour d'un café, merci à toi Cédric pour ton accompagnement, pour cette relation de confiance et pour tous les prochains cappuccinos à la machine du bâtiment 22.

Et puis ... la thèse c'était bien ... mais sans vous ça n'aurait pas été aussi cool ! Donc je remercie la bande-son qui m'a accompagnée pendant ces trois années :

Un grand merci à Kenji avec son titre fard *Andalouse*, au groupe Magic System ou encore à K Maro avec *Femme Like U...* Ces titres ont rythmé mes pauses café, les footings les mardi et jeudi midi, l'ambiance du bureau et *I'm* peut-être *a Believer* mais il me semble bien que ces titres n'ont jamais été autant assumés que lors de bonnes grosses soirées « Sansationnelles » perdues dans la montagne ! Heureusement que le lundi était férié ! En parlant de montagne, elles ont également eu la chance de raisonner au rythme de *Despacito*, *Me rehuso et Calma (ReggaetonPower)* dont le son sortait tout droit d'un bolide rouge, rendant tous les habitants de Sardinia, puis de Mantet envieux de notre style Montpelliérain (Sakebon la bande) ! Le morceau *Smoke under the water* de Deep Purple a su rendre un peu de calme, écouté lors de l'échantillonnage des gaz dissous ... sous la pluie et dans le froid. Heureusement qu'il s'agissait de sources thermales pour nous réchauffer un peu les mains.

Les trois années de thèse ont également été pour moi l'occasion d'écouter *Hold Tight* tantôt à la salle de gym (BodyPumpPower) ou dans cette bonne vieille Peugeot 105 chère à mon cœur ! La musique d'AronChupa *I'm an Albatraoz* y passait aussi très bien, chorégraphie associée en cadeau. Attention de ne pas oublier de brancher la sonde de surchauffe de la voiture ... autrement tu restes bloqué au Carroux.

Je remercie Aya Nakamura pour son titre *Copines* qui me permettait de débriefier de la journée et de regarder Netflix avec le combo plaid-tisane-chocolat ! Les mardis et jeudis soirs, mon âme vibrait au rythme des remix venus tout droit de Tahiti et du To'ere. Les sons en provenance du Pacifique ont également raisonné dans ma tête tout au long de ces trois années de thèse avec un souvenir mémorable sur les cinq Terres : quoi de mieux que d'attendre le train en écoutant *Baselaia ne wetr*. A ce moment-là, la Nouvelle-Calédonie n'était qu'à deux pas de l'Italie. DJ Styx reste au sommet de la liste des musiques incontournables de ces trois années... raisonnant encore mieux au bord de la Ouenghi Bonheur, number one en main !

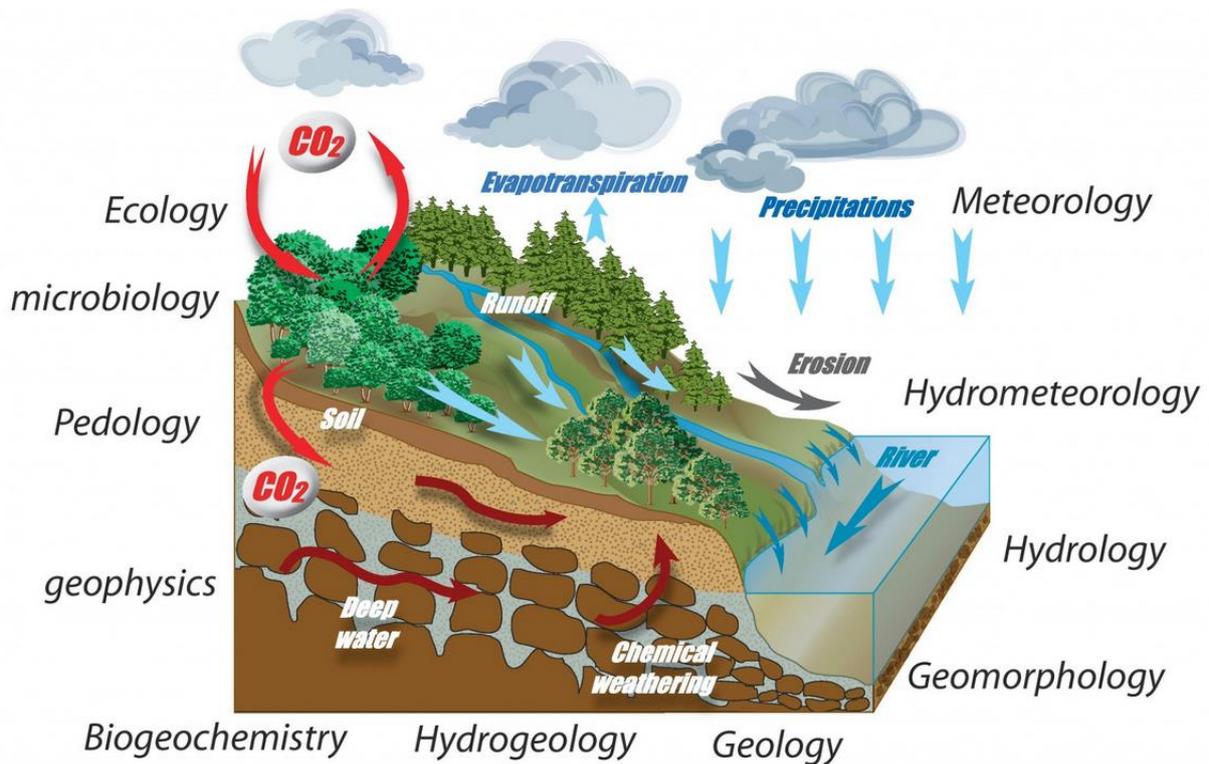
Merci à tous ces titres pour avoir rythmé ces trois ans, sans oublier les chants d'oiseaux et Odesza (*Say my name* ou *Thin floors and tall ceilings*) qui aura été d'un soutien sans faille et qui m'aura aidé à prendre de la hauteur sur la dernière année de thèse (1m98 quand même !).

Pour finir, merci à Dub Inc et son titre *A la fois* (chant en duo mère-fille), *Avec elle* de Te Aho Purotu et les morceaux du CD « Best of accordéon » !

Na muri roa, te ha'amāuruuru rahi atu nei au i tō'u māmā iti e. Ua faufa'a roa tō'oe haerera'a mai i te fenua farāni. Māmā, māuruuru roa ia 'oe. E ta'o noa, e ta'o pūai ra. Ua here au ia 'oe.

# Chapitre I : Introduction générale

Au 21<sup>ème</sup> siècle émerge, le concept de la Zone Critique (ZC). Le Conseil National de la Recherche aux Etats-Unis la définit comme étant la pellicule la plus externe de la planète Terre, siège d'interactions physico-chimiques et biologiques entre l'air, l'eau et les roches (National Research Council, 2001). Il s'agit donc d'un lieu d'interaction entre plusieurs compartiments tels que la biosphère, l'atmosphère, l'hydrosphère, la lithosphère et la pédosphère ; ceci à toutes les échelles de temps et d'espace. L'approche qui accompagne le concept de ZC consiste à étudier l'environnement dans lequel la vie évolue de façon continue, de sorte à ne faire qu'un ensemble. L'idée est donc d'étudier le lien et les échanges entre les différents compartiments composant la ZC (J. R. Giardino and Houser, 2015). Les interfaces, lieux de nombreux processus bio-physico-chimiques sont alors des points clés d'étude. L'étude de la ZC est partagée entre de nombreuses disciplines qui se sont spécialisées : écologie, géochimie, biogéochimie, géophysique, pédologie, géomorphologie, hydrologie, hydrogéologie, écologie, géomicrobiologie, climatologie, minéralogie, agronomie, hydrométéorologie, météorologie, minéralogie, géographie, etc ... (Fig. 1). Cette hyperspécialisation, nécessaire pour acquérir de l'expertise, est toutefois un frein à une approche scientifique qui prend la Terre dans son ensemble. Même si ceci fait encore débat, il est considéré que la ZC s'étend verticalement du haut de la canopée à la base des aquifères et qu'elle couvre verticalement l'entière surface des continents (J. R. Giardino and Houser, 2015). Depuis son développement aux Etats-Unis, la science de la ZC se répand dans le monde et se manifeste par le développement de programmes et d'instituts de recherches qui prennent la forme d'observatoires tel qu'OZCAR « Observatoire de la Zone Critique, Applications et Recherche » (Gaillardet et al., 2018).



La zone critique, « entre le ciel, la végétation et les roches »

Figure 1: Schéma de la Zone Critique (<https://www.ozcar-ri.org/fr/la-zone-critique/quest-zone-critique/>)

La ZC est également le siège de la vie, soit le lieu d'habitats des êtres vivants. L'entrée dans une nouvelle ère que les scientifiques appellent l'Anthropocène (Bonneuil and Fressoz, 2013), nous oblige à mieux considérer l'état et les évolutions de la ZC pour la vie, ceci à des échelles de temps très courtes par rapport aux évolutions induites par les forçages des fluctuations naturelles (J. Giardino and Houser, 2015). La notion de ZC implique donc de prendre en compte l'impact des sociétés humaines sur le milieu, comme étant une entité ou un compartiment supplémentaire faisant totalement partie de la ZC. Les sciences de la ZC s'articulent donc autour de la volonté d'avoir une approche scientifique holistique de la surface de la Terre et des processus qui l'animent (J. Giardino and Houser, 2015).

L'eau est un élément présent dans tous les compartiments de la ZC (J. Giardino and Houser, 2015) : présent sous forme de vapeur d'eau dans l'atmosphère, la molécule d' $\text{H}_2\text{O}$  précipite sous forme liquide et s'infiltre dans les sols jusqu'aux couches inférieures. En fonction des temps de résidence de l'eau en milieu souterrain et du niveau de saturation de la roche, l'eau peut y être stockée formant ainsi les aquifères (réservoir d'eau souterraine). Ainsi, de par ses

différents états, la molécule d'eau peut transiter au travers des différents continums de la ZC et ainsi être un vecteur d'éléments bio-physico-chimiques. Les différents réservoirs d'eau situés au sein de la ZC peuvent également être le lieu de processus bio-physico-chimiques. D'un point de vue anthropique, l'eau constitue également une ressource essentielle à la vie et son utilisation regroupe de nombreux domaines telles que l'alimentation, l'agriculture et les industries. Comme pour de nombreuses autres ressources naturelles, l'eau est soumise à des pressions climatiques naturelles auxquelles se rajoutent la pression anthropique.

La région méditerranéenne a été identifiée comme étant particulièrement vulnérable au changement climatique et les projections prévoient une diminution des précipitations couplée à une augmentation de la température de l'air et donc de l'évapotranspiration (Diffenbaugh and Giorgi, 2012; Giorgi, 2006). La probabilité d'occurrence des sécheresses se voit également augmentée (Kerr, 2005). Ces perspectives influenceraient directement la disponibilité des ressources en eau (García-Ruiz et al., 2011), réduisant de fait les possibilités de recharge des aquifères. En plus des forçages climatiques, s'ajoute la pression anthropique sur la ressource en eau souterraine. A l'heure actuelle, l'agriculture irriguée est le principal consommateur d'eau en Méditerranée (Garrido and Iglesias, 2007; Iglesias et al., 2007). Mais l'augmentation démographique et du niveau de vie moyen des populations prévue sur le pourtour méditerranéen risque d'accroître la demande en eau potable et donc la pression sur la ressource (Cudennec et al., 2007; Iglesias et al., 2007). Les pays ayant une interface avec la Méditerranée doivent faire face à une période touristique durant laquelle la consommation est trois fois supérieure à la demande locale (World Tourist Organization (2005) ; EEA (2000)), principalement en été lorsque les précipitations et donc la recharge des aquifères sont au plus faible. La dégradation de la qualité de l'eau est également un problème commun en Méditerranée : l'agriculture irriguée dans les régions semi-arides est l'une des sources majeures de contamination des eaux souterraines par infiltration des fertilisants et des pesticides (Barraque, 1998; Fornés et al., 2005). Les pompages excessifs en milieux côtiers favorisent l'intrusion d'eau saline et l'avancée du biseau d'eau salée provoque une dégradation de la qualité de l'eau (Vázquez-Suñé et al., 2004; Werner et al., 2013). L'ensemble de ces forçages (climatiques et anthropiques) jouent en faveur de la pénurie d'eau à l'échelle du pourtour Méditerranéen. Le bassin méditerranéen dépend grandement des aquifères karstiques pour la ressource en eau souterraine. Ces hydrosystèmes sont connus pour leur hétérogénéité structurale ayant des répercussions sur les dynamiques d'écoulement (Bakalowicz, 2015) et les rendant complexes à étudier. Néanmoins, les pays autour de la Méditerranée ayant des réalités très différentes d'un point de

vue du développement socio-économique, climatique, des infrastructures, des pressions sociales, la pression sur la ressource en eau n'est pas égale (Garrido and Iglesias, 2007; Iglesias et al., 2007).

La ressource en eau souterraine ne suit pas les frontières humaines ; sa gestion et son partage peuvent donc être la source de conflit entre différents pays, notamment en période estivale lorsque la recharge est à son minimum mais que son utilisation est à son maximum du fait entre autre de l'affluence touristique (Iglesias et al., 2007). La mise en place de plans de gestion quantitatifs et qualitatifs pertinents de la ressource en eau souterraine est impérative. Ils ne peuvent cependant s'établir qu'après avoir eu une idée globale du fonctionnement hydrogéologique de l'hydrosystème considéré : ce qui sous-entend de répondre à de nombreuses questions scientifiques telles que « *où et quand se fait la recharge, est-elle majoritairement localisée et/ou diffuse, quelles sont les formations géologiques et lithologiques de l'aquifère, quelles sont les caractéristiques hydrodynamiques de l'aquifère (transmissivité)* ».

## 1 Les aquifères karstiques

### 1.1 Définition

Le mot karst correspond à la traduction allemande du terme slovène *kras*, qui désignait de hauts plateaux calcaires situés entre l'Italie et la Slovénie et dont la surface présentait une morphologie particulière avec des vallées sèches et des dépressions fermées de grandes ou petites dimensions (Mangin, 1975).

B. Gèze (1973) définit le karst comme « une région constituée par des roches carbonatées, compactes et solubles, dans lesquelles apparaissent des formes superficielles et souterraines caractéristiques ». Ford et Williams (2007) le définissent quant à eux comme un terrain présentant une hydrologie et des formes de relief particulières, résultant de la combinaison d'une solubilité élevée de la roche et d'une porosité secondaire (fracture) bien développée. Ces zones sont caractérisées par des ruisseaux qui s'enfoncent (pertes), des grottes, des dépressions fermées (dolines), des affleurements rocheux cannelés (lapiaz) et de grandes sources. Au-delà des caractéristiques géomorphologiques de surface, le karst possède une structure interne composée d'un réseau de drainage plus ou moins complexe créé par les écoulements, que l'on peut illustrer par un plan de réseau spéléologique (Bakalowicz, 2008).

Les caractéristiques karstiques sont majoritairement observées dans les roches carbonatées (calcaires et dolomies), et c'est généralement à ces ensembles lithologiques que nous pensons lorsque nous parlons de karst. Néanmoins, les évaporites (gypse et anhydrite) ainsi que certains quartzites dans des conditions géochimiques particulières, peuvent aussi être sujettes à la karstification (Bakalowicz, 2005a). Les processus de karstification font alors appel à des processus chimiques différents qui ne seront pas abordés dans cette étude. Dans ce manuscrit, seuls les karsts des roches carbonatées seront considérés.

Les affleurements carbonatés karstifiés couvrent en moyenne 15% de la surface du bassin méditerranéen (Fig. 2) (Montenegro (80.1%), Bosnie-Herzégovine (60.5%), Slovénie (49.5%), Croatie (40.9%) et France (35%) (Goldscheider et al., 2020; Stevanović, 2019, 2018)). Du fait de la rareté des écoulements de surface, l'eau des villes est assurée par les sources karstiques (Bakalowicz, 2015) et les aquifères karstiques fournissent au moins 25% de l'approvisionnement en eau domestique, sans compter les pompages pour le domaine industriel, agricole et touristique (Margat, 1998). Ces chiffres attestent de l'importance des aquifères carbonatés karstiques pour le développement des pays méditerranéens, particulièrement les pays de l'Est (Bakalowicz et al., 2008).

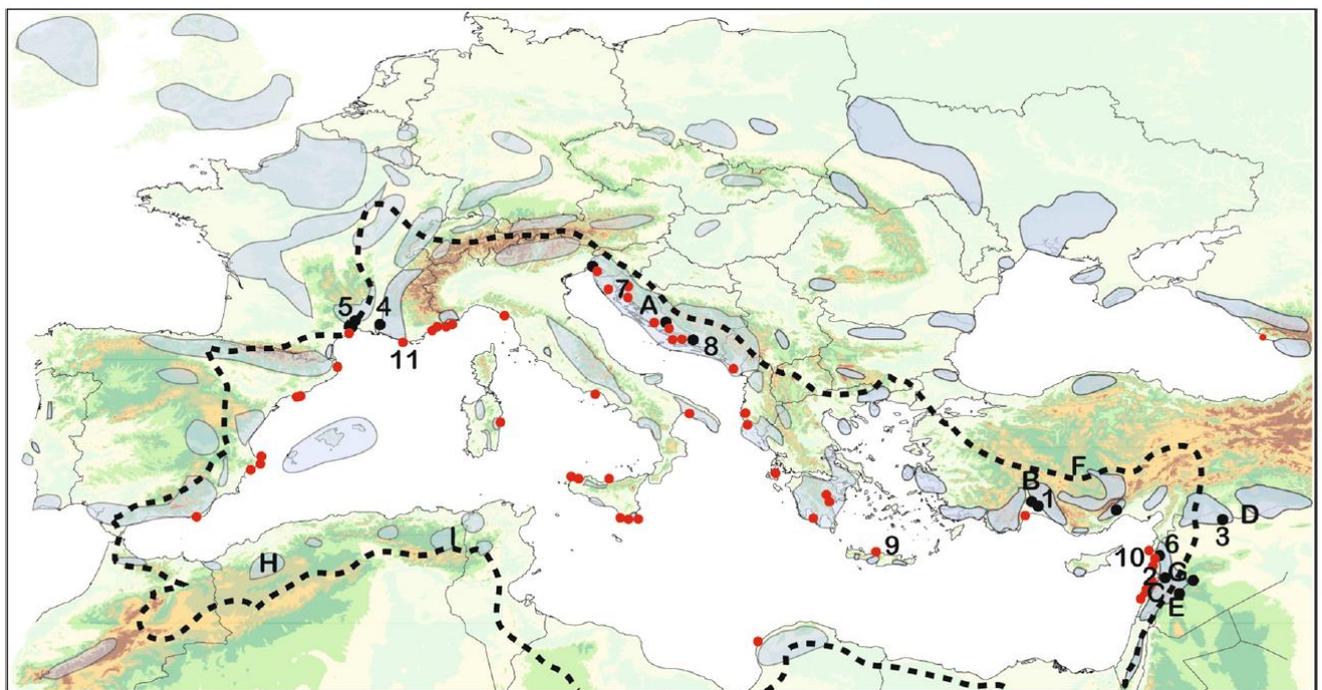


Figure 2: Carte schématique des affleurements de roches carbonatées sur le pourtour méditerranéen (gris clair) montrant des sources majeures (points noirs) et des sources sous-marines (points rouges). La limite de l'influence méditerranéenne est grossièrement délimitée par la ligne en pointillés noirs d'après Margat (1998). La carte est d'après Bakalowicz (2015)

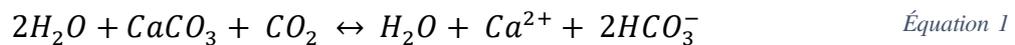
## 1.2 La karstification

D'après B. Gèze (1973), il s'agit de l'ensemble des processus de genèse et d'évolution des formes superficielles et souterraines dans une région karstique. La karstification est un phénomène comparable à une dissolution de la roche carbonatée, mais la solubilité considérable des carbonates ne suffit pas à elle seule à produire du karst. La structure et la porosité des roches sont également importantes.

### 1.2.1 Corrosion et érosion mécanique

Mangin (1975) définit *la corrosion* et *l'érosion mécanique* comme étant les deux éléments fondamentaux du processus de karstification.

*La corrosion* correspond à l'action chimique de dissolution de la roche carbonatée par passage d'une eau chargée en acide carbonique. La pression partielle de CO<sub>2</sub> est majoritairement acquise lors du passage de l'eau dans les sols, plus riche en CO<sub>2</sub> que l'air atmosphérique, du fait de l'activité bactérienne qui s'y développe (Atkinson, 1977a; Mangin, 1975). C'est donc le flux de CO<sub>2</sub> dans les eaux d'infiltration qui détermine le potentiel de karstification (Bakalowicz, 1979)



Les processus de mise en solution étant modulés par les vitesses de circulation des eaux (Ford and Williams, 2007), il existe alors une rétroaction entre corrosion et circulation des eaux : la dissolution de la roche est favorisée par la circulation du fluide et réciproquement, la dissolution de la roche augmente sa porosité et favorise donc la circulation du fluide.

*L'érosion mécanique* réfère à l'élargissement des fractures et des conduits par une action mécanique directement liée à l'apesanteur (éboulement par exemple) ou à la cinétique d'écoulement du fluide qui arrache lors de son passage des morceaux de roches de l'encaissant. Encore une fois, une rétroaction existe entre l'écoulement de l'eau et l'érosion mécanique. En effet, si un conduit est élargi par action mécanique, une plus grande quantité d'eau pourra y circuler avec une plus grande cinétique, pouvant ainsi intensifier l'action mécanique.

La karstification apparaît donc comme l'élargissement et l'agrandissement de certains vides, donnant lieu à une hiérarchisation des écoulements. Ce processus dépend donc essentiellement des propriétés inhérentes aux roches carbonatées et de l'action déterminante des circulations d'eau (Mangin, 1975). Leur propriété cassante sous une contrainte donne naissance à des réseaux de fractures favorables à la direction des écoulements en profondeur. Ces écoulements

en profondeur, couplés à la solubilité considérable des roches carbonatées, notamment calcaires, permet l'agrandissement des vides, entretenant les écoulements et le processus de dissolution.

### 1.2.2 Porosité

Le processus de karstification donne lieu à une structure très hétérogène. Trois degrés de porosité sont rencontrés (Palmer et al., 1999; Smart & Hobbs, 1986):

1. La porosité primaire qui est assez faible, allant de 1% dans les micrites à 15% dans les faciès bréchiques (Burger, 1983) et une perméabilité associée de l'ordre de  $10^{-14}$  m.s<sup>-1</sup> (Kiraly, 1975; Simonei, 1976; Burger, 1983);
2. La porosité secondaire résultant de la fracturation de la roche, la perméabilité associée est de l'ordre de  $10^{-8}$  et  $10^{-6}$  m.s<sup>-1</sup> (Mangin, 1998) ;
3. La porosité tertiaire issue de l'élargissement progressif de la porosité secondaire par dissolution de la roche encaissante, cette porosité correspond aux conduits karstiques ;

Du fait de la coexistence de ces trois types de porosité, la conductivité hydraulique présente une forte variabilité spatiale au sein d'un système karstique (Borgomano et al., 2013; Jeannin, 2001) et en fonction de l'échelle d'observation. La porosité secondaire va jouer un rôle prépondérant dans le processus de karstification en permettant l'acheminement des écoulements superficiels vers le milieu souterrain et la dissolution de l'encaissant, formé par un ensemble de porosité primaire.

Il est intéressant de constater que les aquifères karstiques sont en constante évolution morphologique du fait de l'interaction entre les propriétés de solubilité de la roche et les écoulements de l'eau (Fig. 3) (Hartmann et al., 2014).

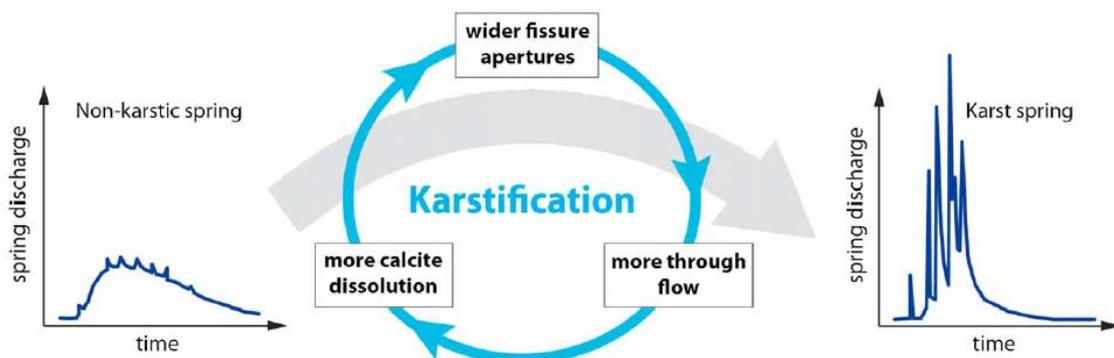


Figure 3 : Description schématique du processus de karstification et de son influence sur le comportement hydrodynamique de la source (d'après Hartmann et al., 2014)

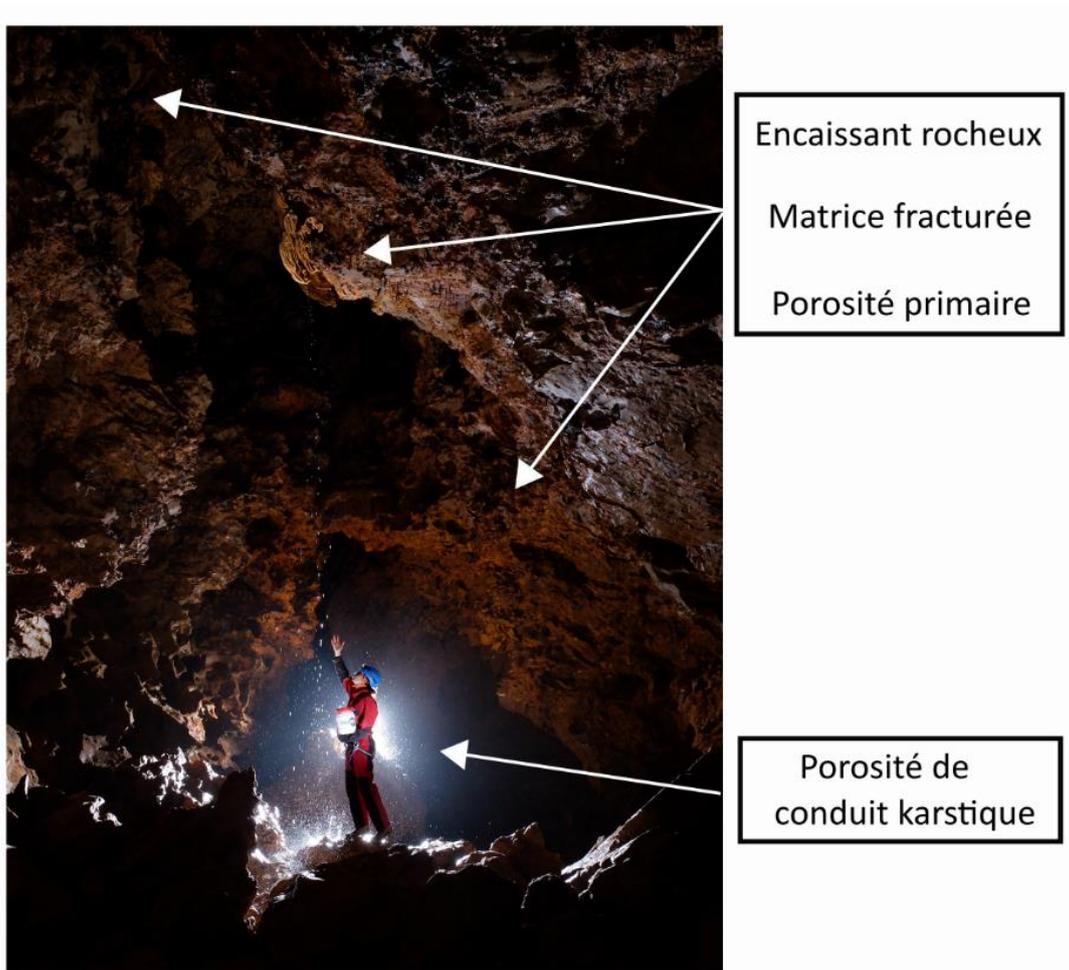
## 1.3 Structure et fonctionnement conceptuels d'un aquifère karstique

### 1.3.1 Matrice vs Conduits

La structure typique des aquifères karstiques a longtemps été conceptualisée autour des trois degrés de porosité évoqués précédemment (Palmer et al., 1999; Smart and Hobbs, 1986). L'entité caractérisée par une porosité primaire est appelée *matrice*. Du fait de sa faible perméabilité (Borgomano et al., 2013), elle représente l'entité capacitive du karst en opposition aux *drains ou conduits karstiques* qui représentent l'entité transmissive du karst (Fig. 4) (Ford and Williams, 2007; Jeannin, 2001). Il en résulte des vitesses d'écoulement et des capacités de stockage de l'eau très différentes entre ces deux formations poreuses. Les drains (aussi appelés conduits karstiques) sont responsables des écoulements concentrés et rapides au sein des aquifères karstiques, formant *les axes de drainage*. Tandis qu'ils ont une fonction de vidange, la matrice au sein de laquelle les écoulements sont plus lents assure la fonction de stockage de l'eau (Geyer et al., 2008; Liedl et al., 2003). Les vitesses de circulation dans l'aquifère karstique sont donc très variables, de l'ordre de quelques mètres par heure à plusieurs centaines de mètres par heure (Atkinson, 1977b; Geyer et al., 2008; Labat and Mangin, 2015).

Les fractures (porosité secondaire) peuvent avoir un comportement hydrodynamique de conduits ou de matrice en fonction de leur degré d'ouverture, de connexion et de colmatage (Motyka, 1998). Les ensembles de fractures ouvertes et connectées entre elles peuvent participer à l'axe de drainage tandis que les fractures colmatées par des résidus d'altération auront une perméabilité proche de celle de la matrice et donc une fonction assimilée à du stockage d'eau.

Le karst est donc caractérisé par une conductivité hydraulique hétérogène mais organisée : une structure souterraine conduisant à des voies préférentielles d'écoulement à travers un réseau de conduits, développés au sein d'une matrice poreuse qui est généralement une entité peu perméable (Ford and Williams, 2007). On parle de « dualité du karst » (Fig. 4) (Király, 2003)



Encaissant rocheux  
 Matrice fracturée  
 Porosité primaire

Porosité de  
 conduit karstique

Figure 4 : Photo illustrant la dualité du karst avec la porosité tertiaire ou conduit karstique (entité transmissive) et l'encaissant qui possède une porosité primaire et qui constitue la matrice fissurée (entité capacitive). Nous pouvons observer de l'eau qui s'infiltré depuis la surface et percole au travers de la grotte - Crédit Photo Rémi Muller (HSM)

A l'échelle de la porosité tertiaire (Fig. 4), des différences de charge peuvent être observées entre *le drain karstique* et *la matrice poreuse fracturée* adjacente donnant lieu à des échanges d'eau entre les deux entités karstiques (White, 1999; Martin and Dean, 2001; Screamton et al., 2004; Bailly-Comte et al., 2010; Mitrofan et al., 2015; Sivelle et al., 2019; Dal Soglio et al., 2020). Lors d'un épisode de recharge (cru), les écoulements rapides sont favorisés par les drains karstiques qui subissent d'importantes mises en charge allant jusqu'à plusieurs dizaines de mètres en quelques heures (Bailly-Comte et al., 2008). Le drain karstique est alors inondé : ce qui provoque une différence piézométrique entre ce dernier et la matrice poreuse et fracturée environnante. Le niveau piézométrique étant localement plus élevé dans le drain que dans la matrice, un gradient hydraulique se met en place, provoquant des écoulements du drain en direction de la matrice qui est alors rechargée (Fig. 5-B). Lors de la décrue, l'eau souterraine située dans les drains et conduits est vidangée plus rapidement que l'eau matricielle, du fait des caractéristiques hydrodynamiques transmissives des drains et des conduits karstiques. Il va y

avoir une inversion du gradient hydraulique entre la matrice et les conduits karstiques et la matrice se vidange dans le conduit (Fig. 5-A).

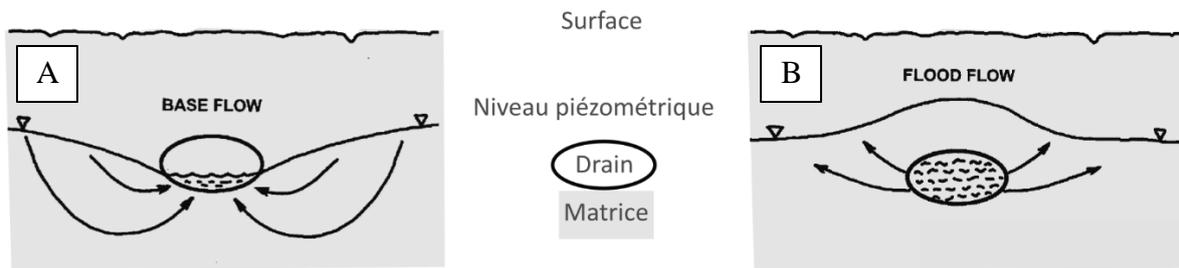


Figure 5 : Schéma des échanges d'eau entre un conduit karstique et un système poreux de type matrice fracturée durant les basses et hautes eaux (modifié d'après White, 1999)

Comprendre la relation drains / matrice est important pour gérer correctement une potentielle pollution de l'aquifère. Les drains karstiques permettent une infiltration rapide des eaux de surface, causant des changements dans le chimisme de l'eau à la suite du mélange avec l'eau du réservoir souterrain : ce qui augmente la vulnérabilité de l'aquifère face à une contamination ou à une pollution (Green et al., 2006; Martin and Dean, 2001). Si la pollution est rapidement transférée par les conduits karstiques, elle n'aura que peu d'impact sur les réserves d'eau matricielle. Par contre, s'il y a des échanges d'eau entre les drains et la matrice, la qualité d'eau de cette dernière peut être affectée par la contamination. L'ampleur des échanges est donc un paramètre essentiel à investiguer pour évaluer la situation et gérer au mieux les risques de contamination / pollution en proposant des plans de gestion de la ressource, adaptés à la spécificité de chaque contexte hydrogéologique.

### 1.3.2 Profil vertical d'un aquifère karstique : de la zone de recharge à la source

Les aquifères karstiques présentent souvent une grande complexité structurale dans laquelle il est possible de distinguer trois zones principales :

- l'impluvium ;
- la vadose zone (Stephens, 1996; Williams, 2008) regroupant le sol, l'épikarst et la zone non saturée ou zone d'infiltration ;
- la zone saturée ou zone noyée (Fig. 8) (Mangin, 1975 ; Marsaud, 1997).

Chaque compartiment possède son propre comportement hydrodynamique et hydrochimique.

**La zone d'alimentation ou impluvium** : il s'agit de l'ensemble des terrains dont le drainage contribue à la recharge de l'aquifère.

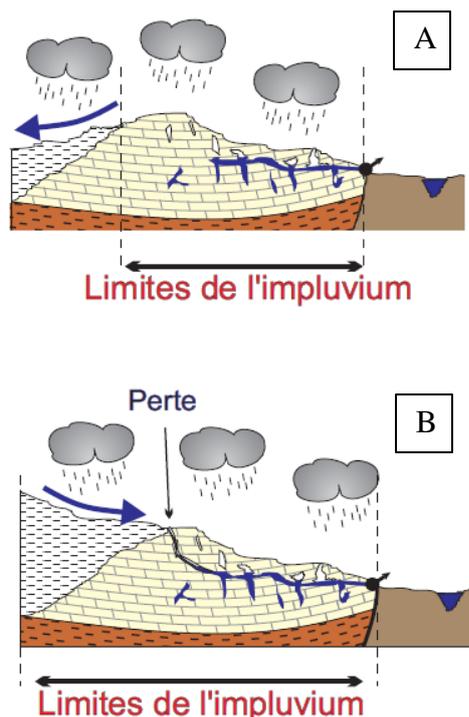


Figure 6 : Schéma des différents types de karsts définis par leur zone d'alimentation (Marsaud, 1996)

Marsaud (1996) définit deux types de karsts en fonction de la nature de l'impluvium. Les *karsts unaires* (Fig. 6-A) pour lesquels l'ensemble de l'impluvium est constitué de terrains karstiques et les *karsts binaires* (Fig. 6-B) qui se caractérisent à l'échelle du bassin versant par des terrains karstiques et non karstiques imperméables. Le ruissellement pénètre dans l'aquifère par l'intermédiaire de pertes généralement situées entre les deux types de formation.

**Le sol :** il s'agit de la couche la plus superficielle de la zone vadose. C'est dans cette strate que l'eau d'infiltration acquiert une grande partie de son chimisme, notamment sa pression partielle en CO<sub>2</sub>, paramètre prépondérant dans le processus de karstification. Le sol peut contribuer au stockage temporaire d'eau via sa porosité matricielle ; il protège la roche de l'érosion par les eaux de pluie (Williams, 2008).

**L'épikarst :** sa définition est complexe. Du point de vue de la localisation au sein de l'aquifère karstique, l'épikarst est défini comme étant « la peau du karst », c'est-à-dire la zone située au sommet de la vadose zone et soumise à l'érosion de l'eau superficielle (Bakalowicz, 2004). A partir de cette définition, tous les karsts possèdent alors un épikarst.

Mais d'un point de vue du fonctionnement hydrogéologique, l'épikarst est défini comme une zone de sub-surface permettant la détention et le stockage de la recharge provenant de l'infiltration d'eau de pluie (Klimchouk et al., 2000). Dans ce cas, tous les systèmes karstiques ne possèdent pas un épikarst, ce dernier n'étant pas encore développé, ou étant totalement érodé (Williams, 2008).

Même s'il existe un schéma conceptuel, définissant la notion d'épikarst, les formes d'épikarst sont très variables : chaque épikarst a son unique combinaison de lithologie, structure, histoire géomorphologique et climat (Williams, 2008). Il y a ce qui est généralement conceptualisé puis il y a une grande variabilité de situations sur le terrain.

Conceptuellement, l'épikarst se situe dans les 10 premiers mètres de la vadose zone. Il s'agit d'une zone soumise à une forte altération du fait de sa proximité avec le sol, source principale de production de CO<sub>2</sub>. Le pouvoir de dissolution des eaux d'infiltration diminue graduellement avec la profondeur. Il en résulte que le réseau de fissures par lequel passe l'eau d'infiltration est élargi par la dissolution près de la surface mais l'étendue de l'élargissement diminue progressivement avec la profondeur (Williams, 2008). Par conséquent, la perméabilité diminue également avec la profondeur et il y a un fort contraste de conductivité hydraulique entre le haut de la vadose zone (soit l'épikarst) et les horizons plus profonds de la zone non saturée. Ce contraste peut être tel que l'épikarst forme un aquifère perché, déconnecté hydrauliquement de la zone noyée sous-jacente. On parle alors d'aquifère épikarstique. Tout comme la zone noyée, l'épikarst participe à l'écoulement tout au long de l'année, y compris pendant les périodes d'étiage (Lastennet, 1994; Perrin et al., 2003)

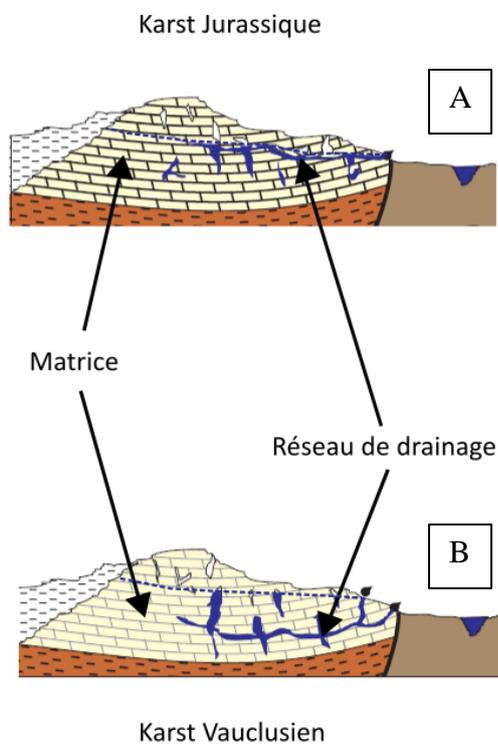
La capacité de stockage de l'épikarst est liée à trois facteurs : son épaisseur, sa porosité moyenne et le ratio entre les flux entrants et sortants (son drainage) (Williams, 2008).

**La zone non saturée ou zone d'infiltration (ZNS) :** elle représente la partie non saturée, située entre l'épikarst en surface et la zone noyée en profondeur. Les écoulements y sont généralement verticaux et plusieurs cinétiques d'infiltration y sont observées du fait de la dualité drains / matrice du karst : i) une infiltration rapide via des écoulements rapides dans les drains karstiques et les grosses fractures, pouvant court-circuiter les zones d'infiltration qui sont parfois très épaisses et ii) une infiltration lente via les écoulements lents dans les fissures et/ou dans la porosité matricielle de la roche ( White, 1999; Klimchouk et al., 2000; Kiraly, 2003; Williams, 2008; Dal Soglio et al., 2020b).

La zone non saturée peut atteindre une épaisseur de plusieurs centaines de mètres (exemple du système de Fontaine de Vaucluse dont l'épaisseur moyenne de la ZNS est de 800 m (SNO Karst - <https://sokarst.org/observatoires/fontaine-vaucluse/>)) et jouer un rôle considérable dans la dynamique et le soutien à l'étiage de certains systèmes karstiques (Emblanch et al., 2003; Mudarra and Andreo, 2011; Liu et al., 2021), dû notamment à la vidange des zones matricielles. Les axes de drainage de la zone d'infiltration peuvent donc être plus ou moins soutenus par la vidange de ces zones matricielles au cours du cycle hydrologique. Ainsi, certains écoulements peuvent être pérennes dans la zone d'infiltration tout au long du cycle hydrologique (exemple de la rivière souterraine de la Bise sur le bassin d'alimentation du Durzon qui s'écoule dans la ZNS tout au long de l'année (SNO H+ - [https://data.oreme.org/gek/gek/flowrate\\_pub](https://data.oreme.org/gek/gek/flowrate_pub))) tandis que d'autres seront secs à l'étiage.

**La zone saturée ou zone noyée (ZN)** constitue la principale réserve en eau de l'aquifère. Située dans la continuité de la zone d'infiltration et aboutissant à l'exutoire du système (la source karstique), l'ensemble des vides de ce compartiment est saturé en eau (Ford and Williams, 2007).

Le signal chimique de la zone noyée est mesurable à l'étiage, lorsque le système est le moins soumis aux infiltrations de surface. Dans ces conditions hydrologiques, le débit à la source est majoritairement expliqué par la vidange de la zone noyée qui assure le débit d'étiage (Mangin, 1975). Cependant, dans certains systèmes karstiques, le compartiment épikarstique peut également participer au soutien des écoulements pendant la période d'étiage, en fonction de son pouvoir capacitif (Plagnes, 1997; Klimchouk et al., 2000; Williams, 2008).



Marsaud (1996) définit deux types de karst en fonction de la formation du réseau de drainage à l'exutoire : *les karsts vaclusiens* (Fig. 7-B) où la karstification se développe en profondeur sous le niveau de base, l'exemple classique étant fontaine de Vaucluse et *les karsts jurassiens* (Fig. 7-A) où le réseau de drainage s'organise à proximité du niveau de base.

Figure 7 : Schéma des différents développements possibles des réseaux de drainage (Marsaud, 1996)

#### 1.4 Modalités de transfert et de recharge dans les aquifères karstiques

Les aquifères karstiques sont caractérisés par une dualité dans les processus de recharge, héritée de leur structure poreuse hétérogène (Kiraly, 2003). D'un côté, la recharge directe via le système de drainage, composé de conduits karstiques peut être très rapide et localisée, d'un autre côté la recharge peut être diffuse, lente et distribuée sur l'ensemble du bassin au travers de la matrice poreuse fissurée (Fig. 8) (Gunn, 1983). De nombreuses études ont montré l'importance des horizons de surfaces, soit l'épikarst, pour le stockage d'eau d'infiltration puis sa redistribution au cours du cycle hydrologique (Fores, 2016; Klimchouk et al., 2000; Plagnes,

1997; Williams, 1983). Avoir une vision claire de cette dualité des écoulements (premier facteur contrôlant les processus de recharge dans les aquifères karstiques) est essentiel pour conceptualiser la distribution spatiale et temporelle de la recharge des aquifères karstiques.

Les méthodes de bilan hydrique sont appliquées pour estimer la quantité de la recharge : le paramètre le plus communément utilisé est le ratio entre le volume d'eau s'écoulant à la source et le volume d'eau précipité, calculé à l'échelle de temps annuel (Drogue, 1971; Bonacci and Magdalenic, 1993; Bonacci, 2001). Les traceurs chimiques peuvent fournir des informations sur les lithologies rencontrées et donc sur l'origine des flux ; les signaux isotopiques peuvent permettre de partitionner les écoulements (Leaney and Herczeg, 1995; Aquilina et al., 2005; Sánchez et al., 2015). L'analyse des courbes de récession (Mangin, 1975) permet une séparation de l'hydrogramme selon les composantes rapides et lentes du débit à la source grâce à une approche hydrodynamique. Le coefficient de récession décrit le débit de la zone noyée. Un faible coefficient de récession témoigne généralement d'une capacité de stockage élevée et d'une grande zone noyée. L'intégrale de la courbe de récession en fonction du temps permet d'estimer le volume d'eau disponible par drainage, couramment appelé volume dynamique. Les volumes d'eau dans l'aquifère peuvent aussi être estimés à l'aide des modèles conceptuels à réservoir (Fleury et al., 2007; Jukić and Denić-Jukić, 2009; Andreas Hartmann et al., 2013; Fores et al., 2017). Toutefois, la qualité du modèle et la précision des estimations des volumes peuvent être altérées par des biais numériques, notamment pour l'initialisation et la calibration du modèle (Mazzilli et al., 2012).

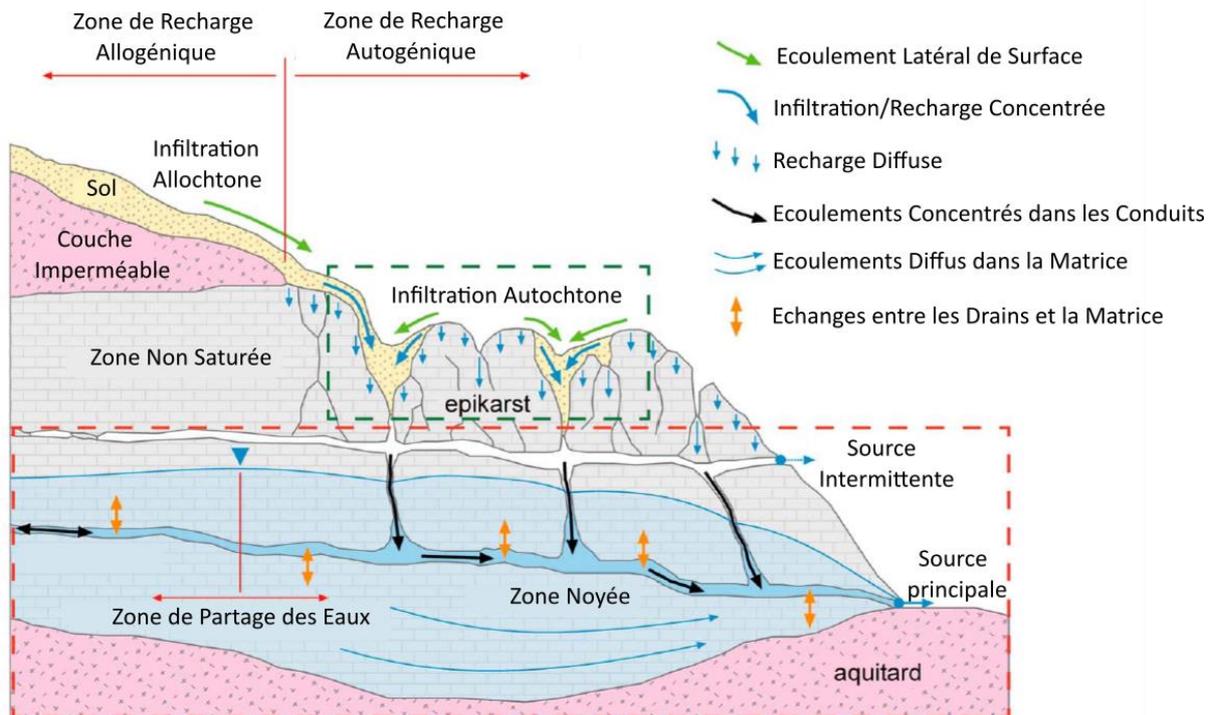


Figure 8 : Schéma conceptuel et synthétique des caractéristiques géomorphologiques et hydrodynamiques d'un karst et de leurs répercussions sur la recharge et les écoulements - modifié d'après Hartmann et al., 2014

### 1.5 Enjeux et problématiques liés aux aquifères karstiques

En résumé, les karsts et les eaux souterraines associées ont une importance historique sur le pourtour méditerranéen avec le développement de grandes cités à proximité (Bakalowicz et al., 2008). Plus généralement, Stevanović (2019) estime qu'en 2016, 9.2% de la population mondiale est consommateur d'eau souterraine en provenance d'aquifères karstiques. Il s'agit donc d'une ressource importante pour les usages humains qui est soumise à une pression anthropique.

Les aquifères karstiques sont souvent caractérisés par un transport rapide grâce aux réseaux d'écoulement préférentiels dans la zone non saturée et dans la zone saturée (Fig. 8). Les écoulements en surface peuvent s'infiltrer par des formes géomorphologiques particulières, telles que les dolines ou les pertes, induisant une infiltration concentrée vers le compartiment souterrain. L'entité caractérisée par une porosité matricielle fissurée offre un mode de recharge plus diffus et les vitesses d'écoulement y sont plus lentes, de l'ordre de quelques mètres par heure. La structure hétérogène drains / matrice caractéristique des aquifères karstiques a des répercussions directes sur l'hydrodynamique et le chimisme des eaux souterraines. Cette structure hétérogène rend les aquifères karstiques vulnérables aux contaminations de surface, tant par les écoulements concentrés qui dirigent rapidement les potentielles contaminations vers

le souterrain et la source, que par l'entité capacitive qui, par les échanges drains / matrice, peut stocker la contamination sur du plus long terme.

Comprendre le fonctionnement hydrogéologique des aquifères karstiques en lien avec la recharge des aquifères est un préalable fondamental pour le développement d'une stratégie de protection et de gestion durable de la ressource.

Depuis de nombreuses années les travaux hydrogéologiques visent à comprendre et à caractériser le fonctionnement hydrogéologique de systèmes karstiques par le développement et l'application de méthodologies spécifiques. L'analyse du fonctionnement hydrogéologique est généralement menée en utilisant plusieurs méthodes : i) les traçages naturels (Bakalowicz, 1979; Aquilina et al., 2002; Emblanch et al., 2003; Batiot-Guilhe et al., 2007; Geyer et al., 2007; Caetano Bicalho et al., 2012; Batiot-Guilhe et al., 2014; Molina-Porras et al., 2017), ii) les traçages artificiels, iii) l'analyse des réponses hydrodynamiques aux exutoires (Mangin, 1975; Bonacci and Zivaljevi, 1993; Padilla and Pulido-Bosch, 1995).

La difficulté de l'étude de l'eau souterraine réside dans le fait qu'il s'agit d'une ressource qui n'est pas visible en surface. Il est du ressort de l'hydrogéologue d'utiliser des proxys des variations des niveaux d'eau ou des processus liés au transfert de l'eau pour identifier ce qui se joue en souterrain et pour ainsi comprendre l'histoire de l'eau qui sort à une source. Les différentes méthodes utilisées n'offrent que des visions partielles des processus impliqués dans les transferts et dans la recharge des aquifères. C'est pourquoi, il est à la fois nécessaire de coupler différentes approches et de continuer à en développer des nouvelles. Dans cette optique, les gaz dissous dans l'eau semblent être des traceurs prometteurs des eaux souterraines.

## 2 Les gaz dissous en hydrogéologie

Il est intéressant de noter que la plupart des traceurs utilisés pour l'estimation des temps de résidence de l'eau sont des gaz (anthropiques, soit les CFCs-SF<sub>6</sub>, ou des isotopes des gaz nobles, soit <sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He, <sup>39</sup>Ar, <sup>81</sup>Kr et <sup>85</sup>Kr) ou des isotopes (<sup>14</sup>C ou <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>) qui entrent dans les eaux souterraines sous forme de composés gazeux (Sprenger et al., 2019). Les éléments gazeux sont présents dans plusieurs réservoirs de la Zone Critique sous différents états. Le réservoir atmosphérique constitue les données d'entrée en gaz du traçage. L'eau acquiert une signature gazeuse par dissolution des gaz lors de l'infiltration des eaux. Les gaz dissous permettent de tracer l'eau durant son transfert le long de la zone vadose jusqu'à la recharge de la zone saturée puis lors du transfert dans la zone saturée jusqu'à l'exutoire. Comprendre l'origine des

modifications apportées aux concentrations de gaz dissous revient à obtenir des informations sur les processus physiques impliqués dans le transfert d'eau ou dans la recharge des aquifères.

## 2.1 La loi de Henry et les hypothèses de base

L'utilisation des gaz dissous en hydrogéologie repose sur l'application de la loi de Henry (Aeschbach-Hertig and Solomon, 2013; International Atomic Energy Agency, 2006) qui prédit la concentration de gaz mis en solution ( $C_i$ ) en fonction de la pression partielle ( $p_i$ ) du gaz dans l'atmosphère et du coefficient de solubilité ( $K_{Hi}$ ) du gaz en question :

$$C_i = K_{Hi} \cdot p_i \quad \text{Équation 2}$$

La pression partielle est définie de façon suivante :

$$p_i = x_i \cdot (P - p_{H_2O}) \quad \text{Équation 3}$$

Avec  $x_i$  la fraction molaire du gaz,  $P$  la pression atmosphérique totale et  $p_{H_2O}$  la pression de vapeur d'eau. Le coefficient de solubilité est lui-même dépendant de la température ( $T$ ) et de la salinité ( $S$ ) au moment de la mise en solution du gaz et donc de la recharge :

$$\ln K_H = a_1 + a_2 \left( \frac{100}{T} \right) + a_3 \ln \left( \frac{T}{100} \right) + S \left[ b_1 + b_2 \left( \frac{T}{100} \right) + b_3 \left( \frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad \text{Équation 4}$$

La pression atmosphérique totale peut être estimée à partir de l'élévation de la zone de recharge. Pour des élévations inférieures à 3000 m NGF, la relation est la suivante :

$$\ln P = - \frac{H}{8300} \quad \text{Équation 5}$$

Comme pour toutes méthodes de traçage, il est important de définir les compartiments de l'aquifère tracés, c'est-à-dire de définir le point de départ du traçage. Dans le cadre d'un traçage naturel utilisant les gaz dissous, les concentrations atmosphériques constituent généralement les données d'entrée du traçage pour chacun des gaz utilisés (Aeschbach-Hertig and Solomon, 2013; International Atomic Energy Agency, 2006). L'hypothèse de base d'application d'un traçage veut que la concentration du traceur ne varie plus une fois entrée dans le / les compartiment(s) à tracer qui sont assimilés à des systèmes fermés. Dans le cas des gaz dissous, de multiples interrogations demeurent sur l'interprétation du traçage de la zone vadose. En effet, caractérisée comme étant un milieu triphasique (roche – eau – air), la zone vadose n'est pas

totallement fermée au compartiment atmosphérique et la signature de l'eau peut y être modifiée lors de son transit avant de rejoindre la zone noyée. L'épaisseur de la zone vadose et les modalités de transfert sont donc des paramètres à prendre en compte lors de l'utilisation des gaz dissous comme traceurs, d'autant plus dans les aquifères karstiques aux vues de la présence de grandes cavités remplies d'air le long de cette zone (Fig. 4).

Pour des zones vadose de faibles épaisseurs, l'hypothèse faite est que la composition de l'air de la zone vadose suit la composition de l'air atmosphérique et que l'eau échantillonnée est supposée être en équilibre avec l'air de la zone vadose au moment de la recharge (International Atomic Energy Agency, 2006). Autrement dit, il y a équilibre entre l'air atmosphérique et l'air de la zone vadose, puis les gaz entrent en solution dans la ZN au niveau du toit de la nappe. La ZN agit comme un milieu fermé à l'air atmosphérique ; il est alors admis que la concentration de gaz dissous ne varie plus jusqu'à l'exutoire (Fig. 9). Des questions persistent alors sur l'équilibre atmosphérique dans le cas d'hydrosystèmes composés d'une zone vadose épaisse, comme ça peut être le cas dans les systèmes karstiques.

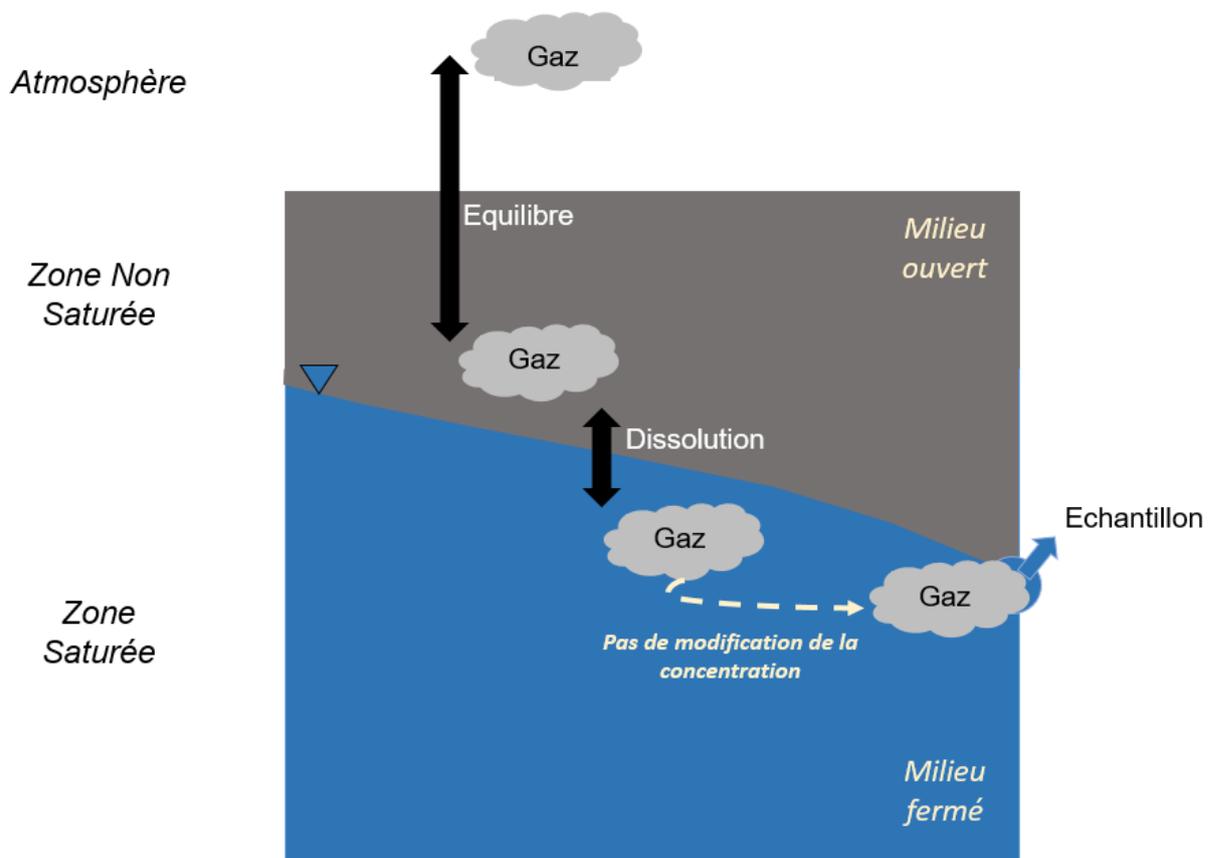


Figure 9 : Schéma conceptuel des différentes phases par lesquelles les traceurs gazeux sont transférés depuis la surface atmosphérique à la source

Il est important de se remémorer que l'épaisseur n'est pas le seul paramètre guidant les processus de transfert et d'équilibre des gaz le long de la zone vadose ; la porosité joue également un rôle sur les possibilités de circulation des fluides. De plus, les caractéristiques propres aux gaz doivent être prises en compte, notamment les caractéristiques de partition entre la phase liquide et la phase gazeuse. Les gaz dont la solubilité dans l'eau est faible auront une diffusion ou une advection plus rapide au travers de la phase gazeuse qu'au travers de la phase liquide. Ces différences de diffusion ou d'advection au travers d'une vadose zone épaisse peuvent modifier la composition de l'air de la vadose zone par rapport à la donnée d'entrée atmosphérique et obliger la détermination d'une nouvelle donnée d'entrée de traçage au plus proche de la zone noyée, prenant en compte des coefficients de « time-lag » (Goody et al., 2006; International Atomic Energy Agency, 2006).

## 2.2 Les gaz utilisés

### 2.2.1 Les gaz nobles

#### 2.2.1.1 Informations dérivées des gaz nobles

Au cours des dernières décennies, les gaz nobles (Ne-Ar-Xe-Kr) sont devenus des outils bien établis et assez largement utilisés pour l'analyse des eaux souterraines (Andrews and Lee, 1979; Herzberg and Mazor, 1979; Ballentine and Hall, 1999; Aeschbach-Hertig et al., 1999; Manning and Solomon, 2003; Ingram et al., 2007; Kreuzer et al., 2009; Plummer et al., 2012, 2004; Chatton et al., 2016; Túri et al., 2019). Ils présentent l'intérêt d'être chimiquement inertes et leurs sources de production sont relativement bien connues (Stute and Schlosser, 2000; Kipfer et al., 2002; Sano et al., 2013; Aeschbach-Hertig and Solomon, 2013). Ainsi, ils offrent l'avantage d'avoir des modifications de concentration en souterrain relativement prédictibles et quantifiables. L'azote (N<sub>2</sub>) peut être utilisé de la même façon que les gaz nobles à condition de s'assurer qu'aucun processus de dénitrification n'a lieu en souterrain (Heaton and Vogel, 1981; Plummer et al., 2004; Chatton et al., 2016).

La fraction molaire de gaz nobles ne varie pas au cours du temps. Ainsi, la concentration de gaz mise en solution est uniquement dépendante de la température, de la pression et de la salinité au moment de la recharge. Les gaz nobles atmosphériques dissous dans l'eau souterraine peuvent donc être utilisés pour déterminer les conditions de recharge, notamment la température de recharge couramment appelée « *noble gas temperature (NGT)* » (Mazor, 1972; Herzberg and Mazor, 1979; Stute et al., 1992; Martin Stute et al., 1995; Aeschbach-Hertig et al., 2000; Aeschbach-Hertig and Solomon, 2013). Tandis que la température est traditionnellement le principal résultat de l'utilisation des gaz nobles en hydrogéologie, des études plus récentes

(Heaton and Vogel, 1981; Wilson and McNeill, 1997; Manning and Solomon, 2003a; Massmann and Sültenfub, 2008; Ingram et al., 2007; de Montety et al., 2012; Visser et al., 2014) ont montré que des informations complémentaires sur la recharge peuvent être déduites des gaz nobles par l'étude d'un paramètre appelé *l'excès d'air (EA)*.

### 2.2.1.2 *L'excès d'air et ses modèles conceptuels de formation associés*

Heaton and Vogel (1981) sont les premiers à utiliser le terme *d'excès d'air* pour définir l'excès de gaz atmosphériques dissous dans l'eau par rapport à un équilibre naturel des gaz, observé dans un jeu de données de N<sub>2</sub> et Ar provenant d'eaux souterraines d'Afrique du Sud.

L'idée avancée pour expliquer la formation d'excès d'air (EA) est que durant la recharge d'eau souterraine, de petites bulles d'air sont piégées dans le milieu poreux. Elles sont ensuite acheminées avec l'eau en profondeur vers la nappe et sont complètement dissoutes sous l'effet de la pression hydrostatique en profondeur (Heaton and Vogel, 1981). Les auteurs observent que les ratios d'Ar et N<sub>2</sub> en excès sont proches des ratios atmosphériques : ce qui indique que la dissolution des bulles d'air est complète. Ce modèle de dissolution complète des bulles d'air a donné naissance au modèle « Unfractionated Excess air » ou *UA model* (Fig. 10-a) qui est resté le modèle standard utilisé pendant plusieurs années (Aeschbach-Hertig and Solomon, 2013). Heaton et Vogel (1981) discutent également de la signification physique et des possibles utilisations de l'EA pour mieux comprendre le milieu souterrain. Ils notent que la structure physique de la ZNS dans la zone de recharge, notamment la porosité de la frange capillaire est un paramètre déterminant de la quantité d'EA formée. Le piégeage de bulles d'air semble être favorable dans les petits pores et les canaux capillaires étroits, présents dans les sols à grains fins. De plus, le régime de précipitations et la recharge influencent également la formation d'EA. Les régimes de précipitations intermittents qui saturent la surface du sol, permettant une infiltration importante et une rapide élévation du niveau piézométrique, peuvent favoriser le piégeage de bulles d'air. L'EA semble donc être un paramètre intéressant à développer pour obtenir des informations sur la structure de la zone vadose, notamment sur la frange capillaire et sur la caractérisation de la recharge. Néanmoins, cette description du phénomène d'EA faite par Heaton et Vogel (1981) concerne majoritairement des milieux poreux type « nappe alluviale », rendant ces explications questionnables dans les milieux karstiques.

Stute et al., 1995b mettent en évidence grâce à un jeu de données échantillonné au Brésil que le modèle UA n'est pas adapté aux données et qu'il ne permet pas de les expliquer. Dès lors, un nouveau modèle prenant en compte un processus de fractionnement est introduit : le « partial re-equilibration model » ou *PR model* (Fig. 10-b). Ce modèle se base sur le concept qu'après

une dissolution complète des bulles d'air piégées, l'excès d'air est partiellement perdu lors d'un échange gazeux, contrôlé par la diffusion à travers le niveau piézométrique. Les gaz légers étant plus diffusifs que les gaz lourds, ils sont plus facilement perdus et l'excès d'air restant est donc enrichi en gaz lourds par rapport aux ratios de gaz atmosphériques. Cependant, tout comme le modèle UA, le modèle PR a été jugé irréaliste sur certains aspects, notamment sur la quantité d'EA initialement piégée, nécessaire avant la diffusion (Kipfer et al., 2002).

Néanmoins, le problème conceptuel du modèle PR peut être surmonté si nous supposons que l'EA n'entre pas dans l'eau à la suite d'un seul et intense épisode d'injection et de dégazage mais plutôt à la suite de plusieurs étapes d'injections et de dégazage, soit le modèle de « Multi-step reequilibration » ou *MR model* (Fig. 10-c). Les aquifères ayant des élévations du niveau piézométrique en réponse à des épisodes de recharge intermittents peuvent conceptuellement être expliqués par le modèle MR.

Conscients des limitations physiques du modèle PR, Aeschbach-Hertig et al., 2000 proposent un autre modèle de formation et de fractionnement de l'EA : le *CE model* pour « Closed system model » (Fig. 10-d). Ce modèle est basé sur un équilibre des gaz dans un milieu fermé entre l'eau souterraine et les bulles d'air piégées dans la zone de battement. Tandis que les modèles PR et MR expliquent le fractionnement des gaz par diffusion, le modèle CE explique le fractionnement par un rééquilibrage entre les gaz dissous dans l'eau souterraine et la phase gazeuse de l'air, piégé dans la ZNS.

Le phénomène d'EA semble intrinsèquement relié à la structure de la ZNS et plus particulièrement à la zone de battement du toit de la nappe (épaisseur, porosité) et au processus de recharge de l'aquifère (fréquence, amplitude, taux d'infiltration).

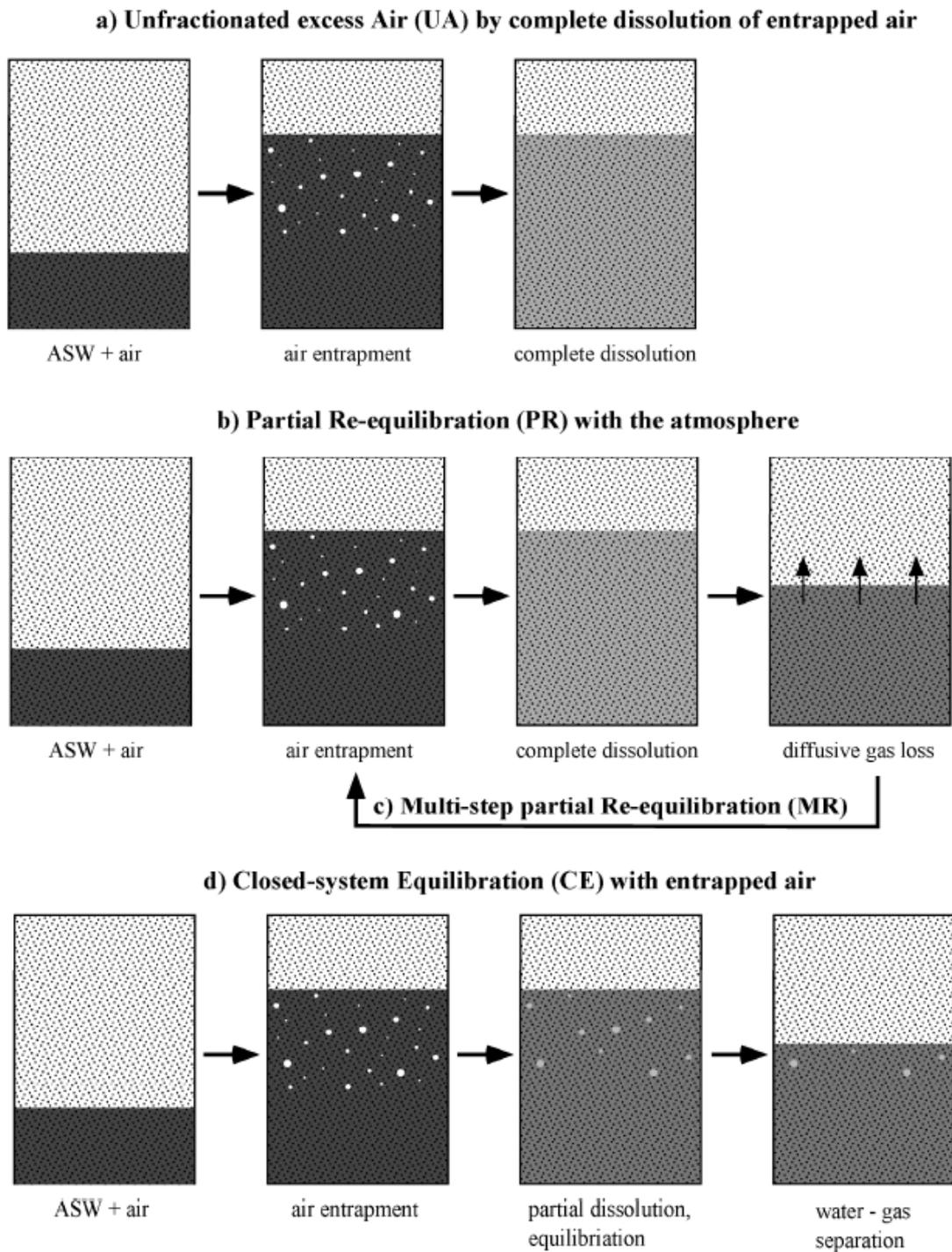


Figure 10 : Illustration des processus conceptualisés au travers des différents modèles d'EA - d'après Kipfer (2002)

### 2.2.1.3 Méthodes de calcul de la NGT et de l'EA

Plusieurs techniques existent pour estimer la NGT et l'EA à partir des concentrations de gaz nobles et N<sub>2</sub> dissous dans l'eau.

