

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

THÈSE présentée par :
Emmanuelle JOIGNEAUX

Soutenance le 1^{er} décembre 2011

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Sciences de l'Univers

**Etat qualitatif des eaux de la nappe du Val
d'Orléans : Impact du changement climatique
et gestion durable de la ressource**

THÈSE dirigée par :

Ary BRUAND

Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Luc AQUILINA

Professeur, Université de Rennes I

Florence HABETS

Chargée de Recherche, HDR, Mines ParisTech

JURY

Christian DI GIOVANNI

Professeur, Université d'Orléans, Président du jury

Patrick ALBERIC

Maître de Conférences, Université d'Orléans

Luc AQUILINA

Professeur, Université de Rennes I

Ary BRUAND

Professeur, Université d'Orléans

Florence HABETS

Chargée de Recherche, Mines ParisTech

Daniel LAPWORTH

Chercheur, British Geological Survey

Nicolas MASSEI

Professeur, Université de Rouen

Hélène PAUWELS

Chercheur, BRGM Orléans

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord les membres du jury, pour avoir accepté d'estimer mon travail de thèse et d'être présents à ma soutenance.

Je remercie également la Région Centre, le BRGM et l'ISTO, pour avoir monté et financé ce projet de thèse riche en expériences et en apprentissage.

Un très grand merci à Patrick Albéric, Hélène Pauwels et Ary Bruand d'avoir été présents et à l'écoute durant toute la thèse, de m'avoir fait partager leur expérience de la recherche, du terrain, leurs conseils sur la façon de raisonner en tant que géochimiste, ou hydrologue, ou hydrogéologue, ou climatologue, ou tout à la fois...

Merci à Stéphane Binet et Alexis Gutierrez, pour les conseils et les idées qu'ils ont pu me donner tout au long de la thèse, ainsi que pour avoir partagé leur connaissance du Val avec moi, au gré de ballades naturalistes, pour observer les pertes en bord de Loire et d'autres rivières et les bîmes nouvellement mises en place.

Merci à Nicole Baran et Anne Togola, qui m'ont fait profiter de leurs connaissances sur les produits phytosanitaires et pharmaceutiques.

Merci à Christian Pagé et Laurent Terray du CERFACS, qui m'ont apporté leur savoir en climatologie et ont accepté de collaborer à mon article « climat ».

Merci aux ex-thésards, les *grands sages* qui ont fait profiter au *petit scarabée* de leur expérience et l'ont rassuré quand il était perdu : Aurore, Fred, Paul, Gérardo, Audrey, Yannouch, Khalifa, Nicolas... Et merci aux thésards actuels, ça rassure de savoir qu'on n'est pas tout seul parfois à galérer... : Anaëlle, Marlène, Julie, Flavien, Mariem, Nour... et à mes coloc de bureau qui ont du supporter mes soupirs ou mes questions sans fin pendant des années ou quelques mois : Marie, Ali, Chrystelle et Myriam.

Merci aux copains toujours présents : Lili, Edith, Caro, Nico, Cra, Benjo, Jean, Doudou, Nolwenn, Charlotte, et tous ceux que j'oublie.

Merci à Thom de m'avoir inspiré pendant la rédaction...

Merci à Manu, pour m'avoir épaulée pendant une bonne partie de la thèse, pour m'avoir boostée ou changé les idées quand il le fallait, et pour l'intendance (:o) pendant la rédaction...

Merci à ma famille, ma mère, ma sœur, mon beau-frère et ma grand-mère, qui se sont presque autant passionnés que moi pour mon sujet de thèse...

Table des matières

INTRODUCTION	17
--------------------	----

Chapitre I Le Val d'Orléans.....	21
--	-----------

1. Contextes géographique et géologique	22
a) Localisation du Val d'Orléans	22
b) Géologie du Val	23
2. Hydrologie du Val d'Orléans et phénomènes karstiques	25
a) Les eaux de surface	26
b) Les circulations karstiques : pertes et émergences	28
c) Autres manifestations karstiques	32
3. Inversions de courant dans le Val d'Orléans.....	34
a) Observation des inversions de courant dans le Val	34
b) Modèle d'inversion avec les hauteurs d'eau	36
4. Synthèse.....	38

Chapitre II Impact du changement climatique sur le Val d'Orléans.....	41
---	-----------

1. Le changement climatique : un constat actuel	42
2. Variabilités du climat européen : les régimes de temps	45
3. La désagrégation d'échelle et les types de temps	49
4. Evolution du climat pour la France et prévisions : conséquences pour l'hydrologie	53
a) Evolution au cours du XX ^{ème} siècle	53
b) Prédictions pour le XXI ^{ème} siècle.....	54
c) Conséquences sur l'hydrologie de surface.....	56
5. Impact du changement climatique sur l'hydrologie du Val d'Orléans	57
6. Synthèse.....	87

Chapitre III Géochimie des eaux du Val d'Orléans – Analyse des éléments majeurs, éléments traces et isotopes stables de l'eau	89
---	-----------

1. Introduction et connaissances sur la géochimie des systèmes karstiques et du Val d'Orléans	90
2. Prélèvements d'eaux dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy	93

a) Eléments majeurs.....	95
b) Isotopes de l'eau	95
c) Eléments traces	96
3. Paramètres physico-chimiques mesurés dans la Loire, le Dhuy et la Source du Bouillon	96
a) Paramètres physiques mesurés dans la Loire à Jargeau : étude des chroniques existantes	97
b) Paramètres physiques mesurés dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy	103
c) Paramètres physiques mesurés dans la Source du Pont Saint Nicolas et les forages du Val à l'étiage 2008	110
d) Comparaison avec les paramètres mesurés en 1979-1980	111
4. Isotopes stables de l'eau	113
a) Loire	116
b) Source du Bouillon	119
c) Dhuy et autre rivière du Val (Anche).....	121
d) Mélanges potentiels dans le karst à l'étiage	124
e) Evolution des isotopes pendant la crue de novembre 2008.....	125
f) Synthèse sur les isotopes de l'eau	130
5. Eléments majeurs	131
a) Mesures effectuées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy	132
b) Mesures effectuées aux forages, à la Source du Pont St Nicolas et dans l'Anche à l'étiage 2008 ..	141
c) Comportement des éléments majeurs pendant la crue de novembre 2008.....	143
d) Indices de saturation par rapport à la calcite et à la dolomite dans les eaux de la Loire et de la Source du Bouillon.....	146
e) Variations saisonnières des éléments majeurs : détermination des différents comportements en fonction du débit de la Loire	147
f) Mélanges des eaux à partir des éléments majeurs.....	149
6. Eléments traces	153
a) Analyses effectuées dans la Loire et la Source du Bouillon	155
b) Analyses effectuées dans la Source du Pont Saint Nicolas et les forages du Val lors de l'étiage 2008 et dans le Dhuy entre 2008 et 2009	163
c) Evolution du signal éléments traces entre la Loire et la Source du Bouillon	164
7. Synthèse des éléments majeurs, traces et isotopes de l'eau	179

Chapitre IV Géochimie des eaux du Val d'Orléans : Produits phytosanitaires et pharmaceutiques – Comportement dans un réacteur géochimique 183

1. Introduction	184
2. Polluants recherchés dans le Val et méthodes	188

a)	Produits pharmaceutiques	188
b)	Produits phytosanitaires	190
3.	Résultats pour les produits pharmaceutiques sélectionnés	192
a)	Détermination des flux	193
b)	Remarque sur les forages du Val.....	194
c)	Analgésiques	195
d)	Oxazepam	201
e)	Carbamazépine	206
f)	Sulfaméthoxazole.....	212
g)	Acide 4-chlorobenzoïque	218
h)	Comportement des produits pharmaceutiques pendant la crue de novembre 2008	222
i)	Discussion globale sur les produits pharmaceutiques	225
4.	Produits phytosanitaires.....	229
a)	Les urées	230
b)	Les chloroacétanilides	238
c)	Le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA)	248
d)	Les triazines.....	255
e)	Autres produits phytosanitaires détectés à la Source du Bouillon	261
f)	Comportement des produits phytosanitaires pendant la crue de novembre 2008	262
g)	Discussion globale sur les produits phytosanitaires	265
5.	Synthèse des polluants	269
CONCLUSION		275
BIBLIOGRAPHIE.....		281
LISTE DES PRINCIPAUX ACRONYMES.....		301
ANNEXES.....		303

Liste des figures et tableaux

Figure 1 : Position géographique du bassin de la Loire, du Val d'Orléans et de la source de la Loire en Ardèche	22
Figure 2 : Coupe géologique du Val d'Orléans, schéma simplifié des écoulements dans le Val.....	25
Figure 3 : La rivière du Loiret et sa première émergence, la Source du Bouillon	27
Figure 4 : Perte en bordure de la Loire à Jargeau	29
Figure 5 : Carte des circulations karstiques du Val d'Orléans	30
Figure 6 : La Source du Bouillon (à droite de la photo), point de départ du Loiret.....	31
Figure 7 : Carte partielle du Val d'Orléans avec localisation des cavités naturelles	33
Figure 8 : Fontis créé sur la commune de Jargeau	33
Figure 9 : Inversion du courant du Loiret suite à la contribution des eaux du Dhuy.....	35
Figure 10 : Intrusion des eaux turbides du Dhuy dans la Source du Bouillon.....	36
Figure 11 : Hauteurs moyennes journalières de la Loire et du Dhuy de 1997 à 2001 et indication du comportement émissif ou absorbant de la Source du Bouillon.....	38
Figure 12 : Indice NAO moyenné sur les mois d'hiver (DJF), de 1864 à 2002	45
Figure 13 : Anomalies composites de PSL des 4 régimes d'hiver.....	47
Figure 14 : Anomalies composites de PSL des 4 régimes d'été.	48
Figure 15 : Type de temps n°3 de la période Mars-Avril-Mai, noté MAM3 : Anomalies de PSL (hPa) et précipitations associées (%).	52
Figure 16 : Type de temps n°4 de la période Septembre-Octobre-Novembre, noté SON4 : Anomalies de PSL (hPa) et précipitations associées (%).	52
Figure 17 : Carte de localisation des points de prélèvements de mars 2008 à mars 2010....	94
Figure 18 : Evolution du pH dans la Loire entre 2001 et 2010	98
Figure 19 : Evolution de la conductivité dans la Loire entre 2001 et 2010.....	99
Figure 20 : Evolution de la température dans la Loire entre 2001 et 2010	100

Figure 21 : Evolution de la saturation en oxygène dissous dans la Loire entre 2001 et 2010	101
Figure 22 : Evolution de la chlorophylle A dans la Loire entre 2001 et 2009	102
Figure 23 : Evolution de la DBO5 dans la Loire entre 2001 et 2009.....	103
Figure 24 : Evolution du pH dans les eaux de Loire, Dhuy et Source du Bouillon de 2008 à 2010	105
Figure 25 : Evolution de la température dans les eaux de Loire, Dhuy et Source du Bouillon de 2008 à 2010	106
Figure 26: Evolution de la saturation en O2 dissous dans les eaux de Loire, Dhuy et Source du Bouillon de 2008 à 2010.....	107
Figure 27 : Evolution de la conductivité dans les eaux de Loire, Dhuy et Source du Bouillon de 2008 à 2010	108
Figure 28 : Paramètres physiques et débit mesurés pendant la crue dans la Source du Bouillon	109
Figure 29 : $\delta^{18}\text{O}$ mesurés dans le Val d'Orléans entre août 2008 et septembre 2009	115
Figure 30 : δD mesurés dans le Val d'Orléans entre août 2008 et septembre 2009	116
Figure 31. Composition isotopique de la Loire entre 2008 et 2009	117
Figure 32. Evolution de la composition isotopique de la Loire et de la Source du Bouillon avec le débit pendant la crue de novembre 2008	118
Figure 33. Composition isotopique de la Loire pendant la crue de novembre 2008 et droites météoriques locales	119
Figure 34. Composition isotopique de la Source du Bouillon entre 2008 et 2009, des précipitations à Orléans et dans le Massif Central	120
Figure 35 : Compositions isotopiques de la Source du Bouillon et de la Loire pendant la crue de novembre 2008	121
Figure 36 : Composition isotopique de la Loire, Source et des rivières locales en période d'étiage (triangles) ou de haut débit (carrés)	122
Figure 37 : Comparaison entre les moyennes mensuelles pondérées de $\delta^{18}\text{O}$ dans les pluies du Massif Central et à Orléans	123
Figure 38 : Composition isotopique de la pluie moyenne mensuelle à Orléans et du Dhuy	124

Figure 39 : Composition isotopique de la Loire, Sources du Bouillon et du Pont Saint Nicolas, Dhuy et des forages du Val d'Orléans pendant l'étiage 2008.....	125
Figure 40 : Etat climatique et hydrologique dans le Val d'Orléans avant et pendant la crue de novembre 2008 (Débits de la Loire et du Dhuy, précipitations sur le Val)	126
Figure 41 : Contribution des différentes eaux à l'émergence du Bouillon pendant la crue de novembre 2008	129
Figure 42 : Schéma récapitulatif des analyses isotopiques dans le Val d'Orléans entre 2008 et 2010	130
Figure 43 : Concentrations en chlorures (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010	132
Figure 44 : Concentrations en sodium (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010	133
Figure 45 : Concentrations en sulfates (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010	134
Figure 46 : Concentrations en sulfates (mg/l) dans la Loire et la Source du Bouillon pendant les 3 périodes de hautes eaux.....	135
Figure 47 : Concentrations en nitrates (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010	137
Figure 48 : Concentrations en calcium (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010	138
Figure 49 : Concentrations en bicarbonates (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010	139
Figure 50 : Concentrations en magnésium (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010.....	140
Figure 51 : Concentrations en potassium (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010	141
Figure 52 : Concentrations moyennes en éléments majeurs à l'étiage 2008	143
Figure 53 : Comportement des éléments majeurs dans la Loire et la Source du Bouillon en fonction du débit de la Loire.....	144
Figure 54 : Indices de saturation dans la Loire et la Source du Bouillon vis-à-vis de la calcite en fonction du débit de la Loire.....	147

Figure 55 : Indices de saturation dans la Loire et la Source du Bouillon vis-à-vis de la dolomite en fonction du débit de la Loire	147
Figure 56 : Concentrations en chlorures et sodium pour les forages, les pluies, la Loire (décalée de 3.5 jours) et la Source du Bouillon les 8 novembre et 9 novembre matin	150
Figure 57 : Concentrations en chlorures et sodium pour les forages, les pluies, la Loire (décalée de 3.5 jours) et la Source du Bouillon les 9 novembre après-midi et 10 novembre matin	150
Figure 58 : Concentrations en chlorures et sodium pour les forages, les pluies, la Loire (décalée de 3.5 jours) et la Source du Bouillon les 10 novembre après-midi et 11 et 12 novembre matin.....	151
Figure 59 : Concentrations en sodium mesurées à l'étiage 2008 dans le Val d'Orléans	152
Figure 60 : Concentrations en magnésium mesurées à l'étiage 2008 dans le Val d'Orléans	152
Figure 61 : Contribution de la Loire à l'émergence pendant l'étiage 2008 en fonction des concentrations en magnésium ou en sodium.....	153
Figure 62 : Concentrations en fer dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à septembre 2009	155
Figure 63 : Concentrations en arsenic dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à novembre 2008	156
Figure 64 : Concentrations en chrome dans la Loire et la Source du Bouillon d'août à septembre 2008	157
Figure 65 : Concentrations en cuivre dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à septembre 2009	158
Figure 66 : Concentrations en manganèse dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à septembre 2009	158
Figure 67 : Concentrations en molybdène dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à novembre 2008	159
Figure 68 : Concentrations en plomb dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à septembre 2009	160
Figure 69 : Concentrations en uranium dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à novembre 2008	160

Figure 70 : Concentrations en vanadium dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à novembre 2008	161
Figure 71 : Concentrations en zinc dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à novembre 2008	162
Figure 72 : Relation entre concentration en éléments traces et débit de la Loire	166
Figure 73 : Concentrations en éléments traces dans la Loire et la Source du Bouillon pendant la crue de novembre 2008	170
Figure 74 : Indices de saturés calculés par Phreeqc vis-à-vis de la sidérite (a), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (b), calcite (c), rhodocrosite (d) et pyrolusite (e) pour la Loire, la Source du Bouillon et le forage de la Croix d'Azon	172
Figure 75 : Modèle conceptuel du fonctionnement de l'hydrosystème du Val d'Orléans réalisé à partir des isotopes stables de l'eau (a : début de crue ; b : pic de crue ; c : fin de crue)...	181
Figure 76 : Voies d'introduction des médicaments à usage humain et vétérinaire dans les eaux de surface et souterraines, d'après le rapport AFSSA, 2010.....	187
Figure 77 : Fréquence de détection des 30 produits pharmaceutiques dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy	190
Figure 78 : Fréquence de détection des produits phytosanitaires dans le Val d'Orléans entre 2008 et 2010	192
Figure 79 : Flux (somme des polluants) de produits pharmaceutiques dans la Loire et le Dhuy entre 2008 et 2010	194
Figure 80 : Concentrations (ng/l) en kétoprofène dans la Loire et la Source du Bouillon en fonction du débit de la Loire pendant la crue de novembre 2008.....	198
Figure 81 a : Concentrations en oxazepam (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les périodes d'étiage de 2008 et 2009.....	202
Figure 81 b : Débits d'étiage de la Loire et du Dhuy en 2008 et 2009.....	203
Figure 82 : Concentrations en oxazepam (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les périodes de hautes eaux entre 2008 et 2010.....	204
Figure 83 : Concentrations en carbamazépine (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les étiages de 2008 et 2009.....	207
Figure 84 : Concentrations en carbamazépine (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les périodes de hautes eaux.....	208

Figure 85 : Concentrations en carbamazépine (ng/l) dans la Source du Bouillon et la Loire (avec un décalage de 4 jours) pendant l'été 2008.....	209
Figure 86 : Concentrations en sulfaméthoxazole (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les étés de 2008 et 2009.....	214
Figure 87 : Concentrations en sulfaméthoxazole (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les périodes de hautes eaux.....	214
Figure 88 : Evolution temporelle des concentrations en sulfaméthoxazole (ng/l) dans la Loire et la Source du Bouillon et débit de la Loire (m ³ /s)	215
Figure 89 : Concentrations en acide 4-chlorobenzoïque (ng/l) mesurées dans les eaux du Val d'Orléans pendant les étés 2008 et 2009.....	220
Figure 90 : Concentrations en acide 4-chlorobenzoïque (ng/l) mesurées dans les eaux du Val d'Orléans pendant les périodes de hautes eaux.....	220
Figure 91 : Concentrations en acide 4-chlorobenzoïque (a), sulfaméthoxazole (b), carbamazépine (c), oxazepam (d) et kétoprofène (e) dans la Source du Bouillon et la Loire (également décalée de 3 jours pour b, c et d) et débit de la Loire pendant la crue de novembre 2008	223
Figure 92 : Somme des concentrations en sulfaméthoxazole, oxazepam et carbamazépine dans la Loire suivant le débit de la Loire.....	226
Figure 93 : Schéma récapitulatif du comportement des produits pharmaceutiques pendant la crue de novembre 2008 (a) et les périodes d'été (b).....	229
Figure 94 : Concentrations en chlortoluron (µg/l) dans la Loire et la Source du Bouillon pendant les périodes de hautes eaux 2008-2009 et 2009-2010	232
Figure 95 : Concentrations en diuron (µg/l) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy à l'été 2008.....	235
Figure 96 : Concentrations (µg/l) en acétochlore ESA dans la Loire et la Source du Bouillon entre 2009 et 2010	241
Figure 97 : Concentrations (µg/l) en alachlore ESA dans la Loire et la Source du Bouillon entre 2009 et 2010	243
Figure 98 : Concentrations en métolachlore (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans entre 2008 et 2010	246
Figure 99 : Concentrations en métolachlore OXA (gauche) et ESA (droite) (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans entre 2009 et 2010.....	246

Figure 100 : Concentrations en glyphosate ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010.....	249
Figure 101 : Concentrations en AMPA ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans le Val d'Orléans pendant les étiages 2008 (à gauche) et 2009 (à droite).....	252
Figure 102 : Concentrations en AMPA ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans le Val d'Orléans pendant les périodes de hautes eaux 2008, 2008-2009 et 2009-2010.....	253
Figure 103 : Concentrations en atrazine ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans le Val d'Orléans entre 2009 et 2010	257
Figure 104 : Concentrations en déséthylatrazine ($\mu\text{g/l}$) dans le Dhuy, la Loire et la Source du Bouillon entre 2008 et 2010.....	259
Figure 105 : Concentrations en prométryne ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans le Val d'Orléans en 2009	261
Figure 106 : Flux totaux (g/jour) en produits phytosanitaires calculés pour la Loire et la Source du Bouillon pendant la crue de novembre 2008.....	262
Figure 107 : Concentrations en produits phytosanitaires ($\mu\text{g/l}$) mesurés dans la Loire et la Source du Bouillon pendant la crue de novembre 2008.....	265
Figure 108 : Schéma récapitulatif du comportement des produits phytosanitaires pendant la crue de novembre 2008.....	268
Figure 109 : Schéma récapitulatif du comportement des produits phytosanitaires pendant l'étiage.....	268
Figure 110 : Modèle conceptuel de comportement des produits phytosanitaires et pharmaceutiques lors du transfert des eaux dans le système karstique en période de crue (a, b, c) ou d'étiage de la Loire (d, e, f, g), suivant le rôle des eaux matricielles.....	274
Tableau 1 : Localisation des points de prélèvements des eaux dans le Val d'Orléans.....	94
Tableau 2 : Analyses effectuées dans la Loire et la Source du Bouillon en fonction des périodes hydrologiques (Loire)	96
Tableau 3 : Paramètres physiques mesurés dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010	103
Tableau 4 : Paramètres physico-chimiques mesurés dans la Loire et deux Sources du Loiret entre novembre 1979 et octobre 1980.....	112
Tableau 5 : Caractéristiques isotopiques de la Loire, Source du Bouillon et du Dhuy de 2008 à 2009	114
Tableau 6 : Concentrations en éléments majeurs dans les 3 points de prélèvements entre 2008 et 2010	131

Tableau 7 : Concentrations en éléments traces mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2009.....	154
Tableau 8 : Fréquence de détection des éléments traces dans la Source (à gauche) et dans la Loire (à droite)	163
Tableau 9 : Concentrations minimales, maximales et moyennes en éléments traces (µg/l) mesurés dans des forages AEP et dans le forage de la Croix d'Azon	169
Tableau 10 : Différences de concentration des éléments traces entre Loire et Source.	173
Tableau 11 : Liste des produits pharmaceutiques dosés dans les eaux du Val d'Orléans ..	189
Tableau 12 : Principales caractéristiques de l'ibuprofène et du 2-hydroxy-ibuprofène	195
Tableau 13 : Principales caractéristiques du kétoprofène	197
Tableau 14 : Principales caractéristiques du paracétamol.....	199
Tableau 15 : Principales caractéristiques du naproxène	200
Tableau 16 : Principales caractéristiques de l'oxazepam.....	201
Tableau 17 : Concentrations en oxazepam (ng/l) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010.....	201
Tableau 18 : Principales caractéristiques de la carbamazépine.....	206
Tableau 19 : Concentrations en carbamazépine (ng/l) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010.....	207
Tableau 20 : Coefficients d'adsorption de la carbamazépine provenant de la littérature	212
Tableau 21 : Principales caractéristiques du sulfaméthoxazole	212
Tableau 22 : Concentrations en sulfaméthoxazole (ng/l) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010	213
Tableau 23 : Coefficients d'adsorption mesurés pour le sulfaméthoxazole (Drillia et al. 2005 ; Stein et al., 2008)	218
Tableau 24 : Principales caractéristiques de l'acide 4-chlorobenzoïque	219
Tableau 25 : Concentrations en acide 4-chlorobenzoïque (ng/l) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010.....	219
Tableau 26 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire chlortoluron	230
Tableau 27 : Concentrations moyennes en chlortoluron dans les eaux du Val d'Orléans ...	231
Tableau 28 : Durées de demi-vie calculées pour le chlortoluron en fonction du milieu, des conditions rédox et des expérimentations.....	233
Tableau 29 : Principales caractéristiques du diuron.....	234
Tableau 30 : Concentrations moyennes (µg/l) en diuron dans les eaux du Val d'Orléans...	234
Tableau 31 : Durées de demi-vie calculées pour le diuron en fonction du milieu, des conditions rédox et des expérimentations.....	236
Tableau 32 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire isoproturon	236
Tableau 33 : Concentrations moyennes en isoproturon dans les eaux du Val d'Orléans	237
Tableau 34 : Durées de demi-vie calculées pour l'isoproturon en fonction du milieu, des conditions rédox et des expérimentations.....	238
Tableau 35 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire acétochlore.....	239

Tableau 36 : Concentrations moyennes d'acétochlore et de son métabolite (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans	240
Tableau 37 : Durées de demi-vie calculées pour l'acétochlore en fonction du milieu, des conditions rédox et des expérimentations.....	241
Tableau 38 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire alachlore	242
Tableau 39 : Concentrations moyennes d'alachlore et de son métabolite (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans	243
Tableau 40 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire métolachlore.....	244
Tableau 41 : Concentrations moyennes de métolachlore et de ses métabolites (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans.....	245
Tableau 42 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire métazachlore.....	247
Tableau 43 : Concentrations moyennes de métazachlore (µg/l) mesurées dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010	247
Tableau 44 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire glyphosate.....	248
Tableau 45 : Concentrations moyennes en glyphosate (µg/l) dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010	249
Tableau 46 : Durées de demi-vie calculées pour le glyphosate en fonction du milieu, des conditions rédox et des expérimentations et coefficients d'adsorption	251
Tableau 47 : Concentrations moyennes en AMPA (µg/l) dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010	252
Tableau 48 : Durées de demi-vie calculées pour l'AMPA dans le sol et pourcentage de minéralisation	254
Tableau 49 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire atrazine	255
Tableau 50 : Concentrations moyennes en atrazine (µg/l) mesurées dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010	256
Tableau 51 : Concentrations moyennes en déséthylatrazine (µg/l) mesurées dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010	258

Introduction

Cette thèse a pour objectif d'établir un état de la qualité des ressources en eaux de la nappe du Val d'Orléans, et de définir quel pourra être l'impact d'un futur changement climatique sur cet état qualitatif.

Aujourd'hui, l'impact du changement climatique sur la quantité des ressources en eau souterraines est bien démontré et admis. Cependant, l'impact sur la qualité des eaux souterraines reste encore à estimer et peut se révéler important, surtout lorsqu'on considère des eaux souterraines utilisées pour l'alimentation en eau potable d'une agglomération. Il est largement admis aujourd'hui que la modification des régimes de précipitations sur une zone donnée peut induire une variation des apports de polluants d'origine anthropique dans les aquifères et changer la vitesse de circulation des eaux contenant ces polluants. Certains hydrosystèmes sont connus pour être sensibles à de tels changements. Les systèmes karstiques sont tout particulièrement visés, de par leur grande hétérogénéité en termes d'écoulement, de stockage et de recharge en eau souterraine. Les systèmes karstiques sont caractérisés par une dualité des processus de recharge : d'un côté, une recharge directe dans un système de conduits principaux qui peut être très rapide et localisée très précisément ; d'un autre côté, une recharge diffuse dans les blocs fissurés de matrice à faible perméabilité qui est lente et distribuée à travers le bassin versant entier.

Les observations menées aux sources karstiques nous donnent des informations sur le bassin versant entier, car ces sources sont souvent connectées au système de conduits à haute perméabilité qui jouent le rôle de canaux de drainage pour les blocs de matrice à basse perméabilité. Lorsqu'on connaît précisément les points d'entrée des eaux dans l'aquifère, le monitoring d'une source karstique peut nous apporter des informations sur l'écoulement dans l'aquifère carbonaté, sur les réactions biogéochimiques qui peuvent survenir pendant le transfert des eaux et faire évoluer les paramètres géochimiques de l'eau.

Le système karstique du Val d'Orléans est un site idéal pour étudier de telles variations de la géochimie de l'eau circulant dans l'aquifère : les pertes de la Loire s'infiltrant dans le karst et sortent aux émergences du Loiret en quelques jours, permettant une étude aisée du point d'entrée principal des eaux dans le système karstique et de la sortie de ces mêmes eaux.

Dans le premier chapitre de ce travail de thèse, la zone d'étude du Val d'Orléans sera présentée, d'un point de vue géologique puis hydrologique. Les manifestations karstiques ainsi que des événements hydrologiques de surface provoqués par l'hydrologie de la zone et les conditions climatiques, tels que les épisodes d'inversions de courant, seront également détaillés.

Le second chapitre portera sur l'impact du changement climatique. Pour commencer, un constat des connaissances et avancées actuelles sera fait, puis une focalisation sur les variabilités du climat européen à travers l'étude des régimes de temps ; l'évolution du climat pour la France, ses prévisions ainsi que ses conséquences pour l'hydrologie seront ensuite présentées. Enfin, un article publié pendant la thèse et portant sur l'impact du changement climatique sur le Val d'Orléans conclura ce chapitre portant sur le climat.

Le troisième chapitre concerne la qualité géochimique des eaux du Val d'Orléans. Dans un premier temps, un état de l'art des études géochimiques déjà réalisées sur le Val sera exposé ; la présentation de la stratégie d'échantillonnage et les analyses réalisées seront détaillées, avec les différents points de prélèvement. Viendront ensuite les résultats des campagnes d'échantillonnages : les paramètres physico-chimiques, les isotopes stables de l'eau, les éléments majeurs et éléments traces, qui permettront d'apprécier et de quantifier les différents processus intervenant lors du passage des eaux dans le karst et les possibles mélanges d'eaux.

Le dernier chapitre se focalise sur la géochimie des eaux en termes de pollution d'origine agricole ou de pollution émergente: les produits phytosanitaires et pharmaceutiques. Pour commencer, les connaissances déjà apportées par la littérature donneront un aperçu de la recherche dans ce domaine. Chaque molécule détectée dans les eaux souterraines sera ensuite détaillée, et l'on tentera d'expliquer son comportement suivant les différentes périodes hydrologiques considérées, en se basant sur les hypothèses soulevées lors du précédent chapitre sur les processus intervenant lors du transfert des eaux.

Chapitre I

Le Val d'Orléans

1. Contextes géographique et géologique

a) Localisation du Val d'Orléans

La zone d'étude, située dans le Val de Loire au niveau d'Orléans, est appelée le Val d'Orléans (Fig. 1). Localisé au sud du bassin de Paris, il s'agit d'une dépression du lit majeur de la Loire moyenne, s'étendant d'est en ouest sur 37 km, du Hameau de Bouteille à l'est jusqu'à la confluence entre la Loire et le Loiret à l'ouest. Le Val d'Orléans peut atteindre jusqu'à 7 km de largeur du nord au sud, entre le plateau beauceron au nord et la Sologne au sud, et l'on peut considérer sa limite nord comme correspondant fréquemment au tracé de la rivière Loire elle-même.



Figure 1 : Position géographique du bassin de la Loire, du Val d'Orléans et de la source de la Loire en Ardèche (<http://www.unep.org>)

b) Géologie du Val

La géologie du Val d'Orléans est extraite de la carte géologique à 1/50 000 de la Ferté Saint Aubin (Gigout et Desprez, 1971). La zone d'étude se situe dans la plaine alluviale de la Loire et les formations quaternaires recouvrent par conséquent pratiquement tout le Val. Plusieurs études et thèses ayant déjà exposé et détaillé le contexte géologique du Val d'Orléans (Desprez, 1967 ; Chéry, 1983 ; Martin et al., 1999 ; Le Borgne, 2001), seul les éléments majeurs de la stratigraphie seront abordés chronologiquement dans ce paragraphe, des formations les plus superficielles jusqu'au calcaire de Beauce, siège des phénomènes karstiques. Les formations profondes telles que les formations de l'Eocène détritique et de la Craie ne seront pas évoquées ici car elles n'interviennent pas dans l'étude du système karstique.

Le Quaternaire se compose d'une succession d'alluvions d'épaisseurs diverses mais de compositions pétrographiques assez proches : alluvions modernes, alluvions holocènes, alluvions anciennes de la terrasse de Tigry, alluvions anciennes de la terrasse de Châteaufort et du glacis d'Olivet, alluvions du quaternaire ancien, sables superficiels. L'épaisseur de l'ensemble des alluvions varie entre 5 et 10 m généralement.

Les alluvions modernes de la Loire ont une granulométrie allant des sables fins aux galets, et leur épaisseur varie de 1 à 6 m. Les éléments de la taille des sables et graviers sont composés essentiellement de quartz (90%) et de feldspath (10%), ceux de la taille des galets de silex, quartz, grès et autres roches siliceuses. Elles se situent principalement dans le lit mineur de la Loire et les anciens bras inondables dans le lit majeur.

Les alluvions holocènes ont la même composition et granulométrie que les alluvions modernes et leur épaisseur varie de 5 à 10 m. On les retrouve essentiellement dans le lit majeur sous les limons de crue.

Les alluvions anciennes de la terrasse de Tigry datent probablement du Würm ancien, et ne font que quelques mètres d'épaisseur au maximum. Elles ont la même composition granulométrique que les deux formations précédentes, mais avec une phase argileuse présente en proportion beaucoup plus élevée jusqu'à 3 m de

profondeur. On retrouve cette formation essentiellement à l'est du Val, elle disparaît progressivement sous la forme d'un biseau vers l'ouest et n'existe plus que de façon discontinue dans la stratigraphie.

Les sables superficiels datant probablement du Würm sont lessivés, peu ou pas argileux, appelés également « sables morts » ou « sables à lapins ». Ils proviennent en partie de la formation de Sologne et peuvent atteindre quelques mètres d'épaisseur.

Les alluvions anciennes de la terrasse de Châteauneuf et du glacis d'Olivet datent du Riss probablement et font jusqu'à 10 m d'épaisseur. La granulométrie est la même que pour les alluvions anciennes de la terrasse de Tigry avec parfois la présence de blocs. La composition est faite de quartz, silex, feldspaths et argiles, sans calcaire. Cette formation est sans doute la conséquence du remaniement de la formation de Sologne que nous aborderons plus tard.

Les alluvions du Quaternaire ancien (peut-être Mindel) ont une composition et granulométrie similaire aux alluvions anciennes des terrasses vues précédemment, mais un peu plus argileuses et ne dépassent pas 10 m d'épaisseur.

Les formations tertiaires présentes dans le Val datent du Burdigalien et de l'Aquitainien. Le Burdigalien (de 15,9 à 20,4 Ma) est appelé formation de Sologne ; c'est un mélange en toutes proportions de sable souvent grossier (composé de quartz et de feldspaths) et d'argile, avec une stratification lenticulaire. La formation mesure au plus fort 45 à 55 m d'épaisseur, au sud du Val, et tend à disparaître au nord, bien qu'elle subsiste au nord-est du Val. On peut retrouver également des marnes en lentilles à certains endroits, appelées Marnes de l'Orléanais. La formation de Sologne est considérée comme une formation imperméable, séparant les alluvions quaternaires et la formation du calcaire de Beauce.

La formation du calcaire de Beauce, datant de l'Aquitainien (20,4 à 23 Ma), est composée de calcaires lacustres avec des lentilles marneuses et passées meulièrement. Cette formation est présente partout sous le Val d'Orléans. Très épaisse dans le sud du Val (jusqu'à 118 m d'épaisseur à la Ferté St Aubin), elle peut mesurer jusqu'à 63 m d'épaisseur au nord du Val, à St Hilaire St Mesmin. Au nord, le calcaire affleure localement ou est présent à faible profondeur : des phénomènes

karstiques y prennent alors place et donnent lieu à la formation de dolines, fontis ou avens. On y observe également des pertes de cours d'eau, comme pour le ruisseau de Limère, la rivière de l'Anche au nord de la Loire et la Loire elle-même (cf paragraphe § 2). La figure 2 représente une coupe géologique très simplifiée du Val d'Orléans, montrant les pertes de Loire, conséquences de la géologie dans cette zone. La formation imperméable de Sologne disparaît à certains endroits du Val, mettant directement en contact le calcaire de Beauce avec les alluvions quaternaires.