Une première méthode consiste à représenter les concentrations de deux gaz, l'une en fonction de l'autre et de les comparer aux concentrations attendues pour un équilibre à différentes

conditions de température et d'EA (Fig. 11) (Heaton and Vogel, 1981; Mazor, 1972). Pour une meilleure détermination de la NGT et de l'EA, il est préférable d'utiliser un couple de gaz dont la solubilité et la sensibilité à la température sont très différentes afin que chaque gaz soit très contrasté et porteur d'une information qui lui est propre (Fig. 11).

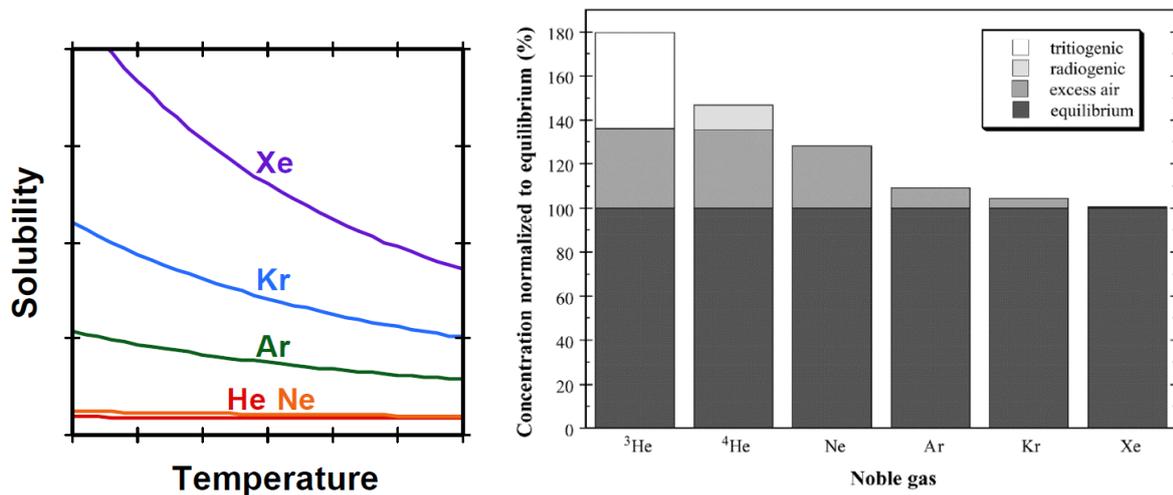


Figure 11 : (gauche) Evolution de la solubilité des gaz nobles en fonction de la température. La solubilité est inversement proportionnelle à la température et Xe-Kr-Ar sont les gaz dont la solubilité est la plus sensible à la température (d'après Weiss, 1970, 1971) ; (droite) Graphique représentant les différentes origines de gaz nobles dissous dans l'eau, soit par équilibre naturel des eaux, par EA, par origines radiogénique ou tritiogénique. On remarquera que l'excès de Ne est uniquement expliqué par le processus d'EA ce qui en fait un bon traceur (d'après Kipfer, 2002)

Ainsi, la meilleure combinaison de gaz est souvent celle du Xe = f(Ne) sachant que la concentration de Xe mise en solution est très dépendante de la température, tandis que la concentration de Ne mise en solution est dépendante de l'EA. Néanmoins, le Xe n'est mesuré que par spectrométrie de masse. L'Ar est également un gaz dont la solubilité est sensible à la température, ainsi les graphiques Ar = f(Ne) sont également couramment utilisés pour déterminer la NGT et l'EA grâce à des abaques (Fig. 12).

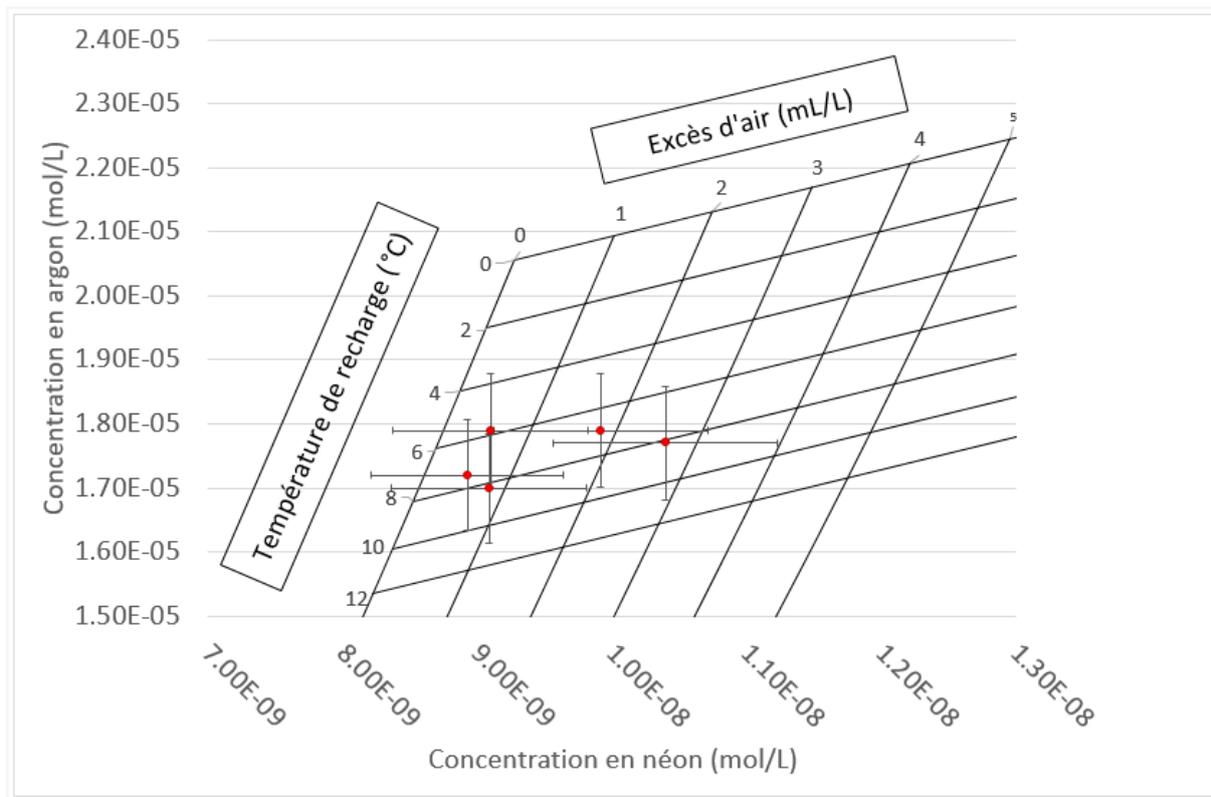


Figure 12 : Graphe binaire des concentrations d'argon en fonction des concentrations de néon et représentations de l'évolution des concentrations pour différentes gammes de température et d'EA (abaques)

La limite de la méthode graphique est que seule l'information de deux gaz nobles est représentée. Avec au moins quatre gaz nobles, il devrait être possible d'établir au moins deux graphiques. Cependant, les informations obtenues par ces graphiques peuvent légèrement varier d'un couple de gaz à l'autre. Il peut être difficile de trancher sur les résultats obtenus, dès lors il a fallu développer des méthodes d'interprétation cohérentes avec tous les gaz nobles atmosphériques mesurés : ce qui a conduit au développement de méthodes numériques pour déterminer la NGT et l'EA.

Andrews and Lee (1979) proposent une approche itérative de calcul, composée de deux étapes : une première qui consiste à corriger les concentrations de gaz nobles dissous et une deuxième qui consiste à calculer les températures d'équilibre de dissolution des quatre gaz. Cette procédure est répétée avec des concentrations d'EA de plus en plus élevées jusqu'à atteindre une variance entre les températures dérivées des différents gaz nobles la plus faible possible. Une des limites de cette méthode itérative est qu'elle ne fournit pas une mesure objective de ce qui constitue un accord acceptable entre les différentes températures calculées.

Ce problème a été résolu par une troisième approche, qui sera celle utilisée dans ces travaux de thèse et qui consiste à effectuer de l'optimisation paramétrique (Aeschbach-Hertig et al., 1999;

Ballentine and Hall, 1999). L'approche par modèle inverse et l'approche par méthode itérative ont comme principale différence : la fonction objectif de minimisation de l'écart entre l'observation et la modélisation utilise la déviation des concentrations mesurées avec des incertitudes analytiques connues, plutôt que la variance entre les différentes températures calculées à partir des gaz nobles (Aeschbach-Hertig et al., 1999; Kipfer et al., 2002). L'approche par modèle inverse permet donc de prendre en compte l'incertitude analytique de chacun des gaz dans le jugement de validité des résultats. Ce jugement de validité du modèle prend la forme du test du  $\chi^2$ . Les détails sur la méthode de calcul des NGT et EA par modèle inverse sont développés dans le chapitre 2 section 3.3 (notamment les équations utilisées).

## 2.2.2 Les gaz anthropiques : CFCs et SF<sub>6</sub>

### 2.2.2.1 Paramètres dérivés des gaz anthropiques

La production de Chlorofluorocarbones (CFCs) a débuté dans les années 1930 ; ils étaient grandement utilisés en tant que réfrigérant dans les climatiseurs ou les réfrigérateurs. Ces gaz ont fait l'objet de nombreuses études atmosphériques, notamment pour leur aspect de gaz à effet de serre et leur long temps de vie dans l'atmosphère (Molina and Rowland, 1974). En 1987, le protocole de Montréal interdit la production de CFCs provoquant une distribution des pressions partielles atmosphériques en forme de cloche ; chaque CFC possède donc un pic de production (Fig. 13). Ayant une concentration atmosphérique mesurée et donc connue au cours du temps, les CFCs offrent un grand potentiel pour tracer les eaux d'infiltrations récentes et pour estimer des temps de résidence de l'eau (International Atomic Energy Agency, 2006). Néanmoins, la distribution en forme de cloche de la concentration atmosphérique des CFCs induit la possibilité d'obtenir deux dates d'infiltrations potentielles pour une concentration donnée (Fig. 13). Pour résoudre ce problème, il est intéressant de coupler les données de gaz dissous de CFCs et de SF<sub>6</sub> (de Montety et al., 2018, 2012; Darling et al., 2012; Goody et al., 2006).

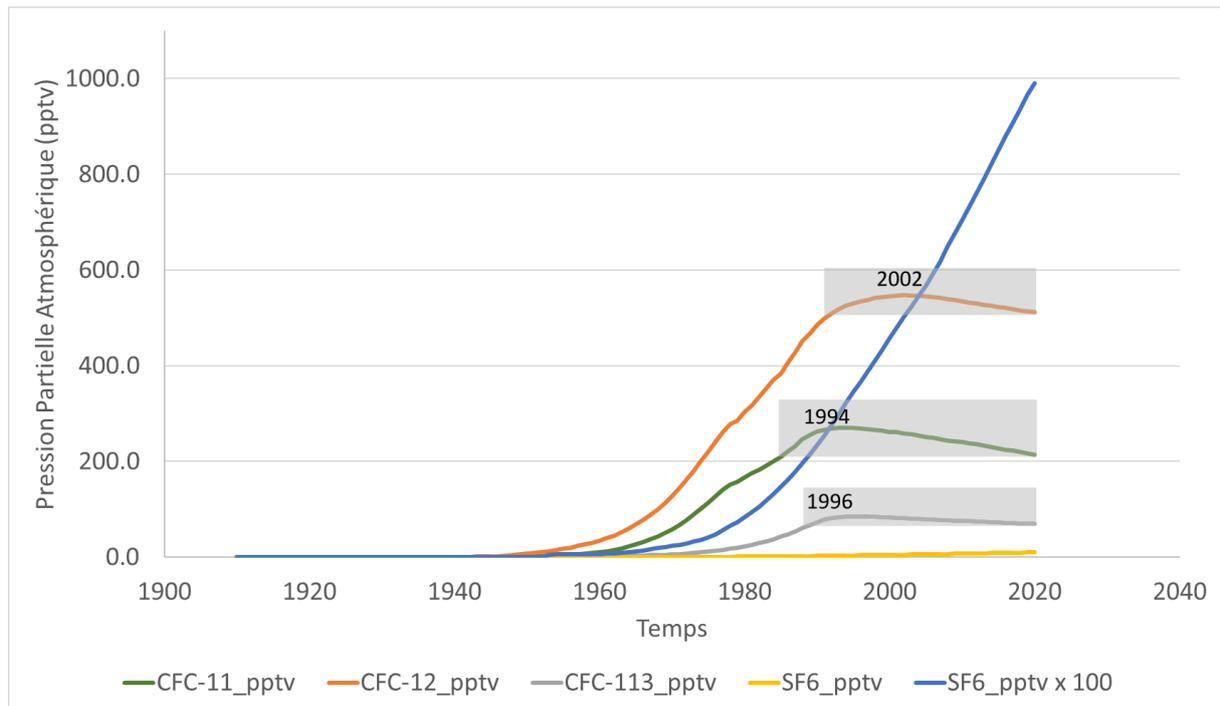


Figure 13 : Evolution des pressions partielles de CFCs et SF<sub>6</sub> au cours du temps. Les encadrés gris représentent les concentrations pour lesquelles deux dates d'infiltration sont possibles pour même une concentration – NOAA.gov

L'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>) est un gaz utilisé en tant qu'isolant électrique et produit de façon industriel depuis 1953 ; sa production est donc principalement d'origine anthropique mais des productions naturelles peuvent être observées (Busenberg and Plummer, 2000; Harnisch and Eisenhauer, 1998). La distribution de SF<sub>6</sub> atmosphérique au cours du temps est également connue et suivie du fait qu'il s'agit également d'un gaz participant à l'effet de serre (Climate Change 1995). Par rapport aux CFCs, ce gaz présente l'avantage d'avoir une concentration atmosphérique qui ne fait qu'augmenter au cours du temps et donc une seule date d'infiltration pour une concentration donnée. Le couplage de ce dernier au CFCs permet donc de trancher sur la date d'infiltration des eaux. De plus, des modèles d'écoulement peuvent être déterminés à partir de graphes binaires entre CFCs et SF<sub>6</sub>.

#### 2.2.2.2 Méthode de calcul

La détermination des temps de résidence des eaux souterraines à partir des gaz anthropiques (CFCs et SF<sub>6</sub>) repose sur le calcul des ratios atmosphériques en pptv des gaz dissous dans l'eau échantillonnée (soit  $p_i$  dans l'équation 2). Ce calcul est donc basé sur l'application de la loi de Henry : il requiert l'altitude de recharge qui permet de calculer la pression (équation 5) et la température de recharge nécessaire au calcul du coefficient de solubilité (équation 4). Les gaz anthropiques, notamment le SF<sub>6</sub> et le CFC-12, dans une moindre mesure, sont également sensibles à la formation d'EA et ils doivent donc en être corrigés.

De nombreuses études ont montré que la température moyenne de l'air sur le bassin pouvait être utilisée pour estimer la température de recharge (Herzberg and Mazor, 1979; International Atomic Energy Agency, 2006). Une autre méthode est d'utiliser la température déterminée à partir des gaz nobles, soit la NGT. Cette approche a pour avantage de permettre un échantillonnage des gaz nobles et des gaz anthropiques durant la même campagne de terrain et donc de s'assurer que la NGT, l'EA et les ratios de gaz anthropiques calculés caractérisent bien la même masse d'eau.

Les modèles de type « lumped parameter models » sont utilisés pour adapter les données à un modèle conceptuel d'écoulement défini, parmi lesquels le modèle piston (PM), le modèle exponentiel (EML) et les multiples modèles de mélange binaire entre deux pôles, pouvant être de type piston (BM) ou exponentiel (BEM) (Fig 14).

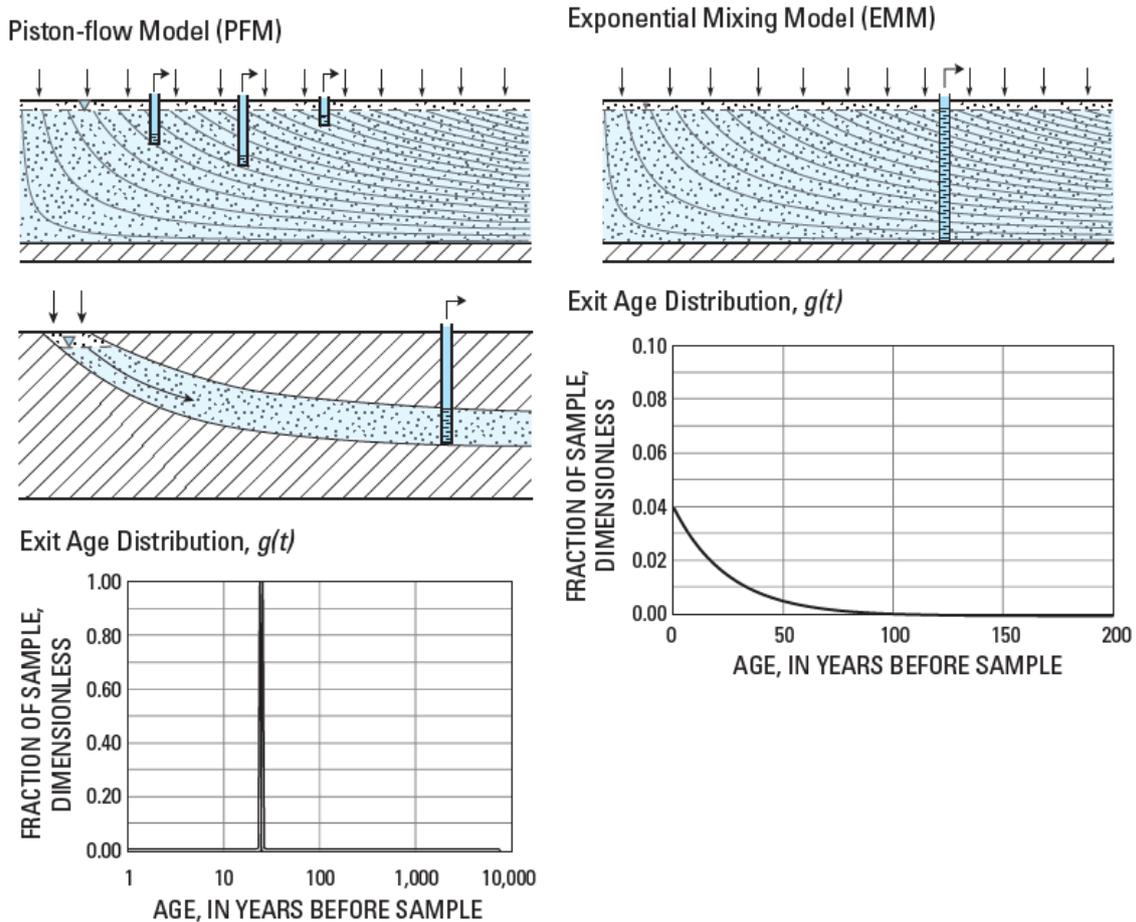


Figure 14: Représentation schématique et idéalisée de la configuration d'aquifères dans lesquelles les modèles d'écoulement piston et exponentiel pourraient être applicables et distribution des temps de séjour associée, d'après Jurgens et al., 2012

### 3 Travail mené au cours de cette thèse

#### 3.1 Problématique et objectifs de la thèse

De par leur structure hétérogène, les aquifères karstiques sont des systèmes pour lesquels l'application des méthodes traditionnelles de l'hydrogéologue, telle que la carte piézométrique, sont rendues difficiles. Il est alors nécessaire de développer de nouvelles méthodes d'études et de caractérisations des processus de recharge et d'améliorer les connaissances sur les modalités de transfert au sein des aquifères karstiques. Les traceurs géochimiques sont des outils qui renseignent généralement sur l'origine, sur les modalités de mélange et les temps de résidence des flux. Les gaz dissous, notamment les gaz nobles, ont la particularité de pouvoir renseigner sur les conditions de recharge des aquifères et donnent ainsi des informations faisant appel à des processus physiques.

L'objectif de cette thèse est de s'appuyer sur les gaz dissous pour développer de nouveaux traceurs, informant sur les conditions de recharge et de circulation des eaux souterraines dans les aquifères karstiques.

Néanmoins, les caractéristiques structurales des aquifères karstiques telles que la possible présence d'aquifère épikarstique, d'épaisses ZNS et de cavités remplies d'air en profondeur pose des verrous scientifiques quant à l'utilisation de traceurs gazeux. Par conséquent, l'utilisation de gaz dissous dans les systèmes karstiques soulève les questions fondamentales suivantes relatives aux processus d'équilibre air - eau (i) l'équilibre se produit-il à la surface de l'épikarst ou à la surface de la nappe phréatique (base de la zone vadose) ; (ii) si l'équilibre se situe à la surface de l'épikarst, l'air des grottes situées au fond d'une épaisse zone non saturée est-il toujours en équilibre avec l'air atmosphérique ; et (iii) y a-t-il rééquilibrage lors des transferts le long de l'épaisse zone vadose ? Ces questions sont un préalable indispensable à l'application des gaz dissous comme traceurs environnementaux des mécanismes de recharge (gaz nobles) et de détermination des temps de résidence (gaz anthropiques) dans les aquifères karstiques, au risque sinon de biaiser les temps de résidence calculés. Ces verrous scientifiques sont traités dans le chapitre 2 du manuscrit.

De plus, les aquifères karstiques de type méditerranéen sont des systèmes rassemblant des facteurs qui semblent être favorables à la formation d'EA. En effet, la structure hétérogène drains / matrice permet de coupler une entité transmissive qui permet des mises en charge rapides et importantes, tandis que l'entité capacitive, assimilée à une matrice poreuse fissurée est favorable au piégeage de bulles d'air. De plus, le contexte climatique méditerranéen offre

des épisodes de précipitations intenses à l'automne appelés « épisodes Cévenols » qui permettent d'allier à cette structure hétérogène, des épisodes de recharge importants. Néanmoins, l'EA est un paramètre dont le mécanisme de formation reste à étudier, notamment en milieu naturel. Est-ce que l'EA est formé par le piégeage de bulles d'air lors de l'écoulement de l'eau le long de la vadose zone, ou est-ce en lien avec les variations du niveau piézométrique au niveau du toit de la nappe ? Les questions relatives au mode de formation de l'EA sont traitées dans le chapitre 3 du manuscrit par une approche de modélisation, couplant hydrodynamique et traceur géochimique, soit l'EA.

Le chapitre 4 constitue une première étape de comparaison de signaux d'EA entre deux systèmes karstiques, permettant d'apporter des points de discussion quant à la relation entre le signal d'EA et les spécificités du site.

La mesure de gaz dissous à haute fréquence, c'est-à-dire en infra-journalier, permettrait d'avoir une idée plus précise des variations de concentrations de gaz au cours du temps et de pouvoir ainsi mieux comprendre les processus impliqués dans les écoulements d'eau à la source notamment en crue. La crue est un moment crucial du cycle hydrologique pour la caractérisation de la recharge, cependant il s'agit également d'évènements hydrologiques de courte durée. Dès lors, il semble intéressant de pouvoir mesurer de façon précise lors de ces évènements rapides, l'évolution des concentrations de gaz dissous afin de pouvoir mieux comprendre les différents processus impliqués dans les écoulements et dans la recharge de l'aquifère. Le chapitre 5 présente les résultats d'un suivi des concentrations de gaz dissous à l'exutoire d'un système karstique, à pas de temps infra-journalier pendant un épisode de recharge intense (épisode cévenol). L'analyse des gaz dissous nous aide à mieux caractériser les différents flux participant à l'écoulement à la source et à mieux comprendre les relations drains / matrice au cours de la recharge.

La réponse à ces différentes questions nécessite de bien comprendre le lien entre les caractéristiques physiques du système (climat, géomorphologie, géologie, hydrodynamisme, taille de l'impluvium, épaisseur de la zone d'infiltration, présence ou non de zone noyée développée sous formations de couvertures ... etc) et la variabilité des concentrations en gaz dissous à l'exutoire.

## 3.2 Approche méthodologique

### 3.2.1 Sites d'étude

Pour répondre aux objectifs de ce sujet de thèse, deux sites pilotes ont été utilisés : le bassin d'alimentation du Durzon (Karst du Causse du Larzac) et le bassin d'alimentation du Lez (Karst Nord-Montpelliérain). Ces deux sites appartiennent à des réseaux d'observation d'OZCAR, respectivement le SNO H<sup>+</sup> et Medycyss, permettant d'étudier la Zone Critique. Ces sites présentent de nombreux intérêts :

- Il s'agit de sites ayant fait l'objet de nombreuses études, leur fonctionnement hydrogéologique est relativement bien connu. Ce sujet de thèse étant de la recherche expérimentale, l'idée est de mesurer les variations de gaz dissous sur les sites, d'utiliser la connaissance du site pour comprendre ces variations de concentrations et d'en déduire l'information apportée par les traceurs gazeux ;
- Ils présentent tous les deux des caractéristiques hydrodynamiques de systèmes karstiques mais dans des lithologies carbonatées différentes. Le bassin d'alimentation du Durzon est un système karstique dont l'épaisse vadose zone est principalement développée dans les dolomies, tandis que la vadose zone du système karstique du Lez est développée dans des calcaires. Les formes et les résidus d'altération de ces deux lithologies sont différents. L'altération des dolomies laisse place à des sables dolomitiques, favorables au stockage d'eau tandis que l'altération des calcaires induit la formation de fractures favorables à la circulation d'eau. Ces caractéristiques sont intéressantes car elles permettent de comparer l'information apportée par l'analyse des gaz dissous dans deux contextes carbonatés karstiques différents et d'estimer l'impact de la lithologie sur le fonctionnement hydrogéologique.

Le bassin d'alimentation du Durzon est plus amplement décrit dans le chapitre 2 section 2 et le bassin d'alimentation du Lez dans le chapitre 4 et le chapitre 5 section 2.1.

### 3.2.2 Données de gaz dissous

Plusieurs types de données sont utilisés au cours de cette étude, permettant d'observer et d'étudier les variations de concentrations de gaz, de NGT et d'EA sur différentes échelles de temps et d'espace (tableau 1). Les NGT et EA sont calculés sur les deux sites pilotes à partir des concentrations de Ne-Ar-N<sub>2</sub>. Afin de juger la précision des résultats obtenus à partir de deux gaz nobles et d'un gaz stable, une comparaison des résultats est faite dans le chapitre 2 section

3.3 entre un calcul utilisant les gaz nobles exclusivement (Ne-Ar-Xe-Kr) et un calcul utilisant deux gaz nobles et un gaz stable (Ne-Ar-N<sub>2</sub>).

Des données de mesures ponctuelles des deux sources (Durzon et Lez), acquises par Véronique de Montety du laboratoire d'HydroSciences Montpellier (tableau 2), ont été mises à ma disposition. Ces points intègrent les variations de concentrations de gaz à l'échelle du bassin. Des mesures de gaz dissous et de gaz dans l'air à différentes profondeurs le long de la vadose zone du bassin d'alimentation du Durzon ont été réalisées durant mes travaux de thèse dans deux conditions hydrologiques contrastées (hautes et basses eaux) (tableau 2). Ces mesures permettent d'étudier les transferts et les échanges de gaz le long de la vadose zone. Sur le système du Lez, des campagnes d'échantillonnages spatiales ont été menées durant plusieurs cycles hydrologiques, à proximité temporelle des épisodes de recharge cévenols afin de caractériser la variabilité spatiale des concentrations de gaz dissous, notamment des gaz nobles et l'azote.

Ces travaux de thèse ont permis la mise en place d'un suivi continu des concentrations de gaz dissous à la source du Lez en période de crue sur une durée de deux mois (tableau 2). L'objectif de cette campagne de terrain était de comprendre comment évoluent les concentrations de gaz au cours d'un épisode de recharge intense et ainsi d'utiliser les gaz nobles pour obtenir des informations sur les conditions de recharge des différents flux, participant à l'écoulement à la source du Lez.

*A noter :*

*Les figures sont numérotées dans la suite logique du manuscrit, tous chapitres confondus.*

*Les chapitres 2 et 5 étant rédigés en anglais ont des « table » et « equation » numérotés dans l'ordre consécutif de ces deux chapitres.*

*Les chapitres 1, 3 et 4 étant rédigés en français ont des « tableaux » et « équations » numérotés dans l'ordre consécutif de ces trois chapitres.*

Tableau 1 : Caractéristiques des données acquises sur les deux sites pilotes

Site	Localisation	Echelle spatiale d'observation	Type d'échantillonnage	Echelle temporelle d'observation	Nombre d'échantillons
<b>Durzon</b>	Source	Intégration de l'ensemble du bassin d'alimentation	Ponctuel	Cycle hydrologique	21
	Différentes profondeurs le long de la vadose zone	5 m	Echelle d'observation verticale : caractérisation des transferts de gaz et d'eau le long de la vadose zone	Cycle hydrologique	2
		9 m			2
		45 m			2
120 m	2				
<b>Lez</b>	Source	Intégration de l'ensemble du bassin d'alimentation	Ponctuel + suivi continu	Crue	35
	Forages du Terrieu	Entité capacitive Entité transmissive	Echelle plus locale : drain vs matrice	Ponctuel	Crue

Tableau 2 : Plage-temporelle des données de gaz dissous

		2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
<b>Durzon</b>	Source												
	Vadose Zone												
<b>Lez</b>	Source												
	Terrieu												

# Chapitre II : Transfer of dissolved gases through a thick karstic vadose zone - implications for recharge characterisation and groundwater age dating in karstic aquifers

Pérotin, L., de Montety, V., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Labasque, T., Vergnaud, V., Muller, R., Champollion, C., Tweed, S., Seidel, J.-L., 2021. Transfer of dissolved gases through a thick karstic vadose zone – implications for recharge characterisation and groundwater age dating in karstic aquifers. *Journal of Hydrology* 126576. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126576>

## Abstract:

This study analyses the impact of a thick vadose zone on gaseous transfers and Excess Air (EA) formation using dissolved noble and anthropogenic gas tracers (Ne, Ar, N<sub>2</sub>, CFC, SF<sub>6</sub>, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>). Understanding gas transfers integrates the issues of equilibrium and water/air exchanges along the vadose zone. In this study, the noble and anthropogenic gases were analysed in air and water over vadose zone depths of 120 m and over two contrasted hydrodynamic periods therefore enabling a rare insight into the spatial and seasonal variations of equilibrium and water/air exchanges in a heterogeneous karst environment. The results highlight that both noble and anthropogenic gases of the caves are in equilibrium with the atmosphere up to at least depths of 120 m. In water, the Noble Gas Temperature (NGT) remains stable at 8°C whilst some EA is formed (up to 1.3 cm<sup>3</sup> STP/kg at 120 m) during transfers in the vadose zone. The high EA concentrations measured at the spring outlet, until 10.7 cm<sup>3</sup> STP/kg, cannot be explained by an increase during transfers via the vadose zone. This high EA concentration is due to rapid and high water level variations during recharge. The implications of these results are important to advance our understanding in the use of noble and anthropogenic gases in characterising recharge and quantifying groundwater residence times. In particular, these results help to identify the parts of the aquifer actively involved in dissolved gas transfers, highlight the futility of using a time-lag factor for groundwater residence times in karstic systems, and improve our understanding of the EA formation processes.

Keywords: dissolved gases, Excess Air (EA), karstic aquifers, thick vadose zone, gaseous transfers, residence time, gaseous tracers

## 1 Introduction

In karst systems, the vadose zone, composed of soil, epikarst and the unsaturated zone (Stephens, 1996), plays an important role in controlling the recharge processes of groundwater. Several methods exist to investigate transfers of water along the vadose zone and address the question of storage dynamics or travel time estimation of recharge water. For example, many studies of cave drips have been carried out and provide information on the storage capacity of the epikarst (Williams, 1983; Tooth and Fairchild, 2003; Musgrove and Banner, 2004; Fairchild et al., 2006; Garry et al., 2008; Arbel et al., 2010; Kluge et al., 2010; Poulain et al., 2015). Another approach is numerical modelling, which has the advantage of being applicable on a large scale and over long-time frames. Models based on physical processes and using Richard's equations are applied to the porous vadose zone, that can be assimilated to homogeneous aquifers (Vereecken et al., 2008). These physically-based approaches are interesting since they can deal with the degree of saturation of the vadose zone. However, they cannot take into account the heterogeneous properties of karst (Šimůnek et al., 2003), which is why their application is scarce in karst aquifers.

Globally, karstic aquifers provide important groundwater resources (e.g. Bakalowicz, 2005; Stevanović, 2018, 2019; Goldscheider et al., 2020;). However, these aquifers are renowned for their heterogeneous structures, including large voids (conduits), associated with a porous matrix that induce spatially heterogeneous hydrodynamic and hydrochemical properties (Bakalowicz, 2008). This heterogeneity challenges the use of classical hydrogeological methods of investigation, including the basic piezometric map. To face these issues, development of additional innovative methods is essential to investigate and provide an understanding of karst aquifer functioning, especially within the vadose zone.

Monitoring of the chemical composition of karstic systems is appropriate for investigating groundwater rock interactions, origin and mixing of waters since chemical signatures are defined (Barnes and Allison, 1988; Plagnes, 1997; Pinault et al., 2001; Perrin et al., 2003; Tooth and Fairchild, 2003; Musgrove and Banner, 2004; Aquilina et al., 2005; Carrasco et al., 2006; Fairchild et al., 2006; Kluge et al., 2010; Knierim et al., 2013; Kogovsek and Petric, 2014; Sánchez et al., 2015). However, they fail to inform about physical processes such as air/water equilibrium, matrix/conduits exchange and recharge conditions that affect water transfers from

the surface to the spring. In particular, little is known of the temperature and pressure conditions during recharge, even though such parameters can be critical in understanding hydrogeological processes.

Dissolved gases are sensitive to recharge conditions as their solubility in water depends on recharge temperature, salinity and pressure (Weiss, 1970, 1971). For noble gases, since their partial pressure in the atmosphere remains stable, their concentration in water only depends on the recharge conditions and especially temperature (Aeschbach-Hertig et al., 2000, 1999; Manning and Solomon, 2003; Ingram et al., 2007; Aeschbach-Hertig and Solomon, 2013). With inverse models, noble gases have been used to determine the groundwater recharge temperature, known as Noble Gas Temperature NGT, (Aeschbach-Hertig et al., 1999; Ballentine and Hall, 1999), which in turn can be used to infer information about the recharge period (Chatton et al., 2016).

Moreover, numerous studies have shown that the concentrations of dissolved noble gases in water can be higher than expected from the application of Henry's law (Herzberg and Mazor, 1979; Heaton and Vogel, 1981; Stute et al., 1995). This phenomenon is known as Excess Air (EA). It is usually taken into account as a corrective term of dissolved gas concentrations in the application of dating methods using gases tracers such as CFCs, SF<sub>6</sub> or He. Two assumptions have been made for EA formation. Firstly, Herzberg and Mazor (1979) and Mazor et al. (1983) suggested that during water transfers along the vadose zone the air is sucked into the water. In this case, the concentration of EA is linked to the vadose zone thickness. Secondly, Stute and Schlosser (2000) and Aeschbach-Hertig (2004) explained that EA formation is via the entrapment of air bubbles after a rapid increase in the water table, where the hydrostatic pressure increases during the water level change forces gas dissolution. In this case, concentrations of EA depend on water table fluctuations with higher values due to rapid and larger increases in the water table (Ingram et al., 2007; Massmann and Sültenfub, 2008).

In karst systems the vadose zones are often thick, for example, in the Mediterranean area the vadose zone can be up to 400m (Mudry and Puig, 1991; Fleury et al., 2007). Moreover, groundwater levels in karst aquifers can undergo rapid increases during recharge events (several tens of meters; e.g. Bailly-Comte et al., 2008). Finally, in karst systems the presence of an epikarst can often be associated with perched water tables (Klimchouk et al., 2000; Bakalowicz, 2004; Klimchouk, 2004). Such characteristics can significantly impact air/water equilibrium,

gas transfers and EA formation. Despite this, the composition and evolution of the dissolved gases in the vadose zones of karstic systems are poorly documented.

Therefore, the use of dissolved gases in karst systems raises the following fundamental questions relating to the processes of air-water equilibrium (i) does the equilibrium occur at the surface of the epikarst or at the surface of the water table (base of the vadose zone); (ii) if equilibrium occurs at the surface of the epikarst, is the air in caves located at the bottom of a thick unsaturated zone still equilibrated with the atmospheric air; and (iii) is there re-equilibration during transfers along the thick vadose zone? Such questions are important for the application of dissolved gases as environmental tracers of recharge conditions and residence times in karst aquifers. In particular, the determination of the concentrations of CFCs and SF<sub>6</sub> to be used for the calculation of water residence times may depend on the consideration of a time-lag coefficient in the case of thick unsaturated zones. The study of EA is also required to improve our understanding of links with the aquifer structure and/or hydrodynamics, and the quantification of groundwater residence times using gaseous dating tracers (e.g. CFCs and SF<sub>6</sub>).

To address these questions, in this study the dissolved noble and anthropogenic gas tracers (neon (Ne), argon (Ar), nitrogen (N<sub>2</sub>), chlorofluorocarbons (CFCs) and sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>)) were measured in both air and water at different depths along a thick vadose zone (120 m deep) of a karst aquifer with a well-developed epikarst. This allowed us to identify the (i) air composition evolution along the vadose zone and its equilibrium with the atmosphere; (ii) gas evolution in air and in water to identify the equilibrium depth for dissolution of gases; and (iii) mechanisms of EA formation in a karstic system.

## 2 Study area

The area of investigation is located in a Jurassic carbonate plateau of the Causse du Larzac (south of France), and has an elevation between 700 and 900 m asl. This site is part of the Natural Regional Park of the Grand Causse (PNRGC). It is one of the study sites of the French National Observation Services H+ (<http://hplus.ore.fr/>), which is part of the [Elter](https://deims.org/83b01fa5-747f-47be-9185-408d73a90fb2) European Infrastructure (<https://deims.org/83b01fa5-747f-47be-9185-408d73a90fb2>), and has therefore been extensively studied (Plagnes, 1997; Bruxelles, 2001; Jacob, 2009; Tritz et al., 2011; Deville, 2013; Fores, 2016). Two main aquifer reservoirs are present: i) dolomites and limestone of the Early Jurassic and ii) the Middle to Upper Jurassic. These two carbonate series are separated by the Toarcian marks that outcrop at the Hospitalet's fault, which constrains the emergence of the Durzon's spring at the base of the Middle Jurassic carbonates (fig 15-A).

The climate of the Causse du Larzac is Mediterranean, defined by wet winter and spring months (until a monthly average of 8 mm calculated for the 2007/2019 period), and a dry summer (monthly average less than 2 mm calculated for the 2007/2019 period). Autumn is characterised by intense rainfall events caused by Cevenol episodes, with rainfall peaks that can reach up to 290 mm/day (Fig. 15). This period constitutes an important recharge period for the aquifer. In this study, we refer to high and low water conditions to define two states observed during the hydrological cycle. The high water condition results from the autumn, winter and spring rainfall recharge, and is characterised by high spring flow and groundwater levels towards the beginning of the dry season. The low water condition is mainly during the dry season when the spring flow and groundwater levels are lower.

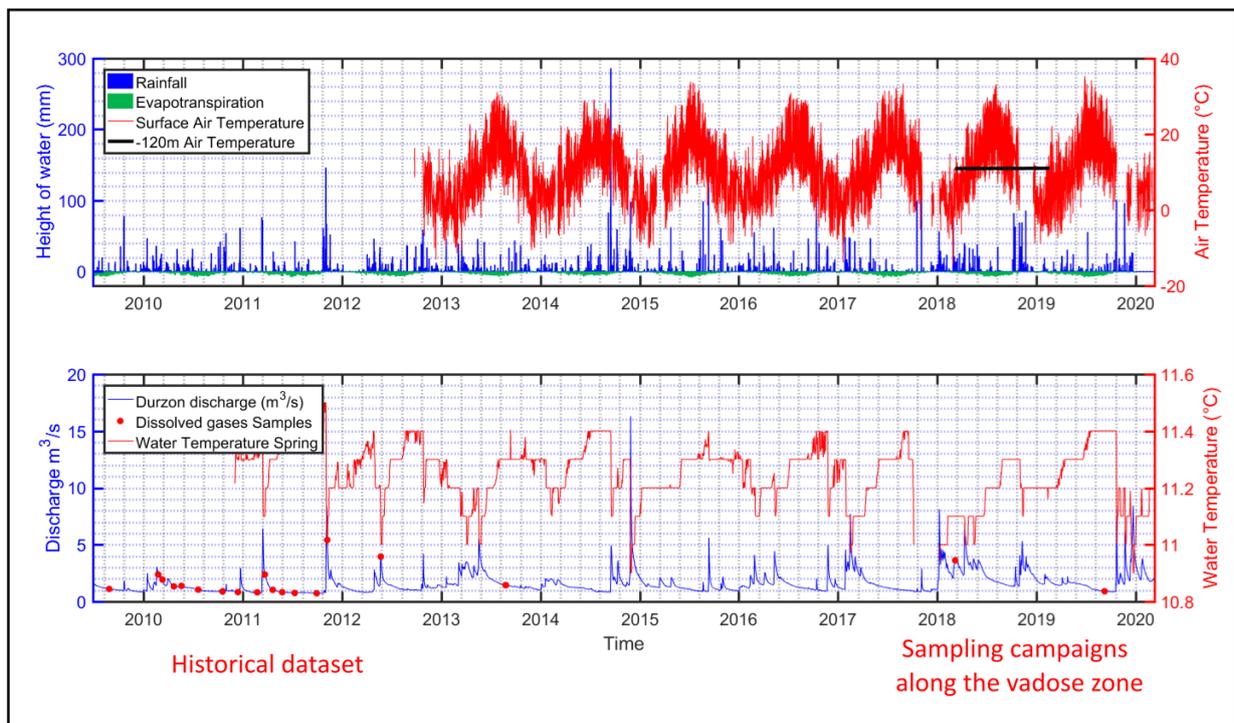


Figure 15: (Plot 1) Rainfall, Evapotranspiration measured at the Caylar station, Air Temperature on the Durzon catchment measured by a flux tower and Air Temperature at 120m deep measured in the cave of la Bise – (Plot 2) Discharge and Water Temperature at the Durzon spring and Dissolved Gases samples

The mean potential evapotranspiration is 2.5 mm/day with a maximum value of 9 mm/day during summer (Fig. 15). The air temperature is between  $-14^{\circ}\text{C}$  and  $35^{\circ}\text{C}$  with an average of  $11^{\circ}\text{C}$ . During recharge periods of spring and autumn the average monthly air temperatures vary between  $6^{\circ}\text{C}$  and  $16^{\circ}\text{C}$  (Fig. 15).

The Durzon's spring, located at 533 m asl with a mean flow of  $1.5 \text{ m}^3/\text{s}$  (Tritz et al., 2011), drains a surface area between 98 and  $117 \text{ km}^2$  (estimated by dye tracing; Ricard and Bakalowicz, 1996; Fores, 2016) (Fig. 16-A). The aquifer is unconfined in the two blocks located

on each side of the Hospitalet fault. The saturated zone is developed within the Middle Jurassic Dolomite in the southern region and both within the Middle Jurassic dolomite and the Middle Jurassic limestone to the north of the Hospitalet fault. The Durzon spring is the main spring that drains the catchment, and therefore represents catchment-scale hydrodynamic and hydrogeochemical information. The Durzon system is characterised by a thick vadose zone (up to 120 m deep, south of the Hospitalet's fault), and an epikarst developed in the dolomite (weathered to dolomitic sands) especially in the southern part of the catchment. This lithology allows an important storage of water in the near-surface. One manifestation of this storage is the formation of temporary lakes, mainly located south of the catchment, that were last filled in 2014 (Fores, 2016). These changes in geology, vadose zone depths and epikarst thicknesses results in heterogeneous hydraulic properties of the vadose zone between the southern and the northern regions of the Durzon spring catchment.

Water storage in the vadose zone of the study area has previously been investigated through the use of several geophysical methods that couple gravimetry and seismology with hydrology. These studies confirmed the important role of the epikarst for vadose zone water storage (Jacob, 2009; Deville, 2013). In addition, the fluxes from the epikarst were modeled based on continuous gravimetric measurements (site of La Jasse, the Larzac Observatory). The results showed that this flow can correspond to the spring's base flow (Fores et al., 2017). From this conceptual model of the Durzon, the storage compartment of the system is only referred to the epikarst, located at the top of the aquifer, and no reference to the saturated zone located at the bottom is made.

Several accessible caves in the vadose zone are present in the southern area of the Hospitalet's fault. The Bise cave reaches a depth of 120m from the grounds surface, and there is a stream that flows through the cave that is disconnected from the saturated zone.

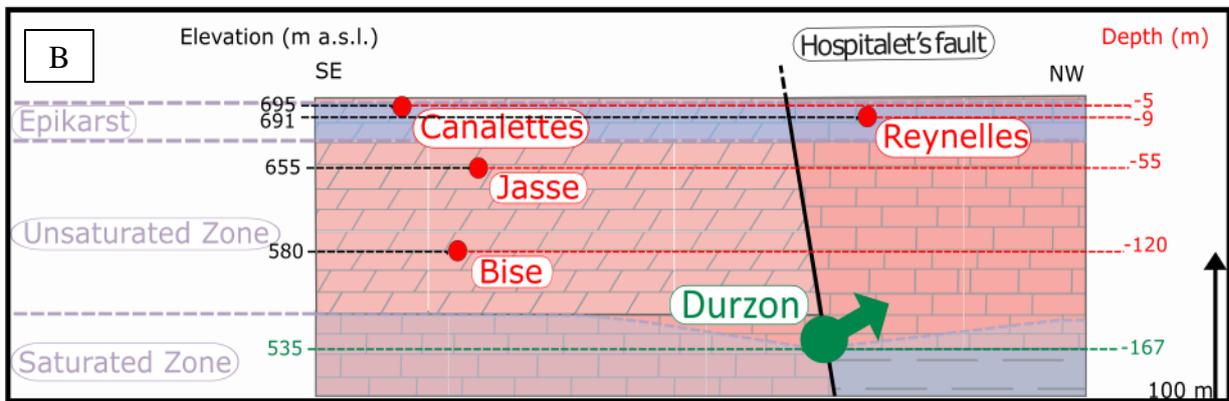
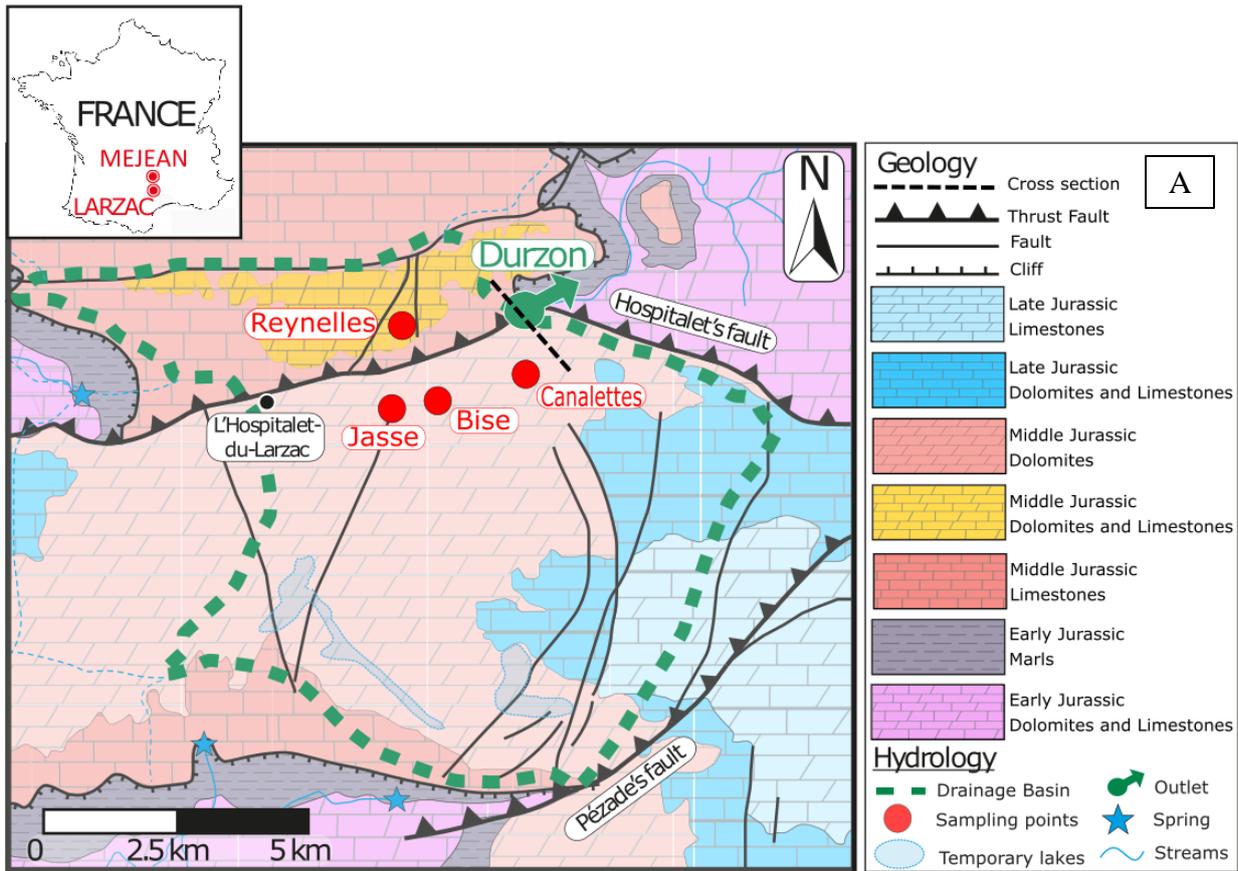


Fig 16. (A) Geological map of the Durzon karst system (modified from Fores, 2016). (B) Schematic cross-section at the Durzon spring highlighting with the location of sampling points with depth in the vadose zone, and hypothetical position of the water table.

Based on the analysis of the Durzon spring recession curves, the karst system shows an average dynamic volume of  $72\text{Mm}^3 (\pm 22\text{Mm}^3)$  (Mangin, 1975), which highlights the presence of large groundwater reserves at the site (Plagnes, 1997). Chemical variations are low during seasonal hydrological changes, except for a rapid increase until  $+40\mu\text{S}/\text{cm}$  in the specific conductivity (SpC) and a decrease in the  $\text{Mg}^{2+}$  concentrations that result from the fast infiltration after recharge events (Plagnes, 1997). High values of  $\text{Mg}^{2+}$  (mean value =  $18.9\text{ mg/L}$ ) concentrations

are correlated to the extension of the ruiniform dolomites from the Bathonian at the surface of the catchment estimated at 81.7 km<sup>2</sup> (Plagnes, 1997).

Another catchment has been used, the Ironselle catchment located on the nearby Causse Méjean, 25 km north of the Durzon spring, and developed in the same geological and climatic context as the Durzon spring catchment. It presents a comparable structure of a carbonate plateau developed in dolomites and limestone from the Jurassic, but has a thicker vadose zone than the Durzon's catchment allowing a deeper sampling at 395 m depth (the only site sampled on this catchment – 44° 16' 20''N, 3° 16' 34'' E [WSG 84]).

### 3 Methods

#### 3.1 Dataset

Spring discharge (hourly time step since 1998), water temperature and specific conductivity (30 min time step since Dec-2011) are monitored by the Regional Natural Park of the Grands Causses (PNRGC). Dissolved gas samples for CFC-12, SF<sub>6</sub>, Ne, Ar and N<sub>2</sub> analysis have been collected at the Durzon spring from 2009 to 2019 with a monthly time step between February 2010 and November 2011 (de Montety et al., 2012). These measurements of gases in the spring were compared with the data obtained in the vadose zone, at different stages of the hydrological cycle, to determine whether the vadose zone data can partly or fully explain the spring data.

The catchment is composed of many caves that allow caving activities. In some of them water is found in tanks or as underground stream that allow the sample of water. The air of the cave can also be sampled. So air and water are sampled at different depth along the vadose zone (Fig. 16-B). Four locations (shown in Fig. 16-A) with contrasted depths have been sampled to describe both the epikarstic and vadose zone: Canalettes and Reynelles at 5 and 9 m depth respectively for the epikarstic zone, a 45 m deep borehole in the unsaturated zone (Jasse), and an underground river at 120 m depth in the unsaturated zone (Bise). In addition, air was sampled at the land's surface (700 m a.s.l) and water was also sampled at the Durzon spring. Two sampling campaigns were undertaken during high and low water conditions (March-2018 and Sept-2019 respectively) to evaluate the seasonal hydrological influence on the gas transfers.

Rainfall and potential evapotranspiration data used in this study are collected by Météo-France on Le Caylar station, located 14km south of the site, providing daily data since 2004. Air temperature is monitored by a flux tower, with a precision of 0.1°C, located on the catchment.

The air temperature in the cave of la Bise is buffered to 10.8°C all year round (pers. comm.). The water level is also monitored in the vadose zone since 2013 in two boreholes of 20 and 51 m depth located on the La Jasse site (Fig. 16-A) and equipped with a SWS CTD Diver® since 2013.

To complement the Durzon spring data, samples were also collected during the low water condition in a similar karstic catchment, the Ironselle catchment. Air samples were collected at 395 m depths in the Cheminée cave at the Ironselle catchment.

### 3.2 Sampling and analysis

Air samples for noble gas analysis were collected by filling 130 mL glass bottles sealed with rubber caps using syringes. The air volume of the bottle was renewed 3 times before sampling with a slight overpressure to avoid later contamination from atmospheric air. Dissolved noble gases in water were collected in 500 mL glass bottles closed with rubber caps and sealed by a metal ring. A small submergible pump (Mini Twister 12 volts standard PVC – sdec-france) was used to sample the Ironselle spring and the cave waters. At the Canalettes (5 m depth), a peristaltic pump was required due to the very low flow rate. Sampling was done directly in the cavity where the basin was located, so the pump and the tank containing the water were at the same altitude in order to avoid any pressure losses and therefore any decompressions in the pump. For the Jasse borehole (45 m depth) and the Durzon spring, a Grundfos MP1 pump was used. Samples were collected under water (directly in the groundwater or in a bucket) to avoid any air contamination, after having renewed the water 3 times. Two or three replicates were collected for each sampling point. CFC and SF<sub>6</sub> water samples were collected without atmospheric contact in stainless-steel ampoules of 40 ml (CFC) and 300 ml (SF<sub>6</sub>) closed with two stainless-steel three-way valves. In addition, for each dissolved gas sample, physico-chemical parameters (T°C, pH, SpC and dissolved oxygen (DO)) were recorded using a portable multimeter HQ40D *HACH*. Only the groundwater temperature at the Jasse borehole was measured by the CTD Diver® located in the borehole, rather than at the land's surface with the portable multimeter HQ40D *HACH*.

Both air and water samples were analysed at the CONDATE Eau analytical platform, University of Rennes, by gas chromatography analysis. For water sample analyses, Ne-Ar-N<sub>2</sub> were extracted by head space and measured by gas chromatography using a catharometer detector ( $\mu$ GC 3000 - SRA), with a precision of 8% for Ne and 5% for Ar and N<sub>2</sub>. CFCs and SF<sub>6</sub> were extracted by the purge and trap method to concentrate the gases and quantified by gas

chromatography with an electron capture detector (Labasque et al., 2014, 2006). The analyses are within a precision of 3% for CFC-12 and 5% for SF<sub>6</sub> in water. For air samples, excluding the extraction of gases from the liquid phase, the analytical process was the same as for water samples. The precision (repeatability) is about 10%, mainly due to the low pressure of air samples, and then possible contaminations. Air has been sampled at the surface of the catchment (March 2018 – high water campaign) and in the analysis laboratory (September 2019 – low water campaign) for the calibration. Every air sample was corrected from this calibration.

### 3.3 Calculation of recharge conditions (NGT and EA)

Ne, Ar and N<sub>2</sub> can be used to estimate Noble Gas Temperature (NGT) and Excess Air (EA) (e.g. Heaton and Vogel, 1981; Plummer et al., 2004, Chatton et al., 2016). N<sub>2</sub> is a major gas, which can be produced by biological reactions such as denitrification in anoxic systems (Blicher-Mathiesen et al., 1998; Mariotti, 1986; Smith et al., 1991). However, in karst systems anoxic conditions are rarely found, especially in an unconfined reservoir. For the Durzon system, the dissolved oxygen (DO) is always above 7.6 mg/l. For this reason, the N<sub>2</sub> dissolved concentration was assumed to remain stable during the hydrological cycle and was used to deduce NGT and EA.

Calculations were performed using the Unfraction Air (UA) conceptual model, following the methodology described by Aeschbach-Hertig and Solomon (2013). This simple model does not include degassing or gas partitioning. According to this model, the concentration of the dissolved gas (*i*) is given by:

$$C_i(T, S, P, EA_{UA}) = C_i^*(T, S, P) + EA_{UA} * z_i \quad \text{Equation 1}$$

where  $EA_{UA}$  is the concentration of dissolved dry air in water;  $z_i$  the volume fraction of the gas *i* in dry air (corresponding to  $x_i$ , the molar fraction) and  $C_i^*$  is the moist air solubility equilibrium concentration at the given recharge temperature ( $T^\circ\text{K}$ ), salinity ( $S \%$ ) and pressure ( $P \text{ atm}$ ) (Heaton and Vogel, 1981).

An inverse approach (Aeschbach-Hertig et al., 1999; Manning and Solomon, 2003) was also applied, where the model calculates the gas concentrations (mol/L) by applying Henry's law for varying NGT and EA parameters. The best set of NGT and EA was obtained after minimization of the  $\chi^2$  function using the following equations:

$$\chi^2 = \frac{\sum(Ci_{measured} - Ci_{calculated})^2}{\sigma^2} \quad \text{Equation 2}$$

with

$$C_{i_{calculated}} = \left( \frac{\beta_i}{22,4} \times x_i \times (P - p_{H_2O}) \right) + \left( \frac{x_i}{V_M} \times \frac{EA}{1000} \right) \quad \text{Equation 3}$$

where  $\beta_i$  is the Bunsen coefficient of dissolution,  $x_i$  the molar fraction of the gas in dry air,  $P$  the pressure (atm),  $p_{H_2O}$  the humidity pressure (atm),  $V_M$  the molar volume of the gas (L/mol) and  $EA$  the Excess Air (cm<sup>3</sup> STP/kg).

$$\ln \beta = a_1 + a_2 \left( \frac{100}{T} \right) + a_3 \ln \left( \frac{T}{100} \right) + S \left[ b_1 + b_2 \left( \frac{T}{100} \right) + b_3 \left( \frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad \text{Equation 4}$$

where  $a$  and  $b$  are constants for the Bunsen calculation (Weiss, 1971, 1970),  $T$  the NGT (recharge temperature in °K) and  $S$  the salinity (%). The salinity of groundwater from the Durzon and Ironselle aquifers is low (< 0.5 ‰), therefore the salinity correction can be neglected and fixed at 0 (Aeschbach-Hertig et al., 2000, 1999; Andrews and Lee, 1979).

For recharge altitude less than 3000 m:

$$P = \exp \left( \frac{-H}{8300} \right) \quad \text{Equation 5}$$

Where  $H$  is the recharge altitude (m).

The vapour pressure of water  $P_{H_2O}$  (atm) is calculated using the following equation:

$$P_{H_2O} = \exp \left( 24.4543 - 67.4509 \times \left( \frac{100}{T} \right) - 4.8489 \times \log \left( \frac{T}{100} \right) - 0.000544 \times S \right) \quad \text{Equation 6}$$

where  $T$  the NGT (recharge temperature in °K) and  $S$  the salinity (‰) (Weiss and Price, 1980).

To take into account the analytical uncertainties, we used a Monte Carlo approach. 100 random concentrations are drawn for each gas based on a normal distribution centred on the measured value and within the range of the analytical error. Then, 100 sets of parameters are calculated. The uncertainty of NGT and EA was given by the standard deviation of these 100 simulations. The gas result corresponds to the mean value of the replicate samples collected at each point.

The Durzon karst system is located in a plateau, so its elevation does not vary much, between 700 and 900 m. 200 m of variation means that the Ne-Ar-N<sub>2</sub> dissolution is rather insensitive to induced pressure variations. For example, the 200 m of altitude variation induces less than 1°C and 0.2 cm<sup>3</sup> STP/kg of uncertainties on the parameters NGT and EA respectively, which is considered as not significant. The recharge altitude has been fixed to 700 m in this study.

We compared the results from our method of calculation using three gases to the results from the use of five noble gases using the work from Holocher et al. (2002). This comparison shows that the accuracy of the NGT and the EA is more dependent on the analytical uncertainties than the number of gases used for the calculation. The use of Ar and Ne is sufficient to determine NGT and EA as argon dissolution is sensitive to temperature while neon dissolution is sensitive to excess air.

### 3.4 Calculation of CFC-12 and SF<sub>6</sub> atmospheric pressures

Determination of groundwater residence times and flow models relies on the calculation of atmospheric mixing ratio (p<sub>ptv</sub>) using Henry's law (International Atomic Energy Agency, 2006). The influence of the recharge elevation is small for elevations less than 1000 m (International Atomic Energy Agency, 2006). The Durzon karst system is located in a plateau, so its elevation does not vary much, between 700 and 900 m. 200 m of variation induces less than 1°C and 0.2 cm<sup>3</sup> STP/kg of uncertainties on the NGT and EA parameters respectively. So, it has been fixed to 700 m asl in this study. In contrast, recharge temperature is an essential parameter to calculate the coefficient of solubility ( $\beta_i$ ). The annual air temperature can be assumed to be close to the recharge temperature (Herzberg and Mazor, 1979). However, air temperature data representative of the recharge sites is not always available or known; therefore, another approach is to calculate the recharge temperature based on the water NGT (International Atomic Energy Agency, 2006; Chatton et al., 2016; de Montety et al., 2018). In this study, we used the NGT, as we generally sampled noble gases and anthropogenic gases at the same time. However, we noticed some analytical problems for the dissolved noble gases sampled in September 2019 (low water condition), limiting their use for estimating the NGT for this campaign. Therefore, the mean NGT (9.1°C ± 2.2°C) calculated during low water conditions at the Durzon spring between 2009 and 2013 (6 values) was used. The same procedure was applied for EA computation, which is an essential corrective term especially for SF<sub>6</sub> values.

## 4 Results

### 4.1 Evolution of gaseous tracers along the vadose zone – results in air samples

The gas composition of air samples in caves according to depth is reported in table 1 and Fig 17. During the high water condition (March), the proportion of O<sub>2</sub>, Ne, Ar and N<sub>2</sub> remains stable with depth, with a concentration that is close to the atmospheric air reference (Fig. 17 and table 1). In contrast, the proportion of CO<sub>2</sub> increases from the atmospheric value at the ground surface (430 ppm) to 2200 ppm at 120 m depth (Bise; Fig. 17). During the low water condition

(September) a greater CO<sub>2</sub> increase with depth was observed, with CO<sub>2</sub> values almost doubled compared to high water (from 2200 to 4200 ppm; Table 1) at the Bise in the Durzon spring catchment. In the Ironselle spring catchment, the CO<sub>2</sub> values at 395 m depth during the low water condition reached up to 7400 ppm (Table 1).

The fractions of O<sub>2</sub>, Ne, Ar and N<sub>2</sub> in air obtained at the different sampling points were similar to the atmospheric reference values. For these gases, we can conclude that the composition of the vadose zone air closely follows that of the atmosphere. CO<sub>2</sub> seems to be produced in-situ. This case will be discussed in the section *5.2.1 gases transfer within the vadose zone*.

Table 1: Volume fractions of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ne and Ar in cave air along the vadose zone profile in the Durzon catchment during high water (March 2018) and low water (September 2019), and in the deep Cheminée Cave located in the Ironselle catchment. Values are compared to the air reference (literature).

Name	Sampling date	Depth (m)	O <sub>2</sub> (%) ± 5%	CO <sub>2</sub> (%) ± 5%	N <sub>2</sub> (%) ± 5%	Ne (%) ± 8%	Ar (%) ± 5%
<b>Air Reference</b>			<b>21</b>	<b>0.04</b> (noaa.gov)	<b>78</b>	<b>0.0018</b> (Sano et al., 2013)	<b>0.934</b> (Sano et al., 2013)
Durzon Air (surface)	March 2018	0	21 ± 1	0.043 ± 2E-03	78 ± 4	0.0019 ± 1.5E-04	0.9 ± 4.5E-02
Canalettes	March 2018	-5	21 ± 1	0.087 ± 4E-03	78 ± 4	0.0019 ± 1.5E-04	0.9 ± 4.5E-02
Reynelle	March 2018	-9	21 ± 1	0.13 ± 6.5E-03	78 ± 4	0.0019 ± 1.5E-04	0.9 ± 4.5E-02
Bise	March 2018	-120	21 ± 1	0.22 ± 1.1E-02	78 ± 4	0.0019 ± 1.5E-04	0.9 ± 4.5E-02
Air_labo (air in the analytic laboratory)	September 2019	0	20 ± 1	0.041 ± 2E-03	79 ± 4	0.0018 ± 1.4E-04	1 ± 5E-02
Bise	September 2019	-120	20 ± 1	0.42 ± 2E-02	79 ± 4	0.0018 ± 1.4E-04	1 ± 5E-02
Cheminée	July 2019	-395	21 ± 1	0.74 ± 3.7E-02	78 ± 4	0.0019 ± 1.5E-04	1 ± 5E-02

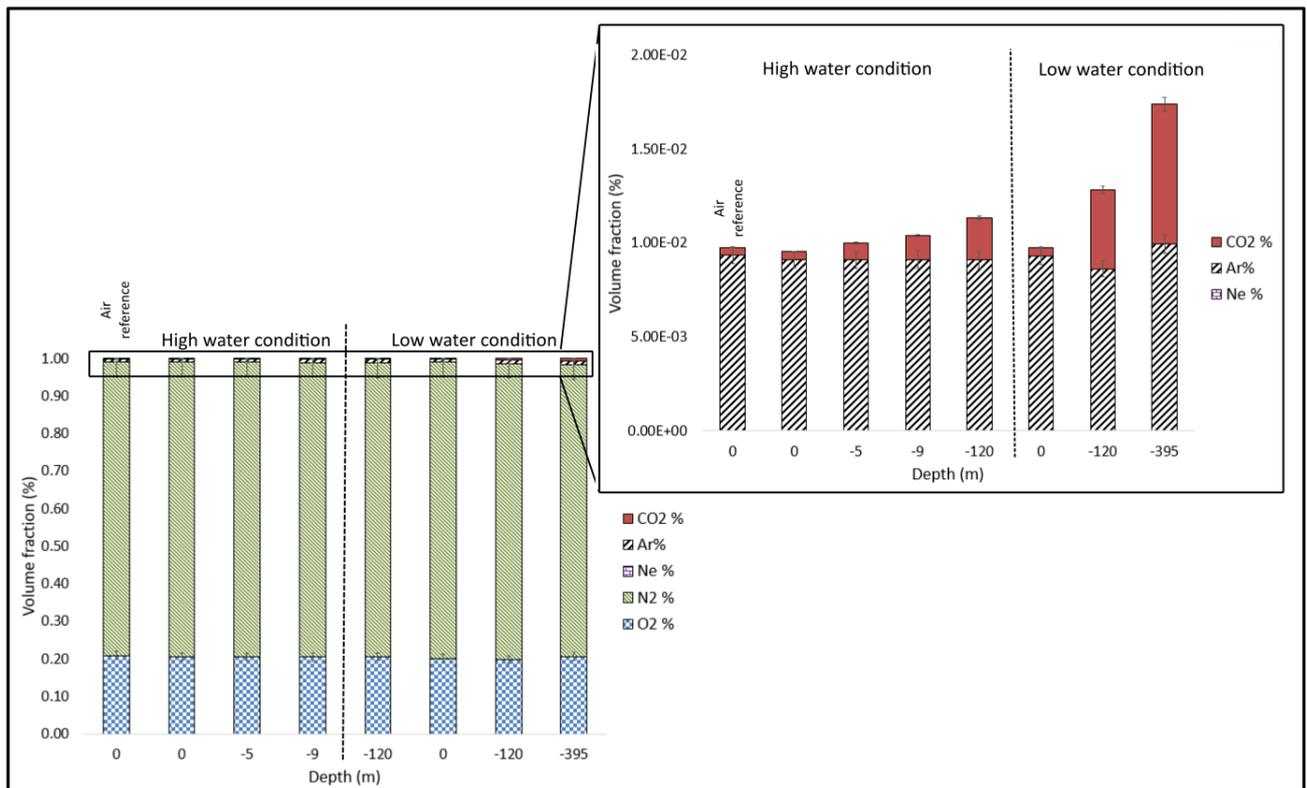


Fig 17: Evolution of Ar-Ne-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> volume fractions in air caves of the Durzon and Ironselle spring catchments during the transfer along the unsaturated zone – High water condition: sampling in March 2018; Low water condition: sampling in September 2019.