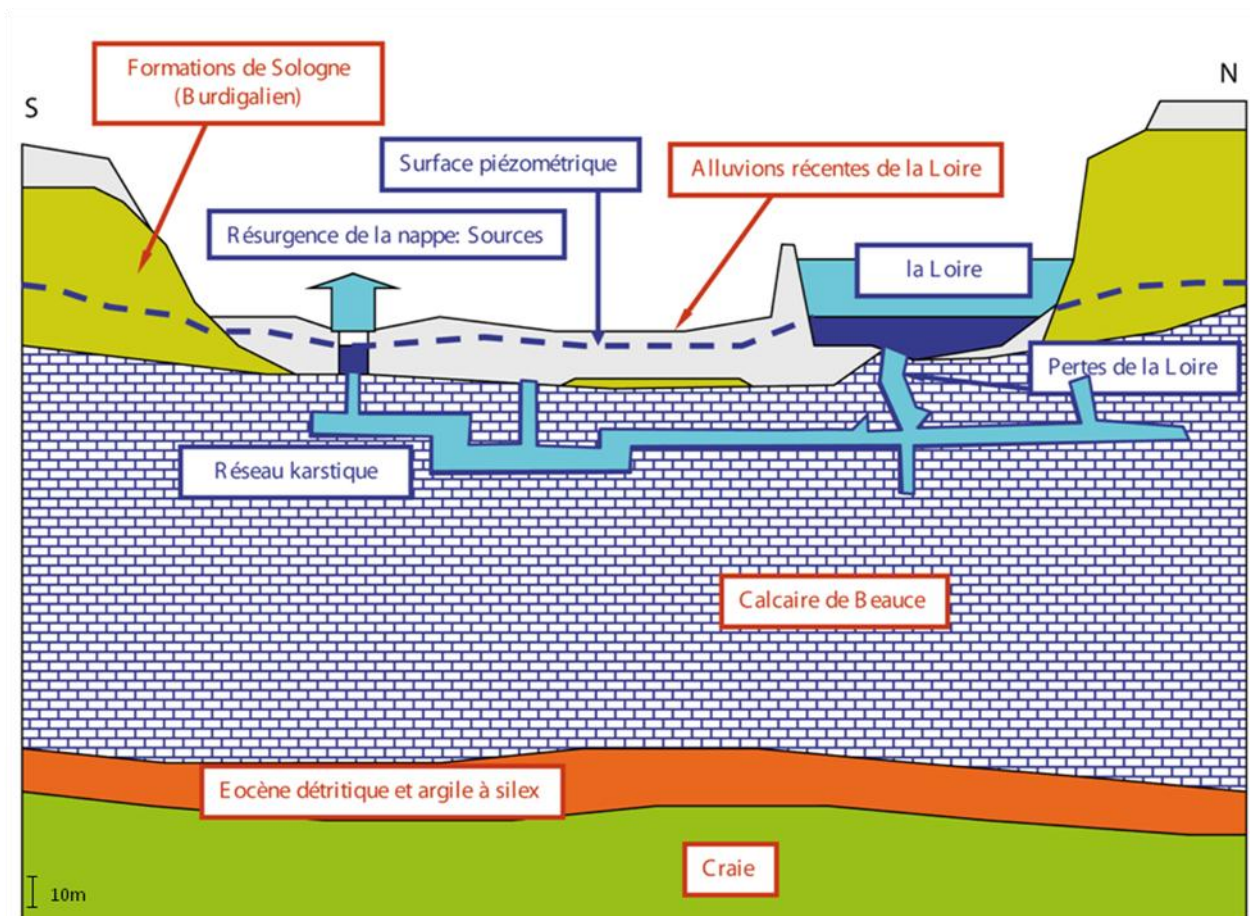


Figure 2 : Coupe géologique du Val d'Orléans, schéma simplifié des écoulements dans le Val (modifié d'après Martin et al., 2003)

2. Hydrologie du Val d'Orléans et phénomènes karstiques

Le Val d'Orléans est considéré comme un système fluvio-karstique : ce sont les écoulements d'eau de surface et souterraine qui vont influencer la morphologie de cette zone d'étude. Pendant cette thèse, deux hydrosystèmes ont été étudiés avec

détail, afin de comprendre et d'affiner leurs inter-relations et leur rôle dans le fonctionnement du système karstique : le fleuve Loire et les rivières locales du Val d'Orléans, et l'eau souterraine émergeant des Sources du Loiret.

a) Les eaux de surface

La Loire

La Loire est le plus long fleuve de France avec 1000 km environ. Elle prend sa source en Ardèche, au Mont Jerbier de Jonc (Fig. 1), et se jette dans l'océan Atlantique à St Nazaire. Son bassin versant mesure 117 000 km². La Loire est considérée comme le dernier fleuve sauvage de France ; cette appellation courante est cependant exagérée, car depuis l'antiquité son évolution morphologique et hydrologique a bien sûr été modifiée par les activités anthropiques : la construction de levées ou de turcies dès le Moyen Age, pour protéger les terres des grandes crues, et plus récemment, avec la mise en place de barrages ou de seuils pour contrôler son débit, les prélèvements d'eau par les centrales nucléaires ou autres industries de grande ampleur, le creusement du lit du fleuve à la suite de l'extraction de matériaux, etc... Néanmoins ce fleuve a échappé à l'urbanisation contemporaine du lit fluvial qui affecte la plupart des fleuves de l'ouest de l'Europe (Garcin, 2006). C'est une rivière avec un écosystème très diversifié et une multitude de zones humides : elle est donc très protégée, ayant un intérêt écologique de plus en plus important.

Le régime moyen de la Loire à Orléans, calculé sur 48 ans de données, est de 344 m³/s (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>). A l'étiage, le débit moyen est d'environ 52 m³/s. La Loire est connue pour ses crues qui ont pu se révéler dévastatrices à certaines périodes. Les épisodes cévenols, c'est-à-dire les orages qui affectent principalement les Cévennes, dans le sud de la France, sont à l'origine de la plupart d'entre elles : au XIX^{ème} siècle, trois crues se sont succédées à intervalles de 10 ans, en 1846, 1856 et 1866, et en 1907 a eu lieu une nouvelle crue (la plus importante du siècle) d'un niveau équivalent aux précédentes. Le débit moyen journalier maximal des crues biennales est de 1700 m³/s, celui des crues quinquennales de 2300 m³/s, des décennales de 2700 m³/s, etc... jusqu'à celui des crues cinquanteennales de

3700 m³/s. En comparaison, la crue survenue pendant l'étude, en novembre 2008, a enregistré un débit maximal de 2080 m³/s, la classant entre les crues biennales et quinquennales. Le débit journalier maximal relevé dans la Loire à Orléans depuis 1964 a été de 3130 m³/s en 2003.

Le Loiret

Le Loiret s'étend sur 13 km de long, depuis sa source jusqu'à la confluence avec la Loire, son bassin versant faisant 300 km² environ. Cette rivière est alimentée par plusieurs émergences tout au long de son cours (Fig. 3), qui contribuent à son débit assez faible (entre 0.5 et 2 m³/s). Elle a également plusieurs affluents, dont la rivière du Dhuy, qui la rejoint 1 km à l'aval de sa source.



Figure 3 : La rivière du Loiret et sa première émergence, la Source du Bouillon

L'eau arrivant aux émergences le long du Loiret provient essentiellement de pertes de la Loire et transite par un système karstique avant d'atteindre le Loiret. La découverte de la relation entre la Loire et le Loiret n'est pas récente, comme en témoigne l'appellation Loiret, qui signifie petite Loire. Dès 1736, l'Abbé de Fontenu émettait l'hypothèse d'une étroite relation entre le fleuve et les sources contribuant au débit du Loiret, hypothèse qui sera ensuite reprise au XIX^{ème} siècle par Dufrénoy

(1847) et Sainjon (1880). Il faut cependant attendre le début du XXème siècle pour que les premiers tracages artificiels reliant les pertes de Loire et d'autres cours d'eaux aux sources du Loiret confirment cette relation (Marboutin, 1901, 1902b).

Le Dhuy

Le Dhuy est une rivière du Val prenant sa source à Sully-sur-Loire et mesurant 34 km de long. Son bassin versant 216 km². Appelée également le Leu ou la Bergeresse suivant les communes qu'il traverse, son cours a été extrêmement modifié depuis les années 1970 afin de répondre aux besoins de l'agriculture, mais une politique de remise à l'état naturel est en cours depuis plusieurs années maintenant. C'est une rivière traversant la Sologne qui draine beaucoup de terres agricoles, ce qui explique en partie pourquoi la qualité de l'eau s'est beaucoup dégradée depuis les années 1970. Le débit du Dhuy est généralement faible, 0.7 m³/s environ, la rivière pouvant s'assécher complètement en période d'étiage.

b) Les circulations karstiques : pertes et émergences

Les pertes

Dans la partie est du Val d'Orléans, on distingue deux types d'aquifère : l'aquifère alluvial et l'aquifère karstique. Le premier correspond aux eaux circulant dans les alluvions de la Loire. Il joue un rôle majeur dans le soutien du débit de la Loire pendant les étiages. Son épaisseur varie de 5 à 10 m. Il est séparé du second aquifère par la formation imperméable de Sologne. Ce deuxième aquifère, plus profond, correspond au calcaire de Beauce. Au fur et à mesure que l'on se déplace vers l'ouest et le sud, la formation de Sologne tend à disparaître, mettant en contact les deux formations, alluviale et calcaire, qui ne forment alors qu'un seul et grand aquifère. Au niveau des berges de la Loire, à proximité de Châteauneuf-sur-Loire, Jargeau et Saint Denis de l'Hôtel, l'eau du fleuve qui s'infiltre dans les alluvions peut alors atteindre directement le karst (Figs. 4 et 5). Ces pertes de Loire ont été observées depuis longtemps et des mesures de débit à l'amont et à l'aval, réalisées dès 1859 par Sainjon, ont permis de donner une première estimation des pertes de

Loire en étiage (de 11,5 à 22 m³/s). Par la suite, de nouveaux calculs de pertes ont été réalisés : dans les années 1970, les débits de pertes étaient estimés jusqu'à pouvant atteindre 190 m³/s pour un régime de Loire entre 50 et 1340 m³/s (Zunino, 1979). Au début des années 1980, Chéry (1983) montre que les débits de pertes en étiage moyen ne doivent pas être inférieurs à 5 m³/s, et atteindraient 200 à 300 m³/s pour les forts débits de Loire. Tous ces calculs ont montré qu'aussi bien à l'étiage qu'en période de hautes eaux, la Loire perd 15 à 16% de son débit dans cette zone. Cependant, les pertes ne peuvent être chiffrées avec exactitude : l'emplacement des pertes peut évoluer d'un jour à l'autre, leur ouverture ou comblement varie en fonction du débit de la Loire, du comportement des alluvions et de la dissolution plus ou moins rapide des calcaires sous-jacents, bien que cette dynamique soit beaucoup plus lente que celle des ouvertures et comblements dans le lit de la Loire.



Figure 4 : Perte en bordure de la Loire à Jargeau

Au niveau des autres cours d'eau du Val d'Orléans, des pertes ont également été observées, montrant que les rivières locales participent aussi, de manière non négligeable, à la recharge des eaux souterraines : le ruisseau de Limère, la rivière de l'Anche, la Vieille Noue, sont autant de cours d'eau qui perdent localement un peu ou la totalité de leur débit (Fig. 5).

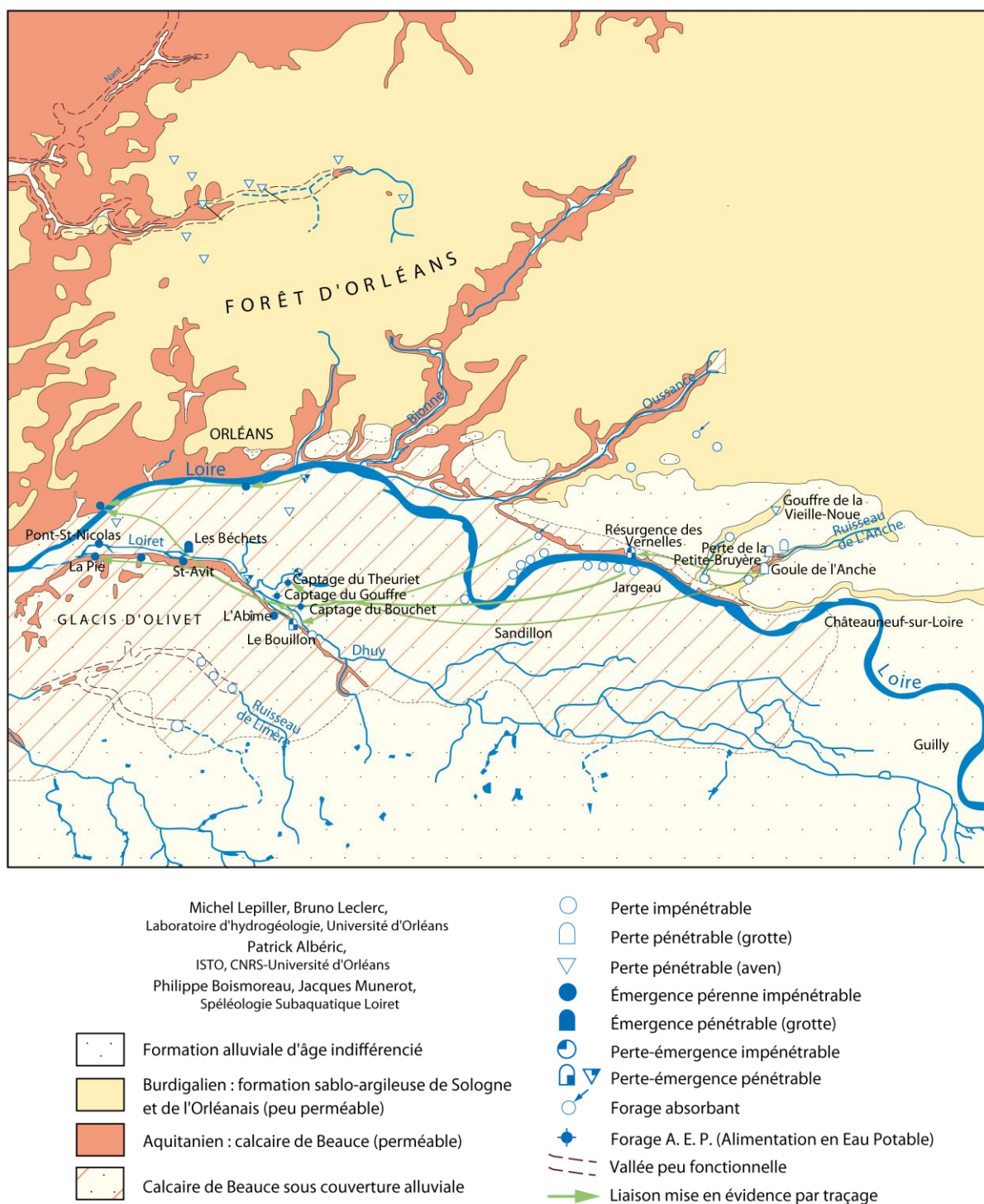


Figure 5 : Carte des circulations karstiques du Val d'Orléans (modifié d'après Lepiller et al., 1998)

Les émergences du Loiret - traçages

Une multitude de sources se retrouve dans le Val d'Orléans, aussi bien en rive droite qu'en rive gauche de la Loire, en particulier le long du Loiret (Fig. 5). C'est aux

abords de celui-ci qu'elles sont le mieux connues et visibles. La Source du Bouillon est considérée comme le point de départ de la rivière du Loiret (Fig. 6). Cette émergence est étudiée depuis longtemps (Marboutin, 1902a ; Chéry, 1983 ; Albéric et Lepiller, 1998 ; Albéric, 2004) car elle offre une accessibilité particulièrement aisée au karst ; de nombreuses missions spéléologiques à l'intérieur de celui-ci ont permis d'établir une cartographie détaillée des conduits karstiques proches de l'émergence. La Source du Bouillon apparut en 1672 à la suite du comblement accidentel d'une autre source située 150 m plus loin (Caudron, 1964). Elle est considérée comme le point de résurgence artésienne majeur des eaux de Loire.



Figure 6 : La Source du Bouillon (à droite de la photo), point de départ du Loiret

La Source de l'Abîme, nommée Grande Source au XVIII^{ème} siècle, obstruée (ce qui provoqua la mise en activité de la Source du Bouillon) jusqu'à il y a quelques années, a pu être re-activée grâce à une association de spéléologie.

Une troisième source, disparue aujourd'hui, existait quelques centaines de mètres plus loin : la Source du Gouffre était déjà connue en 1784 (Beauvais de Préau, 1784) et était située proche du captage d'alimentation en eau potable (AEP) du puits du Gouffre (Fig. 5).

Beaucoup d'autres émergences existent aux bords du Loiret ou à l'intérieur même de la rivière : Sources de la Pie, des Bêchets, du Pont Saint Nicolas, etc... La plupart connues depuis plusieurs siècles, elles ont fait l'objet depuis le XX^{ème} siècle d'études géochimiques diverses (Chéry, 1983 ; Albéric et Lepiller, 1998 ; Albéric, 2004 ; ...). Les nombreux traçages artificiels et naturels qui se sont succédés depuis le début du XX^{ème} siècle (Marboutin, 1901, 1902b ; Chéry, 1983 ; Joodi, 2009) ont permis de les relier aux pertes de la Loire mais également à d'autres cours d'eaux comme l'Anche (Fig. 5), et d'estimer le temps de trajet entre les pertes les plus importantes de la Loire et la Source du Bouillon à 3 ou 4 jours.

c) Autres manifestations karstiques

Outre les pertes de cours d'eau et résurgences associées, d'autres phénomènes karstiques plus ou moins impressionnants peuvent se produire en surface : nommés avens, fontis, bîmes, dolines ou gouffres, ils sont l'expression d'une érosion du réseau karstique.

Les dolines sont des dépressions circulaires à la surface du sol : elles résultent de la dissolution des calcaires de surface, et peuvent mesurer jusqu'à plusieurs centaines de mètres. Dans ces dépressions on retrouve souvent des argiles de décalcification, et une végétation différente peut s'y installer, à cause de la rétention d'eau. Les dolines sont plus particulièrement présentes dans le nord du Val d'Orléans : les communes de Jargeau et de St Pryvé St Mesmin (Fig. 7) sont celles qui comptabilisent le plus d'effondrements répertoriés.

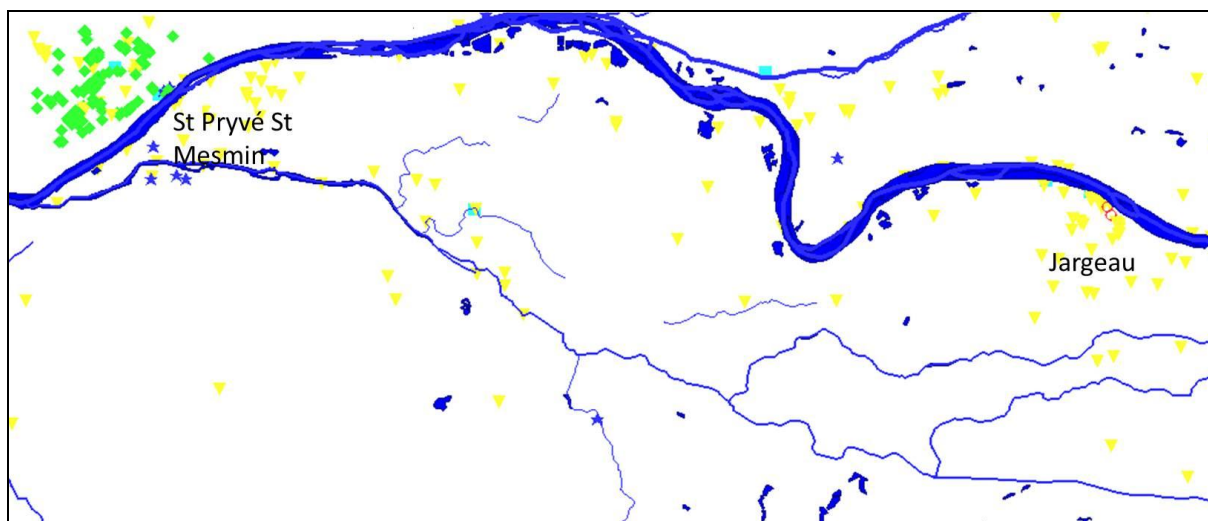


Figure 7 : Carte partielle du Val d'Orléans avec localisation des cavités naturelles (en jaune : dolines et fontis) et carrières abandonnées (en vert) (<http://infoterre.brgm.fr>)

Les fontis, localement appelés bîmes, ou encore avens (en milieu karstique) sont des gouffres qui se créent brutalement en surface, par effondrement de la voûte d'un conduit karstique ou par enlèvement des matériaux alluvionnaires emportés dans ces conduits (Fig. 8). Ces gouffres peuvent se former en quelques secondes et ont des parois pratiquement verticales, entraînant la disparition de tout ce qui est situé à la surface. En mai 2010, une maison de la commune de St Pryvé St Mesmin, située à l'ouest du Val, près de la confluence entre la Loire et le Loiret, a été entièrement détruite par l'effondrement du terrain.



Figure 8 : Fontis créé sur la commune de Jargeau (Géosciences, BRGM)

3. Inversions de courant dans le Val d'Orléans

Les conditions hydrologiques du Val d'Orléans évoluent en fonction des précipitations tombant sur son bassin versant. Cette fonction de précipitation a par conséquent un rôle majeur dans le comportement des hydrosystèmes de la zone d'étude, c'est-à-dire les différents cours d'eaux, les eaux souterraines, les pertes de cours d'eaux et les émergences d'eaux souterraines. Dans le Val d'Orléans, certaines émergences peuvent, sous certaines conditions hydrologiques, se transformer en pertes de cours d'eau, alternant un fonctionnement absorbant et un fonctionnement émissif de la cavité.

a) Observation des inversions de courant dans le Val

A partir de 1997, l'inversion de fonctionnement de la Source du Bouillon a été observée (Albéric, 2001). Ces inversions peuvent durer de quelques heures à plusieurs jours, et sont provoquées par l'arrivée des eaux du Dhuy (en temps normal un affluent du Loiret) dans la partie amont du Loiret (Fig. 9).

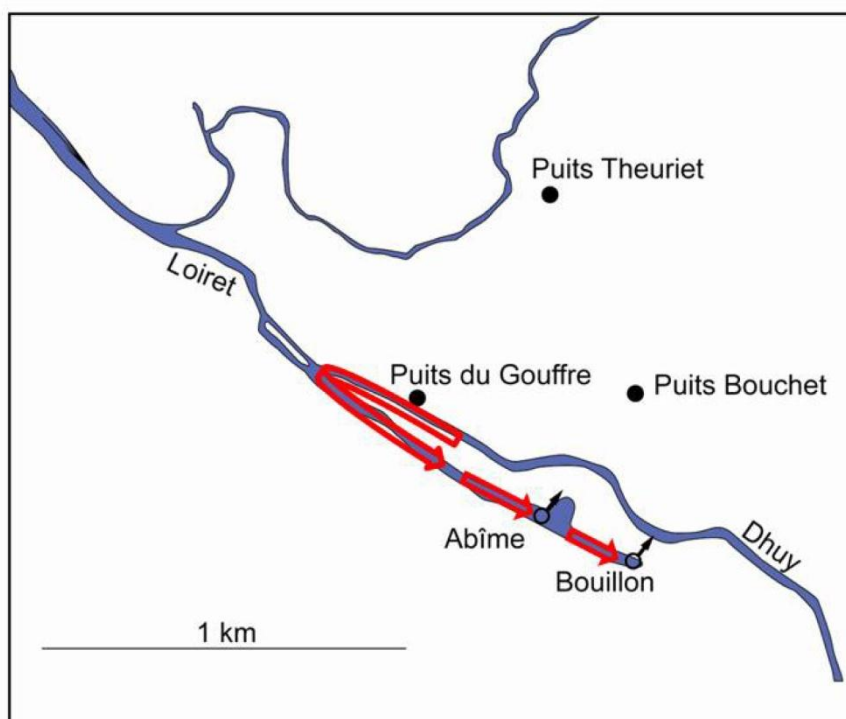


Figure 9 : Inversion du courant du Loiret suite à la contribution des eaux du Dhuy

Les eaux très turbides du Dhuy vont alors s'infiltrer dans les Sources de l'Abîme et du Bouillon (Fig. 10), celles-ci ne fonctionnant plus en émergence et devenant alors des pertes. L'inversion de courant en elle-même est appelée également « backflooding ». On peut également parler d'inversac pour décrire la cavité karstique alternativement émissive ou absorbante, en s'appuyant sur les travaux de Gèse en 1987 qui décrivent une source languedocienne ayant un comportement temporairement absorbant. Le fonctionnement inverse des Sources représente une menace pour la qualité des eaux souterraines : les eaux du Dhuy étant assez turbides et chargées en polluants (voir Chapitre IV), la contamination de l'aquifère à cet endroit est à craindre. De plus, la proximité de 3 captages AEP (Fig. 9) alimentant une partie de la ville d'Orléans et son agglomération ajoutent une dimension sanitaire et économique à ce problème environnemental.



Figure 10 : Intrusion des eaux turbides du Dhuy dans la Source du Bouillon, qui devient alors perte

L'apparition d'un fonctionnement en inversac des Sources du Bouillon et de l'Abîme n'est pas formellement datée; cependant, des analyses de carottes de sédiments prélevées à l'entrée du conduit principal de la Source du Bouillon révèlent la présence de lits de feuilles d'arbres intercalés dans le sédiment. A l'aide du ^{14}C , deux lits de feuilles ont été datés à 1540 et 1610 ans BP, posant l'hypothèse que la Source du Bouillon fonctionnait déjà en perte à cette époque (Albéric, 2008). De plus, des descriptions faites sur l'ancienne Source du Gouffre (cf paragraphe § 2) et son fonctionnement émissif ou absorbant (Dufrénoy, 1847 ; Marboutin, 1902a ; Blanchard, 1903) viennent démontrer que les Sources du Loiret fonctionneraient en inversac depuis bien avant 1997.

b) Modèle d'inversion avec les hauteurs d'eau

L'inversion de courant provoquant le fonctionnement en perte des Sources de l'Abîme et du Bouillon est fonction de la hauteur des cours d'eau : le Dhuy, le Loiret et par conséquent la Loire.

Les inversions ne peuvent se produire que lorsque la Loire est à l'étiage, et que par conséquent les Sources de l'Abîme et du Bouillon n'émettent que très peu d'eau provenant du karst. Le niveau du Loiret est alors à son minimum. Au niveau de la confluence entre le Loiret et le Dhuy, si la hauteur de celui-ci est très élevée, les eaux du Dhuy vont alors remonter le long du Loiret et s'infiltrer dans les Sources du Bouillon et de l'Abîme.

Une telle différence dans l'évolution des hauteurs entre le Dhuy et le Loiret ou la Loire s'explique par les aléas climatiques au-dessus du Val d'Orléans et du bassin versant de la Loire. Les précipitations tombant sur le Val proviennent le plus souvent des dépressions qui se forment au-dessus de l'Atlantique Nord, et qui traversent la France d'ouest en est. Lorsque ces précipitations arrivent sur le Val, du fait de la petite taille de son bassin versant, le Dhuy est immédiatement impacté par les pluies, et son niveau va en quelques heures augmenter fortement. L'impact sur la Loire va être différent, du fait de sa taille et de la taille de son bassin versant. Les précipitations vont mettre plusieurs jours pour transiter dans son bassin versant, et son niveau augmentera donc avec un retard par rapport au Dhuy, permettant pendant ce temps de laisser le niveau du Loiret assez bas.

Afin de déterminer le point de transition entre le fonctionnement émissif ou absorbant de la Source du Bouillon, Albéric (2004) a mis en relation les hauteurs de la Loire et du Dhuy pendant 4 ans. La figure 11 représente les hauteurs moyennes journalières de la Loire et du Dhuy de 1997, début des observations d'inversions de courant, à 2001, les inversions devenant beaucoup moins nombreuses après cette année. La limite entre les deux fonctionnements est représentée par une équation de la forme :

$$H_{\text{Dhuy}} = 63 + \exp^{(2 + 0.05H_{\text{Loire}})}$$

avec H_{Dhuy} la hauteur moyenne journalière du Dhuy et H_{Loire} la hauteur moyenne journalière de la Loire.

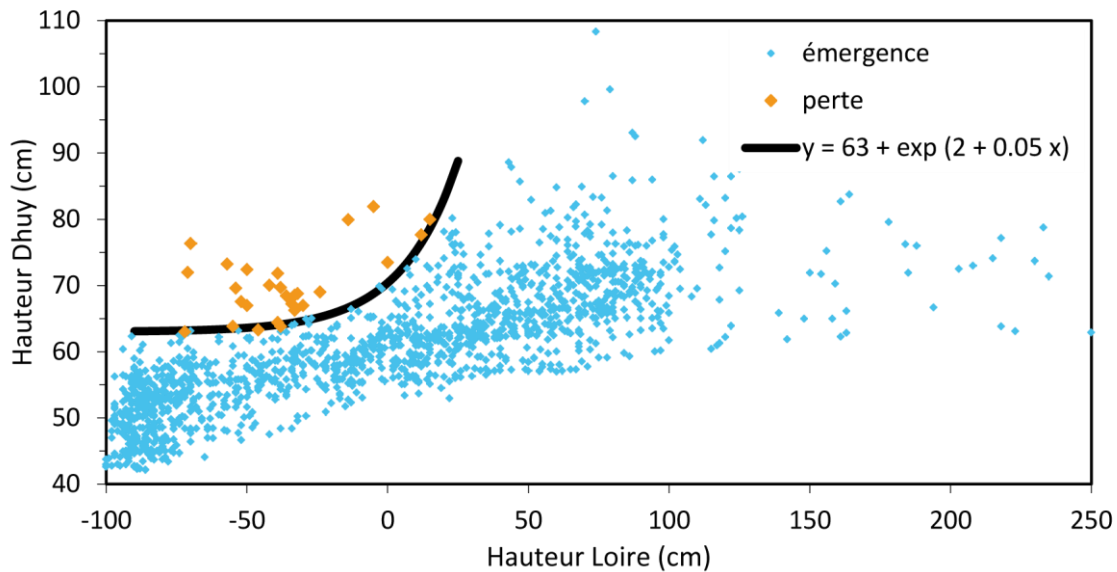


Figure 11 : Hauteurs moyennes journalières de la Loire et du Dhuy de 1997 à 2001 et indication du comportement émissif (bleu) ou absorbant (orangé) de la Source du Bouillon

A partir de cette équation, Albéric a pu déterminer des indices d'inversion de courant :

$$I = H_{\text{Dhuy}} - 63 - \exp^{(2 + 0.05H_{\text{Loire}})}$$

Lorsque l'indice est positif, une inversion de courant est possible. De 1997 à 2001, 18 épisodes d'inversions de courant (durant une journée ou plus, chaque jour étant représenté par un point sur la figure 11) ont été observés, et pour chacun d'eux, les hauteurs du Dhuy et de la Loire étaient telles que $I > 0$.

4. Synthèse

Le Val d'Orléans est un site d'étude exemplaire d'un point de vue hydrogéologique. La géologie de la zone permet l'infiltration localisée des eaux de surface dans le karst grâce au contact direct entre les alluvions quaternaires et le calcaire de Beauce. Les pertes de la Loire mais également d'autres rivières locales vont ainsi participer à la recharge de l'aquifère. Les pertes de la Loire et les multiples

émergences présentes le long de la rivière du Loiret sont autant de témoins de l'évolution constante du karst, au gré de la dissolution plus ou moins lente du calcaire et des participations anthropiques au niveau des sources. La Source du Bouillon, observatoire privilégié du système karstique, est une émergence pouvant s'inverser et devenir perte à certaines périodes de l'année, lorsque la Loire est à l'étiage. Ce renversement de fonctionnement pose un problème non négligeable quant à l'évolution de la qualité des eaux souterraines, qui constituent la ressource en eau potable d'Orléans et d'une partie de son agglomération. Un des objectifs de la thèse est de déterminer si les inversions de courant sont des phénomènes récents, s'ils sont ponctuels ou cycliques dans le temps, et comment leur fréquence évoluera dans le futur. On a vu que de nombreuses preuves d'une activité inversée des émergences existent depuis longtemps. Le modèle développé par Albéric permet d'envisager une reconstitution des épisodes d'inversions de courant à partir des niveaux des rivières, reconstitution qui sera abordée dans l'article du Chapitre II avec l'impact du changement climatique sur les hydrosystèmes du Val d'Orléans.

Chapitre II

Impact du changement climatique sur le Val d'Orléans

Le problème du changement climatique est une des questions majeures de la communauté scientifique depuis plusieurs dizaines d'années. Cette problématique est au cœur de l'actualité, car l'évolution constatée du climat au cours du XX^{ème} siècle fait craindre pour l'avenir une inconstance climatique encore plus importante, en termes de variables climatiques, et des conséquences sérieuses pour les systèmes naturels, notamment les systèmes hydrologiques. Dans cette partie, nous ferons tout d'abord un bilan du changement climatique actuel à l'échelle mondiale, puis nous aborderons les relations atmosphériques à grande échelle qui contrôlent le climat de l'Europe. Nous verrons ensuite que la désagrégation d'échelle pour les modèles climatiques est indispensable pour étudier en détail une région spécifique du globe, puis quelles sont les études qui ont été réalisées sur le climat en France, sa prévision pour le futur et les conséquences sur les systèmes hydrologiques. Enfin, nous analyserons l'impact du changement climatique sur notre zone d'étude, le Val d'Orléans, à travers l'utilisation des résultats d'une méthode de désagrégation d'échelle couplés à la chronique du phénomène d'inversion de courant abordé dans le premier chapitre de la thèse.

1. Le changement climatique : un constat actuel

En 1988, le Groupement d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC ou IPCC : Intergovernmental Panel on Climate Change) est créé par l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) et par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). Le GIEC a pour mission d'évaluer « *les informations d'ordre scientifique, technique et socio-économique qui nous sont nécessaires pour mieux comprendre les fondements scientifiques des risques liés au changement climatique d'origine humaine, cerner plus précisément les conséquences possibles de ce changement et envisager d'éventuelles stratégies d'adaptation et d'atténuation.* » (www.IPCC.ch). Quatre rapports d'évaluation ont été publiés (1990, 1995, 2001 et 2007) sur l'état des connaissances relatives au changement climatique. Plusieurs autres rapports, méthodologiques, spéciaux (par exemple le SRES : Special Report on Emission Scenario, 2000) et supports techniques ont également été publiés depuis les années 1990. Le GIEC définit

actuellement les grandes lignes du cinquième rapport d'évaluation qui paraîtra en 2014. Le dernier rapport d'évaluation (GIEC 2007, Rapport de synthèse) pose les lignes suivantes, en ce qui concerne les changements climatiques observés, leurs causes et les effets constatés :

« - Le réchauffement du système climatique est sans équivoque. On note déjà, à l'échelle du globe, une hausse des températures moyennes de l'atmosphère et de l'océan, une fonte massive de la neige et de la glace et une élévation du niveau moyen de la mer. De plus, la fréquence de certains phénomènes s'est probablement accrue : vagues de chaleur sur la majeure partie des terres émergées, fortes précipitations dans la plupart des régions et depuis 1975, élévation extrême du niveau de la mer dans le monde entier. Les observations révèlent une augmentation de l'activité cyclonique intense dans l'Atlantique Nord depuis 1970 environ, cette évolution étant moins nette ailleurs. Il est très probable (probabilité supérieure à 90%) que les températures moyennes dans l'hémisphère Nord ont été plus élevées pendant la seconde moitié du XXe siècle que durant n'importe quelle autre période de cinquante ans au cours des cinq derniers siècles, et il est probable (probabilité supérieure à 66%) qu'elles aient été les plus élevées depuis 1 300 ans au moins.

- Les observations effectuées sur tous les continents et dans la plupart des océans montrent qu'une multitude de systèmes naturels est touchée par les changements climatiques régionaux, en particulier par la hausse des températures. Certains systèmes hydrologiques ont été perturbés par l'intensification du ruissellement et la précocité des crues de printemps dans de nombreux cours d'eau, ainsi que par la modification de la structure thermique et de la qualité de l'eau due au réchauffement des lacs et des rivières. Dans certains écosystèmes marins et d'eau douce, le déplacement des aires de répartition et les variations du degré d'abondance des algues, du plancton et des poissons sont liés à la hausse de la température de l'eau, ainsi qu'aux modifications connexes de la couche de glace, de la salinité, de la teneur en oxygène et de la circulation de l'eau.

- Les émissions mondiales de gaz à effet de serre (GES) imputables aux activités humaines ont augmenté depuis l'époque préindustrielle ; la hausse a été de 70 % entre 1970 et 2004. Depuis 1750, sous l'effet des activités humaines, les concentrations atmosphériques de CO₂, de méthane (CH₄) et d'oxyde nitreux (N₂O) se sont fortement accrues. L'essentiel de l'élévation de la température moyenne du

globe observée depuis le milieu du XXe siècle est très probablement attribuable à la hausse des concentrations de GES d'origine anthropique. Il est probable que tous les continents, à l'exception de l'Antarctique, ont généralement subi un réchauffement anthropique marqué depuis cinquante ans.

- Malgré les politiques d'atténuation et les pratiques de développement durable déjà en place, les émissions mondiales de GES continueront d'augmenter au cours des prochaines décennies : selon le Rapport spécial du GIEC sur les scénarios d'émissions (SRES, 2000), les émissions mondiales de GES (en équivalent-CO₂) augmenteront de 25 à 90 % entre 2000 et 2030.