O<sub>2</sub>, Ne, Ar and N<sub>2</sub> cannot inform about the potential time lag during transfers via the vadose zone, due to their constant atmospheric concentrations over time. Therefore, to investigate potential time lags during transfers the anthropogenic gases CFCs and SF<sub>6</sub> were used. The atmospheric concentrations of these gases have evolved since their industrial production in the 1950s and are well described (International Atomic Energy Agency, 2006).

Table 2: Fraction of CFCs and SF<sub>6</sub> (pptv) in air caves along the vadose zone profile on the Durzon catchment during high water (March 2018) and low water (October 2019).

<b>Name</b>	<b>Sampling date</b>	<b>Depth (m)</b>	<b>CFC-11 corrected (pptv)</b>	<b>CFC-12 corrected (pptv)</b>	<b>CFC-113 corrected (pptv)</b>	<b>SF<sub>6</sub> corrected (pptv)</b>
USGS (air reference NH)	2018		219.30 ± 0.5	515.74 ± 1	70.34 ± 0.5	9.37 ± 0.05
Surface (air in study area)	March 2018	0	219 ± 21	516 ± 50	70 ± 15	9.4 ± 1.7
Canalettes	March 2018	-5	213 ± 20	508 ± 48	57 ± 6.3	9.2 ± 0.9
Reynelle	March 2018	-9	237 ± 21	549 ± 53	74 ± 16	9.9 ± 0.9
Bise	March 2018	-120	215 ± 32	504 ± 65	55 ± 13	9.2 ± 1.0
USGS (air reference NH)	2019		216.57 ± 0.5	513.44 ± 1	69.68 ± 0.5	9.7 ± 0.05
Air_labo (air in the analytic laboratory)	October 2019	0	217 ± 48	513 ± 116	70 ± 17	9.7 ± 1.4
Bise	September 2019	-120	161 ± 27	524 ± 70	71 ± 10	10 ± 1.3

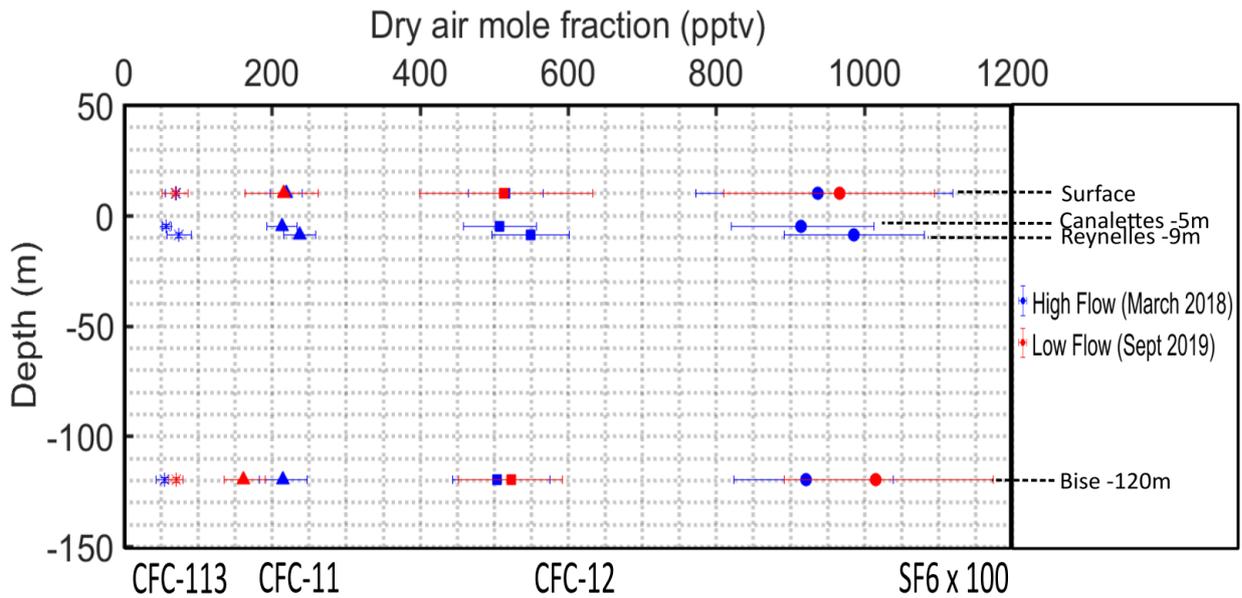


Fig 18: Evolution of CFCs and SF<sub>6</sub> (x 100) in the air of the vadose zone of Durzon karstic system – corrected data from surface samples – Surface data in low water condition corresponds to the air in the analytical laboratory (control sample).

Distribution of CFCs in the atmosphere shows peaks of productions followed by a decrease (IAEA, 2006). This peaked distribution in the atmosphere induces two possible date for one concentration. For example, CFC11 and CFC12 concentrations measured at the Reynelle (- 9m) during high water conditions, 237 pptv and 74 pptv respectively (table 2), can be explained by recent air composition (after 2010) or by ancient air composition (around 1990). But if we look at the historical atmospheric distribution of SF<sub>6</sub>, it is in constant production so for a given concentration only one date exists. The concentrations of SF<sub>6</sub> therefore make it possible to distinguish between an air composition close to the present or older air. For all measurements, the SF<sub>6</sub> concentrations vary between  $9.2 \pm 1.0$  and  $10 \pm 1.3$  pptv (table 2). These concentrations  $\pm$  uncertainties are close or higher to the air reference of the sampling year i.e. 9.37 pptv in 2018 and 9.7 pptv in 2019 indicating recent air signature. The evolution of the gases (CFCs and SF<sub>6</sub>) with depth, from the surface to -120m in the vadose zone, shows slight variations from one depth to the other: the CFC11 concentration at -9m (Reynelle) is enriched at 237 pptv compared to the others measured at an average of 214 pptv (table 2). But looking at the CFC113 evolution along the vadose zone, 74 pptv are measured at -9m, that is close to the surface concentration of 70 pptv. The measured values of CFCs and SF<sub>6</sub> with depth remains stable and close to the surface concentrations within the uncertainty (Fig. 18). These results suggest that the air in caves of the vadose zone, up to depths of 120m, has a CFCs and SF<sub>6</sub> compositions close to the atmospheric air. By the coupling of the several gases, it seems that no time lag, due to CFCs and SF<sub>6</sub> diffusion through the conduits of the vadose zone, need to be calculated. Finally,

apparent groundwater residence times can be calculated using the CFCs and SF6 atmospheric concentrations as the input data for the tracing.

#### 4.2 Evolution of gaseous tracers along the vadose zone – results in water samples

NGT and EA were calculated from Ne-Ar-N<sub>2</sub> measured in water samples for low water (Fig. 19 - red) and high water (Fig. 19 – blue) conditions (Table 3). The mean NGT obtained during the high water condition is  $7.9 \pm 2$  °C with  $0.007 < \chi^2 < 0.6$ , while in low water condition the NGT calculated ranges from 18.5°C to 26°C ( $\pm 3$ °C) with  $2.2 < \chi^2 < 4.4$ . The high NGT values during the low water condition are not consistent with the mean air temperature of the study area (around 11°C). To focus on the evolution of the recharge temperature along the vadose zone, the NGT deviation from the sub-surface point (Canalettes: -5m) was calculated. In figure 19, the evolution of the NGT deviation and water temperature evolution are compared.

Water temperature increases from 9°C close to the surface (-5 m) to 10.7°C at -120 m and 11.1°C at the spring. The water is heated during its circulation at depth by the effect of the geothermal flow whose average gradient of 3°C/-100 m is shown in the Fig. 19. Locally, the causes of variation in geothermal flow are multiple and can come from the circulation of karstic water (Lismonde, 2004). Indeed, high water flows tend to reduce the gradient temperature (Luetscher et Jeannin, 2004). The thermal gradient calculated from the low water data is evaluated at 1°C/-100 m and from the high water data at 1.3°C/-100 m, which illustrate the attenuation of the geothermal flow. The presence of a spring induces a movement of water that carries part of the heat flow from deep in the earth.

While the water temperature increases with depth, the NGT remains stable during transfer along the vadose zone (Fig. 19).

Table 3: Summary of the noble gases, N<sub>2</sub> concentrations and recharge conditions (NGT and EA using the UA model) during high water and low water at different depths along the vadose zone. NGT delta and EA delta correspond to the variation of NGT and EA from one depth to another according to the closest point to the surface, i.e. the Canalettes; NGT deviation(i) = NGT(i) – NGT(Canalettes) with i = each of the points sampled along the vadose zone; the same for EA.

Name	Date	Hydrological context	Depth (m)	[Ar] (mol/L) ± 5%	[Ne] (mol/L) ± 8%	[N <sub>2</sub> ] (mol/L) ± 5%	NGT (°C)	EA (cm <sup>3</sup> STP/kg)	χ <sup>2</sup>	Delta NGT (°C)	Delta EA (cm <sup>3</sup> STP/kg)
Canalettes	09/03/2018		-5	1.79E-05	9.10E-09	6.55E-04	6 ± 2	0.5 ± 1	0.25	0 ± 3	0 ± 1
Reynelles	07/03/2018	High	-9	1.72E-05	8.93E-09	6.20E-04	8 ± 2	0.5 ± 1	0.56	2 ± 3	0 ± 1
Jasse	08/03/2018	Water	-45	1.70E-05	9.09E-09	6.18E-04	8.5 ± 2	0.5 ± 1	0.55	2.5 ± 3	0 ± 1
Bise	07/03/2018	Condition	-120	1.79E-05	9.92E-09	6.63E-04	7.5 ± 3	1.5 ± 1	0.65	1.5 ± 3	1 ± 1
Durzon	08/03/2018		-167	1.77E-05	1.04E-08	6.93E-04	8.5 ± 3	2.5 ± 1	0.14	2.5 ± 3	2 ± 1
Canalettes	03/09/2019		-5	1.22E-05	6.69E-09	4.00E-04	21.5 ± 3	-1.5 ± 1	2.31	0 ± 4	0 ± 1
Reynelles	05/09/2019	Low	-9	1.32E-05	7.27E-09	4.28E-04	19.5 ± 3	-1 ± 1	3.73	-2 ± 4	0.5 ± 1
Jasse	03/09/2019	Water	-45	1.22E-05	6.70E-09	3.93E-04	22 ± 3	-1.5 ± 1	3.12	0.5 ± 4	0 ± 1
Bise	04/09/2019	Flow	-120	1.31E-05	7.59E-09	4.27E-04	19.5 ± 3	-1 ± 1	4.52	-2 ± 4	0.5 ± 1
Durzon	03/09/2019		-167	1.47E-05	1.16E-08	5.76E-04	21.5 ± 3	4 ± 1	3.37	0 ± 4	5.5 ± 1

Table 4 : Summary of anthropogenic gases concentrations (pmol/L and pptv with recharge conditions used) during high water and low water at different depths along the vadose zone and physico-chemical parameters.

Name	Date	Hydrological context	Depth (m)	[CFC-12] (pmol/L) ± 3%	[SF <sub>6</sub> ] (pmol/L) ± 5%	Recharge Temperature (°C)	EA (cm <sup>3</sup> STP/kg)	[CFC-12] (pptv) ± 5%	[SF <sub>6</sub> ] (pptv) ± 5%	SpC (μS/cm at 25°C)	Water Temp (°C)
Canalettes			-5	2.5	0.0041	6	0.5	408	9.2	516	9.1
Canalettes				2.6	0.0041			422	9.2		
Reynelles			-9	2.3	0.0035	8	0.5	419	8.5	471	9.0
Reynelles				2.3	0.0035			419	8.5		
Jasse			-45	2.1	0.0032	8.3	0.7	387	7.6	395	11.3
Jasse	March			2.0	0.0030			412	7.2		
Bise	2018	High Water	-120	2.0	0.0027	7	1.3	342	5.6	468	10.7
				2.4	0.0031			338	6.8		
Durzon			-167	2.4	-	8	2.3	436	-	476	11.1
				2.3	-			408	-		
Canalettes			-5	2.32	0.0013	9.1	5.5	426	2.1	600	10.8
Reynelles			-9	2.83	0.0019	9.1	5.5	519	3.0	395	10.3
Jasse			-45	3.12	0.0031	9.1	5.5	573	5.0	360	-
Bise	Sept		-120	2.80	0.0014	9.1	5.5	427	2.2	461	11
Durzon	2019	Low Water	-167	3.03	0.0010	9.1	5.5	317	1.7	428	12.1

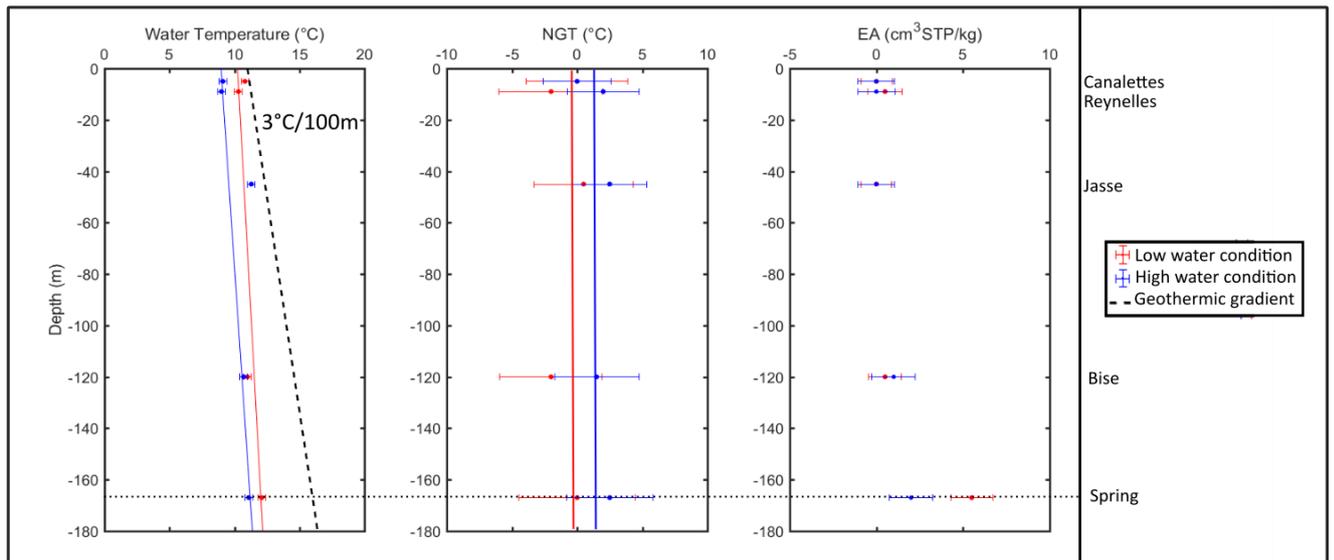


Fig 19: Evolution of water temperature, Noble Gas Temperature (NGT) deviation and Excess Air (EA) deviation during transfer along the vadose zone in high water (blue point – sampling in March 2018) and low water (red point – sampling in September 2019) – NGT deviation and EA deviation correspond to the variation of NGT and EA from one depth to another according to the closest point to the surface, i.e. the Canalettes ;  $NGT\ deviation(i) = NGT(i) - NGT(Canalettes)$  with  $i =$  each of the points sampled along the vadose zone; the same for EA.

For the evolution of the EA in the vadose zone, during the high water condition, the mean EA is  $0.6\text{ cm}^3\text{STP/kg}$  in the unsaturated zone whilst at the spring the EA reaches up to  $2.3\text{ cm}^3\text{STP/kg}$  (Fig. 19 – blue). Similar to the NGT, absolute EA values calculated during the low water condition were underestimated inducing negative values (Fig. 19). We thus used the EA deviation to follow the evolution along the vadose zone, where we observe a slight increase and formation of EA during transfer along the vadose zone.

The historical EA data of the Durzon spring (17 values from 2009 to 2013) shows very large variations during the hydrological cycle; ranging from  $0.3\text{ cm}^3\text{STP/kg}$  during high water conditions to  $11\text{ cm}^3\text{STP/kg}$  during low water conditions. Sampling campaigns of 2018 and 2019 agreed with this historical EA evolution, in spite of the underestimated low water EA value. The highest values of EA measured at -120m (Table 4) cannot explain the high EA value measured at the spring (up to  $10.7\text{ cm}^3\text{STP/kg}$  in July 2011). Therefore, an additional process contributing to the EA values has to be involved during groundwater flow in the saturated zone.

The evolution of anthropic dissolved gases CFC-12 vs.  $\text{SF}_6$  is represented in Fig. 20. The samples from the high water condition are aligned according to depth and can be explained by a mixing line between actual water (2018) and an old end-member.  $\text{SF}_6$  measured at the spring during the high water condition show concentrations higher than the peak atmospheric concentration in 2018, therefore the spring cannot be represented on the CFC-12 vs.  $\text{SF}_6$

diagram. However, the CFC-12 values of the spring (between 408 and 412 pptv) are closer to the shallower vadose zone rather than the deeper vadose zone values.

Compared to the high water samples, the low water samples have lower SF<sub>6</sub> concentrations. There is no correlation between depth and SF<sub>6</sub> concentrations during the low water condition. In addition, the samples are better explained by a piston model, in particular Reynelles, or by a piston-exponential model where the exponential component varies between 10 and 50 % (Fig. 20). These observations will be addressed later in the paper.

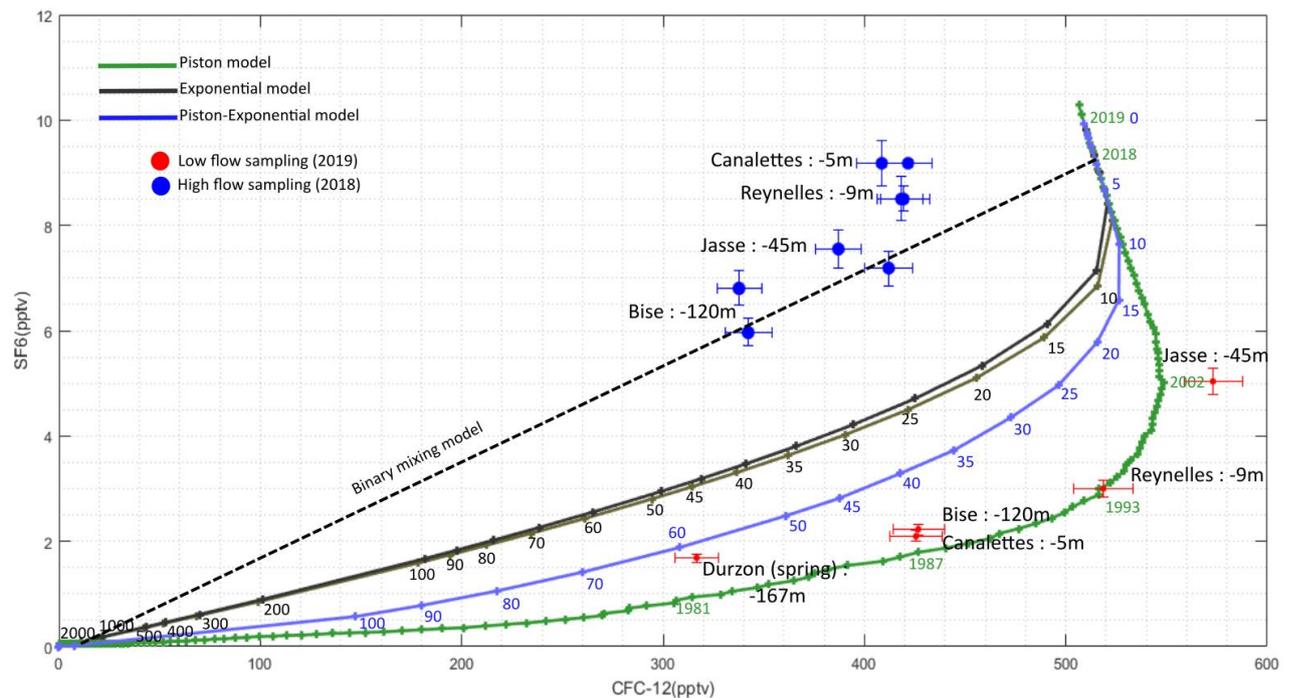


Figure 20: Evolution of SF<sub>6</sub> as a function of CFC<sub>12</sub> – Blue points: high water sampling (March 2018); Red points: low water sampling (September 2019) – Piston pathway model is represented in green

## 5 Discussion

### 5.1 Influence of degassing processes on dissolved gases

The waters sampled during the low water condition in the vadose zone show low concentrations of noble gases. An underestimation of the dissolved noble gas concentrations results in an overestimation of the recharge temperatures and leads to negative EA values calculated using the Unfraction Air (UA) model. Two hypotheses can explain this underestimation of dissolved gas concentrations: (1) a problem occurred during the laboratory analysis or (2) a degassing phenomenon occurred during the transfer via the vadose zone of the karst. Degassing could explain why the UA model (Heaton and Vogel, 1981) that we used does not provide a good fit ( $\chi^2$ ) between the observed data and the calculated values (Table 3 - Chi2).

The Partial Re-equilibration (PR) model (Stute et al., 1995) was used as a diagnostic to test the second hypothesis. As we used only three gases (Ne-Ar-N<sub>2</sub>), the NGT was set at 11°C, which corresponds to the annual mean air temperature in the catchment, allowing us to add the fractionation coefficient (F) as a parameter to be set, with the EA. However, the PR model did not reproduce the observations nor the positive EA values along the vadose zone.

A model taking into account degassing does not therefore seem to better explain the values measured during the low water condition. This result is in good agreement with historical measured at the Durzon spring (since 2011); where no negative EA values were observed and for which the UA model well reproduced the EA and NGT values.

The analytical error is observed for all of the data for the same field campaign, therefore the absolute values are not possible to use, however the relative changes in the data (deviation) is valid and can be compared to relative changes from other field campaigns.

To conclude, samples from the low water condition were also treated by the UA model, and to avoid the analytical error the relative changes from the surface to the deeper area of the vadose zone were analysed.

## 5.2 Impact of the epikarst and the unsaturated zone on air and water transfers

### 5.2.1 Gas transfer within the vadose zone

The measurement of matrix air within the epikarst and at different depths in the unsaturated zone constitutes a real scientific challenge due to the complexity of the underground environment within the karst systems, where accessibility and material input is not always possible. The results of this study show that the air in the cavities of the vadose zone of the Durzon catchment is in equilibrium with atmospheric air down to 120 m depth (Figs. 16 and 17). Only gaseous CO<sub>2</sub> increases with depth in the vadose zone and presents higher values in low water condition than in the high water condition. The evolution of gaseous CO<sub>2</sub> between high water and low water conditions reflects the seasonal rhythm of the biomass with a higher production of CO<sub>2</sub> during summer (Paterson and Sweeting, 1986; Batiot-Guilhe et al., 2007). The CO<sub>2</sub> is thought to be of biogenic origin, resulting from plant decomposition in the epikarst. The gaseous CO<sub>2</sub> dissolved in the water is found in the form of carbonic acid (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). As the acidic water infiltrates deep into the ground via the seepage water, it comes into contact with the limestone (CaCO<sub>3</sub>), charging the water with calcium bicarbonate (Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). The water continues its journey to the depths of the subsoil and to the caves. Once in the voids of the underground environment, calcium carbonate crystallises. The CaCO<sub>3</sub> crystals (calcite)

accumulate and form the concretions in the cave, releasing CO<sub>2</sub> into the cave air at the same time. CO<sub>2</sub> is a heavy gas but its accumulation also depends on the geomorphology of the cave, which allows more or less aeration (Batiot-Guilhe et al., 2007; Lopez, 2009).

For the Durzon karstic system, the dolomitic epikarst zone may include a perched aquifer (Plagnes, 1997, Fores et al., 2017). The results of this study suggest that the perched aquifer located in the surface horizons of the vadose zone of the karst does not cause a disconnection between the air mass of the vadose zone and the atmosphere. The gas results show that the epikarst must be seen as a very heterogeneous and discontinuous medium which allows both the storage of a volume of water (perched aquifer) but also the transfer of air along the vadose zone via sub-vertical conduits, some of which can be penetrated by speleologists (up to 120 m deep).

Cavities in the vadose zone of the karst are well aerated, unlike porous media where a delay factor must be calculated to take into account gas diffusion (Busenberg and Plummer, 1992; Cook and Solomon, 1995; Oster et al., 1996; Zoellmann et al., 2000; Schwientek et al., 2009). In karst environments, despite the existence of a vadose zone of several tens or even hundreds of metres thick, it is not necessary to calculate a gas delay or diffusion coefficients to consider the transfer of air to the saturated zone. These results are nevertheless limited to the transmissive component of the karst, i.e. the drains and cavities, and cannot be generalised to the capacitive component represented by the porous matrix of the rock, which was not analysed in this study.

### 5.2.2 Gas equilibrium

Using gaseous tracers in hydrosystems characterised by a perched aquifer (epikarst) located above a thick unsaturated zone raises important questions on gas equilibrium processes during transfers. For example, does the tracing start at the top of the vadose zone composed of a capacitive epikarst? Is there any equilibrium with the cave's air above? Or does the tracing start at the top of the saturated zone? In this study, at 120m depth the air temperature is buffered at 10.8°C all year round at the Durzon site. High water sampling was carried out at the time of a snow recharge episode, indicating a surface air temperature close to 0°C. Thus, large variations in air temperature between the surface and the bottom of the vadose zone are suspected. Despite this, no change of more than 3°C were observed in the NGT calculated from the dissolved gases (Fig. 19). This stability in the NGT results (around  $8 \pm 2^\circ\text{C}$ ) throughout the profile of the vadose zone indicates that there is no rebalancing of the dissolved gases in the water with the air in the

cavities. The results are similar in low water conditions, confirming that noble gas equilibrium occurs in the near-surface horizon at the epikarst.

During high water conditions, according to the evolution of SF<sub>6</sub> as a function of CFC-12, mixing is observed between the rapid infiltration of recent water from the surface and older water stored in the matrix porosity of the karst unsaturated zone (Fig. 6). With increasing depth in the vadose zone, the portion of recently infiltrated water decreases relative to the older pore matrix water. Therefore, the surface horizons have greater volumes of more recent waters compared with the deeper horizons of the vadose zone, which likely reflects transfer times within the vadose zone. This difference in mixing as a function of depth also highlights the fact that there is no resetting of the equilibrium between water and air in the cavities during transfer along the vadose zone, and similar to noble gas results, the gas equilibrium occurs in the sub-surface horizon. Concentrations of SF<sub>6</sub> at the spring were unusable, and so the graphic representation of the spring was not possible. However, from the CFC-12 concentrations, it is evident that the spring was not aligned with samples from the vadose zone. This non-alignment can be explained by the mixing of groundwater from different flow pathways via both the unsaturated and saturated zones. Except for the spring value, the signature of the saturated zone is unknown in the Durzon catchment.

During low water conditions, similar to the high water condition, the water sampled at different depths of the vadose zone does not show a current atmospheric gas signature, which indicates there is no equilibrium with the air in the cavities during the low water condition. However, no correlation with the vadose zone depth is observed. Different processes are involved in water transfers that are not dependent on depth. During the low water condition, the system is less likely subject to surface infiltration. Water flowing into the cavities during the low water condition can be assimilated to local springs draining the capacitive and water-saturated zones of the vadose zone. Waters sampled from -5 m to -120 m are representative of the capacitive part of the karst and thus inform us on the matrix signal of the vadose zone. This vadose zone can be locally disconnected from other parts of the vadose zone, explaining the different gaseous signatures, and are not necessarily correlated with depth. Each cave locally drains a part of the vadose. Whereas the spring incorporates the entire catchment area, from the top of the vadose to the saturated zone. Understanding what governs flows along the vadose zone during low water conditions requires further work and is outside the scope of this paper.

### 5.3 EA formation

Two main hypothesis are proposed in previous studies to explain the EA formation: formation during the transfer along the vadose zone (Herzberg and Mazor, 1979) and/or acquisition of the EA due to water level variations (Aeschbach-Hertig, 2004).

The evolution of EA suggests a slight increase of the signal during the transfer of water along the vadose zone (+ 0.8 cm<sup>3</sup> STP/kg during high water condition, Fig. 19). This enrichment in EA may be due to pressure variations within the vadose zone. Another hypothesis that could explain the enrichment of water in EA during its transfer along the vadose zone would be a flow that is sufficiently fast to cause air bubbles whose dissolution will be forced during a deep pressurisation (Herzberg and Mazor, 1979). However, the EA values observed during low water and high water conditions at a depth of 120 m do not explain the maximum concentrations measured at the spring (i.e. 11 cm<sup>3</sup>STP/kg, pers. comm.). Further work in the Durzon catchment would be required to comment on the spatial representation of vadose zone results from this study relative to the whole catchment area. Nevertheless, the significantly greater EA values of the spring compared with the vadose zone (up to almost 5 times greater) suggests that the formation of EA does not solely depend on the transfer along the vadose zone.

Holocher (2002) experimentally investigated the formation of EA in near-saturated porous media using vertical sand columns. Simulating variations of the water level, he obtained a correlation between these variations and the measured EA between 0.14 and 1.62 cm<sup>3</sup> STP/kg for maximum variations of the piezometric level of one meter.

If variations in EA concentrations can be explained in part by the water table variations, then EA could be used as a proxy to study the water table variations. In addition, EA could be useful to better understand the processes that take place between matrix and conduits. Having a chemical element to measure at the spring that informs about the water level variations can be useful when the saturated zone is not accessible by drilling, located for example under a thick vadose zone.

## 6 Conclusion

The use of dissolved gases as tracers in karstic aquifers, renowned for their air cavities in thick unsaturated zones and epikarsts, raises many questions relating to methods and applications. The composition and impact of air in the subsurface, where the dissolved gas equilibrium takes place along the vertical profile of the thick vadose zone, and the conditions of EA formation are still debated.

In this research, these questions were addressed by monitoring the evolution of noble and anthropogenic gases (Ne, Ar, N<sub>2</sub>, CFC and SF<sub>6</sub>) in air and water along the vadose zone of the Durzon and the Ironselle catchments during two contrasted water conditions (low water and high water). The determination of the cave air composition and its comparison with the water concentrations show that at the Durzon site:

1. Air in caves was in equilibrium with the atmospheric air up to 120m deep;
2. The presence of a capacitive epikarst does not disconnect the unsaturated zone from the atmosphere;
3. The gas equilibrium appears to be achieved in a horizon close to the surface and then there is no gaseous re-equilibrium between air and water with depth in the vadose zone;
4. A small part of EA is formed during water transfer along the vadose zone but most of the EA observed at the spring is formed due to the water level variations of the saturated zone.

These observations indicate that there is no need to take into account a time-lag coefficient associated with the gas dispersion into the unsaturated zone of a karst system. This information is essential for the use of temporal gaseous tracers in karstic systems. Finally, the strong link between EA and discharge suggests the development of EA as a tracer of recharge in karst aquifers.

Therefore, for karstic aquifers where the hydrodynamics are complex, the EA provides a valuable tracer of variations in groundwater levels. Future work is required to integrate EA data into numerical models. This integration of the gas results with hydrodynamic models would be useful to bring a new constraint to numerical models. In karst systems, future research is required to study the reaction of gas tracers in other lithologies, such as limestone environments. As observed in this study, the formation of EA (and therefore the reaction of gases) is strongly linked to the karstic aquifer structures.

## 7 Acknowledgements

We are grateful to G. Barrau and L. Martin (HSM) who helped for the sampling campaign in particular the sample at 120 m deep on the Durzon catchment and E. Boyer, C. Siry, J. Poisson, C. Perret, R. Boulouis, H. Danguy, A. Pierrot, S. Teskrat and A. Jacquet who sampled at 400 m deep on the Ironselle catchment. We also thank the Regional Natural Park of the Grands Causses for allowing us to use their data from the Durzon spring. Dissolved gas analyses were

performed within the CONDATE-EAU analytical platform, that we also acknowledge for the several discussions.

# Chapitre III : Utilisation de l'excès d'air (EA) comme traceur des échanges drains/matrice au sein des aquifères karstiques

*Ce chapitre est rédigé en français mais il suit la structure d'un article scientifique pour en faciliter la valorisation après la soutenance.*

Laïna Pérotin<sup>1</sup>, Vianney Sivelle<sup>1</sup>, Bernard Ladouche<sup>2,4</sup>, Véronique de Montety<sup>1</sup>, Vincent Bailly-Comte<sup>2</sup>, Cédric Champollion<sup>3</sup>, Hervé Jourde<sup>1</sup>, Sarah Tweed<sup>4</sup>, Christelle Batiot-Guilhe<sup>1</sup>

1: HSM, Université de Montpellier, CNRS, IRD, 300 avenue Emile Jeanbrau 34090 Montpellier, France

2: BRGM, Water Environment & Ecotechnologies Division, 1039 rue de Pinville, F-34000 France Montpellier, France

3: Géosciences Montpellier, CNRS, Université Montpellier, UA, F-34095 Montpellier, France

4: UMR G-eau, IRD, Montpellier, France

## 1 Introduction

Les aquifères karstiques constituent d'importantes réserves d'eau souterraine et couvrent plus de 14% des terres émergées sans glace (Stevanović, 2019; Goldscheider et al., 2020). Connus pour leur caractère structural hétérogène, le karst a depuis longtemps été conceptualisé comme contenant trois types de porosité : la porosité inter-granulaire, la porosité de fractures et les grands et larges conduits (Palmer et al., 1999; Smart & Hobbs, 1986). Ces trois types de porosité et leur proportions relatives dans l'aquifère karstique induit de fortes variabilités spatiales de la conductivité hydraulique (Jeannin, 2001) ayant des répercussions sur les cinétiques d'écoulement (Ford and Williams, 2007). La différence de débit et de capacité de stockage entre les conduits et la porosité inter-granulaire, appelée conceptuellement matrice, signifie que la plupart des écoulements est concentré dans les conduits tandis que la plupart de l'eau est stockée dans la matrice (Atkinson, 1977b, 1977a). Les conduits peuvent être connectés à la surface par le biais de dolines ou de pertes (Ford and Williams, 2007). Ces ouvertures sur la surface permettent une infiltration rapide des eaux de surface qui se mélangent avec les eaux souterraines, ayant des répercussions sur le chimisme de l'eau (Aquilina et al., 2005). Cette

connexion rapide entre la surface et le souterrain via les drains constitue alors un chemin préférentiel de l'eau mais également des contaminants en cas de pollutions.

Tandis que le système de drainage est le principal facteur contrôlant le transport de contaminant au sein du réservoir, la matrice peut en être le lieu de stockage à la suite d'échanges d'eau entre les drains et la matrice. Les aquifères karstiques sont donc hautement vulnérables d'une part, en raison de la possibilité de propagation rapide de la contamination, d'autre part par la possibilité d'un stockage dans la matrice au cours du temps. Souvent étudiés sur des problématiques liées aux écoulements rapides (Atkinson, 1977b; Kiraly, 1998; White, 2002; Kiraly, 2003; Ford and Williams, 2007; Geyer et al., 2007; Bailly-Comte et al., 2011), les échanges drains/matrice mettent également en évidence la vulnérabilité du stock d'eau et l'aspect plus long-terme d'une pollution. La compréhension et la prise en compte de ce processus d'échange entre ces deux porosités karstiques semble apparaître comme nécessaire pour la bonne gestion qualitative (vulnérabilité chimique) et quantitative (variation du stock) de la ressource en eau souterraine (Martin and Dean, 2001; Mitrofan et al., 2015; Cholet et al., 2017; Sivelles et al., 2019).

Le processus d'échanges entre les drains et la matrice a déjà fait l'objet d'études basées sur des approches de modélisation hydrodynamique (Bailly-Comte et al., 2010; Reimann et al., 2011; Sivelles et al., 2019; Dal Soglio et al., 2020c). Néanmoins, la modélisation hydrodynamique fait souvent face aux problèmes de sur-paramétrisation (Perrin et al., 2001; A. Hartmann et al., 2013; Hartmann, 2018) ou de représentativité conceptuel du modèle, notamment lorsque celui-ci est un modèle global du type modèles à réservoir (largement utilisé pour la modélisation hydrodynamique des hydrosystèmes karstiques) (Jakeman and Hornberger, 1993; Ye et al., 1997; Chang et al., 2017; Enemark et al., 2019). Une des solutions est alors d'intégrer des données complémentaires au débit pour apporter plus de contraintes aux modèles (Vaché and McDonnell, 2006; Fenicia et al., 2008; Son and Sivapalan, 2007; Hartmann et al., 2017a; Chang et al., 2017; Mudarra et al., 2019). Les outils hydrogéochimiques s'avèrent également très intéressants permettant également d'étudier et de caractériser les échanges drains/matrice (Martin and Dean, 2001; Screamon et al., 2004; Meyerhoff et al., 2012; Mitrofan et al., 2015). Les traceurs hydrogéochimiques permettent de caractériser des signatures chimiques différentes : i) la conductivité électrique peut être un proxy du temps de transit de l'eau (Meyerhoff et al., 2012) en fonction du temps de résidence moyen et des constantes de dissolutions des éléments au contact de l'eau dans le massif, ii) les chlorures, ces deux traceurs sont dits conservatifs (Mitrofan et al., 2015). Ils peuvent être utilisés comme indicateurs supplémentaires sur l'origine

des flux en fonction des conditions hydrologiques (soit crues ou étiage). La signature chimique observée à la source résulte généralement d'un mélange d'eaux aux temps de résidence contrastés, en lien avec la différence de dynamiques d'écoulement dans les différents compartiments de l'aquifère. L'étude et la caractérisation des échanges entre la partie transmissive (les drains, fractures non colmatées) et la partie capacitive (matrice) peuvent nécessiter l'utilisation de traceurs représentatifs d'une variation du stock d'eau au sein des différents compartiments de l'aquifère.

L'Excès d'Air (EA), traceur calculé à partir du Néon-Argon-Azote (Ne-Ar-N<sub>2</sub>) (Heaton and Vogel, 1981; Plummer et al., 2004; Chatton et al., 2016), résulte d'un piégeage de bulles d'air dans un milieu poreux à la suite de mises en charge. La pression hydrostatique alors appliquée aux bulles d'air force leur dissolution provoquant un apport d'air en excès de ce qui peut être attendu à la suite d'un équilibre naturel des gaz par application de la loi de Henry (Holocher et al., 2002; Aeschbach-Hertig, 2004; Klump et al., 2007). Le processus de formation de l'EA tend à l'identifier comme un traceur pouvant apporter des informations sur les variations du stock d'eau.

Nous proposons dans cette étude d'intégrer des données ponctuelles d'EA mesurées à la source d'un système karstique dolomitique à un modèle à réservoir de type pluie/débit. L'objectif de cette étude est de tester le modèle conceptuel de formation d'EA en milieu karstique, qui se base sur une implication de mises en charge et d'échanges drains / matrice. Pour cela, les points suivants sont abordés : i) une description conceptuelle du processus de formation d'EA sur le bassin d'alimentation du Durzon grâce à l'acquisition de données éparses d'EA sur plusieurs cycles hydrologiques ii) l'utilisation de ces données d'EA pour la calibration d'un modèle à réservoir dont la structure résulte du schéma conceptuel présenté en première partie et iii) la discussion sur l'apport de l'EA comme proxy de la recharge et des épisodes de crue.

## 2 Site d'étude et données de terrain

### 2.1 Site d'étude

Le bassin d'alimentation du Durzon est situé sur les hauts plateaux du Causse du Larzac, à une altitude moyenne de 700 m NGF, variant entre 500 et 900 m NGF (Fores, 2016). Comme tous les plateaux du Larzac, le Durzon est composé de carbonates karstifiés du Jurassique. On y retrouve la série carbonatée de l'Hettangien séparée des séries carbonatées du Dogger et du Malm par une série marneuse imperméable déposée durant le Toarcien (Fig. 21). Cette couche marneuse joue un rôle important dans le fonctionnement hydrogéologique de l'hydrosystème

en séparant les deux principaux aquifères qui sont les deux unités carbonatées citées précédemment. Le chevauchement de l'Hospitalet met en contact les marnes du Lias et l'aquifère du Dogger-Malm et permet l'émergence de la source du Durzon (Fig. 21). Située à une altitude de 533 m NGF, la source draine un bassin d'alimentation dont la superficie, estimée à partir de bilans de masse, varie entre 98 et 117 km<sup>2</sup> en fonction des auteurs (Ricard and Bakalowicz, 1996; Tritz et al., 2011; Fores, 2016). Les limites spatiales du bassin ont été déterminées à l'aide des résultats d'essai de traçages et les caractéristiques géologiques qui imposent la limite en profondeur avec les marnes imperméables. Cette source est l'unique source avérée du système uniaire du Durzon.

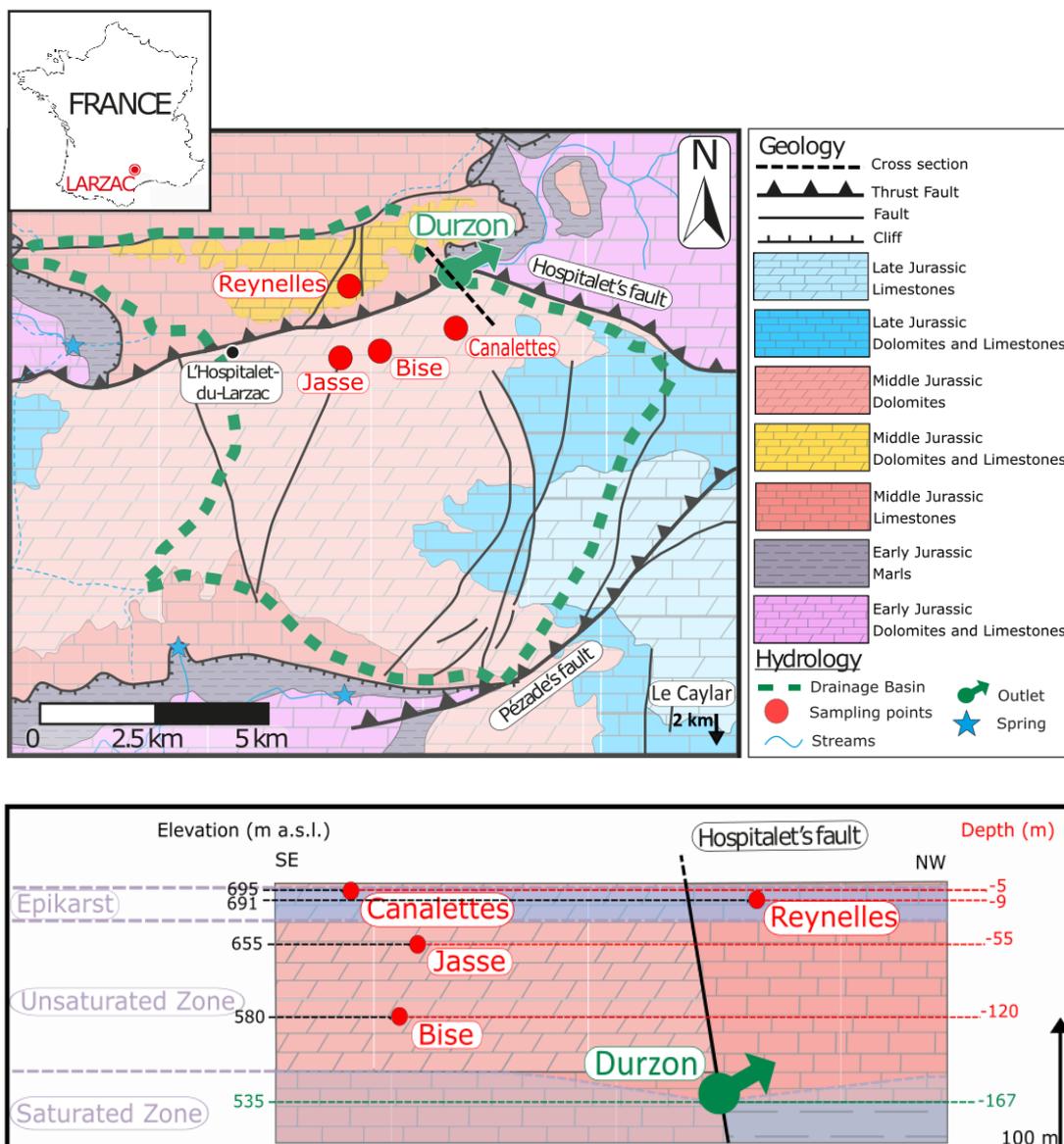


Figure 21 : (Haut) Carte géologique du système karstique du Durzon (modifié d'après Fores 2016) – (Bas) Coupe schématique effectuée depuis la source du Durzon avec une projection des différents points échantillonnés le long de la zone vadose avec une position hypothétique du niveau d'eau de la zone noyée

La zone d'infiltration est épaisse (de l'ordre de 200 m en moyenne) et le toit de la nappe n'est pas accessible depuis la surface. En effet, sur le bassin d'alimentation aucun forage profond ne permet d'atteindre et de mesurer les variations du niveau piézométrique dans la zone noyée. La source est l'unique point qui permet d'accéder à la zone noyée de ce système karstique. Au sein de la zone d'infiltration, de nombreuses cavités accessibles par spéléologie permettent un échantillonnage des eaux d'infiltrations à différentes profondeurs (Fig. 21). Les gaz nobles (Ne-Ar) et l'azote (N<sub>2</sub>) dissous ont été analysés sur les échantillons d'eau prélevés à différentes profondeurs dans la zone non saturée : -5m (grotte des Canalettes), -9m (grotte des Reynelles), -45m (forage de la Jasse), -120m (rivière souterraine de la Bise) (Fig. 21).

## 2.2 Données météorologiques

Les données journalières de précipitation et d'évapotranspiration sont mesurées à la station Météo-France du Caylar, située à une dizaine de km au Sud-Est de la source du Durzon. Les données ont été utilisées sur la période du 08/07/2007 au 31/12/2019.

Le climat sur le bassin d'alimentation du Durzon est un climat de type Méditerranéen, caractérisé par des automnes (cumul moyen de 460 mm calculé sur la période de 2007 à 2019) ; et des étés secs (cumul moyen de 140 mm calculé sur la même période). L'automne est caractérisé par d'intenses épisodes pluvieux nommés « épisodes Cévenoles » durant lesquels plus de 280 mm peuvent être mesurés sur une journée (Fig. 22). Ce type d'événement météorologique participe grandement à la recharge de l'aquifère et génère des épisodes de crue très variables selon le contexte hydrogéologique. L'exemple de l'épisode cévenol de l'automne 2014 qui se produit en fin d'étiage estival, où 286 mm d'eau précipitée ont été enregistrés sur une seule journée a provoqué une crue avec un débit maximal de 5 m<sup>3</sup>/s mesuré à la source du Durzon. L'épisode pluvieux suivant, bien moins intense (100 mm/jour au maximum) provoquera une réponse bien plus importante du système, l'épisode Cévenol ayant rechargé le karst, avec une crue avec un débit maximal mesuré à 16 m<sup>3</sup>/s (Fig. 22 – zoom). Le débit moyen à la source du Durzon est calculé à 1.5 m<sup>3</sup>/s.

L'évapotranspiration moyenne potentielle mesurée (ETP\_Grille – Météo France) sur la période de 2007 à 2019 est de 2.5 mm/jour. L'évapotranspiration moyenne mensuelle calculée sur la même période montre la variabilité saisonnière, avec des évapotranspirations mesurées variant entre 0.6 mm/j et 5 mm/j.

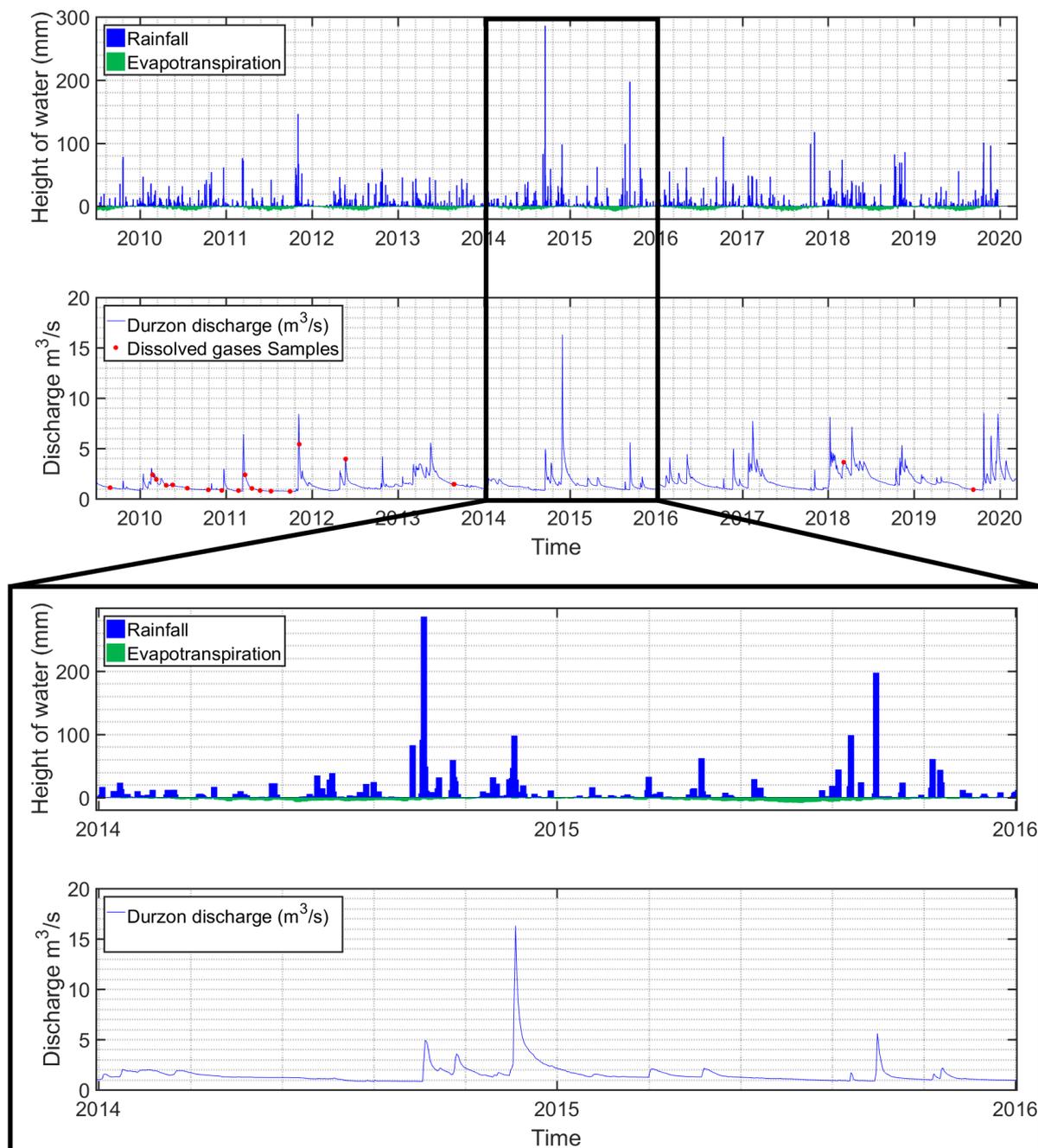


Figure 22 : (Haut graphe 1) Précipitations, Evapotranspiration mesurées à la station du Caylar – (Haut Graphe 2) Débit mesuré à la source du Durzon et échantillonnage des gaz dissous – (Bas) Zoom sur la période de 2014-2016

### 3 Matériel et Méthodes

#### 3.1 Mesures d'EA

##### 3.1.1 Echantillonnage et Analyse

Les gaz nobles dissous dans l'eau ont été collectés dans des bouteilles en verre de 500 ml fermées par des bouchons en caoutchouc et scellées par une bague métallique. Une petite pompe immergée (Mini Twister 12 volts standard PVC - sdec-france) a été utilisée pour

échantillonner les eaux de la grotte des Reynelles (9 m de profondeur) et le suivi effectué à la source du Durzon. Aux Canalettes (5 m de profondeur), une pompe péristaltique a été nécessaire en raison de la très faible quantité d'eau dans la vasque. L'échantillonnage a été réalisé directement dans la cavité où se trouvait le bassin, ainsi la pompe et le réservoir contenant l'eau étaient à la même altitude afin d'éviter toute perte de pression et donc toute décompression dans la pompe. Pour le forage de la Jasse (45 m de profondeur) une pompe Grundfos MP1 a été utilisée. Les échantillons de gaz dissous ont été collectés sous l'eau (directement dans la vasque ou dans un seau) pour éviter toute contamination par l'air, après avoir renouvelé l'eau 3 fois. Deux ou trois répliqués ont été collectés pour chaque point d'échantillonnage. De plus, pour chaque échantillon de gaz dissous, les paramètres physico-chimiques (T°C, pH, SpC et oxygène dissous) ont été enregistrés à l'aide d'un multimètre portable HQ40D HACH. Seule la température des eaux souterraines au niveau du forage de la Jasse a été mesurée par la CTD Diver® située dans le forage, plutôt qu'après le prélèvement.

Les gaz dissous (Ne, Ar, N<sub>2</sub>) des échantillons d'eau ont été analysés par la plateforme analytique CONDATE Eau, Université de Rennes, par chromatographie en phase gazeuse. Les gaz Ne-Ar-N<sub>2</sub> ont été extraits par la méthode dite de *head-space* (Sugisaki and Taki, 1987) et mesurés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur catharométrique ( $\mu$ GC 3000 - SRA), avec une précision de 8% pour Ne et 5% pour Ar et N<sub>2</sub>.

### 3.1.2 Calcul des conditions de recharge (NGT and EA)

Les gaz Ne, Ar et N<sub>2</sub> peuvent être utilisés pour estimer la température de dissolution des gaz nobles ce qui informe sur la température de recharge de l'eau souterraine (NGT : *Noble Gas Temperature*) et l'excès d'air (EA) (Heaton and Vogel, 1981; Plummer et al., 2004; Chatton et al., 2016). L'azote (N<sub>2</sub>) est un gaz atmosphérique majeur, qui peut par ailleurs être produit par des réactions biologiques telles que la dénitrification dans les systèmes anoxiques (Mariotti, 1986; Smith et al., 1991; Blicher-Mathiesen et al., 1998). Dans les systèmes karstiques, les conditions anoxiques sont rarement observées, surtout dans un aquifère non confiné. Pour le système du Durzon, l'oxygène dissous mesuré est toujours au-dessus de 7.6 mg/l ce qui permet d'exclure l'existence de dénitrification. Pour cette raison, la concentration de N<sub>2</sub> dissous est supposée rester stable pendant le cycle hydrologique et a été utilisée pour calculer la NGT et l'EA.

Les calculs ont été effectués à l'aide du modèle conceptuel *Unfraction Air* (UA), en suivant la méthodologie décrite par Aeschbach-Hertig and Solomon, 2013. Ce modèle n'inclut pas le

dégazage ou la partition des gaz. Selon ce modèle, la concentration du gaz dissous (i) est donnée par :

$$C_i(T, S, P, EA_{UA}) = C_i^*(T, S, P) + EA_{UA} * z_i \quad \text{Équation 6}$$

avec  $EA_{UA}$  la concentration d'air sec en excès dissous dans l'eau ;  $z_i$  la fraction volumique du gaz i dans de l'air sec (correspondant à  $x_i$ , la fraction molaire) et  $C_i^*$  est la concentration pour un équilibre naturel des gaz pour des températures de recharge ( $T^\circ K$ ), salinité (S ‰) et pression (P atm) données (Heaton et Vogel, 1981).

Une approche de modélisation inverse (Aeschbach-Hertig et al., 1999; Manning and Solomon, 2003b) a également été appliquée, où le modèle permet de calculer les concentrations de gaz (mol/L) en appliquant la loi de Henry pour des paramètres NGT et EA variables. Le meilleur ensemble de NGT et EA est obtenu après minimisation de la fonction  $\chi^2$  en utilisant les équations suivantes :

$$\chi^2 = \frac{\sum(Ci_{mesuré} - Ci_{calculé})^2}{\sigma^2} \quad \text{Équation 7}$$

Avec  $Ci_{mesuré}$  la concentration de gaz dissous mesuré dans l'échantillon,  $\sigma$  l'incertitude analytique et  $Ci_{calculé}$  la concentration de gaz dissous calculé suivant l'équation suivante :

$$Ci_{calculé} = \left( \frac{\beta_i}{22,4} \times x_i \times (P - p_{H_2O}) \right) + \left( \frac{x_i}{V_M} \times \frac{EA}{1000} \right) \quad \text{Équation 8}$$

avec  $\beta_i$  le coefficient de dissolution de Bunsen,  $x_i$  la fraction molaire du gaz dans l'air sec, P la pression (atm),  $p_{H_2O}$  la pression d'humidité (atm),  $VM$  le volume molaire du gaz (L/mol) et EA l'excès d'air ( $cm^3$  STP/kg).

$$\ln \beta = a_1 + a_2 \left( \frac{100}{T} \right) + a_3 \ln \left( \frac{T}{100} \right) + S \left[ b_1 + b_2 \left( \frac{T}{100} \right) + b_3 \left( \frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad \text{Équation 9}$$

avec a et b des constantes pour le calcul du coefficient de Bunsen (Weiss, 1971, 1970), T la NGT (température de recharge en °K) et S la salinité (‰). La salinité de l'eau souterraine de l'aquifère du Durzon est faible (< 0,5 ‰), la correction de salinité peut donc être négligée et fixée à 0 (Andrews and Lee, 1979; Aeschbach-Hertig et al., 1999, 2000).

Pour une altitude de recharge inférieure à 3000 m, la pression atmosphérique peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$P = \exp\left(\frac{-H}{8300}\right) \quad \text{Équation 10}$$

avec H l'altitude de recharge (m).

La pression de vapeur de l'eau  $P_{H_2O}$  (atm) est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$P_{H_2O} = \exp\left(24.4543 - 67.4509 \times \left(\frac{100}{T}\right) - 4.8489 \times \log\left(\frac{T}{100}\right) - 0.000544 \times S\right) \quad \text{Équation 11}$$

avec T la NGT (température de recharge en °K) et S la salinité (‰) (Weiss and Price, 1980).

Pour prendre en compte les incertitudes analytiques, nous avons utilisé une approche de type Monte Carlo. 100 concentrations aléatoires sont tirées pour chaque gaz sur la base d'une distribution normale centrée sur la valeur mesurée et dans la gamme de l'erreur analytique ( $\sigma$ ). Ensuite, 100 ensembles de paramètres sont calculés. Les incertitudes de NGT et d'EA sont données par l'écart-type de ces 100 simulations.

L'impluvium du système karstique du Durzon est situé sur le plateau du Larzac entre 700 et 900 m d'altitude. Les 200 m de variation d'altitude au sein de l'impluvium ne provoquent pas de modification jugée significative des paramètres (NGT et d'EA). En effet, les 200 m de variation d'altitude induisent moins de 1°C et 0,2 cm<sup>3</sup> STP/kg d'incertitudes sur les paramètres de NGT et d'EA respectivement. L'altitude de recharge a été fixée à 700 m dans cette étude.

## 3.2 Lumped-parameter modelling

### 3.2.1 Modèle à réservoir pluie/débit

Le logiciel de modélisation hydrodynamique dédié à l'hydrologie des aquifères karstiques KarstMod® (Mazzilli et al., 2019) a été utilisé dans notre étude. Développé dans un cadre collaboratif par le SNO KARST (Jourde et al., 2018), ce dernier permet de calibrer des modèles à réservoirs dédiés au fonctionnement hydrodynamique des aquifères karstiques, testé et validé sur plusieurs systèmes (Baudement et al., 2017; Poulain et al., 2018; Sivelle et al., 2019; Duran et al., 2020).

La calibration est basée sur une procédure de type Monte Carlo avec une méthode d'échantillonnage dans l'espace des paramètres par la séquence de Sobol (Sobol, 1998). La procédure de calibration consiste à tester un large nombre de jeux de paramètres et de retenir les solutions qui respectent un seuil minimum sur la fonction objectif, définie par l'utilisateur. Les équations du modèle sont reportées en Annexe 1 (Mazzilli et al., 2019).

### 3.2.2 Structure du modèle

La structure du modèle utilisé dans notre étude est inspirée du modèle développé par Mazzilli et al., (2013) mais elle a été modifiée de sorte à correspondre le plus possible au schéma conceptuel de formation de l'EA que nous souhaitons tester, ce qui implique la représentation d'échanges drains / matrice. Ainsi, la majeure modification de structure, par rapport au modèle de Mazzilli et al., (2013), consiste à séparer le compartiment inférieur (soit le réservoir permettant la modélisation de la fonction capacitive du karst) en deux réservoirs interconnectés et permettant un flux, dépendant de la différence de niveau entre les deux réservoirs.

La structure du modèle compte trois réservoirs représentatifs de différents compartiments de l'aquifère et des dynamiques de vidange associées (Fig. 23). Le réservoir R1 est soumis à l'infiltration des précipitations et à l'évapotranspiration, il permet d'estimer la recharge de l'aquifère. Une partie de l'eau contenue dans le réservoir R1 se vidange dans les réservoirs R2 ( $Q_{R1-R2}$ ) et R3 ( $Q_{R1-R3}$ ). A partir d'un niveau d'eau seuil, le réservoir R3 se vidange via un 3eme flux, afin de prendre en compte les phénomènes de by-pass qui se produisent entre la zone d'infiltration et la zone noyée par l'intermédiaire de réseaux de fractures sub-verticales. Cette connexion déclenchée sous l'effet d'une fonction seuil, permet de reproduire la réponse rapide aux événements de recharge et permet de reproduire les pics de crue à l'exutoire du bassin. Une fraction XEC de ce flux rapide ( $Q_{seuil-R3}$ ) est dirigée vers le réservoir R3 et participe à son alimentation. Cela permet de prendre en compte à la fois une réponse rapide du débit à la source (en période de crue) et une dynamique de recharge rapide lorsque le réservoir R1 est saturé, avec l'activation de by pass via les réseaux de fractures non-colmatées. En effet, lors de l'activation du seuil Ehy, la recharge du réservoir R3 à partir du réservoir R1 se fait par les flux  $Q_{R1-R3}$  et  $Q_{seuil-R3}$  caractérisés par des constantes de vidange différentes.

Les réservoirs R2 et R3 sont sujets à des échanges de flux bilatéraux ( $Q_{R2-R3}$ ) représentant les échanges entre les zones de drainage préférentiel (conduit et/ou fractures) et la matrice encaissante au niveau de la zone de battement du toit de la nappe. Le flux d'échange  $Q_{R2-R3}$  peut être positif ou négatif selon le sens des écoulements entre les réservoirs R2 et R3, lui-même dépendant des différences de niveau dans les deux réservoirs. Lorsque le niveau dans R2 est supérieur au niveau dans R3, le flux est orienté de R2 vers R3 et  $Q_{R2-R3}$  est positif. Inversement, lorsque le niveau dans R3 est supérieur au niveau dans R2, le débit  $Q_{R2-R3}$  est négatif.

Le réservoir R3 se vidange et participe à l'écoulement de la source ( $Q_s$ ), il est alimenté par la vidange directe du réservoir R1, par l'écoulement rapide  $Q_{\text{seuil-R3}}$  ainsi que par le flux  $Q_{R2-R3}$  depuis le réservoir R2.

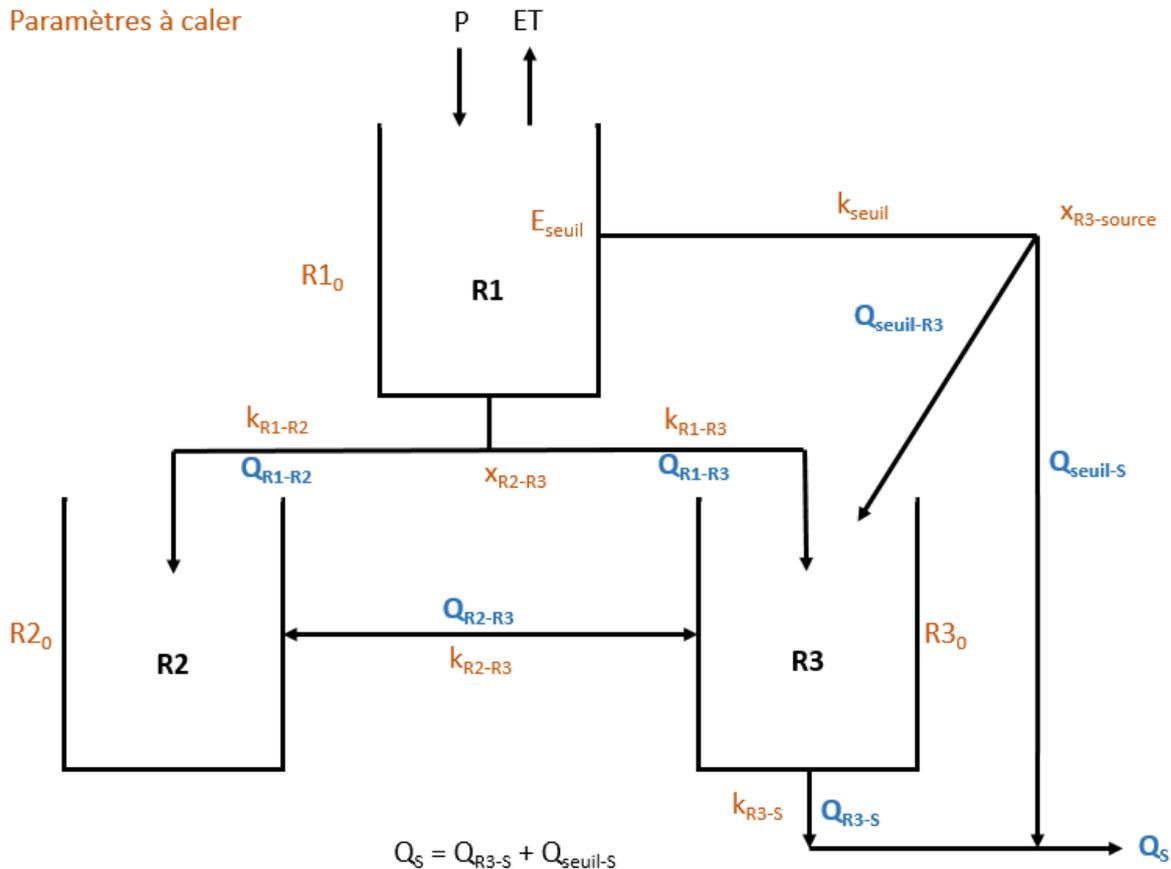


Figure 23: Structure du modèle

Le modèle hydrodynamique compte 11 paramètres, comprenant les hauteurs d'eau initiales des réservoirs ( $R1_0$ ,  $R2_0$ ,  $R3_0$  en mm), les constantes de vidanges ( $k_{R1-R2}$ ,  $k_{R1-R3}$ ,  $k_{R2-R3}$ ,  $k_{\text{seuil}}$  en mm/j) et les coefficients de partage i) du flux de débordement entre le débit à la source et la recharge du réservoir R3 ( $x_{R3-S}$ ) et ii) entre les réservoirs R2 et R3 depuis le réservoir R1 ( $x_{R2-R3}$ ). La superficie du bassin a été fixée à 116.8 km<sup>2</sup> en se basant sur les études précédentes (Tritz et al., 2011; Mazzilli et al., 2013). La fonction objectif utilisée pour évaluer la performance du modèle hydrodynamique est le critère de « Nash-Sutcliffe Efficiency », noté NSE (Nash and Sutcliffe, 1970), fréquemment utilisé en domaine karstique (Baudement et al., 2018, Sivelle et al., 2019, Duran et al., 2020).

### 3.3 Couplage de l'hydrodynamique et de l'EA

Un module de calcul de l'excès d'air (EA) a été développé et implémenté dans le modèle hydrodynamique afin de reproduire les variations d'excès d'air au niveau de la source. L'EA

simulé à la source constitue un mélange d'EA en provenance des différents réservoirs et il peut être décomposé en fonction de la participation de ces derniers à l'écoulement.

L'hypothèse faite dans cette approche de couplage du modèle hydrodynamique et du traceur gazeux est que la majeure partie d'EA est formée au sein du réservoir R2, représentant conceptuellement la matrice poreuse fracturée du karst, suite à une augmentation du niveau d'eau, pouvant être la conséquence d'un apport d'eau par les structures de drainage préférentiel conceptuellement représentés par le réservoir R3 (Fig. 24). La formation d'EA se fait par un piégeage de bulles d'air dans un milieu poreux à la suite d'une mise en charge, puis la pression hydrostatique appliquée force la dissolution des bulles d'air {Citation}. Dans le but de reproduire ce processus par calcul numérique le plus fidèlement possible, il est supposé que l'EA produit dans le réservoir R2 ne dépend que des augmentations du niveau d'eau dans R2. Donc si  $\Delta h$  est positif, l'EA formé est proportionnel à la variation de hauteur d'eau dans le réservoir R2 :

$$EA_{produit\_R2}(t) = a \times \Delta h(t) \quad \text{Équation 12}$$

Avec  $EA$  la concentration d'EA formée en  $\text{cm}^3$  STP/kg à l'instant  $t$ ,  $a$  le coefficient de linéarité et  $\Delta h$  la différence de niveau d'eau en mm au pas de temps  $t$ . Si  $\Delta h$  est négatif, alors il n'y a pas de création d'EA et  $EA_{formé\_R2}(t) = 0$ .