- Un degré de confiance plus élevé que dans le troisième Rapport d'évaluation est associé aux projections concernant les configurations du réchauffement et d'autres particularités de portée régionale, dont la modification des régimes du vent, des précipitations et de certains aspects des phénomènes extrêmes et des glaces de mer. Parmi les changements anticipés à l'échelle régionale figurent : une hausse très probable de la fréquence des températures extrêmement élevées, des vagues de chaleur et des épisodes de fortes précipitations ; une augmentation très probable des précipitations aux latitudes élevées et, au contraire, une diminution probable sur la plupart des terres émergées subtropicales, conformément aux tendances relevées récemment. On estime avec un degré de confiance élevé que, d'ici le milieu du siècle, le débit annuel moyen des cours d'eau et la disponibilité des ressources en eau augmenteront aux hautes latitudes (et dans certaines régions tropicales humides) et diminueront dans certaines régions sèches des latitudes moyennes et des tropiques (Changements Climatiques 2007, Rapport de synthèse IPCC 2007). »

Ces conclusions assez alarmistes sur l'état actuel du climat global, ses effets sur l'hydrologie et son devenir sont renforcées par les études menées à une échelle plus régionale que nous aborderons plus loin. Il convient cependant de discuter des circulations atmosphériques à grande échelle qui touchent plus particulièrement le continent européen, avant de se focaliser sur l'impact du changement climatique sur la France.

2. Variabilités du climat européen : les régimes de temps

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la variabilité du climat ou variabilité atmosphérique dans la zone Europe – Atlantique Nord à l'échelle interannuelle et intra-saisonnière.

Les précipitations en Europe, qui dépendent majoritairement des circulations atmosphériques à grande échelle au niveau de l'Atlantique Nord, sont liées aux variations de pression réduite au niveau de la mer. Le principal mode de variabilité atmosphérique interannuelle est représenté par l'Oscillation Nord-Atlantique (NAO ; Walker et Bliss, 1932) : des masses d'air se déplacent des régions arctiques et islandaises vers la ceinture subtropicale près des Açores, avec pour conséquence une oscillation de la différence de pression entre l'anticyclone des Açores et la dépression d'Islande (Hurrell, 1995). La NAO se découpe en deux phases : la NAO+ appelée aussi le régime zonal, et la NAO-, appelée aussi anticyclone du Groenland. La phase positive de l'oscillation se traduit par un anticyclone des Açores plus intense et une dépression d'Islande plus creusée, et inversement pour la phase négative. Durant les années 1950 et 1960, la phase NAO- était prédominante (Fig. 12). Les années 1990 et 2000 sont en revanche marquées par une intensification de la phase NAO+ (Cassou, 2004a).

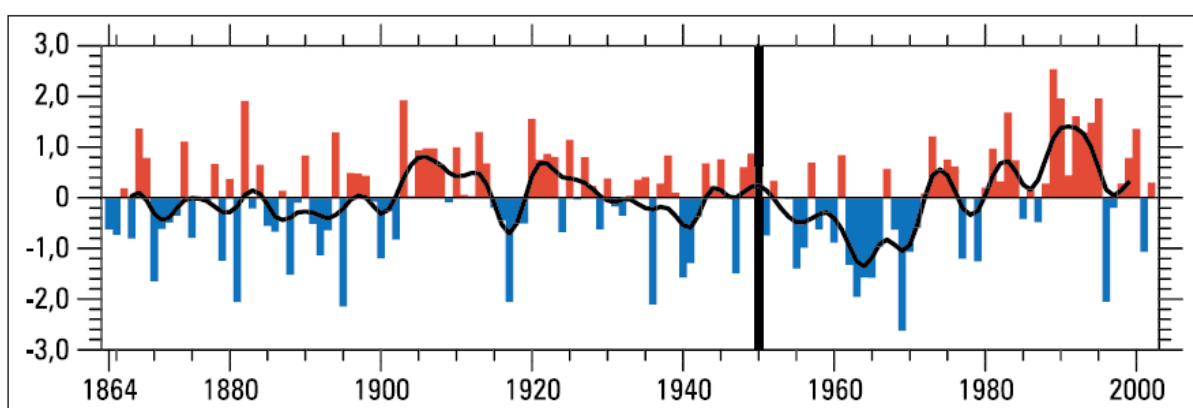


Figure 12 : Indice NAO moyenné sur les mois d'hiver (DJF), de 1864 à 2002 (année du mois de janvier par convention). La barre noire verticale matérialise le début des fluctuations quasi décennales à la fin du XX^{ème} siècle. La courbe noire est une moyenne glissante de l'indice sur cinq ans (d'après Cassou, 2004a).

Shorthouse et Arnell (1997) ont montré une relation forte entre les débits de rivières européennes et les phases de la NAO : leurs résultats montrent que pendant les hivers à NAO+ fréquente, le débit des rivières est supérieur à la moyenne dans le nord de l'Europe (surtout la région nordique), et inférieur à la moyenne dans le Sud de l'Europe occidentale. Bouwer et al. (2006) ont également montré que le débit de rivières situées au Nord et au Sud de l'Europe est fortement corrélé avec la NAO, mais la corrélation est quasi inexistante pour le débit de la Loire en raison de sa position géographique, à l'intersection entre le nord et le sud.

La variabilité intra-saisonnière atmosphérique peut être représentée par les régimes de temps (Vautard, 1990) qui décrivent des transitions entre un nombre restreint d'états préférentiels. Les régimes de temps sont caractérisés par leurs propriétés de persistance, de quasi-stationnarité et de récurrence (Michelangeli et al., 1995). Ils sont en général déterminés à l'aide d'algorithmes de classification automatique. Les fluctuations du temps qui caractérisent la variabilité climatique peuvent s'interpréter comme la transition temporelle entre ces régimes de temps (Vautard, 1990).

Au cours de la période hivernale, la succession de 4 régimes de temps (Fig. 13) va créer les conditions climatiques régissant les précipitations et la température sur l'Europe (Cassou, 2004). Les phases positives et négatives de la NAO constituent deux de ces régimes : ils sont dominants et représentent pratiquement la moitié des situations climatiques d'hiver (Cassou, 2004b).

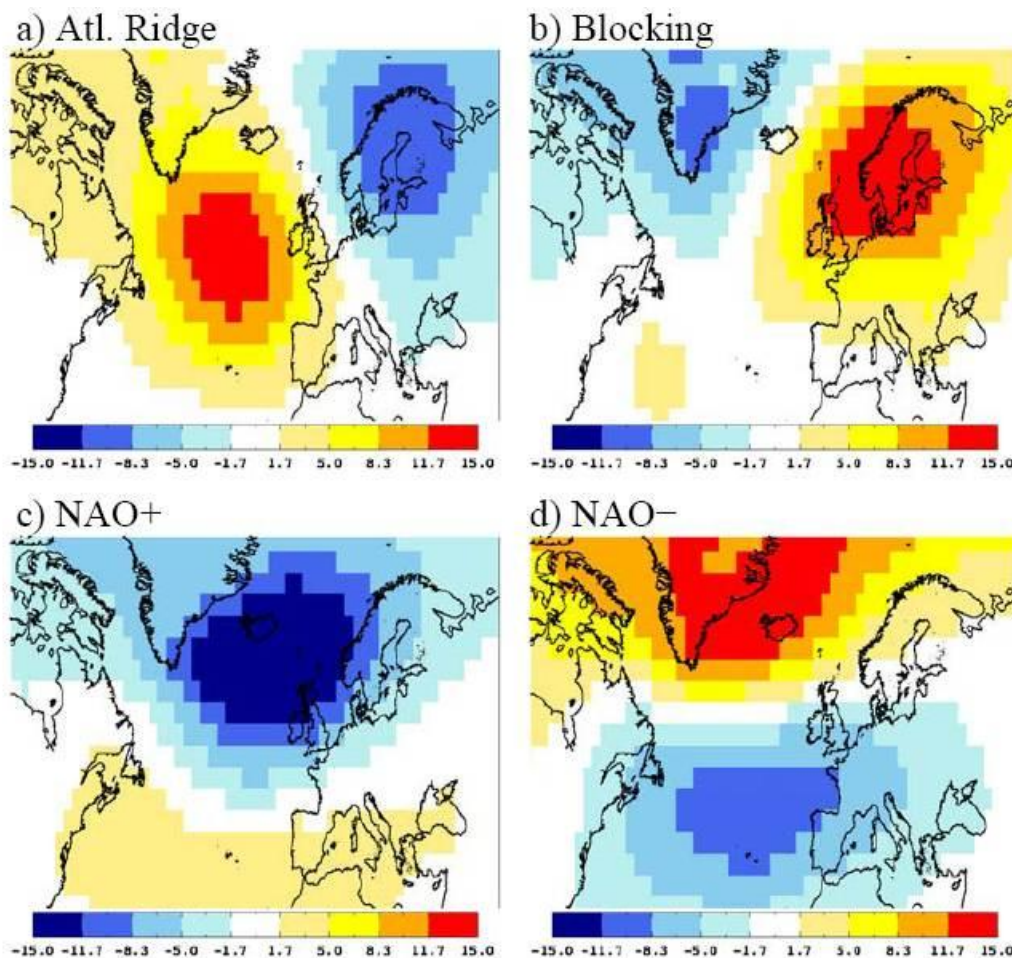


Figure 13 : Anomalies composites de PSL (Pression moyenne au niveau de la mer, en hPa) des 4 régimes d'hiver (d'après Boé, 2007).

La phase négative de la NAO est associée à des anomalies négatives de pression au niveau des Açores et positives au niveau du Groenland, responsables d'un climat froid et sec dans le nord de l'Europe et chaud et très humide dans le sud-ouest, surtout au niveau de la péninsule ibérique.

La phase positive de la NAO correspond à une dépression creusée au niveau de l'Islande et un anticyclone renforcé au niveau des Açores, se traduisant par un climat doux et humide sur l'ensemble de l'Europe, en particulier dans le nord.

Le régime de blocage est caractérisé par des anomalies négatives de pression au niveau du Groenland et positives au-dessus de la Scandinavie. Il est souvent associé à un temps chaud et sec sur la majeure partie de l'Europe, mais plus humide sur l'ouest du bassin méditerranéen.

Le régime de dorsale atlantique est associé à des anomalies négatives de pression au niveau de la Scandinavie et positives en Atlantique, se traduisant par un temps sec et froid dans l'ouest de l'Europe et humide dans l'est.

Pour la période estivale, 4 régimes (Fig. 14) ont également été définis en fonction de la position des anticyclones et dépressions au-dessus de la zone Atlantique Nord – Europe, et sont caractéristiques d'un climat spécifique sur l'Europe (Cassou, 2005 ; Boé, 2007 ; Najac, 2008).

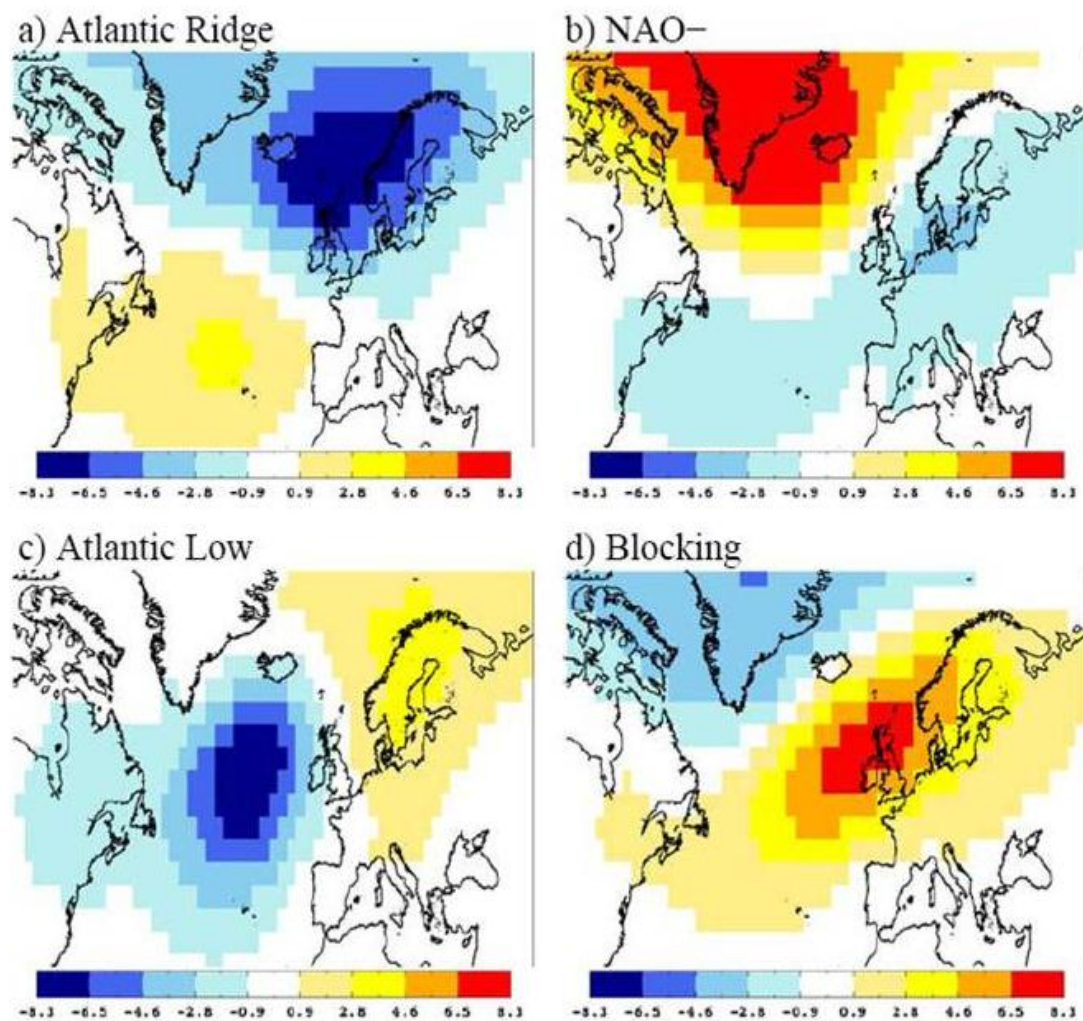


Figure 14 : Anomalies composites de PSL (Pression moyenne au niveau de la mer, en hPa) des 4 régimes d'été (d'après Boé, 2007).

La phase négative de la NAO est représentée par des anomalies de pression positives sur l'Islande et le Groenland et négatives sur la Scandinavie. Le temps y est froid et humide sauf au sud-est de l'Europe et les parties les plus au nord-ouest.

Le régime de blocage (qui correspond également à la phase positive NAO) est caractérisé par un anticyclone marqué sur le Royaume Uni et la Scandinavie et par une dépression centrée sur le Groenland, créant un climat chaud et sec sur la moitié nord-ouest de l'Europe, et froid et humide sur la moitié sud-est.

Le régime de dorsale atlantique est marqué par des anomalies négatives sur la Scandinavie et positives dans l'Atlantique, conduisant à un climat froid et humide au nord-ouest de l'Europe et chaud et sec dans le sud et l'est.

Le 4^{ème} régime d'été est appelé dépression atlantique ou *atlantic low*, et est représenté par une forte dépression au niveau de l'Atlantique et une anomalie positive de pression sur la Scandinavie. Le climat à l'ouest de l'Europe est alors chaud, et froid à l'est, et il fait plutôt sec sauf sur les parties les plus occidentales et orientales.

3. La désagrégation d'échelle et les types de temps

Nous avons rapporté plus haut (cf paragraphe § 1) les conclusions des modèles climatiques globaux (GCM) sur l'évolution du climat mondial. Ces études ne peuvent cependant pas nous renseigner sur le devenir climatique d'une zone d'étude aussi restreinte que le Val d'Orléans ou le bassin de la Loire. Les régimes de temps qui contrôlent le climat de la zone Atlantique Nord – Europe, définis paragraphe § 2, sont également assez peu précis lorsqu'on s'intéresse à une zone aussi ciblée. Il convient de savoir qu'à une échelle spatiale très fine, le climat peut beaucoup varier, en fonction des caractéristiques physiographiques de la zone d'étude (Boé, 2007). De plus, les échelles de temps et d'espace caractéristiques des processus de fine échelle diffèrent fortement de celles auxquelles s'appliquent les GCM, dont la résolution est insuffisante et entraîne parfois des biais importants (Quintana Segui et al., 2010). Supprimer l'écart entre la résolution des GCM et les processus d'échelle locale ou régionale représente un problème considérable pour l'estimation de

l'impact du changement climatique, incluant l'application des scénarios de changement climatique aux modèles hydrologiques (Fowler, 2007). Des efforts considérables dans la communauté scientifique du climat ont permis le développement de techniques pour franchir cet obstacle : la désagrégation de ces GCM, qui consiste à utiliser l'information climatique contenue dans les scénarios globaux à basse résolution pour dériver des scénarios régionaux à plus haute résolution. Les modèles régionaux obtiennent le plus souvent des résultats meilleurs, par exemple pour la simulation des précipitations, comportement qui est en partie expliqué par une meilleure prise en compte de l'orographie réelle et des circulations associées (Habets et al., 2005). Deux approches fondamentales existent pour la désagrégation des sorties de GCM : la désagrégation dynamique et la désagrégation statistique (Mearns et al., 1999).

La désagrégation dynamique repose sur la simulation d'une région d'intérêt à haute résolution, et plus souvent d'un modèle climatique régional (RCM). Les conditions aux limites de ce RCM ont besoin d'être spécifiées à partir des sorties d'un GCM, cette méthode étant équivalente à une désagrégation de l'information donnée par le modèle global. Le forçage de ce RCM est alors spécifié à travers ces conditions aux limites, mais aussi à travers les concentrations en gaz à effet de serre et aérosols prescrites, cohérentes avec celles du GCM (Planton et al., 2008). Cependant, la compétence du RCM dépend fortement des biais hérités du GCM utilisé et de la présence et de l'intensité des forçages à l'échelle régionale, comme l'orographie ou la couverture végétale. La contribution des différentes sources d'incertitudes varie en fonction du domaine spatial, de la région et de la saison, mais la plus grande incertitude est introduite par le forçage aux limites, c'est-à-dire le choix du GCM. De plus, les désagrégations dynamiques sont informatiquement très onéreuses, en temps et en espace (Tisseuil et al., 2010 ; Fowler, 2007).

La seconde méthode de désagrégation est appelée désagrégation statistique, et part de l'hypothèse que le climat régional est dépendant de deux facteurs : l'état climatique de grande échelle et les propriétés physiographiques locales telles que la topographie, l'usage des sols, etc... (Boé, 2007). Cette désagrégation dépend donc des relations statistiques entre des variables prédictives de grande échelle (à partir des GCM) et des variables prédites à l'échelle régionale ou locale. Le principe consiste à établir un lien entre la grande échelle simulée et l'échelle plus fine, en

utilisant un ou plusieurs modèles statistiques calibrés sur des séries de données observées (Planton et al., 2008). Les relations entre ces deux types de variables peuvent être utilisées pour estimer les changements de débits des rivières, ou autre mesure hydrologique locale, comme les précipitations (Tisseuil et al., 2010).

Parmi les techniques de désagrégation statistique, il en existe une basée sur l'utilisation du concept de type de temps, développée par le CERFACS (Boé et al., 2006 ; Boé et Terray, 2008 ; Pagé et al., 2008 ; Pagé et al., 2010). L'hypothèse principale est la suivante : chaque régime de temps (représenté par une variable de circulation atmosphérique de grande échelle appelé prédicteur, ici la pression moyenne à la surface de la mer PSL) est associé à une distribution spécifique des variables climatiques locales (= le prédicteur : ici les précipitations locales sur la France). Cette association est représentée par une fonction de transfert qui est construite statistiquement à partir des observations et ré-analyses disponibles.

La méthodologie s'appuie sur des séries d'observations homogénéisées et de réanalyse : les données de PSL proviennent d'une réanalyse NCEP (Kistler et al., 2001) et pour les précipitations, la base de données d'observation a été générée par Météo-France et elle est nommée SAFRAN (Quintana-Seguí et al., 2008). Celle-ci couvre la France sur une période allant de 1970 à 2005 à une résolution spatiale de 8 km sur une grille régulière en projection Lambert-II étendue. Elle comporte 7 paramètres : les précipitations solide et liquide, la température à 2 m, le module du vent à 10 m, la radiation infra-rouge et visible incidente en surface, l'humidité spécifique à 2 m. A partir de ces données, il est possible de dériver des types de temps en utilisant un algorithme de classification (Michelangeli et al., 1995). Sans détailler la méthode, on obtient une série de 38 types de temps spécifiques pour la France. Neuf types sont définis pour la saison hiver (notés DJF0 à DJF8), 10 pour la saison printemps (MAM0 à MAM9), 10 pour l'été (JJA0 à JJA9) et 9 pour l'automne (SON0 à SON8). Sur les figures 15 et 16, on voit deux exemples de types de temps avec pour chacun une carte d'anomalies de pression moyenne au niveau de la mer et une carte d'anomalies de précipitations sur la France correspondante. Les anomalies de précipitations sont calculées en fonction de la moyenne saisonnière globale de précipitations. Ces anomalies sont très informatives : elles nous montrent que pour chaque type de temps (anomalie de PSL) à l'intérieur d'une saison

particulière, il y a une réponse différente en termes de distribution de précipitations sur la France.

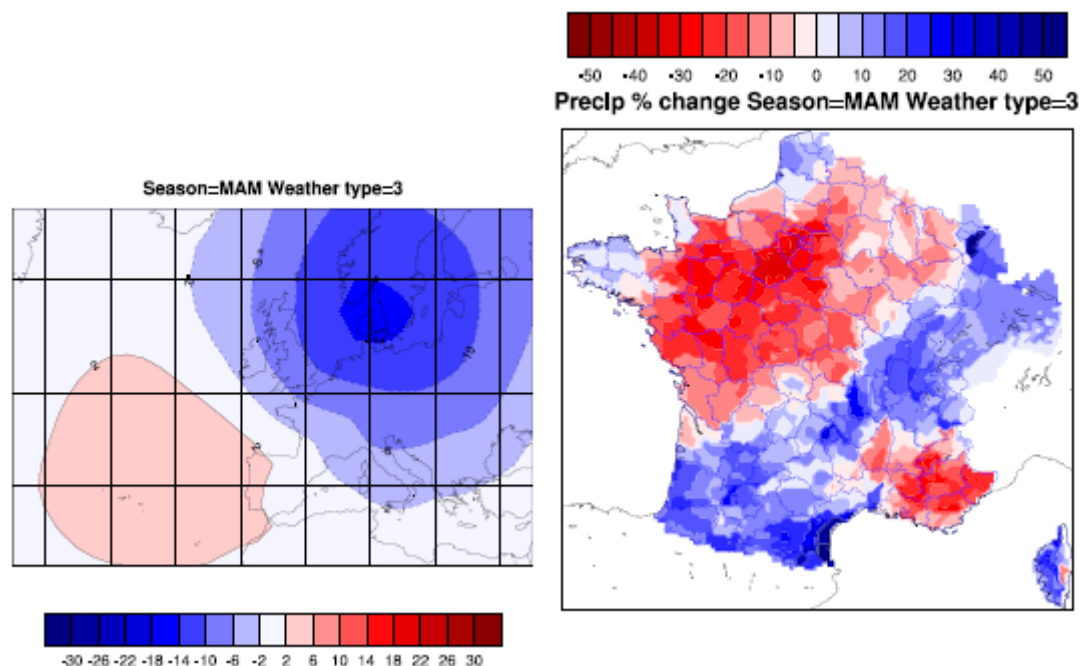


Figure 15 : Type de temps n°3 de la période Mars-Avril-Mai, noté MAM3 : Anomalies de PSL (hPa) et précipitations associées (%) (d'après Pagé et al., 2010).

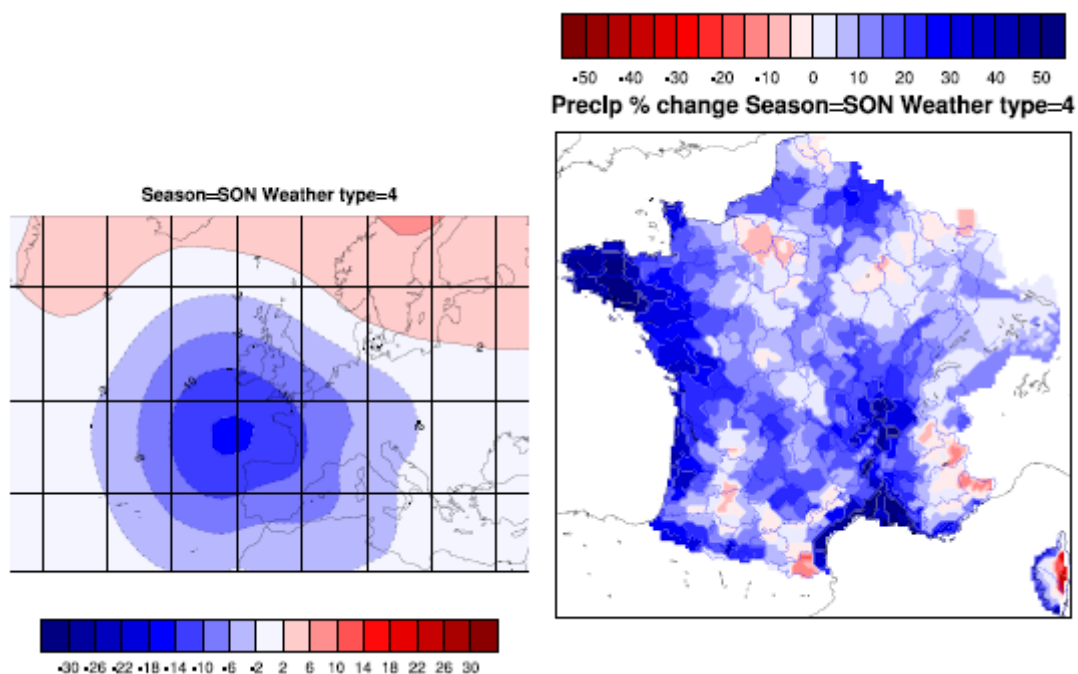


Figure 16 : Type de temps n°4 de la période Septembre-Octobre-Novembre, noté SON4 : Anomalies de PSL (hPa) et précipitations associées (%) (d'après Pagé et al., 2010).

Les résultats de la méthode des types de temps seront utilisés dans le paragraphe § 5 qui correspond à un texte d'article reliant le changement climatique et le fonctionnement des sources du Loiret (Val d'Orléans). Auparavant, nous nous intéresserons à d'autres études menées sur le changement climatique en France, reposant la plupart du temps sur des RCM.

4. Evolution du climat pour la France et prévisions : conséquences pour l'hydrologie

a) Evolution au cours du XX^{ème} siècle

Plusieurs études se sont focalisées dans les années 2000 sur le changement climatique en France au XX^{ème} siècle (Moisselin et al., 2002 ; Spagnoli et al., 2002 ; Moisselin et Dubuisson, 2006). Elles concernent aussi bien les études de longues séries de données homogènes que les événements extrêmes comme les fortes précipitations et les sécheresses.

En 2002, à partir des résultats d'une étude sur des séries de températures et de précipitations homogénéisées sur la France, on constate qu'une hausse des températures est observée sur le territoire mais que des particularités régionales apparaissent (Moisselin et al., 2002). Bien que la majeure partie des tendances ne soit pas significative, les précipitations présentent également une évolution globale à la hausse mais avec des tendances plus contrastées spatialement et temporellement que les températures. Seule la partie sud de la France présente des cumuls de précipitations en baisse. En regardant l'évolution par saison, on peut voir qu'en hiver les séries de précipitations sont à la hausse, en été elles sont plutôt en baisse, et qu'à l'automne et au printemps les résultats sont intermédiaires, l'automne se rapprochant de l'hiver avec une majorité de hausses et le printemps de l'été avec un tiers de baisses.

En 2006, l'étude de l'évolution des valeurs extrêmes de précipitations et de température au cours du XX^{ème} siècle (Moisselin et Dubuisson, 2006) montrait des

résultats similaires : le nombre de jours de fortes précipitations est plutôt en hausse au nord de la France, et un contraste saisonnier fort existe entre l'augmentation des fortes pluies en hiver et les sécheresses estivales en hausse.

b) Prédiction pour le XXI^{ème} siècle

Les prédictions pour la fin du siècle sont multiples, et dépendent à la fois des scénarios d'émission de GES (SRES, 2000) et de la résolution du modèle climatique utilisé (Sanchez et al., 2005 ; Royer et al., 2008 ; Planton et al., 2008). L'évolution de la température est assez similaire suivant les études. Cependant, les simulations portant sur les précipitations peuvent donner des résultats tout à fait opposés.

Les résultats de deux modèles climatiques régionaux, ARPEGE-Climat (CNRM) et LMDz (IPSL), ainsi que ceux d'une analyse en cluster des régimes de temps, ont été comparés pour déterminer l'évolution de la fréquence des événements extrêmes dans le futur (Planton et al., 2008). Tous les résultats montrent qu'un changement climatique est attendu entre le XX^{ème} siècle (période 1960-1999) et la fin du XXI^{ème} siècle (2070-2099). Les changements les plus visibles concernant les événements extrêmes seraient l'augmentation de l'intensité, de la fréquence et de la durée des vagues de chaleur, et l'augmentation de la durée des sécheresses. En hiver, une baisse importante de la fréquence de jours froids serait également à prévoir. Pour les précipitations, les résultats sont plus incertains, mais une augmentation des jours de fortes précipitations (> 10 mm) serait attendue dans la moitié nord du pays. Cependant, les modèles ne peuvent pas évaluer le changement d'occurrence, d'intensité ou de localisation des précipitations intenses dans le sud-est de la France (comme les épisodes cévenols abordés dans le Chapitre I) à cause de leur inaptitude à reproduire des événements de si petite échelle.

Une étude uniquement centrée sur l'évolution des précipitations en France à partir d'un modèle global (Royer et al., 2008) montre une décroissance des précipitations moyennes, et une augmentation des précipitations maximales qui s'accélère au cours du XXI^{ème} siècle, surtout dans le sud de la France. Cette étude est donc en contradiction avec celle de Planton et al. (2008) qui prédit une hausse de précipitations extrêmes plutôt au nord du pays. La différence de résolution des

modèles utilisés pour ces études peut expliquer en partie une telle divergence entre les résultats obtenus pour les extrêmes.

L'occurrence future des différents régimes de temps contrôlant la zone Atlantique Nord – Europe (définis paragraphe § 2) peut également apporter quelques informations sur la fréquence des phénomènes extrêmes en France. Dans le projet IMFREX, Sanchez et al., 2005 montrent que certains événements extrêmes locaux (à l'échelle de la France) peuvent être reliés à certains régimes de temps : ainsi les jours de gel sont essentiellement liés à l'apparition du régime NAO- mais aussi à celle du régime blocage. Quant aux jours de précipitations intenses, l'influence des régimes est plus complexe à déterminer ; le régime NAO- peut néanmoins être associé au risque de précipitations intenses dans une bonne partie du territoire, alors que le régime NAO+ a une influence plus légère et plutôt dans le nord du pays, et le régime blocage favorise les précipitations intenses dans le Languedoc-Roussillon. Les jours de températures élevées en été sont, quant à eux, à relier aux régimes de blocage et NAO+. A partir de plusieurs simulations du modèle ARPEGE-Climat, on constate que pour l'hiver, un effondrement significatif de la fréquence du régime NAO- (passant de 22% à 8%) et une augmentation de la fréquence des régimes NAO+ (de 30 à 39%) et blocage (de 24 à 35%) en 2070-2099 sont attendus, par rapport à la situation actuelle définie sur la période 1960-1999. Ces évolutions de fréquence amèneraient à une diminution du nombre de jours de gels, une diminution des fortes précipitations surtout dans le sud de la France, sauf en Languedoc-Roussillon à cause de l'augmentation du régime de blocage. En été, l'évolution est encore plus drastique puisque l'occurrence du blocage sur le Nord de l'Europe serait pratiquement triplée à la fin du siècle (de 24% à 70%). Cependant les occurrences des régimes NAO- (29% à 3%) et dorsale atlantique (22% à 4%) diminueraient. Ceci amènerait à une forte augmentation du risque de fortes chaleurs, plus accentuée dans le nord de la France.

c) Conséquences sur l'hydrologie de surface

Après avoir vu les conséquences du changement climatique sur les températures et les précipitations en France, il convient de s'intéresser plus particulièrement au devenir des fleuves et rivières.

En 2002, une étude basée sur l'augmentation du risque des grandes crues dans le monde liée au changement climatique montre que leur fréquence a augmenté pendant le XX^{ème} siècle, et les simulations prévoient que cette tendance continuerait dans le futur (Milly et al., 2002). Ces conclusions faites à une échelle très globale sur de grands bassins laissent néanmoins penser que les fleuves et les rivières de moindre importance verront peut-être également leur comportement hydrologique modifié par le changement climatique.

Cette remarque peut être illustrée par une étude réalisée sur la Seine et la Somme (Ducharne et al., 2009) : à partir de plusieurs scénarios régionalisés déduits de différents GCM du GIEC, et couplés avec six modèles hydrologiques, l'évolution des débits des deux fleuves a pu être prédite pour le XXI^{ème} siècle. En tenant compte des incertitudes, les auteurs ont trouvé que le débit moyen des deux fleuves pourrait diminuer de 30% (+/- 10%) dans le futur. Cette diminution se répercuterait davantage sur les périodes d'étiages que les périodes de hautes eaux. Les valeurs extrêmes des débits évolueraient également, avec une diminution des débits des étiages les plus sévères mais une faible variation des pointes de crue les plus rares.

Une autre étude sur les changements de débits de fleuves prédits pour la période 2046-2065 a été menée en 2009 (Boé et al., 2009) : les débits de la Seine, de la Loire et de la Garonne diminueraient toute l'année, avec un maximum de changement en été et en automne (de 20 à 40%). Pour le Rhône, les débits diminueraient également fortement en été et automne, et resteraient assez stables aux autres saisons. L'évapotranspiration augmenterait sur les 4 bassins versants en hiver, printemps et automne. Les précipitations diminueraient également, surtout en été et à l'automne, pour les 4 bassins versants.

Il est donc attendu que, en accord avec les différentes simulations résultant de l'utilisation des modèles climatiques régionaux, la France voie dans la seconde partie du XXI^{ème} siècle ses caractéristiques hydrologiques évoluer. L'impact d'un tel

changement peut se mesurer à une échelle encore plus fine, telle que celle de notre site d'étude, le Val d'Orléans

5. Impact du changement climatique sur l'hydrologie du Val d'Orléans

Cette dernière partie est basée sur un article publié dans *Hydrology and Earth System Sciences* en 2011: Impact of climate change on groundwater point discharge: backflooding of karstic springs (Loiret, France).

Résumé de l'article

Dans les systèmes karstiques, des inversions de courant au niveau d'émergences peuvent se produire sous certaines conditions hydrologiques, avec pour conséquence l'intrusion d'eaux de surface potentiellement polluées dans l'aquifère. Ce phénomène, appelé également backflooding, peut représenter une menace sérieuse pour la qualité de l'eau souterraine. Ici nous examinons l'impact d'un futur changement climatique sur l'occurrence de backflooding dans un système karstique spécifique, après avoir reconstitué l'occurrence de ces événements pour les 40 dernières années. Il apparaît que le phénomène de backflooding est plus fréquent depuis les années 1980 car il serait lié à la variabilité du débit des rivières à l'échelle pluri-annuelle. La méthodologie que nous avons suivie pour étudier les variations récentes et futures de ces événements est basée sur les résultats d'une désagrégation d'échelle statistique d'un algorithme reliant la circulation atmosphérique à grande échelle aux précipitations locales. La circulation atmosphérique à grande échelle est considérée comme une série d'états récurrents et quasi stationnaires, appelés types de temps, et sa variabilité comme la transition entre ces différents types de temps. Basés sur une série de projections de modèles climatiques, les changements simulés pour l'occurrence des types de temps pour la fin du siècle suggèrent une possible diminution de la fréquence des événements de backflooding en 2075-2099. Si cette prédiction a lieu, alors le risque potentiel pour la qualité de l'eau dans la zone d'étude serait grandement diminué comparé à la

situation actuelle. Finalement, nos résultats montrent également l'intérêt potentiel de l'approche par la désagrégation basée sur les types de temps pour examiner l'impact du changement climatique sur les systèmes hydrologiques.

Impact of climate change on groundwater point discharge: backflooding of karstic springs (Loiret, France)

E. Joigneaux^{1,2}, P. Albéric¹, H. Pauwels², C. Pagé³, L. Terray³ and A. Bruand¹

[1]{Université d'Orléans – INSU/CNRS, UMR6113, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), 1A rue de la Férolierie, F45071 – Orléans Cedex 2, France}

[2]{BRGM, Service Eau, 3 Avenue Claude Guillemin, BP36009, 45060 - Orléans Cedex 2, France}

[3]{Sciences de l'Univers au CERFACS, URA 1875, CERFACS/CNRS, 42 Avenue Gaspard Coriolis, 31057 Toulouse Cedex 01, France}

Correspondence to: E. Joigneaux (emmajoigneaux@gmail.com)

Abstract

Under certain hydrological conditions it is possible for spring flow in karst systems to be reversed. When this occurs, the resulting invasion by surface water, i.e. the backflooding, represents a serious threat to groundwater quality because the surface water could well be contaminated. Here we examine the possible impact of future climate change on the occurrences of backflooding in a specific karst system, having first established the occurrence of such events in the selected study area over the past 40 years. It would appear that backflooding has been more frequent since the 1980s, and that it is apparently linked to river flow variability on the pluri-annual scale. The avenue that we adopt here for studying recent and future variations of these events is based on a downscaling algorithm relating large-scale atmospheric circulation to local precipitation spatial patterns. The large-scale atmospheric circulation is viewed as a set of quasi-stationary and recurrent states, called weather types, and its variability as the transition between them. Based on a set of climate

model projections, simulated changes in weather-type occurrence for the end of the century suggests that backflooding events can be expected to decrease in 2075–2099. If such is the case, then the potential risk for groundwater quality in the area will be greatly reduced compared to the current situation. Finally, our results also show the potential interest of the weather-type based downscaling approach for examining the impact of climate change on hydrological systems.

1 Introduction

Studying the impact of global climate change on water resources requires a combination of climate-scenario and hydrological models (Boé et al., 2009a). Water resources at the regional scale rely on particular hydrogeological contexts on which the impacts of climate change may differ extensively depending on the predominance of surface- over groundwater flows (van Roosmalen et al., 2007). With certain geomorphological settings, such as karst systems, even small changes in climatic conditions have to be studied in detail because of specific geologic hazards such as groundwater-quality vulnerability (Bonacci et al., 2006).

Climate projections based on coupled general circulation models (CGCMs) suggest a general increase in precipitation over the northern areas of Western Europe for the end of the century along with a decrease over the Mediterranean area (Christensen et al., 2007). With Europe's median latitudes marking a transition situation in terms of precipitation for most of the year, predicting the evolution of the hydrological cycle under anthropogenic forcing is beset by uncertainties (Boé et al., 2009b). Given the scale mismatch between current CGCMs and hydrological model requirements, regional downscaling of global models is necessary to study the main parameter changes of the regional hydrological cycle, particularly as regards precipitation (Habets et al., 2005; Fowler et al., 2007; Boé and Terray, 2008; Boé et al., 2009a; Tisseuil et al. 2010). The downscaling results for France forecast a decrease in summer precipitation and river discharge throughout the country at around 2050, along with an increase in winter precipitation and river discharge for southeastern France; the winter results are still very uncertain for the rest of the country (Boé et al., 2009a; Quintana et al., 2010).

Alluvial and karst hydrogeological systems are particularly affected by small changes in the hydrological components. Stream backflooding and the subsequent appearance of swallow holes can occur because of relative changes between surface and underground drainage, which are controlled by both local precipitation and spring discharge (Albéric, 2004). Consequently this type of system is sensitive to small climate variations, even at mid-latitudes.

The purpose of the present study is to assess the impact of climate variation on local hydrological cycle components by focusing on (i) an analysis of backflooding occurrences in a small catchment within the Val d'Orléans (France) over the last 40 years in order to determine how they are related to the meteorological conditions, and (ii) the prediction of backflooding frequency in the future. To study the effect of climate change on the catchment's highly variable hydrological system, we applied a statistical downscaling methodology based on the weather-type (WT) approach describing atmospheric forcing at the regional scale (Boé et al., 2006; Boé and Terray, 2008; Pagé et al., 2010). After briefly describing the study area in the Val d'Orléans, the data used for calculating past backflooding events and the methodology of the WT approach, we discuss the links between the occurrence of particular WTs and the onset of backflooding. Finally, based on different WT frequency projections, we look at future changes that could affect the hydrological components in the Val d'Orléans.

2 The study area

The study area is in the Val d'Orléans, in the Centre Region of France. It is a fluvial-karst system developed in the Loire floodplain and comprising three main components that are highly interactive: the groundwater in the upper part of the Beauce Limestone (Aquitania), the Loire River and the small local rivers.

In the east of the Val d'Orléans, the Beauce Limestone is separated from the Quaternary alluvium by an impermeable sandy-clayey formation that disappears westward (Fig. 1) to bring the limestone and alluvium into contact. This enables exchanges between surface water and aquifer groundwater, and explains how the Val d'Orléans karst system is supplied mainly through leakages from the Loire (Lepiller, 2006; Joodi et al., 2010).

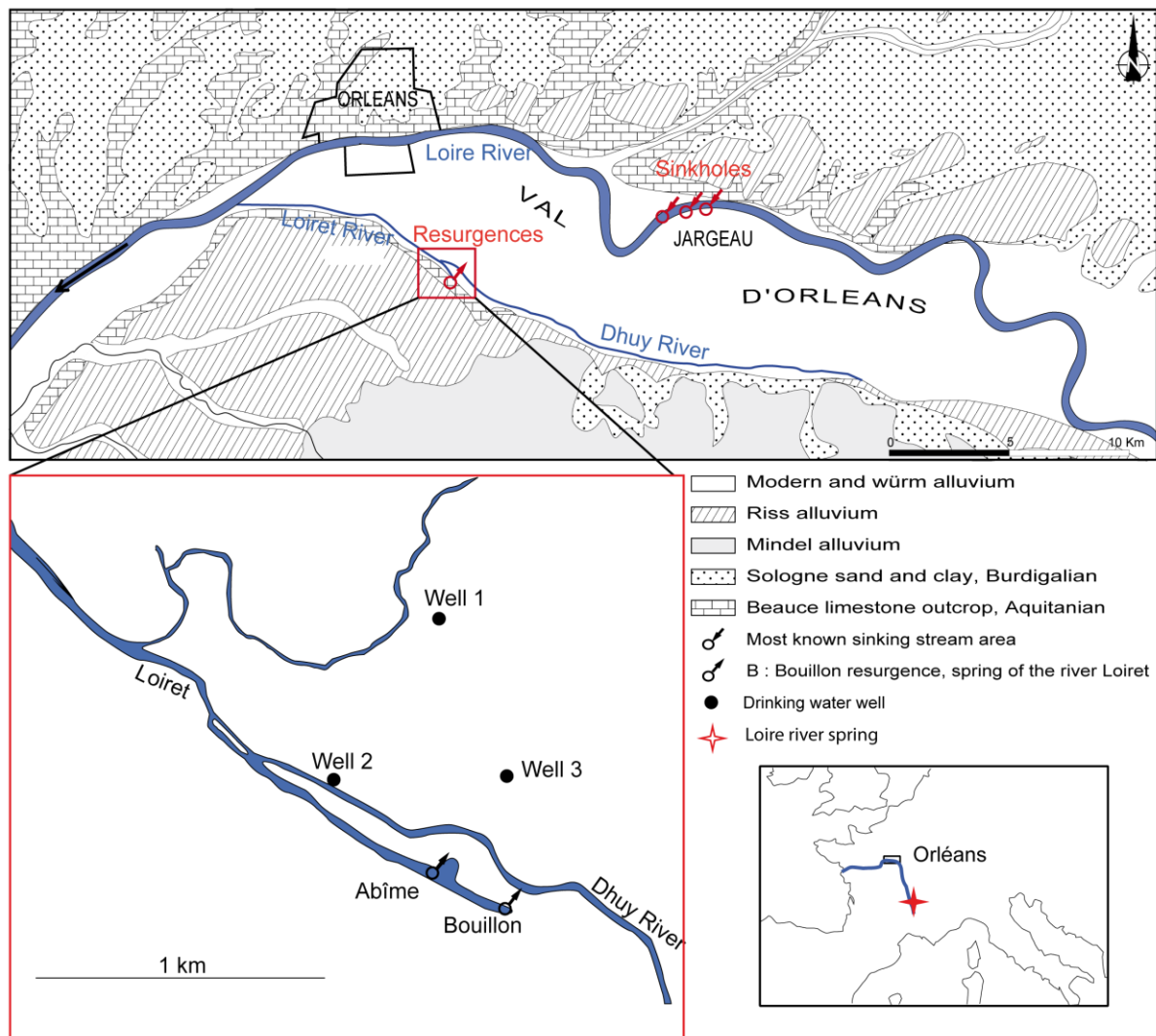


Figure 1. Geological and hydrological setting of the study area (modified from Albéric, 2004). The Loire river, passing through the Val d'Orléans, loses water into sinkholes at Jargeau; the infiltrated surface water reaches several karst springs in the Loiret river. The Bouillon and Abîme springs are the major ones feeding the Loiret river. These resurgences can become sinkholes if the Dhuy river flows back into the Loiret river at the confluence, whereupon the infiltration of Dhuy waters into the aquifer can threaten the drinking water wells near the springs.

The Loire catchment upstream of the studied hydrological system is estimated at 36,900 km², with its main source being about 400 km from the Val d'Orléans. The Loire's hydrological and chemical characteristics thus differ from those of the local

Val d'Orléans rivers. Tracer studies (both artificial and natural) have shown that the Loire river waters infiltrate the aquifer mainly at Jargeau and reach a number of temporary springs within a few days (3 to 4 days for the closest; Fig. 1) (Albéric and Lepiller, 1998; Lepiller, 2006). Most of these springs are located in the Loiret river which has an average flow rate of almost 1 m³/s and whose source is the Bouillon Spring; the Loiret's actual flow rate depends mainly on the Loire river flow. Note that the two main springs of the Loiret river, the Bouillon and Abîme springs, can behave as sinks under specific hydrological and meteorological conditions. This occurs when the Loire is at a low level and when heavy local rainfall occurs in the Dhuy watershed (216 km²), this river being an affluent of the Loiret river (confluence 1 km downstream of the Bouillon spring); the surface waters of the Dhuy river backflow along the Loiret river and disappear into the Abîme and Bouillon resurgences which then act as sinkholes. Monitoring the backflooding in the Bouillon and Abîme springs over the 1997–2001 period (Albéric, 2004) showed that these events last from several hours to a maximum of several days. Intrusion of the Dhuy's turbid waters into the springs outlet is a disturbing factor for the drinking-water catchworks located near the Bouillon and Abîme springs. This occasional infiltration of surface water into the aquifer changes the physical-chemical and biological features of the groundwater and raises the fear that the drinking-water wells located a few hundred metres from the Loiret springs could become contaminated.

3 Data and methodology

3.1 Meteorological and hydrological data for the 1966–2009 period

Backflooding events were principally monitored and studied from 1997 to 2001, which is taken as a backflooding reference period since, although monitoring is still active today, only a small number of events have been recorded since 2002. This time period is not, however, long enough for a proper study of the impact of climate change on the study area, and so a reconstruction of potential past backflooding events is required.

The data necessary for reconstructing past backflooding events and studying the precipitation trend in the Val d'Orléans are the daily river flows of the Loire at Orléans and of the Dhuy, which are available in the Hydro database

(<http://www.hydro.eaufrance.fr/>). The daily flow data for the Loire at Orléans are complete and go back to the 1960s. The Dhuy flow data, however, are incomplete with gaps from October 1971 to May 1974 and from January 1977 to the end of December 1978; these gaps can be filled with Gardenia (Thiéry, 2003), a lumped hydrological catchment model that enables one to calculate river discharges from watershed meteorological data. The most common application of the Gardenia model is for extending hydrometric data in time. Having calibrated the model on a short sequence (a few years) of river flows or levels, along with concomitant rainfall data, one uses a longer rainfall series for the model to generate a corresponding series of river flows or levels. The required data for the model are continuous daily precipitation data for the studied catchment, decadal potential evapotranspiration (PET) data and available outlet discharge data. The precipitation and PET data are held by the Météo France Climate library (<http://climatheque.meteo.fr/okapi/accueil/okapiWebClim/index.jsp>).

3.2 Consideration of climate change

The trend in the number of backflooding events that will occur in the coming decades is a major question. The answer is closely related to the future regional precipitation trends.

Projections based on global climate models predict an average annual decrease in the Loire discharge for the end of the 21st Century: the river flow will fall by 15% in winter and spring, and by possibly as much as 35% in summer and autumn (Boé et al., 2009a). On the other hand, the occurrence of low flow rates will double in 30 or 40 years. Such a trend is likely to increase the risk of backflooding in the Loiret springs. But future backflooding will also depend on the evolution of the Dhuy river flow which has never been modelled in terms of a climate change scenario.

Precipitation in Europe depends mainly on the large-scale atmospheric circulation patterns over the North Atlantic and Europe (Vautard, 1990). The daily circulation patterns can be attributed to a given state among a reduced set (typically 4 or 5) of quasi-stationary and recurrent states in order to define different weather regimes. A climate regime is thus defined by its centroid and the probability distribution function of the days around it. The regime that affects mainly the North Atlantic–Europe zone is the North Atlantic Oscillation (NAO) which represents the pressure difference

between the Azores High and the Icelandic Low (Hurrell, 1995, Cassou 2004a). The NAO is divided into two phases: NAO+ also known as the Zonal Regime, and NAO-, also known as the Greenland High. The 1950s and 1960s saw a predominance of the NAO- phase, and the 1990s and 2000s have been marked by an intensification of the NAO+ phase (Cassou et al., 2004b).

Shorthouse and Arnell (1997) have shown a close relationship between Europe's river flows and the NAO phases: their results reveal that during the winters with a frequent positive phase, the river flows are above average in the north of Europe (especially in the Nordic region), and below average in the south of Western Europe. Bouwer et al. (2006), however, showed that although the river flows in the north and south of Europe can be closely correlated with the NAO, this correlation does not really hold for the Loire flow because of its geographic position.

Weather regimes, however, represent a very large-scale approach, both spatially and temporally, in terms of our study area where the periods of backflooding are but local events lasting from a few hours to a few days. One possible answer to this problem is to consider a statistical downscaling technique based on a weather-type (WT) approach (Boé et al., 2006; Pagé et al., 2010). It is a method that has already been used for regionalising France's climate, and notably for evaluating the effect of climate change on the water resources required for different land utilisation systems (Brisson and Levraut, 2010). The WT are calculated according to the different pressure and precipitation anomalies that affect France over a year. Of the 38 WT identified for France (Pagé et al., 2010), 9 make up the December-January-February sequence (DJF0 to DJF8), 10 the March-April-May sequence (MAM0 to MAM9), 10 the June-July-August sequence (JJA0 to JJA9) and 9 the September-October-November sequence (SON0 to SON8). The method enables each day of the year to be assigned a weather type, thus making it possible to build up a daily weather database extending from 1950 to 2007.

4 Results and discussion

4.1 Backflooding events during the 1997–2001 observation period

Relating the backflooding events recorded from 1997 to 2001 to the daily Loire and Dhuy river flows (Figs. 2, 3a, 3b), we found that the demarcation between the

Bouillon Spring's inflow (or loss) functioning and its outflow (or emergence) functioning is close to that established by Albéric (2001) based on river height. This demarcation is shown in Figure 2 and corresponds to the following equation:

$$Q_{\text{Dhuy}} = 0.1 + e^{0.0164 Q_{\text{Loire}} - 3.1} \quad (1)$$

where Q_{Dhuy} and Q_{Loire} are respectively the Dhuy river flow and the Loire river flow at Orléans.

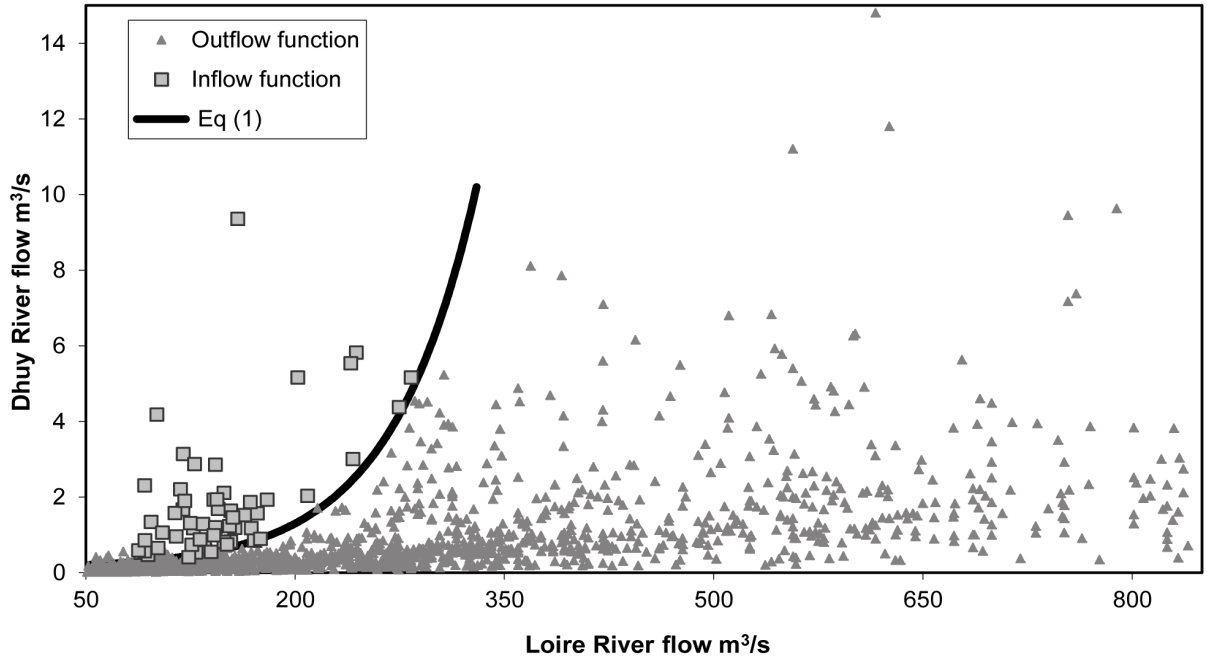


Figure 2. Average daily Dhuy river flow versus the Loire river flow at Orléans between 1 June 1997 and 31 December 2001, with an indication of the outflow (triangles) and inflow (squares) functioning of the karstic Bouillon Spring. Note: only Loire river flows below 850 m³/s are shown.

A backflooding event lasting several days is represented by several points. A backflow index (I) was then established from Eq. (1):

$$I = Q_{\text{Dhuy}} - e^{0.0164 Q_{\text{Loire}} - 3.1} - 0.1 \quad (2)$$

Thus backflooding occurs when $I > 0$. From 1997 to 2001, 18 backflooding events were observed and for each one the recorded Loire and Dhuy river flows were such that $I > 0$ (Fig. 3c).

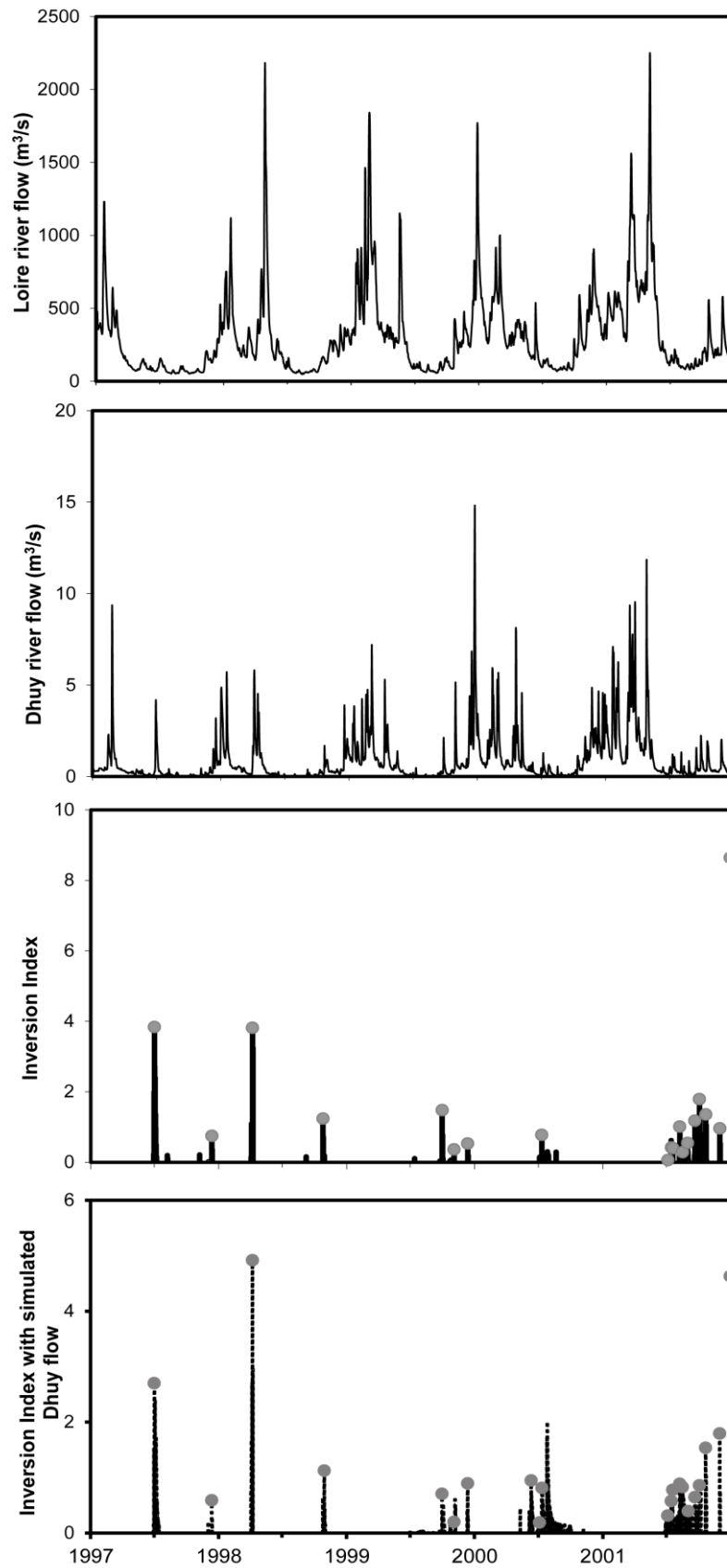


Figure 3. Observed backflooding events and calculated backflow indices for 1997 to 2001. From the top down: Loire river flow (a), Dhuy river flow (b), backflow index

calculated with the actual Dhuy river flows and the backflooding observations (grey circles) (c), backflow index calculated with the Gardenia-calculated Dhuy river flows and the backflooding observations (grey circles) (d).

4.2 Reconstruction of river flow records for the 1966–2009 period

The Dhuy flow time series from 1971 to 1974 and from 1977 to 1978 were completed using the Gardenia model (Thiéry, 2003) into which precipitation, PET and available Dhuy river flow data were entered. The model simulated the Dhuy flow using a hydrological system made up of three consecutive reservoirs: (i) a shallow reservoir corresponding to the uppermost few centimetres of the soil and recharged by precipitation, (ii) an intermediate reservoir corresponding to the unsaturated zone and recharged by surplus supply to the shallow reservoir —this reservoir is drained either by percolation into another reservoir and/or rapid surface seepage and runoff— and (iii) a deep reservoir recharged from the intermediate reservoir and drained by percolation or slow surface seepage and runoff. The two hydrological parameters controlling these reservoirs are WRC (i.e. Water Retention Capacity of the shallow reservoir) and RUNPER (i.e. the water level in the intermediate reservoir when rapid RUNoff and PERcolation are in equilibrium).

Several simulations were tested using different WRC and RUNPER values. However, it was found that with high WRC and RUNPER values (i.e. >300 mm for WRC and >25 mm for RUNPER) the simulated high Dhuy river flows were greatly underestimated, resulting in less frequent backflooding events. Conversely, with low values (<100 mm for WRC and <10 mm for RUNPER) the simulated high Dhuy river flows were greatly overestimated, resulting in too many backflooding events. The best values retained for this study were 205 mm for WRC and 15 mm for RUNPER, giving a simulation that provided an average amount of backflooding events without any priority to very high or very low flows.

The best simulations carried out for the entire 1966–2009 period gave a correlation coefficient of 0.884 and a mean quadratic deviation of $0.59 \text{ m}^3/\text{s}$ between the simulated and actual flows for the periods of known Dhuy river flow. We also calculated the Nash-Sutcliffe Efficiency (NSE) for a better idea of the simulation performance. This gave about 0.78 for the overall period because the model trends

to underestimate high flows ($>1 \text{ m}^3/\text{s}$) and slightly overestimate low flows ($<0.5 \text{ m}^3/\text{s}$). Nevertheless, it was more important to have a good overall simulation for the present study than to prioritize either high flow peaks or low flow periods.

The backflow indices calculated from the simulated river flows, like those calculated from the actual river flows, are in agreement with the observations made in the field during the 1997–2001 reference period (Fig. 3c and 3d). It was noted, however, that the duration of the different backflooding events deduced from the simulated river flows are much longer than those deduced from the actual river flows during the low water periods of 2000 and 2001. This difference is explained by the positive bias (possibly due to evapotranspiration) between the simulated and actual flows of $<0.5 \text{ m}^3/\text{s}$ at the low water period shown by all the simulated records; the result is an overestimation of the simulated flows compared to the actual flows. The simulated river flows being higher than the actual ones during the June to September period means that the simulated backflooding events are longer.

4.3 Simulation of the backflooding events for the 1966–2009 period

One hundred and twenty three backflooding events (i.e. $I > 0$) were calculated for the 1966 to 2009 period using the actual Dhuy and Loire river flows. With the Gardenia-simulated Dhuy river flows for the same period, 73% (or 90) of the backflooding events satisfied the condition $I > 0$. Of the 33 non-simulated backflooding events, 18 lasted for less than a day: these very short events are difficult for Gardenia to distinguish because the model has a tendency to clip the high river flows. It is thus possible that some of the non-simulated backflooding events, which doubtless existed given the actual Dhuy and Loire river flows, were not correctly simulated because of their brevity. If one then takes into consideration the slightly negative (I) values ($I = -0.3 - 0$), one now finds that Gardenia in fact simulated 93% of the backflooding events calculated from the measured river flows. The underestimation (due to the choice of the values of WRC and RUNPER) of the Dhuy river flows greater than $1 \text{ m}^3/\text{s}$ would also explain why all the observed backflooding events were not recognised from the Gardenia-simulated river flows.

Fig. 4 shows the backflooding occurrences calculated from the measured river flows (1966–2009) completed by simulated river flows for the period between 1971 and 1979. A total of 126 backflooding events was calculated with two particularly

favourable periods for their occurrence being identified: one between 1981 and 1989, and the other between 1997 and 2003. Before the 1980s, there would have been a few fairly localised backflooding occurrences. It is interesting to note that the period of high backflooding frequency occurs when the Dhuy river flow is high on the pluri-annual scale (not shown). This clearly indicates that although the appearance of backflooding is, on the daily scale, linked to the local river flows, its frequency is associated with the rainfall sequences of the order of several years.

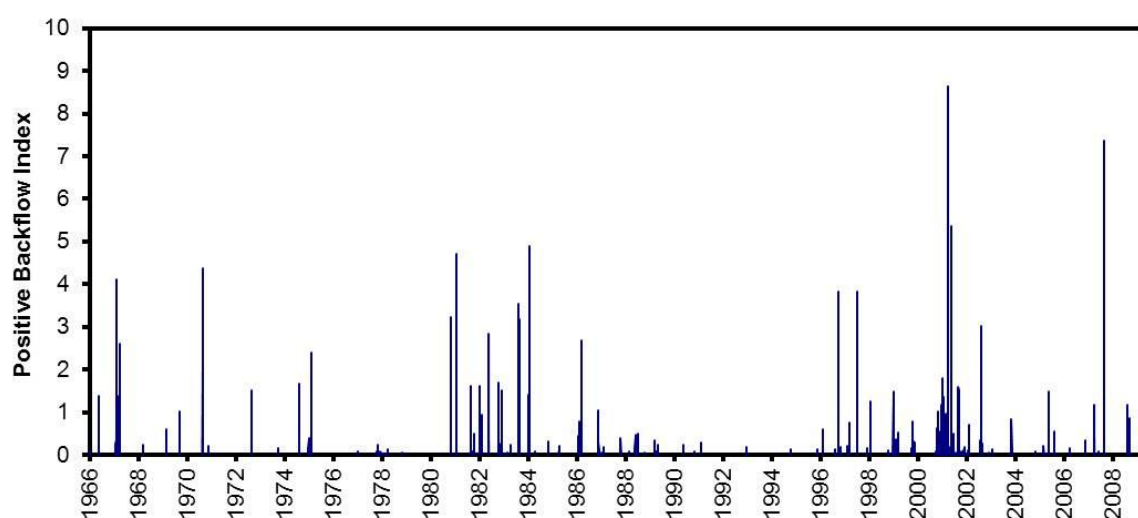


Figure 4. Backflooding events between 1966 and 2009.

4.4 Relationship between backflooding events and weather types (WT)

4.4.1 Weather types and Dhuy flow

The daily record of weather types and the daily Dhuy river flows were combined for the 1966–2007 period (Fig. 5) and several methods were tested to evaluate the best relationship between the daily WT and the presence of backflooding events. In one of these methods, each daily WT was related to a weighted moving average of the Dhuy flow over the three days following the appearance of the WT —this was motivated by the fact that heavy rainfall related to a specific WT will influence the Dhuy flow for up to three days following the event. Nevertheless, when the daily WT was related to the average Dhuy flow merely over one day following the event, we recorded similar results as for the average Dhuy flow over the three day period following the event. Consequently, we calculated the variability of the Dhuy river flow

using the ratio (R_{WT}) of the average Dhuy flow at day +1 for each WT at day 0 over the average Dhuy flow for each season; this is given by the relationship (Fig. 5):

$$R_{WT} = \frac{\sum_{WT} Q_{Dhuy} / n_{WT}}{\sum_{season} Q_{Dhuy} / n_{season}} \quad (3)$$

with n_{WT} the number of days that the WT appeared between 1966 and 2007 and n_{season} the total number of days in the considered season between 1966 and 2007.

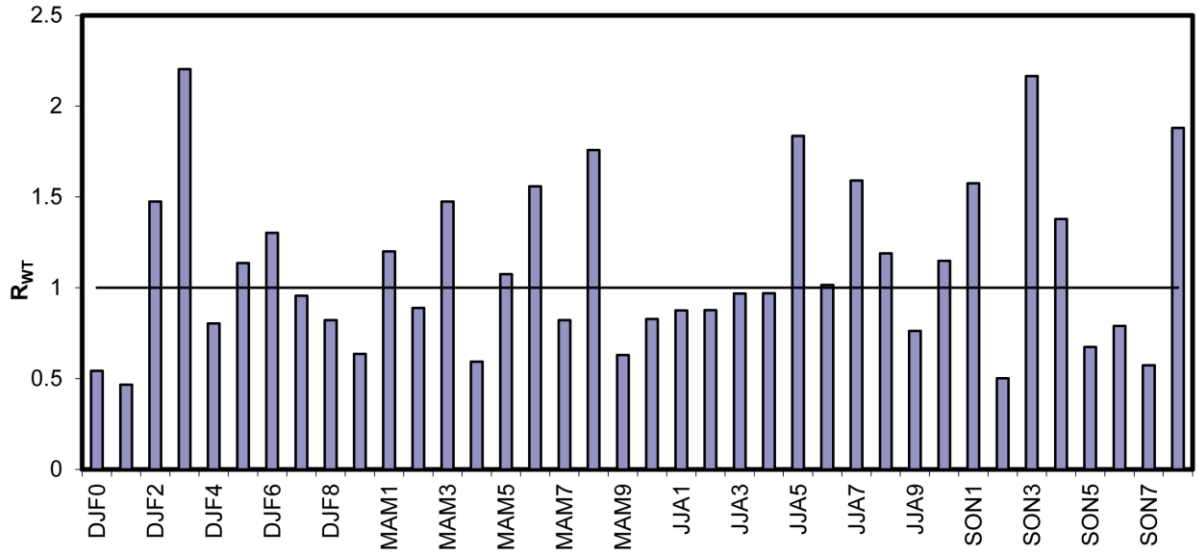


Figure 5. Variability of the Dhuy river flow represented by the R_{WT} ratio for each weather type compared to the average seasonal flow. Note: $R_{WT} = 1$ corresponds to the average seasonal Dhuy river flow for the considered season.

The WT are differentiated by a precise trend in the Dhuy river flow compared to its seasonal average. The value of the ratio (1 being the seasonal average of the river flow) enables one to distinguish the WTs associated with the Dhuy high river flows ($R_{WT} > 1$) and those associated with the Dhuy low river flows ($R_{WT} < 1$) (Fig. 5).

The impact of each WT can be also given by the variability of its precipitation in relation to the average seasonal precipitation (Table 1). Most WTs can be termed as “wet” if they give rise to more precipitation than the seasonal average, or “dry” if they give rise to less precipitation. These data are consistent with the results shown in Figure 5.

"Dry" WTs	Variability of precipitation	"Wet" WTs	Variability of precipitation	Other WTs	Variability of precipitation
DJF0	-62%	DJF2	39%	DJF8	8%
DJF1	-89%	DJF3	177%	DJF5	9%
DJF4	-32%	DJF6	104%	JJA2	8%
DJF7	-54%	MAM1	55%	JJA4	1%
MAM0	-60%	MAM3	41%	JJA6	8%
MAM2	-11%	MAM5	32%	SON0	-5%
MAM4	-91%	MAM6	100%		
MAM7	-17%	MAM8	120%		
MAM9	-54%	JJA5	189%		
JJA0	-40%	JJA7	183%		
JJA1	-80%	JJA8	190%		
JJA3	-66%	SON1	41%		
JJA9	-63%	SON3	144%		
SON2	-45%	SON4	65%		
SON6	-50%	SON5	22%		
SON7	-85%	SON8	154%		

Table 1. Precipitation variability of each WT according to the seasonal precipitation rates.

4.4.2 Weather types and backflooding events

We studied the occurrences of backflooding in relation to the WT, and noted that they are potentially higher with sudden increases in the Dhuy river flow compared to the Loire river flow. The combined trends of the Loire and Dhuy river flows, the precipitation in the study area, the backflooding occurrences and the WTs were analysed in detail for the period between 1966 and 2007. Two examples taken from the backflooding observation period (1997–2001) illustrate these trends: one during a low-water period when the level of the Loire was stable (Fig. 6a) and one during a winter period when the level of the Loire was fluctuating (Fig. 6b).

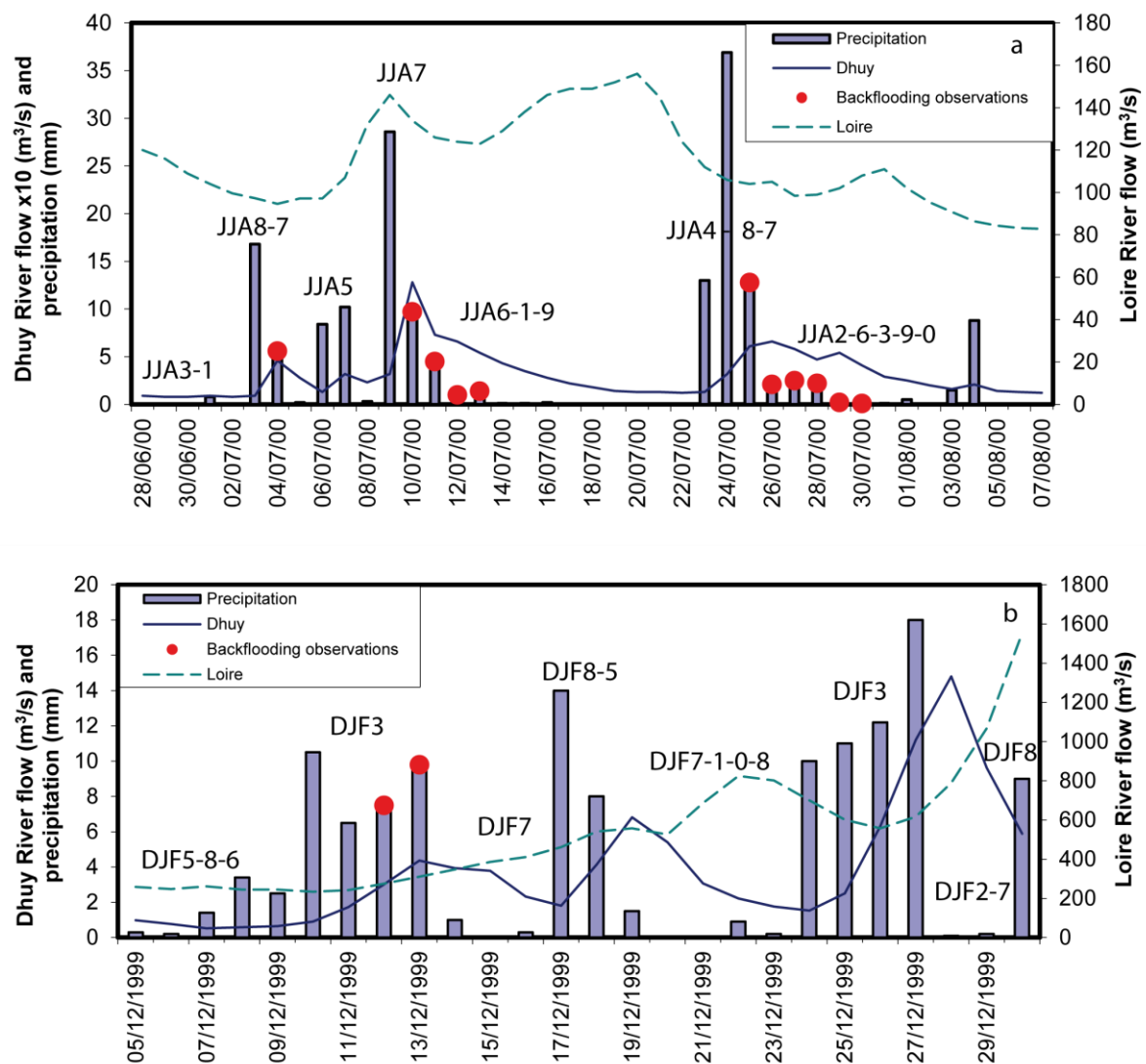


Figure 6. Precipitations, Loire river flow, Dhuy river flow, backflooding observations and associated WT during a period of Loire stability (a) and a period of Loire high river flow (b).