La signature d'EA du réservoir R2 dépend de l'EA contenu dans les flux d'eau qui rechargent et/ou vidangent le réservoir ( $Q_{R1-R2}.EA_{R1}$  et  $Q_{R2-R3}.EA_{R2}$ ), de la signature en EA du réservoir R2 à l'instant  $t$  en fonction de l'état de saturation du réservoir ( $h_{R2}.EA_{R2}$ ) et de l'EA produit au pas de temps  $t$ . La signature d'EA du réservoir R2 suit la loi de mélange suivante et deux cas sont distingués en fonction de la direction des échanges drains / matrice :

Si  $Q_{R2-R3} > 0$  alors

$$EA_{R2}(t+1) = \frac{h_{R2}(t).EA_{R2}(t) + Q_{R1-R2}(t).EA_{R1} - Q_{R2-R3}(t).EA_{R2}(t)}{h_{R2}(t) + Q_{R1-R2}(t) - Q_{R2-R3}(t) + \Delta h(t)} + EA_{formé}(t) \quad \text{Équation 13}$$

Si  $Q_{R2-R3} < 0$  alors

$$EA_{R2}(t+1) = \frac{h_{R2}(t).EA_{R2}(t) + Q_{R1-R2}(t).EA_{R1} - Q_{R2-R3}(t).EA_{R3}(t)}{h_{R2}(t) + Q_{R1-R2}(t) - Q_{R2-R3}(t) + \Delta h(t)} + EA_{formé}(t) \quad \text{Équation 14}$$

La concentration d'EA dans le réservoir R3 correspond au mélange entre les différents flux en provenance des réservoirs R1 et R2 avec des concentrations d'EA initialement présentes à l'instant  $t$  :

$$EA_{R3}(t+1)$$

Équation 15

$$= \frac{h_{R3}(t) \cdot EA_{R3}(t) + Q_{R2-R3}(t) \cdot EA_{R2} + Q_{R1-R3} \cdot EA_{R1}(t) + Q_{R1seuil-R3}(t) \cdot EA_{R1}(t) - Q_{R3-S} \cdot EA_{R3}}{h_{R3}(t) + Q_{R2-R3}(t) + Q_{R1-R3}(t) + Q_{R1seuil-R3}(t) - Q_{R3-S}}$$

La concentration d'EA simulé à la source correspond aux mélanges des flux qui constituent les débits à la source, et peut être calculé avec l'équation suivante :

$$EA_{sim}(t+1) = \frac{Q_{R3-S}(t) \cdot EA_{R3}(t) + Q_{R1seuil-S}(t) \cdot EA_{R1}}{Q_{R3-S}(t) + Q_{R1seuil-S}(t)}$$

Équation 16

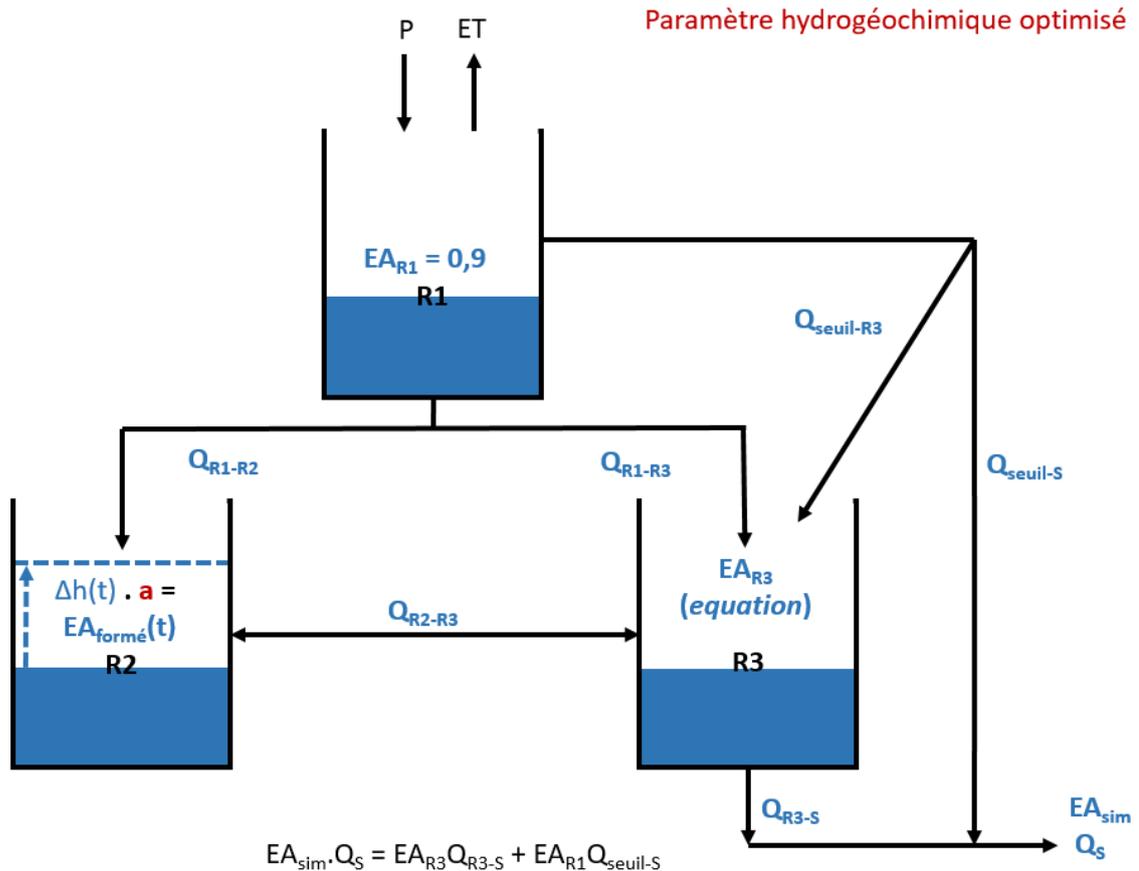


Figure 24 : Structure du modèle comprenant l'approche de calcul de l'EA

Le réservoir R1 représente conceptuellement l'épikarst et la zone d'infiltration du système karstique. Les quatre mesures de gaz dissous réalisées à différentes profondeurs au sein de la zone vadose informent que l'EA varie entre 0.5 et 1.2 cm<sup>3</sup> STP/kg. Une valeur moyenne de 0.9 cm<sup>3</sup> STP/kg a été fixée pour le paramètre EA<sub>R1</sub>.

Le couplage de l'hydrodynamique et de l'EA porte le nombre de paramètres à caler à 12, en ajoutant le coefficient *a* qui régit la relation linéaire entre l'augmentation du niveau d'eau et la quantité d'EA formé. La fonction objectif peut se calculer sur les débits ou sur les excès d'air à la source, mais également avec une fonction pondérée sur les deux variables. La calibration du modèle consiste ensuite à réduire les erreurs entre les données simulées et les données

observées. Selon la fonction objectif choisie, il peut être privilégié de chercher à caler les paramètres du modèle qui permettent une meilleure restitution des débits ( $w=0$ ), des EA ( $w=1$ ) ou bien chercher un compromis en tenant compte des deux variables. Ainsi, plusieurs fonctions objectives ont été utilisées en phase de calibration du modèle :

$$\omega_{obj} = \omega \times NSE(Q) + (1 - \omega) \times NSE(EA) \quad \text{Équation 17}$$

avec  $\omega = [0, 0.5, 0.99, 1]$ .

## 4 Résultats et discussion

### 4.1 Approche conceptuelle du mécanisme de formation de l'EA

L'EA de la source Durzon présente d'importantes variations au cours du cycle hydrologique (Fig. 25). Les EA les plus faibles, inférieurs à  $1 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$ , sont observés lors de crues caractérisées par des débits compris entre  $5.4 \text{ m}^3/\text{s}$  et  $3.9 \text{ m}^3/\text{s}$ . Les étiages sont caractérisés par les plus forts EA mesurés allant jusqu'à  $11 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$  pour des débits inférieurs à  $0.8 \text{ m}^3/\text{s}$ .

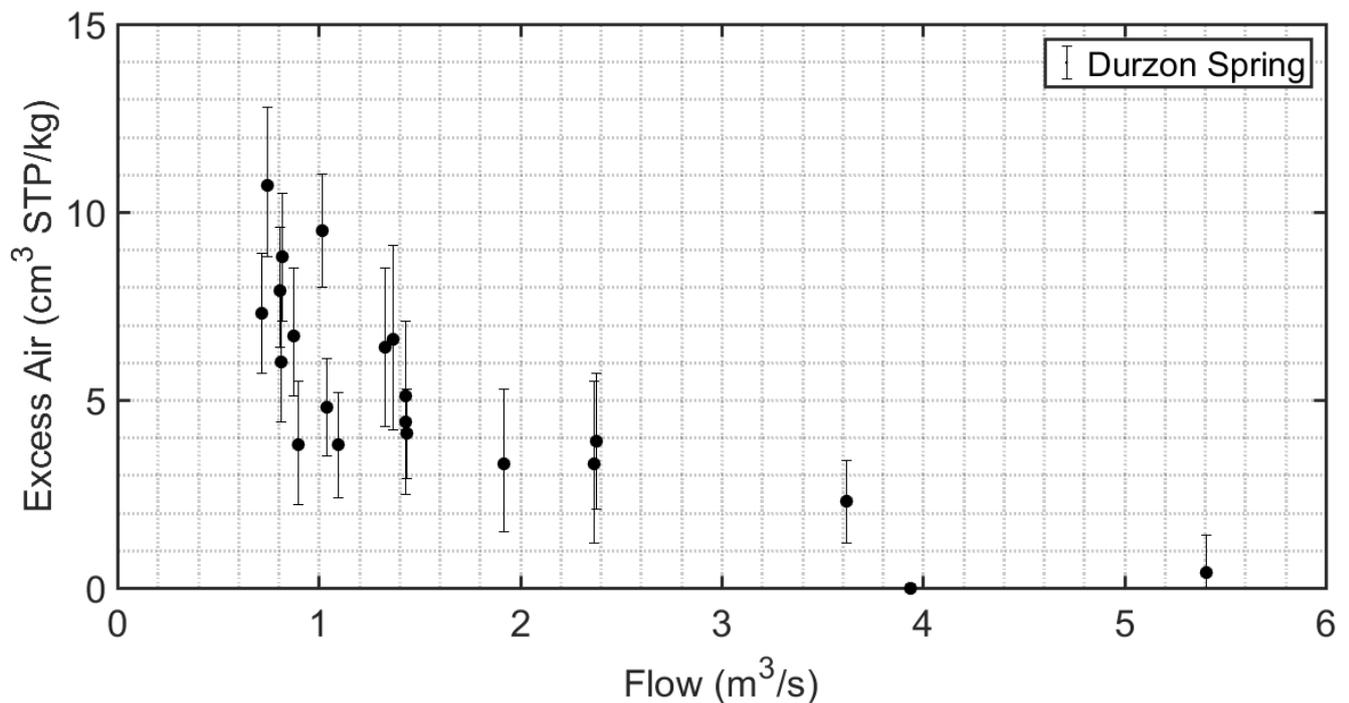


Figure 25 : Evolution de l'EA à la source du Durzon en fonction du débit

Wilson and McNeill, (1997) étudient la relation entre le piégeage de bulles d'air et la lithologie par la comparaison de valeurs moyennes d'EA (calculées sur la base du néon) dans des échantillons d'eau souterraine en provenance d'aquifères développés dans des calcaires, des grès et du granite. Les échantillons en provenance d'aquifères granitiques sont quasiment dépourvus d'EA, tandis que les échantillons en provenance des aquifères carbonatées

présentent les plus fortes valeurs d'EA ( $1,0 \text{ cm}^3 \text{ gaz STP/ cm}^3 \text{ d'eau}$ ). Plusieurs auteurs (Herzberg and Mazor, 1979; Heaton and Vogel, 1981; Mazor et al., 1983) reportent des valeurs d'EA élevées dans les aquifères karstiques. Plusieurs schémas conceptuels ont été apportés dans la littérature pour expliquer l'addition d'EA durant la recharge. Heaton and Vogel, (1981) l'expliquent par la présence de bulles d'air piégées sous l'action des forces capillaires dans la frange capillaire (échelle microscopique). Lors de l'infiltration de l'eau de surface, à la suite d'un épisode de recharge, les bulles d'air sont entraînées jusqu'au niveau de la zone noyée. A une profondeur suffisante, la pression hydrostatique appliquée sur les bulles force leur dissolution. Herzberg and Mazor, (1979) suggèrent quant à eux que la nature fissurée localisée et hautement perméable de la plupart des aquifères karstiques est souvent associée à une recharge rapide qui pourrait aspirer de grandes quantités d'air et expliquer un élevé EA (échelle macroscopique). Les réservoirs carbonatés semblent donc constituer des lithologies propices à la formation d'EA mais le processus de formation reste hypothétique. Les données d'EA acquises à différentes profondeurs de la zone non saturée sur le bassin d'alimentation du Durzon suggèrent que la quantité d'EA formée lors du transfert de l'eau en profondeur est faible ( $< 2 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$ , chapitre 2 – section – 4.2 - Fig 19) et ne semble pas suffisant pour expliquer les gammes d'EA mesurées à la source, jusqu'à  $11 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$  lors des étiages (Fig 25). Aeschbach-Hertig et al., (2002) suggèrent que les variations de néon (et donc d'EA) sont essentiellement une mesure de l'amplitude des fluctuations du niveau d'eau de l'aquifère et il sera soutenu par de nombreuses autres études (Beyerle et al., 2003; Ingram et al., 2007; Kulongoski et al., 2004; Manning and Caine, 2007; Osenbrück et al., 2009; Zhu and Kipfer, 2010). Holocher (2002) étudie expérimentalement la formation de l'EA dans des milieux poreux quasi-saturés en utilisant des colonnes de sable verticales. En simulant les variations du niveau d'eau, il obtient une corrélation entre ces variations et l'EA mesurée. Cette dernière varie entre  $0.14$  et  $1.62 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$  pour des variations maximales du niveau piézométrique d'un mètre. La formation d'EA dépendrait donc de i) la quantité d'air piégé et de ii) la dissolution forcée de ces dernières.

Aux vues des informations précédentes, la matrice poreuse du karst pourrait être un milieu favorable au piégeage de bulles d'air aux vues de sa porosité inter-granulaire et la dissolution forcée pourrait être favorisée par les importantes et rapides mises en charge qui sont favorisées par les drains (jusqu'à plusieurs centaines de mètres) et qui font la particularité de ces systèmes.

Une relation exponentielle décroissante entre l'EA et le débit mesuré à la source est observée (Fig 25). Les épisodes de recharge rapides et importants en milieu karstique peuvent se traduire

localement par des fluctuations de la charge hydraulique de plusieurs mètres à plusieurs dizaines de mètres au sein des zones transmissives. Pendant ces épisodes, des inversions de flux peuvent être observées entre le système de drainage principal (i.e. grottes, drains, fractures non obstruées) et la partie matricielle environnante de l'aquifère (Martin and Dean, 2001; Bailly-Comte et al., 2010; Meyerhoff et al., 2012; Mitrofan et al., 2015; Sivellet et al., 2019). Si le gradient de pression va des conduits vers la matrice, il favorise la recharge de la zone matricielle la plus proche des conduits (et/ou fractures, failles, grottes). La porosité de la matrice permet de piéger les bulles d'air, qui sont dissoutes sous l'effet de la pression hydrostatique appliquée suite à une mise en charge rapide via les échanges drain-matrice. Conceptuellement, plus la variation de la hauteur d'eau est importante dans le réservoir, plus la pression hydrostatique appliquée sur les bulles d'air est élevée, ce qui provoque la formation d'un excès d'air important. C'est ce phénomène qui est proposé pour expliquer la formation d'EA dans la matrice lors de variations de niveau piézométrique (Fig 25). En période d'étiage, la source est principalement alimentée par le flux de drainage provenant de la matrice de la zone noyée, la recharge par les réseaux de conduits étant négligeable (Plagnes, 1997), ce qui explique les valeurs relativement élevées d'EA observées au niveau de la source.

En période de crue, le débit de la source s'explique principalement par des écoulements rapides depuis la zone non saturée (Plagnes, 1997). Les drains et les fractures de la zone saturée sont des milieux dont la porosité ne permet pas le stockage de grandes quantités de bulles d'air qui, sous l'effet de l'augmentation de la pression hydrostatique, provoque la création d'un excès d'air. Ainsi, ces écoulements rapides présentent un faible potentiel de formation d'EA expliquant les faibles valeurs d'EA mesurées à la source en période de fort débit. Lors de la baisse du niveau d'eau dans l'aquifère, les flux d'échange drain-matrice peuvent s'inverser à nouveau, provoquant un début de drainage du continuum matriciel par les conduits et la fracture, pouvant ainsi contribuer à une augmentation progressive de l'EA mesuré à la source (Fig 26).

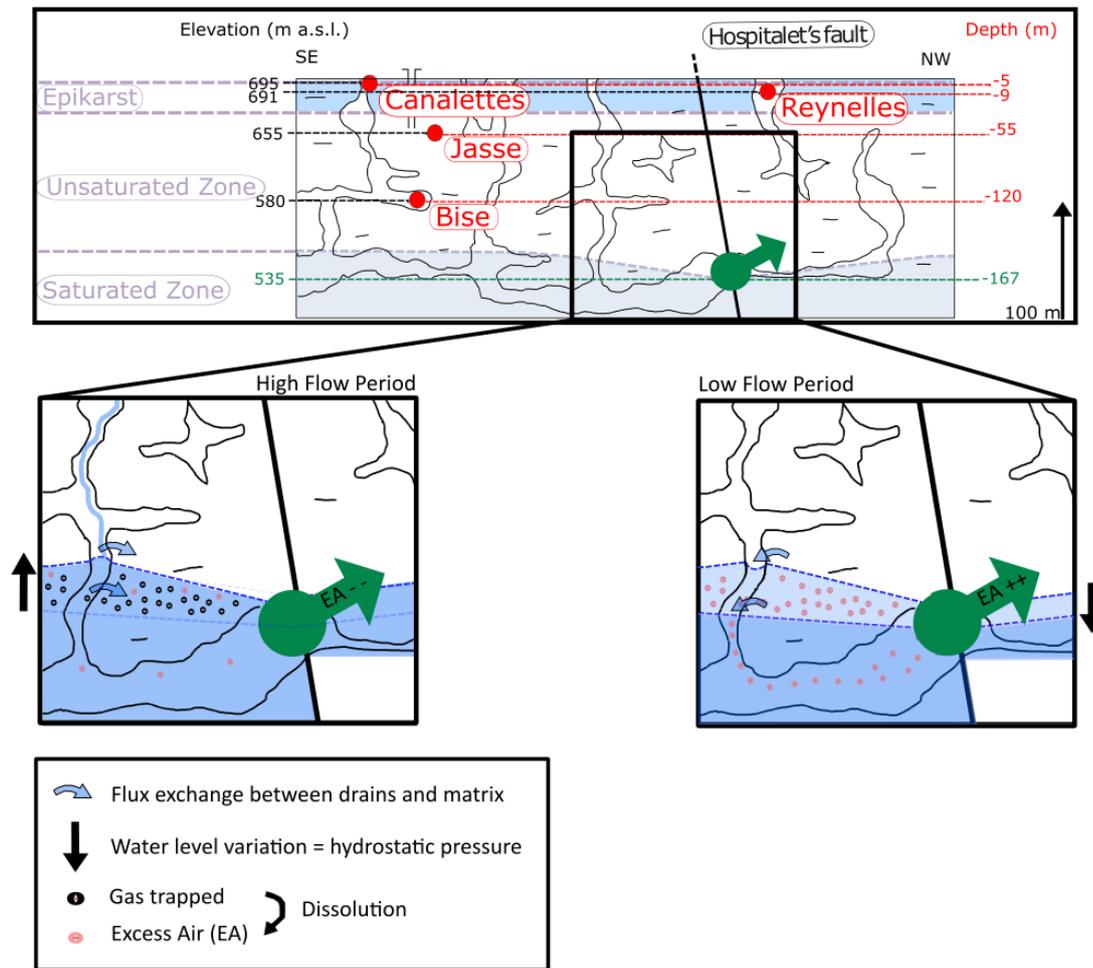


Figure 26 : Schéma conceptuel de formation de l'EA sur le bassin d'alimentation du Durzon

Les systèmes karstiques semblent donc être des milieux aquifères dont les caractéristiques structurales et fonctionnelles (dualité entre la matrice poreuse fracturée et les drains transmissifs), favorisent la formation d'EA. Le schéma conceptuel proposé pour expliquer la relation entre l'EA et le débit observé dans la figure 25 implique des échanges entre les drains et la matrice (Fig 26). Dans le but de tester ce schéma conceptuel de formation d'EA, une approche numérique de couplage du débit et de l'EA a été menée en reprenant un modèle d'échange entre drains et matrice et un piégeage de bulles d'air au sein de la matrice à la suite de variations positives du niveau d'eau.

## 4.2 Approche numérique du mécanisme de formation de l'EA

### 4.2.1 Modélisation du débit et de l'EA

#### 4.2.1.1 A la source

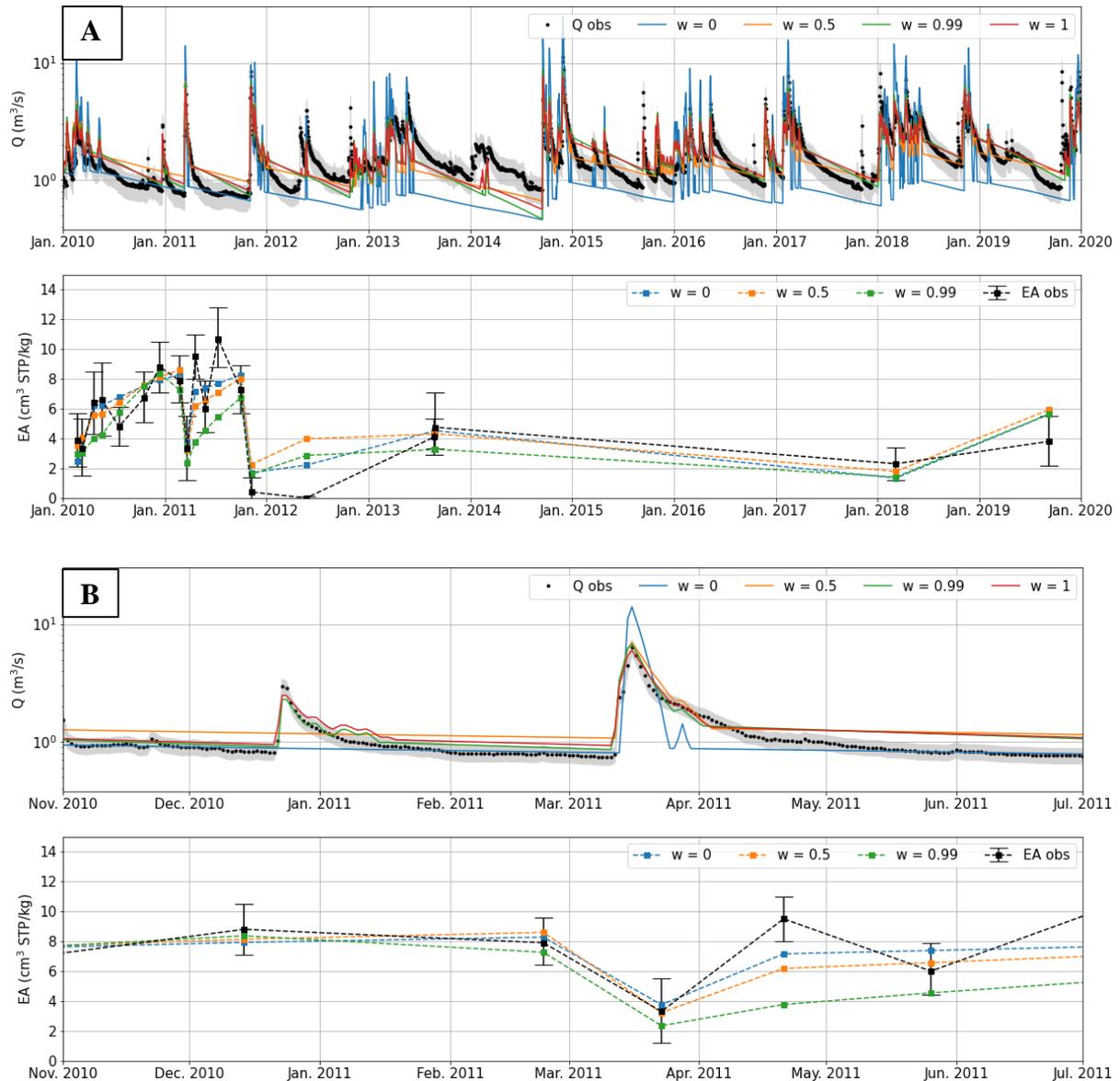


Figure 27 : (A) Comparaison du débit (enveloppé d'une incertitude sur les données de 15 % - enveloppe grise) et de l'EA mesuré à la source (en noirs) aux débits et EA simulés par le modèle selon les différents ratios de calibration – (B) Zoom sur une crue de reprise (novembre 2010 à juillet 2011) – les débits sont en échelle log

La figure 27 (A) illustre les meilleures sorties du modèle (débits et EA simulés) pour des fonctions objectives calculées à partir de calibrations faites sur le débit ( $\omega = 1$  - rouge), sur l'EA ( $\omega = 0$  - bleu) et sur des pondérations à 50 % des deux variables ( $\omega = 0.5$  - orange) et à 99 % sur le débit et 1 % sur l'EA ( $\omega = 0.99$  - vert).

Le zoom sur l'épisode de recharge de mars – avril 2021 permet d'examiner de façon plus précise la dynamique des différents débits simulés en fonction des données de calibration utilisées.

Dans le cas d'une calibration sur le débit uniquement (courbe rouge), les pics de crues sont correctement simulés (Fig 27B). Cependant, une surestimation des débits est observée en période d'étiage, jusqu'à doubler le débit d'étiage simulé (environ 2 m<sup>3</sup>/s en juin 2011 – Fig 27B) par rapport au débit d'étiage observé (< 1 m<sup>3</sup>/s en juin 2011 – Fig 27B). La calibration sur l'EA uniquement (courbe bleue) produit des débits simulés qui surestiment les pics de crue (Fig 27B). Lors de la récession, le débit simulé décroît très rapidement et ne permet pas une reproduction correcte de la rupture de pente. Néanmoins, les débits simulés en période d'étiage sont du même ordre de grandeur que les débits observés (Fig 27B), à contrario du débit simulé à partir d'une calibration sur le débit qui surestime les débits d'étiage. Une pondération de la calibration entre les données de débit et d'EA à 50 % (courbe orange) présente sur la crue de mars 2011 la même dynamique qu'une calibration sur le débit. La crue de décembre 2010 – janvier 2011 n'est pas reproduite par les deux simulations qui intègrent les données d'EA dans le calcul de calibration à 50 % et 100 %. Les débits simulés à la suite d'une calibration à 99 % sur le débit et 1 % sur l'EA se rapprochent des résultats de simulations à 100 % sur le débit et reproduit la crue de décembre 2010 – janvier 2011 (Fig 27B).

Les EA calculés pour les différentes configurations de fonctions objectifs sont très similaires (Fig 27A). Deux périodes sont intéressantes : les deux ruptures de pente durant les mois de mars 2011 et d'octobre 2011. Ces ruptures de pente dans les mesures d'EA correspondent à un changement de condition hydrologique soit dans ce cas : une mise en charge rapide et importante passant d'un débit inférieur à 1 m<sup>3</sup>/s à plus de 6 m<sup>3</sup>/s en quelques jours. Les valeurs d'EA chutent alors de 8 à 3 et 7.5 à 0.5 cm<sup>3</sup> STP/kg respectivement. D'un point de vue global, c'est-à-dire au niveau de l'EA total simulé à la source, les dynamiques d'EA induites à partir de changement du contexte hydrologique sont correctement reproduites par le modèle.

La figure 28 permet une comparaison des sorties du modèle en représentant la relation EA = f(Q) des simulations et observations. Le couplage du modèle hydrodynamique et d'un module de calcul de l'EA permet de reproduire la relation décrite en section 4.1, soit des valeurs d'EA élevées pour les débits les plus faibles et des EA faibles pour les débits élevés, et ceci pour les différentes configurations de fonctions objectifs testées.

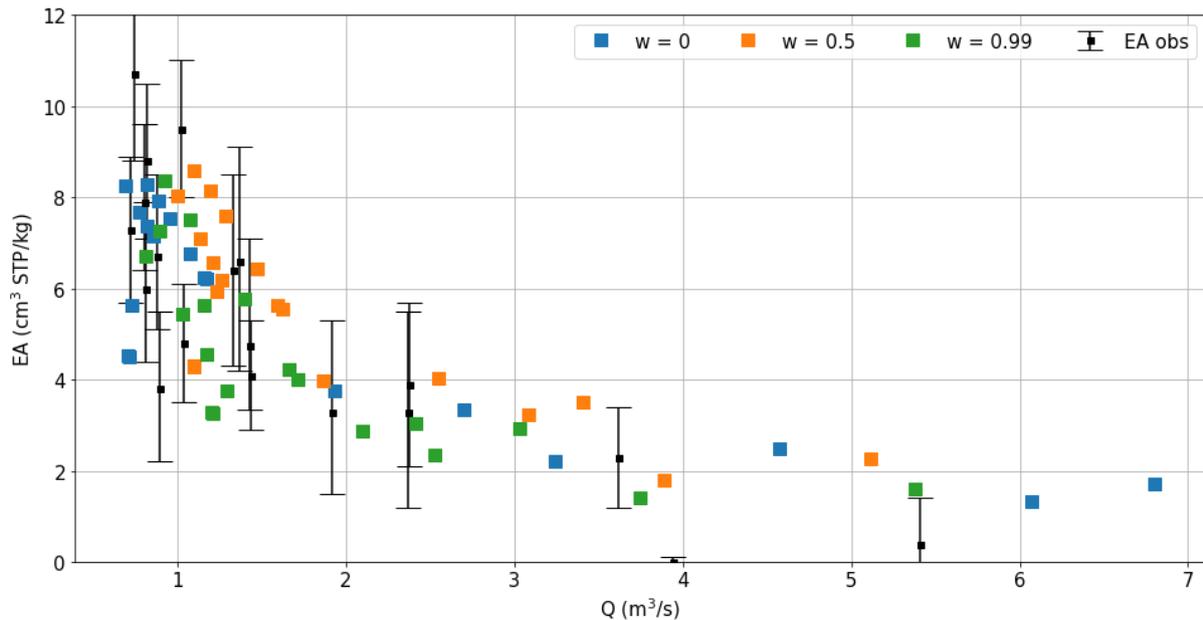


Figure 28 : EA mesuré (noir) et simulés (couleurs) en fonction des débits mesuré et simulés à la source du Durzon

D'après la structure du modèle couplé (Hydrodynamique / EA), le débit à la source ne dépend pas du paramètre  $a$ . Ainsi, lorsque la calibration se fait uniquement sur les données de débit ( $\omega = 1$ ), aucune contrainte n'est appliquée au paramètre  $a$  et son calage n'est pas possible et l'EA simulé à la source n'est pas calculé. Il s'agit alors d'un modèle classique de type pluie-débit, sans prise en compte de données hydrogéochimiques supplémentaires. Dans cette configuration ( $\omega = 1$ ), les données d'EA produites par le modèle n'ont pas de significations et n'ont donc pas été représentées sur les figures 27 et 28. Dans le but d'évaluer les résultats du modèle couplé lorsque le critère  $NSE(EA)$  est très minoritaire dans la fonction objectif (eq 17) et principalement contrôlé par le débit, un test avec une contribution de 1% d'EA a été réalisé ( $\omega = 0.99$ ).

La prise en compte de l'EA dans la routine de calibration dégrade grandement le critère de performance du débit ( $NSE(Q) = -0.35$  lorsque  $\omega = 0$  tableau 3). Néanmoins, une procédure de calibration faite à 100 % sur les données d'EA permet de produire un débit à la source à minima réaliste : bien que les gammes de débits et la récession soient mal reproduites, les pics de crues sont reproduits au bon moment ; l'inverse n'est pas observé. Lorsque le critère  $NSE(EA)$  est très minoritaire dans la fonction objectif ( $\omega = 0.99$ ), le débit à la source est reproduit avec un critère d'évaluation  $NSE(Q) = 0.62$  et le signal d'EA peut être reproduit.

Tableau 3 : Résultats du meilleur set de paramètres pour une calibration uniquement sur les données de débit et une calibration uniquement sur les données d'EA

	R1 <sub>0</sub> (mm)	R2 <sub>0</sub> (mm)	R3 <sub>0</sub> (mm)	R1 <sub>seuil</sub> (mm)	K <sub>R1-R2/3</sub> (mm/j)	K <sub>R2-R3</sub> (mm/j)	K <sub>R3-S</sub> (mm/j)	K <sub>seuil</sub> (mm/j)	X <sub>seuil</sub>	X <sub>R1</sub>	a	NSE(Q) )	NSE(EA) )	RA (km <sup>2</sup> )
$\omega = 1$	136.2	755.0	49.5	236.3	$3.1 \cdot 10^{-4}$	1.1	$4.8 \cdot 10^{-3}$	0.15	0.83	0.69	-	0.73	-	116.8
$\omega = 0.99$	954.1	51.1	840.1	249.8	$4.1 \cdot 10^{-4}$	1.9	$5.9 \cdot 10^{-3}$	0.19	0.83	0.26	0.03	0.62	0.29	116.8
$\omega = 0.5$	803.0	275.2	848.3	291.2	$6.8 \cdot 10^{-4}$	7.9	$3.1 \cdot 10^{-3}$	0.15	0.78	0.70	0.04	0.71	0.59	116.8
$\omega = 0$	142.6	542.6	959.8	379.3	$4.8 \cdot 10^{-4}$	8.5	$2.8 \cdot 10^{-3}$	0.26	0.50	0.55	0.06	- 0.83	0.73	116.8

2

L'étape suivante consiste à investiguer de façon plus précise les dynamiques d'écoulement et de formation d'EA au sein des différents réservoirs afin de juger de la représentativité physique du modèle.

#### *4.2.1.2 Fonctionnement interne du modèle*

La figure 29 présente l'évolution du débit à la source sur la période de novembre 2010 à juillet 2011, puis l'évolution des différents flux internes et niveaux d'eau des réservoirs résultants de la décomposition du signal global en sortie de modèle discutés dans la section précédente.

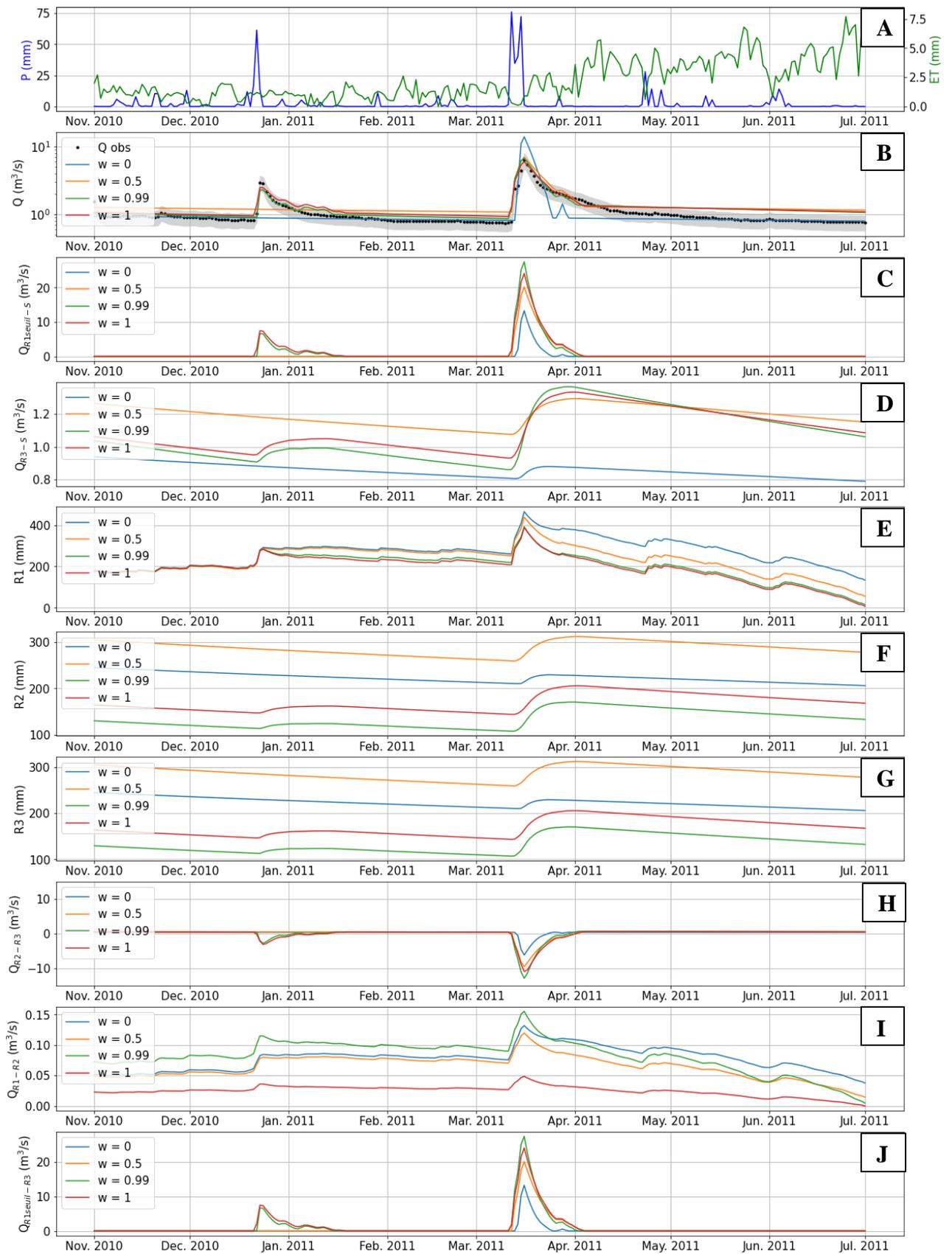


Figure 29 : Evolution des différents niveaux d'eau dans les réservoirs (E-F-G) et des différents flux internes entre les réservoirs du modèle (H-I-J) expliquant la décomposition du débit total simulé (B) en composante rapide (C) et lente (D) de novembre 2010 à juillet 2011 ceci pour les différentes pondérations de fonction objectif

Le débit simulé à la source est la résultante d'un débit de base simulé par le flux en provenance du réservoir R3 ( $Q_{R3-S}$ ) et de pics de crues reproduits par l'activation de la fonction seuil depuis le réservoir superficiel R1 ( $Q_{R1\text{seuil-S}}$ ). Plus la calibration est faite en prenant une part importante du signal d'EA, plus le débit de base simulé ( $Q_{R3-S}$ ) est faible. Si nous prenons comme exemple la crue de mars 2011, au maximum le débit de base est à  $1.3 \text{ m}^3/\text{s}$  pour une calibration à 100 % sur le débit et descend à moins de  $1 \text{ m}^3/\text{s}$  pour une calibration à 100% sur l'EA.

Le réservoir R1 présente des dynamiques de niveau d'eau qui sont similaires quelque soit le pourcentage d'EA appliqué dans le processus de calibration (Fig 29 - E). Le coefficient de vidange de la fonction seuil du réservoir R1 varie entre 0.14 et 0.26 mm/j en fonction du type de calibration (tableau 3) et il est plus élevé que le coefficient de vidange du réservoir R1 en direction de R2 et R3 ( $k_{R1-R2/3}$ ) qui est de l'ordre de  $.10^{-4} \text{ mm/j}$ , les flux engendrés par la fonction seuil en direction du réservoir R3 ( $Q_{R1\text{seuil-R3}}$ ) sont rapides et sont majoritairement à l'origine de la recharge du réservoir R3 (Fig 29 - J).

De par la structure du modèle qui impose la vidange du réservoir R2 vers R3 et une constante de vidange rapide entre les réservoirs R2 et R3 ( $1.1 \text{ mm/j}$  ( $\omega = 1$ )  $< k_{R2-R3} < 8.5 \text{ mm/j}$  ( $\omega = 0$ ), tableau 3), les niveaux d'eau dans les réservoirs R2 et R3 ont une dynamique très comparable (Fig 9 – F et G). Les inversions de gradients entre ces deux réservoirs sont observées, notamment durant les épisodes de recharge intense de type crue de reprise automnale après l'étiage estival (Fig 29 – H). Le réservoir R2 est principalement rechargé par les flux en provenance du réservoir R3, pour un même évènement de recharge (par exemple celui de mars 2011), le flux en provenance du réservoir R1 est de l'ordre de  $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$  tandis que le flux en provenance du réservoir R3 peut atteindre plus de  $10 \text{ m}^3/\text{s}$  dans le cas d'une calibration sur le débit.

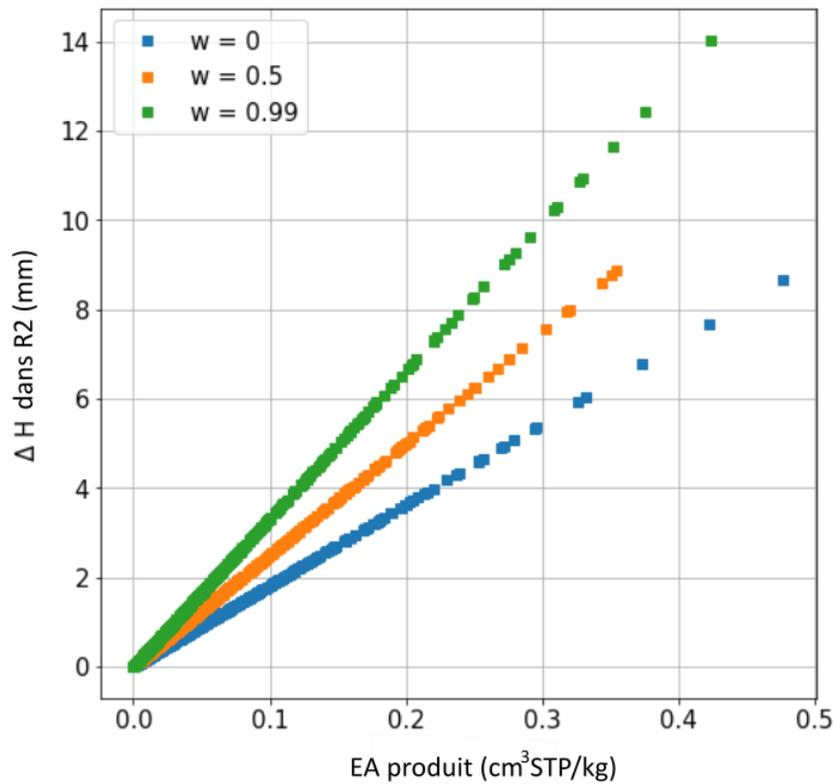


Figure 30 : Variations positives du niveau d'eau dans le réservoir R2 en fonction de l'Excès d'Air produit (équation 12), ceci pour les différents ratios de fonction objectif permettant le calcul d'EA

#### 4.2.2 Fonctionnement du modèle numérique mis en regard du schéma conceptuel de formation de l'EA

Les figures 31 et 32 présentent le fonctionnement interne du modèle (évolution des débits, des niveaux d'eau, des signatures d'EA) de sorte à le remettre en lien avec le schéma conceptuel développé dans la section 4.1. On distingue des changements de dynamiques en fonction des inversions de flux entre les réservoirs R2 et R3, permettant de faire un parallèle avec les conditions de hautes eaux ou de basses eaux décrites dans le schéma conceptuel :

##### 1. Episode de recharge (Fig 31 encadrés roses et Fig 32 – A)

L'EA est formé au sein du réservoir matriciel (soit R2) à la suite d'une mise en charge (équation 12 - Fig 30) rendue possible par un échange drain / matrice (soit  $Q_{R2-R3} < 0$ ) à l'issue d'un épisode de recharge intense (activation de la fonction seuil  $Q_{seuil-R3}$  et  $Q_{seuil-S}$ ). L'EA formé est ajouté à la signature d'EA déjà présente dans la matrice (équations 13 et 14) et héritée des pas de temps précédents et des signatures des flux d'infiltration. La signature d'EA du réservoir R2 et son niveau d'eau augmentent (Fig 32 - D et E) tandis que la signature d'EA du réservoir R3 diminue et son niveau d'eau augmente (Fig 32 - F et G). A ce moment, le débit à la source est

principalement expliqué par des flux rapides qui by-pass la zone d'infiltration et des écoulements dans un réseau de drains / fissures sub-verticales bien connectées à la zone noyée. Ils sont modélisés par les flux de la fonction seuil ( $Q_{\text{seuil-S}}$ ) (Fig 31 – B et C) dont la signature d'EA est faible ( $0.9 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$ ) permettant d'obtenir des concentrations d'EA faibles en période de basses eaux à la source.

## 2. Récession (Fig 31 encadré vert et Fig 32 – B)

Lorsque le système n'est plus soumis aux infiltrations rapides de surface (désactivation de la fonction seuil  $Q_{\text{seuil-R3}}$  et  $Q_{\text{seuil-S}}$ ), la zone noyée est alimentée par les écoulements diffus en provenance de la zone d'infiltration ( $Q_{\text{R1-R2}}$  et  $Q_{\text{R1-R3}}$ ). En l'absence d'évènements de recharge, la matrice (réservoir R2) se vidange et alimente les drains (réservoir R3) via les échanges drains / matrice (inversion de gradients :  $Q_{\text{R2-R3}} > 0$ ) et in fine alimente la source ( $Q_{\text{R3-S}}$  dominant en l'absence de  $Q_{\text{seuil-S}}$ ). La matrice ayant une signature d'EA plus élevée que les drains (Fig 31 – E et G), les fortes valeurs d'EA sont simulées à la source en période de basses (Fig 31 – H).

L'évolution des débits et des concentrations d'EA internes du modèle au cours du temps s'accordent avec le schéma conceptuel de formation d'EA développé dans la section 4.1. L'EA est formé en période de hautes eaux dans un compartiment qui participe majoritairement à l'écoulement à la source en période de basses eaux. Les échanges drains / matrice constituent le processus central qui permet d'expliquer le décalage temporel entre le moment durant lequel l'EA est formé (hautes eaux), augmentant de fait la concentration du traceur dans le système, et le moment où l'augmentation de cette concentration est mesurée à la source (majoritairement en basses eaux).

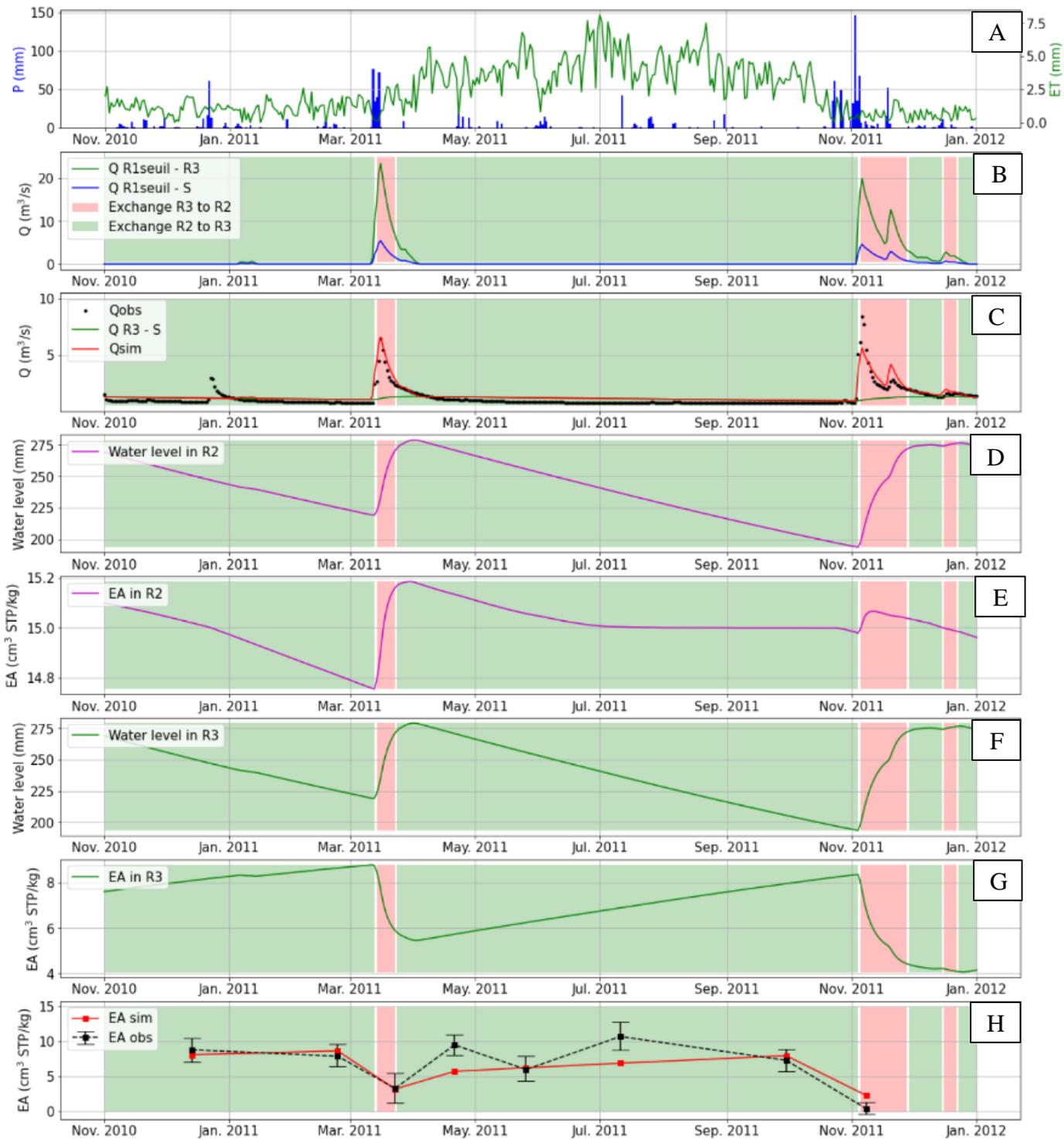


Figure 31 : Evolution des débits internes, des niveaux d'eau et des signatures d'EA des réservoirs, du débit et de l'EA à la source en fonction des périodes

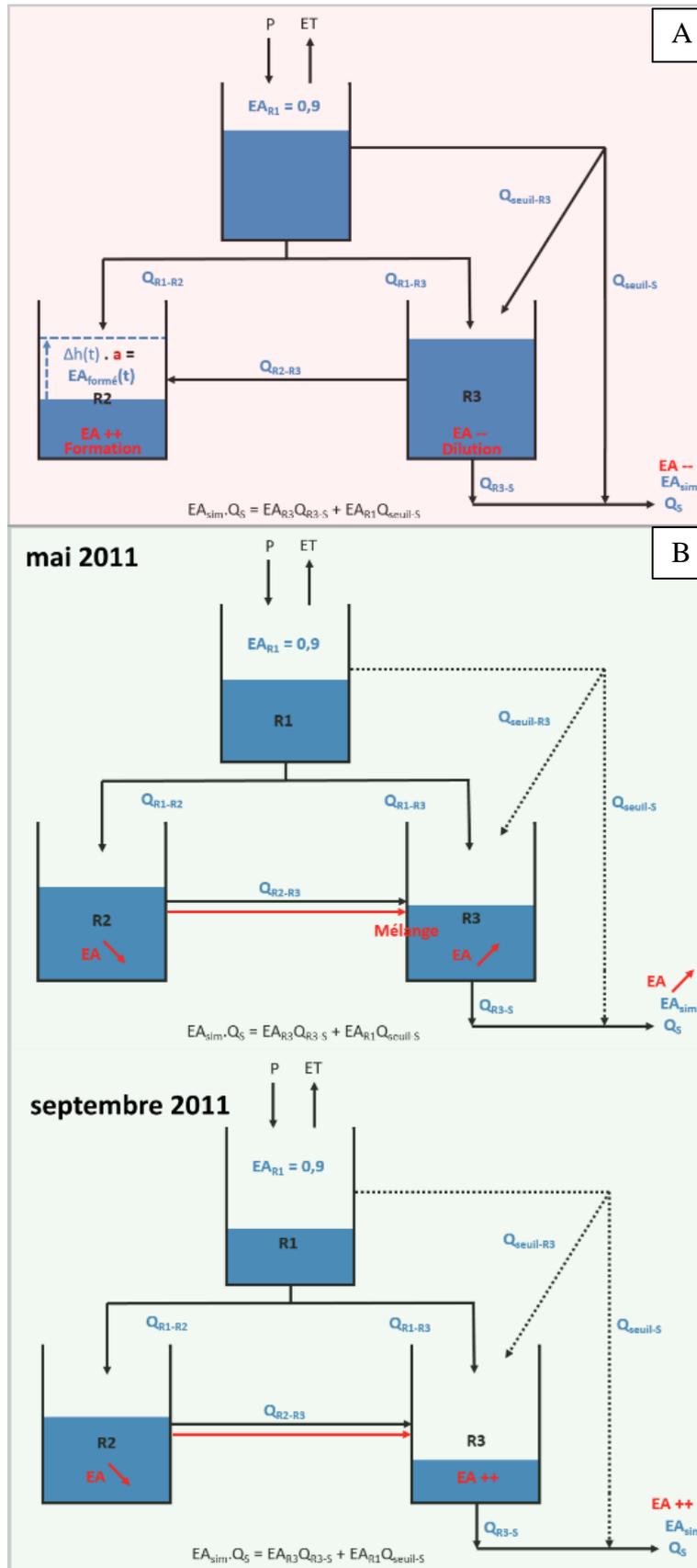


Figure 32 : Schéma synthésisant le fonctionnement du modèle pour la simulation du débit et de l'EA à la source avec  $\omega = 0.5$  – les bandes vertes correspondent à une alimentation du réservoir R2 vers le réservoir R3 (matrice vers drain) et les bandes roses correspondent à une alimentation du réservoir R3 vers le réservoir R2 (drain vers matrice)

Le mode de calcul de l'EA formé étant basé sur une approche simplifiée de relation linéaire à la suite d'une variation positive du niveau d'eau du réservoir R2, nous obtenons une relation selon laquelle pour une variation de 1 mm du niveau d'eau environ  $0.04 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$  sont formés (optimum du paramètre  $\alpha$  calculé avec le modèle  $\omega = 0.5$ , Fig 30). La variation de 1 mm du niveau d'eau est une valeur minimale du fait de la non-prise en compte de la porosité dans les réservoirs. L'intégration d'une porosité représentative de la matrice poreuse dolomitique supposerait des variations du niveau d'eau plus importantes. Par exemple, si on suppose une porosité matricielle de 1%, alors une variation de 1 mm dans le réservoir numérique correspond approximativement à une variation de 10 cm en réalité (Mazzilli et al., 2019). Cependant, il apparaît nécessaire de calibrer les variations du niveau d'eau dans le réservoir R2 à l'aide de données piézométriques afin de juger de la représentativité de cette relation.

### 4.3 Critères de performance et tests de sensibilité

Dans le but d'apporter une première estimation de la sensibilité des paramètres pour reproduire le débit et l'EA à la source, un test de sensibilité a été appliqué. Le meilleur set de paramètres obtenu pour une calibration à 50 % sur le débit et sur l'EA ( $\omega = 0.5$ ) est utilisé et des perturbations vont être apportées à chacun des paramètres un à un. En d'autres termes, un paramètre subit des perturbations tandis que les autres paramètres restent fixes sur la valeur optimale à  $\omega = 0.5$  (chacun leur tour). A chaque calcul / perturbation, le débit et l'EA sont recalculés de façon directe et les critères de performance de ces deux données sont utilisés afin de juger de la sensibilité du paramètre (fig 33).

Les paramètres dont l'évolution des critères de performance des deux variables ne présente aucune variation suggère que les sorties du modèle ne sont pas dépendantes de ce paramètre. Au contraire, une évolution des critères de performance qui permet de dégager un  $\text{NSE}_{\text{max}}$  suggère que les sorties du modèle sont dépendantes du paramètre et que ce dernier semble donc sensible dans le modèle ( $k_{\text{seuil}}$ ,  $E_{\text{seuil}}$ ,  $X_{R1\text{seui-R3/S}}$ ,  $k_{R3-S}$ ).

Dans le cas des hauteurs d'eau initiales du réservoir qui constituent les conditions initiales du modèle ( $R1_0$ ,  $R2_0$  et  $R3_0$ ), il est préférable que les sorties du modèle n'en soient pas dépendantes. Ainsi, le modèle permet de reproduire les données en sortie sans être influencé par des conditions particulières du système. Par exemple, le débit simulé ne semble pas dépendant des hauteurs d'eau initiales des réservoirs tandis que l'EA simulé semble être dépendant de ces conditions initiales, ce qui illustre une limite du modèle proposé.

Si les critères de performance des deux variables présentent le même  $NSE_{max}$ , alors la même valeur de paramètre optimisé permet de reproduire de façon tout aussi performante l'EA et le débit, comme obtenu pour  $k_{seuil}$ . Dans certains cas, le critère de performance maximal est obtenu pour des valeurs de paramètres similaires, cependant la distribution de l'espace des paramètres peut être réduite pour une des deux variables. C'est le cas de la variable  $k_{R3-S}$  dont la distribution des  $NSE_{max}$  des deux variables est obtenue pour la même gamme de valeurs du paramètre (entre  $2.10^{-3}$  et  $4.10^{-3}$  mm/j). Néanmoins, la distribution des  $NSE(EA)$  permet de réduire l'espace de ce paramètre comparée à la distribution des  $NSE(Q)$ .

Le coefficient  $a$  ne montre aucune sensibilité lors du calcul du débit. En effet, le débit n'est pas dépendant de la formation d'EA pour être calculé, ce qui explique qu'en calcul directe le critère de performance du débit ( $NSE(Q)$ ) ne varie pas. Par contre,  $a$  est très sensible lors du calcul de l'EA, ce qui est encore une fois expliqué par le fait que le mode de calcul de l'EA développé dans ce modèle implique le paramètre  $a$ .

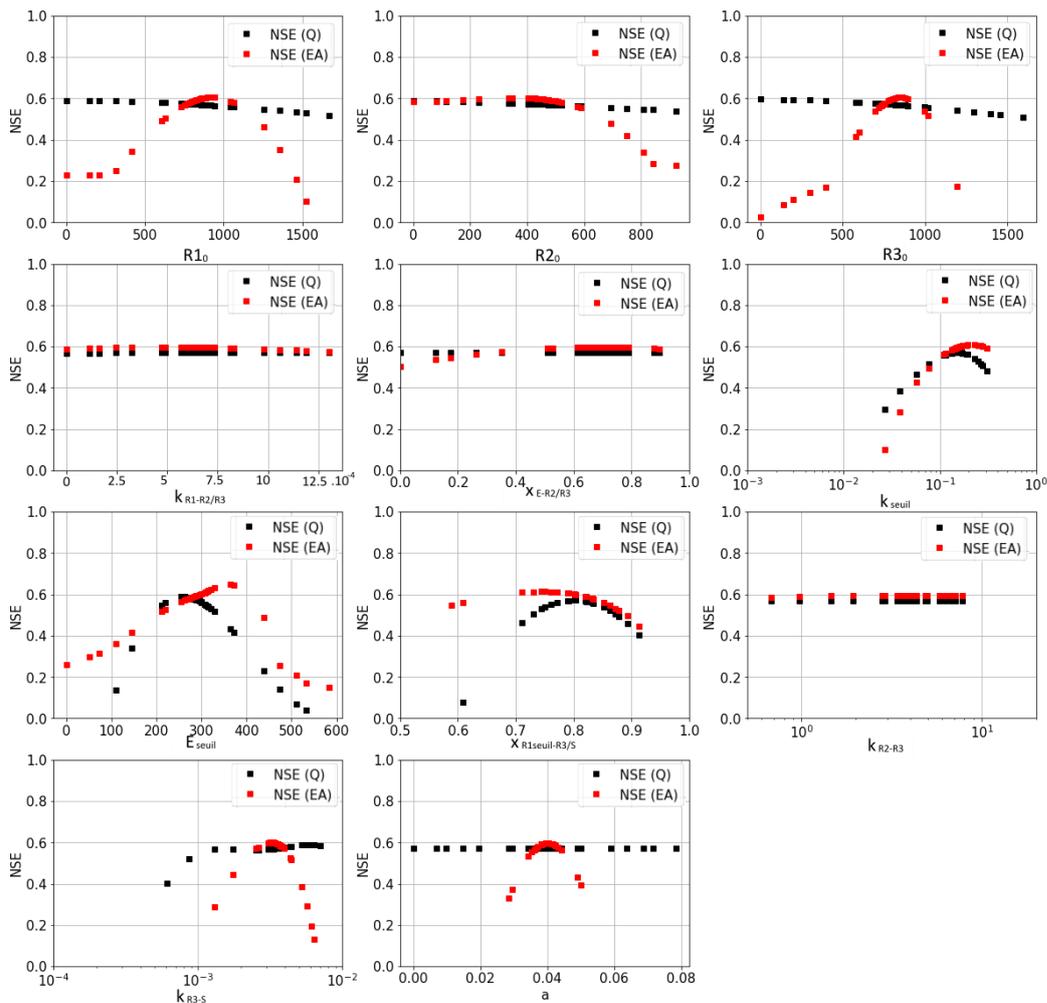


Figure 33 : Evolution des critères de performance du débit (noir) et de l'EA (rouge) en fonction de variations appliquées aux paramètres un à un (Test de sensibilité)

Ce test de sensibilité peut être utilisé afin d'améliorer la structure du modèle. La figure 34 représente les paramètres sensibles et insensibles issus des résultats du test de sensibilité (Fig 32), ce qui permet d'estimer l'importance relative des flux composant le modèle. Les flux de la fonction seuil et de la vidange du réservoir R3 semblent être des composantes sensibles pour expliquer l'EA et le débit simulé à la source. A contrario, la vidange du réservoir R1 en direction des réservoirs inférieurs et le flux d'échange entre ces derniers ne semblent pas être sensibles. Ces résultats concordent avec les observations des niveaux d'eau des réservoirs dans lesquels on observait des dynamiques quasi-identiques entre R2 et R3. Ces résultats questionnent quant à la pertinence d'avoir deux réservoirs inférieurs.

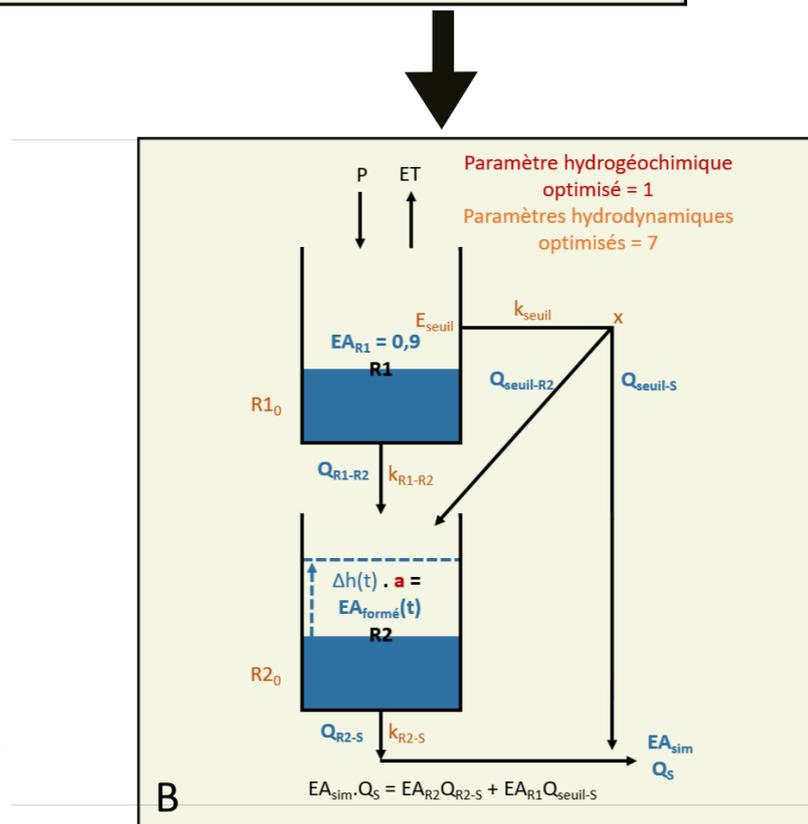
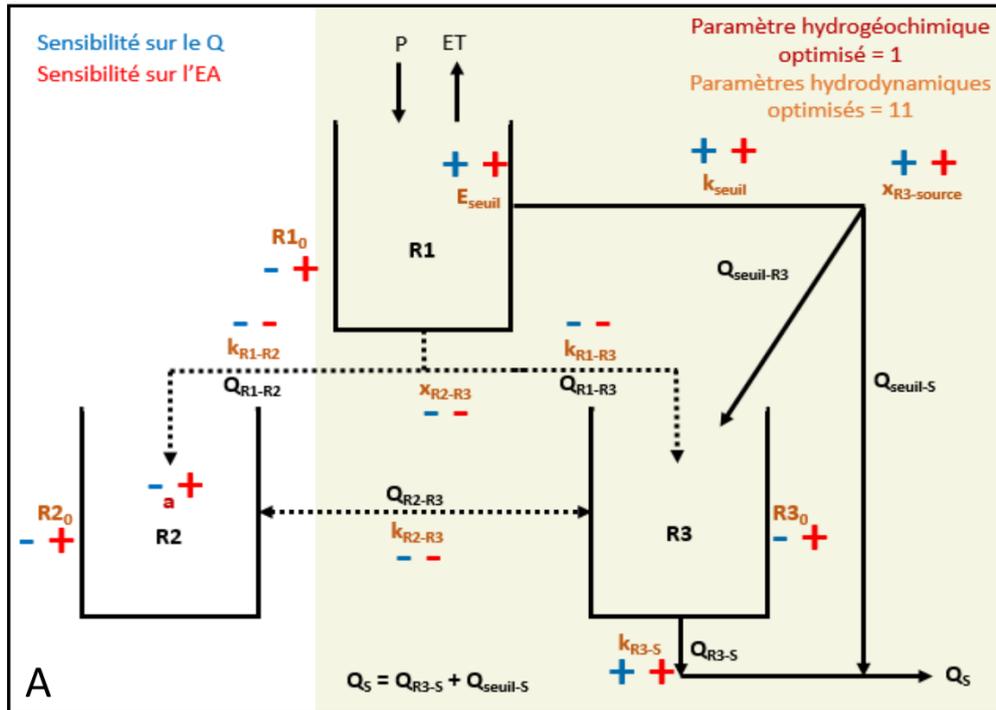


Figure 34 : Représentation des paramètres les moins sensibles à l'issue du test de sensibilité et perspective d'une nouvelle structure de modèle à réservoir permettant de reproduire l'EA et le débit mesurés à la source du Durzon

#### 4.4 Limites et perspectives du couplage

Le problème récurrent lors de l'application de modèles type pluie/débit est le choix de la structure du modèle. Dans notre étude, le choix a été fait d'être le plus fidèle possible au schéma

conceptuel de formation d'EA développé à la section 4.1. Pour cela, le modèle à réservoir comporte un flux permettant des échanges bilatéraux entre deux réservoirs, soit R2 et R3. Conceptuellement ils représentent les échanges drains/matrice, avec l'intégration d'un calcul d'EA linéaire à la suite de variations positives du niveau d'eau dans le réservoir R2. C'est ce module de calcul dans le réservoir R2 qui permet de simuler le processus de piégeage de bulles d'air.

Cependant, la dynamique des réservoirs R2 et R3 et leur correspondance physique, soit matrice et drains respectivement, sont discutables dans notre étude. En effet, les réservoirs R2 et R3 ont une dynamique similaire en matière de niveaux d'eau. La constante de vidange entre ces deux réservoirs semble peu sensible à l'issue du test de sensibilité et la vidange du réservoir R2 est in fine contrôlée par la constante de vidange du réservoir R3. Les réservoirs R2 et R3 pourraient donc être fusionnés en un seul réservoir (Fig 33-B), R2 comme R3 étant tous deux assimilables à la fonction capacitive du karst dans la structure de modèle proposé dans cette étude (Fig 33-A).

Les réservoirs R2 et R3 semblent assurer une fonction similaire, ainsi une structure de modèle tenant compte d'un seul compartiment dans le niveau inférieur pourrait être plus adaptée, bien qu'elle ne traduise pas de façon explicite les échanges matrice-conduit. La fonction transmissive serait toujours assurée par les flux en provenance de la fonction seuil du réservoir R1. La fonction capacitive serait quant à elle modélisée par un unique réservoir R2 alimenté par le réservoir R1 par une vidange directe et par la fonction seuil lors de son activation. Le débit total simulé serait alors la somme des débits en provenance du réservoir R2, assurant le débit de base, et en provenance de la fonction seuil, assurant les pics de crue. La structure du modèle se rapprocherait alors de celle proposée par Mazzilli et al., 2013. La recharge de la matrice par les drains serait assurée par le flux  $Q_{R1\text{seuil}-R3}$  lors d'épisodes de recharge suffisamment importants pour activer la fonction seuil. Puis la contribution relative de la matrice et des drains à l'écoulement à la source en fonction des conditions hydrologiques de hautes eaux ou de basses eaux serait modélisée par la contribution relative des flux en provenance de la fonction seuil et du réservoir inférieur rassemblant R2 et R3. Cette structure de modèle (Fig 33-B) réduirait le nombre de paramètres à caler et elle aurait donc l'avantage d'être plus parcimonieuse. La fonction transmissive du karst étant par nature définie en opposition à la fonction capacitive qui fait référence à du stockage (Ford and Williams, 2007), il est alors tout à fait envisageable de représenter dans les modèles à réservoirs la fonction transmissive par un flux, plutôt que par un réservoir.

L'intégration de traceurs hydrogéochimiques dans les modèles à réservoir de type pluie/débit est une approche de plus en plus couramment menée en hydrogéologie. Pinault et al., 2001 couplent des données hydrogéochimiques et hydrodynamiques pour la décomposition d'hydrogramme afin d'identifier les composantes rapides et lentes à l'écoulement. La conductivité électrique a été utilisée par Chang et al., 2021 comme une contrainte supplémentaire dans plusieurs modèles à réservoirs appliqués et performants pour un même site. La CE apportait alors des informations supplémentaires quant à l'origine des flux lors d'épisodes de recharge, permettant de trancher entre les différents modèles déjà existants. Hartmann et al. (2017, 2013) ont couplé un modèle à réservoir et des signatures hydrogéochimiques en  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$  pour caractériser les processus de transport et d'écoulement de l'eau dans le sol et dans l'épikarst. Charlier et al., 2012 intègrent des données de carbone organique dissout (COD) qui est un très bon traceur des écoulements rapides et qui permet donc de caractériser la dynamique des processus d'infiltration. Les isotopes stables de l'eau sont utilisés pour estimer le stockage et les temps de transit (Perrin et al., 2003; Zhang et al., 2019). Ces traceurs naturels permettent d'obtenir des informations sur l'origine de l'eau, des temps de transit ou sur les dynamiques d'écoulement. L'EA dans les milieux karstiques constitue un traceur complémentaire (prometteur ?) pour apporter des informations hydrodynamiques sur l'importance des mises en charge du réservoir matricielle de la zone noyée. En effet, la possibilité de reproduire qualitativement un débit à la source à partir d'une calibration faite uniquement sur des données ponctuelles d'EA conforte l'idée que ce traceur hydrogéochimique est porteur d'une information hydrodynamique. Cette étude fait office de premiers tests d'intégration des données d'EA à un modèle hydrodynamique. L'EA apparaît comme un traceur innovant pouvant apporter une information complémentaire aux traceurs cités ci-dessus.

## 5 Conclusion

L'objectif de cette étude était de tester par une approche de modélisation le schéma conceptuel de formation d'EA au sein du système karstique du Durzon, basé sur le processus d'échange drains/matrice au cours du cycle hydrologique. Pour cela, un couplage entre des données hydrodynamiques et hydrochimiques a été mené par l'intégration de l'EA comme contrainte supplémentaire dans un modèle à réservoir de type pluie/débit.

La structure du modèle couplé testé dans cette étude permet de reproduire la dynamique d'EA mesurée à la source du Durzon. De plus, un mode de calibration du modèle uniquement basé

sur les données d'EA permet d'obtenir une dynamique temporelle d'hydrogramme proche de l'observation. Il semblerait donc que l'EA soit un traceur intéressant porteur d'une information hydrodynamique et possiblement proxy des mises en charge.

Néanmoins, il s'agit d'une approche préliminaire et l'étude plus détaillée des dynamiques internes du modèle suggère que le modèle peut être amélioré selon une approche plus parcimonieuse. A terme, il est également envisageable d'y intégrer d'autres traceurs hydrogéochimiques, tels que la conductivité électrique, les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  dont les données sont acquises sur ce site.

# Chapitre IV : Comparaison du signal d'excès d'air (EA) sur les deux sites pilotes (Durzon, Lez)

A ce stade du manuscrit, l'étude menée sur la compréhension du processus de formation de l'EA ne s'est basée que sur des mesures faites sur le bassin d'alimentation du Durzon. Dès lors, des questions persistent quant à la transposition du schéma conceptuel à d'autres sites karstiques : est-ce que des observations similaires, soit de fortes valeurs d'EA en conditions de basses eaux et de faibles valeurs d'EA en conditions de hautes eaux, sont également observables sur le deuxième site pilote de ce sujet de thèse ?

L'aquifère du Lez approvisionne la ville de Montpellier en eau potable et ceci depuis 1854. D'abord exploité directement au niveau du débit de débordement de la source du Lez (entre 25 et 600 l/s en fonction des conditions hydrologiques, (Paloc, 1979), l'aquifère a ensuite fait l'objet de pompages permettant d'augmenter le prélèvement de la ressource à 800 l/s. Devant la demande grandissante d'approvisionnement en eau potable de la ville, en 1982 sont installés des forages profonds directement dans le drain terminal karstique qui permettent une augmentation du rendement maximal à 2000 l/s (Avias, 1995). Du fait d'une pression sur la ressource plus importante en période estivale, le débit de pompage est plus important en période de basses eaux (entre 1200 et 1700 l/s) qu'en période de hautes eaux (900 l/s). En condition de basses eaux, le débit de pompage est supérieur au débit naturel d'écoulement de la source ce qui induit une mobilisation des réserves de l'aquifère qui se traduit également par une chute de la piézométrie de l'aquifère : on parle alors de « gestion active » de la ressource. De nos jours, le débit maximal pompé est fixé à 1700 l/s, le niveau piézométrique minimale ne peut pas descendre sous les 35 m NGF, soit 30 m en-dessous de l'élévation de la source (65 m NGF). Un débit réservé (160 l/s à 180 l/s) est restitué au milieu lorsque la source ne déborde pas, permettant de maintenir l'écoulement du fleuve du Lez. Dans ce contexte de « karst pompé », la source du Lez ne s'écoule pas toute l'année (Jourde et al., 2011; Borrell Estupina et al., 2012 - Projet LEZ-GMU). L'aquifère sollicité par le pompage est captif sur une large étendue au voisinage de l'exutoire. La comparaison de l'EA et du débit naturel à la source, soit  $EA = f(Q)$ , ne peut donc pas être aussi aisément menée sur le système karstique du Lez contrairement au système naturel du Durzon.

Ladouche et al., 2014 ont développé un modèle numérique permettant d'estimer le débit naturel de la source du Lez (on parle alors du débit naturalisé) (Fig 35 -A). En période de hautes eaux, c'est-à-dire lorsque la source déborde, le débit naturalisé est calculé par la somme du débit de pompage et du débit de débordement (tous deux mesurés). En période de basses eaux, la source ne déborde pas donc  $Q_{\text{débordement}} = 0 \text{ m}^3/\text{s}$ . Le débit naturalisé à la source du Lez est alors expliqué par le débit de pompage auquel on soustrait le débit de sollicitation des réserves, également estimé par l'approche de modélisation.

L'EA mesuré à la source du Lez peut donc être confronté à ces derniers, ainsi qu'à d'autres variables hydrologiques utilisées pour décrire le fonctionnement de cet hydrosystème telles que le niveau piézométrique du drain terminal (Ladouche et al., 2014).

L'échantillonnage de gaz dissous (soit Néon-Argon-Azote) à la source du Lez a permis le calcul et le suivi du signal d'EA sur la période de mars 2012 à octobre 2016 (33 données au total). Ces données permettent une caractérisation de l'évolution de l'EA à l'échelle du bassin d'alimentation dans le but i) d'en comprendre le processus de formation, ii) de comparer ce dernier à celui proposé à partir du site pilote du Durzon et iii) investiguer le potentiel informatif de l'EA sur le fonctionnement de l'hydrosystème, notamment l'impact de la gestion active sur les réserves.

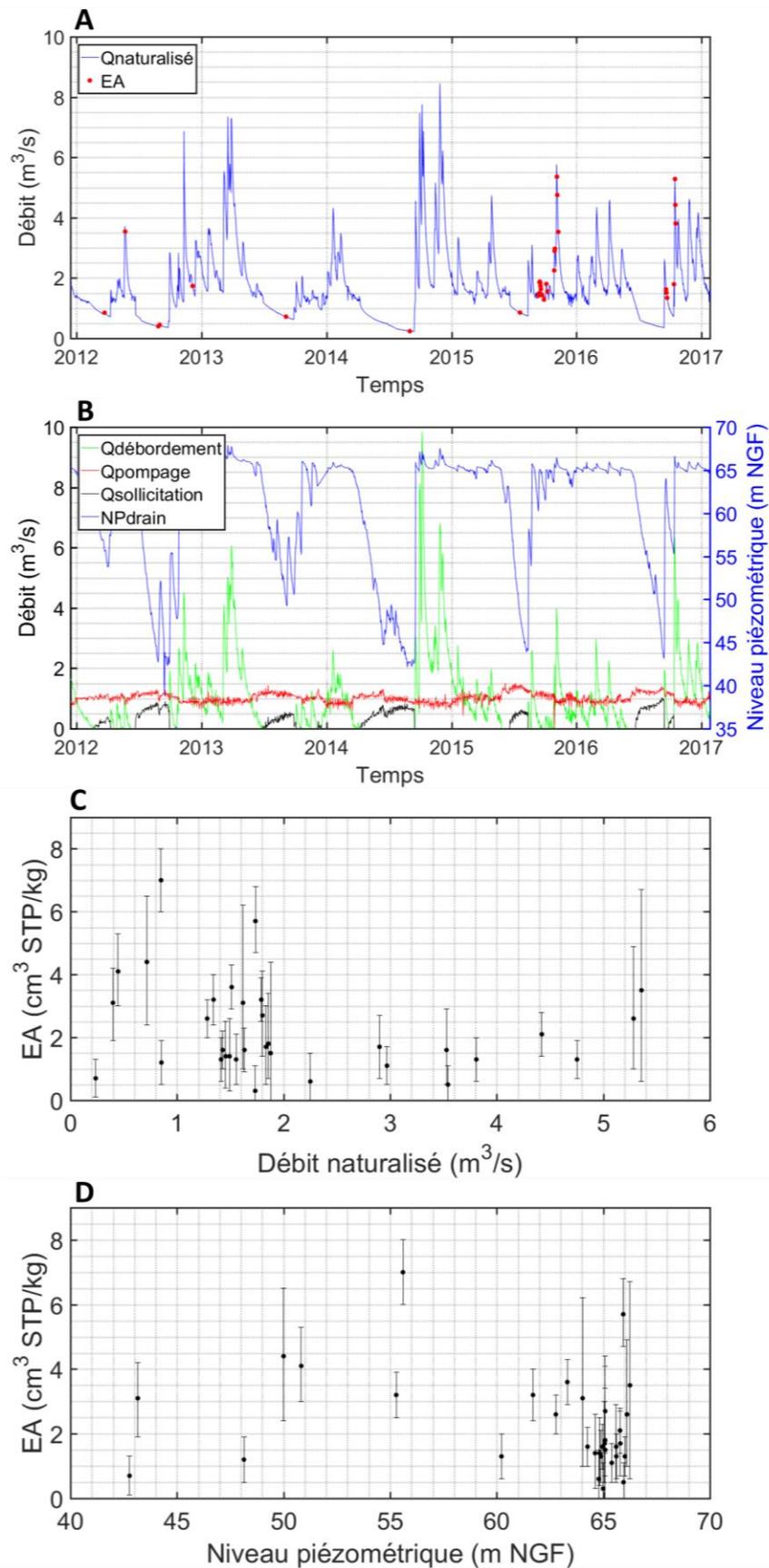
Dans un second temps, l'étude s'est portée sur la compréhension à une échelle très locale de l'évolution de l'EA entre la matrice et les drains en période de crue sur le site expérimental du Terrieu (observatoire Medicyss). Des prélèvements en forages de gaz dissous ont été effectués à l'automne 2019, durant un épisode de recharge de type épisode Cévenol. Cette étude à l'échelle locale a pour but d'estimer les rôles respectifs du drain et de la matrice dans le processus de formation de l'EA et de tester les hypothèses apportées dans le chapitre précédent (chapitre 3 – section 4.2).

## 1 EA mesuré à l'échelle du bassin d'alimentation (source du Lez)

### 1.1 Evolution de l'EA en fonction de variables hydrologiques

La gamme de valeurs d'EA observées à la source du Lez ( $0.3 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg} < \text{EA} < 7 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$ ) est inférieure à la gamme de valeurs d'EA observées à la source du Durzon (jusqu'à  $11 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$ ) en période de basses eaux. En moyenne, l'EA mesuré à la source du Lez ( $2.2 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg} \pm \sigma = 1.5 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$ ) est inférieure à l'EA mesuré à la source du Durzon ( $5.2 \text{ cm}^3$

STP/kg  $\pm \sigma = 2.8 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$ ) et la dispersion des valeurs d'EA mesurées autour de la moyenne est plus importante dans les échantillons de la source du Durzon que de la source du Lez.



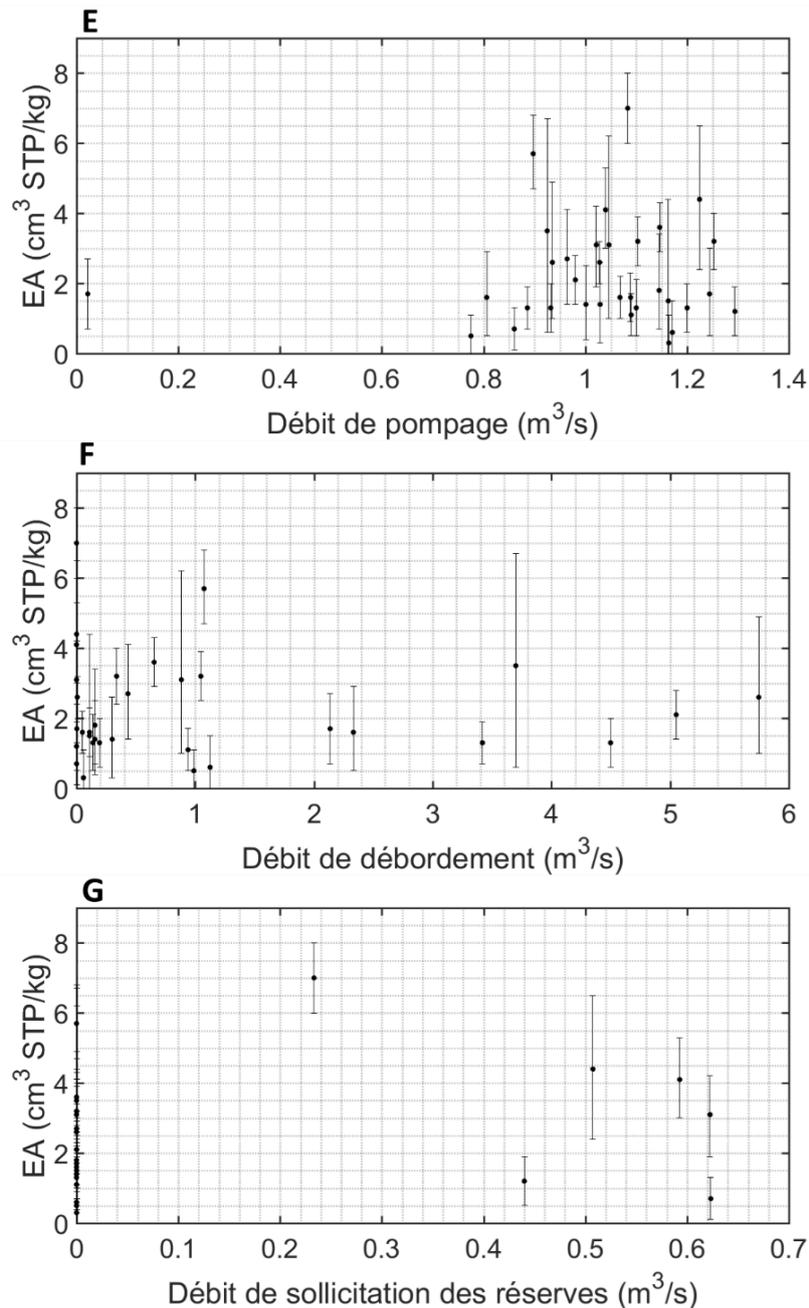


Figure 35 : Evolution du débit naturalisé de la source du Lez et positionnement des différents prélèvements des gaz dissous (A) – Décomposition du débit naturalisé à la source en fonction du débit de pompage, de sollicitation des réserves et de débordement et évolution de la piézométrie du drain terminal (B) - Evolution de l'EA mesuré à la source du Lez en fonction de différentes variables hydrologiques C) le débit naturalisé, D) le débit de pompage, E) le débit de sollicitation des réserves calculé et F) le niveau piézométrique du drain terminal

A la source du Lez, la plus grande valeur d'EA ( $7 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$ ) est mesurée pour un débit naturalisé faible, inférieur à  $1 \text{ m}^3/\text{s}$  (Fig 35 - C). Cependant, pour cette même valeur de débit, de très faibles EA sont également mesurées (jusqu'à  $0.7 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$ ). Les périodes d'étiage ne possèdent donc pas une signature d'EA particulièrement importante, comme c'est le cas à la source du Durzon. De plus, des valeurs similaires d'EA, comprises entre  $3$  et  $4 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$  sont obtenues aussi bien pour des faibles débits en période d'étiage ( $Q_{\text{naturalisé}} < 1 \text{ m}^3/\text{s}$ ) que pour des

débits élevés correspondants à des pics de crue ( $Q_{\text{naturalisé}} > 4 \text{ m}^3/\text{s}$ ). Ainsi, aucune relation particulière ne semble relier le débit naturalisé et l'EA mesurés à la source du Lez (Fig 35 - C).

Les variations du signal d'EA ont ensuite été mises en regard du niveau piézométrique du drain terminal (Fig 35 D), du débit de pompage (Fig 35 – E) et du débit de débordement (Fig 35 – F). Ces variables hydrologiques permettent une caractérisation du fonctionnement hydrodynamique de l'aquifère du Lez. Le niveau piézométrique du drain terminal varie entre 43 m NGF et 66 m NGF et le débit de débordement varie entre  $0 \text{ m}^3/\text{s}$  et  $6 \text{ m}^3/\text{s}$ . La distribution des données d'EA ne semble pas montrer de tendance particulière en fonction de la variation des différentes variables hydrologiques précédentes. Aucune signature d'EA ne semble se dégager en fonction d'une quelconque condition hydrologique.

Pour finir, l'EA a été mis en regard du débit de sollicitation des réserves calculé par le modèle de Ladouche et al., (2014). La sollicitation des réserves ne se faisant que lorsque la source ne déborde pas, seules six données d'EA peuvent être confrontées à un débit de sollicitation (Fig 35 – G). Ces points échantillonnés correspondent à des périodes d'étiage si on se place sur l'hydrogramme naturalisé de la source du Lez. Une relation inverse semble se dessiner : les EA les plus élevés sont mesurés pour les faibles débits de sollicitation des réserves.

A l'issue de cette première étape d'investigation, la dynamique d'EA calculé à la source du Lez semble être liée à des processus d'écoulement plus complexes que ce qui a pu être observé à la source du Durzon. Dans une seconde étape, nous nous sommes intéressés à la zone au plus proche des pompes et à l'impact du pompage sur les variations du niveau d'eau au cours du cycle hydrologique et le lien potentiel avec la formation d'EA.

## 1.2 Evolution de l'EA en période d'étiage

En période d'étiage, la source du Lez ne déborde pas et le pompage induit une sollicitation des réserves. La figure 36-B présente l'évolution de l'EA mesuré à l'étiage en fonction du volume de réserves sollicitées correspondant. Ce dernier est calculé en intégrant le volume du début de la sollicitation des réserves jusqu'au temps  $t$  d'échantillonnage, ceci pour chaque échantillonnage à l'étiage (Fig 36-A).

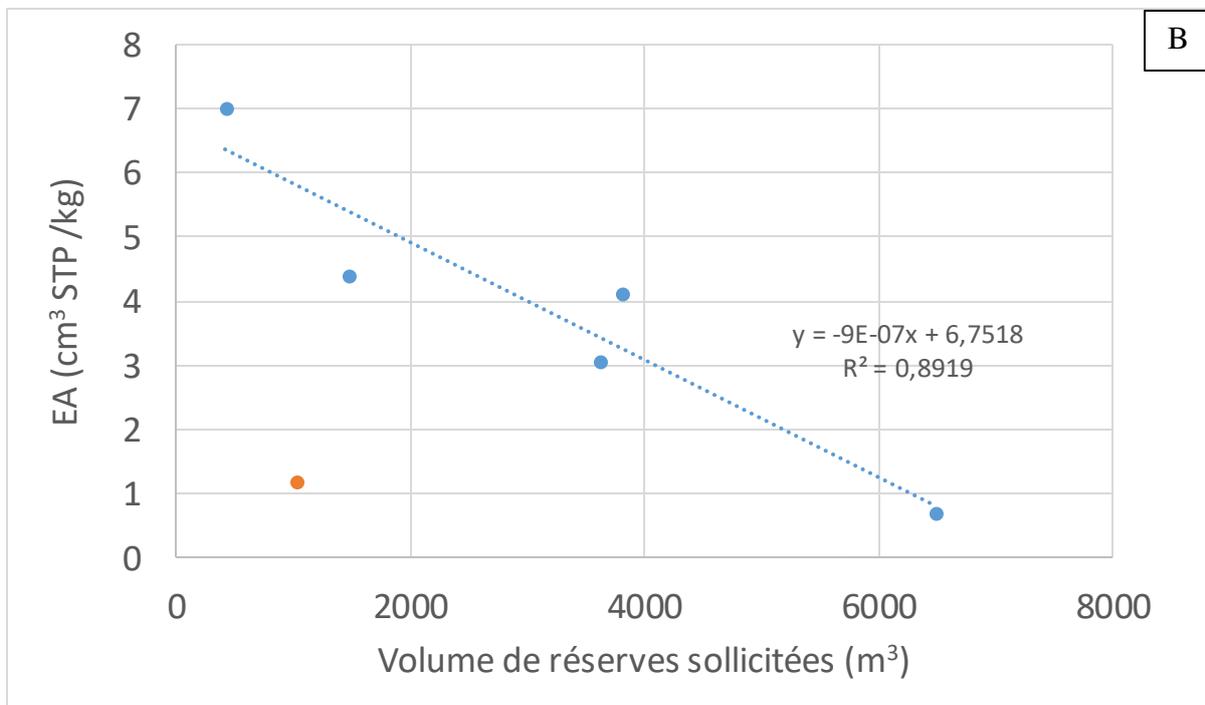
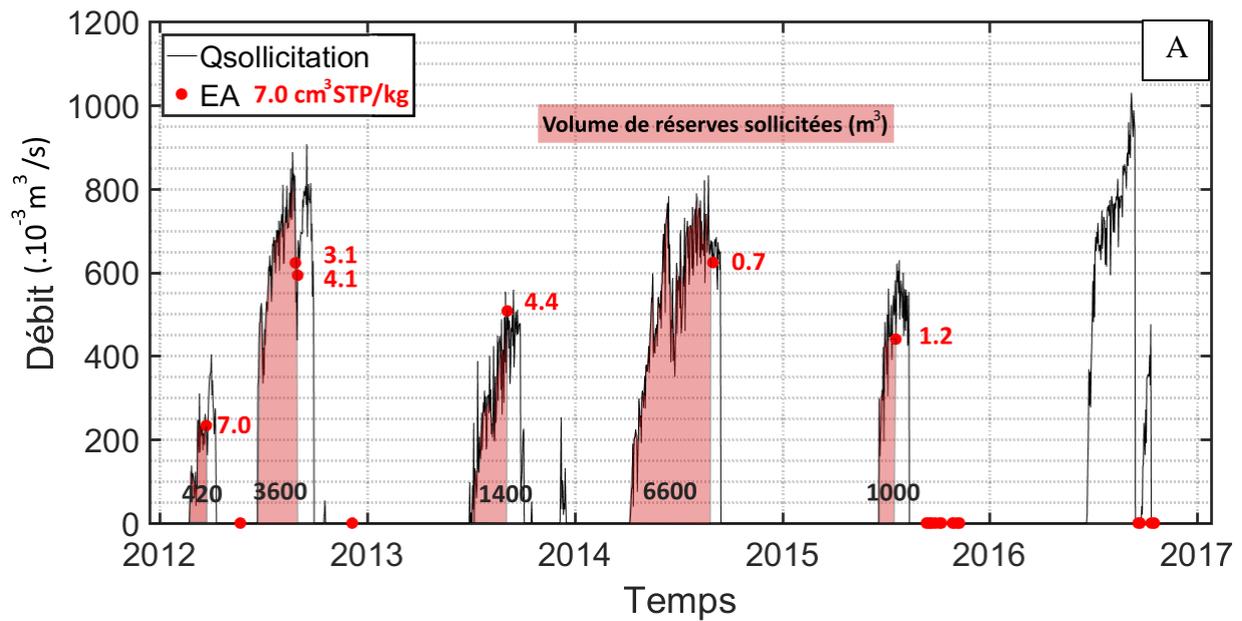


Figure 36 : (A) Position temporelle des échantillons de gaz dissous sur les débits de sollicitation des réserves et des volumes de réserves calculés – (B) Evolution de l'EA mesuré à la source en période d'été en fonction du volume de réserves sollicitées calculé correspondant au débit écoulé depuis le début de la sollicitation jusqu'à l'échantillonnage

Plus le volume de réserves sollicitées est important, plus l'EA mesuré à la source diminue. Dans le cadre conceptuel d'échange drain / matrice, cette relation suggère que plus le volume de réserves sollicitées est important, plus on sollicite les parties matricielles qui sont « éloignées » du réseau de drainage présentant de faibles EA. Il s'agit donc de zones pour lesquelles les variations de niveau d'eau provoquées par les échanges drain / matrice lors de la recharge sont

plus faibles, ce qui induit un potentiel de formation d'EA plus faible expliquant la relation observée Fig 36-B.

La formation d'EA suppose la présence d'une zone non saturée sur le système permettant la présence d'air qui sera piégé au moment de l'augmentation du niveau piézométrique. Les calcaires du Jurassique supérieur composant l'aquifère du Lez affleurent au niveau du compartiment situé à l'Ouest de la faille de Corconnes-Les Matelles (environ 150 km<sup>2</sup> - Fig 37). Puis le système passe en aquifère captif à l'Est de la faille, compartiment où se situe la source. La zone de recharge semble donc être un lieu de formation d'EA.

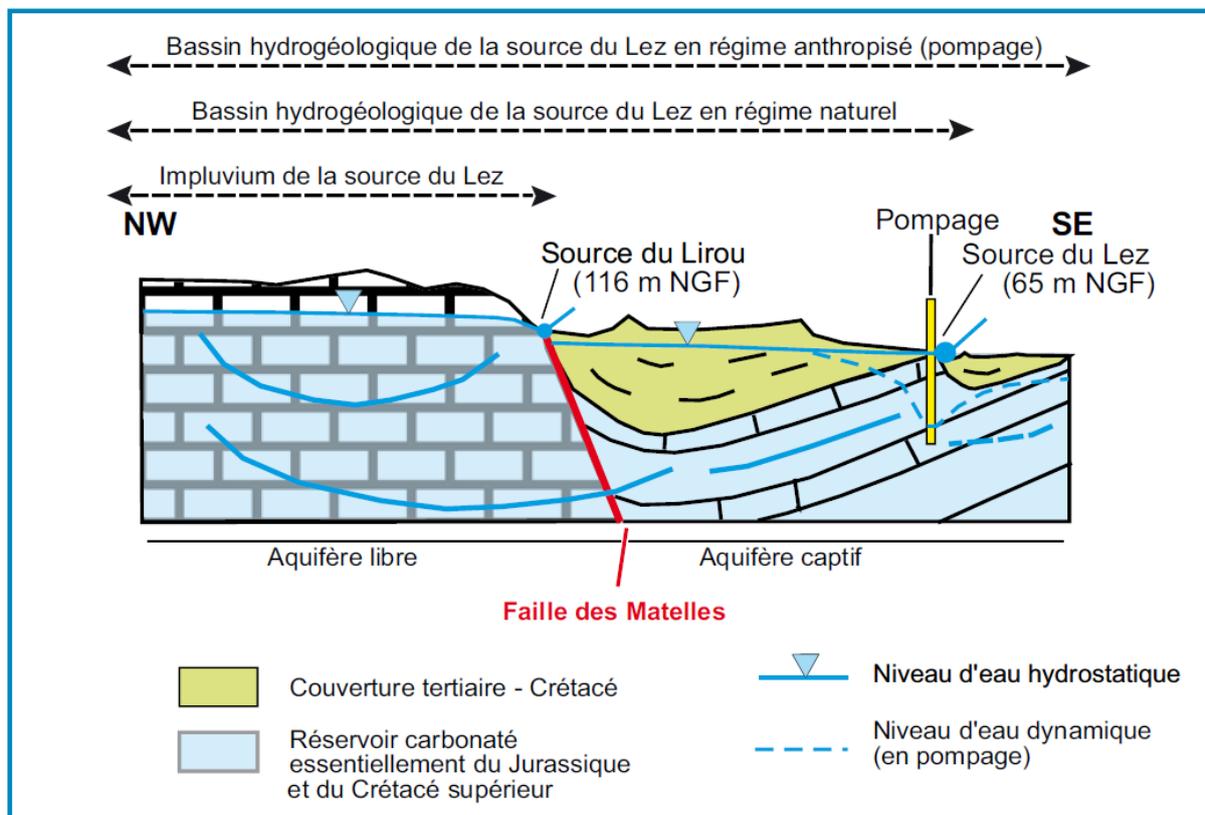


Figure 37 : Coupe hydrogéologique simplifiée de l'aquifère karstique du Lez (d'après Maréchal et al., 2013)

### 1.3 Synthèse de l'évolution de l'EA à la source du Lez

Lors d'un épisode de recharge, la matrice est rechargée à la faveur des échanges drains / matrice. Sur la zone libre de l'aquifère, les mises en charge au sein de la matrice permettent le piégeage de bulles d'air. La pression hydrostatique appliquée sur les bulles d'air est un paramètre prédominant sur la quantité d'EA formé (Holoher et al., 2002), c'est au niveau de la matrice la plus proche du réseau de drainage que les mises en charge sont les plus importantes et que la quantité d'EA formé sera également la plus importante. En période d'étiage, la source ne déborde pas et le débit pompé est expliqué par une sollicitation des réserves. Les parties

matricielles les plus proches du réseau du drainage sont sollicitées en premier et dans la zone libre, ces dernières sont chargées en EA. Plus le volume de réserves sollicitées est important, plus on sollicite des masses d'eau éloignées du réseau de drainage et donc avec une signature d'EA plus faible. Au prochain épisode de recharge, les réserves seront rechargées et il y aura à nouveau une formation d'EA.

A l'heure actuelle, aucun lien n'a pu être établi entre l'EA mesuré en hautes eaux et les paramètres hydrodynamiques.

Ces premiers résultats suggèrent que la gestion active du karst du Lez peut avoir un impact sur l'évolution complexe des EA calculés à la source du Lez. Le travail de compréhension de l'évolution de l'EA au cours du cycle demande à être poursuivi. Une investigation du lien entre quantité d'EA formé et variations de la mise en charge pourrait être menée.

## 2 EA mesuré à l'échelle locale (site expérimental du Terrieu)

### 2.1 Le site du Terrieu

Au cours de ces travaux de thèse, des données d'EA ont été acquises à une échelle plus locale du bassin d'alimentation du Lez : sur le site expérimental du Terrieu. Il se situe à une quinzaine de km au Nord de Montpellier, à proximité du ruisseau temporaire du Terrieu et au niveau d'une zone d'affleurement du Berriasien (Crétacé inférieur). Ce site expérimental est caractérisé par la présence de 21 forages profonds (Fig 38) qui atteignent la zone de transition entre le Berriasien et le Jurassique Supérieur à une soixantaine de mètres de profondeur. A l'échelle du site, l'aquifère du Lez est libre. La zone d'infiltration peut atteindre une trentaine de mètres en moyenne à l'échelle du site. Du fait de l'affleurement des calcaires et de la proximité de la rivière intermittente du Terrieu, des infiltrations peuvent être observées dans certains forages lorsque que le Terrieu coule (Girona, 1978) à la faveur de fractures et de conduits.

Jazayeri Noushabadi (2009) définit la hiérarchie du réseau de fractures et il présente un schéma conceptuel qui classe les forages du site expérimental du Terrieu en trois catégories : i) les forages types matriciels ayant la plus faible perméabilité, ii) les forages types fractures correspondant au second niveau du réseau de fractures et iii) les forages types conduits ayant la plus forte perméabilité et des évidences de karstification (fig 38). Cette classification permet la distinction des forages représentatifs des entités capacitives et ceux représentatifs des entités transmissives. Sur la base de cette classification, nous avons cherché à établir si différentes

signatures d'EA étaient observés entre les forages implantés dans l'entité capacitive et ceux recoupant le réseau de drainage bien développé du karst.

Au cours des trois années de thèse, des mesures de Ne-Ar-N<sub>2</sub> ont été effectuées au sein de six forages du site expérimental du Terrieu, nous permettant ensuite de calculer l'EA (tableau 4). Le suivi s'est focalisé sur deux épisodes de recharge entre septembre et octobre 2019. Les forages P2 et P20 ont été assimilés aux forages représentatifs d'une entité transmissive soit un drain ; les forages P4, P10 ont été assimilés aux forages représentatifs de l'entité transmissive soit la matrice ; les forages P17 & P5 sont assimilés à un ensemble fracturé.

Les gaz dissous (néon-argon-azote) ont été prélevés dans des bouteilles en verre de 500 mL après avoir renouvelé trois fois le volume. Ces dernières ont été fermées par des bouchons en caoutchouc et scellées par une bague métallique. Une pompe MP1 Grundfos a été utilisée pour pomper l'eau dans des forages. La mesure des gaz dissous a été faite par la plate-forme d'analyse Condate Eau (Université de Rennes). L'extraction est basée sur une méthode de head-space et la mesure est faite par spectrométrie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur catharomètre ( $\mu$ GC 3000 - SRA), avec une précision de 8% pour le néon et de 5% pour l'argon et l'azote.

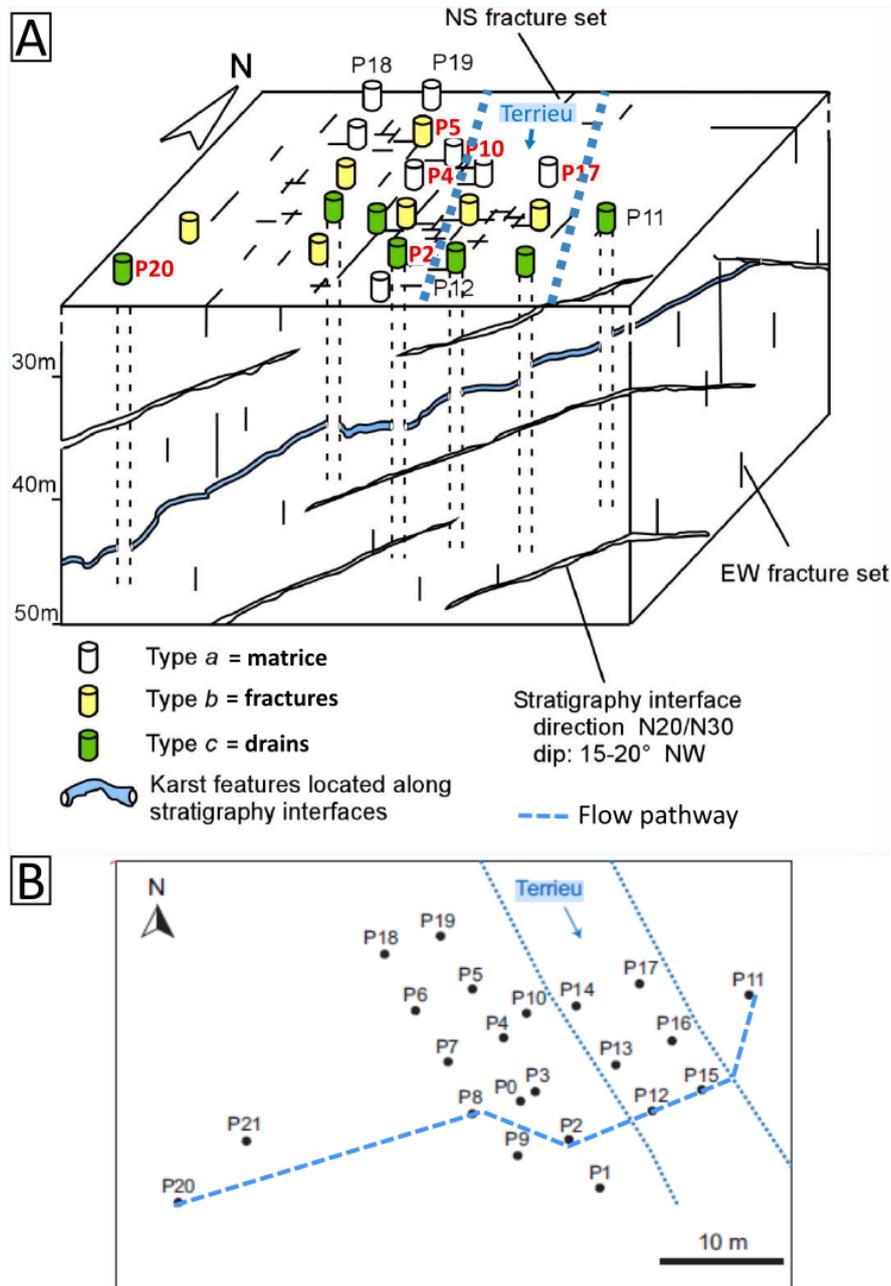


Figure 38 : (A) Position et classification des forages vue sur un bloc 3D schématique avec report de l'orientation des familles de fractures principales et des joints de stratification qui contrôle l'orientation du drain karstique – (B) Schéma de la position des forages, d'une continuité d'écoulement et du cours d'eau intermittent du Terrieu vue de haut – (modifié d'après Jazayeri Noushabadi, 2009 et Dausse 2015)

## 2.2 Signatures d'EA en fonction des entités drains / matrice et de la recharge

Un premier épisode de recharge est observé à la fin du mois de septembre (21 et 22 septembre) avec un cumul de pluie d'environ 40 mm (Fig 39). Aucun écoulement de surface important n'est mesuré dans le cours d'eau du Terrieu et la source du Lez ne déborde pas. Néanmoins, des variations de charge au niveau de la source du Lez et au niveau du piézomètre P5 sur le site expérimental sont enregistrées, d'environ 7 m dans les deux cas (en fonction de la précision de la mesure). Le premier échantillonnage de gaz dissous dans les forages du Terrieu est effectué

au moment du pic de variation du niveau piézométrique (entre le 24 et 26 septembre). Aux vues des incertitudes, il est difficile d'affirmer que les signatures d'EA mesurées à ce moment sont différentes.

Un second épisode de recharge, plus important (cumul de 161 mm) est mesuré à la fin du mois d'octobre. Celui-ci entraîne une augmentation du niveau d'eau dans les forages d'environ 15 m (Tableau 4) et un écoulement du cours d'eau intermittents du Terrieu à partir du 22/10/2019 et ceci pendant 4 jours (Fig 39). Avant la recharge, l'EA varie de 1 à 4.5 cm<sup>3</sup> STP/kg et les gammes hautes d'EA sont obtenues à partir de forages représentatifs de l'entité capacitive du karst (i.e. P4 & P10, moyenne = 4 cm<sup>3</sup> STP/kg, std = 0.7) tandis que P17 & P20 ont les EA les plus faibles calculés (Tableau 4). Après l'épisode pluvieux du mois d'octobre, la gamme de variation de l'EA calculé dans les ouvrages « drains » apparaît significativement supérieure (jusqu'à 7,5 cm<sup>3</sup> STP/kg) aux valeurs préexistantes dans le drain () mesurée en septembre, ce qui indique que de l'EA s'est formé au cours de cette épisode de recharge. Dans le détail, les forages représentatifs de l'entité transmissive du karst montrent une nette augmentation avec  $\Delta EA = + 4.5 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$  et  $+ 3.3 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$  pour P2 & P20 respectivement tandis que les forages représentatifs de l'entité capacitive du karst, P4 & P10, montrent une légère diminution avec  $\Delta EA = -2 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$  et  $-2.8 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$  respectivement (Fig 39).

Dans les ouvrages P5 & P17 (ouvrages « type fracture »), une tendance à l'augmentation des EA semblent être observée suite à l'épisode d'octobre 2019, cependant, les plages de variations sont beaucoup plus faibles avec  $\Delta EA = +1.5 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$  et  $+1.3 \text{ cm}^3 \text{ STP/kg}$  respectivement. Les variations des valeurs d'EA mises en évidence dans les différents forages après l'épisode de recharge d'octobre 2019 semblent être liées aux caractéristiques structurelles du karst.

Le site d'étude est également sous l'influence de la recharge locale par les pertes du cours d'eau intermittent du Terrieu qui se produit à la faveur de fractures et conduits subverticaux (Girona, 1978; Mahler et al., 2000). Cette infiltration de surface pourrait induire au début du phénomène de crue, une augmentation brutale de la charge des conduits et la mobilisation de l'eau pré-existante dans les drains vers la matrice tel que décrit dans le cadre du schéma conceptuel des échanges drains-matrices. Ce mécanisme pourrait expliquer le fait qu'une diminution des EA de la matrice semble être observée suite à l'épisode de recharge d'octobre 2019 (de 4 à 1.5 cm<sup>3</sup> STP/kg). Lors de la décrue, si on accepte l'idée que l'eau alors présente dans les drains provient majoritairement de l'infiltration des pertes de l'écoulement de surface (Terrieu), on ne peut pas exclure qu'une partie du transfert verticale en direction de la zone noyée se fasse suivant un écoulement turbulent. Ces conditions d'écoulement pourraient être un processus permettant un

apport de bulles d'air et donc la formation d'excès d'air tel qu'observé lors de cette étude. Ce processus de formation d'EA reste une hypothèse et n'a été observé pour l'heure qu'à l'échelle du site expérimental du Terrieu. Conceptuellement, l'EA se forme plus favorablement dans les milieux poreux type matrice que dans les larges fractures ou drains, ce qui contredit les observations faites sur le site expérimental du Terrieu.

A l'heure actuelle, il nous est encore difficile de proposer un schéma conceptuel clair permettant d'expliquer l'évolution des signatures d'EA des différents ouvrages et d'établir un lien avec l'évolution de l'hydrodynamique du site. Il est difficile d'affirmer, aux vues des incertitudes analytiques, que les signatures d'EA des ouvrages représentatifs de la matrice et des conduits soient significativement différentes lors du premier prélèvement (« avant la recharge » Fig 39). Par contre, la dynamique d'évolution de l'EA au cours de la recharge semble différente selon l'objet karstique recoupé par le forage (soit matrice ou drain). Il apparaît nécessaire de mettre en regard l'évolution des signatures d'EA et les variations de niveau piézométrique entre les différents ouvrages. Malheureusement, pour des raisons de manque de données sur le site du Terrieu, cet aspect n'a pas pu être traité durant la thèse.

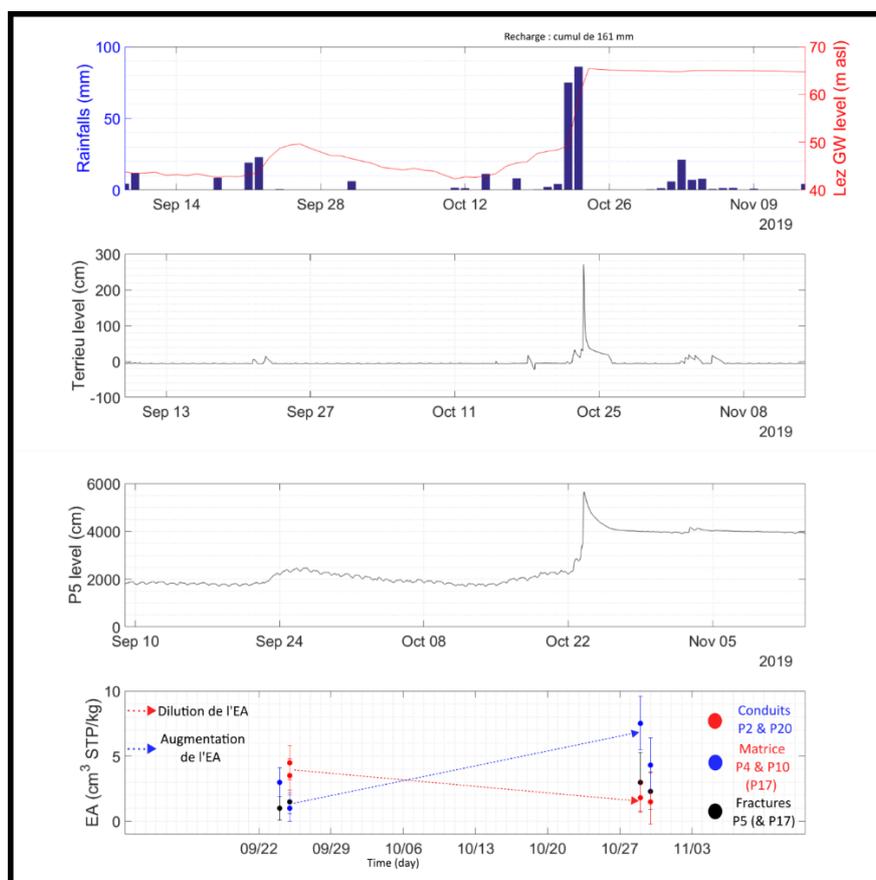


Figure 39 : Précipitations, niveau d'eau à la source du Lez, Niveau d'eau dans le cours d'eau du Terrieu, niveau d'eau dans le forage P5 et concentrations d'EA des différents ouvrages

Tableau 4 : Gaz dissous, EA et paramètres physico-chimiques mesurés sur les différents forages du site expérimental du Terrieu

Name	Date	Hydrological State	Type	EA (cm <sup>3</sup> STP/kg)	± (cm <sup>3</sup> STP/kg)	SpC (µS/cm)	Temperature (°C)	Piezometric Level (m asl)
Terrieu-P17	24/09/2019	Lowflow	Fracture	1	0.9	736	16.7	49.06
Terrieu-P5	25/09/2019		Fracture	1.5	0.9	674	16.3	49.47
Terrieu-P10	25/09/2019		Matrice	4.5	1.3	705	17.5	49.21
Terrieu-P4	25/09/2019		Matrice	3.5	1.3	674	17.2	48.91
Terrieu-P2	24/09/2019		Conduit	3	1.1	693	15.8	49.17
Terrieu-P20	25/09/2019		Conduit	1	1	715	15.3	49.60
Terrieu-P17	30/10/2019	Highflow	Fracture	2.3	1.5	626	14.6	65.39
Terrieu-P5	29/10/2019		Fracture	3	2.3	600	14.3	65.98
Terrieu-P10	29/10/2019		Matrice	1.8	1.3	357	14.7	65.56
Terrieu-P4	30/10/2019		Matrice	1.5	2.2	583	14.5	65.16
Terrieu-P2	29/10/2019		Conduit	7.5	2.1	628	14.5	65.54
Terrieu-P20	30/10/2019		Conduit	4.3	2.1	625	14.2	65.45

### 3 Conclusions sur la comparaison des sites

A l'échelle du bassin d'alimentation, le signal d'EA mesuré sur le site du Lez est en moyenne plus faible et plus tamponné que le signal d'EA mesuré sur le site du Durzon et le lien entre le débit et l'EA n'a pas pu être mis en évidence comme cela a pu être le cas à la source du Durzon.

L'étude du signal d'EA à la source du Lez montre une certaine complexité d'évolution comparé à ce qui a pu être observé sur le Durzon. L'étude exploratoire menée dans le cadre de ce sujet de thèse suggère que le signal d'EA mesuré en période d'étiage est anti-corrélé au volume de réserves sollicitées par le pompage. La gestion active de l'aquifère du Lez pourrait donc être à l'origine des variations d'EA mesurées à la source (lien observé uniquement à l'étiage). La source du Lez présente de faibles variations des isotopes stables de l'eau en comparaison au signal de la pluie. Ces résultats suggèrent que l'aquifère du Lez peut-être caractérisé comme étant un système possédant une importante capacité de stockage (Batiot-Guilhe et al., 2014) avec donc une certaine inertie qui pourrait expliquer le signal tamponné d'EA à la source du Lez. Ainsi, il n'est pas exclu que localement le système est soumis à des zones de fortes signatures d'EA, mais qu'au niveau de la source, ce signal soit tamponné par l'inertie du système.

A l'échelle du site du Terrieu, des modifications de signature d'EA sont observées entre des conditions de pré-recharge ou de post-recharge au sein de la matrice et des drains. Néanmoins, la modification des signatures d'EA ne suit pas le schéma de formation d'EA présenté dans le chapitre précédent appliqué au site du Durzon, relatif à un piégeage de bulle d'air préférentiel au sein de la matrice et donc les valeurs d'EA les plus élevées en période de basses eaux lorsque l'écoulement est principalement expliqué par la vidange de l'entité transmissive du karst. Sur le site du Terrieu, l'EA mesuré dans les drains semble influencé par un écoulement en provenance de la perte, observation qui ne peut pas être étendue à la matrice.

La campagne d'échantillonnage menée sur le site expérimental du Terrieu était dans un premier temps à visée exploratoire. L'objectif était d'investiguer si à l'échelle du forage des signatures différentes d'EA entre matrice et conduits pouvaient être obtenues. Le caractère exploratoire de cette expérimentation de terrain explique le large pas de temps d'échantillonnage, soit une mesure avant et une mesure après l'épisode de recharge. Les résultats obtenus à l'issue de ce premier test encouragent à mener une acquisition de données supplémentaires afin d'avoir une meilleure compréhension des processus mis en jeu pour expliquer les signatures d'EA observées et leurs dynamiques dans les différents ouvrages. Pour cela il serait bien de :

- Tester la répétabilité i) des gammes de signature d'EA obtenues en fonction des ouvrages et ii) de la dynamique d'évolution de ces dernières à la suite d'un épisode de recharge ;
- Obtenir une meilleure résolution de l'évolution des signatures d'EA entre les ouvrages au cours d'un épisode de recharge. Un échantillonnage journalier commençant en condition d'étiage et se terminant lors d'un retour en régime quasi-stationnaire, l'épisode de recharge étant assimilé à un régime transitoire, pourrait être un bon début.

#### 4 Apport d'un suivi continu de gaz dissous

Les traceurs géochimiques font partie intégrante de la palette d'outils que possède l'hydrogéologue pour comprendre les dynamiques d'écoulement au sein d'un aquifère. Permettant d'obtenir des informations complémentaires à l'hydrodynamique (telles que l'origine de l'eau, ses temps de résidence, des connaissances sur les cycles géochimiques et la qualité de l'eau), les données géochimiques possèdent un point faible qui réside dans leur modalité d'acquisition. En effet, les schémas traditionnels d'échantillonnage puis d'analyse sont souvent basés sur un échantillonnage hebdomadaire ou mensuel. Sur de courtes durées, du suivi ponctuel journalier peut être mis en place, pour le suivi d'évènements rapides tels que les crues. Cependant ces suivis ne peuvent pas être maintenus dans la durée tant ils sont chronophages et coûteux d'un point de vue logistique, ce qui limite le suivi d'évènements rapides, extrêmes, imprédictibles ou de manière générale dont l'échelle temporelle caractéristique est inférieure à la fréquence d'échantillonnage. La chronique de données d'EA à la source du Durzon illustre correctement la difficulté d'échantillonner les pics de crues : seules deux pics de crue ont été échantillonnées sur un total de 17 données.

C'est cependant lors de ces évènements rapides et/ou extrêmes que des modifications en terme de dynamiques d'écoulement sont observées. Les crues constituent des épisodes de recharge durant lesquels des inversions de gradient entre le drain et la matrice se mettent en place. Il serait alors intéressant de pouvoir suivre de façon plus fine, soit à un pas de temps infra-journalier, les gaz dissous afin de pouvoir mieux contraindre le mécanisme de formation de l'EA.

Dans l'optique de mieux comprendre le processus de formation de l'EA au sein des aquifères karstiques, l'acquisition d'un signal continu de gaz dissous à l'aide d'un Continuous Flow Membrane Inlet Mass Spectrometer (CF-MIMS) a été effectué à la source du Lez lors d'un épisode de recharge intense. Partant de l'hypothèse que l'EA est formé à la suite de variations

du niveau d'eau et d'échanges drains/matrice permettant un piégeage de bulles d'air dans la matrice karstique, il semble alors intéressant d'avoir à disposition un suivi continu des variations de niveau d'eau de la zone noyée. Le bassin d'alimentation du Lez apparaissait alors comme un parfait candidat pour être le site d'étude. En effet, ce bassin karstique est toujours très intensément étudié et fait l'objet de suivis quantitatifs (piézométrie, débit) et qualitatifs (conductivité électrique, température, fluorescence de la matière organique, radon et des prélèvements chimiques tels que la bactériologie, le gadolinium). Ce réseau de suivi permet une vision de l'évolution des niveaux d'eau dans des ensembles représentatifs du compartiment transmissif et capacitif de ce karst (16 piézomètres sur le bassin d'alimentation) avec notamment un suivi en continu et une sonde dans le drain terminal de la source du Lez par exemple) et du compartiment capacitif (dynamique plus tamponnée du niveau d'eau enregistré au forage du Laudou (n° BSS002ERP) par exemple). L'idée était donc d'avoir la possibilité de mettre en regard direct les variations d'EA mesurées à la source à un pas de temps infra-journalier aux variations du niveau d'eau et de débit (pompage, de débordement en crue notamment).

# Chapitre V : Multiple flow origins of karst aquifers during recharge events underlined by high frequency dissolved gases monitoring – case of the Lez spring (South of France)

*Ce chapitre est rédigé sous la forme d'un article scientifique. Il est actuellement en cours de relecture par les co-auteurs et il est prévu de le soumettre à Journal of Hydrology avant la date de soutenance*

L. Pérotin<sup>1</sup>, B. Ladouche<sup>2</sup>, V. de Montety<sup>1</sup>, V. Bailly-Comte<sup>2</sup>, T. Labasque<sup>3</sup>, E. Chatton<sup>3</sup>, C. Bouchez<sup>3</sup>, A. Guillou<sup>5</sup>, V. Vergnaud<sup>3</sup>, S. Tweed<sup>4</sup>, C. Batiot-Guilhe<sup>1</sup>, JL. Seidel<sup>1</sup>

1: HydroSciences Montpellier (HSM), University of Montpellier, CNRS, IRD, Montpellier, France, 300 avenue Emile Jeanbrau 34090 Montpellier, France

2: NRE, BRGM, University of Montpellier, Montpellier, France, Water Environment & Ecotechnologies Division, 1039 rue de Pinville, F-34000 France Montpellier, France

3: Plateforme Condate Eau, OSUR-Geosciences Rennes, Université Rennes1-CNRS, 35042 Rennes, France

4: UMR G-eau, IRD, Montpellier, France

5: Domaine Universitaire d'Annecy - 5 chemin de Bellevue – Annecy-le-Vieux - B.P. 80439 - 74944 Annecy, France

Abstract: Studies using environmental tracers are generally based on punctual field sampling. However, in karst systems the response to rainfalls and so dynamics can vary rapidly, at hourly or daily time-scale. Therefore, punctual measurements of the hydrogeochemical tracers can be limiting in the representation of the system. High frequency tracer monitoring is therefore of great interest as it enables us to follow, continuously, the evolution of tracers over time in dynamic systems. Continuous monitoring of dissolved gases (noble gases and reactive gases) was performed at the karstic spring of the Lez using a Continuous Flow Membrane Inlet Mass Spectrometer (CF-MIMS), during an intense recharge event in the autumn of 2019 (two months of continuous record). CFC have been samples during low flow condition in a borehole

representative of the karstic aquifer. A correlation was observed between the continuous helium signal and the evolution of electrical conductivity and chlorides at the spring. These tracers provide information on the participation of a deep flow in the spring flow, whose contribution peaks during floods. We used an event-based analysis to discriminate the various flows contributing to the spring (i.e. karstic water from the main aquifer and the deep flow component). From this monitoring and by coupling with several dating tracers (CFC,  $^4\text{He}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ), residence times of the different reservoirs at the spring have been determined. In this study, we developed an innovative approach, of helium dating, using a calibration by CFC tracers to avoid  $^4\text{He}$  diffusive process that occur between matrix and fractures and might induce bias in ages. A residence time of 50 years has been calculated from a CFC exponential flow model. The deep flow contribution has been estimated to be more than 1000 years with the  $^4\text{He}$  calibrated dating method.

Keywords:  $^4\text{He}$ ,  $^{14}\text{C}$ , CFC, residence time, karstic aquifer, deep flow origin

## 1 Introduction

Karstic aquifer outcrops comprise 14% of the world's ice-free land (Stevanović, 2019), and are an important source of water supply (c. 10% of the global population's drinking water and, in some zones, are the only water resource available). However, the water supply is going to increase due to the predicted increase in population, concentrated in urban areas (Cudennec et al., 2007; Iglesias et al., 2007). Thus, studies for a better comprehension of karstic systems at the catchment or regional scale are essential to the good management of the resource. However, the understanding of karstic flows may be challenging since these aquifers are known for their very high heterogeneity. Drainage in karstic systems consist of preferential pathways through a conduit network embedded in a porous matrix which is generally a low permeable entity (Ford and Williams, 2007). This structural heterogeneity causes a high contrast of permeability between matrix and conduits, which has led some authors to speak of the "duality of karst" (Király, 2003) :

- Duality of the infiltration processes: which involves the slow infiltration into the low permeable matrix vs. rapid infiltration into the conduit network;
- Duality of the groundwater flow field: low flow velocities in the porous media vs. high flow velocities in the conduit network;
- Duality of the discharge conditions: diffuse drainage from the low permeability matrix vs. concentrated discharge from the channel network at the spring.

The dynamics of aquifer recharge can vary between the different compartments of the karst, modifying the inputs characteristics to the system and making the system difficult to study. In addition, the subsequent mixing with lateral groundwater flows makes the understanding of the system even more challenging.

Measurements of the physical hydrodynamic parameters do not inform about the various types of waters contributing to the flow at the spring. In comparison, the monitoring of the water chemical composition and evolution at the spring gives information on water origins and mixing, assuming that the different groundwater reservoirs have distinct chemical signatures (Emblanch et al., 2003; Aquilina et al., 2005). In addition, water chemistry provides more general information on the water-rock interaction processes that can qualitatively inform on the groundwater residence times. Associating these elements with dedicated groundwater residence time tracers is a robust method to understand and constrain the system under study (Ranchoux, 2020).

Among the residence time tracers commonly used, noble gases have been used via the association with a decay law (Radon-222:  $^{222}\text{Rn}$ ) and the accumulation over time (Helium-4:  $^4\text{He}$ ) (Torgersen, 1980; Heaton, 1984; Busenberg and Plummer, 1992; Gardner et al., 2011; Wei et al., 2015; Gil-Márquez et al., 2020). Anthropogenic atmospheric gases, such as chlorofluorocarbons (CFCs), are also useful groundwater dating tracers (International Atomic Energy Agency, 2006). Their industrial production started in the 1940s, which despite the recent declines in atmospheric concentrations, makes them suitable for the age dating of 'young' groundwaters (<80 to 100 years). Such information from the anthropogenic gas tracers is valuable for conceptualizing groundwater flow and mixing processes (Darling et al., 2012). The interpretation of these gases as dating tracers commonly involves the use of lumped parameter models to fit the data to a conceptual mixing model of defined flow (Małozzewski and Zuber, 1982; Malozzewski and Zuber, 1993; International Atomic Energy Agency, 1996). Among the models using only the mean residence time as parameter, the piston flow model assumes there is no mixing, while the Exponential Mixing Model considers mixing of multiple flowlines (Jurgens et al., 2012). In addition, the coupling of dating tracers with different groundwater residence time ranges is particularly interesting in karstic systems to determine the residence time of each of the different flow pathways.

Studies using environmental tracers are generally based on punctual field sampling. However, in karst systems the response to rainfalls and so dynamics can vary rapidly, at hourly or daily time-scale. Therefore, punctual measurements of the hydrogeochemical tracers can be limiting

in the representation of the system. High frequency tracer monitoring is therefore of great interest as it enables us to follow, continuously, the evolution of tracers over time in dynamic systems. There already exists several hydrochemical tracers that are monitored at a high frequency, such as electrical conductivity (EC), turbidity, fluorescence of the organic matter, and nitrogen species (Yue et al., 2020; Bailly-Comte et al., 2018; Opsahl et al., 2017; Quiers et al., 2014; Tissier et al., 2013). The high frequency monitoring of residence time tracers, like dissolved gases, is still an approach under development (Manning et al., 2016; Marcé et al., 2016).

In this context, the scope of this paper is to i) assess the benefits of a high frequency monitoring of gaseous tracers to study heterogeneous aquifers; and ii) to improve the knowledge of the different type of flows contributing to spring in a complex karst aquifer by proposing residence times.

To address these issues, we focus on the Lez karstic system, which is prone to important recharge events during autumn that sporadically induce the upwelling of deep flows at the spring. The site is highly instrumented and the water level is monitored in several areas of the catchment. In this study, a Membrane Inlet Mass Spectrometer (MIMS) was installed at the site to monitor the high frequency evolution of dissolved gases in the spring water. It is a field measurement technique that has the ability to rapidly characterize and quantify dissolved gases in water, and allows the possibility of in-situ measurements (Chatton et al., 2017). We used an event-based analysis, particularly during a recovery flood, to discriminate the various flows contributing to the spring. From this monitoring and by coupling with several dating tracers (CFC,  $^4\text{He}$ , carbon-14:  $^{14}\text{C}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ), residence times of the different reservoirs at the spring have been determined.

## 2 Materiel and method

### 2.1 Site description

The Lez karst system is located 15km north of the city of Montpellier (in south-eastern France) and its catchment surface is estimated at more than 250 km<sup>2</sup> (Dausse et al., 2019) (fig 40). The karst system is divided by several NE-SW normal faults related to the Pyrenean orogeny (Eocene) and later impacted by the Oligocene extension phase (Séranne et al., 1995). The main fault is the Corconne-Les Matelles fault that separates the aquifer into two compartments. The compartment located NW of the fault has an upper Jurassic limestone outcrop (approximately 150 km<sup>2</sup>), and constitutes the main rainfall recharge area (fig 40). The less permeable formations

are composed of marly-limestone, sedimentary deposits from Cretaceous formations and some deposits from the Cenozoic. These formations outcrop on the rest of the watershed that confine the remaining part of the watershed (fig 40). The main aquifer of the Lez site is developed at depths of 300 to 600 m in the massive limestone of the Upper Jurassic (Berard, 1983). A deep aquifer, developed in the Middle Jurassic formation, is located at a depth of over 1000 m. There exist flows from this deep aquifer to the main aquifer via faults. The deep aquifer also mixes with groundwater from underlying flow systems that have been in contact with the Paleozoic basement, and that rise up through the major regional faults (Batiot-Guilhe et al., 2014). Nowadays, this deep reservoir does not have any sampling point. It is schematically represented in fig. 40.

Several temporary springs (Lirou, Restinclière, Fleurette and Lauret) are located in the catchment, and give rise to the intermittent Lirou and Terrieu rivers. Water level of the Terrieu intermittent stream is monitored by a CTD diver® at the experimental site of the Terrieu (fig 40). Leakage zones from these intermittent rivers are identified in the confined zone, and contribute to the karst aquifer recharge. The second compartment located SE of the Corconne-Les Matelles fault is divided by several normal faults, such as the Lez fault, the Prades fault and the Saint Clement fault (fig 40), which constitute main drainage axes.

The main outlet of the Lez aquifer is the Lez spring. This Vaclusian-type spring discharges at 65 m a.s.l. (upstream overflow spring) through the main conduit located along the Lez fault. The spring flows contribute to the 28 km-long Lez River. The Lez spring has been supplying water to the city of Montpellier since 1854, and is under “active management” since 1982 which means that the pumping flow rate is greater than the spring’s low-water discharge rate.

Several previous geochemical studies have suggested that the Lez spring is a mix of (at least) three main groundwater flow pathways, and relative contributions depend on the hydrological conditions (Caetano Bicalho et al., 2012; Batiot-Guilhe et al., 2014; Molina-Porras et al., 2017). The different waters are i) groundwater from the main aquifer (Upper Jurassic and Lower Cretaceous) characterised by EC values between 750 and 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; ii) water from rapid infiltration at the surface that has lower EC values; iii) groundwater from a deeper origin characterised by high values of EC (more than 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), relatively high concentrations of chloride, sodium, boron, lithium, strontium and magnesium, and  $^{13}\text{C}$  values that reflect the evolution of deep water in a closed environment (Caetano Bicalho et al., 2012). This deeper flow is already a mix between water from the underlying aquifer developed in the Middle Jurassic and a deeper regional flux. Batiot et al. (2013) estimate the relative contribution of the

deep flux to the Lez spring as approximately 9% during base flow conditions, and this contribution reaches up to 27% during autumnal flood events explained by a “piston” effect, i.e. the recent water pushes the older water in a tube type system. 67% of the spring flux is explained by surface water drained through Cretaceous layers, and 24% from the main aquifer developed in the Upper Jurassic and Lower Cretaceous (Batiot-Guilhe et al., 2013, 2014).

Lithium, boron and chlorides anomalies are measured during the recovering floods at the Lez spring but are not measured at the Suquet borehole (Batiot-Guilhe et al., 2014). Then, the Suquet borehole (n° BSS: 09903X0111/F), located on the western and unconfined part of the aquifer, is not subject to the deep flow contribution and is chemically representative of the Upper Jurassic main aquifer (Batiot-Guilhe et al., 2014).

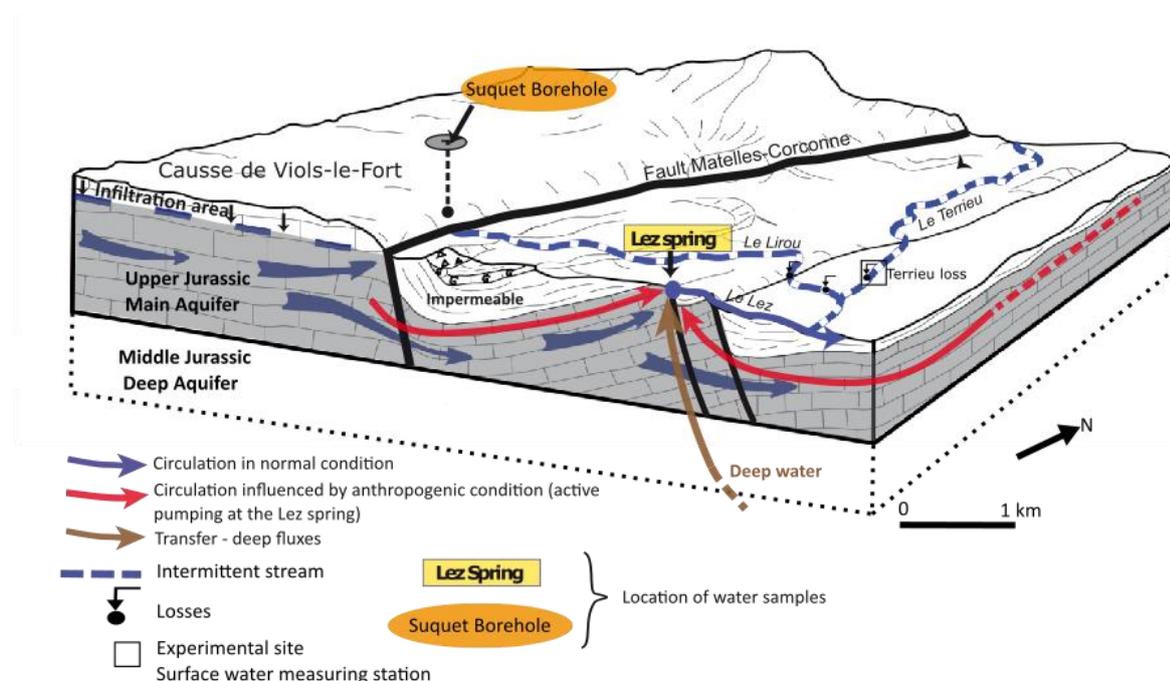


Figure 40: bloc 3D of the Lez catchment with a focus on the different flow origin participating at the Lez spring (modified from Léonardi et al., 2011)

The area is characterized by a typical Mediterranean climate with dry summers and rainy autumns. The average cumulative rainfall is about 360 mm during autumn and 116 mm during summers (calculated from 2000 to 2019). Rainfall presented in this study are calculated from three Meteo France stations (SML, Prades le Lez and mpl). The mean air temperature varies between 7°C in winter and 23°C in summer (from the Prades le Lez Meteo France Station).

## 2.2 Dataset framework – multi-tracer approach

### 2.2.1 Field Monitoring

The study presents an event-based analysis, particularly during a recovery flood, which makes it possible to discriminate the various flows involved in at the Lez spring.

The Lez Spring belongs to the MEDYCYSS observatory (Multi scale observatory of flood dYnamiCs and hYdrodynamicS in karSt, OSU OREME, (H Jourde et al., 2011), part of the French national KARST observatory network (SNO KARST, OSU OREME / OZCAR RI).

The measurements are made on a pumping line tap that fills a tank allowing several measuring devices to be installed. This place is called the “reservoir”.

Specific Conductivity (CE) and water temperature are continuously monitored at an hourly time-step since 2006 with a CTD diver SDEC®. This probe has been changed with a YSI probe in April 2015 allowing the addition of Cl<sup>-</sup> concentration measurement in the continuously monitored parameters. Fluorescence of organic matter is monitored with a GGUN-FL30 since 2014 with a 15 min time-step and the proteic organic matter is observed with a specific optics ( $\lambda_{Ex} = 285 \text{ nm}$  and  $\lambda_{Em} < 400 \text{ nm}$  (Bailly-Comte et al., 2018). A RAD7 is also installed and Radon is continuously monitored with an hourly time-step since. During the first autumnal flood of 2019, Helium, Argon, Neon, Azote and Dissolved Oxygen (DO) have been continuously monitored at the spring using a CF-MIMS (Continuous Flow Membrane Inlet Mass Spectrometer) (Chatton et al., 2017). Mobile and resistant measuring tool adapted for the field, the CF-MIMS has been installed at the “reservoir” for two months, from the end of September to the end of November. This tool allows the direct permeation of dissolved gases from liquids to a Quadrupole Mass Spectrometer (QMS) after passing through a membrane inlet. Inside the QMS, dissolved gases are ionised and separated according to their mass to charge ratios. Then, the detection of dissolved gases is performed by a Faraday cup or a single channel electron multiplier (SCEM). More explanations are available in Chatton et al., 2017.

### 2.2.2 Field Sampling

To complete the high frequency monitoring, samples from the Lez spring were collected directly from the pumping line tap at the “reservoir” after stabilization of their physico-chemical parameters (water temperature, specific conductivity, pH and DO) measured with a portable multimeter HQ40D HACH. Noble gases were sampled in 500 ml glass bottles after purging three times the bottle volume under water in a bucket. Bottles were closed with rubber caps and sealed with a metal ring.

CFCs and SF<sub>6</sub> samples were collected at the Suquet borehole without atmospheric contact in glass ampoules of 40 mL (CFCs) and 300 ml (SF<sub>6</sub>) closed with two stainless-steel three-way valves.

<sup>14</sup>C and δ<sup>13</sup>C samples were collected at the Lez spring and the Suquet borehole in PET bottles of 1 L closed without contact with the atmosphere.

### 2.2.3 Lab analyses

Anthropogenic and noble gases analyses were realized at the CONDATE Eau analytical platform, University of Rennes (Ayraud, 2005; Labasque et al., 2006). Noble gases (Ne-Ar-He) and N<sub>2</sub> were extracted by head-space and measured by gas chromatography with a catharometer detector (μGC 3000 – SRA) with a precision of 5 % for Ar and N<sub>2</sub> and 8 % for Ne. CFCs and SF<sub>6</sub> were extracted following the purge and trap method and quantified by gas chromatography with electron capture detection (Labasque et al., 2006). The analyses are within a precision of 3 % for CFC-11 and CFC-12 and 5 % for CFC-113 and SF<sub>6</sub>.

<sup>14</sup>C and δ<sup>13</sup>C samples were analysed by the Environmental Isotope Laboratory (EIL) of the University of Waterloo (Canada). Analyses are performed by Direct AMS Radiocarbon laboratory procedures: carbon dioxide is reduced to graphite and graphitized samples are measured on a National Electrostatics Corporation 1.5SDH-1 Pelletron Accelerator. The accelerator produces measurements to 0.3 % precision and accuracy.

## 2.3 Data analyses

### 2.3.1 High frequency dissolved gases

The high frequency dissolved gases signals are monitored in partial pressure of each gas in Torr by the CF-MIMS. The treatment of the signal consists of i) a normalisation by the total partial pressures of the major gases, i.e. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and Ar, ii) a correction of the temperature effect on the CF-MIMS's membrane permeability and iii) a calibration to convert the signal in concentration. The calibration has been performed using the punctual data collected manually during the continuous monitoring in glass bottles (*see section 2.2.2*) to obtain a continuous signal of dissolved gases concentration. The temperature correction has been performed by calculation of the daily gas component explained solely by air temperature (Equation 7). Then, a linear correction of the air temperature signal has been done for each gas signals (Equation 8).

$$correction(i) = a(i) \times T_{air} \quad \text{Equation 7}$$

$$[gas]_{corrected(i)} = [gas]_{raw(i)} - correction(i) \quad \text{Equation 8}$$

Where *correction* is the daily gas component explained solely by air temperature, *a* the linear coefficient of correction,  $[gas]_{raw}$  the normalised signal of the gas *i* and  $[gas]_{corrected}$  the gas signal *i* corrected from the temperature.