Fig. 6a shows the link between the appearance of backflooding events, local precipitation and the trend of the Dhuy and Loire river flows from June to August 2000. Certain WTs during this low flow period of the Loire gave rise to high precipitation in the study area and thus increased the Dhuy river flow. Backflooding was possible because the Loire river flow varied between 80 and 155 m³/s. The succession of WTs JJA8, JJA7 and JJA5 during the summer of 2000 was at the origin of these backflooding events: it is the sum of the rainy days that gives rise to backflooding. This combination of WTs was responsible for seven summer backflooding events during the observation period. During the winter period (Fig. 6b),

the succession of several days associated with a same WT, i.e. DJF3, triggered backflooding due to increased precipitation over the Loiret; this WT was responsible for two of the three December backflooding events that occurred between 1997 and 2001. DJF3 also reappeared several times during this winter period but without triggering any backflooding because the Loire river flow gradually increased making any backflooding impossible; above 350 m³/s the Loire river flow is too high to enable backflooding. Other WTs brought high precipitation during the considered winter period (Fig. 6b); for example, DJF8 was twice associated in this example with a high precipitation level, but did not trigger any backflooding. Nevertheless, when one compares the average Dhuy river flow under DJF8 with the seasonal average (i.e. the R_{WT} ratio; Fig. 5) one notes that DJF8 tends for a lower river flow than the seasonal average. Thus even though DJF8, when averaged over 40 years, is representative of a low Dhuy river flow compared to the seasonal average, it can nevertheless, on any particular day, contribute to an abrupt rise in the river level.

Studying the complete 1966–2007 sequence allowed us to determine for each WT a number of days of appearance that could lead to backflooding. However, they are values that need to be weighted in relation to the seasonal occurrence of each WT. The result of the weighting is the aptitude of a WT to cause backflooding, which is defined as follows:

$$Apt_{WT} = \frac{m^{WT}}{p^{WT}} \quad (4)$$

where m^{WT} is the number of days that the WT triggers a backflooding and p^{WT} the occurrence of the WT in the season during the considered period. Only days when the Loire river flow was <350 m³/s were used for this calculation for the simple reason that backflooding events cannot occur when the Loire flow is >350 m³/s. Figure 7 shows the aptitude of the WTs to generate backflooding over two periods: 1966–2007 (overall period) and 1997–2001 (period of backflooding observation).

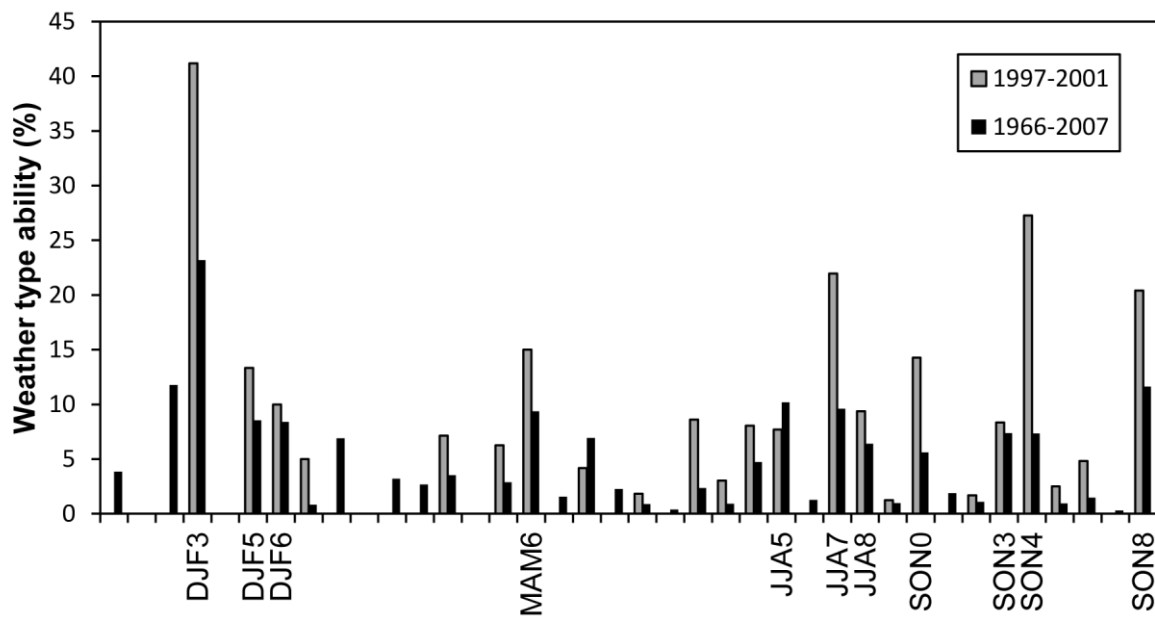


Figure 7. Ability of the WTs to trigger backflooding, calculated over two periods: 1997–2001 and 1966–2007.

One obtains basically the same results for the two periods: it is the same WTs that have a high ability to trigger backflooding. Termed backflow-triggering WTs, the distribution of WTs capable of triggering backflooding is as follows: three winter WTs (DJF3, DJF5 and DJF6), one spring WT (MAM6), three summer WTs (JJA5, JJA7, JJA8) and four autumn WTs (SON0, SON3, SON4 and SON8).

The 1997–2001 observation period was a time of many backflooding events compared to the preceding and following periods. In order to confirm the preceding result (Fig. 7) and better understand the backflooding phenomenon on a multi-annual scale, we compared the occurrences of backflow-triggering WTs and non-triggering WTs over the observation period with those over the 1989–1993 period with no backflooding events (Fig. 8).

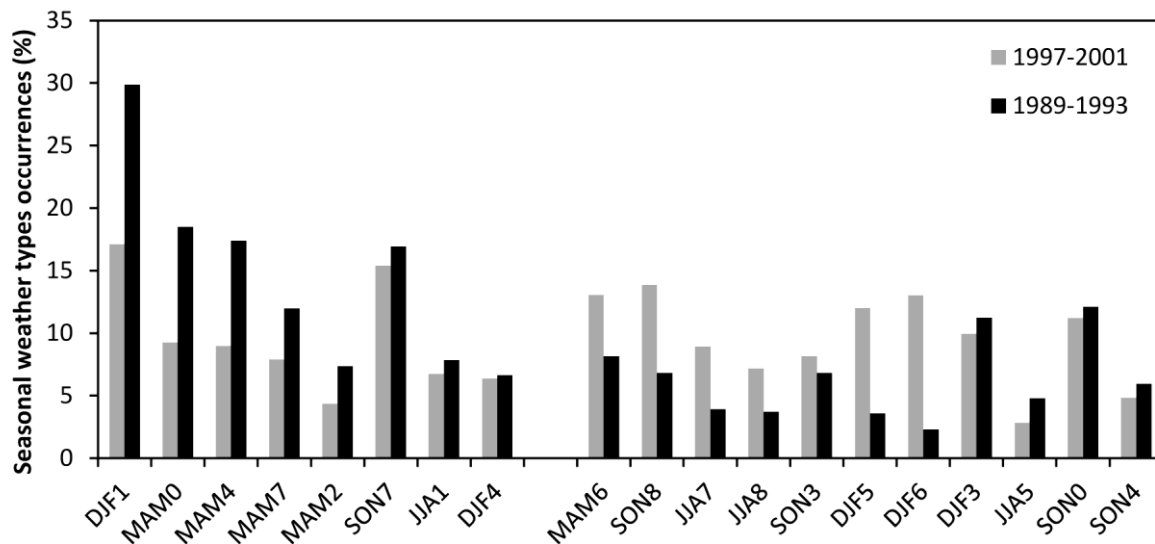


Figure 8. Comparison of WT occurrences for the periods with (1997-2001) and without (1989-1993) backflooding.

Seven triggering WTs (MAM6, DJF5, DJF6, JJA7, JJA8, SON3, and SON8) appeared more frequently over the four years of the observation period than during the 1989–1993 period, whereas the non-triggering WTs (i.e. those give rise to low Dhuy river flows, such as DJF1, MAM0, MAM2, MAM4, MAM7, SON7 and JJA1) appeared more frequently during the 1989–1993 period with no backflooding; here the higher frequency of non-triggering WTs would in part explain the low level of the Dhuy during this period. This comparison between the periods with backflooding and no backflooding allowed us to confirm the major role played by certain WTs, i.e. the backflow-triggering and non-triggering WTs.

All the triggering WTs defined above are well related to a $R_{WT} > 1$, i.e. to Dhuy flows higher than the seasonal average (Fig.5). However, only 11 of the 17 “wet” WTs (Fig.5) are considered to be backflow-triggering WTs because a major role is also played by the hydrological regime of the Loire river.

4.4.3 Weather Types and Loire flow

Linking the Dhuy river flows to daily weather types is easy because the Dhuy is a local river in a small catchment and reacts instantaneously to precipitation. This is not the case for the Loire river for the scale is not the same; the catchment dimensions

make it very difficult to link the Loire river flow to specific weather type occurrences. The Loire river takes several days, even weeks, to integrate the impact of a weather type, and so the river flow reflects the sequence of several weather types over a certain period. Accordingly, we tried linking monthly Loire river flows to the occurrences of WTs using a Principal Component Analysis (PCA) and correlation matrix for each season. The results show that only a few WTs have an impact on the monthly Loire river flow, and that this impact is very slight compared to the WT impacts on the Dhuy river flow; thus DJF2, DJF3, DJF6, MAM3, MAM6 and SON3 are linked to monthly high Loire flow, and DJF0, DJF1, MAM0, MAM4 and SON 2 are linked to monthly low Loire flow (Fig. 9). Then again, among these WTs, only DJF3, MAM6 and SON3 can be considered as triggering WTs and only DJF1, MAM0 and MAM4 as non-triggering WTs. These results clearly show that linking the Loire river flow with WTs is difficult to achieve.

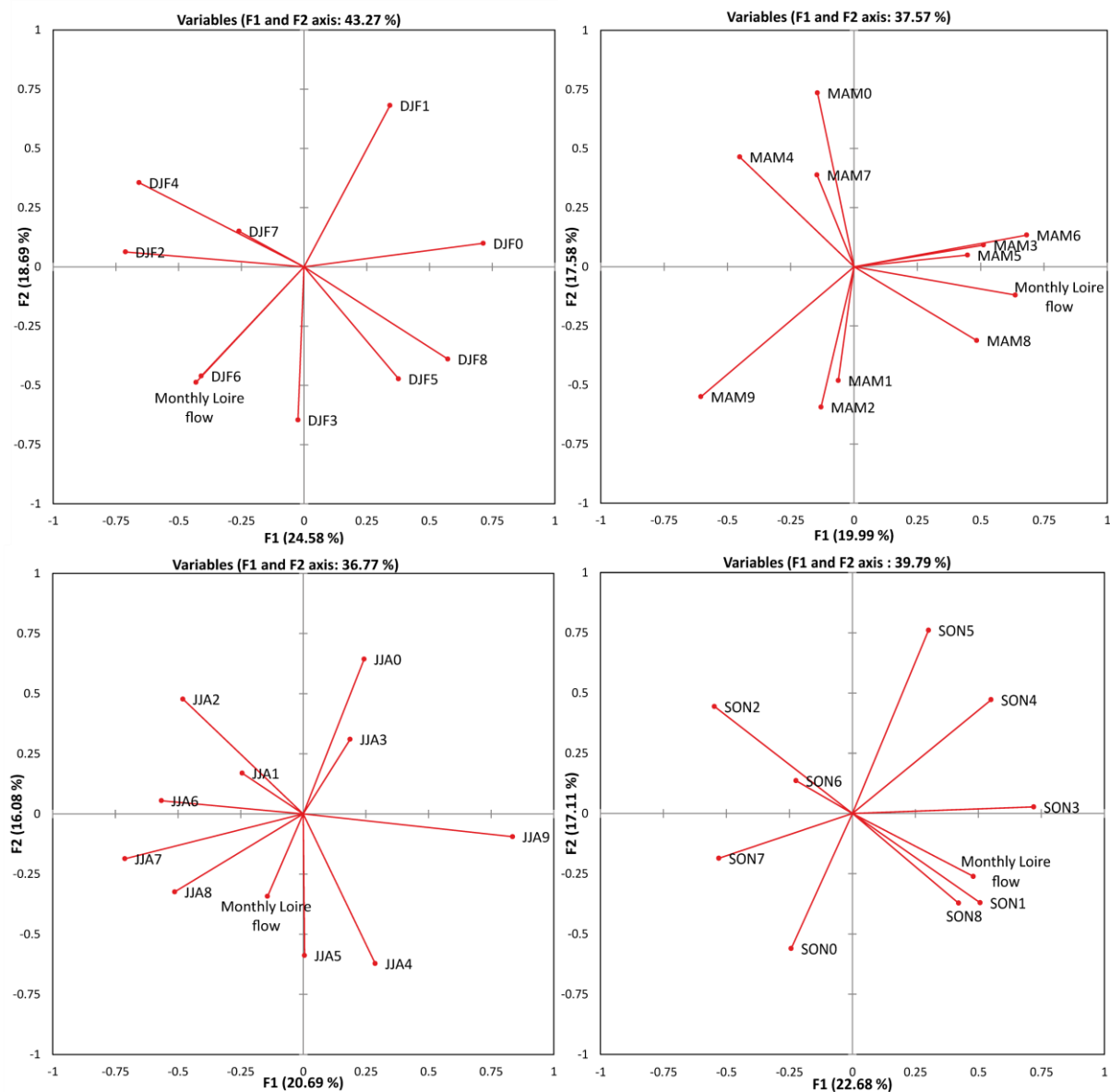


Figure 9. Relationship between monthly Loire river flows and the occurrence of WT types with the PCA method.

4.5 Projected trend in occurrences of backflooding as a function of WT types

Simulations of the WT frequency trend were carried out for several downscaled global climate scenarios (Pagé et al., 2008). The results of five of the downscaled simulations were used in this study. The data enabled us to evaluate the trend in backflooding occurrences which we have already discussed as a function of weather type.

4.5.1 ARPEGE simulation

The ARPEGE simulation originates from the CNRM (French National Centre for Meteorological Research) and is currently used for climate impact studies (e.g. Boé et al., 2006; Boé and Terray, 2008; Boé et al., 2009a; Quintana Segui et al., 2010; Planton et al., 2008). Three time periods were studied for predicting the WT trends: 1961–2000 (Present), 2046–2065 (Near future) and 2081–2100 (Distant future). Figure 10 shows the seasonal occurrence of triggering and non-triggering WTs for the three time periods described above.

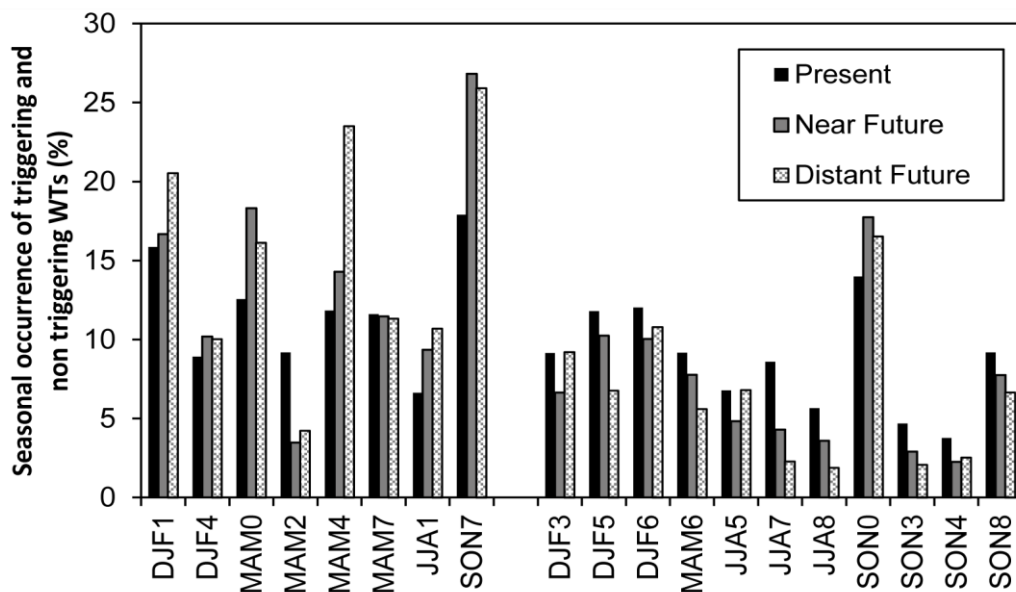


Figure 10. Evolution of the seasonal occurrence of non-triggering and triggering-WTs under the ARPEGE scenario.

According to this scenario, the frequency of six non-triggering WTs will increase in the Near future, that of one will remain constant and that of only one will decrease; for the triggering WTs. The frequency of ten will decrease and that of only one will increase. These results change when considering the Distant future in relation to the Present —the frequency of eight triggering WTs will decrease, that of two will stay constant and that of only one will increase. Consequently, the occurrence of backflow events in the Near future and Distant future will, according to this climate scenario, tend to decrease in frequency.

4.5.2 Other simulations

Although the ARPEGE climate scenario provides satisfactory results, the use of other climate simulations is needed to illustrate the variability and uncertainties of different models on the same study area. The four simulations used in this section are GISS-AOM, GISS-ER, MIROC3.2-MEDRES and MIUB-ECHO-G, all of which are part of IPCC's SRES A1B scenario (Randall et al., 2007). These simulations were selected because each is representative of a specific future climatic state: MIROC 3.2 MEDRES represents a future climate that is much warmer and wetter than at present. GISS ER is again a feature of a warmer and wetter future climate, whereas GISS AOM represents a warmer and drier future climate, and MIUB ECHO G a much warmer and drier future climate.

The eleven backflow triggering WTs and the eight non-triggering WTs were considered as two distinct groups for the Present/Near future/Distant future comparisons—their total annual occurrences are shown in Figure 11.

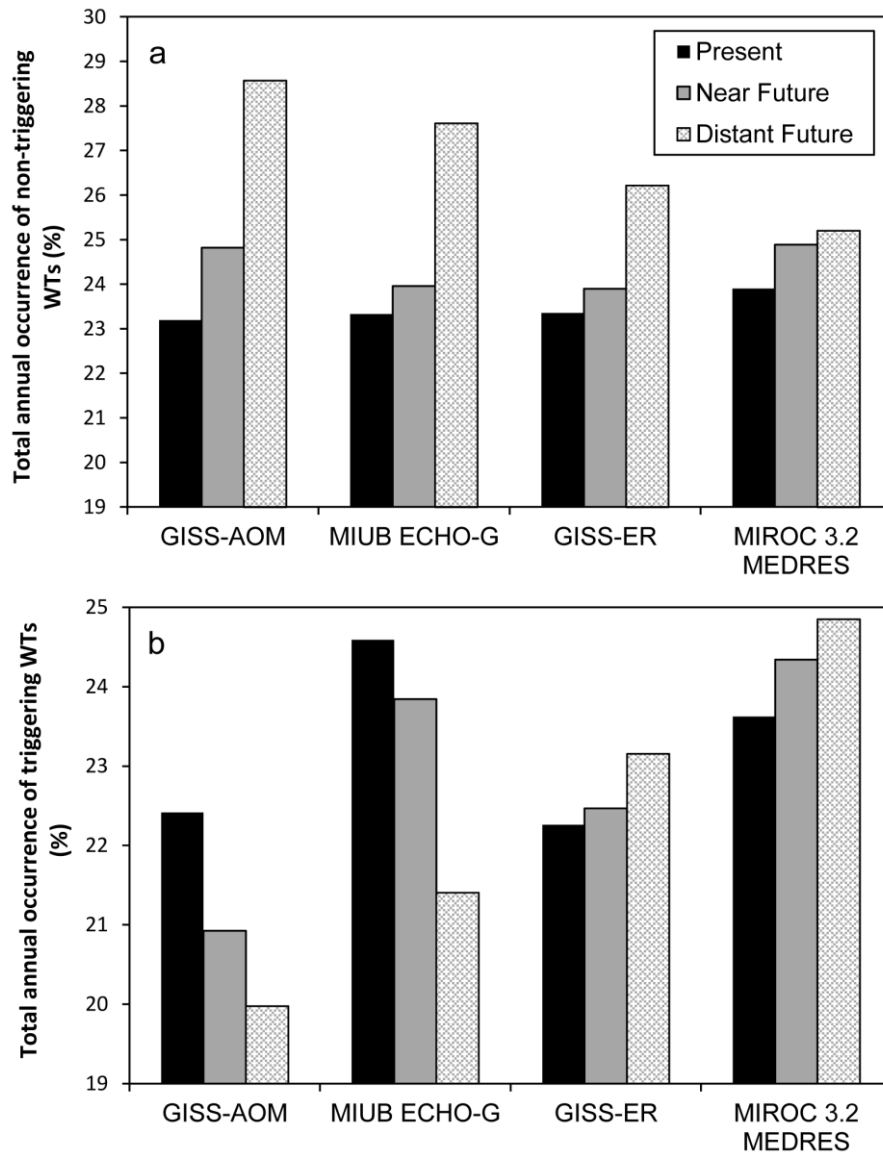


Figure 11. Total annual occurrence (%) of backflow non-triggering WT (a) and triggering WT (b) between the Present and the Near and Distant futures according to the four simulations.

All four simulations indicated that the non-triggering WT will increase in frequency in the Near and Distant future (Fig. 11a) and two simulations (GISS-ER, MIROC3.2-MEDRES) also indicated a frequency increase for the backflow-triggering WT. Conversely, the two other simulations (GISS-AOM and MIUB-ECHO-G) showed a decreasing frequency for backflow-triggering WT in the future (Fig. 11b).

There is thus a well-marked trend for the non-triggering WT towards an increase in both the Near and Distant future, and this with each simulation. For the backflow-

triggering WTs, however, the GISS-AOM and MIUB-ECHO-G simulations predict a decrease in their frequency, whereas the GISS-ER and MIROC3.2-MEDRES simulations tend to indicate an increase. The different results obtained from these models reflect each model's characteristics; i.e. horizontal resolution, number of vertical levels, physical parameterisation, numerical methods, intrinsic internal climate variability, etc. (Randall et al., 2007). The GISS-ER and MIROC 3.2 MEDRES simulations, which both indicate a wetter climate for the future, show the same predicted evolution (increased frequency of backflow-triggering WTs) whereas the GISS-AOM and MIUB-ECHO-G simulations, which indicate a drier climate for the future, show a decrease in frequency of backflow-triggering WTs. Thus the GISS-ER and MIROC3.2-MEDRES models agree about a lessening of the backflooding risk (increase of non-triggering WTs and decrease of backflow-triggering WTs) like ARPEGE and the other two models tend to indicate an increase of the backflooding risk (increase in both the non-triggering and the backflow-triggering WTs, and thus fewer intermediate WTs to compensate the increase).

If one considers that backflooding represents an extreme event in the Val d'Orléans (sudden increase in precipitation), other more specialised studies on the future frequency of extreme events help us complete the results obtained using the WT method. The models agree in predicting an increase in the number of days of drought in summer and of intense precipitation in winter (Déqué, 2007; Moisselin and Dubuisson, 2006). Planton et al. (2008) also explain that the change in the occurrence of weather regimes in the future will favour intense precipitation events in excess of 10 mm in winter, especially in the northern half of France. But the models do not succeed in evaluating the trend of very intense precipitations in the southeast of France (including the Cevennes episodes that partly feed the Loire) because they are not capable of reproducing small-scale events in the current climate conditions. The ARPEGE and LMDZ models used for the IMFREX project (Projet GICC-IMFREX, 2005) simulated the trend of the number of days with more than 10 mm precipitation in France for 2070–2099. For the Val d'Orléans, the two models predict a decrease in the number of days in summer and a slight increase (for LMDZ) in winter. In autumn and spring, the number of days of intense precipitation will not change for the study area. In predicting that the number of days of intense rain will decrease in summer, these simulations indicate a lower risk of backflooding.

5 Conclusions

It has been shown that karst systems can be very sensitive to climate change. The switch from an outflow (or emergence) function to an inflow (or loss) function can lead to a potential quality degradation of the groundwater resource. The occurrences of this occasional event were reconstructed for the last 40 years based on river flow data. Periods of several years with a large number of backflooding events and periods with almost no backflooding events succeeded one another and appear to be directly related to the multi-annual variations of the river flow.

For the present study a correlation was made between local precipitation variations and the large-scale atmospheric circulations that affect Europe. Statistical downscaling of the weather regimes has made it possible to determine the weather types that condition the onset of backflooding; it would appear that certain weather types control the frequency of backflooding events over time. The method of linking WT and backflooding has enabled us, based on an ARPEGE climate projection, to propose trend scenarios for the occurrence of backflooding and to project a decrease of the backflow-triggering WT and an increase of the non-triggering WT; the overall result is a potential decrease of backflow events in the future. However, one must consider the various uncertainties that can affect this method; i.e. uncertainties linked to future emission scenarios of greenhouse gases, to the different simulations used, to knowledge of the physical processes, to the downscaling and to the differences between downscaling methods, and above all to the intrinsic atmospheric variability of weather types. As long as it is possible to correctly assess the impact of each WT on a specific hydrological site, the deployed method could be applied to other climate change impact studies.

Acknowledgments

The authors are grateful to the DIREN-Centre for their role in making the river flow data available. We acknowledge the Région Centre for co-funding this PhD, and also acknowledge the Program for Climate Model Diagnosis and Intercomparison (PCMDI) and the WCRP's Working Group on Coupled Modelling (WGCM) for the

WCRP CMIP3 multi-model dataset. Alexis Gutierrez, Stéphane Binet and Florence Habets are thanked for constructive discussions.

References

- Albéric, P.: River backflooding into a karst resurgence (Loiret, France), *J. Hydrol.*, 286, 194-202, 2004.
- Albéric P. and Lepiller, M.: Oxidation of organic matter in a karstic hydrologic unit supplied through stream sinks (Loiret, France), *Water Res.*, 32, 7, 2051-2064, 1998.
- Boé, J., and Terray, L.: A weather type approach to analysing winter precipitation in France: 20th century trends and role of anthropogenic forcing, *J. Climate*, 21, 3118–3133, 2008.
- Boé, J., Terray, L., Habets, F., and Martin, E.: A simple statistical-dynamical downscaling scheme based on weather types and conditional resampling, *J. Geophys. Res.*, 111, D23106, doi:10.1029/2005JD006889, 2006.
- Boé, J., Terray L., Martin E., and Habets F.: Projected changes in components of the hydrological cycle in French river basins during the 21st century, *Water Resour. Res.*, 45, W08426, doi:10.1029/2008WR007437, 2009a.
- Boé, J., Terray, L., Cassou, C., and Najac, J.: Uncertainties in European summer precipitation changes: role of large scale circulation, *Clim. Dynam.*, 33, 265-276, 2009b.
- Bonacci, O., Ljubenkov, I., and Roje-Bonacci, T.: Karst flash floods: an example from the Dinaric karst (Croatia), *Nat. Hazard Earth Sys.*, 6, 195-203, 2006.
- Bouwer, L.M., Vermaat J.E., and Aerts J.C.J.H.: Winter atmospheric circulation and river discharge in northwest Europe, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L06403, doi:10.1029/2005GL025548, 2006.
- Brisson, N. and Levrault, F.: Changement climatique, agriculture et forêt en France : simulations d'impacts sur les principales espèces. Le Livre Vert du projet CLIMATOR (2007-2010), ADEME, 336 pp. 2010.

- Cassou, C.: Du changement climatique aux régimes de temps : l'oscillation nord atlantique, *La Météorologie*, 45, 21-32, 2004a.
- Cassou, C., Terray, L., Hurrell, J.W., and Deser, C.: North Atlantic Winter Climate Regimes: Spatial Asymmetry, Stationarity with Time, and Oceanic Forcing, *J. Climate*, 17, 1055-1068, 2004b.
- Christensen, J.H., Hewitson, B., Busuioc, A., Chen, A., Gao, X., Held, I., Jones, R., Kolli, R.K., Kwon W.-T., Laprise, R., Magaña Rueda, V., Mearns, L., Menéndez, C.G., Räisänen, J., Rinke, A., Sarr, A., and Whetton, P.: Regional Climate Projections, in: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., and Miller, H.L. (eds.): *Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- Déqué, M.: Frequency of precipitation and temperature extremes over France in an anthropogenic scenario: Model results and statistical correction according to observed values, *Global Planet. Change*, 57, 16-26, 2007.
- De Marsily, G.: Continental Waters, *C.R. Geosciences*, 337, 1-7, doi:10.1016/j.crte.2004.11.002, 2005.
- Fowler, H.J., Blenkinsop, S., and Tebaldi, C.: Linking climate change modelling to impact studies: recent advances in downscaling techniques for hydrological modeling, *Int. J. Climatol.*, 27, 1547-1578, 2007.
- Habets, F., Ducrocq, V., Noilhan, J.: Prévisions hydrologiques et échelles spatiales : l'exemple des modèles opérationnels de Météo-France, *C.R. Geosciences*, 337, 181-192, doi:10.1016/j.crte.2004.08.009, 2005.
- Hurrell, J.W.: Decadal trends in the North Atlantic Oscillation: regional temperatures and precipitation, *Science, New Series*, 269, No. 5224, 676-679, 1995.
- Joodi, A.S., Sizaret, S., Binet, S., Bruand, A., Alberic, P., and Lepiller, M.: Development of a Darcy - Brinkman model to simulate water flow and tracer transport in a heterogeneous karstic aquifer (Val d'Orléans, France), *Hydrogeology Journal*, 18, 295-309, 2010.

- Lepiller, M.: Val d'Orléans, in: Roux, J.-C. (ed.): Aquifères et eaux souterraines en France, BRGM, I, 200-214, 2006.
- Moisselin, J.M. and Dubuisson, B.: Evolution des valeurs extrêmes de température et de précipitations au cours du XXème siècle en France, La Météorologie, 54, 33-42, 2006.
- Pagé, C., Terray, L. and Boé, J.: Projections climatiques à échelle fine sur la France pour le 21^{ème} siècle: les scénarii SCRATCH08, Technical Report TR/CMGC/08/64, Centre Européen de Recherche et de Formation Avancée en Calcul Scientifique (CERFACS), 2008.
- Pagé, C., Terray, L., and Boé, J.: dsclim: A software package to downscale climate scenarios at regional scale using a weather-typing based statistical methodology, Technical Report TR/CMGC/09/21, Centre Européen de Recherche et de Formation Avancée en Calcul Scientifique (CERFACS), http://www.cerfacs.fr/~page/dsclim/dsclim_doc-latest.pdf, 2010.
- Planton, S., Déqué, M., Chauvin, F., Terray, L.: Expected impacts of climate change on extreme climate events, C.R. Geosci., 340, 564-574, 2008.
- Projet GICC-IMFREX: Impact des changements anthropiques sur la fréquence des phénomènes extrêmes de vent, de température et de précipitations, Rapport final <http://imfrex.mediasfrance.org/web/resultats/diagmod/index>, 2005.
- Quintana Seguí, P., Ribes, A., Martin, E., Habets, F., and Boé, J.: Comparison of three downscaling methods in simulating the impact of climate change on the hydrology of Mediterranean basins, J. Hydrol., 383, 111-124, 2010.
- Randall, D.A., Wood, R.A., Bony, S., Colman, R., Fichefet, T., Fyfe, J., Kattsov, V., Pitman, A., Shukla, J., Srinivasan, J., Stouffer, R.J., Sumi, A. and Taylor, K.E.: Climate Models and Their Evaluation, in: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., and Miller, H.L. (eds.): Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

- Shorthouse, C.A. and Arnell, N.W.: Spatial and temporal variability in European river flows and the North Atlantic oscillation, FRIEND '97—Regional Hydrology: Concepts and Models for Sustainable Water Resource Management (Proceedings of the Postojna, Slovenia, Conference, September-October 1997), IAHS Publ., 246, 1997.
- Thiéry, D.: Logiciel GARDENIA Version 6.0 - Guide d'utilisation, (GARDENIA software release 6.0 User's guide), BRGM Report, RP-52832-FR, 102 pp., 42 Figs., 2003, in French.
- Tisseuil, C., Vrac, M., Lek, S., Wade, A.: Statistical downscaling of river flows, J. Hydrol, 385, 279-291, 2010.
- van Roosmalen, L.V., Christensen, B.S.B., and Sonnenborg, T.O.: Regional differences in climate change impacts on groundwater and stream discharge in Denmark, Vadose Zone J., 6, 554-571, doi:10.2136/vzj2006.0093, 2007.
- Vautard, R.: Multiple Weather Regimes over the North Atlantic: Analysis of Precursors and Successors, Mon. Weather Rev., 118, 2056-2081, 1990.

Conclusion de l'article

Dans cet article, il a été montré que certains systèmes karstiques peuvent réagir de manière sensible à un changement climatique. L'inversion de fonctionnement d'une émergence en perte peut conduire à une dégradation potentielle de la qualité des ressources en eau. Les occurrences de ce phénomène occasionnel ont été reconstruites pour les 40 dernières années, en se basant sur les données de débit des rivières. Des périodes de plusieurs années avec beaucoup d'événements d'inversion et des périodes sans inversion se sont succédées, et seraient directement liées aux variations pluri-annuelles du débit de la rivière.

Cette étude a montré qu'il est possible d'établir une corrélation entre les variations de précipitations locales et les circulations atmosphériques à grande échelle qui contrôlent le climat de l'Europe. La désagrégation statistique des régimes de temps a permis de déterminer les types de temps qui conditionnent l'apparition des inversions ; il apparaît que certains types de temps contrôlent la fréquence des événements d'inversion dans le temps. La méthode développée, consistant à faire le

lien entre les types de temps et les inversions, nous a permis, basée sur une projection climatique d'ARPEGE, de proposer des scénarios d'évolution pour l'occurrence des inversions et de prédire une diminution des types de temps déclencheurs d'inversion et une augmentation des types de temps non déclencheurs d'inversion ; le résultat final est une baisse potentielle des événements d'inversion dans le futur. Cependant, il faut prendre en compte toutes les incertitudes qui peuvent affecter cette méthode : celles liées aux scénarios d'émission future des GES, aux différentes simulations utilisées, à la connaissance des processus physiques, à la désagrégation et aux différences entre les méthodes de désagrégation, et surtout les incertitudes reliées à la variabilité atmosphérique intrinsèque des types de temps. Tant qu'il est possible d'estimer l'impact de chaque type de temps sur un site hydrologique spécifique, la méthode déployée ici pourra être appliquée à d'autres études d'impact du changement climatique.

6. Synthèse

Le changement climatique est un constat, effectué depuis quelques dizaines d'années dans le monde entier. Les études menées par l'IPCC montrent une évolution très rapide de ce changement au XX^{ème} siècle, et une continuité pour le siècle actuel grâce aux différentes simulations climatiques globales. A l'échelle régionale, grâce aux méthodes de désagrégation d'échelle, des simulations encore plus précises permettent de déterminer le risque potentiel de diminution de débit moyen des rivières, d'augmentation de la température moyenne et de diminution moyenne des précipitations, bien que beaucoup de disparités régionales et saisonnières existent. L'avenir des événements extrêmes est beaucoup mieux simulé : les périodes de sécheresse seraient de plus en plus longues, fréquentes et intenses et les jours de précipitations intenses augmenteraient en fréquence en hiver. En ce qui concerne les rivières, les crues seraient plus importantes en hiver et les étiages plus sévères en été, bien que l'incertitude des résultats reste très importante.

Une étude de l'impact du changement climatique sur le Val d'Orléans, à travers les résultats d'une méthode de désagrégation d'échelle statistique couplés aux

occurrences d'inversions de courant des sources du Loiret, a été menée dans le cadre de la thèse (Joigneaux et al., 2011). La méthode utilisée pour déterminer les inversions de courant dans le Val d'Orléans diffère néanmoins de celle évoquée dans le Chapitre 1, utilisant les hauteurs d'eaux de la Loire et du Dhuy. Ici, les débits des deux rivières ont été utilisés, d'une part, pour leur facilité d'acquisition dans la banque de données Hydro (www.hydro.eaufrance.fr), et d'autre part par l'utilisation plus actuelle de cette unité par rapport aux hauteurs, dans la communauté des hydrologues. La relation hauteur-débit de la Loire a été démontrée stable sur l'actuel : en comparant les indices d'inversion calculés à partir des hauteurs et des débits, le nombre et la fréquence des indices sont sensiblement les mêmes.

Dans cet article, les résultats du couplage évolution prédite des types de temps et occurrences d'inversions de courant ont pu montrer qu'une diminution potentielle du risque d'inversion de courant pourrait avoir lieu à la fin du siècle, selon les simulations utilisées. Cette conclusion ne peut être que positive quant au devenir de la qualité de l'eau souterraine dans le karst. Cependant, il convient de dresser un bilan géochimique actuel des eaux souterraines, afin de déterminer le fonctionnement du réacteur karstique en termes de processus géochimiques.

Chapitre III

Géochimie des eaux du Val d'Orléans – Analyse des éléments majeurs, éléments traces et isotopes stables de l'eau

1. Introduction et connaissances sur la géochimie des systèmes karstiques et du Val d'Orléans

La chimie des eaux de sources karstiques peut connaître des variations importantes pendant une année hydrologique (Perrin, 2007). Ces variations sont généralement reliées à des événements de crue (Kiraly and Mueller, 1979) et aux cycles annuels pour quelques paramètres. Les changements observés pendant les crues sont considérés comme étant liés à l'hétérogénéité des aquifères karstiques.

En effet, les aquifères carbonatés dans les environnements karstiques sont très complexes en raison des hétérogénéités à l'intérieur du système aquifère et les propriétés fondamentales de recharge de l'eau, d'écoulement d'eau souterraines et de stockage de l'eau peuvent être extrêmement variables (Lakey et Krothe, 1996 ; Geier et al., 2008).

La recharge des systèmes karstiques peut se faire à partir d'écoulements concentrés, comme les pertes de surface des rivières, ou par infiltration diffuse de l'eau de pluie et des petites rivières (Phillips et Walls, 2004). Ces systèmes sont caractérisés par une dualité des processus de recharge (Kiraly, 2003): d'un côté, la recharge directe dans le système des conduits karstiques peut être très rapide et hautement localisée. De l'autre, la recharge diffuse dans des blocs matriciels à faible perméabilité est lente et distribuée à travers le bassin versant entier.

Plusieurs études existent sur le suivi des paramètres physiques et chimiques de l'eau afin de déterminer les caractéristiques des aquifères karstiques et des réactions qui peuvent s'y passer (Perrin, 2007, Moore, 2009, Lang et al., 2006). L'étude des éléments majeurs et traces met en évidence les réactions d'oxydo-réduction, les processus d'adsorption/désorption et l'entrée de différentes eaux de surface dans l'aquifère.

Afin de fournir des informations sur les temps de transfert, de résidence et le mouvement et mélange des masses d'eau, les traceurs naturels comme les isotopes stables de l'oxygène et hydrogène peuvent être utilisés parce qu'ils ne sont altérés que par des processus physiques comme la diffusion, la dispersion, le mélange et

l'évaporation, et peuvent se comporter de manière conservative (Lakey et al., 1996, Long, 2004, Katz, 1998 ; Aquilina et al., 2005).

L'objectif de ce chapitre est de caractériser le réacteur chimique que constitue le karst du Val d'Orléans, à partir d'observations ponctuelles des eaux de surface et des eaux souterraines. Bakalowics (1979) désigne l'eau comme un vecteur d'informations : informations sur le milieu traversé (la roche carbonatée), sur le temps de transfert des eaux, sur les réactions d'oxydo-réductions et autres processus pouvant se passer dans le karst. Etudier la géochimie des eaux entrant dans le système karstique et en sortant au niveau des émergences donne une idée de ces différentes informations. Dans le Val d'Orléans, plusieurs études et thèses ont examiné ces différents processus. Mais la majorité des études géochimiques faites dans le Val d'Orléans concerne avant tout la Loire.

Dans les années 1990, un suivi sur plusieurs années des paramètres physico-chimiques dans la Loire est effectué à des pas de temps très faibles (horaire, journalier), permettant ainsi d'établir une surveillance hydroécologique du fleuve à partir de méthodes statistiques sur les indicateurs de la qualité de l'eau (pH, température, oxygène dissous et conductivité) (Moatar et al., 1999 ; Moatar et al., 2001 ; Moatar et al., 2009 a et b).

Une analyse de l'évolution de la température de la Loire entre 1976 et 2003 a permis de reconstituer les températures fluviales depuis 1881 (Moatar et Gailhard, 2006), montrant que la température a augmenté du fait du réchauffement de la température de l'air et de l'hydraulicité plus faible ces dernières années.

En 1999, Négrel étudie la distribution temporelle d'espèces chimiques dans les sédiments et les matières en suspension de la Loire à Orléans, afin de déterminer le rôle de ces matériaux pour transporter des éléments polluants (Négrel et Grosbois, 1999).

En 1998, la thèse et une publication de Grosbois donne une idée des contributions naturelles et anthropiques de la géochimie des eaux de la Loire, à travers l'étude des éléments majeurs et éléments traces dans la fraction dissoute et particulaire, sur plusieurs sites de la Loire, en particulier Orléans. Son suivi temporel et spatial sur deux cycles hydrologiques étant pour son étude destiné à estimer le taux d'érosion chimique et mécanique dans le bassin versant de la Loire, il a cependant fourni une

description chimique des eaux très précise, en particulier pour les éléments traces et leurs origines (Grosbois, 1998; Grosbois et al., 2000).

A partir des années 1980, la prise en compte de la géochimie des émergences pour la compréhension du système fluvio-karstique est systématique.

En 1983, Chéry est le premier à faire un état des lieux de la chimie des Sources du Loiret et des différences avec la Loire. Se basant sur l'étude de paramètres physiques tels que température de l'eau, pH, oxygène dissous, conductivité, et de l'étude des ions majeurs, il parvient à fournir des conclusions sur les variations de ces paramètres entre les entrées et les sorties du système karstique, et sur les variations temporelles à l'échelle d'un cycle hydrologique (Chéry, 1983).

En 1991, Gonzalez effectue également un suivi des émergences du Loiret afin de caractériser les échanges entre la Loire et l'aquifère des calcaires de Beauce, au cours duquel les paramètres physiques et les ions majeurs sont mesurés.

En 1998, Albéric et Lepiller étudient plus particulièrement les réactions d'oxydation de la matière organique dans le karst, en suivant deux crues de la Loire à travers l'étude physique et des ions majeurs également.

Le Borgne et al., en 2006, font un bilan des impacts hydrogéochimiques dans le réseau karstique grâce aux éléments majeurs et une quantification de leur modèle de confinement dynamique de l'aquifère.

Les études géochimiques des pertes de la Loire dans le Val d'Orléans et des émergences sont donc jusqu'à présent uniquement focalisées sur l'étude des ions majeurs et des paramètres physiques. Dans ce chapitre, les premières analyses isotopiques de l'eau et des éléments traces des émergences sont étudiées avec les éléments majeurs. L'objectif est de caractériser les réactions et les mélanges d'eaux se passant dans le réacteur chimique en fonction de différentes périodes hydrologiques, pour ensuite statuer sur le comportement des produits phytosanitaires et pharmaceutiques dans le système (Chapitre IV). Le but de cette étude n'est pas d'établir une chronique détaillée de chaque paramètre ou élément chimique, ce travail ayant déjà été réalisé auparavant, ni de déterminer les conséquences de la qualité des eaux souterraines pour les besoins en traitement au niveau des captages d'alimentation, mais bien d'étudier pendant une période donnée (2008-2010) le comportement des différents paramètres et éléments suivant l'hydrologie du site.

2. Prélèvements d'eaux dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy

Les eaux de surface du Val et souterraines ont été prélevées entre mars 2008 et mars 2010. Une partie des analyses a été effectuée par le laboratoire MMA du BRGM ; cette collaboration s'est faite uniquement dans le cadre de la thèse, cette dernière ne s'intégrant pas dans un projet de recherche plus large.

Le choix des points d'observation est basé sur l'historique des données géochimiques du Val d'Orléans (cf paragraphe § 1) et sur les observations actuelles de l'hydrologie du Val. Les eaux de surfaces étudiées sont ici la Loire à Saint Denis de l'Hôtel et le Dhuy à Orléans la Source.

Il a été écrit précédemment (chapitre I) que les principales pertes de Loire se situent entre Châteauneuf sur Loire et Jargeau/Saint Denis de l'Hôtel principalement. Pendant la thèse, les observations de terrain ont pu montrer l'exactitude de ce fait et les prélèvements en Loire se sont déroulés proches de ces pertes temporaires.

La localisation des prélèvements dans le Dhuy a été choisie par sa proximité avec la Source du Bouillon.

Les prélèvements dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy se sont effectués à fréquence bi-mensuelle pendant deux ans. Par ailleurs, des prélèvements ponctuels quotidiens ont été réalisés en période de crue (novembre 2008) et en période d'étiage (août 2008). (Fig. 17).

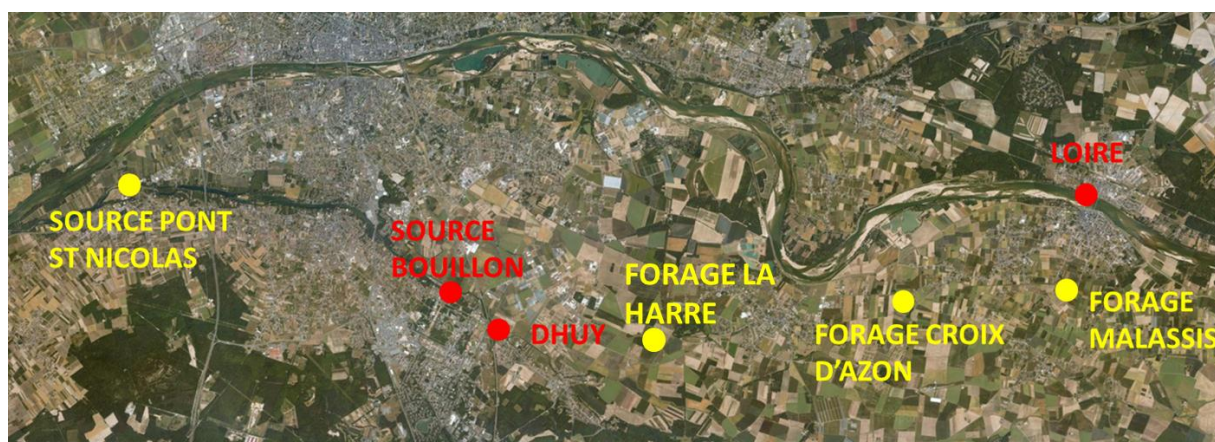


Figure 17 : Carte de localisation des points de prélèvements de mars 2008 à mars 2010 (en rouge, les points de prélèvement bi-mensuels, à l'étiage 2008 et pendant la crue 2008 ; en jaune, les points prélevés durant l'étiage 2008 uniquement)

Pendant l'étiage 2008, une autre source du Loiret (Source du Pont Saint Nicolas), trois puits ou forages du Val (Fig. 17) et une autre rivière locale (Anche) ont également été analysés. La localisation de tous les points de prélèvements est résumée dans le tableau 1.

Type	Nom	Localisation	Longitude	Latitude
Eaux de surface	Loire	Saint Denis de l'Hôtel	02°07'23.3"E	47°52'15.7"N
Eaux de surface	Dhuy	Orléans la Source	01°56'38.4"E	47°50'57.6"N
Eaux de surface	Anche	Châteauneuf sur Loire	02°12'02.3"E	47°52'36.2"N
Eaux souterraines	Source du Bouillon	Orléans la Source	01°56'14.5"E	47°51'00.9"N
Eaux souterraines	Source du Pont Saint Nicolas	Saint Hilaire Saint Mesmin	01°50'26.4"E	47°52'20.4"N
Eaux souterraines	Forage la Harre	Saint Cyr en Val	01°59'48.4"E	47°50'35.4"N
Eaux souterraines	Forage Malassis	Jargeau	02°07'02.7"E	47°51'04.9"N
Eaux souterraines	Forage Croix d'Azon	Sandillon	02°04'05.8"E	47°50'56.7"N

Tableau 1 : Localisation des points de prélèvements des eaux dans le Val d'Orléans

Les données géochimiques de plusieurs forages AEP du Val d'Orléans ont également été étudiées : disponibles sur le site ADES (<http://www.ades.eaufrance.fr>), elles permettent d'apporter dans le paragraphe § 6 de ce chapitre et dans le paragraphe § 4 du chapitre IV des précisions sur l'état qualitatif du milieu matriciel dans le karst, en termes de concentrations en éléments traces et produits phytosanitaires.

a) Eléments majeurs

Les eaux recueillies pour l'analyse des éléments majeurs ont été prélevées pendant six périodes hydrologiques (Tabl. 2) : trois périodes de hautes eaux (12/03/08 au 18/06/08 ; 29/10/08 au 18/05/09 ; 3/12/09 au 15/03/10), deux périodes d'étiage (1/07/08 au 14/10/08 ; 24/06/09 au 16/11/09) et une période particulière de crue de la Loire (4/11/08 au 13/11/08). Durant ces périodes, les paramètres physico-chimiques de l'eau ont été mesurés (pH, température, O₂ dissous, conductivité, potentiel rédox Eh).

Les échantillons ont été prélevés dans des tubes Greiner en polystyrène (Ventile PS ST) et ont été filtrés à 0.45µm (Minisart NML). Pour les cations, les échantillons ont été acidifiés avec HNO₃ (1/10). Sept éléments majeurs ont été recherchés par chromatographie à phase ionique: chlorures, nitrates, sulfates, sodium, potassium, calcium et magnésium. La teneur en bicarbonates des échantillons a été calculée en fonction du pH de l'eau et de l'alcalinité déterminée par la méthode de Gran.

b) Isotopes de l'eau

Les isotopes de l'eau δD et $\delta^{18}O$ ont été analysés sur les eaux prélevées d'août 2008 à septembre 2009. Par conséquent quatre périodes hydrologiques seulement sont étudiées : les deux étiages 2008 et 2009, la crue de novembre 2008 et la période de hautes eaux de novembre 2008 à mai 2009 (Tabl. 2).

Les eaux ont été récupérées dans des flacons 50mL LDPE (Buerkle) et analysées par le laboratoire MMA du BRGM par spectrométrie de masse en phase gazeuse, par la méthode d'équilibration avec un gaz (H₂ pour l'hydrogène, CO₂ pour l'oxygène).

c) *Eléments traces*

Les éléments traces ont été analysés sur des eaux prélevées entre août 2008 et septembre 2009 également. Seules trois périodes hydrologiques sont étudiées : les deux étiages (2008 et 2009) et la crue de novembre 2008 (Tabl. 2).

Les eaux ont été récupérées dans des flacons 50mL LDPE (Buerkle). Les échantillons ont été analysés par le laboratoire MMA du BRGM par ICP-MS et onze éléments ont été recherchés : le fer, l'arsenic, le vanadium, l'uranium, le plomb, le zinc, le cuivre, le manganèse, le molybdène, le chrome et le cadmium.

Périodes de hautes eaux				Périodes d'étiage	
Mars 08-Juin 08	Oct 08-Mai 09	Déc 09-Mars 10	Crue Nov 08	Juillet 08-Oct 08	Juin 09-Nov 09
Eléments majeurs	Eléments majeurs	Eléments majeurs	Eléments majeurs	Eléments majeurs	Eléments majeurs
			Eléments traces	Eléments traces	Eléments traces
			Isotopes	Isotopes	Isotopes

Tableau 2 : Analyses effectuées dans la Loire et la Source du Bouillon en fonction des périodes hydrologiques (Loire)

3. Paramètres physico-chimiques mesurés dans la Loire, le Dhuy et la Source du Bouillon

Pendant les deux ans de prélèvements, cinq paramètres physico-chimiques ont été mesurés in situ : saturation en oxygène dissous, température, pH, conductivité et potentiel d'oxydo-réduction (Annexe 1). Dans la première partie de cette section, une étude des chroniques existant sur la Loire est réalisée, afin de comparer nos résultats aux mesures contemporaines et antérieures. La seconde partie de la section se focalisera sur les résultats obtenus pendant cette étude, de mars 2008 à mars 2010. Il ne s'agit pas dans cette section de réaliser un suivi automatique en continu des différents paramètres et de les étudier avec des méthodes statistiques, mais de caractériser des périodes saisonnières distinctes.

a) Paramètres physiques mesurés dans la Loire à Jargeau : étude des chroniques existantes

De nombreuses chroniques de paramètres physiques existent pour la Loire depuis le début des années 2000. Elles permettent de suivre l'évolution de certains paramètres depuis 10 ans. Les données mesurées pendant la thèse présentées ici sont juste superposées aux chroniques déjà existantes, ceci afin de vérifier la cohérence de nos mesures. Les chroniques sont disponibles sur le site internet Osur Web de l'Agence de l'Eau Loire Bretagne (<http://osur.eau-loire-bretagne.fr/exportosur/action/Geographie>). Cette base de données regroupe l'ensemble des informations recueillies dans le cadre de la surveillance de la qualité des cours d'eau et des plans d'eau. Cependant, il s'agit de données ponctuelles non moyennées ; par conséquent il faut considérer avec précaution les grandes variations journalières visibles. Dans un premier temps, une sélection de paramètres a été faite à partir de cette base de données : d'un côté, les mêmes paramètres que ceux mesurés pendant cette thèse (pH, conductivité, température, saturation en oxygène dissous), de l'autre, des paramètres donnant une indication sur l'évolution de la Loire depuis 10 ans (matières en suspension, chlorophylle A, DBO5).

pH

Le pH mesuré en Loire dépend de l'activité photosynthétique et de la physico-chimie de l'eau. Entre 2001 et 2010 le pH reste compris entre 6.3 et 9.7 (Fig. 18). Les grandes variations visibles sur la figure 18 correspondent aux changements de saisons. Cependant, le pH évolue différemment d'une année à l'autre, car on ne distingue pas toujours le changement entre hiver et été sur le graphe. Ceci est peut-être dû aux variations journalières qui peuvent être également très importantes, les données étant des mesures instantanées. Entre 1990 et 1994, les différences de pH entre le jour et la nuit sont en effet très marquées (Moatar et al., 1999). Les données recueillies pendant la thèse sont proches de celles mesurées pendant la même période par les réseaux de surveillance de la qualité des cours d'eau. En 10 ans, on constate cependant que les variations saisonnières sont de plus en plus fortes. Un changement de la quantité de rayonnement solaire et donc d'activité photosynthétique pourrait être à l'origine de ces plus grandes variations.

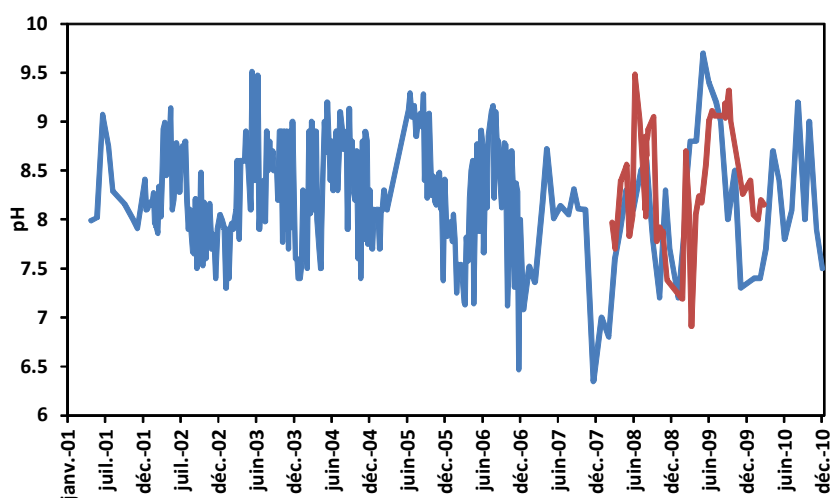


Figure 18 : Evolution du pH dans la Loire entre 2001 et 2010. En bleu : les données provenant du site Oscur-Web (AELB) ; en rouge : les données recueillies pendant la thèse

Conductivité

Généralement comprise entre 200 et 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$, elle peut atteindre 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ou chuter jusqu'à 110 (Fig. 19). Aucune évolution n'a été constatée pendant 10 ans. Les

mesures élevées sont plutôt notées pendant les étiages, grâce à la participation au débit d'étiage des eaux souterraines plus chargées par rapport à la Loire.

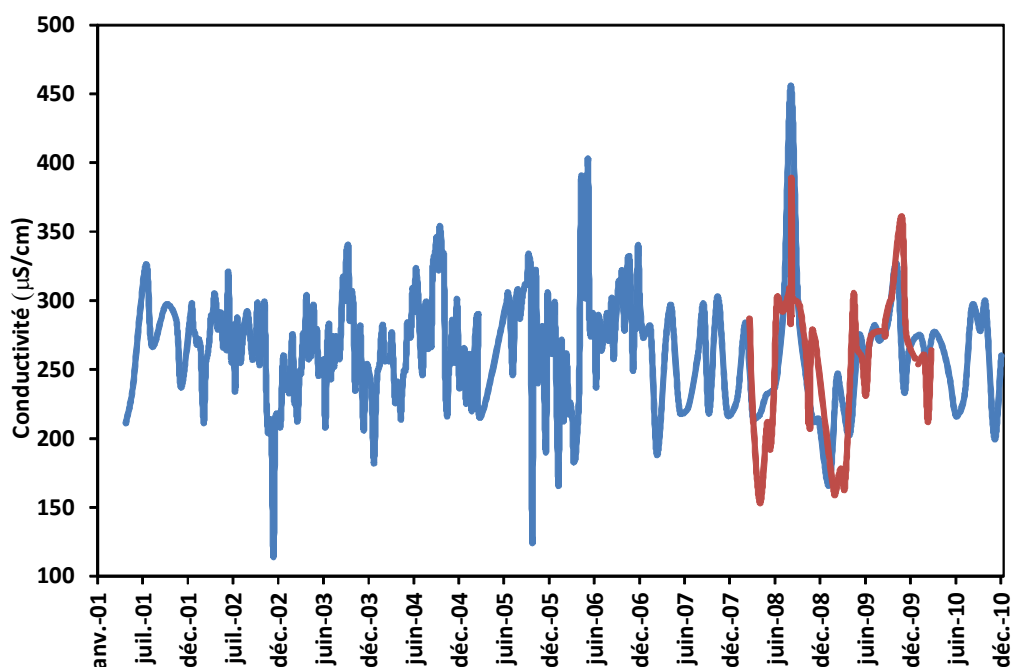


Figure 19 : Evolution de la conductivité dans la Loire entre 2001 et 2010. En bleu : les données provenant du site Oscur-Web (AELB) ; en rouge : les données recueillies pendant la thèse

Température

Les variations saisonnières sont parfaitement représentées (Fig. 20). Les mesures effectuées au cours de la thèse sont bien corrélées à celles faites par les réseaux de surveillance. Depuis 2001, il n'y a pas de hausse ou de chute visible des températures dans la Loire. A part un étiage relativement froid en 2007 (expliqué par des températures atmosphériques plus basses que la moyenne en juillet et août ; www.meteofrance.fr) et des hivers 2006-2007 et 2007-2008 (températures plus douce que la normale en janvier et février 2007 et 2008) sans chute drastique de température, les variations s'étendent de 0.9°C à 28.6°C. Entre 1976 et 2003, Moatar et Gailhard (2006) notent cependant une hausse des températures de l'eau due au réchauffement de la température de l'air mais aussi à cause d'une hydraulicité plus

faible ces dernières années. Cependant sur la figure 20 il est difficile de déterminer une véritable tendance à la hausse au début des années 2000.

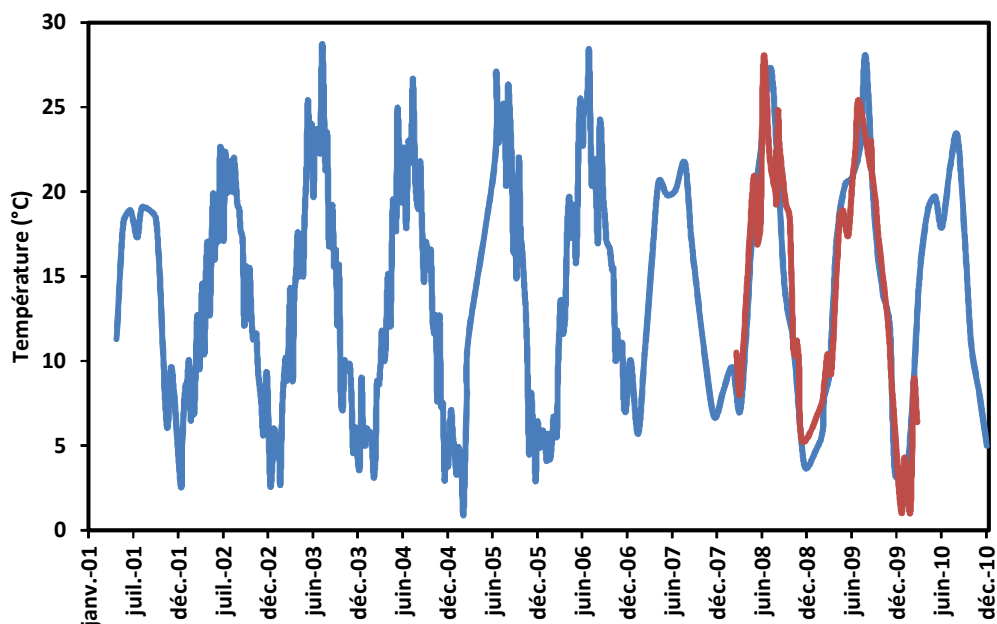


Figure 20 : Evolution de la température dans la Loire entre 2001 et 2010. En bleu : les données provenant du site Osur-Web (AELB) ; en rouge : les données recueillies pendant la thèse

Saturation en oxygène dissous

La saturation en oxygène dissous, en moyenne comprise entre 70 et 110%, varie énormément d'une mesure à l'autre (Fig. 21). Avant 2003, les mesures étaient cependant plus rapprochées qu'après cette date. Les valeurs les plus fortes sont mesurées pendant les étiages, en raison de la production par la photosynthèse qui excède rarement la consommation.

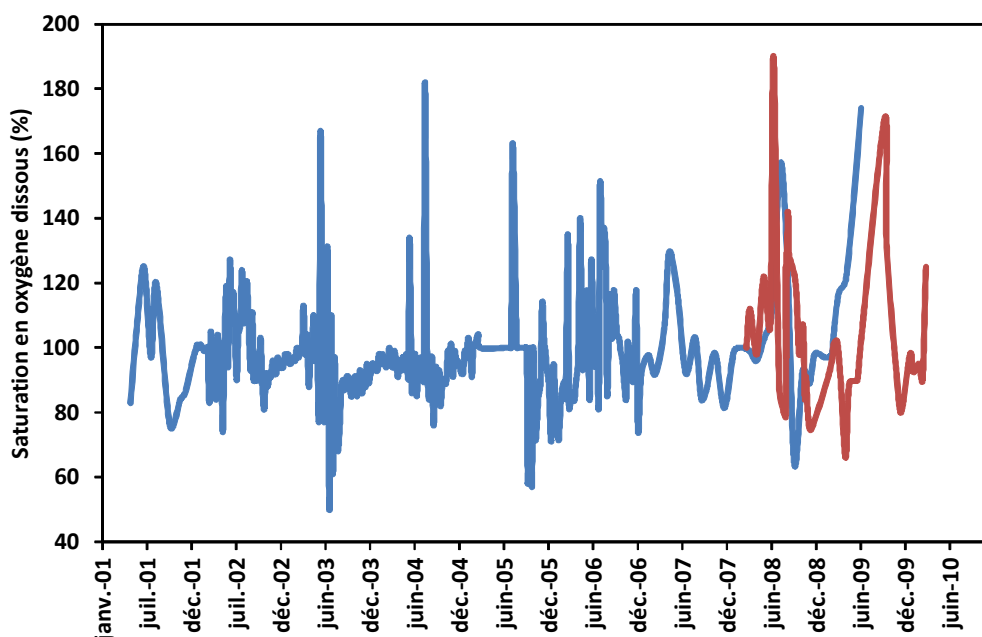


Figure 21 : Evolution de la saturation en oxygène dissous dans la Loire entre 2001 et 2010. En bleu : les données provenant du site Oscur-Web (AELB) ; en rouge : les données recueillies pendant la thèse

Chlorophylle A

La Loire à Orléans est un fleuve fortement soumis à l'eutrophisation : il contient des éléments nutritifs en quantité suffisante pour ne pas être limitant et donc connaît un développement important de phytoplancton (Moatar et al., 1999). De 2001 à 2009, les écarts suivant les saisons peuvent être très importants, avec une forte activité en été et une faible activité en hiver généralement. D'une année à l'autre, elle diffère suivant la précocité du printemps ou la longueur de l'été : il en résulte alors des variations interannuelles importantes (Moatar et al., 2009a). On peut voir que la teneur en chlorophylle dans la Loire baisse d'année en année depuis 2004, jusqu'à arriver à des valeurs pratiquement nulles même en août-septembre (Fig. 22). Cette absence de chlorophylle pourrait peut-être être liée à l'apparition invasive d'espèces consommatrices de phytoplancton (Brancotte et al., 2002).

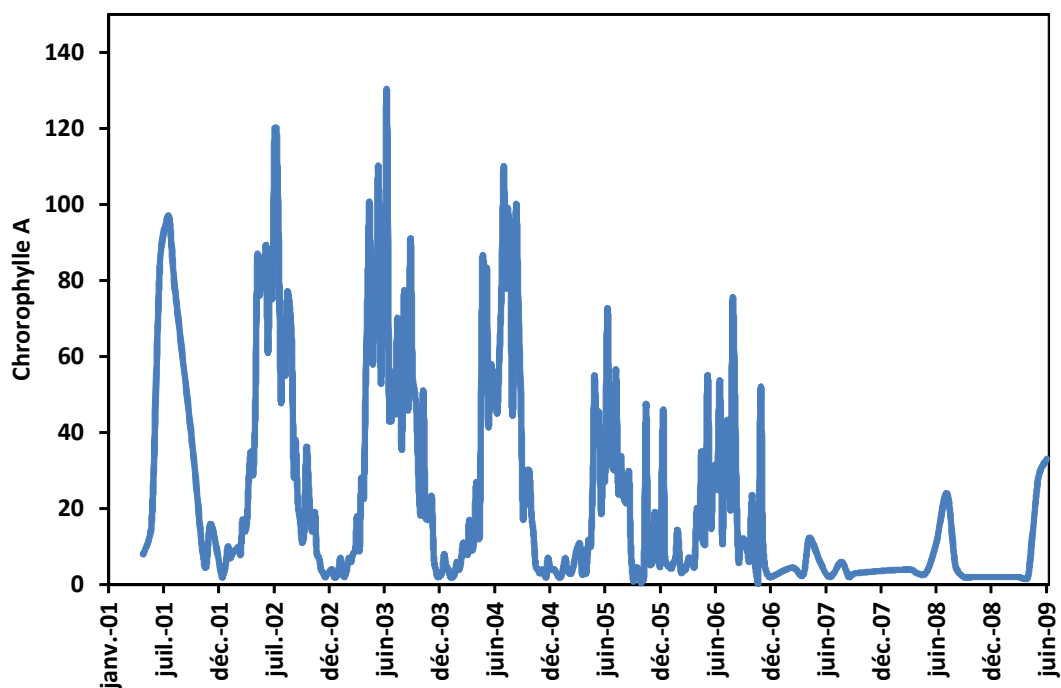


Figure 22 : Evolution de la chlorophylle A dans la Loire entre 2001 et 2009. (Données Osur-Web (AELB))

DBO5

La demande biochimique en oxygène (DBO) est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques (biodégradables) par voie biologique. Elle permet d'évaluer la fraction biodégradable de la charge polluante carbonée des eaux usées. Jusqu'en 2006, les teneurs mesurées sont cohérentes par rapport aux années précédentes (Fig. 23). A partir de cette date, les teneurs restent très faibles mais remontent néanmoins en été 2009.

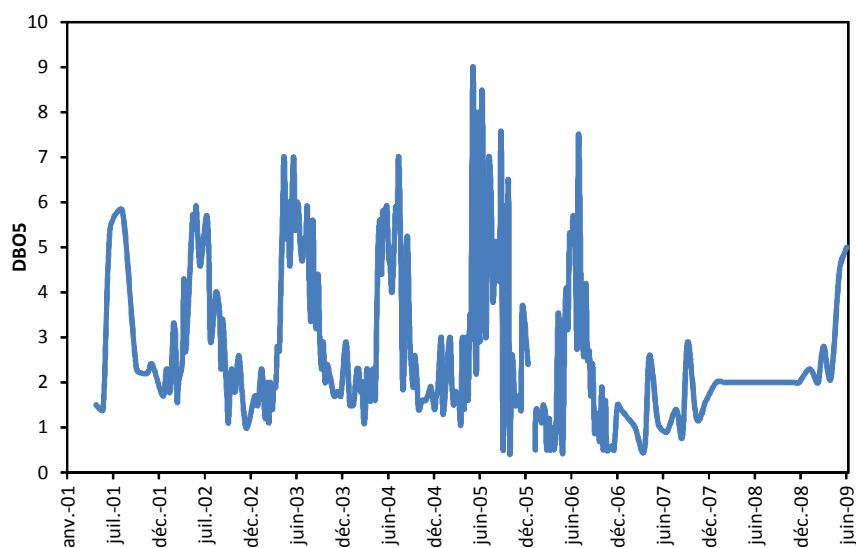


Figure 23 : Evolution de la DBO5 dans la Loire entre 2001 et 2009 (Données Osur-Web (AELB))

b) Paramètres physiques mesurés dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy

De mars 2008 à mars 2010, le pH, la saturation en oxygène dissous, la température, la conductivité et le potentiel Eh ont été mesurés in situ dans les trois points de prélèvement (Annexe 1).

Le tableau ci-dessous liste les principales caractéristiques de ces eaux :

	Source		Loire		Dhuy	
	Etiages	Hautes eaux	Etiages	Hautes eaux	Etiages	Hautes eaux
pH moy	7.77	7.77	8.78	8.00	7.70	7.56
pH min	7.65	7.12	7.78	6.91	7.36	6.72
pH max	7.9	8.07	9.48	8.7	8.44	8.16
Temp moy (°C)	16.94	11.81	21.16	10.86	19.21	11.00
Temp min (°C)	14.10	8.20	12.30	1.10	11.70	1.40
Temp max (°C)	18.10	15.00	28.00	20.90	24.10	19.70
O2 moy (%)	29	59	121	94	63	75
O2 min (%)	7	25	79	66	25	44
O2 max (%)	64	94	190	125	130	101
Conduct moy (µS/cm)	320	266	297	231	385	271
Conduct min (µS/cm)	227	177	231	153	260	161
Conduct max (µS/cm)	339	334	389	305	695	350
Eh moy brut (mV)	221	208	203	209	211	223
Eh min brut (mV)	103	55	80	65	92	88
Eh max brut (mV)	352	338	350	360	335	362

Tableau 3 : Paramètres physiques mesurés dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Loire

Les eaux de la Loire ont des caractéristiques physico-chimiques bien différenciées dans le temps (Tabl. 3). Quand on observe les variations sur l'ensemble des périodes hydrologiques, ce sont des eaux à pH nettement basiques, surtout en été (pH moyen de 8.78 en étiage et 8 en période de hautes eaux) avec des températures moyennes de 21.2°C en étiage et 10.9°C en période de hautes eaux. La saturation en oxygène dissous est élevée et varie en moyenne entre 121% en période estivale et 94% en période hivernale. La conductivité varie entre 300 $\mu\text{S/cm}$ en été et 231 $\mu\text{S/cm}$ en hiver.

Source du Bouillon

La Source du Loiret a des caractéristiques physico-chimiques beaucoup moins contrastées (Tabl. 3) : le pH moyen ne varie pas entre la période estivale et hivernale (7.77 en été et en hiver). La température varie entre 16.9°C en moyenne en période d'étiage et 11.8°C en période de hautes eaux. La saturation en oxygène dissous varie entre 29% en été en moyenne et 59% l'hiver. La conductivité n'est pas très élevée pour une eau souterraine (par rapport aux valeurs mesurées dans les forages : paragraphe § 3c): entre 320 $\mu\text{S/cm}$ en été et 266 $\mu\text{S/cm}$ en hiver en moyenne.

Les paramètres physico-chimiques mesurés dans la Source du Bouillon sont donc moins variables que dans la Loire mais les différences entre l'eau de surface et l'eau souterraine restent relativement faibles.

Comparaison Loire et Source du Bouillon

Les variations spatiales et temporelles de pH entre la Loire et la Source du Bouillon (Fig. 24) s'expliquent par différents facteurs : en été, le pH dans la Loire peut atteindre jusqu'à 9.5 en raison des processus de photosynthèse plus importants durant cette période. Pendant le transit souterrain de l'eau, le CO_2 n'est pas consommé en raison de l'absence de lumière, mais des phénomènes de respiration et de dissolution des carbonates vont intervenir et faire diminuer le pH. En hiver, le pH de la Loire est plus faible qu'en période estivale, à cause de la diminution de

consommation de CO₂ par la photosynthèse. Le pH de la Source du Bouillon sera lui pratiquement constant par rapport à l'été.