### 2.3.2 Anthropogenic gases

Determination of groundwater ages and flow models using CFCs and SF<sub>6</sub> relies on the calculation of atmospheric mixing ratio (pptv) using Henry's law (International Atomic Energy Agency, 2006) to be able to compare the known atmospheric concentration over time with the groundwater concentration measured. This calculation depends on recharge atmospheric pressure –i.e. the temperature and the altitude–, and excess air. The influence of the recharge elevation is small for elevations less than 1000 m (International Atomic Energy Agency, 2006) and has been fixed to 200 m asl in this study. In contrast, recharge temperature is an essential parameter to calculate the coefficient of solubility ( $\beta_i$ ). In this study, we used the mean air temperature of the Lez catchment calculated over the period January 2009 to April 2020. From daily air data, the mean air temperature is 14.5°C. The annual autumnal air temperature globally varies between 18°C in September to 9°C in November. During winter, the mean annual temperature is comprised in 5°C and 10°C. Only CFC anthropogenic gases were available as SF<sub>6</sub> contamination exists in the area. CFC were not corrected from EA as they have low sensitivity to this process. The calculated mixing ratios were then compared to atmospheric mixing curves to estimate the apparent age of water sampled at the Suquet borehole and its flow model. The National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) values were used as input function for CFCs and SF<sub>6</sub>.

### 2.3.3 <sup>4</sup>He

The calculation of the accumulation of Helium (<sup>4</sup>He) in groundwater can be used to estimate groundwater residence time between 10<sup>2</sup> and 10<sup>6</sup> years ( Torgersen, 1980; Ballentine et al., 1991; M Stute et al., 1992; Gardner et al., 2011; Wei et al., 2015). <sup>4</sup>He has been typically used to determine residence time in porous aquifers (Torgersen, 1980; Torgersen and Clarke, 1985). Residence time is calculated under the assumption of a closed piston-like system depending on the aquifer porosity, the helium production rate and the helium concentration in samples. But in fractured media, the main process of water enrichment in circulating fractures is matrix diffusion, which depends on fracture opening and spacing (Trincherro et al., 2019). This is likely to be applied to karst aquifers.

Then, uncertainties in the estimation of the production rate are mainly due to the diffusion processes between matrix and fractures (Trincherò et al., 2019). In this paper, we use the residence time determined with CFC to calculate an apparent rate of  $^4\text{He}$  in water. This apparent rate of  $^4\text{He}$ , derived from measurements, allows to involve the geometry and so the diffusion between matrix and fractures, the production rate of  $^4\text{He}$  from the  $\alpha$ -decay of [U] and [Th].

Then, the residence time determined in the Upper Jurassic aquifer (i.e. Suquet borehole) by CFC has been used to calibrate the approach based on the  $^4\text{He}$  accumulation (Eq. 4):

$$G_{GW\text{apparent-carbonates}} = \frac{[He]_{\text{Upper Jurassic aquifer}}}{t_{\text{Upper Jurassic aquifer}}} \quad \text{Equation 9}$$

With  $t_{\text{Upper Jurassic aquifer}}$  the residence time determined with the CFC in the Jurassic aquifer (i.e. Suquet borehole),  $[He]_{\text{Upper Jurassic aquifer}}$  the helium concentration in mol/L measured in the Upper Jurassic aquifer (i.e. Suquet borehole) and  $G_{GW\text{apparent-carbonates}}$  the apparent accumulation rate in mol/L/y.

Previous studies suggest that the deep flow, which contributes up to 30% during recovery floods, is likely to come from a reservoir developed in the Middle Jurassic located at a depth of over 1000 m (Batiot-Guilhe et al., 2014) (Fig 40). This deep reservoir is potentially recharged by deep mineralized fluids even deeper (> 2000 m) from the paleozoic basement and/or from the Trias (Husson et al., 2018). It is difficult to clearly determine the lithology crossed by this deep flow and the geometrical relationship between matrix and fractures of the deep reservoir developed in the Middle Jurassic. The simplifying assumption is that the fracture network developed in the Upper Jurassic aquifer is comparable to the one developed in the Middle Jurassic aquifer, in terms of opening and spacing. Then the production rate in the Upper Jurassic is comparable to the production rate in the Middle Jurassic as both compartments are developed in carbonates.

During intense recharge events, the piston increase of the deep flow participation at the spring can be quantified using CE and Cf tracers (Batiot-Guilhe et al., 2014; Caetano Bicalho et al., 2012; Bicalho, 2010). This mixing information has been used to estimate the  $^4\text{He}$  concentration of the deep flow:

$$[He]_{\text{spring}} = x \cdot [He]_{\text{Jurassic aquifer}} + (1 - x) \cdot [He]_{\text{deep flow}} \quad \text{Equation 10}$$

$$[He]_{\text{deep flow}} = \frac{([He]_{\text{spring}} - x \cdot [He]_{\text{Jurassic aquifer}})}{(1 - x)} \quad \text{Equation 11}$$

The apparent accumulation time of  $^4\text{He}$  in the deep flow was then calculated using:

$$t_{deep\ flow} = \frac{[He_{deep\ flow}]}{G_{GW\text{apparent-carbonates}}} \quad \text{Equation 12}$$

With  $t_{deep\ flow}$  the residence time of the deep flow,  $[He_{deep\ flow}]$  the calculated helium concentration of the deep flow in mol/L,  $x$  the relative contribution of each flow and  $G_{GW\text{apparent-carbonates}}$  the apparent accumulation rate in mol/L/y calculated previously (Eq. 9).

### 2.3.4 $^{14}\text{C}$

$^{14}\text{C}$  dating is based on the decay law of  $^{14}\text{C}$  over time and is widely used to estimate residence time between 1,000 and 40,000 years (Aggarwal P.K., 2013). The  $^{14}\text{C}$  method has similarities with the  $^4\text{He}$  dating method as the determination of the residence time relies on the decay rate and the initial concentration  $^{14}\text{C}_0$  (Geyh M., 2005; Plummer & Glynn, 2013).  $^{14}\text{C}_0$  is the initial activity considered as the average atmospheric value commonly estimated at 100 pmc for the last 10,000 years (Geyh M., 2005; Jurgens et al., 2012; Glynn, 2013). However, it has to be mentioned that for waters with recent recharge, atmospheric  $^{14}\text{C}_0$  is impacted by the nuclear tests for at least 60 years and  $^{14}\text{C}_0$  can reach a peak of 190 pmc (Levin and Kromer, 1997).

For many other reasons, the determination of  $^{14}\text{C}_0$  is not straightforward. Physical and chemical processes, in addition to radioactive decay, often alter  $^{14}\text{C}_0$  in aquifers. Especially in carbonates reservoirs where isotopic variations occur during carbonates dissolution or precipitation that can significantly modify the  $^{14}\text{C}_0$  (Vogel and Ehhalt, 1963). In order to constrain the system, and considering that the processes affecting  $^{14}\text{C}$  are the same as for all carbonate species (without the decay of  $^{14}\text{C}$ ),  $^{13}\text{C}$  and dissolved inorganic carbon (DIC) concentration are used. They reflect the processes present in the system and allow them to be corrected to improve the age estimated by the  $^{14}\text{C}$  method (Brinkmann et al., 1960; Jacobshagen et al., 1962; Vogel and Ehhalt, 1963). Several models exist to correct  $^{14}\text{C}$  ages (Han and Plummer, 2016) and graphical methods allow qualitative inspection of the measured data to highlight elements that can modify  $^{14}\text{C}$  concentration in water (Han et al., 2012).

## 3 Results

### 3.1 Hydrodynamic and chemical characterization of the study period: the autumnal recovery flood of 2019

A first significant rainy event was observed at the end of September (21 and 22 September 2019 - fig. 41-A) with around 40 mm of rainwater. No surface runoff was recorded at the Terrieu

(fig. 41-A) and the spring did not overflow, only an increase of piezometric head was observed in the aquifer. However, this event induced a discharge at the spring characterized by a peak in EC (from 765  $\mu\text{S}/\text{cm}$  to 852  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ),  $\text{Cl}^-$  (from 47 mg/L to 97 mg/L) and He ( $3.8 \cdot 10^{-8}$  mol/L to  $7.8 \cdot 10^{-8}$  mol/L) concentration (fig. 41-B-C), observed 5 days after the rainfall. The results suggest the contribution of old water mineralized in chloride and characterized by a significant accumulation in helium.

The peaks in CE,  $\text{Cl}^-$  and He were accompanied by a decrease in dissolved  $\text{O}_2$  (measured with the probe and MIMS – fig. 41-D) These observations are consistent with the rise of deep water, which is more mineralised and enriched in  $\text{Cl}^-$  and He but depleted in  $\text{O}_2$  due to bacterial consumption during the transfer in a closed environment. For this first rainy event, no variation of organic matter (fig. 41-E) and  $^{222}\text{Rn}$  (fig. 41-F) concentrations was noted, allowing us to exclude the contribution of rapid flow from the epikarst and/or stream losses. Then, in the absence of rainfall, EC,  $\text{Cl}^-$  and He values decrease and reach minimums at 708  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 33 mg/L and  $2,5 \cdot 10^{-8}$  mol/L respectively in 10 days after the peak. A rapid fall in  $\text{O}_2$  (2 mg/L in two days) and a fluorescence peak for the proteic organic matter (tracer of mixed water origin – Waste Water Treatment Plant (WWTP)) are noted on 09/10/2019, during the small minimum plateau reached by the deep water tracers (CE,  $\text{Cl}^-$  and He). These anomalies would suppose the arrival of surface water, coming from the WWTPs and therefore poor in  $\text{O}_2$ . However, no surface runoff was observed. We suspect a localised emptying of the WWTP directly into sinkholes explaining the variation of fluorescence intensity for proteic Organic Matter and  $\text{O}_2$  signal without any variation in the surface infiltration water sensors at our measurement points.

A second event occurred the 22 and 23 October, with 161 mm of total rainwater. An increase of the piezometric level at the Lez spring is monitored from 47 m asl to 66 m asl, i.e. a shift of 19 m. Furthermore, the Lez spring overflowed (fig. 41-A) with a peak discharge that was close to  $3.5 \text{ m}^3/\text{s}$  (not shown). This rainy event initially caused a slight increase in EC,  $\text{Cl}^-$  and He (respectively 819  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 66 mg/L and  $7.06 \cdot 10^{-8}$  mol/L two days after the rainy peak) and then induced a significant decrease in EC,  $\text{Cl}^-$  and He parameters in the days that followed (respectively 649  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 21 mg/L and  $1.8 \cdot 10^{-8}$  mol/L), suggesting a dilution process. At the same time, a drop in  $\text{O}_2$  concentration and a significant increase in organic matter concentrations and  $^{222}\text{Rn}$  were observed suggesting the contribution of rapid flow from stream losses collecting WWTP effluent and/or from epikarst zone (fig. 41-B-C).

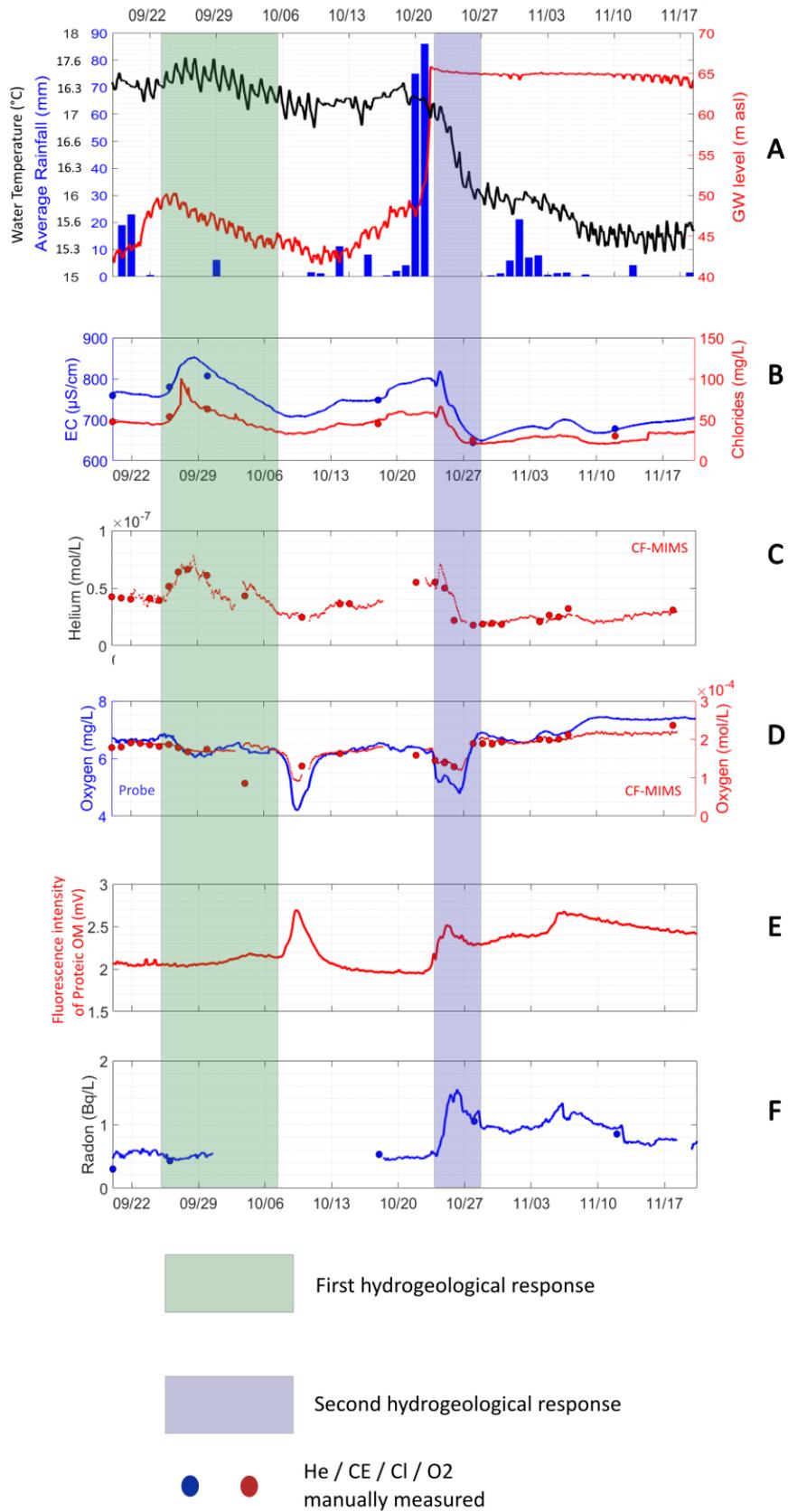


Figure 41: Evolution of several hydrochemical tracers during the autumnal floods from 21-Sept-2019 to 18-Nov-2019 at the Lez spring – A: Average rainfall and the Lez spring groundwater level and temperature; B: Electrical Conductivity and Chlorides; C: Helium measured with the CF-MIMS; D: DO measured with a probe and with the CF-MIMS; E: Fluorescence intensity of Protein Organic Matter (not calibrated in ppm, signal expressed in mV) and <sup>222</sup>Rn

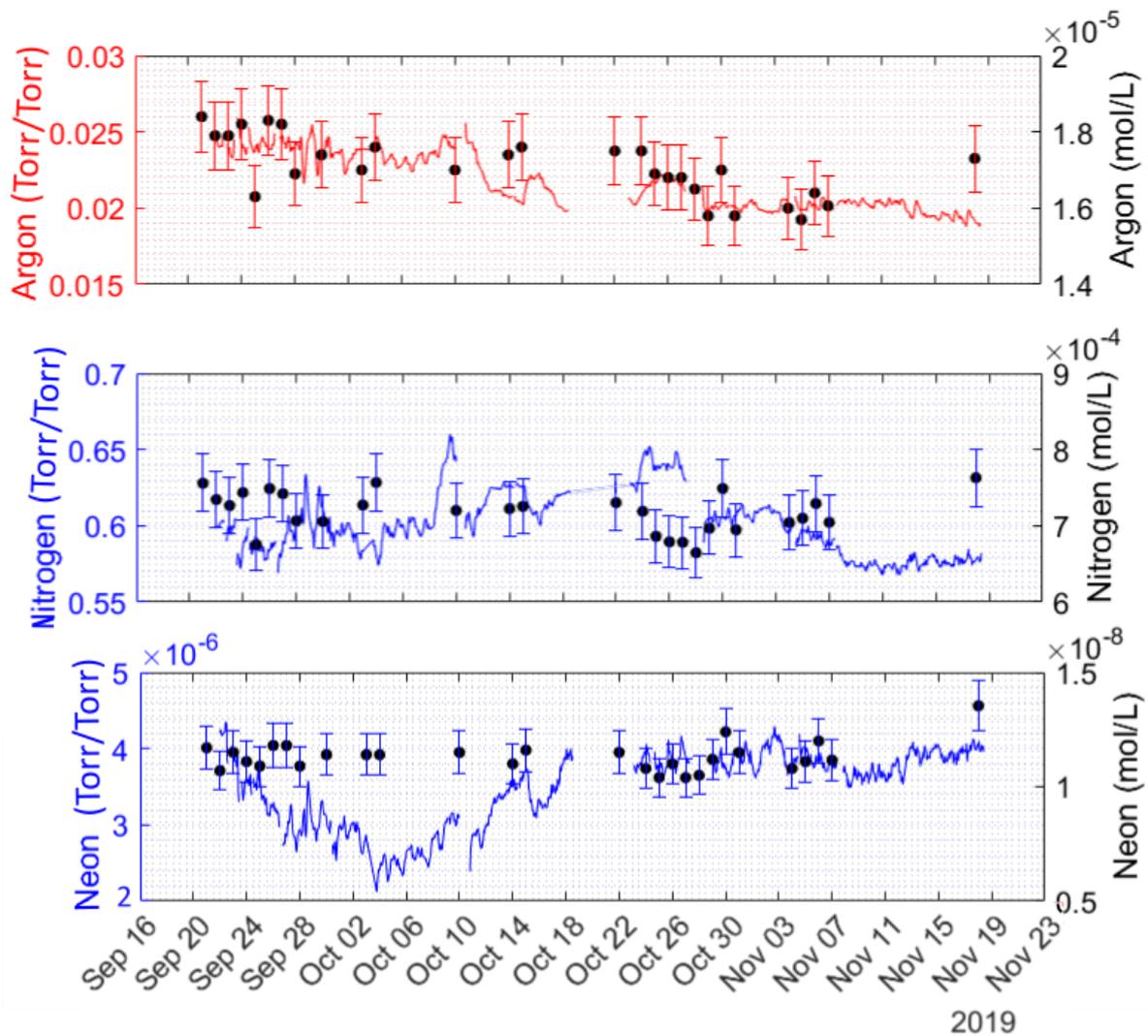


Figure 42: Evolution of Neon, Argon and Nitrogen during the continuous monitoring at the Lez spring and punctual values in mol/L for calibration

The figure 42 shows the argon, nitrogen and neon signals measured continuously by the CF-MIMS and the concentrations measured with the punctual sampling. In this figure, continuous measurements of gases have been normalized and corrected from temperature and are expressed in Torr/Torr (Chatton et al., 2017).

For argon and nitrogen, the evolutions of the MIMS measurements appear globally similar to the evolutions of the concentrations measured in the point samples. The concentrations measured in Ar and N<sub>2</sub> do not present any significant evolution over the observation period taking into account the uncertainties. The flood events of September and October 2019 did not generate any visible modification on the MIMS records. The calibration of these gases was therefore impossible because the linear regression coefficient was  $R^2 < 0.5$ . For neon, the evolution measured before October 18 by the MIMS was not detected in the point sampling,

the concentrations do not present significant evolution over the observation period. No calibration was possible in this context.

## 3.2 Apparent age and flow model distribution

### 3.2.1 Anthropogenic gases

The Suquet borehole sampling (representative of the Upper Jurassic aquifer) has been performed in September 2020 during baseflow conditions. The mean annual temperature of the Lez catchment is 14.5°C and it has been used to calculate the mixing ratios in pptv. CFC are barely sensitive to EA, for example a correction of an EA = 5 cm<sup>3</sup> STP/kg does not critically change the CFC pptv value obtained. The value is included in the analytical measurement uncertainties of CFC. So the EA has not been corrected.

The binary mixing models between the recent end-member (2020 – sampling date) and old end-member of 1974 and 1966 for [CFC-12 vs. CFC-11] and [CFC-113 vs. CFC-11] respectively are shown as a red line in Fig. 43. This mixing model does not match for [CFC-113 vs. CFC-12]. In contrast, all the combinations of CFCs concentrations at the Suquet borehole can be explained by an Exponential Mixing Model (fig. 43) with a mean residence time around  $50 \pm 5$  years. The use of the Exponential Mixing Model is consistent with the geomorphological interpretation of the site: the Suquet borehole is representative of the unconfined part of the aquifer, located at the West of the Corconne-Les Matelles fault allowing vertical stratification of groundwater residence times, while the water coming from this well does not show any evidence of deep groundwater contribution. Furthermore, the borehole is being pumped for water supply and is located close to the Lirou spring that is the main spring of the unconfined compartment of the Lez system. Then, the borehole is supposed to be well drained.

Such range of mean residence time is quite unusual in karstic aquifers, known and largely studied for their rapid response after recharge events (White, 2002; Ford and Williams, 2007; Hartmann et al., 2014). But an age determined from an Exponential Mixing Model corresponds to an age distribution with a part of water infiltrated recently (< 10 years) of 18 %. This mean residence time of 50 years can be explained by an important participation of the water stored in the matrix, preferentially solicited during baseflow conditions. So following a re-contextualisation of what this average residence time incorporates, 50 years can be explained in karstic aquifers.

Table 5: CFCs concentrations dissolved in water (pmol/L) and converted partial pressure (pptv) depending on the recharge conditions used: the recharge temperature corresponds to the mean annual air temperature on the catchment (Prades le Lez station), the altitude represents the mean value on the catchment

	<b>CFC-11</b>	<b>CFC-12</b>	<b>CFC-113</b>	<b>Recharge Temperature (°C)</b>	<b>Recharge Altitude (m)</b>
<b>pmol/L</b>	2.2321 ± 3 %	1.2694 ± 3 %	0.2018 ± 3 %	14.5	200
<b>pptv</b>	97.27 ± 2.55	212.10 ± 6.11	27.79 ± 0.81		

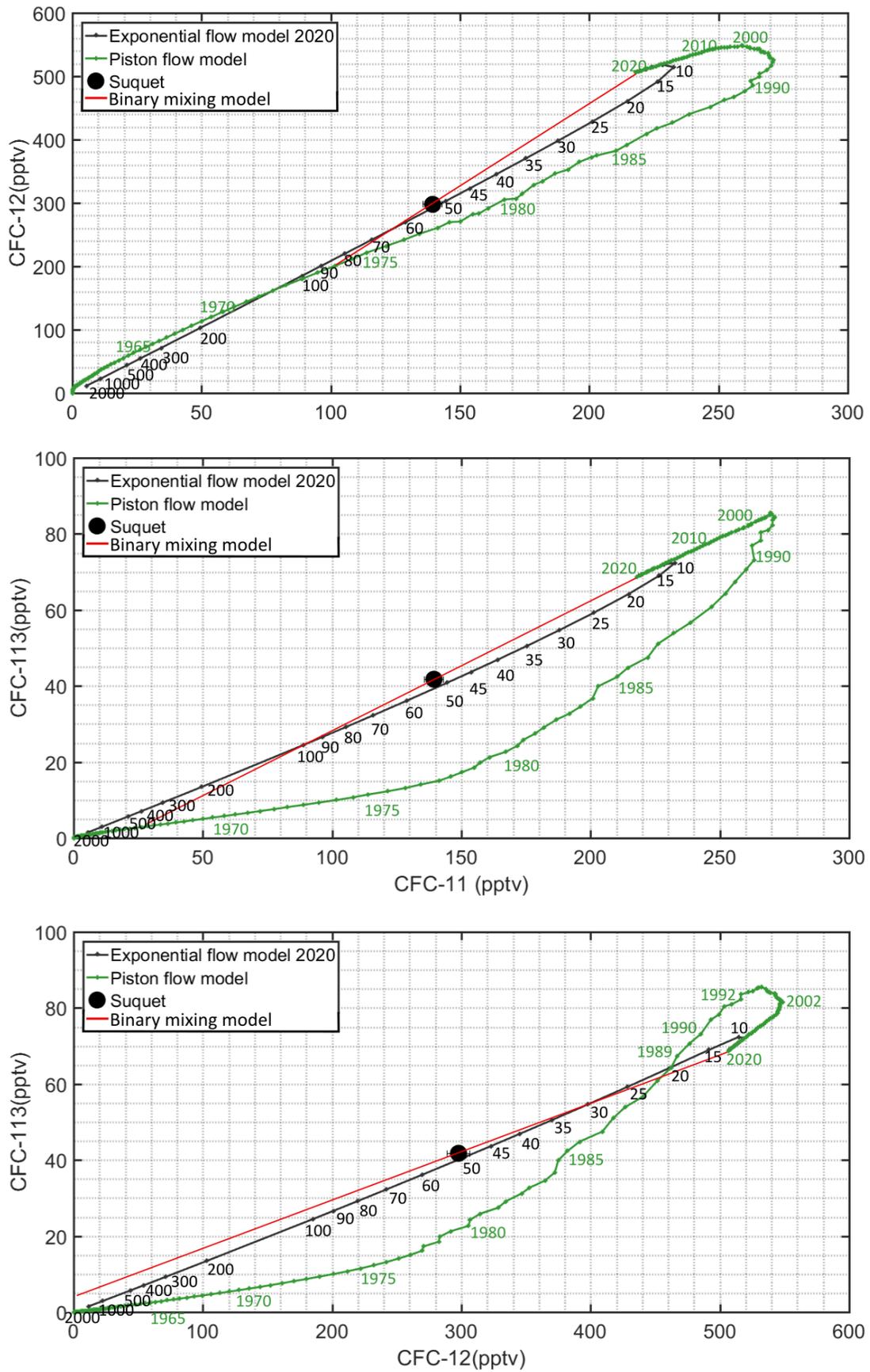


Figure 43: CFCs dissolved concentrations compared to flow models (Piston Flow Model; Exponential Mixing Model for the Suquet borehole sampling). The CFCs dissolved concentrations have been determined for recharge temperature = 14.5°C

### 3.2.2 Helium

The evolution of helium at the spring during the floods event (fig.41–C) informs about the participation of the deep flow which is enriched of  $^4\text{He}$  by accumulation after  $\alpha$ -decay of [U] and [Th]. Residence time of water can be derived from this  $^4\text{He}$  accumulation but the concentration of  $^4\text{He}$  from the deep flow has to be known.

Previous studies have already identified and quantified two major end-members at the Lez spring (Batiot-Guilhe et al., 2014): mixing ratios vary between 21% and 31% for the deep end-member and 79% and 69% for the Upper Jurassic (main aquifer) depending on the tracer used respectively CE and Cl. These ratios were used to determine the helium deep end-member signature (eq. 10 and 11). The mean deep end-member of helium was estimated to be at  $3.05 \cdot 10^{-7} \pm 5.59 \cdot 10^{-8}$  mol/L. The uncertainties depend on the tracer used for the calculation of the mixing ratios: the end-member concentration is  $3.61 \cdot 10^{-7}$  mol/L with EC (fig 44) and  $2.49 \cdot 10^{-7}$  mol/L is obtained from Cl (fig 45) end-member (table 6).

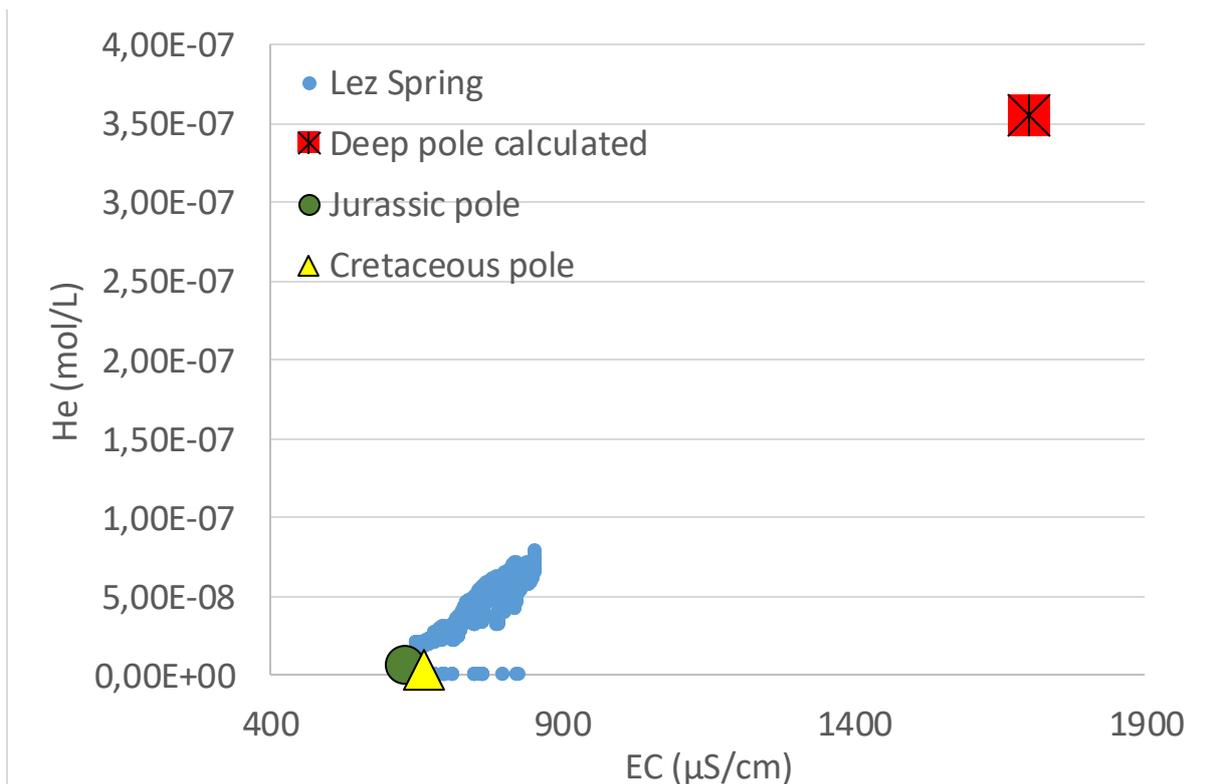


Figure 44: He versus EC at the Lez spring during the continuous monitoring of the 2019 autumnal recharge event and position of the different poles participating to the flow at the spring (deep pole calculated – Jurassic pole and Cretaceous pole)

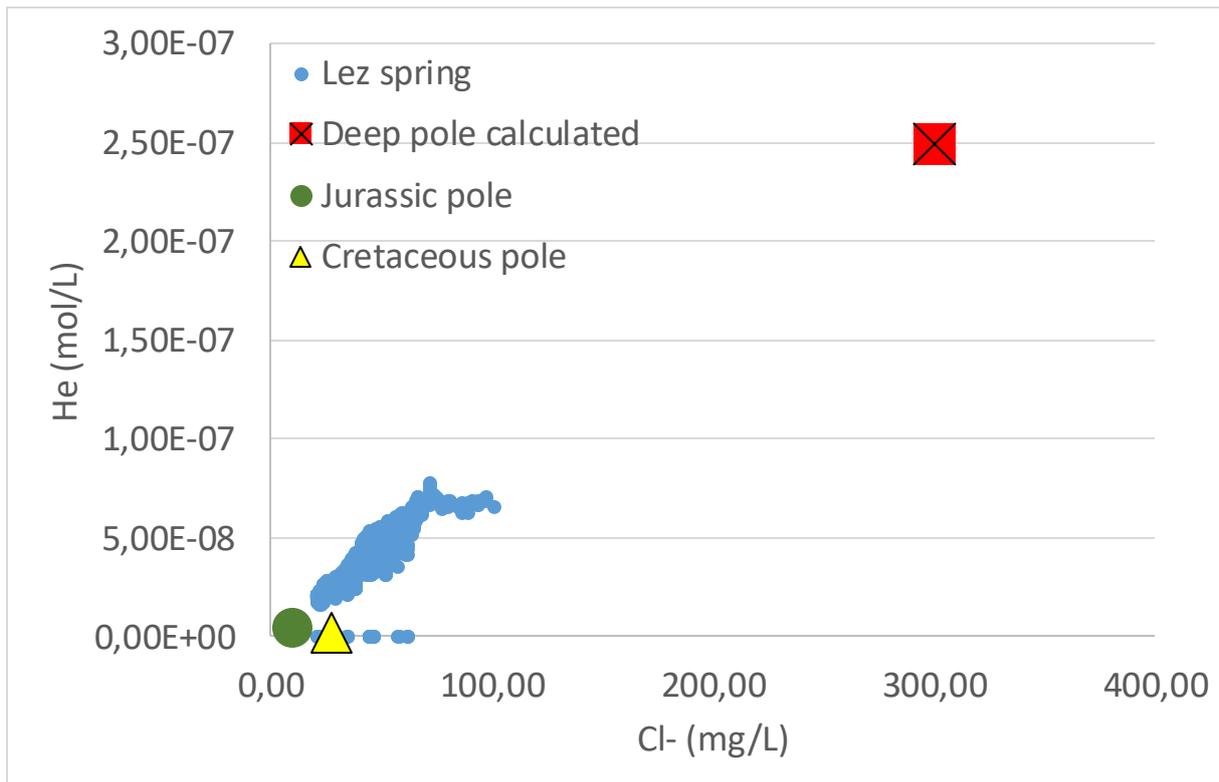


Figure 45 : He versus Cl<sup>-</sup> at the Lez spring during the continuous monitoring of the 2019 autumnal recharge event and position of the different poles participating to the flow at the spring (deep pole calculated – Jurassic pole and Cretaceous pole)

Table 6: Details of the CE, Cl<sup>-</sup> and He composition of the different end-members at the Lez spring

<b>End-member</b>	<b>Sampling</b>	<b>CE (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>	<b>Mixing Ratios 1 from EC (%)</b>	<b>Cl<sup>-</sup> (mg/L)</b>	<b>Mixing Ratios 2 from Cl<sup>-</sup> (%)</b>	<b>He (mol/L)</b>
Upper Jurassic (main aquifer)	Suquet (measured – 15/09/2020)	632	79	9.6	69	4.60E-09
Middle Jurassic (deep)	Antigone (Batiot et al., 2013)	1700	21	300	31	3.61E-07 (EC)
						2.49E-07 (Cl <sup>-</sup> )
Lez Spring	Measured – 28/09/2019	852	100	100.5	100	7.80E-08

The apparent age determined by anthropogenic atmospheric gases has been used to calibrate the dating based on the  $^4\text{He}$  accumulated in groundwater (eq. 12). The accumulate rate estimated in carbonates varies between  $8.4 \cdot 10^{-11}$  mol/l/y and  $9.2 \cdot 10^{-11}$  mol/l/y (eq 9) from the Upper Jurassic aquifer age estimated at  $50 \pm 5$  years derived from Exponential Mixing Model (fig. 43). Finally, deep flow ages obtained ranges from 2700 to 4300 years as a function of the CFC mean residence time uncertainties and calculated helium concentrations uncertainties.

### 3.2.3 $^{14}\text{C}$

Figure 46 illustrates a graphical method to evaluate predominant geochemical processes occurring in groundwater systems for radiocarbon dating (Han et al., 2012). The different points represent end-members in the system. At  $A0_{\text{theoric}}$  the water contains only  $\text{CO}_2(\text{aq})$  equilibrated with soil  $\text{CO}_2$ . For a C3 type of land plants, as observed in the Mediterranean region, the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  signature is between -30 ‰ and -22 ‰ (Han et al., 2012; Han and Plummer, 2016) and the  $^{14}\text{C}$  signature is generally 100 pMC but it can vary until 180 pMC for water infiltrated between 1960 and 1995 due to the impact of the nuclear tests (Vogel and Ehhalt, 1963). C represents carbonates rock end-member with both  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  signatures at 0 ( $\delta^{13}\text{C} \pm 2\text{‰}$ ). The grey shape represents the production of  $\text{HCO}_3^-$  with a mixing ratio of carbon that is from soil gas  $\text{CO}_2(\text{aq})$  and from solid carbonate, depending on the position along the grey shape. At the position of O, the DIC is explained by 50 % of carbon from solid carbonate and 50 % of carbon from  $\text{CO}_2(\text{aq})$  of the soil. The point A2 represents the DIC composition with  $\text{HCO}_3^-$  equilibrated with soil  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . Calculations of A1, A2 and O are detailed in annexe 3.1. The deep flow end-member is assumed to be at 0 pMC in  $^{14}\text{C}$  and between -6‰ and -8‰ in  $\delta^{13}\text{C}$  (Blavoux et al., 1982).

Samples are replaced on the graphic. If they are aligned between two end-members, it means that the composition of the carbon can be fully explained by geochemical processes. If the samples are not aligned, the vertical shift between the mixing model and the sampling point can be explained by the natural disintegration of the  $^{14}\text{C}$  and residence times are deduced (Han et al., 2012).

Commonly on natural systems, the DIC composition is acquired by several geochemical processes as i) dissolution of  $\text{CO}_2(\text{g})$  to obtain  $\text{CO}_2(\text{aq})$  (i.e.  $A0_{\text{theoric}}$  and A1 respectively on Fig 46), ii) infiltrated water reacts with the carbonates rock and the DIC is then formed of  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_2(\text{aq})$  (i.e. O on Fig 46). During infiltration, the DIC can continue to exchange carbon

atoms with  $\text{CO}_2(\text{aq})$  (i.e. arrow O-A2 on Fig 46). When the infiltrated water reaches the water table and passes to a closed-system condition, if the DIC is not equilibrated with the soil  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , then further evolution will start along the line O-A2.

The activity of  $^{14}\text{C}$  measured in baseflow conditions (September 2020) at the Lez spring is 68.18 pMC and 71.73 pMC at the Suquet borehole. It seems that both samples' DIC composition can be explained by an evolution between a start from a point line O-A2 and the carbonate rocks. Then, both DIC composition samples could be explained by a reaction between the carbonate rock and water infiltrated in closed-system condition non-equilibrated with the soil  $\text{CO}_2(\text{aq})$ .

The disintegration of the  $^{14}\text{C}$  is not visible in these water samples. The  $^{14}\text{C}$  method is robust in the case of water with residence times between 1000 and 40 000 years which does not seem to be the case for the Lez and Suquet samples and the residence times estimation with  $^{14}\text{C}$  is not the most suitable method as the water is too recent for this method of residence time estimation. These results are in good agreement with the order of magnitude obtained at the Suquet borehole with the CFC method, i.e. an average residence time of around 120 years determined by the Exponential Mixing Model (fig. 43).

However, the  $^{14}\text{C}$  activity of the Lez spring compared to the  $^{14}\text{C}$  activity of the Suquet borehole was not predictable with the knowledge that the flow at the Lez spring is composed of water from the Upper Jurassic aquifer (Suquet borehole as end-member) and from deeper origin. Indeed, a lower  $^{14}\text{C}$  activity at the Lez spring than at the Suquet borehole was supposed. These results can be explained by the participation, in the flow at the source of the Lez, of an end-member whose initial activity is greater than 100 pMC.

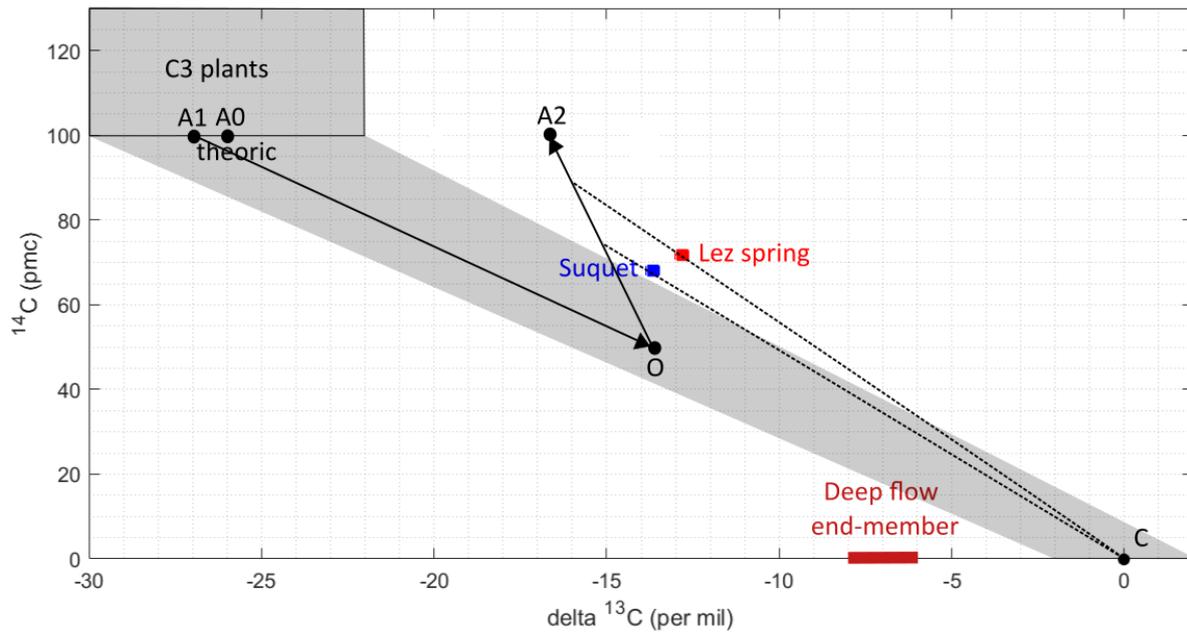


Figure 46: Carbon isotopic composition of DIC at different evolutionary stages of groundwater inspired from Han and Plummer, 2016. Point A0 theoretic and A1 represent gaseous soil  $CO_2$  and dissolved aqueous  $CO_2$  respectively. A2 represents  $HCO_3^-$  equilibrated with soil  $CO_2$ . C represents the carbonate rock. Suquet and Lez spring are the samples carbon isotopic composition. AO theoretic and C signatures are taken from Han and Plummer, 2016. A1, O and A2 are calculated from fractionating equations (annexe 3.1).

## 4 Discussion

### 4.1 Lez global functioning during the autumnal flood monitoring of 2019

The response of the Lez hydrosystem after a rain event is characterized by peaks in EC,  $Cl^-$  (Batiot-Guilhe et al., 2013) and also He as shown in this study. These increases are temporary and can be partly masked by dilution phenomena with recent infiltration water during important rainy events as shown by peaks in the fluorescence intensity of the proteic organic matter and  $^{222}Rn$  (fig. 41).

The peaks of mineralization and helium observed during floods are explained by the significant rise in the pressure head in the aquifer which induces a piston effect on the reservoir allowing the mobilization of a deep water supply more important (up to 32%), and more mineralized. The rapid response suggests a mass transfer via the major deep-rooted faults in the study area. This process appears clearly during the first flood of the hydrological cycle but is less visible during the second episode because it is quickly masked by the dilution phenomenon with infiltration water. Generally speaking, this phenomenon is recurrent for the other winter flood events as indicated by the monitoring of EC and  $Cl^-$  at the spring (not presented, see also Batiot-Guilhe et al., 2013).

The evolution of Helium and Radon at the spring during the Cevenol recharge are different (fig. 41) while their origin involve a similar process: the  $\alpha$ -decay of the natural U and Th decay series isotopes in common rocks (radiogenic  $^4\text{He}$ ) (Torgersen, 1980). Then we may question their different evolutions at the Lez spring. Radon is a radioactive element so without a constant source its concentration decreases with time (Torgersen, 1980). Helium is not radioactive so it can be produced, accumulated, transported and still measured far from the source of helium (Torgersen and Clarke, 1985). The deep flow is enriched in helium and poor in radon. Helium is accumulated during the deep transfer of water, indicating a residence time sufficiently long for the water to be charged with helium ( $10^{-7}$  mol/l – calculated section 3.2.2) when it comes into contact with the substratum. Radon is completely lost by radioactive decay that indicates a residence time superior to three weeks and a production centre distant from the Lez spring. Flows from rapid surface infiltration are enriched with radon and low in helium ( $10^{-9}$  mol/l – measured). Radon derives from the Cretaceous marl limestone that constitutes a source of radon on the Lez hydrogeological catchment (Molina-Porras et al., 2017). Fast flows facilitated by the karstic drains during rapid infiltration from the surface and the presence of a radon source close to the spring induces peaks of radon at the spring. These peaks indicate a rapid infiltration dating from less than three weeks, that is not sufficient to permit helium accumulation. While radon and helium have a similar origin, their transfers dynamic are different. These contrasted dynamics of transfer allow tracing water from different origin.

#### 4.2 Flows dating

The dating approach allows giving ranges of the residence time of the water in the different compartments of the Lez karstic system. The dating method based on the calculation of the  $^4\text{He}$  accumulation rate requires several parameters as [U] and [Th] concentrations, porosity or the release factor that can be complicated to determine without raising issues of representativeness, scale measurements and geometry of the fractures for diffusion processes (Trincherro et al., 2019). So, this study case highlights the advantages of coupling several tracers to have a robust estimation of the mean residence time of water of the main groundwater end-members that contribute to the karst flows.

$^{222}\text{Rn}$  and organic matter fluorescence inform about water infiltrated recently (less than 3 weeks). This rapid flow is allowed by the transmissive compartment of the karst: the conduits. While rapid flows participate to the flow at the spring during the flood, a part of the water is stored in the matrix and participates to the recharge of the karst. The Exponential Mixing Model obtained from CFC dating approach in the unconfined part of the Upper Jurassic aquifer testifies

that old water is stored in the matrix and is mixed with recent water (at least from 2020 – sampling year). The mean residence time of water in the Upper Jurassic aquifer is about 50 years assuming an Exponential Mixing Model, which is in good agreement with results from the  $^{14}\text{C}$  dating approach fig. 46. Furthermore, the Suquet borehole has been sampled at the end of the dry period when the system is less influenced by fast infiltration. The mean residence time corresponds to a distribution of residence times with water with a long residence time stored in the matrix part and water with a shorter residence time (18% of the water have a residence time  $< 10$  years). The deep and old component of the system, i.e. the deep flow, has a residence time of more than 1000 years estimated from a calibration of the  $^4\text{He}$  dating method by CFC to avoid  $^4\text{He}$  diffusive questions (Trincherio et al., 2019).

Karstic aquifers are known for their rapid flows (Atkinson, 1977b; Kiraly, 1998; White, 2002; Kiraly, 2003; Ford and Williams, 2007; Geyer et al., 2007; Bailly-Comte et al., 2011) from days to few weeks but the estimation of residence times from CFC,  $^4\text{He}$  and  $^{14}\text{C}$  highlights the dynamic of the different flows present on the Lez karstic system, especially the slow components. These different flows dynamics observed at the spring are explained by i) the global structure of the hydrosystem itself composed of different aquifers (i.e. the Upper Jurassic aquifer and the Middle Jurassic aquifer recharged by a deep flow) and ii) the heterogeneous structure of the karst itself that induces different flows velocities between matrix and conduits.

## 5 Conclusion

This study presents a two months high frequency monitoring of dissolved gases using a CF-MIMS in the Lez karstic aquifer during an intense recharge event. Helium showed a very interesting signal correlated with the Electrical Conductivity and Chlorides, that trace a deep flow on the Lez karstic aquifer. The use of punctual data of CFC and  $^{14}\text{C}$  allow to estimate residence times of the different compartments of the Lez system. A mean residence time of 50 years was obtained for the Upper Jurassic aquifer, dated with the CFC dating method. The residence time was determined from the Exponential Mixing Model that is consistent with the geomorphology of the aquifer as the Suquet borehole is located on the unconfined part of the aquifer. This also suggest that the mean residence time refers to an age distribution, corresponding to a water's fraction with a long residence time, notably stored in the matrix, and water's fraction of rapid infiltration (18 %  $< 10$  years).  $^4\text{He}$  dating method was applied to estimate residence time of the deep flow, but to overcome the difficulty of estimating diffusive process of  $^4\text{He}$  between fractures and the surrounded matrix, the CFC residence time was used

to calibrate the  $^4\text{He}$  accumulation rate in groundwater. Then, the residence time of the deep flow is estimated to be over 1000 years.

This approach of dating is the first done on the Lez karst system which has been extensively studied elsewhere. Estimation of residence flows remain an important information for groundwater management. The karst vulnerability has to be treated in two ways: the pollution can rapidly reach the groundwater and the spring via quick flows component but on the other hand a mean residence time of 50 years suggest also the presence of a very slow component more favourable to the storage of the pollution. However, working with mean residence time remain a first step and distribution of ages would give more accurate information.

## 6 Acknowledgement

This study was conducted in the framework of the CRITEX instrumental project (Challenging equipment for the temporal and spatial exploration of the Critical Zone at the catchment scale).

High frequency geochemical data set and hydrodynamic parameters used in this work for the Lez spring were monitored and benefitted from financial support from the MEDYCYSS observatory (OSU OREME, Mediterranean Environment Research Observatory, <https://oreme.org/observation/medycyss/>). This observatory belongs to the KARST observatory network (SNO KARST, <https://sokarst.org>) initiative from the INSU/CNRS (French National Institute for Earth Sciences and Astronomy).

We also thank Pascal Brunet for his help with in-situ fluorometer measurements at the Lez Spring.

The authors would like to thank the Montpellier Méditerranée Métropole Water Board for providing access to the measurement point near the Lez spring. As well as the Communauté de communes du Grand Pic Saint Loup for sampling the Suquet borehole.

# Chapitre VI : Conclusion et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était de s'appuyer sur les gaz dissous pour développer de nouveaux traceurs, informant sur les conditions de recharge et de circulation des eaux souterraines dans les aquifères. Au cours de ces trois années de thèse, le travail de recherche a pu apporter des éléments de précision et de compréhension de l'évolution des gaz dissous et des différents processus auxquels ils participent dans le milieu souterrain. Les gaz dissous peuvent contribuer à mieux appréhender le fonctionnement hydrogéologique d'un système karstique, en apportant des informations sur les modalités de recharge, d'écoulement et de stockage.

Dans le détail, ces travaux de thèse ont permis de se pencher sur les processus d'équilibres air – eau au sein d'une épaisse zone vadose karstique. Les signatures de CFC et SF<sub>6</sub> suggèrent que l'air des conduits de la zone vadose possède une composition similaire à l'air atmosphérique et ceci jusqu'à 120 m de profondeur. Les gaz nobles permettent de montrer que la mise en solution des gaz semble se faire dans un horizon proche de la surface (soit l'épikarst capacitif). Au cours du transfert vertical au sein de la vadose zone, la signature de l'eau n'est pas affectée par d'éventuelles remises à l'équilibre avec l'air des cavités, comme le témoigne les résultats de l'argon qui conserve la signature acquise en subsurface (< -5 m) dans la zone épikarstique. Les concentrations du néon dissous évoluent faiblement au cours du transfert vertical, le phénomène d'excès d'air, qui traduit le processus de piégeage de bulles d'air puis de dissolution forcé sous l'effet de la pression hydrostatique, n'apparaît pas être un processus majeur lors du transfert de l'eau au sein de la zone vadose. En effet, les résultats obtenus montrent que les excès d'air demeurent faibles (< 2 cm<sup>3</sup> STP/kg) au regard de ceux mesurés à l'exutoire notamment en période de basses eaux (> 5 cm<sup>3</sup> STP/kg). Ces informations permettent de suggérer que le processus de piégeage de bulles d'air est principalement à mettre en lien avec des variations de pressions qui se produisent au sein de la zone noyée du karst. La question de la généralisation de ces résultats à l'ensemble des systèmes karstiques reste posée car les résultats obtenus dans cette étude sont peut-être très dépendants de l'échelle d'investigation considérée durant ces travaux. En effet, l'accessibilité à la zone d'infiltration du karst est généralement limitée et difficile (Cas du Durzon !), en d'autres termes, les échantillonnages réalisés dans cette étude ont permis uniquement de caractériser la signature de l'eau transitant dans le réseau de drainage transmissif de la zone d'infiltration. L'acquisition de données représentatives de la composante

matricielle s'avère logistiquement très complexe, notamment pour un échantillonnage de l'air de la matrice, ce qui limite pour l'heure la compréhension des équilibres air – eau uniquement à la composante transmissive du karst.

Dans un second temps, ces travaux de thèse se sont focalisés sur l'étude des variations d'excès d'air observées à l'exutoire en fonction des conditions hydrologiques. La relation observée entre l'excès d'air et le débit mesuré à la source du Durzon a permis de préciser le mode de formation d'excès d'air en lien avec les caractéristiques structurales du milieu karstique (dolomitique). Un schéma conceptuel de formation de l'excès d'air impliquant un piégeage de bulles d'air à la suite de mises en charge (Aeschbach-Hertig et al., 2002) au sein de la matrice, suite à une recharge à la faveur d'échanges drains / matrice, a été proposé. Dans ce schéma conceptuel, l'excès d'air apparaît comme un traceur gazeux dont la quantité formée peut être mise en lien avec des variations de niveau d'eau dans la matrice, contenant une grande partie des réserves d'eau souterraines dans le karst (Ford and Williams, 2007; Hartmann et al., 2014). Le schéma conceptuel de formation d'excès d'air a été retranscrit sous une approche de modélisation à réservoir de type pluie-débit afin de tester les hypothèses avancées dans le schéma conceptuel : est-ce qu'une mise en charge dans la matrice à la suite d'échanges avec les drains est en mesure d'expliquer les excès d'air mesurés à la source ? La structure du modèle, développé sur KarstMod® pour l'aspect hydrodynamique, a été définie de sorte qu'il y ait une représentation d'échanges de flux entre deux compartiments. Puis, un module de calcul de l'excès d'air a été développé et ajouté au modèle. Il s'agit d'une approche de premier ordre dans laquelle l'excès d'air formé est supposé proportionnel aux variations de charges et ceci uniquement dans le réservoir qui décrit le compartiment matriciel. Les données d'excès d'air ont été intégrées de sorte à ce qu'elles soient prises en compte dans la procédure de calibration, couplées ou non avec le débit. La structure testée permet de reproduire la dynamique d'excès d'air mesurée à la source du Durzon et son hydrogramme à partir d'une procédure de calibration uniquement basée sur les données d'excès d'air. Ainsi, un modèle de formation d'EA basé sur l'hypothèse d'une relation proportionnelle entre le piégeage de bulles d'air et les variations de pression du réservoir matriciel, uniquement, a permis d'expliquer l'évolution du signal d'excès d'air à la source du Durzon. Néanmoins, aux vues des caractéristiques de vidange entre les deux réservoirs sujets à des échanges de flux, des perspectives d'amélioration de l'approche sont envisageables. Une structure de modèle à réservoir plus simple et plus parcimonieuse serait à tester dans le futur. En effet, au regard des résultats obtenus dans cette étude, il ne semble pas impératif de conceptualiser les échanges entre le compartiment transmissif et le compartiment

capacitif de la zone noyée à l'aide de deux réservoirs. Les réservoirs utilisés pour simuler numériquement la fonction capacitive du karst et la fonction transmissive pourraient être modélisés par un simple flux.

Les informations apportées par l'excès d'air ont également été étudiées à l'exutoire du second site pilote : le bassin d'alimentation du Lez. D'importantes variations du niveau piézométrique sont observées sur ce système karstique calcaire au cours du cycle hydrologique, dues notamment à des pompages pour l'alimentation en eau potable de la ville de Montpellier. Aux vues du schéma conceptuel de formation de l'excès d'air développé sur la base d'un lien entre des variations du niveau piézométrique et un piégeage de bulles d'air, le bassin d'alimentation du Lez semblait rassembler les caractéristiques nécessaires pour tester ce schéma conceptuel sur une autre lithologie, soit des calcaires. Cependant, la relation entre l'excès d'air et le débit apparaît bien plus complexe à décrypter sur le Lez en comparaison au système du Durzon. Les premiers résultats laissent présager un impact du caractère anthropique des écoulements sur la formation d'excès d'air et demandent à être approfondis. Le contexte anthropique du système karstique du Lez semble complexifier l'étude du signal d'excès d'air à la source et la compréhension du processus de formation. L'approche de développement de l'excès d'air comme traceur de la recharge sur les systèmes karstiques présentée dans cette thèse semble dépendante d'un schéma conceptuel de formation d'excès d'air spécifique au site étudié. Ceci illustre la complexité du processus et la difficulté à correctement identifier tous les paramètres impliqués dans le piégeage de bulles d'air, ce qui challenge l'idée d'utiliser l'excès d'air comme traceur de la recharge : est-il possible d'établir une loi de formation et d'utilisation de l'excès d'air transposable à tous les sites karstiques ? La lithologie et notamment les produits d'altération, a certainement une influence sur la possibilité de piéger des bulles d'air. Que le système karstique soit développé dans des calcaires ou des dolomies, l'altération de ces roches augmente la porosité. Cependant, les produits d'altération diffèrent selon la lithologie. Les dolomies une fois altérées peuvent produire un sable dolomitique (Durand and Paquet, 1975), présent sur le Larzac (Ricard and Bakalowicz, 1996; Fores, 2016). Heaton et Vogel (1981) suggèrent que le piégeage de bulles d'air serait plus favorable dans des petits pores et des canaux capillaires étroits que des graviers grossiers. Holocher (2002) par des expérimentations sur colonnes de sables en laboratoire, montre qu'un ensemble trop dense (porosité qui diminue) est moins favorable à la formation d'excès d'air. Il apparaît donc qu'il faille un équilibre structural entre une présence de vide qui permet le passage de fluides (air ou eau) et la présence de solide qui permet l'accrochage de bulles d'air contre la paroi (qui seront ensuite dissoutes

par application d'une pression hydrostatique). Ainsi les sables dolomitiques semblent offrir une structure favorable au piégeage de bulles d'air, ceci grâce à une grande surface d'échange offerte autour des grains pour que les bulles d'air s'accrochent.

Les suivis ponctuels à l'exutoire ne permettent pas ou rarement de caractériser les phénomènes rapides et transitoires qui peuvent se produire dans le karst lors des crues. Des séries temporelles avec une résolution appropriée sont nécessaires pour capturer avec précision le comportement hydrodynamique du système et ainsi permettre la modélisation du comportement du système sur des périodes passées et futures. Une résolution trop faible rend difficile la capture de la composante rapide ou non-prévisible d'un système karstique (Bonacci et al., 2006; Maréchal et al., 2008; Olarinoye et al., 2020). Dès lors, l'utilisation d'appareil de mesure automatique et en continu présente un réel avantage (Marcé et al., 2016).

Pour ces raisons, une acquisition en continu de gaz dissous en milieu karstique sur une durée de deux mois à l'aide du Continuous Flow Membrane Inlet Mass Spectrometer (CF-MIMS) a été effectuée durant ces travaux de thèse en collaboration avec la plate-forme Condate Eau de Géosciences Rennes. Il s'agit du premier suivi haute-fréquence pluri-mensuel de gaz dissous en milieu karstique. Le CF-MIMS permet le suivi de l'ensemble des cinq gaz nobles (Ne-Ar-Xe-Kr-He) et de gaz réactifs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ). Le site de la source du Lez avait l'avantage de permettre le placement de l'appareil de mesure dans un lieu sécurisé et alimenté en continu en électricité, accessible rapidement depuis Montpellier, sans compter la mise à disposition d'un site hautement instrumenté (suivis des niveaux d'eau, fluorescence de la matière organique, conductivité, chlorures, température). A l'origine mis en place dans l'optique de préciser les modalités de formation d'excès d'air au cours d'un épisode intense de recharge, les signaux d'argon, de néon et d'azote sont restés stables au cours des épisodes de crue étudiés et ils n'ont donc pas permis d'apporter des éléments de compréhension complémentaires au processus de formation de l'excès d'air. La mesure en continu des gaz dissous sur le bassin d'alimentation du Lez a finalement permis d'amorcer une approche d'estimation des temps de résidence par le couplage de multiples traceurs ( $^4\text{He}$ , CFC,  $^{14}\text{C}$ ). Le suivi continu de l'hélium ( $^4\text{He}$ ) a mis en évidence l'existence de corrélations entre ce dernier et la conductivité électrique et les chlorures. Pour le système du lez, l'hélium permet de tracer la composante d'origine profonde qui contribue à l'alimentation de la source du Lez. En se basant sur la caractéristique d'accumulation de l' $^4\text{He}$  au cours du temps dans les eaux souterraines (Torgersen and Clarke, 1985), le temps de résidence moyen du flux profond a été estimé à plus de 1000 ans. L' $^4\text{He}$  est sujet à un processus de diffusion entre la matrice rocheuse et les fractures (Trincherò et al.,

2019) qui complique l'application de formules classiques développées en milieux poreux (Torgersen and Clarke, 1985). Pour s'affranchir de l'absence de connaissance sur le processus de diffusion entre la matrice et le réseau de fractures de la zone noyée, le taux d'accumulation apparent de l' $^4\text{He}$  a été estimé à partir des teneurs en hélium et de l'âge de l'eau de la composante karstique libre du karst du Lez (située à l'ouest de la faille de Corcomme). Un temps de résidence moyen de 50 ans déterminé à partir d'un modèle d'écoulement de type exponentiel a été obtenu pour la composante libre qui contribue à l'écoulement du Lez. Ces résultats de datation permettent de confirmer qu'il existe des dynamiques d'écoulement multiples au sein du système du Lez probablement expliqués par la dualité structurale (conduits vs matrice) propre aux aquifères karstiques et par la complexité spécifique au système du Lez, soumis à des remontées de flux profonds en faveur de failles (Batiot-Guilhe et al., 2014).

Ces résultats de thèse constituent une première étape de compréhension du processus de formation d'EA dans les aquifères karstiques. Il serait intéressant de continuer à préciser le rôle joué par la lithologie dans ce processus. Le caractère anthropisé du site du Lez (gestion active de la ressource) influence les écoulements ce qui semble avoir un impact important sur le processus de formation d'EA. Dans ces conditions, il est plus difficile de comparer directement les deux sites en terme de lithologie étant donné que le caractère naturel ou anthropique, impactant les écoulements et les mises en charge, influence de fait le processus de formation d'excès d'air. Afin de se concentrer uniquement sur l'impact de la lithologie sur la formation d'excès d'air, il serait peut-être plus intéressant de comparer les résultats du site du Durzon à un site karstique non dolomitique et non anthropisé par des pompages.

Dans l'optique de développer l'EA comme proxy des mises en charge, il est nécessaire d'affiner le lien entre la variation du niveau et la quantité d'EA qui peut être formée à la suite de cette variation. Ce point a été initié dans le chapitre 3 en développant un module de calcul de l'EA basé sur une relation linéaire entre les variations de charge et l'EA formé dans le réservoir. Une des majeures difficultés rencontrées a été de pouvoir différencier et quantifier la part d'excès d'air à la source résultant d'une variation de charge du cycle en cours de celle résultant des cycles précédents. Pour aller plus loin, il serait nécessaire d'avoir un suivi des variations du niveau piézométrique de la zone noyée du système du Durzon pour pouvoir contraindre les variations de niveau d'eau du réservoir dans le modèle numérique. Cependant ces données ne sont actuellement pas disponibles sur ce système karstique.

La zone de recharge du Lez constitue un aquifère libre développé dans les calcaires du Jurassique dont la source du Lirou constitue l'exutoire majeur de trop-plein. Le forage du

Suquet positionné sur le compartiment du karst du Lirou permet d'effectuer des prélèvements et d'avoir un suivi piézométrique (depuis 2009). Ces critères font que le karst du Lirou pourrait devenir un nouveau site pilote dans une perspective de poursuite de ces travaux qui permettrait d'une part, de mener une étude comparative d'évolution de l'EA en fonction de la lithologie (dolomie vs. calcaire) à partir de deux sites naturels, et d'autre part, de poursuivre les développements des travaux de couplage initiés dans cette thèse en apportant notamment des éléments de contrainte sur les variations piézométriques du réservoir aquifère.