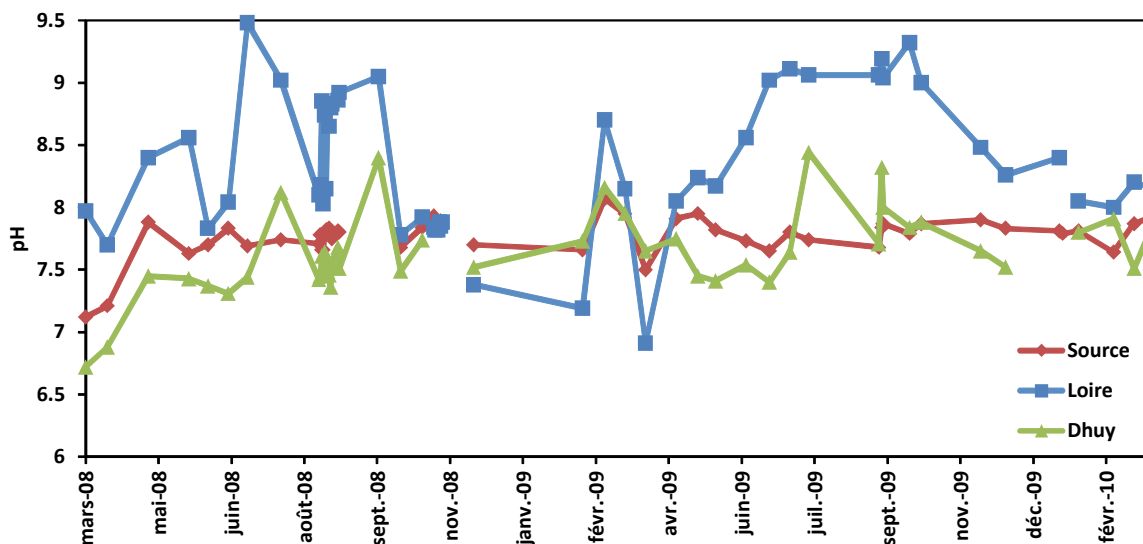


Figure 24 : Evolution du pH dans les eaux de Loire, Dhuy et Source du Bouillon de 2008 à 2010

Le fait que les températures enregistrées dans le Bouillon varient moins que dans les eaux de surface est dû au passage de l'eau dans le karst (Fig. 25) : la température des eaux de Loire est représentative de celle de l'air et donc très variable, et lorsque les eaux de surface passent dans le réservoir souterrain, la roche encaissante va avoir tendance à réchauffer l'eau froide de Loire en hiver et à refroidir l'eau chaude de Loire en période estivale. Cependant la température de la Loire peut également être influencée par les apports d'eau souterraine en été (Moatar et Gailhard, 2006).

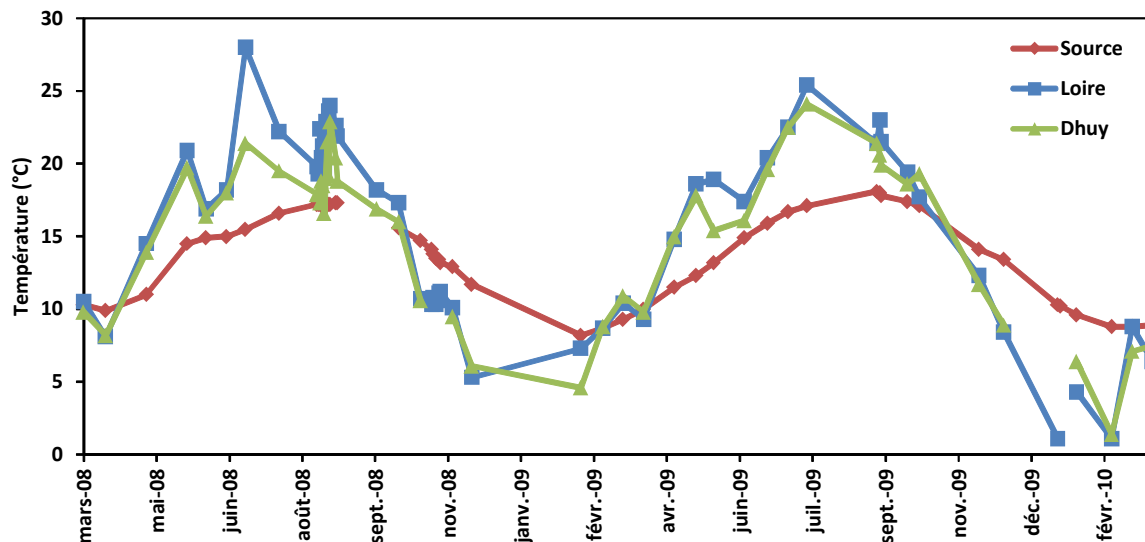


Figure 25 : Evolution de la température dans les eaux de Loire, Dhuy et Source du Bouillon de 2008 à 2010

En été, les différences d'oxygène dissous entre eaux de surface et souterraine peuvent être très élevées (Fig. 26). Les teneurs en oxygène dissous sont systématiquement supérieures dans la Loire par rapport à la Source du Bouillon. L'absence de photosynthèse dans le karst explique que l'oxygène n'est pas renouvelé dans le milieu souterrain alors que les teneurs sont très fortes dans les eaux de surface. Durant les deux étiages considérés, il n'y a cependant pas eu d'observation d'anoxie totale dans la Source du Bouillon, bien que ce phénomène se soit déjà produit par le passé (Albéric et Lepiller, 1998 ; Chéry, 1983).

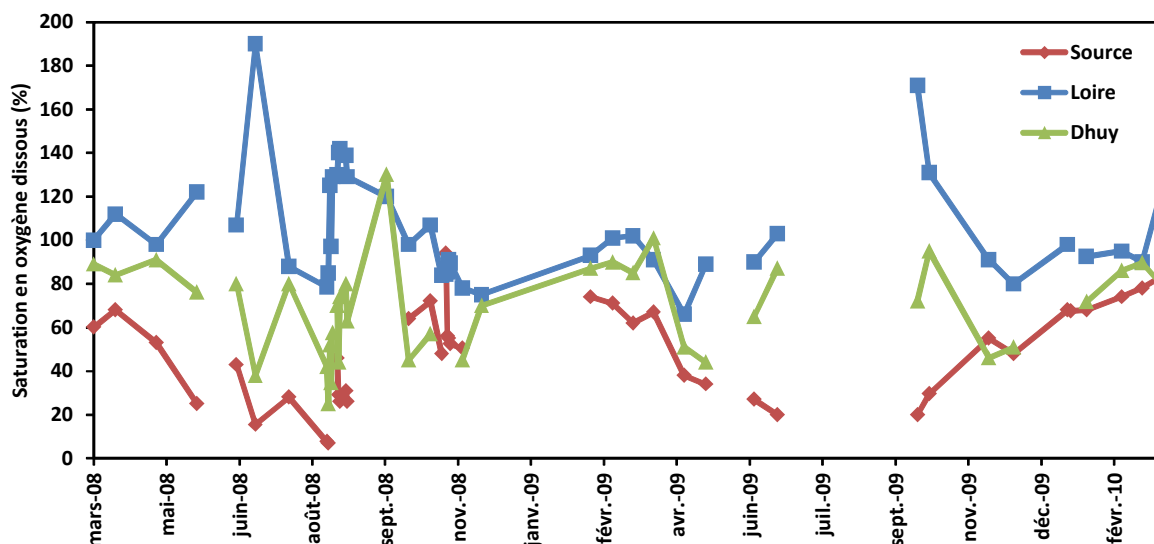


Figure 26: Evolution de la saturation en O₂ dissous dans les eaux de Loire, Dhuy et Source du Bouillon de 2008 à 2010

La conductivité d'une eau dépend de sa teneur en ions dissous : on pourrait donc s'attendre à une forte augmentation de la conductivité des eaux lors du passage dans le karst en raison de la dissolution des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} principalement. On constate une augmentation entre l'eau de surface et souterraine mais celle-ci reste relativement faible (Fig. 27). La rapidité du transfert de la masse d'eau principale (environ 3 jours) entre les pertes de Loire et la Source du Bouillon, la faible capacité de dissolution des eaux de Loire (induisant un pH élevé), ou encore une quantité insuffisante de réactifs entrant dans le karst expliqueraient cette augmentation modérée de la conductivité.

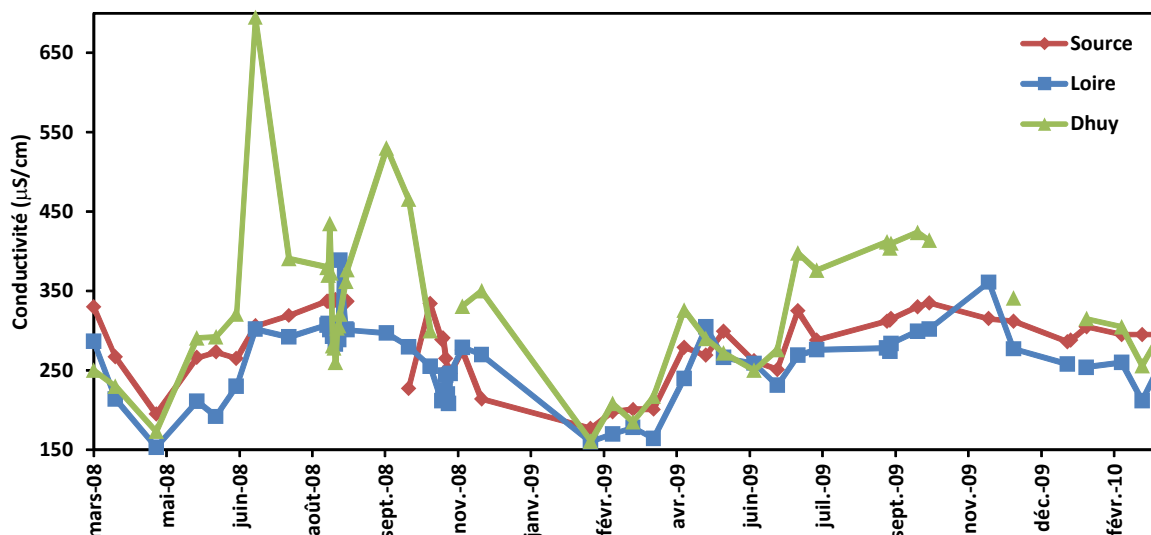


Figure 27 : Evolution de la conductivité dans les eaux de Loire, Dhuy et Source du Bouillon de 2008 à 2010

En 3 jours, les caractéristiques des eaux quittant la Loire et arrivant au Bouillon ont donc changé : l'eau souterraine a gagné en température en hiver/diminué en température en été, gagné en conductivité, perdu en pH et en oxygène dissous.

Source du Bouillon pendant la crue de novembre 2008

Lors de cette période hydrologique particulière, le pH, la saturation en oxygène dissous, la turbidité, la température et la conductivité de la Source du Bouillon ont été mesurés en continu (données de Stéphane Binet) avec le débit. Bien que ce dernier ne fasse pas partie des paramètres physico-chimiques, il est intéressant de le relier avec les cinq paramètres cités (Fig. 28). Les pics de débit et de turbidité dans la Source du Bouillon sont mesurés le 9 novembre. Ce pic de turbidité peut correspondre soit : à l'entraînement des sédiments déjà présents dans l'aquifère dans les conduits karstiques lors d'une circulation d'eau à haute vitesse, soit à des sédiments de surface introduits par les pertes de la rivière (Massei et al., 2003 ; Vesper et White, 2003), soit aux deux phénomènes concomitants. Le pic d'oxygène dissous est enregistré un jour avant, le 8 novembre. La température chute tout au long de la période de crue et se stabilise le 12 novembre. La conductivité diminue également jusqu'au 11 novembre puis augmente ensuite. Le pH diminue jusqu'au 6-

7 novembre puis augmente progressivement jusqu'à un plateau à partir du 10 novembre.

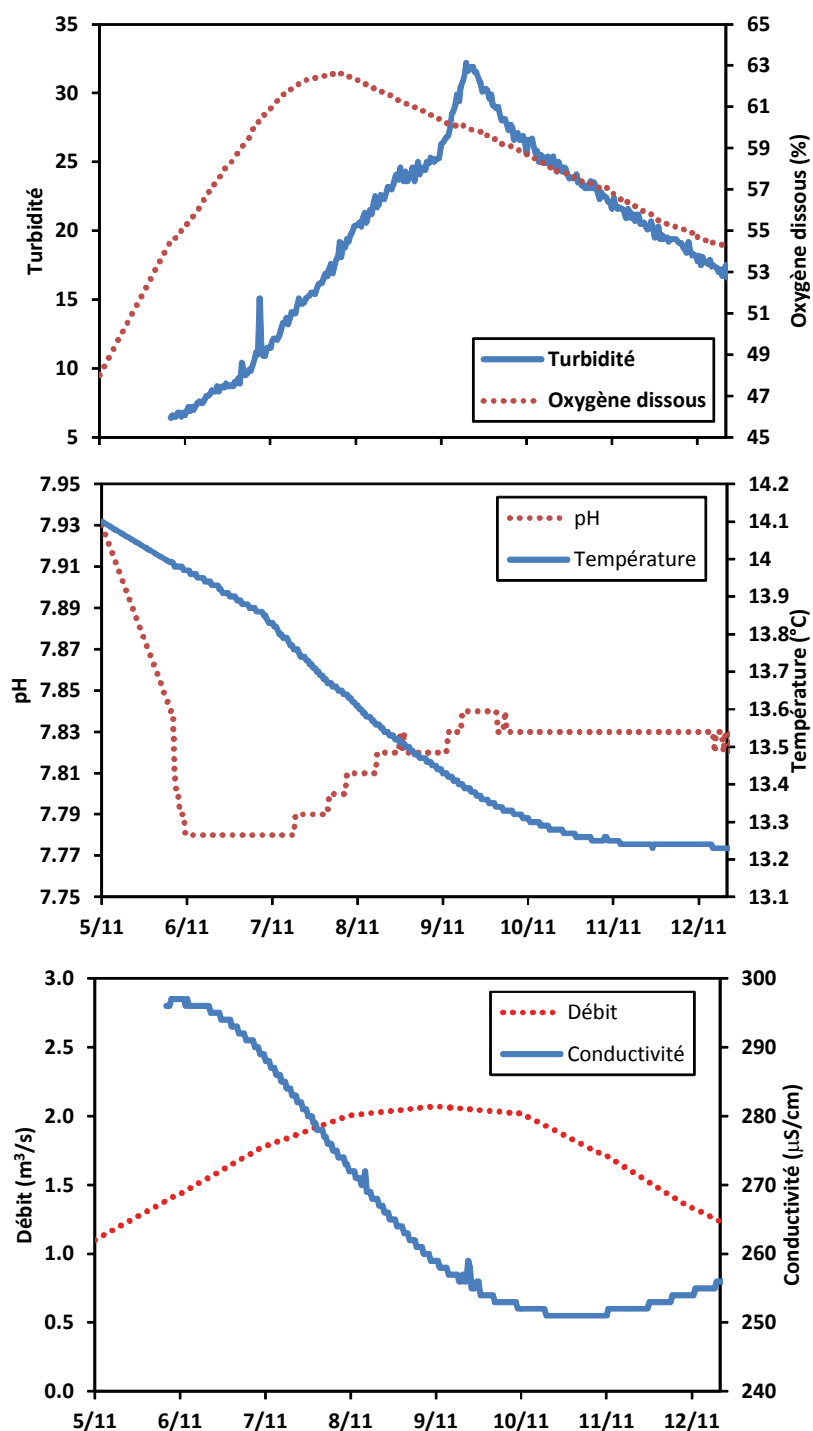


Figure 28 : Paramètres physiques et débit mesurés pendant la crue dans la Source du Bouillon

Dhuy

Les paramètres mesurés dans la rivière du Dhuy (Tabl. 3) montrent des caractéristiques différentes de celles de la Loire, en raison de sa taille mais aussi des dimensions de son bassin versant et des apports qu'elle peut recevoir. Les eaux du Dhuy ont un pH qui se rapproche de celui de la Source, bien que les valeurs soient plus basses en été généralement. Le pH varie entre 7.7 en été et 7.5 en hiver en moyenne. Les températures sont celles des eaux de surface locales et se rapprochent donc de la Loire, entre 11 et 19°C suivant la saison en moyenne. C'est une rivière moyennement oxygénée, avec un déficit qui peut être très élevé en été (jusqu'à 25% de saturation en O₂ dissous), et qui en moyenne a un taux de saturation entre 63% en été et 75% en hiver. Une des caractéristiques particulières du Dhuy est sa conductivité qui peut varier énormément d'un prélèvement à l'autre. Une conductivité à presque 700µS/cm a été enregistrée en été ; sa moyenne est largement supérieure à celle de la Loire et de la Source du Bouillon, toute l'année.

c) Paramètres physiques mesurés dans la Source du Pont Saint Nicolas et les forages du Val à l'été 2008

Source du Pont Saint Nicolas

La Source du Pont Saint Nicolas a les mêmes caractéristiques physiques que la Source du Bouillon. La seule différence notable est au niveau des températures qui sont 1°C plus basses que celles de la Source du Bouillon (Annexe 1).

Les forages

Le pH des forages varie entre 6.6 et 7.7, donc très éloigné du pH de la Loire. Le pH le plus bas est mesuré ponctuellement dans le forage de la Croix d'Azon, mais en moyenne c'est le puits de la Harre qui a les valeurs les plus basses, la Croix d'Azon et Malassis étant assez proches de la Source du Bouillon.

La conductivité du forage de Malassis est équivalente à celle des Sources pendant toute la période. La conductivité du forage de la Croix d'Azon est légèrement

supérieure, entre 450 et 610 μ S/cm environ, et celle du puits de la Harre est très forte, aux alentours de 1100-1150 μ S/cm.

Les températures varient de 17.5 à 19.6°C pour Malassis, et sont donc comprises entre les températures mesurées dans la Loire et la Source. Les températures pour la Croix d'Azon varient peu, entre 13 et 13.5°C. Les températures pour la Harre sont intermédiaires, entre 13.8 et 16.1°C.

La saturation en oxygène dissous est plus importante dans les 3 forages que dans la Source du Bouillon : elle varie entre 15.5 et 60%.

La composition de l'eau provenant du forage de Malassis est donc différente de celle de la Loire et de la Source du Bouillon, constituant un intermédiaire entre les deux, puisque la saturation en oxygène, la conductivité et la température ont des valeurs comprises entre celles de la Loire et celles du Bouillon. Cependant son pH est plus faible qu'à l'émergence (moyenne de 7.47).

La composition des eaux des forages de la Croix d'Azon et de la Harre est plus éloignée de celle de la Loire que celle de Malassis : la conductivité mesurée est beaucoup plus forte et la température très basse. Ce sont des eaux qui ont passé plus de temps dans le karst et qui ont eu le temps d'acquérir les caractéristiques des eaux souterraines.

Malassis et la Croix d'Azon sont des forages assez profonds (respectivement 22m et 27m) par rapport à la Harre (profondeur de 8.5m). Malassis pourrait être plus représentatif d'un drain principal direct entre la Loire et la Source, alors que la Croix d'Azon se situerait plutôt dans la zone matricielle. Par contre, le puits de la Harre serait peut-être situé dans les alluvions, au vu de sa profondeur.

d) Comparaison avec les paramètres mesurés en 1979-1980

Un suivi en continu des paramètres physico-chimiques de la Loire, de la Source du Bouillon et d'une autre source a eu lieu à la fin des années 1970, dans le cadre d'une thèse (Tabl. 4 ; Chéry, 1983). Pouvoir comparer nos données actuelles à

d'anciennes chroniques nous permet de déterminer si les caractéristiques physico-chimiques des eaux de la Loire et des émergences ont pu varier en 30 ans.

		Temp (°C)	O ₂ (%)	pH
Loire	min	0,8	75,8	7,58
	moy	12,3	108,5	8,63
	max	24,5	172,4	9,96
Source du Bouillon	min	8,9	0	7,51
	moy	12,1	28,3	7,76
	max	16	63	7,9
Source de la Pie	min	10,1	0	7,25
	moy	12,2	22,9	7,6
	max	14,9	52,1	7,76

Tableau 4 : Paramètres physico-chimiques mesurés dans la Loire et deux Sources du Loiret entre novembre 1979 et octobre 1980 (Chéry, 1983)

Les mesures effectuées dans les années 1979-1980 n'ont concerné qu'une année hydrologique. Il convient donc d'être prudent quant à la comparaison avec les données de cette étude (sur deux cycles hydrologiques) et aux conclusions que l'on peut en déduire.

La température est un paramètre qui semble clairement avoir évolué en 30 ans. Dans la Loire, la moyenne annuelle est plus élevée aujourd'hui de 3.7°C. Les minimum sont sensiblement les mêmes, et on note une différence de 3.5°C pour les températures maximales. Dans la Source du Bouillon, les observations sont identiques que dans la Loire mais avec des différences moins marquées : la moyenne a augmenté de 2.3°C, les minima sont identiques et la température maximale mesurée est de 2.1°C plus élevée aujourd'hui. Cette hausse de température, constatée dans plusieurs rivières, est à relier avec l'augmentation de la température de l'air au cours des dernières décennies et avec la baisse des débits des rivières (Moatar et Gailard, 2006 ; Mohseni et Stefan, 1999 ; Webb et al., 2008).

En 30 ans, le pH des eaux a diminué pour la Loire. Avec une moyenne annuelle de 8.3 aujourd'hui, le pH est devenu un peu plus acide que dans les années 1980. La valeur minimale il y a 30 ans était supérieure de 0.6 à aujourd'hui, et la valeur maximale atteignait presque 10, alors qu'entre 2008 et 2010 le pH a atteint 9.5 au

maximum. Pourquoi l'eau de Loire est-elle plus acide aujourd'hui qu'il y a 30 ans ? Cette diminution de pH pourrait être reliée à des rejets de STEP plus fréquents et/ou une augmentation du CO₂ dans l'eau. Dans la Source du Bouillon, le pH moyen n'a pas changé. Par contre le pH minimum est plus bas aujourd'hui (de 0.4) et le pH légèrement maximum plus élevé qu'il y a 30 ans (de 0.2).

Le taux de saturation en oxygène dissous dans la Loire est assez constant : en moyenne, il n'a pas évolué, mais les taux minimum sont plus faibles aujourd'hui de 10% et les maximum plus élevés (de 18%). Dans la Source du Bouillon par contre, les différences sont bien nettes : avec une moyenne plus élevée de 16% aujourd'hui, le taux de saturation maximum est passé de 63% à 94%, et aucune anoxie totale n'a été constatée entre 2008 et 2010 (minimum à 7%) comme en 1979-1980. La Source du Bouillon est donc plus oxygénée aujourd'hui qu'il y a 30 ans.

4. Isotopes stables de l'eau

Les variations de la composition en isotopes stables de l'eau peuvent être causées par les variations de la composition isotopique de la pluie, le mélange avec des eaux différentes et l'évaporation (Clark and Fritz, 1997 ; Greene, 1997 ; Lakey et Krothe, 1996). Ces trois facteurs influencent les compositions isotopiques mesurées dans la Loire, la Source du Loiret, et le Dhuy dans le Val d'Orléans, en faisant s'enrichir la signature isotopique estivale (évaporation), en créant des différences entre l'eau de la Loire et l'eau de surface locale comme le Dhuy (variation de la composition isotopique de la pluie), et en créant des différences entre la composition isotopique de la Loire et celle de la Source du Bouillon (mélange d'eaux résiduelles). Les mesures ont été effectuées durant les étiages 2008 et 2009, pendant la crue de novembre 2008 et au pendant la période de hautes eaux début 2009. La crue de novembre 2008 fera l'objet d'un paragraphe spécifique à la fin de cette partie. Des analyses supplémentaires dans une autre Source du Loiret, la Source du Pont Saint Nicolas, et dans 3 forages du Val ont été réalisées en une occasion pendant l'étiage 2008 (Annexe 2). La droite météorique locale d'Orléans, calculée par Millot et al. (2010), correspond à l'équation suivante : $\delta D = 8.347 (\pm 0.153) \delta^{18}O + 11.662 (\pm 1.048)$.

Les prélèvements se sont arrêtés après la crue de novembre 2008 pour reprendre en mars 2009. Il manque par conséquent les compositions isotopiques « plein hiver » pour les 3 points de prélèvement. Ces données manquantes ont pu être complétées ou extrapolées. Elles seront présentées dans chacune des sous-parties.

Les principales caractéristiques isotopiques des 3 points de prélèvements sont en tableau 5. En période hivernale, les signatures isotopiques de la Loire, de la Source du Loiret et du Dhuy sont plus appauvries qu'en été (Figs. 29 et 30), la période mai-juin étant une période de transition. La période de transition entre la fin de l'étiage et le début de la période hivernale n'a pas été échantillonnée.

	Loire		Source		Dhuy	
	δD ‰	$\delta^{18}O$ ‰	δD ‰	$\delta^{18}O$ ‰	δD ‰	$\delta^{18}O$ ‰
max étiage	-40.9	-5.9	-42.4	-6.2	-27.6	-3.1
mean étiage	-42.3	-6.2	-43.5	-6.4	-33.2	-4.4
min étiage	-45.7	-6.8	-47.1	-7.0	-40.9	-5.9
max hautes eaux	-44.1	-6.8	-45.6	-7.0	-37.8	-5.7
mean hautes eaux	-50.0	-7.7	-48.6	-7.4	-40.3	-5.9
min hautes eaux	-53.3	-8.1	-53.1	-8.0	-42.1	-6.1

Tableau 5 : Caractéristiques isotopiques de la Loire, Source du Bouillon et du Dhuy de 2008 à 2009

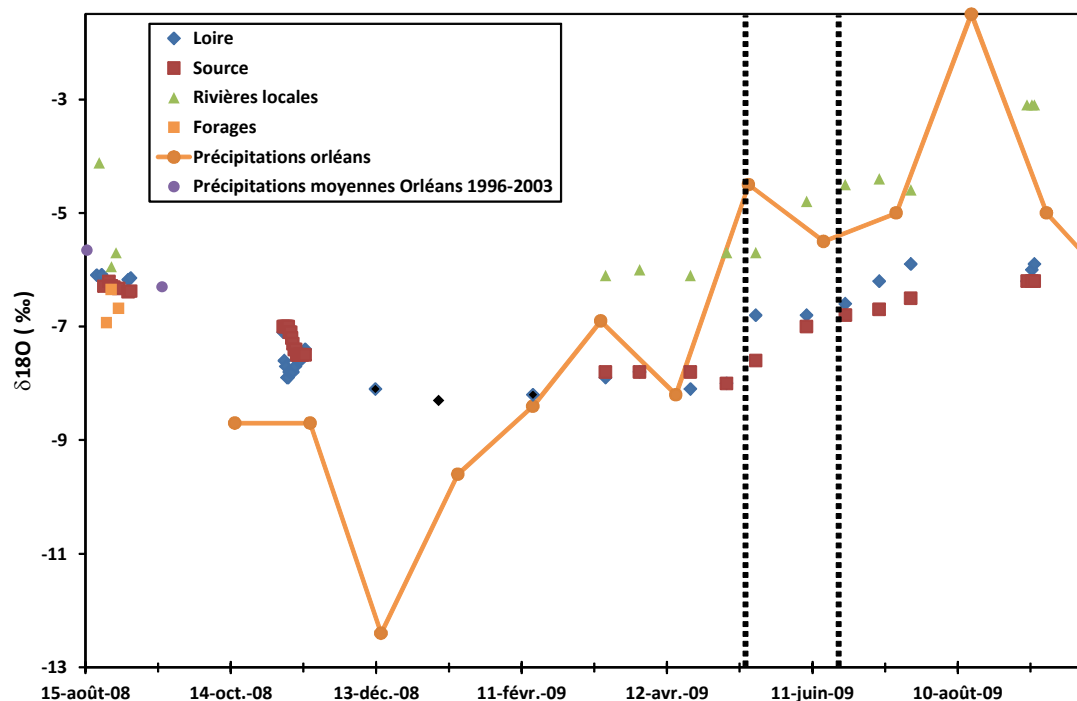


Figure 29 : $\delta^{18}\text{O}$ mesurés dans le Val d'Orléans entre août 2008 et septembre 2009. Notes : les traits en pointillés représentent la période de transition entre les périodes hivernale et estivale. Le signal isotopique des précipitations à Orléans a été mesuré par le BRGM à partir d'octobre 2008. Pour la période d'été 2008, les données de précipitations proviennent de la base Infoterre du BRGM et représentent une moyenne du mois d'août de 1996 à 2003. Pour la Loire « plein hiver » de décembre 2008 à février 2009 (losanges noirs), les données proviennent de Négrel et al. (2001) et datent de 1995-1996

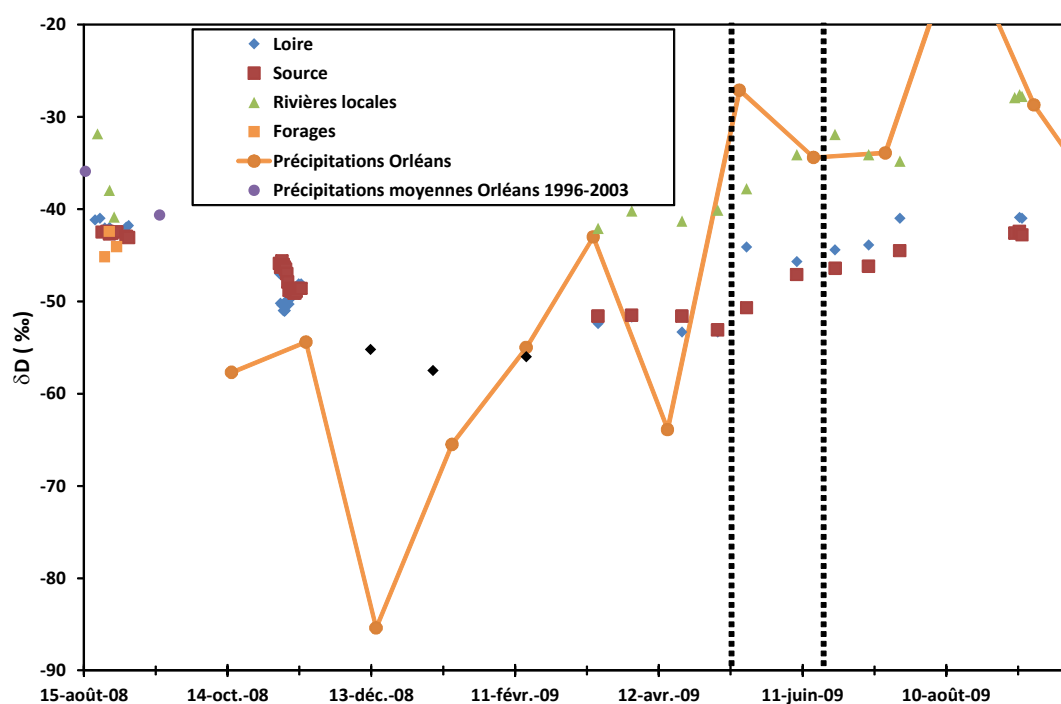


Figure 30 : δD mesurés dans le Val d'Orléans entre août 2008 et septembre 2009

a) Loire

Dans la Loire, les δD varient entre -53.3‰ et -47‰ en hiver et entre -43.9‰ et -40.9‰ en été (Fig. 31). Les $\delta^{18}O$ varient entre -8.1‰ et -7.1‰ en hiver et entre -6.2‰ et -5.9‰ en été. La période mai-juin est considérée comme une période de transition avec des compositions intermédiaires. En période de faible débit, la signature isotopique de la Loire est éloignée de la droite météorique du Massif Central (extrait de Fouillac et al., 1991) alors qu'en période de fort débit, la signature est comprise entre la droite météorique d'Orléans et celle du Massif Central. Les mesures isotopiques faites par Négrel et al. (2001) ont servi à compléter la période plein hiver pour la Loire. Leurs données, datant de l'hiver 1995-1996 (décembre à février), sont en accord avec celles de cette étude. Sur le graphique ont été ajoutées les moyennes des précipitations estivales, hivernales et annuelles à Orléans et dans le Massif Central (Saint Just Saint Rambert ; Gal, 2005).

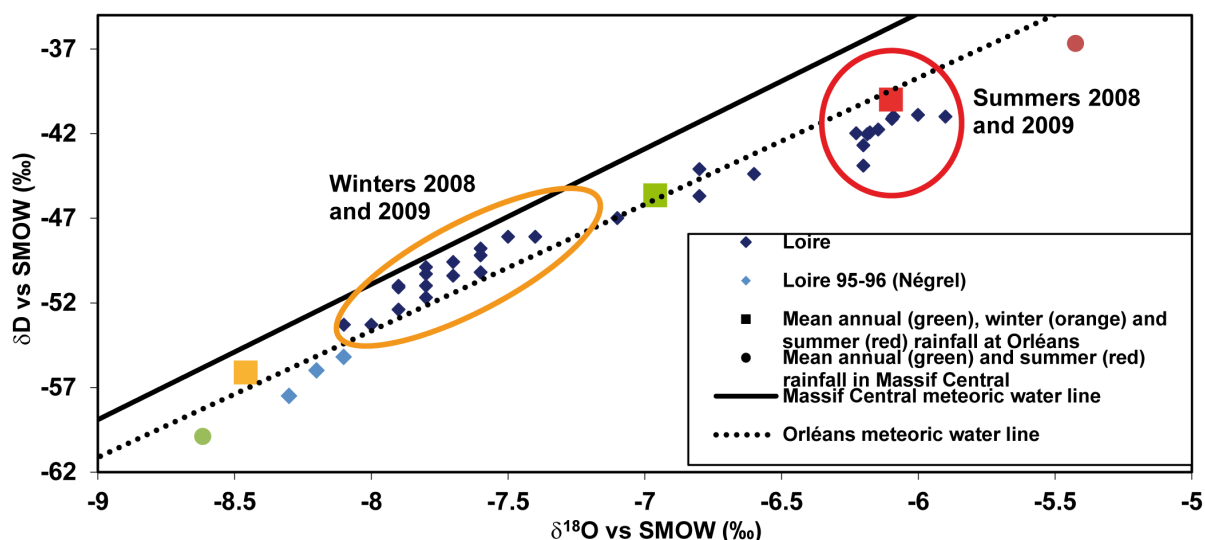


Figure 31. Composition isotopique de la Loire entre 2008 et 2009. Les mesures en Loire de 1995-1996 proviennent de Négrel et al. (2001). Les données de précipitations moyennes dans le Massif Central proviennent de Gal (2005). Note : la composition isotopique hivernale moyenne des précipitations du Massif Central (Gal, 2005) n'est pas représentée sur le graphique (δD : -89‰ ; $\delta^{18}O$: -12‰)

Le comportement de la signature isotopique de la Loire pendant la crue de novembre 2008 montre l'évolution quasi synchrone de la composition isotopique de l'eau avec la montée de débit (Fig. 32). Au début de la crue, le débit encore faible de la Loire est associé à une signature relativement élevée. Plus la crue devient forte (pic de crue le 8 novembre) et plus la signature isotopique s'appauvrit. Dans le diagramme δD vs $\delta^{18}O$, on constate qu'elle se rapproche de la droite des pluies du Massif Central (Fig. 33). La signature isotopique augmente de nouveau une fois le pic de crue passé.