# Références

- Aeschbach-Hertig, W., 2004. Excess Air in Groundwater: Problems and Opportunities.
- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., Kipfer, R., 2000. Paleotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature* 405, 1040–1044. <https://doi.org/10.1038/35016542>
- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., Kipfer, R., 1999. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research* 35, 2779–2792. <https://doi.org/10.1029/1999WR900130>
- Aeschbach-Hertig, W., Solomon, D.K., 2013. Noble Gas Thermometry in Groundwater Hydrology, in: Burnard, P. (Ed.), *The Noble Gases as Geochemical Tracers*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 81–122. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-28836-4\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-28836-4_5)
- Aeschbach-Hertig, W., Stute, M., Clark, J.F., Reuter, R.F., Schlosser, P., 2002. A paleotemperature record derived from dissolved noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 797–817. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00804-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00804-3)
- Andrews, J.N., Lee, D.J., 1979. Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. *Journal of Hydrology* 41, 233–252. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(79\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0022-1694(79)90064-7)
- Aquilina, L., Ladouche, B., Doerfliger, N., Seidel, J.-L., Bakalowicz, M., Dupuy, C., Le Strat, P., 2002. Origin, evolution and residence time of saline thermal fluids (Balaruc springs, southern France): implications for fluid transfer across the continental shelf. *Chemical Geology* 192, 1–21. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00160-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00160-2)
- Aquilina, L., Ladouche, B., Dörfliger, N., 2005. Recharge processes in karstic systems investigated through the correlation of chemical and isotopic composition of rain and spring-waters. *Applied Geochemistry* 20, 2189–2206. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.07.011>
- Arbel, Y., Greenbaum, N., Lange, J., Inbar, M., 2010. Infiltration processes and flow rates in developed karst vadose zone using tracers in cave drips. *Earth Surface Processes and Landforms* 35, 1682–1693. <https://doi.org/10.1002/esp.2010>
- Atkinson, T.C., 1977a. Carbon dioxide in the atmosphere of the unsaturated zone: An important control of groundwater hardness in limestones. *Journal of Hydrology* 35, 111–123. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(77\)90080-4](https://doi.org/10.1016/0022-1694(77)90080-4)
- Atkinson, T.C., 1977b. Diffuse flow and conduit flow in limestone terrain in the Mendip Hills, Somerset (Great Britain). *Journal of Hydrology* 35, 93–110. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(77\)90079-8](https://doi.org/10.1016/0022-1694(77)90079-8)
- Avias, 1995, 1995. Gestion active de l'exsurgence karstique de la source du Lez (Hérault, France) 1957-1994. *Hydrogéologie* 113–127.
- Ayraud, V., 2005. Détermination du temps de résidence des eaux souterraines: application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes. Université de Rennes, France.
- Bailly-Comte, V., Durepaire, X., Batiot-Guilhe, C., Schnegg, P.-A., 2018. In situ monitoring of tracer tests: how to distinguish tracer recovery from natural background. *Hydrogeol J* 26, 2057–2069. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1748-8>
- Bailly-Comte, V., Jourde, H., Roesch, A., Pistre, S., 2008. Mediterranean flash flood transfer through karstic area. *Environmental Geology* 54, 605–614. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0855-y>
- Bailly-Comte, V., Martin, J.B., Jourde, H., Sreaton, E.J., Pistre, S., Langston, A., 2010. Water exchange and pressure transfer between conduits and matrix and their influence on

- hydrodynamics of two karst aquifers with sinking streams. *Journal of Hydrology* 386, 55–66. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.03.005>
- Bailly-Comte, V., Martin, J.B., Screamon, E.J., 2011. Time variant cross correlation to assess residence time of water and implication for hydraulics of a sink-rise karst system: TIME VARIANT CCF TO ASSESS RESIDENCE TIME. *Water Resour. Res.* 47. <https://doi.org/10.1029/2010WR009613>
- Bakalowicz, M., 2015. Karst and karst groundwater resources in the Mediterranean. *Environmental Earth Sciences* 74, 5–14. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4239-4>
- Bakalowicz, M., 2008. Le milieu karstique: études et perspectives, identification et caractérisation de la ressource 17.
- Bakalowicz, M., 2005a. Karst groundwater: a challenge for new resources. *Hydrogeology Journal* 13, 148–160. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0402-9>
- Bakalowicz, M., 2005b. Karst groundwater: a challenge for new resources. *Hydrogeology Journal* 13, 148–160. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0402-9>
- Bakalowicz, M., 2004. The epikarst: the skin of the karst. *Karst Waters Institute Special publication* 9 8.
- Bakalowicz, M., 1979. Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification. Pierre et Marie Curie - Paris VI, France.
- Bakalowicz, M., El Hakim, M., El-Hajj, A., 2008. Karst groundwater resources in the countries of eastern Mediterranean: the example of Lebanon. *Environ Geol* 54, 597–604. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0854-z>
- Ballentine, C.J., Hall, C.M., 1999. Determining paleotemperature and other variables by using an error-weighted, nonlinear inversion of noble gas concentrations in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 2315–2336. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00131-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00131-3)
- Ballentine, C.J., O'Nions, R.K., Oxburgh, E.R., Horvath, F., Deak, J., 1991. Rare gas constraints on hydrocarbon accumulation, crustal degassing and groundwater flow in the Pannonian Basin. *Earth and Planetary Science Letters* 105, 229–246. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(91\)90133-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90133-3)
- Barnes, C.J., Allison, G.B., 1988. Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Journal of Hydrology* 143–176. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(88\)90184-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(88)90184-9)
- Barraque, B., 1998. Groundwater management in Europe: regulatory, organisational and institutional change, in: *How to Cope with Degrading Groundwater Quality in Europe*. Hilding-Rydevik T and Johansson I, Stockholm.
- Batiot-Guilhe, C., Ladouche, B., Seidel, J.L., Maréchal, J.C., 2013. Caractérisation hydrochimique et qualité des eaux de l'aquifère karstique du Lez. *Karstologia* 23–32.
- Batiot-Guilhe, C., Seidel, J.-L., Jourde, H., Hébrard, O., Bailly-Comte, V., 2007. Seasonal variations of CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn in a mediterranean sinkhole - spring (Causse d'Aumelas, SE France). *International Journal of Speleology* 36, 51–56. <https://doi.org/10.5038/1827-806X.36.1.5>
- Batiot-Guilhe, C., Seidel, J.L., Maréchal, J.C., Ladouche, B., Prié, V., Cernesson, F., Dorfliger, N., Blanc, M., Léonardi, V., Vion, P.Y., 2014. Projet gestion multi-usages de l'hydrosystème karstique du Lez - Caractérisation hydrochimique, qualité chimique, vulnérabilité de l'hydrosystème et de l'écosystème souterrain associé (No. BRGM/RP-61013-FR).
- Baudement, C., Arfib, B., Mazzilli, N., Jouvès, J., Lamarque, T., Guglielmi, Y., 2017. Groundwater management of a highly dynamic karst by assessing baseflow and quickflow with a rainfall-discharge model (Dardennes springs, SE France). *Bulletin de la Société géologique de France* 188, 40. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2017203>

- Berard, P., 1983. Alimentation en eau de la ville de Montpellier - Captage de la source du Lez - Etudes des relations entre la source et son réservoir aquifère (No. 2). Compagnie générale des eaux (Languedoc-Roussillon), Montpellier.
- Beyerle, U., Rueedi, J., Leuenberger, M., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Kipfer, R., Dodo, A., 2003. Evidence for periods of wetter and cooler climate in the Sahel between 6 and 40 kyr BP derived from groundwater. *Geophys. Res. Lett.* 30, 2002GL016310. <https://doi.org/10.1029/2002GL016310>
- Bicalho, C.C., 2010. Hydrochemical characterization of transfers in karst aquifers by natural and anthropogenic tracers. Example of a Mediterranean karst system, the Lez karst aquifer (Southern France). AgroParisTech, Montpellier.
- Blavoux, B., Dazy, J., Sarrot-Reynauld, J., 1982. Information about the origin of thermomineral waters and gas by means of environmental isotopes in eastern Azerbaijan, Iran, and southeast France. *Journal of Hydrology* 56, 23–38. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(82\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-1694(82)90054-3)
- Blicher-Mathiesen, G., McCarty, G.W., Nielsen, L.P., 1998. Denitrification and degassing in groundwater estimated from dissolved dinitrogen and argon. *Journal of Hydrology* 208, 16–24. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(98\)00142-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00142-5)
- Bonacci, O., 2001. Monthly and annual effective infiltration coefficients in Dinaric karst: example of the Gradole karst spring catchment. *Hydrological Sciences Journal* 46, 287–299. <https://doi.org/10.1080/02626660109492822>
- Bonacci, O., Ljubenkovic, I., Roje-Bonacci, T., 2006. Karst flash floods: an example from the Dinaric karst (Croatia). *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.* 6, 195–203. <https://doi.org/10.5194/nhess-6-195-2006>
- Bonacci, O., Magdalenic, A., 1993. The catchment area of the Sv. Ivan karst spring (Croatia). *Ground Water* 31, 767–773.
- Bonacci, O., Zivaljevi, R., 1993. Hydrological explanation of the flow in karst: example of the Crnojevića spring. *Journal of Hydrology* 146, 405–419.
- Bonneuil, C., Fressoz, J.-B., 2013. L'évènement anthropocène : La Terre, l'histoire et nous, Le Seuil. ed. Paris.
- Borgomano, J., Masse, J.-P., Fenerci-Masse, M., Fournier, F., 2013. PETROPHYSICS OF LOWER CRETACEOUS PLATFORM CARBONATE OUTCROPS IN PROVENCE (SE FRANCE): IMPLICATIONS FOR CARBONATE RESERVOIR CHARACTERISATION. *Journal of Petroleum Geology* 36, 5–41. <https://doi.org/10.1111/jpg.12540>
- Borrell Estupina, V., Maréchal, J.C., Fleury, P., Jourde, H., Siou, L., Malaterre, P.O., Mazzilli, N., Ricci, S., 2012. Projet gestion multi-usages de l'hydrosystème karstique du Lez - Modèles numériques de fonctionnement de l'hydrosystème (No. BRGM/RP-60222-FR). BRGM, France.
- Brinkmann, R., Munnich, K.O., Vogel, J.C., 1960. Anwendung der C14-Methode auf Bodenbildung und Grundwasserkreislauf. *Geologischen Rundschau* 49, 244–253.
- Bruxelles, L., 2001. Dépôts et altérites des plateaux du Larzac central: causes de l'Hospitalet et de Campestre (Aveyron, Gard, Hérault) - Evolution morphogénétique, conséquences géologiques et implications pour l'aménagement. Aix-Marseille.
- Burger, A., 1983. Prospection et captage des eaux souterraines des roches carbonatées du Jura. Société suisse de l'industrie du gaz et des eaux. *Gaz, Eaux, Eaux Usées* 63, 533–583.
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 2000. Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. *Water Resour. Res.* 36, 3011–3030. <https://doi.org/10.1029/2000WR900151>
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1992. Use of Chlorofluorocarbons (CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) as Hydrologic Tracers and Age-Dating Tools: The Alluvium and Terrace System of Central

- Oklahoma. *Water Resources Research* 28, 2257–2283. <https://doi.org/10.1029/92WR01263>
- Caetano Bicalho, C., Batiot-Guilhe, C., Seidel, J.L., Van Exter, S., Jourde, H., 2012. Geochemical evidence of water source characterization and hydrodynamic responses in a karst aquifer. *Journal of Hydrology* 450–451, 206–218. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.04.059>
- Carrasco, F., Andreo, B., Liñán, C., Mudry, J., 2006. Contribution of stable isotopes to the understanding of the unsaturated zone of a carbonate aquifer (Nerja Cave, southern Spain). *Comptes Rendus Geoscience* 338, 1203–1212. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2006.09.009>
- Chang, Y., Hartmann, A., Liu, L., Jiang, G., Wu, J., 2021. Identifying More Realistic Model Structures by Electrical Conductivity Observations of the Karst Spring. *Water Res* 57. <https://doi.org/10.1029/2020WR028587>
- Chang, Y., Wu, J., Jiang, G., Kang, Z., 2017. Identification of the dominant hydrological process and appropriate model structure of a karst catchment through stepwise simplification of a complex conceptual model. *Journal of Hydrology* 548, 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.02.050>
- Charlier, J.-B., Bertrand, C., Mudry, J., 2012. Conceptual hydrogeological model of flow and transport of dissolved organic carbon in a small Jura karst system. *Journal of Hydrology* 460–461, 52–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.06.043>
- Chatton, E., Aquilina, L., Pételet-Giraud, E., Cary, L., Bertrand, G., Labasque, T., Hirata, R., Martins, V., Montenegro, S., Vergnaud, V., Aurouet, A., Kloppmann, W., Pauwels, 2016. Glacial recharge, salinisation and anthropogenic contamination in the coastal aquifers of Recife (Brazil). *Science of The Total Environment* 569–570, 1114–1125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.180>
- Chatton, E., Labasque, T., de La Bernardie, J., Guihéneuf, N., Bour, O., Aquilina, L., 2017. Field Continuous Measurement of Dissolved Gases with a CF-MIMS: Applications to the Physics and Biogeochemistry of Groundwater Flow. *Environmental Science & Technology* 51, 846–854. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03706>
- Cholet, C., Charlier, J.-B., Moussa, R., Steinmann, M., Denimal, S., 2017. Assessing lateral flows and solute transport during floods in a conduit-flow-dominated karst system using the inverse problem for the advection–diffusion equation. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 21, 3635–3653. <https://doi.org/10.5194/hess-21-3635-2017>
- Cook, P.G., Solomon, D.K., 1995. Transport of Atmospheric Trace Gases to the Water Table: Implications for Groundwater Dating with Chlorofluorocarbons and Krypton 85. *Water Resources Research* 31, 263–270. <https://doi.org/10.1029/94WR02232>
- Cudenec, C., Leduc, C., Koutsoyiannis, D., 2007. Dryland hydrology in Mediterranean regions—a review. *Hydrological Sciences Journal* 52, 1077–1087. <https://doi.org/10.1623/hysj.52.6.1077>
- Dal Soglio, L., Danquigny, C., Mazzilli, N., Emblanch, C., Massonnat, G., 2020a. Modeling the Matrix-Conduit Exchanges in Both the Epikarst and the Transmission Zone of Karst Systems. *Water* 12, 3219. <https://doi.org/10.3390/w12113219>
- Dal Soglio, L., Danquigny, C., Mazzilli, N., Emblanch, C., Massonnat, G., 2020b. Taking into Account both Explicit Conduits and the Unsaturated Zone in Karst Reservoir Hybrid Models: Impact on the Outlet Hydrograph. *Water* 12, 3221. <https://doi.org/10.3390/w12113221>
- Dal Soglio, L., Danquigny, C., Mazzilli, N., Emblanch, C., Massonnat, G., 2020c. Modeling the Matrix-Conduit Exchanges in Both the Epikarst and the Transmission Zone of Karst Systems. *Water* 12, 3219. <https://doi.org/10.3390/w12113219>

- Darling, W.G., Goody, D.C., MacDonald, A.M., Morris, B.L., 2012. The practicalities of using CFCs and SF6 for groundwater dating and tracing. *Applied Geochemistry* 27, 1688–1697. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.02.005>
- Dausse, A., Leonardi, V., Jourde, H., 2019. Hydraulic characterization and identification of flow-bearing structures based on multi-scale investigations applied to the Lez karst aquifer. *Journal of Hydrology: Regional Studies* 26, 100627. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.100627>
- de Montety, V., Aquilina, L., Labasque, T., Chatton, E., Fovet, O., Ruiz, L., Fourré, E., de Dreuzy, J.R., 2018. Recharge processes and vertical transfer investigated through long-term monitoring of dissolved gases in shallow groundwater. *Journal of Hydrology* 560, 275–288. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.02.077>
- de Montety, V., Bondu-Crozal, R., Aquilina, L., Batiot, C., Seidel, J.-L., Labasque, T., 2012. Dissolved gases: new tracers of recharge mechanisms and flow dynamics in Karst.
- Deville, S., 2013. Caractérisation de la zone non saturée des karsts par la gravimétrie et l'hydrogéologie.
- Diffenbaugh, N.S., Giorgi, F., 2012. Climate change hotspots in the CMIP5 global climate model ensemble. *Climatic Change* 114, 813–822. <https://doi.org/10.1007/s10584-012-0570-x>
- Drogue, C., 1971. Coefficients d'infiltration ou infiltration efficace, sur les roches calcaires. *Actes du Colloque d'Hydrologie en Pays Calcaire* 121–130.
- Duran, L., Massei, N., Lecoq, N., Fournier, M., Labat, D., 2020. Analyzing multi-scale hydrodynamic processes in karst with a coupled conceptual modeling and signal decomposition approach. *Journal of Hydrology* 583, 124625. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124625>
- Durand, R., Paquet, H., 1975. Altération in situ de dolomies tendres. *sgeol* 28, 3–14. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1975.1463>
- Emblanch, C., Zuppi, G.M., Mudry, J., Blavoux, B., Batiot, C., 2003. Carbon 13 of TDIC to quantify the role of the unsaturated zone: the example of the Vaucluse karst systems (Southeastern France). *Journal of Hydrology* 279, 262–274. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(03\)00180-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(03)00180-X)
- Enemark, T., Peeters, L.J.M., Mallants, D., Batelaan, O., 2019. Hydrogeological conceptual model building and testing: A review. *Journal of Hydrology* 569, 310–329. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.12.007>
- Fairchild, I.J., Tuckwell, G.W., Baker, A., Tooth, A.F., 2006. Modelling of dripwater hydrology and hydrogeochemistry in a weakly karstified aquifer (Bath, UK): Implications for climate change studies. *Journal of Hydrology* 321, 213–231. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.08.002>
- Fenicia, F., McDonnell, J.J., Savenije, H.H.G., 2008. Learning from model improvement: On the contribution of complementary data to process understanding: LEARNING FROM MODEL IMPROVEMENT. *Water Resour. Res.* 44. <https://doi.org/10.1029/2007WR006386>
- Fleury, P., Plagnes, V., Bakalowicz, M., 2007. Modelling of the functioning of karst aquifers with a reservoir model: Application to Fontaine de Vaucluse (South of France). *Journal of Hydrology* 345, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.07.014>
- Ford, D., Williams, P.D., 2007. *Karst Hydrogeology and Geomorphology*, John Wiley&Sons. ed. Hoboken, NJ, USA.
- Fores, B., 2016. Gravimétrie et surveillance sismique pour la modélisation hydrologique en milieu karstique. Application au bassin du Durzon (Larzac, France). Montpellier.
- Fores, B., Champollion, C., Le Moigne, N., Bayer, R., Chéry, J., 2017. Assessing the precision of the iGrav superconducting gravimeter for hydrological models and karstic

- hydrological process identification. *Geophysical Journal International* 208, 269–280. <https://doi.org/10.1093/gji/ggw396>
- Fornés, J.M., Hera, Á. la, Llamas, M.R., 2005. The silent revolution in groundwater intensive use and its influence in Spain. *Water Policy* 7, 253–268. <https://doi.org/10.2166/wp.2005.0016>
- Gaillardet, J., Braud, I., Hankard, F., Anquetin, S., Bour, O., Dorfliger, N., de Dreuzy, J.R., Galle, S., Galy, C., Gogo, S., Gourcy, L., Habets, F., Laggoun, F., Longuevergne, L., Le Borgne, T., Naaim-Bouvet, F., Nord, G., Simonneaux, V., Six, D., Tallec, T., Valentin, C., Abril, G., Allemand, P., Arènes, A., Arfib, B., Arnaud, L., Arnaud, N., Arnaud, P., Audry, S., Comte, V.B., Batiot, C., Battais, A., Bellot, H., Bernard, E., Bertrand, C., Bessière, H., Binet, S., Bodin, J., Bodin, X., Boithias, L., Bouchez, J., Boudevillain, B., Moussa, I.B., Branger, F., Braun, J.J., Brunet, P., Caceres, B., Calmels, D., Cappelaere, B., Celle-Jeanton, H., Chabaux, F., Chalikakis, K., Champollion, C., Copard, Y., Cotel, C., Davy, P., Deline, P., Delrieu, G., Demarty, J., Dessert, C., Dumont, M., Emblanch, C., Ezzahar, J., Estèves, M., Favier, V., Fauchoux, M., Filizola, N., Flammarion, P., Floury, P., Fovet, O., Fournier, M., Francez, A.J., Gandois, L., Gascuel, C., Gayer, E., Genthon, C., Gérard, M.F., Gilbert, D., Gouttevin, I., Grippa, M., Gruau, G., Jardani, A., Jeanneau, L., Join, J.L., Jourde, H., Karbou, F., Labat, D., Lagadeuc, Y., Lajeunesse, E., Lastennet, R., Lavado, W., Lawin, E., Lebel, T., Le Bouteiller, C., Legout, C., Lejeune, Y., Le Meur, E., Le Moigne, N., Lions, J., Lucas, A., Malet, J.P., Marais-Sicre, C., Maréchal, J.C., Marlin, C., Martin, P., Martins, J., Martinez, J.M., Massei, N., Mauclerc, A., Mazzilli, N., Molénat, J., Moreira-Turcq, P., Mougin, E., Morin, S., Ngoupayou, J.N., Panthou, G., Peugeot, C., Picard, G., Pierret, M.C., Porel, G., Probst, A., Probst, J.L., Rabatel, A., Raclot, D., Ravanel, L., Rejiba, F., René, P., Ribolzi, O., Riotte, J., Rivière, A., Robain, H., Ruiz, L., Sanchez-Perez, J.M., Santini, W., Sauvage, S., Schoeneich, P., Seidel, J.L., Sekhar, M., Sengtaheuanghoung, O., Silvera, N., Steinmann, M., Soruco, A., Tallec, G., Thibert, E., Lao, D.V., Vincent, C., Viville, D., Wagnon, P., Zitouna, R., 2018. OZCAR: The French Network of Critical Zone Observatories. *Vadose Zone Journal* 17, 180067. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0067>
- García-Ruiz, J.M., López-Moreno, J.I., Vicente-Serrano, S.M., Lasanta-Martínez, T., Beguería, S., 2011. Mediterranean water resources in a global change scenario. *Earth-Science Reviews* 105, 121–139. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.01.006>
- Gardner, W.P., Harrington, G.A., Solomon, D.K., Cook, P.G., 2011. Using terrigenic <sup>4</sup>He to identify and quantify regional groundwater discharge to streams: regional groundwater discharge in rivers. *Water Resources Research* 47. <https://doi.org/10.1029/2010WR010276>
- Garrido, A., Iglesias, A., 2007. Groundwater's role in managing water scarcity in the Mediterranean Region. *International Symposium on Groudwater Sustainability* 21, 775–788. <https://doi.org/10.1007/s11269-006-9111-6>
- Garry, B., Blondel, T., Emblanch, C., Sudre, C., Bilgot, S., Cavaillou, A., Boyer, D., Auguste, M., 2008. Contribution of artificial galleries to the knowledge of karstic system behaviour in addition to natural cavern data. *International Journal of Speleology* 37, 75–82. <https://doi.org/10.5038/1827-806X.37.1.7>
- Geyer, T., Birk, S., Licha, T., Liedl, R., Sauter, M., 2007. Multitracer Test Approach to Characterize Reactive Transport in Karst Aquifers. *Ground Water* 45, 36–45. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2006.00261.x>
- Geyer, T., Birk, S., Liedl, R., Sauter, M., 2008. Quantification of temporal distribution of recharge in karst systems from spring hydrographs. *Journal of Hydrology* 348, 452–463. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.10.015>

- Gèze, B., 1973. Lexique des termes français de spéléologie physique et de karstologie. *Annales de spéléologie*. *Annales de spéléologie* 1–20.
- Giardino, J., Houser, C., 2015. Principles and Dynamics of the Critical Zone, J. F. Shroder Jr. ed.
- Giardino, J.R., Houser, C., 2015. Introduction to the Critical Zone, in: *Developments in Earth Surface Processes*. Elsevier, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63369-9.00001-X>
- Gil-Márquez, J.M., Sültenfuß, J., Andreo, B., Mudarra, M., 2020. Groundwater dating tools (3H, 3He, 4He, CFC-12, SF6) coupled with hydrochemistry to evaluate the hydrogeological functioning of complex evaporite-karst settings. *Journal of Hydrology* 580, 124263. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124263>
- Giorgi, F., 2006. Climate change hot-spots. *Geophys. Res. Lett.* 33, L08707. <https://doi.org/10.1029/2006GL025734>
- Girona, J., 1978. Introduction à l'étude de la zone non saturée d'un milieu carbonaté fissuré : forme des écoulements, thermométrie. (Thèse de doctorat). Université Montpellier II.
- Goldscheider, N., Chen, Z., Auler, A.S., Bakalowicz, M., Broda, S., Drew, D., Hartmann, J., Jiang, G., Moosdorf, N., Stevanovic, Z., Veni, G., 2020. Global distribution of carbonate rocks and karst water resources. *Hydrogeology Journal* 28, 1661–1677. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02139-5>
- Goody, D.C., Darling, W.G., Abesser, C., Lapworth, D.J., 2006. Using chlorofluorocarbons (CFCs) and sulphur hexafluoride (SF6) to characterise groundwater movement and residence time in a lowland Chalk catchment. *Journal of Hydrology* 330, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.04.011>
- Green, R.T., Painter, S.L., Sun, A., Worthington, S.R.H., 2006. Groundwater Contamination in Karst Terranes. *Water Air Soil Pollut: Focus* 6, 157–170. <https://doi.org/10.1007/s11267-005-9004-3>
- Gunn, J., 1983. Point-recharge of limestone aquifers — A model from New Zealand karst. *Journal of Hydrology* 61, 19–29. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(83\)90232-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(83)90232-9)
- Han, L.F., Plummer, L.N., 2016. A review of single-sample-based models and other approaches for radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater. *Earth-Science Reviews* 152, 119–142. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.11.004>
- Han, L.-F., Plummer, L.N., Aggarwal, P., 2012. A graphical method to evaluate predominant geochemical processes occurring in groundwater systems for radiocarbon dating. *Chemical Geology* 318–319, 88–112. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.004>
- Harnisch, J., Eisenhauer, A., 1998. Natural CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> on Earth. *Geophys. Res. Lett.* 25, 2401–2404. <https://doi.org/10.1029/98GL01779>
- Hartmann, A., 2018. Experiences in calibrating and evaluating lumped karst hydrological models. *Geological Society, London, Special Publications* 466, 331–340. <https://doi.org/10.1144/SP466.18>
- Hartmann, A., Barberá, J.A., Andreo, B., 2017a. On the value of water quality data and informative flow states in karst modelling. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 21, 5971–5985. <https://doi.org/10.5194/hess-21-5971-2017>
- Hartmann, A., Barberá, J.A., Lange, J., Andreo, B., Weiler, M., 2013. Progress in the hydrologic simulation of time variant recharge areas of karst systems – Exemplified at a karst spring in Southern Spain. *Advances in Water Resources* 54, 149–160. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2013.01.010>
- Hartmann, A., Gleeson, T., Wada, Y., Wagener, T., 2017b. Enhanced groundwater recharge rates and altered recharge sensitivity to climate variability through subsurface heterogeneity. *Proc Natl Acad Sci USA* 114, 2842–2847. <https://doi.org/10.1073/pnas.1614941114>

- Hartmann, A., Goldscheider, N., Wagener, T., Lange, J., Weiler, M., 2014. Karst water resources in a changing world: Review of hydrological modeling approaches: Karst Water Resources Prediction. *Rev. Geophys.* 52, 218–242. <https://doi.org/10.1002/2013RG000443>
- Hartmann, A., Wagener, T., Rimmer, A., Lange, J., Brielmann, H., Weiler, M., 2013. Testing the realism of model structures to identify karst system processes using water quality and quantity signatures: KARST SYSTEM IDENTIFICATION. *Water Resour. Res.* 49, 3345–3358. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20229>
- Heaton, T.H.E., 1984. Rates and sources of <sup>4</sup>He accumulation in groundwater. *Hydrological Sciences Journal* 29, 29–47. <https://doi.org/10.1080/02626668409490920>
- Heaton, T.H.E., Vogel, J.C., 1981. “Excess Air” in groundwater. *Journal of Hydrology* 50, 201–216. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(81\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(81)90070-6)
- Herzberg, O., Mazar, E., 1979. Hydrological applications of noble gases and temperature measurements in underground water systems: Examples from Israel. *Journal of Hydrology* 41, 217–231. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(79\)90063-5](https://doi.org/10.1016/0022-1694(79)90063-5)
- Holocher, J., Peeters, F., Aeschbach-Hertig, W., Hofer, M., Brennwald, M., Kinzelbach, W., Kipfer, R., 2002. Experimental investigations on the formation of excess air in quasi-saturated porous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 4103–4117. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00992-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00992-4)
- Husson, E., Guillen, A., Séranne, M., Courrioux, G., Couëffé, R., 2018. 3D Geological modelling and gravity inversion of a structurally complex carbonate area: application for karstified massif localization. *Basin Res* 30, 766–782. <https://doi.org/10.1111/bre.12279>
- Iglesias, A., Garrote, L., Flores, F., Moneo, M., 2007. Challenges to Manage the Risk of Water Scarcity and Climate Change in the Mediterranean. *Water Resour Manage* 21, 775–788. <https://doi.org/10.1007/s11269-006-9111-6>
- Ingram, R.G.S., Hiscock, K.M., Dennis, P.F., 2007. Noble Gas Excess Air Applied to Distinguish Groundwater Recharge Conditions. *Environmental Science & Technology* 41, 1949–1955. <https://doi.org/10.1021/es061115r>
- International Atomic Energy Agency, 2006. Use of Chlorofluorocarbons in hydrology Inter- A Guidebook. Vienna.
- International Atomic Energy Agency, 1996. Manual on mathematical models in isotope hydrogeology (No. IAEA-TECCDOC-910). Vienna.
- Jacob, T., 2009. Apport de la gravimétrie et de l’inclinométrie à l’hydrologie karstique (Géophysique). Montpellier II, France.
- Jacobshagen, V., Münnich, K.O., Vogel, J.C., 1962. Das Alter des Schädels von Rhünda. III.: C14-Datierung der Fundschicht. *E&G Quaternary Sci. J.* 13, 138–140. <https://doi.org/10.3285/eg.13.1.09>
- Jakeman, A.J., Hornberger, G.M., 1993. How much complexity is warranted in a rainfall-runoff model? *Water Resour. Res.* 29, 2637–2649. <https://doi.org/10.1029/93WR00877>
- Jazayeri Noushabadi, M.R., 2009. Characterisation of relationships between Fracture Network and Flow-path Network in Fractured and Karstic Reservoirs - Numerical modelling and field investigation (Lez aquifer, Southern France). Université Montpellier II, Montpellier.
- Jeannin, P.-Y., 2001. Modeling flow in phreatic and epiphreatic Karst conduits in the Hölloch Cave (Muotatal, Switzerland). *Water Resour. Res.* 37, 191–200. <https://doi.org/10.1029/2000WR900257>
- Jeannin, P.-Y., 1998. Structure et comportement hydraulique des aquifères karstiques. Neuchatel, Suisse.

- Jourde, H., Batiot-Guilhe, C., Bailly-Comte, V., Bicalho, C., Blanc, M., Borrell, V., Bouvier, C., Boyer, J.F., Brunet, P., Cousteau, M., Dieulin, C., Gayraud, E., Guinot, V., Hernandez, F., Siou, K., Johannet, A., Leonardi, V., Mazzilli, N., Marchand, P., Patris, N., Pistre, S., Seidel, J., Taupin, J., Van-Exter, S., 2011. The MEDYCYSS observatory, a Multi scale observatory of flood dYnamiCs and hYdrodynamicS in karSt (Mediterranean border southern France), in: *Advances in the Research of Aquatic Environment. Environmental Earth Sciences*. Springer Berlin Heidelberg.
- Jourde, Hervé, Dörfliger, N., Maréchal, J.-C., Batiot-Guilhe, C., Bouvier, C., Courrioux, G., Desprats, J.-F., Fullgraf, T., Ladouche, B., Léonardi, V., Malaterre, P., Prié, V., Seidel, J.-L., 2011. *Projet gestion multi-usages de l'hydrosystème karstique du Lez - Synthèse des connaissances récentes et passées* (No. BRGM/RP-60041-FR). BRGM.
- Jourde, H., Massei, N., Mazzilli, N., Binet, S., Batiot-Guilhe, C., Labat, D., Steinmann, M., Bailly-Comte, V., Seidel, J.L., Arfib, B., Charlier, J.B., Guinot, V., Jardani, A., Fournier, M., Aliouache, M., Babic, M., Bertrand, C., Brunet, P., Boyer, J.F., Bricquet, J.P., Camboulive, T., Carrière, S.D., Celle-Jeanton, H., Chalikakis, K., Chen, N., Cholet, C., Clauzon, V., Soglio, L.D., Danquigny, C., Défargue, C., Denimal, S., Emblanch, C., Hernandez, F., Gillon, M., Gutierrez, A., Sanchez, L.H., Hery, M., Houillon, N., Johannet, A., Jouves, J., Jozja, N., Ladouche, B., Leonardi, V., Lorette, G., Loup, C., Marchand, P., de Montety, V., Muller, R., Ollivier, C., Sivelle, V., Lastennet, R., Lecoq, N., Maréchal, J.C., Perotin, L., Perrin, J., Petre, M.A., Peyraube, N., Pistre, S., Plagnes, V., Probst, A., Probst, J.L., Simler, R., Stefani, V., Valdes-Lao, D., Viseur, S., Wang, X., 2018. SNO KARST: A French Network of Observatories for the Multidisciplinary Study of Critical Zone Processes in Karst Watersheds and Aquifers. *Vadose Zone Journal* 17, 180094. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0094>
- Jukić, D., Denić-Jukić, V., 2009. Groundwater balance estimation in karst by using a conceptual rainfall-runoff model. *Journal of Hydrology* 373, 302–315. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.04.035>
- Jurgens, B.C., Böhlke, J.K., Eberts, S.M., 2012. *Techniques and Methods (Techniques and Methods), Techniques and Methods*.
- Kerr, R., 2005. Confronting the bogeyman of the climate system. *Science* 310, 432–433.
- Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Stute, M., 2002. Noble Gases in Lakes and Ground Waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 47, 615–700. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.14>
- Kiraly, L., 2003. Karstification and Groundwater Flow. *Speleogenesis Evol. Karst Aquifers* 1, 38.
- Kiraly, L., 1998. Modelling karst aquifers by the combined discrete channel and continuum approach. *Bulletin du Centre d'Hydrogéologie* 77–98.
- Kiraly, L., 1975. Rapport sur l'état actuel des connaissances dans le domaine des caractères physiques des roches karstiques. *Hydrogeology of Karstic Terrains*, A. Burger & L. Dubertret (Eds) 53–67.
- Klimchouk, A., 2004. Towards defining, delimiting and classifying epikarst: Its origin, processes and variants of geomorphic evolution. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers* 2, 12.
- Klimchouk, A., Ford, D., Palmer, A., 2000. The formation of epikarst and its role in vadose speleogenesis, in: *Speleogenesis : Evolution of Karst Aquifers*. pp. 91–99.
- Kluge, T., Riechelmann, D.F.C., Wieser, M., Spötl, C., Sültenfuß, J., Schröder-Ritzrau, A., Niggemann, S., Aeschbach-Hertig, W., 2010. Dating cave drip water by tritium. *Journal of Hydrology* 394, 396–406. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.09.015>
- Klump, S., Tomonaga, Y., Kienzler, P., Kinzelbach, W., Baumann, T., Imboden, D.M., Kipfer, R., 2007. Field experiments yield new insights into gas exchange and excess air

- formation in natural porous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1385–1397. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.12.006>
- Knierim, K.J., Pollock, E., Hays, P.D., 2013. Using isotopes of dissolved inorganic carbon species and water to separate sources of recharge in a cave spring, northwestern Arkansas, USA. *Carsologica* 261–276. <https://doi.org/10.3986/ac.v42i2-3.667>
- Kogovsek, J., Petric, M., 2014. Solute transport processes in a karst vadose zone characterized by long-term tracer tests (the cave system of Postojnska Jama, Slovenia). *Journal of Hydrology* 519, 1205–1213. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.08.047>
- Kreuzer, A.M., von Rohden, C., Friedrich, R., Chen, Z., Shi, J., Hajdas, I., Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., 2009. A record of temperature and monsoon intensity over the past 40 kyr from groundwater in the North China Plain. *Chemical Geology* 259, 168–180. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.11.001>
- Kulongoski, J.T., Hilton, D.R., Selaolo, E.T., 2004. Climate variability in the Botswana Kalahari from the late Pleistocene to the present day: CLIMATE VARIABILITY IN THE BOTSWANA KALAHARI. *Geophys. Res. Lett.* 31, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2003GL019238>
- Labasque, T., Aquilina, L., Vergnaud, V., Hochreutener, R., Barbecot, F., Casile, G., 2014. Inter-comparison exercises on dissolved gases for groundwater dating – (1) Goals of the exercise and site choice, validation of the sampling strategy. *Applied Geochemistry* 40, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.11.007>
- Labasque, T., Ayraud, V., Aquilina, L., Corre, P.L., 2006. Dosage des composés chlorofluorocarbonés et du tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines. Application à la datation des eaux. 51.
- Labat, D., Mangin, A., 2015. Transfer function approach for artificial tracer test interpretation in karstic systems. *Journal of Hydrology* 529, 866–871. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.09.011>
- Ladouche, B., Marechal, J.-C., Dorfliger, N., 2014. Semi-distributed lumped model of a karst system under active management. *Journal of Hydrology* 509, 215–230. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.11.017>
- Lastennet, R., 1994. Rôle de la zone non saturée dans le fonctionnement des aquifères karstiques : approche par l'étude physico-chimique et isotopique du signal d'entrée et des exutoires du massif du Ventoux (Vaucluse). Avignon, France.
- Leaney, F.W., Herczeg, A.L., 1995. Regional recharge to a karst aquifer estimated from chemical and isotopic composition of diffuse and localised recharge, South Australia. *Journal of Hydrology* 164, 363–387. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)02488-W](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)02488-W)
- Levin, I., Kromer, B., 1997. Twenty Years of Atmospheric <sup>14</sup>Co<sub>2</sub> Observations At Schauinsland Station, Germany. *Radiocarbon* 39, 205–218. <https://doi.org/10.1017/S0033822200052012>
- Liedl, R., Sauter, M., Hückinghaus, D., Clemens, T., Teutsch, G., 2003. Simulation of the development of karst aquifers using a coupled continuum pipe flow model: development of karst aquifers. *Water Resour. Res.* 39. <https://doi.org/10.1029/2001WR001206>
- Lismonde, B., 2004. Le flux géothermique avec circulation d'eau profonde dans les karsts : la surprise des transitoires. *Karstologia : revue de karstologie et de spéléologie physique* 44, 51–55. <https://doi.org/10.3406/karst.2004.2554>
- Liu, R., Wang, J., Zhan, H., Chen, Z., Li, W., Yang, D., Zheng, S., 2021. Influence of thick karst vadose zone on aquifer recharge in karst formations. *Journal of Hydrology* 592, 125791. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125791>

- Lopez, B., 2009. Les processus de transfert d'eau et de dioxyde de carbone dans l'épikarst - Aide à la conservation des grottes ornées par le développement de nouvelles méthodologies pour l'étude de l'environnement des cavités. Bordeaux.
- Mahler, B.J., Personné, J.-C., Lods, G.F., Drogue, C., 2000. Transport of free and particulate-associated bacteria in karst. *Journal of Hydrology* 238, 179–193. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00324-3](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00324-3)
- Maloszewski, P., Zuber, A., 1993. Principles and practice of calibration and validation of mathematical models for the interpretation of environmental tracer data in aquifers. *Advances in Water Resources* 16, 173–190. [https://doi.org/10.1016/0309-1708\(93\)90036-F](https://doi.org/10.1016/0309-1708(93)90036-F)
- Małoszewski, P., Zuber, A., 1982. Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. *Journal of Hydrology* 57, 207–231. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(82\)90147-0](https://doi.org/10.1016/0022-1694(82)90147-0)
- Mangin, A., 1998. L'approche hydrogéologique des karsts. *Spéléochronos* 3–26.
- Mangin, A., 1975. Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques. Université de Dijon.
- Manning, A.H., Caine, J.S., 2007. Groundwater noble gas, age, and temperature signatures in an Alpine watershed: Valuable tools in conceptual model development: GROUNDWATER SIGNATURES IN AN ALPINE WATERSHED. *Water Resour. Res.* 43. <https://doi.org/10.1029/2006WR005349>
- Manning, A.H., Solomon, D.K., 2003a. Using noble gases to investigate mountain-front recharge. *Journal of Hydrology* 275, 194–207. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(03\)00043-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(03)00043-X)
- Manning, A.H., Solomon, D.K., 2003b. Using noble gases to investigate mountain-front recharge. *Journal of Hydrology* 275, 194–207. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(03\)00043-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(03)00043-X)
- Manning, C.C., Stanley, R.H.R., Lott, D.E., 2016. Continuous Measurements of Dissolved Ne, Ar, Kr, and Xe Ratios with a Field-Deployable Gas Equilibration Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* 88, 3040–3048. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03102>
- Marcé, R., George, G., Buscarinu, P., Deidda, M., Dunalska, J., de Eyto, E., Flaim, G., Grossart, H.-P., Istvanovics, V., Lenhardt, M., Moreno-Ostos, E., Obrador, B., Ostrovsky, I., Pierson, D.C., Potužák, J., Poikane, S., Rinke, K., Rodríguez-Mozaz, S., Staehr, P.A., Šumberová, K., Waajen, G., Weyhenmeyer, G.A., Weathers, K.C., Zion, M., Ibelings, B.W., Jennings, E., 2016. Automatic High Frequency Monitoring for Improved Lake and Reservoir Management. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10780–10794. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01604>
- Maréchal, J.C., Ladouche, B., Dörfliger, N., 2008. Karst flash flooding in a Mediterranean karst, the example of Fontaine de Nîmes. *Engineering Geology* 99, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2007.11.013>
- Margat, J., 1998. Les eaux souterraines dans le bassin méditerranéen. Ressources et utilisations (No. BRGM 282). BRGM Orléans, France, Orléans, France.
- Mariotti, A., 1986. La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification : une revue. *Journal of Hydrology* 88, 1–23. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(86\)90194-0](https://doi.org/10.1016/0022-1694(86)90194-0)
- Martin, J.B., Dean, R.W., 2001. Exchange of water between conduits and matrix in the Floridan aquifer. *Chemical Geology* 179, 145–165. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00320-5)
- Massmann, G., Sültenfub, J., 2008. Identification of processes affecting excess air formation during natural bank filtration and managed aquifer recharge. *Journal of Hydrology* 235–246. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.07.004>

- Mazor, E., 1972. Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from nobles gases dissolved in groundwaters ; Jordan Rift Valley, Israel. *Geochimica and Cosmochimica* 36, 1321–1336.
- Mazor, E., van Everdingen, R.O., Krouse, H.R., 1983. Noble-gas evidence for geothermal activity in a karstic terrain: Rocky Mountains, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1111–1115. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90241-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90241-7)
- Mazzilli, N., Guinot, V., Jourde, H., 2012. Sensitivity analysis of conceptual model calibration to initialisation bias. Application to karst spring discharge models. *Advances in Water Resources* 42, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.03.020>
- Mazzilli, N., Guinot, V., Jourde, H., Lecoq, N., Labat, D., Arfib, B., Baudement, C., Danquigny, C., Dal Soglio, L., Bertin, D., 2019. KarstMod: A modelling platform for rainfall - discharge analysis and modelling dedicated to karst systems. *Environmental Modelling & Software* 122, 103927. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.03.015>
- Mazzilli, N., Jourde, H., Jacob, T., Guinot, V., Le Moigne, N., Boucher, M., Chalikakis, K., Guyard, H., Legtchenko, A., 2013. On the inclusion of ground-based gravity measurements to the calibration process of a global rainfall-discharge reservoir model: case of the Durzon karst system (Larzac, southern France). *Environmental Earth Sciences* 68, 1631–1646. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1856-z>
- Meyerhoff, S.B., Karaoulis, M., Fiebig, F., Maxwell, R.M., Revil, A., Martin, J.B., Graham, W.D., 2012. Visualization of conduit-matrix conductivity differences in a karst aquifer using time-lapse electrical resistivity. *Geophys. Res. Lett.* 39, 2012GL053933. <https://doi.org/10.1029/2012GL053933>
- Mitrofan, H., Marin, C., Povară, I., 2015. Possible Conduit-Matrix Water Exchange Signatures Outlined at a Karst Spring. *Groundwater* 53, 113–122. <https://doi.org/10.1111/gwat.12292>
- Molina, M., Rowland, E., 1974. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : Chlorine atom catalysed destruction of ozone. *Nature* 810–812.
- Molina-Porras, A., Condomines, M., Seidel, J.L., 2017. Radium isotopes, radon and <sup>210</sup>Pb in karstic waters: Example of the Lez system (South of France). *Chemical Geology* 466, 327–340. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.022>
- Motyka, J., 1998. A conceptual model of hydraulic networks in carbonate rocks, illustrated by examples from Poland. *Hydrogeology Journal* 6, 469–482. <https://doi.org/10.1007/s100400050169>
- Mudarra, M., Andreo, B., 2011. Relative importance of the saturated and the unsaturated zones in the hydrogeological functioning of karst aquifers: The case of Alta Cadena (Southern Spain). *Journal of Hydrology* 397, 263–280. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.12.005>
- Mudarra, M., Hartmann, A., Andreo, B., 2019. Combining Experimental Methods and Modeling to Quantify the Complex Recharge Behavior of Karst Aquifers. *Water Resour. Res.* 55, 1384–1404. <https://doi.org/10.1029/2017WR021819>
- Mudry, J., Puig, J.-M., 1991. Le karst de la fontaine de Vaucluse (Vaucluse, Alpes de Haute-Provence, Drôme). *Karstologia : revue de karstologie et de spéléologie physique* 18, 29–38. <https://doi.org/10.3406/karst.1991.2268>
- Musgrove, M., Banner, J.L., 2004. Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards aquifer, central Texas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1007–1020. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.08.014>
- Nash, J.E., Sutcliffe, J.V., 1970. River flow forecasting through conceptual models part I — A discussion of principles. *Journal of Hydrology* 10, 282–290. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6)
- National Research Council, 2001. , in: *Basic Research Opportunities in Earth Science*.

- Olarinoye, T., Gleeson, T., Marx, V., Seeger, S., Adinehvand, R., Allocca, V., Andreo, B., Apaéstegui, J., Apolit, C., Arfib, B., Auler, A., Bailly-Comte, V., Barberá, J.A., Batiot-Guilhe, C., Bechtel, T., Binet, S., Bittner, D., Blatnik, M., Bolger, T., Brunet, P., Charlier, J.-B., Chen, Z., Chiogna, G., Coxon, G., De Vita, P., Doummar, J., Epting, J., Fleury, P., Fournier, M., Goldscheider, N., Gunn, J., Guo, F., Guyot, J.L., Howden, N., Huggenberger, P., Hunt, B., Jeannin, P.-Y., Jiang, G., Jones, G., Jourde, H., Karmann, I., Koit, O., Kordilla, J., Labat, D., Ladouche, B., Liso, I.S., Liu, Z., Maréchal, J.-C., Massei, N., Mazzilli, N., Mudarra, M., Parise, M., Pu, J., Ravbar, N., Sanchez, L.H., Santo, A., Sauter, M., Seidel, J.-L., Sivellev, V., Skoglund, R.Ø., Stevanovic, Z., Wood, C., Worthington, S., Hartmann, A., 2020. Global karst springs hydrograph dataset for research and management of the world's fastest-flowing groundwater. *Sci Data* 7, 59. <https://doi.org/10.1038/s41597-019-0346-5>
- Opsahl, S.P., Musgrove, M., Slattery, R.N., 2017. New insights into nitrate dynamics in a karst groundwater system gained from in situ high-frequency optical sensor measurements. *Journal of Hydrology* 546, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.jhydro.2016.12.038>
- Osenbrück, K., Stadler, S., Sültenfuß, J., Suckow, A.O., Weise, S.M., 2009. Impact of recharge variations on water quality as indicated by excess air in groundwater of the Kalahari, Botswana. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 911–922. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.006>
- Oster, H., Sonntag, C., Münnich, K.O., 1996. Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resources Research* 32, 2989–3001. <https://doi.org/10.1029/96WR01775>
- Padilla, A., Pulido-Bosch, A., 1995. Study of hydrographs of karstic aquifers by means of correlation and cross-spectral analysis. *Journal of Hydrology* 17.
- Palmer, A.N., Palmer, M.V., Sasowsky, I.D. (Eds.), 1999. Karst modeling: proceedings of the symposium held February 24 through 27, 1999, Charlottesville, Virginia, Special publication. Karst Waters Institute, Charles Town, W. Va.
- Paloc, H., 1979. Alimentation en eau de la ville de Montpellier. Captage de la Source du Lez commune de St Clément (Hérault). Etude documentaire préalable à l'établissement des périmètres de protection (Note de synthèse No. BRGM/79SGN319LRO).
- Paterson, K., Sweeting, M.M., 1986. New directions in karst: proceedings of the Anglo-French Karst Symposium. Norwich: Geo Books.
- Perrin, C., Michel, C., Andréassian, V., 2001. Does a large number of parameters enhance model performance? Comparative assessment of common catchment model structures on 429 catchments. *Journal of Hydrology* 242, 275–301. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00393-0](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00393-0)
- Perrin, J., Jeannin, P.-Y., Zwahlen, F., 2003. Epikarst storage in a karst aquifer: a conceptual model based on isotopic data, Milandre test site, Switzerland. *Journal of Hydrology* 279, 106–124. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(03\)00171-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(03)00171-9)
- Pinault, J.-L., Plagnes, V., Aquilina, L., Bakalowicz, M., 2001. Inverse modeling of the hydrological and the hydrochemical behavior of hydrosystems: Characterization of Karst System Functioning. *Water Resources Research* 37, 2191–2204. <https://doi.org/10.1029/2001WR900018>
- Plagnes, V., 1997. Structure et fonctionnement des aquifères karstiques. Caractérisation par la géochimie des eaux. Montpellier II.
- Plummer, L.N., Busenberg, E., Widman, P.K., 2004. Applications of Dissolved N<sub>2</sub> and Ar in Groundwater.
- Plummer, L.N., Eggleston, J.R., Andreasen, D.C., Raffensperger, J.P., Hunt, A.G., Casile, G.C., 2012. Old groundwater in parts of the upper Patapsco aquifer, Atlantic Coastal Plain,

- Maryland, USA: evidence from radiocarbon, chlorine-36 and helium-4. *Hydrogeology Journal* 20, 1269–1294. <https://doi.org/10.1007/s10040-012-0871-1>
- Poulain, A., Rochez, G., Bonniver, I., Hallet, V., 2015. Stalactite drip-water monitoring and tracer tests approach to assess hydrogeologic behavior of karst vadose zone: case study of Han-sur-Lesse (Belgium). *Environmental Earth Sciences* 7685–7697. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4696-9>
- Poulain, A., Watlet, A., Kaufmann, O., Van Camp, M., Jourde, H., Mazzilli, N., Rochez, G., Deleu, R., Quinif, Y., Hallet, V., 2018. Assessment of groundwater recharge processes through karst vadose zone by cave percolation monitoring. *Hydrological Processes* 32, 2069–2083. <https://doi.org/10.1002/hyp.13138>
- Quiers, M., Batiot-Guilhe, C., Bicalho, C.C., Perrette, Y., Seidel, J.-L., Van Exter, S., 2014. Characterisation of rapid infiltration flows and vulnerability in a karst aquifer using a decomposed fluorescence signal of dissolved organic matter. *Environ Earth Sci* 71, 553–561. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2731-2>
- Ranchoux, C., 2020. Caractérisation géochimique et datation des circulations d'eaux profondes dans la zone critique : cas du bassin versant du Strengbach. Université de Strasbourg, France.
- Reimann, T., Geyer, T., Shoemaker, W.B., Liedl, R., Sauter, M., 2011. Effects of dynamically variable saturation and matrix-conduit coupling of flow in karst aquifers: VARIABLE SATURATED KARST. *Water Resour. Res.* 47. <https://doi.org/10.1029/2011WR010446>
- Ricard, J., Bakalowicz, M., 1996. Connaissances, aménagement et protection des ressources en eau du Larzac Septentrional (en vue de l'établissement des périmètres de protection). BRGM R38953, 421.
- Sánchez, D., Barberá, J.A., Mudarra, M., Andreo, B., 2015. Hydrogeochemical tools applied to the study of carbonate aquifers: examples from some karst systems of Southern Spain. *Environmental Earth Sciences* 74, 199–215. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4307-9>
- Sano, Y., Marty, B., Burnard, P., 2013. Noble Gases in the Atmosphere, in: *The Noble Gases as Geochemical Tracers*. pp. 17–31.
- Schwientek, M., Maloszewski, P., Einsiedl, F., 2009. Effect of the unsaturated zone thickness on the distribution of water mean transit times in a porous aquifer. *Journal of Hydrology* 373, 516–526. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.05.015>
- Screaton, E.J., Martin, J.B., Ginn, B., Smith, L., 2004. Conduit Properties and Karstification in the Unconfined Floridan Aquifer. *Ground Water* 42, 338–346.
- Séranne, M., Benedicto, A., Labaum, P., Truffert, C., Pascal, G., 1995. Structural style and evolution of the Gulf of Lion Oligo-Miocene rifting: role of the Pyrenean orogeny. *Marine and Petroleum Geology* 12, 809–820. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)98849-Z](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)98849-Z)
- Simonei, G., 1976. Etude de la perméabilité des formations calcaires du Jura Nauchâtelois. *Bulletin du centre d'Hydrogéologie*.
- Šimůnek, J., Jarvis, N.J., van Genuchten, M.Th., Gärdenäs, A., 2003. Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *Journal of Hydrology* 272, 14–35. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00252-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00252-4)
- Sivelle, V., Labat, D., Mazzilli, N., Massei, N., Jourde, H., 2019. Dynamics of the Flow Exchanges between Matrix and Conduits in Karstified Watersheds at Multiple Temporal Scales. *Water* 11, 569. <https://doi.org/10.3390/w11030569>
- Smart, P.L., Hobbs, S.L., 1986. Characterisation of carbonate aquifers: a conceptual base. *Environmental Problems in Karst Terranes and Their Solutions* 1–14.

- Smith, R.L., Howes, B.L., Duff, J.H., 1991. Denitrification in nitrate-contaminated groundwater: Occurrence in steep vertical geochemical gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1815–1825. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90026-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90026-2)
- Sobol, I.M., 1998. On quasi-Monte Carlo integrations. *Mathematics and Computers in Simulation* 47, 103–112. [https://doi.org/10.1016/S0378-4754\(98\)00096-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4754(98)00096-2)
- Son, K., Sivapalan, M., 2007. Improving model structure and reducing parameter uncertainty in conceptual water balance models through the use of auxiliary data: IMPROVING MODEL STRUCTURE THROUGH AUXILIARY DATA. *Water Resour. Res.* 43. <https://doi.org/10.1029/2006WR005032>
- Sprenger, M., Stumpp, C., Weiler, M., Aeschbach, W., Allen, S.T., Benettin, P., Dubbert, M., Hartmann, A., Hrachowitz, M., Kirchner, J.W., McDonnell, J.J., Orłowski, N., Penna, D., Pfahl, S., Rinderer, M., Rodriguez, N., Schmidt, M., Werner, C., 2019. The Demographics of Water: A Review of Water Ages in the Critical Zone. *Rev. Geophys.* 57, 800–834. <https://doi.org/10.1029/2018RG000633>
- Stephens, D.B., 1996. *Vadose zone hydrology*, Lewis publishers. ed.
- Stevanović, Z., 2019. Karst waters in potable water supply: a global scale overview. *Environmental Earth Sciences* 78. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8670-9>
- Stevanović, Z., 2018. Global distribution and use of water from karst aquifers. *Geological Society, London, Special Publications* 466, 217–236. <https://doi.org/10.1144/SP466.17>
- Stute, Martin, Clark, J.F., Schlosser, P., Broecker, W.S., Bonani, G., 1995. A 30,000yr continental paleotemperature record derived from noble gases dissolved in groundwater from San Juan Basin, New Mexico. *Quaternary Research* 43, 209–220. <https://doi.org/10.1006/qres.1995.1021>
- Stute, M., Forster, M., Frischkorn, H., Serejo, A., Clark, J.F., Schlosser, P., Broecker, W.S., Bonani, G., 1995. Cooling of Tropical Brazil (5 C) During the Last Glacial Maximum. *Science* 269, 379–383. <https://doi.org/10.1126/science.269.5222.379>
- Stute, M., Schlosser, P., 2000. Atmospheric Noble Gases, in: Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer US, Boston, MA, pp. 349–377. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6\\_11](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6_11)
- Stute, M., Schlosser, P., Clark, J.F., Broecker, W.S., 1992. Paleotemperatures in the Southwestern United States Derived from Noble Gases in Ground Water. *Science* 256, 1000–1003. <https://doi.org/10.1126/science.256.5059.1000>
- Stute, M., Sonntag, C., Deák, J., Schlosser, P., 1992. Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2051–2067. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90329-H](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90329-H)
- Sugisaki, R., Taki, K., 1987. Simplified analyses of He, Ne, and Ar dissolved in natural waters. *Geochem. J.* 21, 23–27. <https://doi.org/10.2343/geochemj.21.23>
- Tissier, G., Perrette, Y., Dzikowski, M., Poulenard, J., Hobléa, F., Malet, E., Fanget, B., 2013. Seasonal changes of organic matter quality and quantity at the outlet of a forested karst system (La Roche Saint Alban, French Alps). *Journal of Hydrology* 482, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.12.045>
- Tooth, A.F., Fairchild, I.J., 2003. Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, Crag Cave, southwest Ireland. *Journal of Hydrology* 273, 51–68. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00349-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00349-9)
- Torgersen, T., 1980. Controls on pore-fluid concentration of  $4\text{He}$  and  $^{222}\text{Rn}$  and the calculation of  $4\text{He}/^{222}\text{Rn}$  ages. *Journal of Geochemical Exploration* 13, 57–75. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(80\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0375-6742(80)90021-7)

- Torgersen, T., Clarke, W.B., 1985. Helium accumulation in groundwater, I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal  $4\text{He}$  in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1211–1218. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90011-0)
- Trinchero, P., Sidborn, M., Puigdomenech, I., Iraola, A., Bosbach, D., Deissmann, G., 2019. Groundwater age dating in fractured rock using  $4\text{He}$  data. *Journal of Hydrology* X 4, 100036. <https://doi.org/10.1016/j.hydroa.2019.100036>
- Tritz, S., Guinot, V., Jourde, H., 2011. Modelling the behaviour of a karst system catchment using non-linear hysteretic conceptual model. *Journal of Hydrology* 397, 250–262. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.12.001>
- Túri, M., Molnár, M., Orehova, T., Toteva, A., Hristov, V., Benderev, A., Horváth, A., Palcsu, L., 2019. Tracing groundwater recharge conditions based on environmental isotopes and noble gases, Lom depression, Bulgaria. *Journal of Hydrology: Regional Studies* 24, 100611. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.100611>
- Vaché, K.B., McDonnell, J.J., 2006. A process-based rejectionist framework for evaluating catchment runoff model structure: PROCESS-BASED MODEL REJECTION. *Water Resour. Res.* 42. <https://doi.org/10.1029/2005WR004247>
- Vázquez-Suñé, E., Abarca, E., Carrera, J., Capino, B., Gámez, D., Pool, M., Simó, T., Nogués, A., Casamitjana, A., Niñerola, J.M., Ibáñez, X., Godé, L., 2004. Groundwater flow and saltwater intrusion modeling of the low valley and Llobregat delta aquifers 13.
- Vereecken, H., Huisman, J.A., Bogena, H., Vanderborght, J., Vrugt, J.A., Hopmans, J.W., 2008. On the value of soil moisture measurements in vadose zone hydrology: A review: Soil moisture and hydrology. *Water Resources Research* 44. <https://doi.org/10.1029/2008WR006829>
- Visser, A., Fourré, E., Barbecot, F., Aquilina, L., Labasque, T., Vergnaud, V., Esser, B.K., 2014. Intercomparison of tritium and noble gases analyses,  $3\text{H}/3\text{He}$  ages and derived parameters excess air and recharge temperature. *Applied Geochemistry* 50, 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.03.005>
- Wei, W., Aeschbach-Hertig, W., Chen, Z., 2015. Identification of  $\text{He}$  sources and estimation of  $\text{He}$  ages in groundwater of the North China Plain. *Applied Geochemistry* 63, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.08.010>
- Weiss, R.F., 1971. Solubility of helium and neon in water and seawater. *Journal of Chemical & Engineering Data* 16, 235–241. <https://doi.org/10.1021/je60049a019>
- Weiss, R.F., 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 17, 721–735. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(70\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0011-7471(70)90037-9)
- Weiss, R.F., Price, B.A., 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry* 8, 347–359. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90024-9)
- Werner, A.D., Bakker, M., Post, V.E.A., Vandenbohede, A., Lu, C., Ataie-Ashtiani, B., Simmons, C.T., Barry, D.A., 2013. Seawater intrusion processes, investigation and management: Recent advances and future challenges. *Advances in Water Resources* 51, 3–26. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.03.004>
- White, W.B., 2002. Karst hydrology: recent developments and open questions. *Engineering Geology* 65, 85–105. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(01\)00116-8](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(01)00116-8)
- White, William B., 1999. Conceptual Models for Karstic Aquifers, in: *Karst Modeling*. Virginia, USA, pp. 11–16.
- Williams, P.W., 2008. The role of the epikarst in karst and cave hydrogeology: a review. *International Journal of Speleology* 37, 1–10.
- Williams, P.W., 1983. The role of the subcutaneous zone in karst hydrology. *Journal of Hydrology* 45–67. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(83\)90234-2](https://doi.org/10.1016/0022-1694(83)90234-2)

- Wilson, G.B., McNeill, G.W., 1997. Noble gas recharge temperatures and the excess air component. *Applied Geochemistry* 12, 747–762. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00035-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00035-8)
- Ye, W., Bates, B.C., Viney, N.R., Sivapalan, M., Jakeman, A.J., 1997. Performance of conceptual rainfall-runoff models in low-yielding ephemeral catchments. *Water Resour. Res.* 33, 153–166. <https://doi.org/10.1029/96WR02840>
- Yue, F.-J., Li, S.-L., Waldron, S., Wang, Z.-J., Oliver, D.M., Chen, X., Liu, C.-Q., 2020. Rainfall and conduit drainage combine to accelerate nitrate loss from a karst agroecosystem: Insights from stable isotope tracing and high-frequency nitrate sensing. *Water Research* 186, 116388. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116388>
- Zhang, Z., Chen, X., Cheng, Q., Soulsby, C., 2019. Storage dynamics, hydrological connectivity and flux ages in a karst catchment: conceptual modelling using stable isotopes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 23, 51–71. <https://doi.org/10.5194/hess-23-51-2019>
- Zhu, C., Kipfer, R., 2010. Noble gas signatures of high recharge pulses and migrating jet stream in the late Pleistocene over Black Mesa, Arizona, United States. *Geology* 38, 83–86. <https://doi.org/10.1130/G30369.1>
- Zoellmann, K., Kinzelbach, W., Fulda, C., 2000. Environmental tracer transport (3H and SF6) in the saturated and unsaturated zones and its use in nitrate pollution management. *Journal of Hydrology* 240, 187–205. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00326-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00326-7)
- World Tourist Organization (2005) <http://www.world-tourism.org/> Cited on 15 June 2005
- Intergovernmental panel on climate change, IPCC Second Assessment : Climate Change 1995, Summary for Policymakers and Technical Summary of the Working Group I Report, Climate Change, UNEP/WMO, Nairobi (1995)

# Table des figures

Figure 1: Schéma de la Zone Critique ( <a href="https://www.ozcar-ri.org/fr/la-zone-critique/quest-zone-critique/">https://www.ozcar-ri.org/fr/la-zone-critique/quest-zone-critique/</a> ) .....	10
Figure 2: Carte schématique des affleurements de roches carbonatées sur le pourtour méditerranéen (gris clair) montrant des sources majeures (points noirs) et des sources sous-marines (points rouges). La limite de l'influence méditerranéenne est grossièrement délimitée par la ligne en pointillés noirs d'après Margat (1998). La carte est d'après Bakalowicz (2015) .....	13
Figure 3 : Description schématique du processus de karstification et de son influence sur le comportement hydrodynamique de la source (d'après Hartmann et al., 2014).....	15
Figure 4 : Photo illustrant la dualité du karst avec la porosité tertiaire ou conduit karstique (entité transmissive) et l'encaissant qui possède une porosité primaire et qui constitue la matrice fissurée (entité capacitive). Nous pouvons observer de l'eau qui s'infiltre depuis la surface et percole au travers de la grotte - Crédit Photo Rémi Muller (HSM) .....	17
Figure 5 : Schéma des échanges d'eau entre un conduit karstique et un système poreux de type matrice fracturée durant les basses et hautes eaux (modifié d'après White, 1999).....	18
Figure 6 : Schéma des différents types de karsts définis par leur zone d'alimentation (Marsaud, 1996).....	19
Figure 7 : Schéma des différents développements possibles des réseaux de drainage (Marsaud, 1996).....	21
Figure 8 : Schéma conceptuel et synthétique des caractéristiques géomorphologiques et hydrodynamiques d'un karst et de leurs répercussions sur la recharge et les écoulements - modifié d'après Hartmann et al., 2014.....	23
Figure 9 : Schéma conceptuel des différentes phases par lesquelles les traceurs gazeux sont transférés depuis la surface atmosphérique à la source .....	26
Figure 10 : Illustration des processus conceptualisés au travers des différents modèles d'EA - d'après Kipfer (2002).....	30
Figure 11 : (gauche) Evolution de la solubilité des gaz nobles en fonction de la température. La solubilité est inversement proportionnelle à la température et Xe-Kr-Ar sont les gaz dont la solubilité est la plus sensible à la température (d'après Weiss, 1970, 1971) ; (droite) Graphique représentant les différentes origines de gaz nobles dissous dans l'eau, soit par équilibre naturel des eaux, par EA, par origines radiogénique ou tritogénique. On remarquera que l'excès de Ne	

est uniquement expliqué par le processus d'EA ce qui en fait un bon traceur (d'après Kipfer, 2002).....	31
Figure 12 : Graphe binaire des concentrations d'argon en fonction des concentrations de néon et représentations de l'évolution des concentrations pour différentes gammes de température et d'EA (abaques).....	32
Figure 13 :Evolution des pressions partielles de CFCs et SF <sub>6</sub> au cours du temps. Les encadrés gris représentent les concentrations pour lesquelles deux dates d'infiltration sont possibles pour même une concentration – NOAA.gov .....	34
Figure 14: Représentation schématique et idéalisée de la configuration d'aquifères dans lesquelles les modèles d'écoulement piston et exponentiel pourraient être applicables et distribution des temps de séjour associée, d'après Jurgens et al., 2012 .....	35
Figure 15: (Plot 1) Rainfall, Evapotranspiration measured at the Caylar station, Air Temperature on the Durzon catchment measured by a flux tower and Air Temperature at 120m deep measured in the cave of la Bise – (Plot 2) Discharge and Water Temperature at the Durzon spring and Dissolved Gases samples .....	45
Fig 16. (A) Geological map of the Durzon karst system (modified from Fores, 2016). (B) Schematic cross-section at the Durzon spring highlighting with the location of sampling points with depth in the vadose zone, and hypothetic position of the water table. ....	47
Fig 17: Evolution of Ar-Ne-N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> volume fractions in air caves of the Durzon and Ironselle spring catchments during the transfer along the unsaturated zone – High water condition: sampling in March 2018; Low water condition: sampling in September 2019. ....	55
Fig 18: Evolution of CFCs and SF <sub>6</sub> (x 100) in the air of the vadose zone of Durzon karstic system – corrected data from surface samples – Surface data in low water condition corresponds to the air in the analytical laboratory (control sample). ....	57
Fig 19: Evolution of water temperature, Noble Gas Temperature (NGT) deviation and Excess Air (EA) deviation during transfer along the vadose zone in high water (blue point – sampling in March 2018) and low water (red point – sampling in September 2019) – NGT deviation and EA deviation correspond to the variation of NGT and EA from one depth to another according to the closest point to the surface, i.e. the Canalettes ; NGT deviation(i) = NGT(i) – NGT(Canalettes) with i = each of the points sampled along the vadose zone; the same for EA. ....	61
Figure 20: Evolution of SF <sub>6</sub> as a function of CFC <sub>12</sub> – Blue points: high water sampling (March 2018); Red points: low water sampling (September 2019) – Piston pathway model is represented in green.....	62

Figure 21 : (Haut) Carte géologique du système karstique du Durzon (modifié d'après Fores 2016) – (Bas) Coupe schématique effectuée depuis la source du Durzon avec une projection des différents points échantillonnés le long de la zone vadose avec une position hypothétique du niveau d'eau de la zone noyée .....	72
Figure 22 : (Haut graphe 1) Précipitations, Evapotranspiration mesurées à la station du Caylar – (Haut Graphe 2) Débit mesuré à la source du Durzon et échantillonnage des gaz dissous – (Bas) Zoom sur la période de 2014-2016 .....	74
Figure 23: Structure du modèle .....	79
Figure 24 : Structure du modèle comprenant l'approche de calcul de l'EA .....	81
Figure 25 : Evolution de l'EA à la source du Durzon en fonction du débit .....	82
Figure 26 : Schéma conceptuel de formation de l'EA sur le bassin d'alimentation du Durzon .....	85
Figure 27 : (A) Comparaison du débit (enveloppé d'une incertitude sur les données de 15 % - enveloppe grise) et de l'EA mesuré à la source (en noirs) aux débits et EA simulés par le modèle selon les différents ratios de calibration – (B) Zoom sur une crue de reprise (novembre 2012 à juillet 2011) – les débits sont en échelle log.....	86
Figure 28 : EA mesuré (noir) et simulés (couleurs) en fonction des débits mesuré et simulés à la source du Durzon.....	88
Figure 29 : Evolution des différents niveaux d'eau dans les réservoirs (E-F-G) et des différents flux internes entre les réservoirs du modèle (H-I-J) expliquant la décomposition du débit total simulé (B) en composante rapide (C) et lente (D) de novembre 2010 à juillet 2011 ceci pour les différentes pondérations de fonction objectif .....	91
Figure 30 : Variations positives du niveau d'eau dans le réservoir R2 en fonction de l'Excès d'Air produit (équation 12), ceci pour les différents ratios de fonction objectif permettant le calcul d'EA.....	93
Figure 31 : Evolution des débits internes, des niveaux d'eau et des signatures d'EA des réservoirs, du débit et de l'EA à la source en fonction des périodes .....	95
Figure 32 : Schéma synthétisant le fonctionnement du modèle pour la simulation du débit et de l'EA à la source avec $\omega = 0.5$ – les bandes vertes correspondent à une alimentation du réservoir R2 vers le réservoir R3 (matrice vers drain) et les bandes roses correspondent à une alimentation du réservoir R3 vers le réservoir R2 (drain vers matrice) .....	96
Figure 33 : Evolution des critères de performance du débit (noir) et de l'EA (rouge) en fonction de variations appliqués aux paramètres un à un (Test de sensibilité).....	98

Figure 34 : Représentation des paramètres les moins sensibles à l'issue du test de sensibilité et perspective d'une nouvelle structure de modèle à réservoir permettant de reproduire l'EA et le débit mesurés à la source du Durzon.....	100
Figure 35 : Evolution du débit naturalisé de la source du Lez et positionnement des différents prélèvements des gaz dissous (A) – Décomposition du débit naturalisé à la source en fonction du débit de pompage, de sollicitation des réserves et de débordement et évolution de la piézométrie du drain terminal (B) - Evolution de l'EA mesuré à la source du Lez en fonction de différentes variables hydrologiques C) le débit naturalisé, D) le débit de pompage, E) le débit de sollicitation des réserves calculé et F) le niveau piézométrique du drain terminal .....	107
Figure 36 : (A) Position temporelle des échantillons de gaz dissous sur les débits de sollicitation des réserves et des volumes de réserves calculés – (B) Evolution de l'EA mesuré à la source en période d'étiage en fonction du volume de réserves sollicitées calculé correspondant au débit écoulé depuis le début de la sollicitation jusqu'à l'échantillonnage .....	109
Figure 37 : Coupe hydrogéologique simplifiée de l'aquifère karstique du Lez (d'après Maréchal et al., 2013) .....	110
Figure 38 : (A) Position et classification des forages vue sur un bloc 3D schématisé avec report de l'orientation des familles de fractures principales et des joints de stratification qui contrôlent l'orientation du drain karstique – (B) Schéma de la position des forages, d'une continuité d'écoulement et du cours d'eau intermittent du Terrieu vue de haut – (modifié d'après Jazayeri Noushabadi, 2009 et Dausse 2015) .....	113
Figure 39 : Précipitations, niveau d'eau à la source du Lez, Niveau d'eau dans le cours d'eau du Terrieu, niveau d'eau dans le forage P5 et concentrations d'EA des différents ouvrages	115
Figure 40: bloc 3D of the Lez catchment with a focus on the different flow origin participating at the Lez spring (modified from Léonardi et al., 2011) .....	125
Figure 41: Evolution of several hydrochemical tracers during the autumnal floods from 21-Sept-2019 to 18-Nov-2019 at the Lez spring – A: Average rainfall and the Lez spring groundwater level and temperature; B: Electrical Conductivity and Chlorides; C: Helium measured with the CF-MIMS; D: DO measured with a probe and with the CF-MIMS; E: Fluorescence intensity of Protein Organic Matter (not calibrated in ppm, signal expressed in mV) and <sup>222</sup> Rn .....	132
Figure 42: Evolution of Neon, Argon and Nitrogen during the continuous monitoring at the Lez spring and punctual values in mol/L for calibration.....	133

Figure 43: CFCs dissolved concentrations compared to flow models (Piston Flow Model; Exponential Mixing Model for the Suquet borehole sampling. The CFCs dissolved concentrations have been determined for recharge temperature = 14.5°C .....	136
Figure 44: He versus EC at the Lez spring during the continuous monitoring of the 2019 autumnal recharge event and position of the different poles participating to the flow at the spring (deep pole calculated – Jurassic pole and Cretaceous pole) .....	137
Figure 45 : He versus Cl <sup>-</sup> at the Lez spring during the continuous monitoring of the 2019 autumnal recharge event and position of the different poles participating to the flow at the spring (deep pole calculated – Jurassic pole and Cretaceous pole) .....	138
Figure 46: Carbon isotopic composition of DIC at different evolutionary stages of groundwater inspired from Han and Plummer, 2016. Point A0 theoretic and A1 represent gaseous soil CO <sub>2</sub> and dissolved aqueous CO <sub>2</sub> respectively. A2 represents HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> equilibrated with soil CO <sub>2</sub> . C represents the carbonate rock. Suquet and Lez spring are the samples carbon isotopic composition. AO theoretic and C signatures are taken from Han and Plummer, 2016. A1, O and A2 are calculated from fractionating equations (annexe 3.1) .....	142
Figure 47 : Evolution des niveaux piézométriques sur le bassin d'alimentation du Lez entre 2012 et 2017 .....	181
Figure 48 : Bassin d'alimentation présumé de la source du Lez sous l'effet des pompages et positionnement des forages, modifié d'après Maréchal et al., 2013 .....	182
Figure 49 : Evolution de l'argon, du néon et de l'hélium enregistrés par le CF-MIMS et des échantillons ponctuels pour la calibration .....	185
Figure 50 : Evolution du dioxyde de carbone enregistrés par le CF-MIMS et des échantillons ponctuels pour la calibration .....	186
Figure 51 : Evolution de l'hydrogène et du méthane enregistrés par le CF-MIMS et des échantillons ponctuels pour la calibration .....	187
Figure 52/ Evolution de l'oxygène et de l'azote enregistrés par le CF-MIMS et des échantillons ponctuels pour la calibration .....	188

## Liste des tableaux et table

Tableau 1 : Caractéristiques des données acquises sur les deux sites pilotes .....	40
Tableau 2 : Plage-temporelle des données de gaz dissous .....	40
Tableau 3 : Résultats du meilleur set de paramètres pour une calibration uniquement sur les données de débit et une calibration uniquement sur les données d'EA .....	89

Tableau 4 : Gaz dissous, EA et paramètres physico-chimiques mesurés sur les différents forages du site expérimental du Terrieu.....	116
Tableau 5 : Données brutes du suivi de gaz nobles à la source du Lez effectué entre mars 2012 et octobre 2016 et résultats du calcul de NGT et EA par un modèle de non fractionnement (UA model).....	176
Tableau 6 :Données brutes de gaz dissous (nobles et réactifs) échantillonnés sur le site expérimental du Terrieu à l’automne 2019 .....	179
Tableau 7 : Analyses faites avec le $\mu$ GC de terrain .....	189
Tableau 8 : Analyses faites par la plate-forme d’analyse Condate Eau .....	191
Tableau 9 : Conditions de recharge calculés avec un UA model à la source du Lez durant le suivi de crue.....	192

Table 1: Volume fractions of O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ne and Ar in cave air along the vadose zone profile in the Durzon catchment during high water (March 2018) and low water (September 2019), and in the deep Cheminée Cave located in the Ironselle catchment. Values are compared to the air reference (literature). .....	54
Table 2: Fraction of CFCs and SF <sub>6</sub> (pptv) in air caves along the vadose zone profile on the Durzon catchment during high water (March 2018) and low water (October 2019). .....	56
Table 3: Summary of the noble gases, N <sub>2</sub> concentrations and recharge conditions (NGT and EA using the UA model) during high water and low water at different depths along the vadose zone. NGT delta and EA delta correspond to the variation of NGT and EA from one depth to another according to the closest point to the surface, i.e. the Canalettes; $NGT\ deviation(i) = NGT(i) - NGT(Canalettes)$ with $i =$ each of the points sampled along the vadose zone; the same for EA. ....	59
Table 4 : Summary of anthropogenic gases concentrations (pmol/L and pptv with recharge conditions used) during high water and low water at different depths along the vadose zone and physico-chemical parameters. ....	60
Table 5: CFCs concentrations dissolved in water (pmol/L) and converted partial pressure (pptv) depending on the recharge conditions used: the recharge temperature corresponds to the mean annual air temperature on the catchment (Prades le Lez station), the altitude represents the mean value on the catchment .....	135
Table 6: Details of the CE, Cl and He composition of the different end-members at the Lez spring.....	139

# Annexes

## Annexe - Chapitre 1

Equations des fonctions de vidange et d'échange entre les réservoirs utilisées pour la structure du modèle – Logiciel de modélisation KarstMod®

(Mazzilli et al., 2019)

La **loi de vidange des réservoirs** est la suivante :

$$Q_{AB} = k_{AB} \left( \frac{A}{L_{ref}} \right)^{\alpha^{AB}} \quad \text{si } A > 0$$
$$Q_{AB} = 0 \quad \text{autrement}$$

Avec A le niveau d'eau dans le compartiment A [L] et  $k_{AB}$  le coefficient de vidange [L/T] du compartiment A vers le compartiment B,  $L_{ref}$  [L] la longueur caractéristique et  $\alpha^{AB}$  [-] un exposant positif.

La **fonction d'échange entre les réservoirs** est la suivante :

$$Q_{MC} = k_{MC} \times \text{sgn}(M - C) \times \left| \frac{M - C}{L_{ref}} \right|^{\alpha_{MC}}$$

Avec  $k_{MC}$  [L/T] le coefficient de vidange et  $\alpha^{MC}$  [-] un coefficient positif.  $Q_{MC}$  est défini comme un flux algébrique du compartiment M vers le compartiment C. Des valeurs négatives de  $Q_{MC}$  veulent dire que la direction du flux est du compartiment C vers le compartiment M.

La **fonction seuil** est la suivante :

Si  $E > E_{seuil}$

$$Q_{seuil} = k_{seuil} \times \left( \frac{E - E_{seuil}}{L_{ref}} \right)^{\alpha_{seuil}}$$

Sinon  $Q_{seuil} = 0$

Avec  $k_{seuil}$  [L/T] le coefficient de vidange et  $\alpha^{seuil}$  [-] un coefficient positif.  $E_{seuil}$  [L] la hauteur d'eau nécessaire pour l'activation du seuil

## Annexes – Chapitre 4

Suivi de la source du Lez :

Tableau 5 : Données brutes du suivi de gaz nobles à la source du Lez effectué entre mars 2012 et octobre 2016 et résultats du calcul de NGT et EA par un modèle de non fractionnement (UA model)

Nom_ech	Date_ech	Temp mesurée (°C)	Alt Recharge imposée (m)	NGT (°C)	± NGT (°C)	EA (cm <sup>3</sup> STP/kg)	± EA (cm <sup>3</sup> STP/kg)	Ne_obs (mol/L)	Ar_obs (mol/L)	N2_obs (mol/L)	Ne_mod (mol/L)	Ar_mod (mol/L)	N2_mod (mol/L)	Chi2
Lez	23/03/2012	17	150	3.5	1.6	7.0	1.0	1.54E-08	2.31E-05	9.70E-04	1.95E-08	1.75E-05	9.53E-04	0.51
Lez_d	22/05/2012	15.8	150	10.5	1.5	0.5	0.6	9.03E-09	1.66E-05	6.60E-04	1.15E-08	1.34E-05	6.11E-04	1.06
Lez	27/08/2012	16.9	150	8.5	1.6	3.4	0.7	1.17E-08	1.90E-05	7.78E-04	1.47E-08	1.50E-05	7.47E-04	0.02
Lez_t	27/08/2012	16.9	150	9.5	2.0	2.7	0.8	1.07E-08	1.79E-05	7.65E-04	1.38E-08	1.46E-05	7.09E-04	2.54
Lez	31/08/2012	17.3	150	12	1.8	3.7	0.7	1.15E-08	1.77E-05	7.44E-04	1.40E-08	1.47E-05	7.19E-04	0.15
Lez_d	31/08/2012	17.3	150	9.5	2.0	4.4	0.9	1.21E-08	1.88E-05	8.14E-04	1.53E-08	1.53E-05	7.75E-04	0.99
Lez_t	31/08/2012	17.3	150	8	1.8	4.2	0.9	1.20E-08	1.90E-05	8.43E-04	1.55E-08	1.54E-05	7.82E-04	3.00
Lez	05/12/2012	15.7	150	13.5	2.1	5.9	0.8	1.30E-08	1.79E-05	8.13E-04	1.56E-08	1.55E-05	7.86E-04	1.03
Lez_d	05/12/2012	15.7	150	15	1.8	5.4	0.8	1.27E-08	1.72E-05	7.67E-04	1.48E-08	1.51E-05	7.54E-04	0.20
Lez	04/09/2013	17.4	150	15	2.2	3.1	0.7	1.09E-08	1.63E-05	6.88E-04	1.29E-08	1.41E-05	6.71E-04	0.22
Lez_d	04/09/2013	17.4	150	17.5	2.2	5.7	0.8	1.31E-08	1.68E-05	7.39E-04	1.46E-08	1.50E-05	7.44E-04	0.18
Lez_d	01/09/2014	17.4	150	6.5	1.4	0.7	0.6	1.00E-08	1.91E-05	6.91E-04	1.27E-08	1.40E-05	6.64E-04	1.94
Lez	20/07/2015	17.3	150	14	1.7	1.2	0.7	9.21E-09	1.56E-05	6.48E-04	1.13E-08	1.33E-05	6.04E-04	2.21
Lez	12/09/2015		150	12	1.7	1.3	0.7	9.48E-09	1.64E-05	6.72E-04	1.19E-08	1.36E-05	6.29E-04	1.61
Lez	14/09/2015	16.4	150	12	1.5	0.8	0.5	9.00E-09	1.61E-05	6.62E-04	1.14E-08	1.33E-05	6.08E-04	3.00
Lez_d	14/09/2015	16.4	150	15.5	1.9	1.9	0.7	9.83E-09	1.56E-05	6.41E-04	1.17E-08	1.35E-05	6.18E-04	0.28
Lez	15/09/2015	16.4	150	13.5	1.7	2.7	0.7	1.04E-08	1.65E-05	7.05E-04	1.28E-08	1.41E-05	6.67E-04	1.66
Lez_d	15/09/2015	16.4	150	14	1.8	1.3	0.6	9.59E-09	1.59E-05	6.30E-04	1.15E-08	1.34E-05	6.11E-04	0.03

Lez_t	15/09/2015	16.4	150	13.5	1.6	1.4	0.6	9.56E-09	1.60E-05	6.50E-04	1.17E-08	1.35E-05	6.18E-04	0.54
Lez	16/09/2015	16.6	150	14	1.5	0.6	0.5	9.00E-09	1.57E-05	6.02E-04	1.08E-08	1.30E-05	5.80E-04	0.02
Lez_d	16/09/2015	16.6	150	15	1.8	1.7	0.7	9.89E-09	1.60E-05	6.25E-04	1.16E-08	1.34E-05	6.15E-04	0.24
Lez_t	16/09/2015	16.6	150	15	1.0	0.0	0.2	8.28E-09	1.53E-05	5.70E-04	9.96E-09	1.26E-05	5.45E-04	0.34
Lez	17/09/2015	16.6	150	13.5	1.7	2.3	0.7	1.04E-08	1.66E-05	6.71E-04	1.25E-08	1.39E-05	6.53E-04	0.00
Lez_d	17/09/2015	16.6	150	12	1.6	1.1	0.6	9.25E-09	1.63E-05	6.70E-04	1.17E-08	1.35E-05	6.18E-04	2.20
Lez	18/09/2015	16.8	150	16	1.6	0.6	0.5	8.87E-09	1.51E-05	5.85E-04	1.05E-08	1.28E-05	5.66E-04	0.03
Lez_d	18/09/2015	16.8	150	16.5	1.1	0.0	0.2	7.94E-09	1.45E-05	5.72E-04	9.72E-09	1.25E-05	5.35E-04	1.92
Lez	19/09/2015	16.6	150	14.5	1.8	1.6	0.6	9.65E-09	1.59E-05	6.43E-04	1.16E-08	1.34E-05	6.15E-04	0.33
Lez_d	19/09/2015	16.6	150	17	1.9	1.5	0.6	9.77E-09	1.53E-05	5.95E-04	1.11E-08	1.32E-05	5.94E-04	0.67
Lez	21/09/2015	16.4	150	12	1.7	1.8	0.7	9.90E-09	1.67E-05	6.86E-04	1.23E-08	1.38E-05	6.46E-04	0.91
Lez_d	21/09/2015	16.4	150	16	1.6	0.9	0.6	9.11E-09	1.52E-05	5.93E-04	1.07E-08	1.30E-05	5.76E-04	0.0020
Lez	23/09/2015	16.3	150	17	1.8	1.6	0.6	9.55E-09	1.52E-05	6.05E-04	1.11E-08	1.32E-05	5.94E-04	0.02
Lez	28/09/2015	16.3	150	14.5	1.7	2.6	0.6	1.10E-08	1.66E-05	6.51E-04	1.26E-08	1.39E-05	6.57E-04	1.69
Lez	05/10/2015	16.4	150	17.5	2.1	2.0	0.6	9.94E-09	1.52E-05	6.14E-04	1.13E-08	1.33E-05	6.04E-04	0.01
Lez_d	05/10/2015	16.4	150	15	2.0	3.4	0.7	1.16E-08	1.68E-05	6.74E-04	1.31E-08	1.42E-05	6.81E-04	1.43
Lez	08/10/2015	16.4	150	17	1.9	1.1	0.6	9.48E-09	1.51E-05	5.78E-04	1.07E-08	1.30E-05	5.76E-04	0.84
Lez_d	08/10/2015	16.4	150	17.5	2.0	1.5	0.6	9.95E-09	1.54E-05	5.75E-04	1.09E-08	1.31E-05	5.87E-04	3.21
Lez	28/10/2015	16.3	150	13	1.6	0.9	0.6	9.01E-09	1.59E-05	6.48E-04	1.13E-08	1.33E-05	6.01E-04	2.01
Lez_d	28/10/2015	16.3	150	14	1.5	0.3	0.5	8.64E-09	1.53E-05	6.08E-04	1.06E-08	1.29E-05	5.73E-04	0.91
Lez-vasque	29/10/2015	16.2	150	15	1.8	1.3	0.7	9.10E-09	1.53E-05	6.42E-04	1.12E-08	1.32E-05	5.97E-04	2.92
Lez-vasque_d	29/10/2015	16.2	150	20.5	2.1	2.0	0.6	9.63E-09	1.43E-05	5.89E-04	1.08E-08	1.30E-05	5.80E-04	0.08
Lez	30/10/2015	16.2	150	17.5	1.8	1.1	0.6	8.78E-09	1.44E-05	6.04E-04	1.05E-08	1.29E-05	5.69E-04	2.74
Lez	05/11/2015	15.8	150	17	2.2	1.2	0.6	8.84E-09	1.46E-05	6.18E-04	1.07E-08	1.30E-05	5.76E-04	3.78
Lez_d	05/11/2015	15.8	150	15	2.4	5.7	0.9	1.28E-08	1.73E-05	7.86E-04	1.51E-08	1.52E-05	7.65E-04	0.67
Lez	06/11/2015	15.6	150	15	2.1	1.3	0.6	9.14E-09	1.53E-05	6.41E-04	1.12E-08	1.32E-05	5.97E-04	2.61
Lez	09/11/2015	15.6	150	14.5	1.8	2.2	0.7	1.01E-08	1.61E-05	6.64E-04	1.22E-08	1.37E-05	6.39E-04	0.33
Lez_d	09/11/2015	15.6	150	17	1.6	1.0	0.5	8.90E-09	1.47E-05	5.95E-04	1.05E-08	1.29E-05	5.69E-04	0.73
Lez	19/09/2016		150	6	2.8	4.7	1.6	1.34E-08	2.08E-05	8.45E-04	1.65E-08	1.60E-05	8.28E-04	0.27

Lez_d	19/09/2016	150	7.5	2.6	2.5	1.2	1.13E-08	1.91E-05	7.51E-04	1.40E-08	1.47E-05	7.19E-04	0.09
Lez_t	19/09/2016	150	11	2.9	2.2	1.1	1.08E-08	1.76E-05	6.91E-04	1.30E-08	1.41E-05	6.74E-04	0.15
Lez	20/09/2016	150	8	1.6	3.6	0.7	1.26E-08	1.98E-05	7.59E-04	1.51E-08	1.52E-05	7.65E-04	3.68
Lez	22/09/2016	150	7	1.5	3.2	0.8	1.22E-08	2.00E-05	7.64E-04	1.49E-08	1.51E-05	7.58E-04	2.67
Lez	12/10/2016	150	8.5	1.6	3.2	0.7	1.22E-08	1.95E-05	7.40E-04	1.46E-08	1.50E-05	7.44E-04	3.54
Lez	15/10/2016	150	11	2.9	3.6	1.3	1.24E-08	1.88E-05	7.15E-04	1.43E-08	1.48E-05	7.30E-04	2.03
Lez_d	15/10/2016	150	7.5	2.2	2.1	1.1	1.12E-08	1.92E-05	7.25E-04	1.38E-08	1.46E-05	7.09E-04	0.67
Lez_t	15/10/2016	150	10	2.5	2.1	1.0	1.12E-08	1.84E-05	6.76E-04	1.31E-08	1.42E-05	6.81E-04	1.98
Lez	16/10/2016	150	8.5	1.6	2.1	0.7	1.10E-08	1.89E-05	7.11E-04	1.35E-08	1.44E-05	6.98E-04	1.86
Lez	17/10/2016	150	10.5	1.6	1.2	0.6	1.01E-08	1.77E-05	6.52E-04	1.22E-08	1.38E-05	6.43E-04	2.00
Lez_d	17/10/2016	150	7	1.4	1.4	0.6	1.04E-08	1.90E-05	7.18E-04	1.32E-08	1.43E-05	6.85E-04	0.49

- Source de la donnée : HydroSciences Montpellier (Véronique de Montety)
- Analyse en laboratoire : Plate-forme d'analyse Condate Eau, Université de Rennes
- Données brutes de gaz Neon-Argon-Azote

## Echantillonnage forages du Terrieu :

Tableau 6 :Données brutes de gaz dissous (nobles et réactifs) échantillonnés sur le site expérimental du Terrieu à l'automne 2019

Nom ech	Type forage	Date_ech	CE	Prof NP avant (m)	Prof NP avant (m)	He	Ne	H <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S
P2	Drain	24/09/2019	690	36.35	36.32	-	1.09E-08	0	1.75E-05	5.55E-07	7.35E-04	2.03E-03	0	0
<i>P2_d</i>	<i>Drain</i>	<i>24/09/2019</i>	<i>690</i>			<i>-</i>	<i>1.56E-08</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>4.70E-05</i>	<i>7.59E-04</i>	<i>2.78E-04</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
P20	Drain	25/09/2019	716	41.40	41.35	-	9.56E-09	0	1.72E-05	1.77E-05	6.79E-04	2.69E-03	1.49E-06	0
<i>P20_d</i>	<i>Drain</i>	<i>25/09/2019</i>	<i>716</i>			<i>1.39E-09</i>	<i>5.69E-09</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>1.16E-04</i>	<i>2.43E-04</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>P10</i>	<i>Matrice</i>	<i>25/09/2019</i>	<i>705</i>	<i>36.36</i>	<i>46.37</i>	<i>1.47E-09</i>	<i>8.98E-09</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>7.55E-05</i>	<i>8.09E-04</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
P10_d	Matrice	25/09/2019	705			-	1.22E-08	0	1.87E-05	4.04E-06	8.09E-04	1.29E-03	5.07E-07	0
P4	Matrice	25/09/2019	674	36.5	42	-	1.18E-08	0	1.87E-05	2.91E-06	7.88E-04	1.53E-03	2.95E-07	0
<i>P4</i>	<i>Matrice</i>	<i>25/09/2019</i>	<i>674</i>			<i>-</i>	<i>7.52E-09</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>7.19E-05</i>	<i>7.92E-04</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
P17	Matrice	24/09/2019	740	35.01	49.05	-	9.36E-09	0	1.65E-05	6.43E-07	6.62E-04	2.58E-03	7.22E-07	0
<i>P17_d</i>	<i>Matrice</i>	<i>24/09/2019</i>	<i>740</i>			<i>1.75E-09</i>	<i>9.03E-09</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>6.30E-05</i>	<i>6.78E-04</i>	<i>2.10E-04</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>P5</i>	<i>Fracture</i>	<i>25/09/2019</i>	<i>676</i>	<i>36.01</i>	<i>43.55</i>	<i>2.65E-09</i>	<i>8.14E-09</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>1.37E-04</i>	<i>6.80E-04</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
P5	Fracture	25/09/2019	676			-	9.98E-09	0	1.67E-05	2.19E-05	6.65E-04	1.94E-03	5.41E-07	0
P2	Drain	29/10/2019	628	19.98	19.98	-	1.41E-08	0	1.85E-05	1.26E-05	8.35E-04	1.03E-03	0	4.60E-08
P2_d	Drain	29/10/2019	628			-	1.48E-08	0	1.90E-05	4.57E-06	8.82E-04	1.03E-03	0	3.68E-08
P20	Drain	30/10/2019	626	25.55	25.55	-	1.23E-08	0	1.75E-05	5.40E-06	7.66E-04	1.69E-03	0	4.68E-08
P20_d	Drain	30/10/2019	626			-	1.10E-08	0	1.69E-05	5.04E-06	7.10E-04	1.68E-03	0	2.74E-08
P10	Matrice	29/10/2019	357	20.01	20.99	-	9.72E-09	0	1.57E-05	5.55E-06	6.26E-04	7.30E-04	0	2.53E-08
P10_d	Matrice	29/10/2019	357			-	1.03E-08	0	1.59E-05	2.30E-05	6.33E-04	3.24E-04	0	3.33E-08
P10_t	Matrice	29/10/2019	357			4.01E-09	1.53E-08	1.55E-09	0	8.16E-05	9.51E-04	5.63E-05	0	0
P4	Matrice	30/10/2019	583	25.25	21.92	-	8.72E-09	0	1.48E-05	3.19E-06	5.60E-04	1.10E-03		4.40E-08
P4_d	Matrice	30/10/2019	583			-	1.05E-08	0	1.56E-05	6.06E-06	6.37E-04	1.10E-03		1.96E-08
P4_t	Matrice	30/10/2019	583			-	1.32E-08	1.13E-07	1.74E-05	1.08E-05	7.96E-04	7.32E-04	0	0
P17	Matrice	30/10/2019	626	18.68	20.52	3.31E-09	1.33E-08	4.28E-10	0	2.48E-05	8.60E-04	4.78E-04	0	0

P17_d	Matrice	30/10/2019	626			-	1.05E-08	0	1.65E-05	3.56E-06	6.80E-04	1.24E-03	0	0.	
P17_t	Matrice	30/10/2019	626			-	9.92E-09	0	1.56E-05	1.16E-05	6.40E-04	1.22E-03		4.34E-08	
P5	Fracture	29/10/2019	600	19.50	20.65	-	1.19E-08	0	1.69E-05	4.18E-05	7.12E-04	8.97E-04	0	6.56E-08	
P5_d	Fracture	29/10/2019	600			-	9.99E-09	0	1.58E-05	9.37E-06	6.48E-04	1.13E-03	0	3.55E-08	
<i>P5_t</i>	<i>Fracture</i>	<i>29/10/2019</i>	<i>676</i>				<i>2.24E-09</i>	<i>1.04E-08</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>1.95E-04</i>	<i>7.31E-04</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>0</i>

- Source de la donnée : HydroSciences Montpellier (Véronique de Montety)
- *Analyse sur le terrain : Laïna Pérotin*
- Analyse en laboratoire : Plate-forme d'analyse Condate Eau, Université de Rennes

Suivi piézométrique du système karstique du Lez (positions sur la figure 48):

- Niveau piézométrique du drain terminal de la source du Lez (n° BSS : 09903X0004/S)
- Niveau piézométrique du forage du Laudou (n° BSS : BSS002ERPV)
- Niveau piézométrique du forage du Claret (n° BSS : )
- Niveau piézométrique du forage du Suquet (n° BSS : 09903X0111/F)

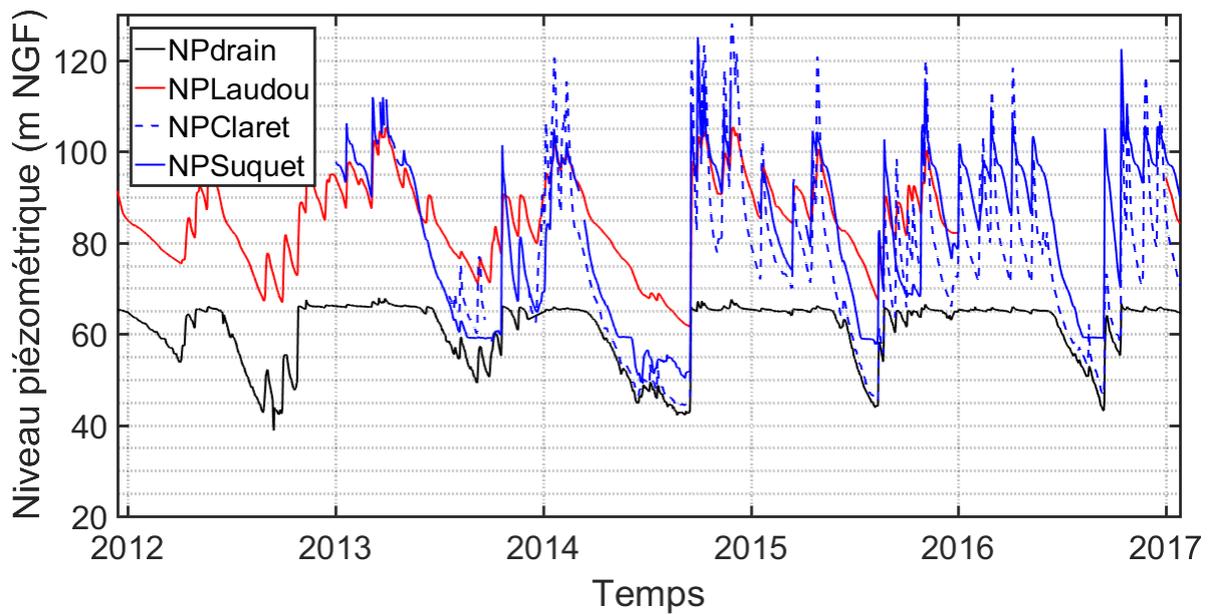


Figure 47 : Evolution des niveaux piézométriques sur le bassin d'alimentation du Lez entre 2012 et 2017

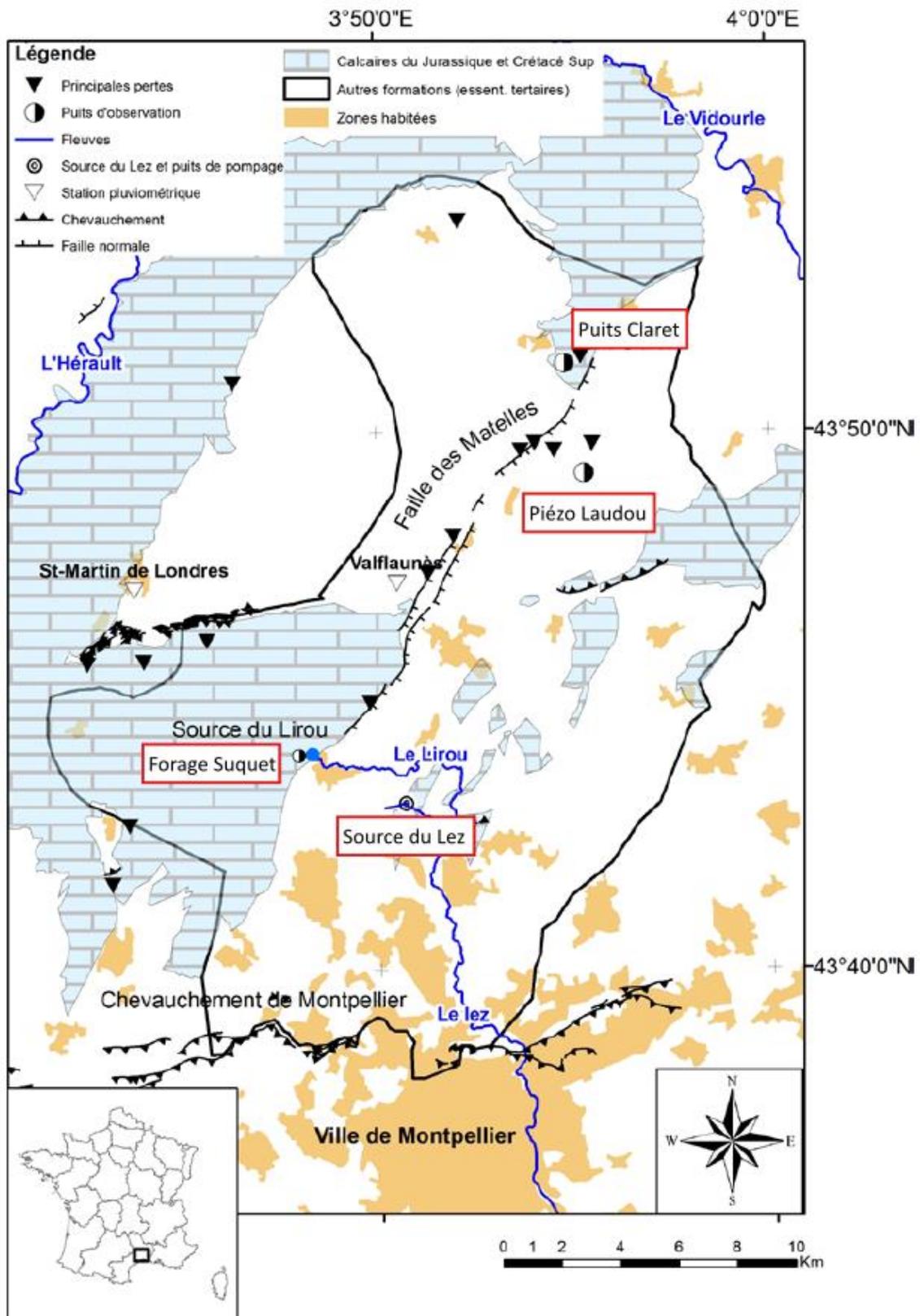


Figure 48 : Bassin d'alimentation présumé de la source du Lez sous l'effet des pompages et positionnement des forages, modifié d'après Maréchal et al., 2013

## Annexes – Chapitre 5

Détails des calculs des points A1, A2 et O de la figure 6 :

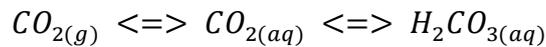
(Han and Plummer, 2016)

A<sub>0</sub>theoric :

$\delta^{13}\text{C}(\text{A}_{0\text{theoric}}) = -26 \text{‰} \pm 4 \text{‰}$  pour les plantes en C3

$^{14}\text{C}(\text{A}_{0\text{theoric}}) = 100 \text{ pMC}$

Dissolution du CO<sub>2</sub> gazeux du sol dans l'eau : A1



Fractionnement lors de la mise en solution :

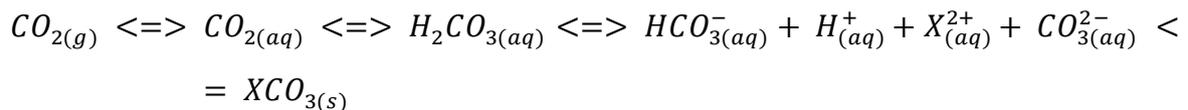
$$^{14}\text{C}_{\text{A1}} = ^{14}\text{C}_{(aq)} \approx ^{14}\text{C}_{(g)}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{A1}} = \delta^{13}\text{C}_{(aq)} \approx \delta^{13}\text{C} + \varepsilon_{a/g} = \delta^{13}\text{C} + (-373/T + 0.19) = -27.1 \text{‰}$$

$$\text{avec } T = 14.5^\circ\text{C} = 287.65^\circ\text{K}$$

Interaction eau-roche (formation des bicarbonates) : O

Le sol ou la zone d'infiltration peut contenir des minéraux carbonatés, l'acide carbonique peut interagir avec les carbonates (X-CO<sub>3</sub>) et former des bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).



Les espèces carbonatées majoritaires sont les bicarbonates et le CO<sub>2(aq)</sub>, l'acide carbonique et les carbonates sont présents en faible quantité et sont négligés. La composition isotopique du carbone composant les bicarbonates est expliquée à 50% par du carbone en provenance du CO<sub>2(aq)</sub> du sol et à 50% par du carbone en provenance du pôle carbonate solide ( $\delta^{13}\text{C}_C = 0 \text{‰}$  et  $^{14}\text{C}_O = 0$ ).

$$\delta^{13}\text{C}(\text{O}) \approx 0.5 (\delta^{13}\text{C}_{\text{A1}} + \delta^{13}\text{C}_C) \Leftrightarrow \delta^{13}\text{C}(\text{O}) \approx -13.55 \text{‰}$$

$$^{14}\text{C}(\text{O}) \approx 0.5 ^{14}\text{C}_{\text{A1}} \Leftrightarrow ^{14}\text{C}(\text{O}) \approx 50 \text{ pMC}$$

Interaction eau-gaz du sol (échanges de carbones en conditions de système ouvert) : A2

Après la formation de bicarbonates il peut y avoir de nouveaux échanges avec du CO<sub>2</sub> gazeux présent dans l'air du sol ou de la zone d'infiltration et si le temps d'échange est suffisamment long, les bicarbonates et le CO<sub>2</sub> gazeux sont en équilibre.

$$\delta^{13}\text{C}(\text{A2}) \approx \delta^{13}\text{C}_g + \varepsilon_{g/b} \approx -26 \text{‰} - (-9483/T + 23.89) \approx \mathbf{-16.97 \text{‰}}$$

$$\text{avec } T = 14.5^\circ\text{C} = 287.65^\circ\text{K}$$

$$^{14}\text{C}(\text{A2}) \approx ^{14}\text{C}_{(g)}$$

Chroniques de l'ensemble des gaz dissous suivis avec le CF-MIMS de septembre à novembre 2019 à la source du Lez :

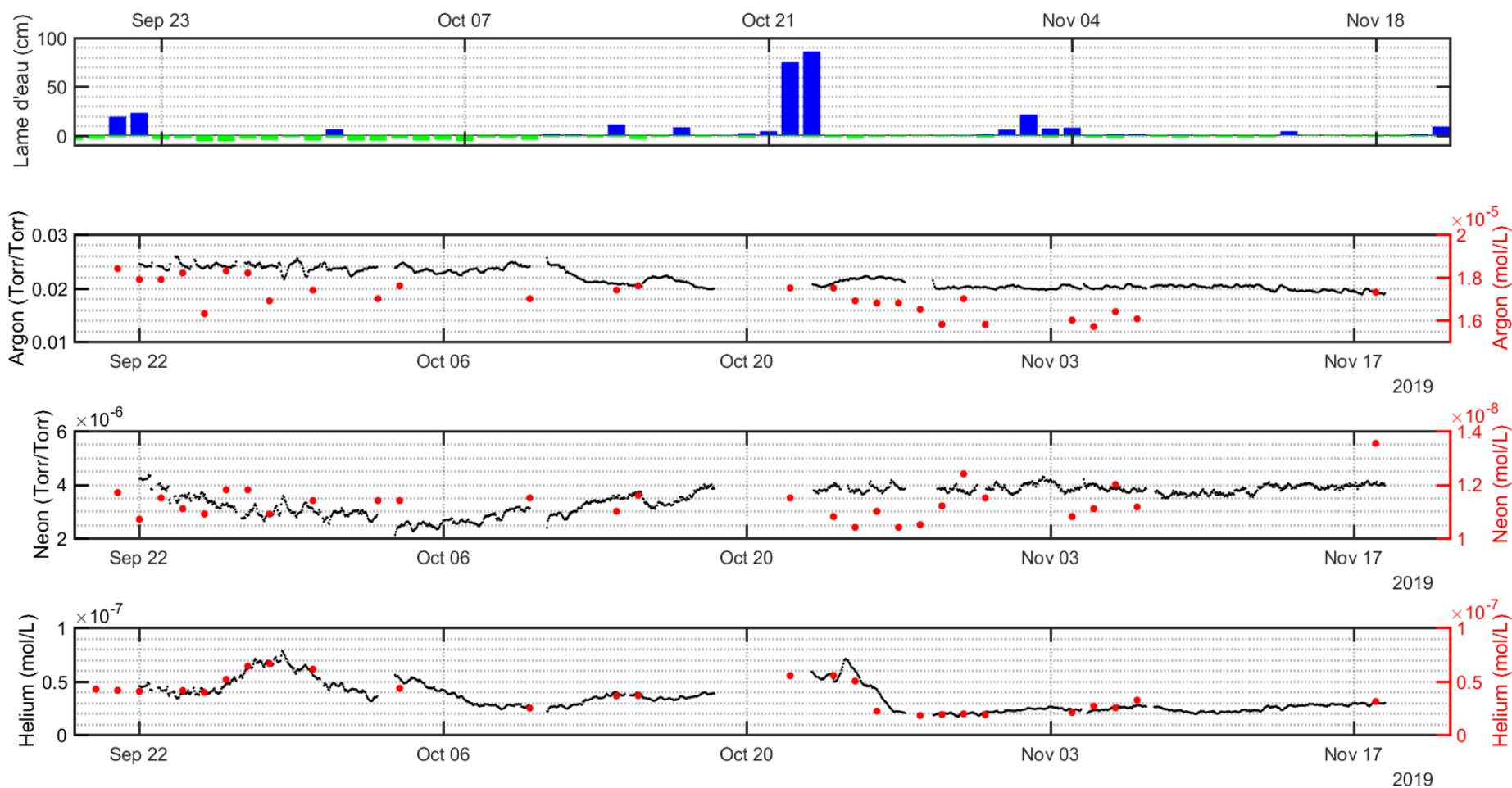


Figure 49 : Evolution de l'argon, du néon et de l'hélium enregistrés par le CF-MIMS et des échantillons ponctuels pour la calibration

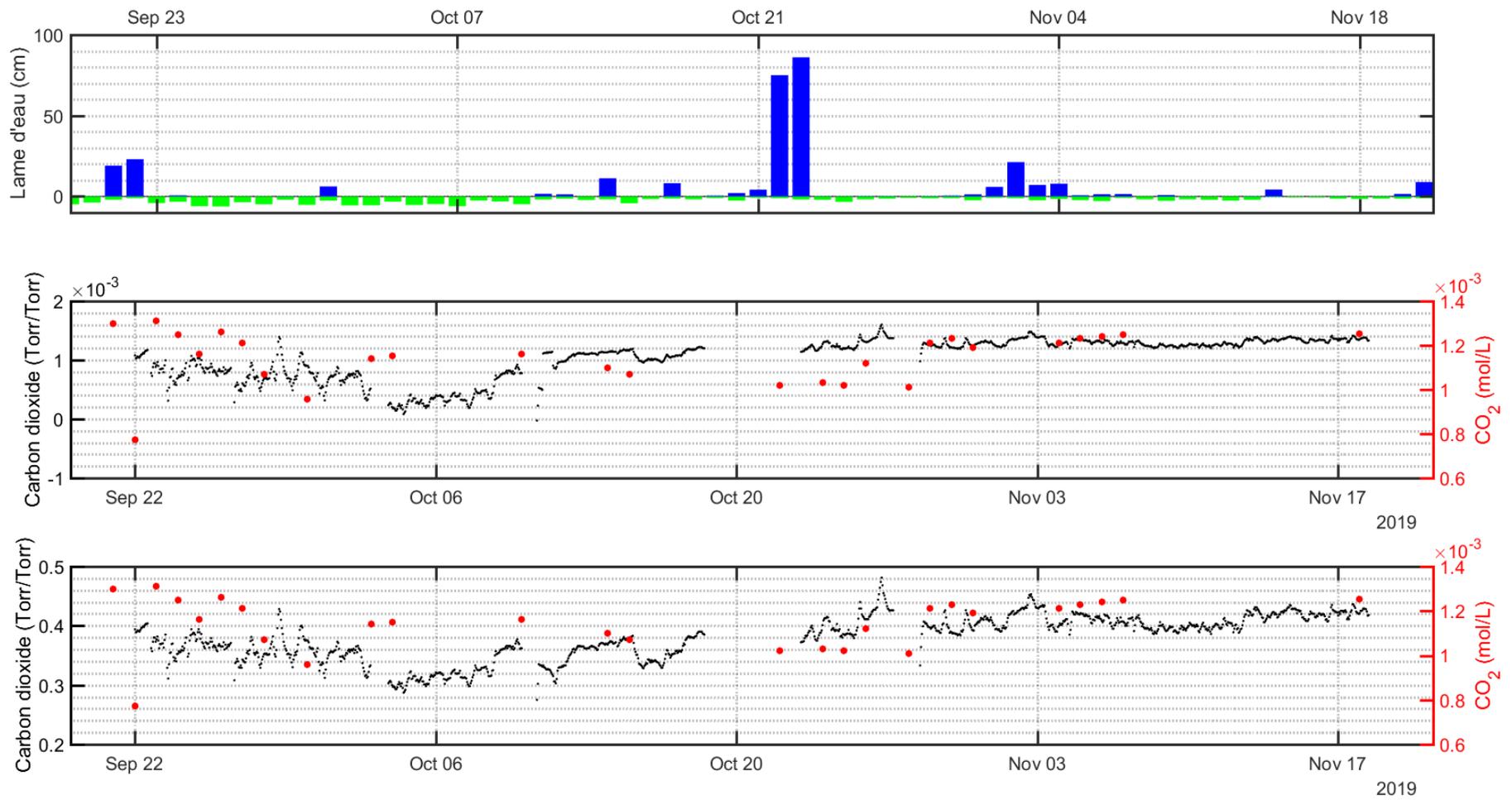


Figure 50 : Evolution du dioxyde de carbone enregistrés par le CF-MIMS et des échantillons ponctuels pour la calibration

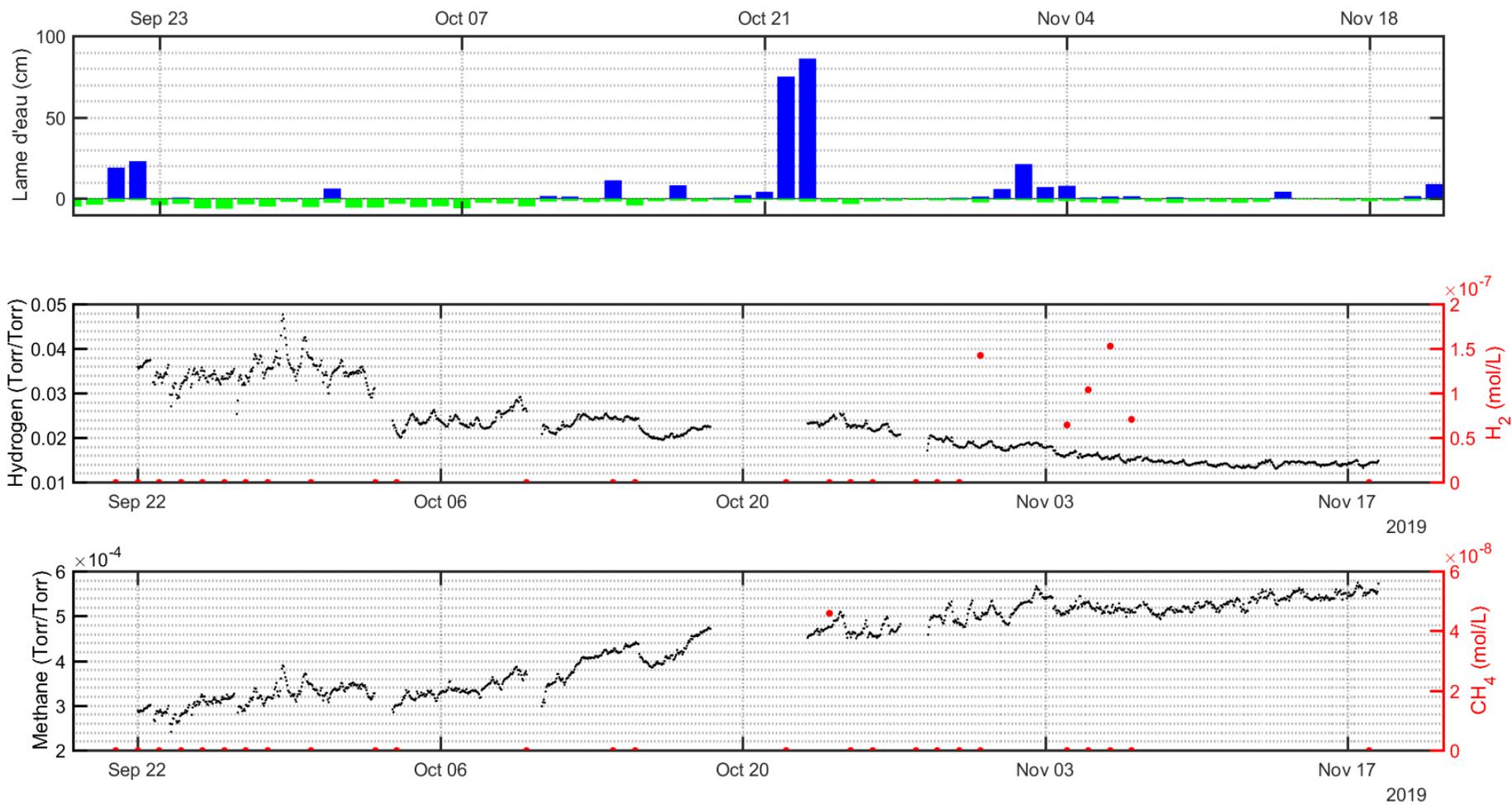


Figure 51 : Evolution de l'hydrogène et du méthane enregistrés par le CF-MIMS et des échantillons ponctuels pour la calibration

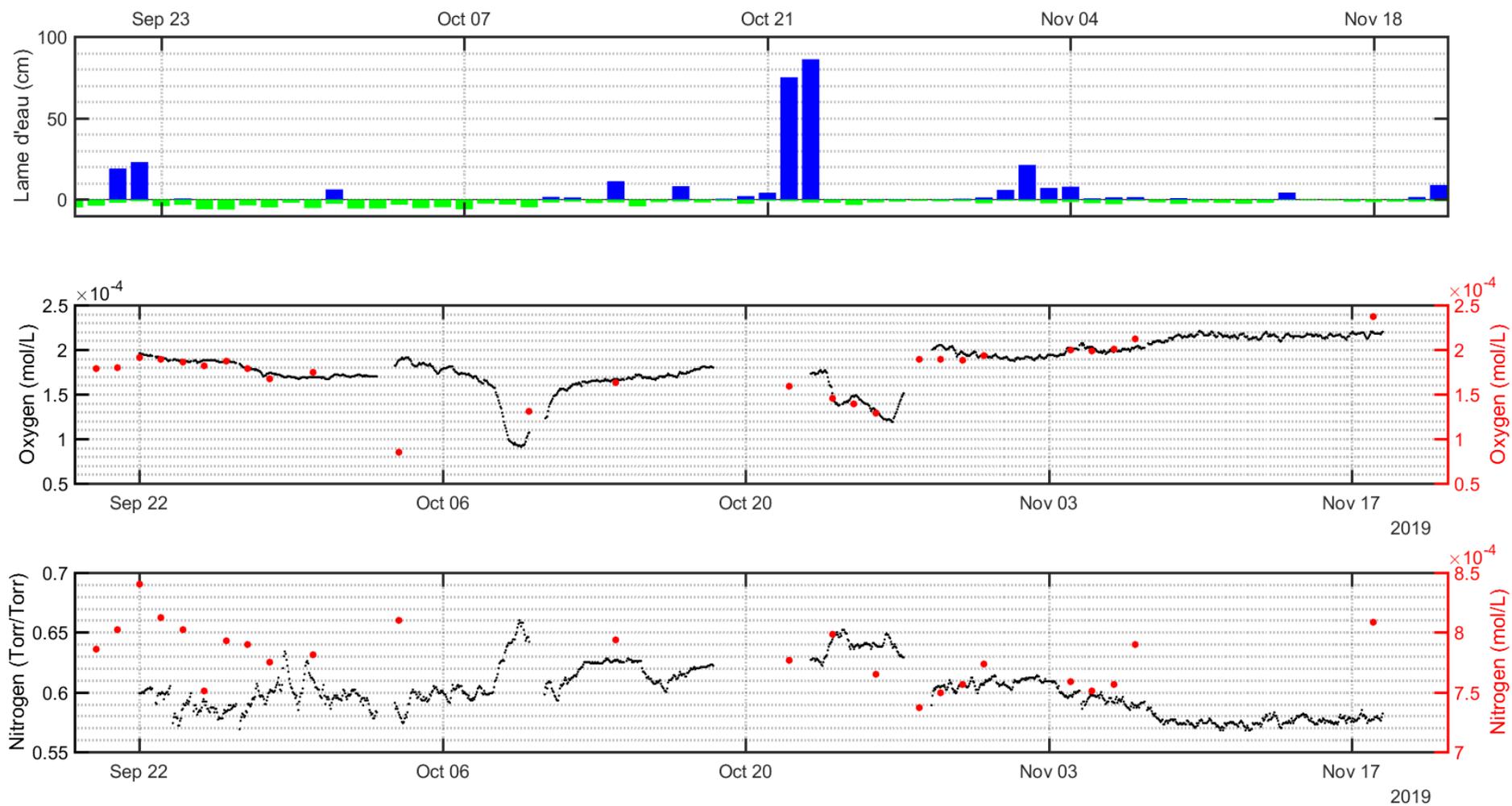


Figure 52/ Evolution de l'oxygène et de l'azote enregistrés par le CF-MIMS et des échantillons ponctuels pour la calibration

Echantillonnage ponctuel de septembre à novembre 2019 à la source du Lez :

Tableau 7 : Analyses faites avec le  $\mu\text{GC}$  de terrain

nom_ech	daily	hour	He	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Calibration-1	20/09/2019	11h13	4.35E-08	1.79E-04	7.78E-04
Calibration-2	20/09/2019	11h15	4.13E-08	1.78E-04	7.93E-04
Calibration-3	21/09/2019	10h27	4.14E-08	1.80E-04	8.02E-04
Calibration-4	22/09/2019	14h50	3.96E-08	1.88E-04	8.14E-04
Calibration-5	22/09/2019	14h55	4.12E-08	1.94E-04	8.66E-04
Calibration-6	23/09/2019	10h51	4.13E-08	1.90E-04	8.23E-04
Calibration-7	23/09/2019	10h55	NaN	1.89E-04	8.02E-04
Calibration-8	24/09/2019	9h32	4.03E-08	1.85E-04	7.91E-04
Calibration-9	24/09/2019	9h36	4.20E-08	1.86E-04	8.14E-04
Calibration-10	25/09/2019	16h20	3.71E-08	1.83E-04	7.61E-04
Calibration-11	25/09/2019	16h22	4.16E-08	1.80E-04	7.41E-04
Calibration-12	26/09/2019	11h27	4.79E-08	1.90E-04	8.04E-04
Calibration-13	26/09/2019	11h29	5.52E-08	1.83E-04	7.82E-04
Calibration-14	27/09/2019	10h28	6.59E-08	1.80E-04	7.94E-04
Calibration-15	27/09/2019	12h09	6.20E-08	1.77E-04	7.86E-04
Calibration-16	28/09/2019	12h48	6.66E-08	1.67E-04	7.72E-04
Calibration-17	28/09/2019	12h50	6.60E-08	1.68E-04	7.78E-04
Calibration-18	30/09/2019	8h19	6.15E-08	1.76E-04	7.86E-04
Calibration-19	30/09/2019	8h21	6.06E-08	1.72E-04	7.77E-04
Calibration-20	04/10/2019	10h25	4.22E-08	8.70E-05	8.03E-04
Calibration-21	04/10/2019	10h27	4.43E-08	8.35E-05	8.17E-04
Calibration-22	10/10/2019	15h58	2.85E-08	1.26E-04	7.99E-04
Calibration-23	10/10/2019	16h01	2.09E-08	1.30E-04	7.86E-04
Calibration-24	10/10/2019	16h03	2.46E-08	1.35E-04	NaN
Calibration-25	<b>14/10/2019</b>	<b>9h27</b>	<b>3.65E-08</b>	<b>1.64E-04</b>	<b>7.95E-04</b>
Calibration-26	<b>14/10/2019</b>	<b>9h29</b>	<b>3.78E-08</b>	<b>1.60E-04</b>	<b>7.73E-04</b>
Calibration-27	<b>14/10/2019</b>	<b>9h31</b>	<b>3.42E-08</b>	<b>1.65E-04</b>	<b>8.12E-04</b>
Calibration-28	15/10/2019	14h44	3.60E-08		
Calibration-29	15/10/2019	14h46	3.51E-08	1.74E-04	8.22E-04
Calibration-30	15/10/2019	14h47	3.81E-08	1.76E-04	8.18E-04
Calibration-31	22/10/2019	18h55	5.87E-08	1.60E-04	7.85E-04
Calibration-32	22/10/2019	18h57	5.22E-08	1.56E-04	7.68E-04
Calibration-33	22/10/2019	19h00	5.41E-08	1.60E-04	7.77E-04
Calibration-34	<b>24/10/2019</b>	<b>8h33</b>	<b>5.29E-08</b>	<b>1.46E-04</b>	<b>8.05E-04</b>
Calibration-35	<b>24/10/2019</b>	<b>8h36</b>	<b>5.54E-08</b>	<b>1.47E-04</b>	<b>8.11E-04</b>
Calibration-36	<b>24/10/2019</b>	<b>8h39</b>	<b>5.73E-08</b>	<b>1.43E-04</b>	<b>7.80E-04</b>
Calibration-37	25/10/2019	11h03	4.95E-08	1.40E-04	7.97E-04
Calibration-38	25/10/2019	11h07	5.10E-08	1.40E-04	7.86E-04
Calibration-39	25/10/2019	11h09	4.96E-08	1.36E-04	NaN
Calibration-40	<b>26/10/2019</b>	<b>15h45</b>	<b>2.30E-08</b>	<b>1.28E-04</b>	<b>7.74E-04</b>
Calibration-41	<b>26/10/2019</b>	<b>16h38</b>	<b>2.09E-08</b>	<b>1.29E-04</b>	<b>7.56E-04</b>

Calibration-42	<b>27/10/2019</b>	<b>15h37</b>	<b>1.74E-08</b>	<b>1.70E-04</b>	<b>7.50E-04</b>
Calibration-43	<b>27/10/2019</b>	<b>15h45</b>	<b>1.68E-08</b>	<b>1.70E-04</b>	<b>7.62E-04</b>
Calibration-44	28/10/2019	13h51	1.72E-08	1.91E-04	7.42E-04
Calibration-45	28/10/2019	13h52	1.84E-08	1.87E-04	7.32E-04
Calibration-46	<b>29/10/2019</b>	<b>15h35</b>	<b>1.92E-08</b>	<b>1.93E-04</b>	<b>7.72E-04</b>
Calibration-47	<b>29/10/2019</b>	<b>15h37</b>	<b>1.83E-08</b>	<b>1.85E-04</b>	<b>7.27E-04</b>
Calibration-48	30/10/2019	15h38	1.96E-08	1.90E-04	7.66E-04
Calibration-49	30/10/2019	15h39	1.92E-08	1.85E-04	7.46E-04
Calibration-50	31/10/2019	9h37	1.67E-08	1.95E-04	7.78E-04
Calibration-51	31/10/2019	9h38	2.02E-08	1.91E-04	7.69E-04
Calibration-52	04/11/2019	10h58	1.94E-08	2.03E-04	7.69E-04
Calibration-53	04/11/2019	11h00	2.21E-08	1.97E-04	7.49E-04
Calibration-54	05/11/2019	10h31	2.73E-08	2.00E-04	7.58E-04
Calibration-55	05/11/2019	10h32	2.57E-08	1.96E-04	7.44E-04
Calibration-56	06/11/2019	10h44	2.51E-08	2.04E-04	7.72E-04
Calibration-57	06/11/2019	10h46	2.47E-08	1.97E-04	7.40E-04
Calibration-58	07/11/2019	10h32	3.37E-08	2.19E-04	8.18E-04
Calibration-59	07/11/2019	10h35	3.07E-08	2.05E-04	7.61E-04
Calibration-60	18/11/2019	10h21	3.01E-08	2.41E-04	8.27E-04
Calibration-61	18/11/2019	10h22	3.17E-08	2.32E-04	7.90E-04

Tableau 8 : Analyses faites par la plate-forme d'analyse Condate Eau

<b>nom_ech</b>	<b>daily</b>	<b>hour</b>	<b>Ne</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>Ar</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>
Calibration-1	20/09/2019	11h13	8.17E-09	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
Calibration-2	20/09/2019	11h15	7.68E-09	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
Calibration-3	21/09/2019	10h32	1.17E-08	0.00E+00	1.84E-05	0.00E+00	1.30E-03	1.33E-07	0.00E+00
Calibration-4	22/09/2019	15h02	1.07E-08	0.00E+00	1.79E-05	0.00E+00	7.72E-04	7.78E-08	0.00E+00
Calibration-5	23/09/2019	10h58	1.15E-08	0.00E+00	1.79E-05	0.00E+00	1.31E-03	1.90E-07	0.00E+00
Calibration-6	24/09/2019	9h39	1.11E-08	0.00E+00	1.82E-05	0.00E+00	1.25E-03	1.72E-07	0.00E+00
Calibration-7	25/09/2019	17h57	1.09E-08	0.00E+00	1.63E-05	0.00E+00	1.16E-03	4.25E-07	0.00E+00
Calibration-8	26/09/2019	11h32	1.18E-08	0.00E+00	1.83E-05	0.00E+00	1.26E-03	1.90E-07	0.00E+00
Calibration-9	27/09/2019	12h09	1.18E-08	0.00E+00	1.82E-05	0.00E+00	1.21E-03	1.27E-07	0.00E+00
Calibration-10	28/09/2019	12h52	1.09E-08	0.00E+00	1.69E-05	0.00E+00	1.07E-03	0.00E+00	0.00E+00
Calibration-11	30/09/2019	8h23	1.14E-08	0.00E+00	1.74E-05	0.00E+00	9.57E-04	9.80E-08	0.00E+00
Calibration-12	03/10/2019	14h53	1.14E-08	0.00E+00	1.70E-05	0.00E+00	1.14E-03	0.00E+00	0.00E+00
Calibration-13	04/10/2019	10h29	1.14E-08	0.00E+00	1.76E-05	0.00E+00	1.15E-03	0.00E+00	0.00E+00
Calibration-14	10/10/2019	16h05	1.15E-08	0.00E+00	1.70E-05	0.00E+00	1.16E-03	1.16E-07	0.00E+00
Calibration-15	14/10/2019	9h33	1.10E-08	0.00E+00	1.74E-05	0.00E+00	1.10E-03	3.41E-07	0.00E+00
Calibration-16	15/10/2019	16h42	1.16E-08	0.00E+00	1.76E-05	0.00E+00	1.07E-03	2.38E-07	0.00E+00
Calibration-17	22/10/2019	19h00	1.15E-08	0.00E+00	1.75E-05	0.00E+00	1.02E-03	3.98E-07	0.00E+00
Calibration-18	24/10/2019	8h42	1.08E-08	0.00E+00	1.75E-05	4.57E-08	1.03E-03	3.16E-07	0.00E+00
Calibration-19	25/10/2019	11h10	1.04E-08	0.00E+00	1.69E-05	0.00E+00	1.02E-03	5.02E-07	0.00E+00
Calibration-20	26/10/2019	16h33	1.10E-08	0.00E+00	1.68E-05	0.00E+00	1.12E-03	2.13E-07	0.00E+00
Calibration-21	27/10/2019	16h50	1.04E-08	0.00E+00	1.68E-05	0.00E+00	1.06E-03	2.63E-07	0.00E+00
Calibration-22	28/10/2019	13h53	1.05E-08	0.00E+00	1.65E-05	0.00E+00	1.01E-03	2.94E-07	0.00E+00
Calibration-23	29/10/2019	15h39	1.12E-08	0.00E+00	1.58E-05	0.00E+00	1.21E-03	0.00E+00	0.00E+00
Calibration-24	30/10/2019	15h40	1.24E-08	0.00E+00	1.70E-05	0.00E+00	1.23E-03	0.00E+00	0.00E+00
Calibration-25	31/10/2019	9h39	1.15E-08	1.42E-07	1.58E-05	0.00E+00	1.19E-03	0.00E+00	0.00E+00
Calibration-26	04/11/2019	11h01	1.08E-08	6.39E-08	1.60E-05	0.00E+00	1.21E-03	0.00E+00	0.00E+00

Calibration-27	05/11/2019	10h33	1.11E-08	1.04E-07	1.57E-05	0.00E+00	1.23E-03	0.00E+00	0.00E+00
Calibration-28	06/11/2019	10h48	1.20E-08	1.53E-07	1.64E-05	0.00E+00	1.24E-03	0.00E+00	0.00E+00
Calibration-29	07/11/2019	10h32	1.35E-08	6.99E-08	1.61E-05	0.00E+00	1.25E-03	0.00E+00	0.00E+00
Calibration-30	18/11/2019	10h22	1.04E-08	0	1.7303E-05	0	0.00125182	3.0978E-07	0

Tableau 9 : Conditions de recharge calculés avec un UA model à la source du Lez durant le suivi de crue

Nom_ech	Date_ech	T_mesuree	Alt_rech	NGT	Inc_NGT	EA	Inc_EA	Ne_obs	Ar_obs	N2_obs	Ne_mod	Ar_mod	N2_mod	Chi2
Calibration-3	21/09/2019	17.4	200	10	2.7	3.5	1.2	1.17E-08	1.84E-05	7.56E-04	1.16E-08	1.83E-05	7.54E-04	0.02
Calibration-4	22/09/2019	17.4	200	10	2.8	2.5	1.1	1.07E-08	1.79E-05	7.34E-04	1.08E-08	1.79E-05	7.19E-04	0.21
Calibration-5	23/09/2019	17.2	200	11	2.6	3.5	1.1	1.15E-08	1.79E-05	7.27E-04	1.16E-08	1.79E-05	7.40E-04	0.14
Calibration-6	24/09/2019	17.3	200	10	3.0	3	1.4	1.11E-08	1.82E-05	7.44E-04	1.12E-08	1.81E-05	7.36E-04	0.08
Calibration-7	25/09/2019	17.5	200	15	3.4	3	1.2	1.09E-08	1.63E-05	6.75E-04	1.08E-08	1.63E-05	6.74E-04	0.01
Calibration-8	26/09/2019	17.5	200	10	2.8	3.5	1.4	1.18E-08	1.83E-05	7.49E-04	1.16E-08	1.83E-05	7.54E-04	0.05
Calibration-9	27/09/2019	17.4	200	10	2.6	3.5	1.2	1.18E-08	1.82E-05	7.42E-04	1.16E-08	1.83E-05	7.54E-04	0.13
Calibration-10	28/09/2019	17.6	200	13	3.4	3	1.1	1.09E-08	1.69E-05	7.07E-04	1.10E-08	1.70E-05	6.97E-04	0.08
Calibration-11	30/09/2019	17.4	200	13	3.0	3.5	1.2	1.14E-08	1.74E-05	7.06E-04	1.14E-08	1.72E-05	7.15E-04	0.13
Calibration-12	03/10/2019	17.4	200	13	3.3	3.5	1.2	1.14E-08	1.70E-05	7.27E-04	1.14E-08	1.72E-05	7.15E-04	0.16
Calibration-13	04/10/2019	17.1	200	11	3.5	3.5	1.3	1.14E-08	1.76E-05	7.57E-04	1.16E-08	1.79E-05	7.40E-04	0.34
Calibration-14	10/10/2019	17.2	200	14	3.4	4	1.3	1.15E-08	1.70E-05	7.20E-04	1.17E-08	1.70E-05	7.20E-04	0.06
Calibration-15	14/10/2019	17.2	200	11	3.0	3	1.1	1.10E-08	1.74E-05	7.22E-04	1.11E-08	1.77E-05	7.23E-04	0.14
Calibration-16	15/10/2019	17.2	200	12	3.1	3.5	1.2	1.16E-08	1.76E-05	7.25E-04	1.15E-08	1.75E-05	7.27E-04	0.03

Calibration-17	22/10/2019	17.2	200	12	2.9	3.5	1.1	1.15E-08	1.75E-05	7.30E-04	1.15E-08	1.75E-05	7.27E-04	0.01
Calibration-18	24/10/2019	16.9	200	11	2.9	2.5	1.1	1.08E-08	1.75E-05	7.19E-04	1.07E-08	1.75E-05	7.05E-04	0.15
Calibration-19	25/10/2019	16.8	200	13	2.9	2.5	1.1	1.04E-08	1.69E-05	6.86E-04	1.06E-08	1.68E-05	6.80E-04	0.11
Calibration-20	26/10/2019	16.5	200	14	2.8	3	1.1	1.10E-08	1.68E-05	6.79E-04	1.09E-08	1.66E-05	6.85E-04	0.09
Calibration-21	27/10/2019	16.1	200	13	3.0	2.5	1.0	1.04E-08	1.68E-05	6.78E-04	1.06E-08	1.68E-05	6.80E-04	0.05
Calibration-22	28/10/2019	16.1	200	14	3.0	2.5	1.1	1.05E-08	1.65E-05	6.65E-04	1.05E-08	1.64E-05	6.68E-04	0.02
Calibration-23	29/10/2019	16.1	200	17	4.0	4	1.2	1.12E-08	1.58E-05	6.97E-04	1.15E-08	1.61E-05	6.87E-04	0.33
Calibration-24	30/10/2019	16.1	200	15	3.7	5	1.3	1.24E-08	1.70E-05	7.49E-04	1.25E-08	1.71E-05	7.43E-04	0.05
Calibration-25	31/10/2019	16	200	17	4.0	4	1.3	1.15E-08	1.58E-05	6.95E-04	1.15E-08	1.61E-05	6.87E-04	0.18
Calibration-26	04/11/2019	16	200	16	3.5	3.5	1.2	1.08E-08	1.60E-05	7.04E-04	1.12E-08	1.62E-05	6.80E-04	0.71
Calibration-27	05/11/2019	15.8	200	17	3.4	4	1.3	1.11E-08	1.57E-05	7.10E-04	1.15E-08	1.61E-05	6.87E-04	0.87
Calibration-28	06/11/2019	15.7	200	17	3.9	5	1.4	1.20E-08	1.64E-05	7.29E-04	1.23E-08	1.65E-05	7.22E-04	0.16
Calibration-29	07/11/2019	15.5	200	17	4.0	4	1.3	1.12E-08	1.61E-05	7.05E-04	1.15E-08	1.61E-05	6.87E-04	0.40
Calibration-30	18/11/2019	15.5	200	16	4.0	6	1.2	1.35E-08	1.73E-05	7.63E-04	1.32E-08	1.72E-05	7.67E-04	0.12

# Communications au cours du doctorat

Pérotin, L., de Montety, V., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Tweed, S., Champollion, C., Seidel, J.L., *Using excess air for the characterization of recharge processes in karst aquifers. Case of the Durzon karst system (France)*, 2019, Barcelona, Goldschmidt Conference (talk)

Pérotin, L., de Montety, V., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Labasque, T., Champollion, C., Muller, R., Tweed, S., Seidel, J.L., *Recharge processes in karst aquifers inferred from dissolved gases: impact of the vadose zone*, 2019, San Francisco, AGU Conference (poster)

Pérotin, L., Ladouche, B., de Montety, V., Bailly-Comte, V., Labasque, T., Chatton, E., Bouchez, C., Vergnaud, V., Tweed, S., Batiot-Guilhe, C., Seidel, J.L., *Multiple flow dynamics in karst aquifers following recharge events highlighted by high frequency dissolved gases monitoring – case of the Lez karstic system (South of France)*, 2021, Lyon, Goldschmidt Conference (flashtalk + poster)

Pérotin, L., de Montety, V., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Tweed, S., Seidel, J.L., *Caractérisation de la recharge des aquifères karstiques par les gaz dissous*, 2019, Montpellier, 10 ans de l'OSU OREME (talk)

Participation au GazEx workshop (octobre 2019) à Montpellier, à l'OZCAR workshop (décembre 2019) à San Francisco et au séminaire sur l'Eau organisé par le BRGM (janvier 2021)

**Résumé :** L'objectif de ces travaux de thèse est de s'appuyer sur les gaz dissous pour développer de nouveaux traceurs, informant sur les conditions de recharge et de circulation des eaux souterraines dans les aquifères karstiques. Néanmoins, les caractéristiques structurales des aquifères karstiques telles que la possible présence d'un aquifère épikarstique, d'une épaisse zone non saturée, de cavités remplies d'air en profondeur et de mises en charge rapides et importantes posent des verrous scientifiques quant à l'utilisation de traceurs gazeux en contexte karstique. Ces verrous soulèvent des questions fondamentales relatives aux processus d'équilibre air-eau lors du transfert d'eau le long de la zone non saturée et de formation d'excès d'air (EA). Pour répondre à ces questions, deux sites d'étude ont été utilisés : le bassin d'alimentation du Durzon (Causse du Larzac) développé dans une lithologie à dominante dolomitique et le bassin d'alimentation du Lez (Nord de Montpellier) développé dans une lithologie à dominante calcaire et soumis à une pression anthropique (pompage pour l'alimentation en eau potable). Ces sites pilotes font partie d'observatoires nationaux (SNO H+ et SNO Karst respectivement) intégrant l'organisation d'OZCAR (Observatoires de la Zone Critique – Applications et Recherche). Ce travail de thèse s'est appuyé sur des mesures faites à différentes échelles de temps et d'espace : i) des mesures ponctuelles au cours du cycle hydrologique VS des mesures continues au cours d'une crue ; ii) des mesures à la source intégrant l'information de l'ensemble du bassin d'alimentation VS des mesures plus locales dans un forage ou dans des cavités karstiques intégrant l'information à l'échelle du drain ou de la matrice. Les signatures de gaz dissous suggèrent que l'air des conduits de la zone vadose du Durzon possède une composition similaire à l'air atmosphérique et ceci jusqu'à 120 m de profondeur. De plus, la mise en solution des gaz semble se faire dans un horizon proche de la surface (soit l'épikarst capacitif). Le suivi du signal d'EA et sa modélisation à la source du Durzon permet de suggérer que le processus de piégeage de bulles d'air est principalement à mettre en lien avec des variations de pressions qui se produisent au sein de la zone noyée du karst. D'autre part, le suivi continu réalisé à la source du Lez en partenariat avec Géosciences Rennes et la plate-forme d'analyse CondatEau à l'aide du CF-MIMS (Continuous Flow Membrane Inlet Mass Spectrometer) a permis d'amorcer une approche de datation d'un flux profond à partir de données d' $^4\text{He}$  calibrées par des données de CFC. Le suivi du signal d'EA à la source du Lez suggère quant à lui que la gestion active du karst du Lez peut avoir un impact sur l'évolution complexe de ce signal.

**Abstract:** The aim of this thesis is to use dissolved gases to develop new tracers, which provide information on groundwater recharge and circulation conditions in karst aquifers. However, the structural characteristics of karst aquifers, such as the possible presence of an epikarst aquifer, a thick unsaturated zone, air-filled cavities at depth and rapid and significant recharge, pose scientific obstacles to the use of gaseous tracers in a karst context. These barriers raise fundamental questions about the air-water equilibrium processes during water transfer along the unsaturated zone and the formation of excess air (EA). To answer these questions, two study sites were used: the Durzon catchment area (Causse du Larzac) developed in a predominantly dolomitic lithology and the Lez catchment area (North of Montpellier) developed in a predominantly calcareous lithology and subjected to anthropogenic pressure (pumping for drinking water supply). These pilot sites are part of national observatories (SNO H+ and SNO Karst respectively) integrating the OZCAR organisation (Observatoires de la Zone Critique - Applications et Recherche). This thesis work was based on measurements made at different time and space scales: i) point measurements during hydrological cycles VS continuous measurements during a flood; ii) measurements at the spring integrating information from the whole catchment area VS more local measurements in a borehole or in karst cavities integrating information at the drain or matrix scale. The dissolved gas signatures suggest that the air in the Durzon vadose zone conduits has a similar composition to atmospheric air down to 120 m depth. In addition, dissolution of the gases appears to occur in a near-surface horizon (i.e. the storage epikarst). The monitoring of the AE signal and its modelling at the Durzon spring suggests that the process of trapping air bubbles is mainly related to pressure variations that occur at the top of the saturated zone of the karst. On the other hand, the continuous monitoring carried out at the Lez spring in partnership with Géosciences Rennes and the CondatEau analysis platform using the CF-MIMS (Continuous Flow Membrane Inlet Mass Spectrometer) made it possible to initiate an approach for dating a deep flow from  $^4\text{He}$  data calibrated by CFC data. Monitoring of the EA signal at the Lez spring suggests that active management of the Lez karst may have an impact on the complex evolution of this signal.