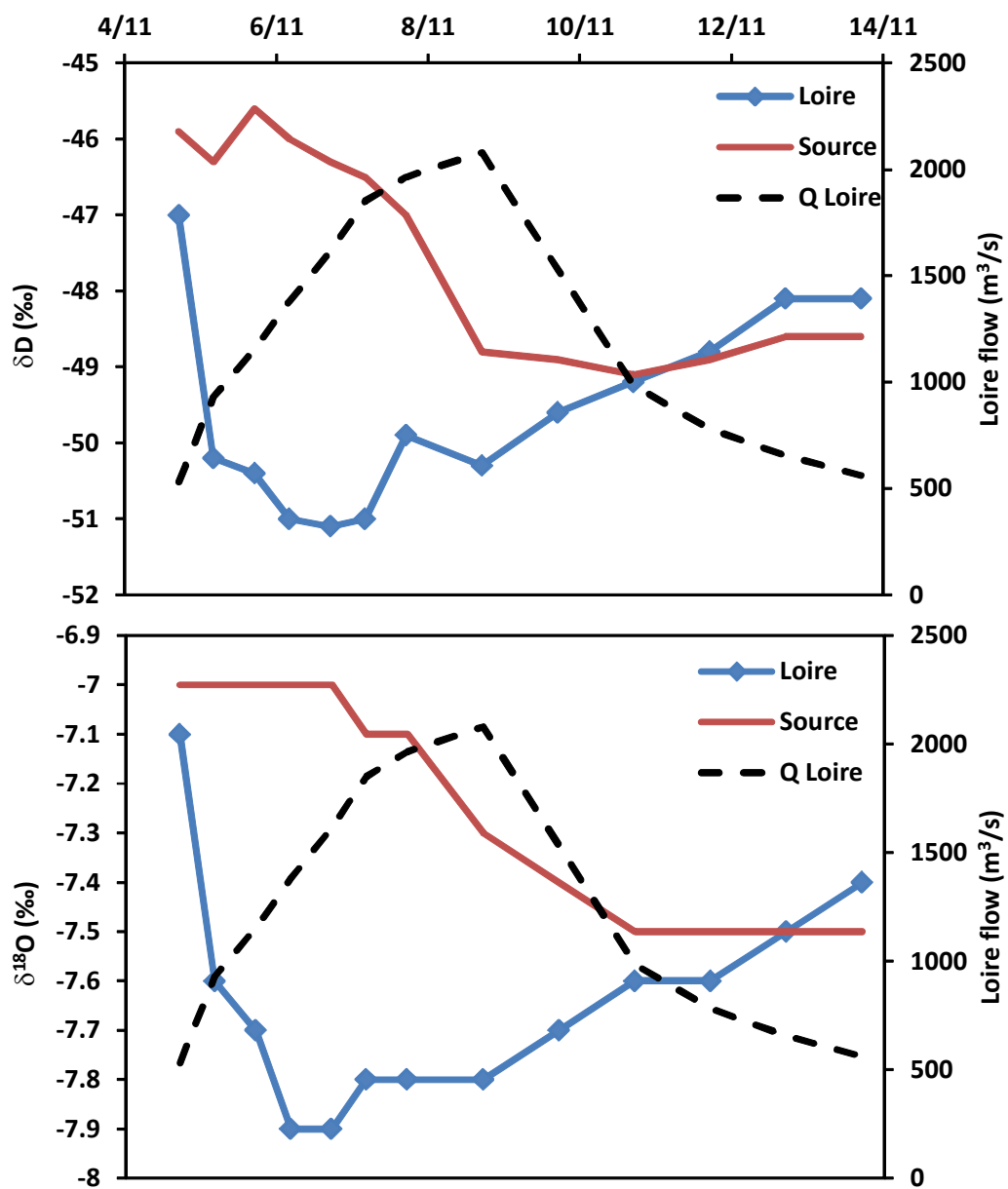


Figure 32. Evolution de la composition isotopique de la Loire et de la Source du Bouillon avec le débit pendant la crue de novembre 2008

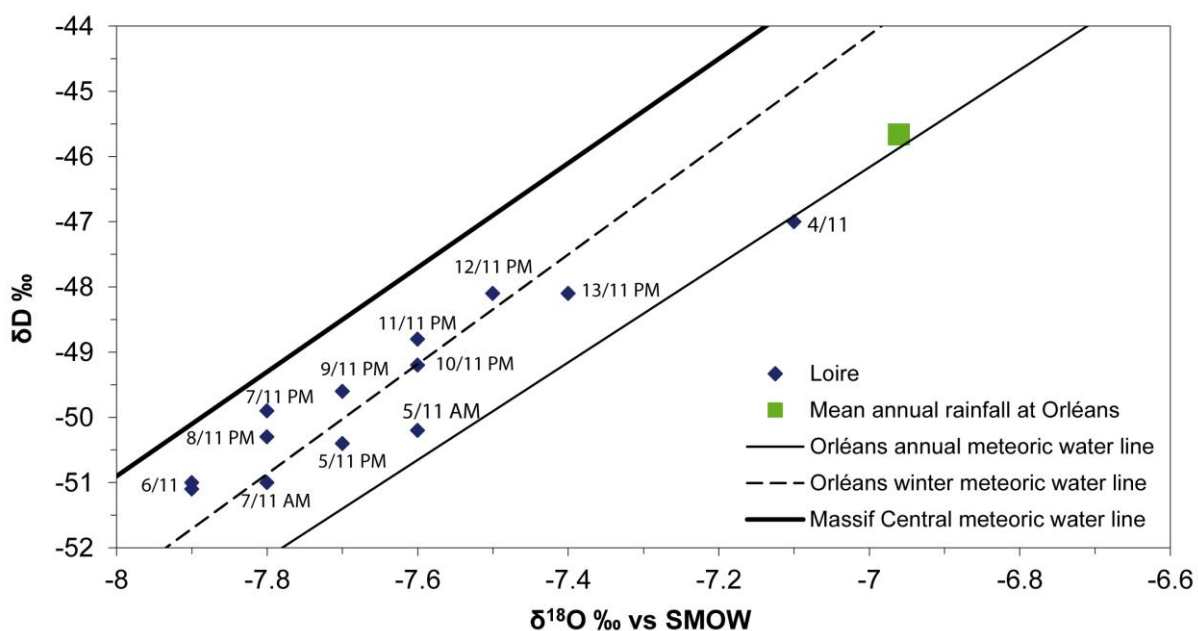


Figure 33. Composition isotopique de la Loire pendant la crue de novembre 2008 et droites météoriques locales

Dans la Loire, Grosbois et al. (2000) ont également mesuré des $\delta^{18}\text{O}$ plus élevés pendant les périodes de faibles débits et des $\delta^{18}\text{O}$ plus faibles pendant les périodes de hautes eaux. Négrel et al. (2003) interprètent cette évolution comme un mélange entre 2 signatures en s'appuyant sur leurs données isotopiques du strontium. La première, pendant les hauts débits ($^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ plus appauvri), est en accord avec la signature géochimique du socle/substratum silicaté altéré du Massif Central. La seconde signature, présente pendant les bas débits ($^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ moins appauvri), est à relier à la signature géochimique d'un substratum carbonaté altéré, de l'eau souterraine carbonatée et des apports en fertilisants. Cette dernière signature correspond à la contribution de l'eau souterraine venant de la plaine alluviale en été.

b) Source du Bouillon

La composition isotopique de la Source du Bouillon varie également mais plus légèrement entre les périodes de fort débit et de plus faible débit de la Loire. Pendant la période hivernale, le δD est compris entre -51.6‰ et -45.6‰ et le $\delta^{18}\text{O}$ entre -7.8‰ et -7‰ . Pendant les étiages, le δD varie entre -46.2‰ et -42.4‰ et le $\delta^{18}\text{O}$

entre -6.7‰ et -6.2‰ (Fig. 34). Les mesures effectuées trois fois pendant l'étiage à la Source du Pont Saint Nicolas donnent exactement les mêmes résultats isotopiques que la Source du Bouillon (Annexe 2).

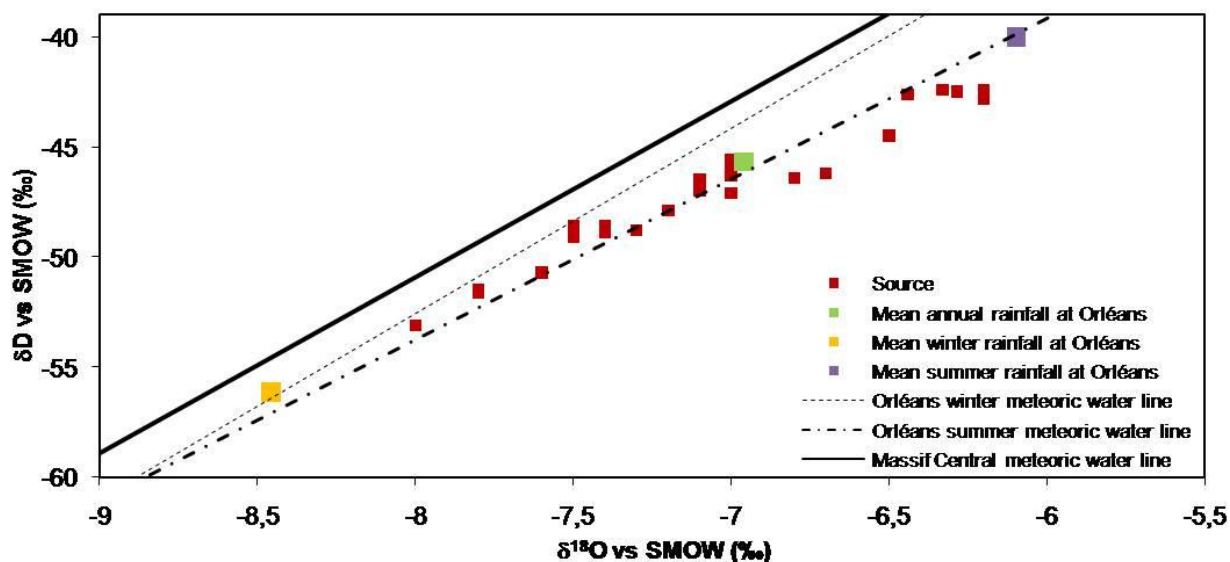


Figure 34. Composition isotopique de la Source du Bouillon entre 2008 et 2009, des précipitations à Orléans et dans le Massif Central

Par rapport à celle de la Loire, la signature isotopique de la Source du Bouillon est donc moins appauvrie en hiver et plus appauvrie en été. Cette différence reflète bien le mélange d'eaux qui peut se passer dans le karst et que nous aborderons par la suite.

Le comportement isotopique de la Source du Bouillon pendant la crue de novembre 2008 n'est pas complètement identique à celui de la Loire (Figs. 32 et 35). Les signatures de la Loire et du Bouillon se situent toutes entre la moyenne des pluies annuelles sur Orléans et la moyenne des pluies hivernales sur Orléans. La Loire est cependant plus proche de la moyenne des pluies hivernales que la Source du Bouillon. Les premiers jours de la crue, la signature isotopique de la Source du Bouillon se trouve sur la droite des pluies annuelles, proche de la moyenne annuelle. Elle commence à s'appauvrir en ^{18}O le 7 novembre, mais beaucoup plus lentement que la Loire (perte de 0.1‰ par jour ou par demi-journée, alors que pour la Loire on a une perte de 0.5‰ du 4 novembre PM au 5 novembre AM, et de 0.3 du 5 au 6

novembre). Au fur et à mesure de l'avancée de la crue, elle se décale aussi vers la droite des pluies hivernales, mais pas avec la même intensité que les échantillons de la Loire. A partir du 10 novembre, la signature de l'émergence reste constante alors que celle de la Loire re-augmente. Le pallier minimum est atteint le 6 novembre pour la Loire mais seulement à partir du 10 novembre pour la Source du Bouillon (Fig. 32). Ceci équivaldrait à un temps de transfert de l'eau de 3,5-4 jours à travers le karst.

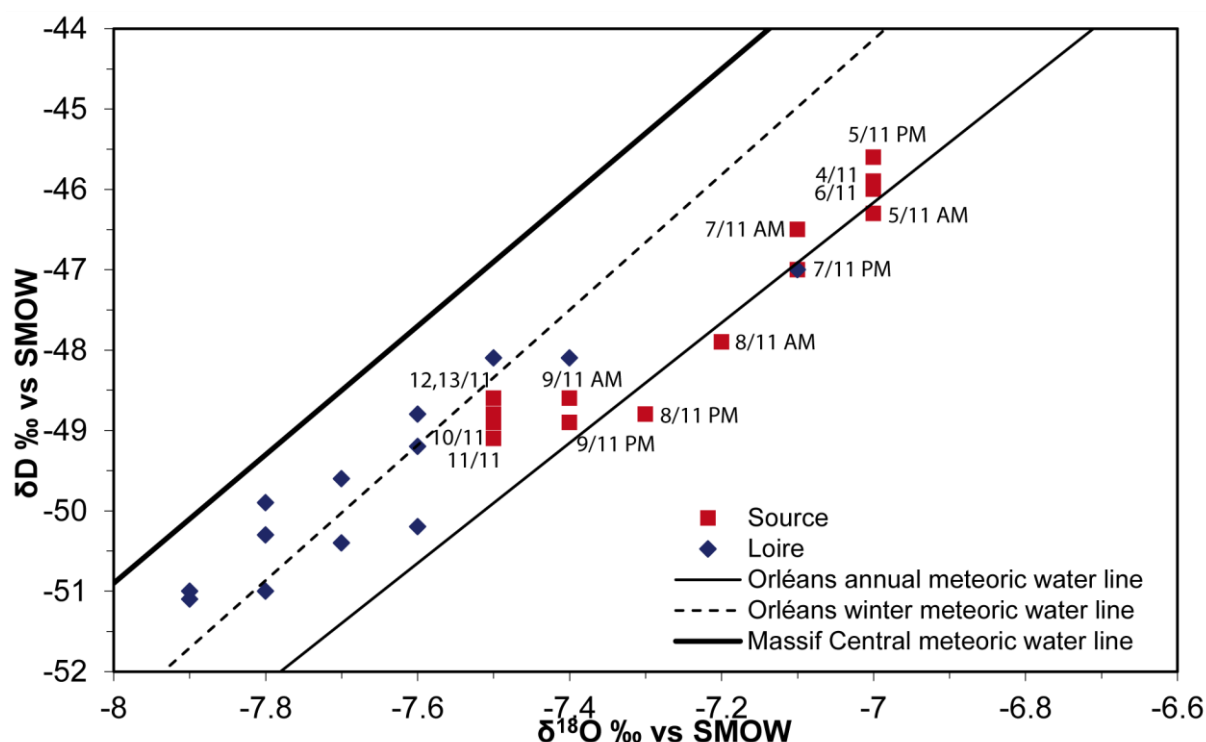


Figure 35 : Compositions isotopiques de la Source du Bouillon et de la Loire pendant la crue de novembre 2008

c) Dhuy et autre rivière du Val (Anche)

La composition isotopique des rivières locales du Val, représentées par le Dhuy, est assez différente des signatures de la Loire et de la Source puisqu'elles sont beaucoup moins appauvries en été (Fig. 36).

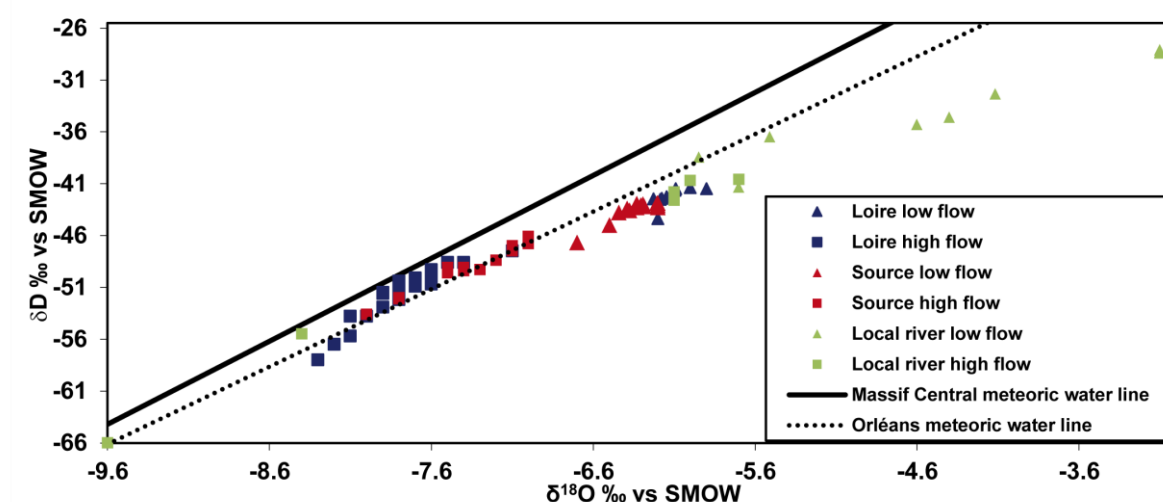


Figure 36 : Composition isotopique de la Loire, Source et des rivières locales en période d'étiage (triangles) ou de haut débit (carrés). Note : la mesure des précipitations en décembre 2008 pour les rivières locales « plein hiver » n'est pas représentée ($\delta D = -85.4 \text{ ‰}$; $\delta^{18}O = -12.4 \text{ ‰}$)

Les δD varient entre -27.6 ‰ et -40.9 ‰ à l'étiage et entre -37.8 ‰ et -42.1 ‰ en période hivernale. Les $\delta^{18}O$ varient entre -3.1 ‰ et -5.9 ‰ à l'étiage et entre -5.7 ‰ et -6.1 ‰ en période de hautes eaux. Cette différence isotopique entre rivière locale du Val et Loire peut être expliquée par différents facteurs. Au total, six facteurs contrôlent la signature isotopique des pluies (Gal, 2005): la latitude du point d'échantillonnage, la distance à la mer de ce point, son altitude, la période de l'année examinée et les quantités précipitées. Ici, ce sont l'altitude et la proximité de la mer qui vont créer les différences isotopiques entre les pluies du Massif Central et celles du Val d'Orléans (Fig. 37) et donc être à l'origine des différences entre la signature de la Loire et celle des rivières locales du Val.

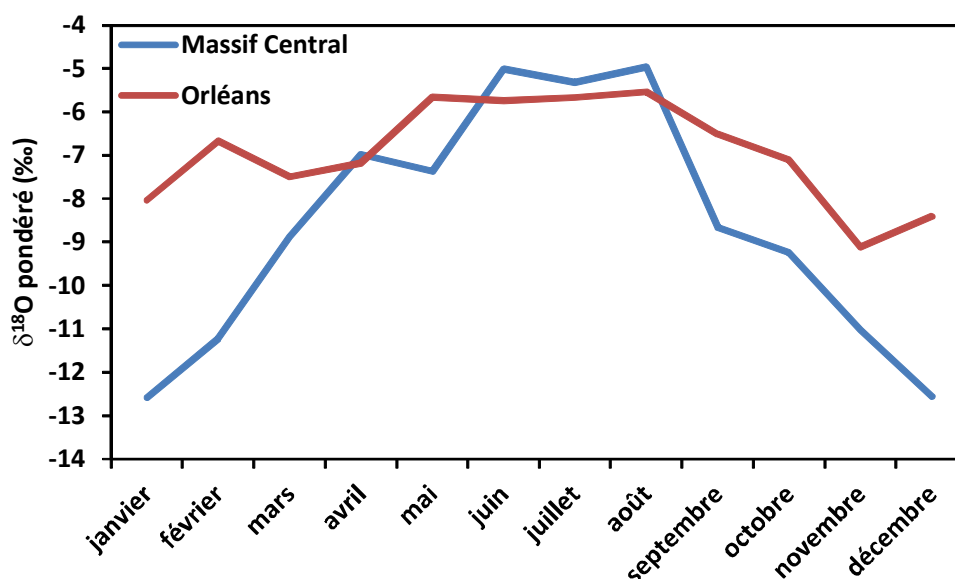


Figure 37 : Comparaison entre les moyennes mensuelles pondérées de $\delta^{18}\text{O}$ dans les pluies du Massif Central (données de Gal, 2005) et à Orléans (données Infoterre de 1996 à 2003, BRGM)

Une comparaison entre les données de précipitations locales et des rivières permet de démontrer que la composition isotopique de ces dernières est bien corrélée à celle de la pluie. Sur la figure 38 sont représentées les $\delta^{18}\text{O}$ du Dhuy, des précipitations à Orléans contemporaines aux prélèvements et des précipitations moyennes à Orléans entre 1996 et 2003. D'un mois à l'autre, les signaux isotopiques peuvent beaucoup varier. Mais dans l'ensemble les données de précipitations 2008-2009 suivent l'évolution des moyennes mensuelles calculées sur 7 ans. En s'appuyant sur l'hypothèse que la composition isotopique des précipitations reflète bien celle des rivières locales, on peut donc estimer la composition « plein hiver » pour le Dhuy (décembre-février): elle serait comprise entre -8.4 et -12‰ pour $\delta^{18}\text{O}$.

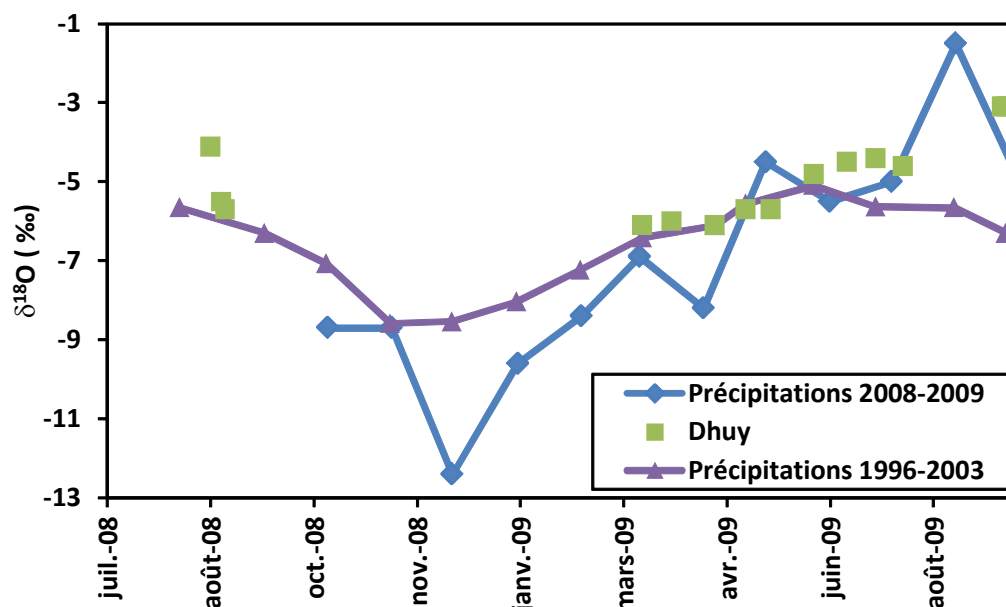


Figure 38 : Composition isotopique de la pluie moyenne mensuelle à Orléans et du Dhuy

On peut constater sur la figure 36 que la signature du Dhuy en début et fin d'hiver est proche de la Loire en été. Par la suite, nous verrons que cette similitude entraîne des difficultés quant à l'interprétation des résultats. Par contre, le Dhuy « plein hiver » (dédit des données de précipitations discutées plus haut) est normalement proche de la Loire « plein hiver ».

d) Mélanges potentiels dans le karst à l'étiage

Pendant l'étiage, la signature isotopique de la Source du Bouillon est plus appauvrie que celle de la Loire. Les eaux qui émergent au Bouillon pendant l'étiage subissent donc un mélange pendant le transit. Sur la figure 36 on peut voir que les compositions isotopiques des rivières locales en été sont supérieures à celles de la Loire et ne peuvent contribuer à diminuer le signal de la Source du Bouillon par rapport à la Loire, et par conséquent que ce ne sont donc pas elles qui contribuent au mélange des eaux dans l'aquifère. De façon logique, il faut aussi savoir que la plupart des petites rivières locales sont asséchées pendant une partie de l'été. Le mélange se fait donc entre les eaux estivales de la Loire et des eaux résiduelles

contenues dans la matrice (ayant une signature plus appauvrie), qui relâche en été de l'eau dans les conduits. De plus, lorsqu'on regarde les données isotopiques des trois forages du Val mesurés pendant l'été 2008 (Fig. 39), on peut voir que le signal isotopique des forages est très différent de celui des rivières : ces eaux souterraines seraient reliées à une recharge locale. Le forage ayant la même signature isotopique que les deux sources est Malassis, forage qui a été identifié comme contenant des eaux intermédiaires entre Loire et Source du Bouillon (cf paragraphe § 3 paramètres physico-chimiques), et qui sera identifié dans la partie suivante comme celui le plus proche de la Source en composition en éléments majeurs.

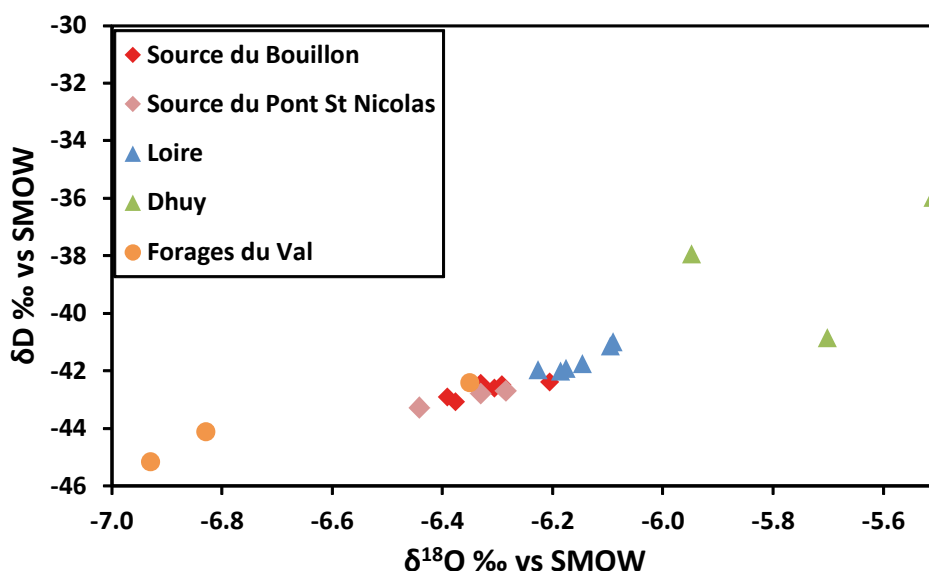


Figure 39 : Composition isotopique de la Loire, Sources du Bouillon et du Pont Saint Nicolas, Dhuy et des forages du Val d'Orléans pendant l'été 2008

e) Evolution des isotopes pendant la crue de novembre 2008

La crue de la Loire en novembre 2008 prend sa source à plusieurs centaines de kilomètres d'Orléans, dans le Massif Central. Elle s'enregistre à Orléans à partir du 4 novembre, avec un débit de 530 m³/s (Fig. 40). Le pic de crue est atteint 4 jours plus tard avec un débit d'environ 2100 m³/s. Au bout de 6 jours, le débit est revenu à 530 m³/s. Dans le Val d'Orléans, la pluviométrie du mois d'octobre montre une période

plutôt sèche, avec quelques jours avec précipitations inférieures à 7 mm. A partir du 26 octobre, de plus fortes précipitations sont enregistrées : 19 mm le 26, 17 mm le 30 octobre, 6 mm le 31 et 5 mm le 1^{er} novembre. Le 4 novembre, 10 mm sont enregistrés puis 15 mm le 9 novembre. Il semble selon les données de débit du Dhuy que seules les précipitations tombées le 9 novembre aient eu un impact sur l'hydrologie des rivières locales. En effet, avant le 14 octobre, le Dhuy était inférieur à 0.1 m³/s. Entre le 16 et le 29 octobre il est entre 0.1 et 0.4 m³/s donc pratiquement toujours à l'étiage. En début de crue de la Loire, il oscille entre 0.1 et 0.3 m³/s jusqu'aux 10 et 11 novembre où le débit atteint 0.6 m³/s. On peut considérer que le Dhuy entre en période de hautes eaux vers 0.5 m³/s environ et a donc quitté sa période d'étiage à partir du 10 novembre.

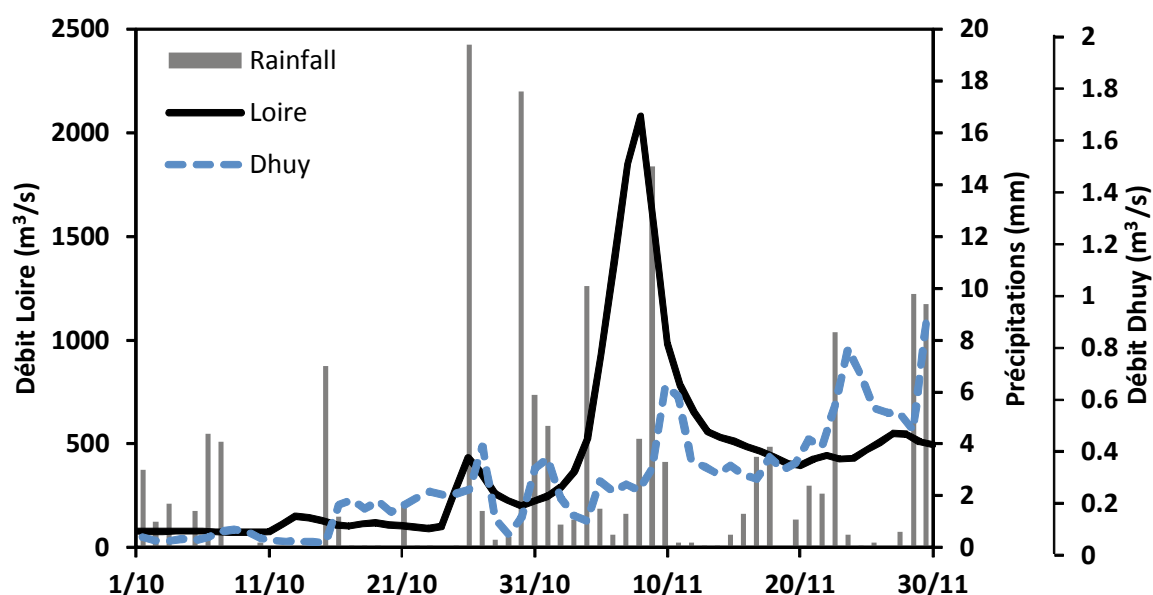


Figure 40 : Etat climatique et hydrologique dans le Val d'Orléans avant et pendant la crue de novembre 2008 (Débits de la Loire et du Dhuy, précipitations sur le Val)

Les données de la crue de novembre 2008 montrent clairement qu'un mélange d'eaux a lieu dans le karst (Fig. 35). En effet, les eaux de la Source du Bouillon semblent « retenues » sur la droite des pluies annuelles alors que les eaux de Loire continuent à se rapprocher de la droite des pluies du Massif Central. Si le signal isotopique des eaux souterraines n'évolue pas de la même façon que celui des eaux de Loire, c'est parce que d'autres sources d'eaux gagnent l'exutoire. Sur la figure 35,

les eaux de la Source du Bouillon varient en composition isotopique à partir du 7 novembre puis restent à composition isotopique stable à partir du 10 novembre. Deux hypothèses peuvent être posées pour les autres sources d'eau (en plus de la Loire en crue) à l'émergence : une recharge diffuse locale liée aux précipitations concomitantes avec la crue et/ou une arrivée d'eau matricielle qui correspond à un mélange entre une recharge diffuse locale plus ancienne et de l'eau de Loire.

L'hypothèse 1 repose sur l'arrivée d'eaux de recharge locale diffuse (précipitations sur le Val) ou ponctuelle (rivières locales), qui pourrait expliquer cette stagnation. En effet le débit du Dhuy augmente sensiblement à partir du 10 novembre suite aux précipitations à partir du 9 novembre (Fig. 40). La composition isotopique du Dhuy n'ayant pas été mesurée pendant la crue, c'est la composition isotopique des précipitations locales qui peut représenter le signal des rivières locales (Fig. 38). Cependant, les précipitations ayant une signature plus appauvrie pendant la période de crue que la Source du Bouillon, le signal de cette dernière devrait continuer à diminuer et non pas rester constant.

La seconde hypothèse concerne l'arrivée d'eau de la matrice. Le signal isotopique annuel de la matrice peut être représenté par les forages de la Croix d'Azon et peut-être de la Harre (Fig. 39). La signature isotopique de la matrice est donc moins appauvrie qu'au Bouillon pendant la crue.

En période de crue, des études montrent que les échanges entre les conduits du karst à haute perméabilité et la matrice à faible perméabilité peuvent se faire à double sens (Joodi, 2009 ; Bailly-Comte et al. 2010): au début de la crue et jusqu'au pic, les conduits karstiques contribuent à l'alimentation en eau de la matrice ; ce remplissage de la matrice crée alors l'évacuation de ses eaux résiduelles (correspondant à de l'eau de Loire intermédiaire (mai-juin) et à de l'eau de recharge diffuse, ayant une signature moins appauvrie que la Loire en crue) qui viennent recharger les conduits. Cette évacuation des eaux matricielles créerait un retard dans l'appauvrissement du signal isotopique de la Source du Bouillon, jusqu'à ce que les eaux fraîches de Loire les aient remplacées dans la matrice. Il faut également prendre en compte l'eau ancienne contenue dans les conduits secondaires avant la crue, qui va également être « poussée » vers l'émergence par les eaux fraîches de Loire.

On peut donc considérer l'eau de la Source du Loiret pendant la crue comme résultant d'un mélange à trois composantes : 1) l'eau fraîche venant de la Loire, 2) l'eau fraîche provenant des rivières locales par infiltration ponctuelle ou les précipitations par infiltration diffuse (à partir du 10 novembre) et 3) l'eau ancienne contenue dans la matrice ou dans les conduits secondaires (du 7 (ou avant) au 9 novembre). En s'appuyant sur les travaux de Moore et al. (2009), on peut calculer la fraction d'eau fraîche de la Loire, d'eau fraîche locale et d'eau matricielle contribuant à l'arrivée d'eau au niveau de la Source. Les équations suivantes sont utilisées afin d'obtenir les pourcentages des différentes eaux au cours de la crue :

$$(1) X_S = X_L + X_P + X_{MA}$$

Avec X_S la contribution totale des eaux à la Source ($=1$), X_L le pourcentage de contribution d'eau fraîche de Loire, X_P le pourcentage de contribution des pluies locales infiltrées et X_{MA} le pourcentage de contribution de la matrice.

$$(2) X_S \delta^D_S = X_L \delta^D_L + X_P \delta^D_P + X_{MA} \delta^D_{MA}$$

Avec δ^D_S la signature isotopique en deutérium de la Source, δ^D_L la signature isotopique en deutérium de la Loire, δ^D_P la signature isotopique en deutérium des pluies et δ^D_{MA} la signature isotopique en deutérium de la matrice.

$$(3) X_S \delta^{18O}_S = X_L \delta^{18O}_L + X_P \delta^{18O}_P + X_{MA} \delta^{18O}_{MA}$$

Avec δ^{18O}_S la signature isotopique en oxygène 18 de la Source, δ^{18O}_L la signature isotopique en oxygène 18 de la Loire, δ^{18O}_P la signature isotopique en oxygène 18 des pluies et δ^{18O}_{MA} la signature isotopique en oxygène 18 de la matrice.

Comme rappelé précédemment, la signature de la matrice peut être représentée par la signature isotopique des forages du Val en été.

A partir de ces 3 équations, les pourcentages de contribution ont été calculés. Le pourcentage de contribution des pluies locales a été déterminé comme nul tout au long de la crue : en effet le signal des pluies est encore plus appauvri que celui de la Loire, par conséquent ce signal se retrouve englobé dans celui de la Loire et n'est pas visible dans les résultats des équations. La figure 41 montre les pourcentages de contribution de la Loire et de la matrice :

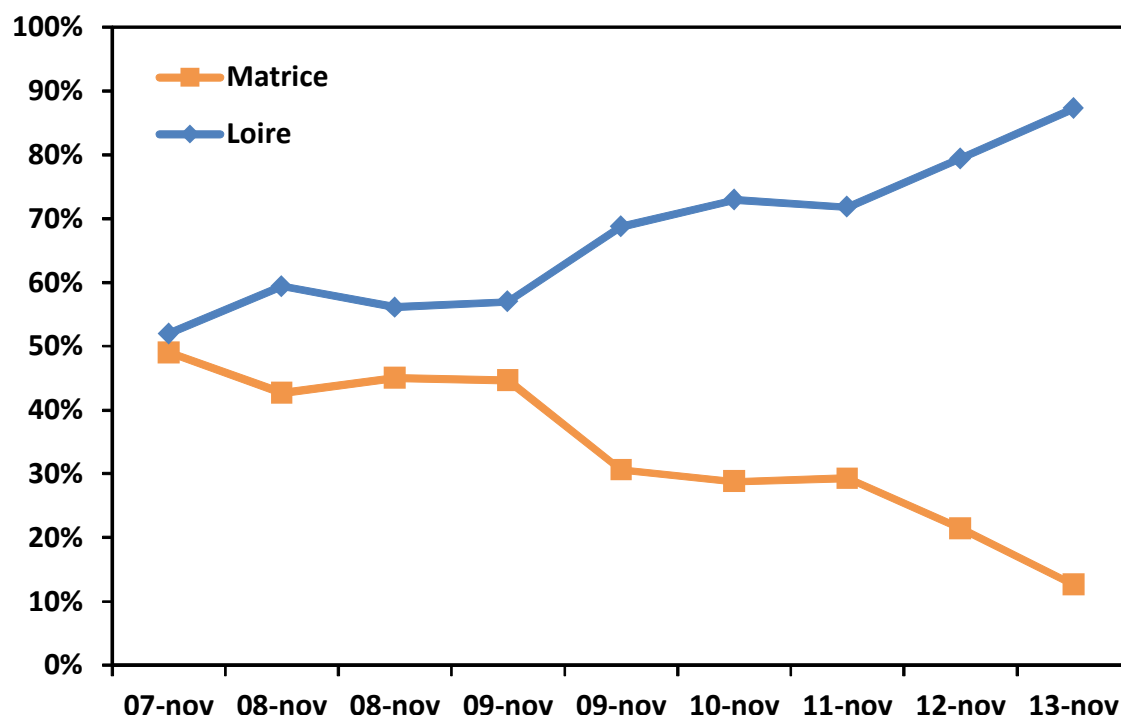


Figure 41 : Contribution des différentes eaux à l'émergence du Bouillon pendant la crue de novembre 2008

On peut voir sur le graphique que jusqu'au 9 novembre, le signal isotopique de la matrice participe de façon non négligeable à celui de l'émergence. A partir du 9 novembre PM, le signal de la matrice diminue de plus en plus, laissant place au signal des eaux de Loire fraîches. On peut donc imaginer qu'en début de crue et jusqu'au 9, la matrice libère ses eaux sous la pression des eaux fraîches qui arrivent, et alimente ainsi en partie l'émergence, comme l'explique l'hypothèse 2. De plus, la 1^{ère} hypothèse concernant l'arrivée d'une recharge locale ponctuelle (par les cours d'eaux) ou diffuse (par les précipitations) à partir du 10 novembre pourrait aussi se révéler exacte, mais ne peut être vérifiée ici, car comme dit précédemment, le signal des pluies locales est encore plus appauvri que celui de la Loire et ne se voit donc pas dans l'équation. Par contre, le signal Loire représenté sur le graphique pourrait alors être un mélange entre eau de Loire et eau des précipitations.

f) Synthèse sur les isotopes de l'eau

Les résultats d'analyses isotopiques sur deux ans sont schématisés dans la figure ci-dessous (Fig. 42): on peut voir clairement la différenciation entre les périodes étiage/hautes eaux pour tous les points de prélèvement et même pour la Source du Bouillon. Les données de Négrel et al. (2001) ont été ajoutées au graphique afin de pouvoir compléter les résultats d'hiver sur la Loire.

En été, les rivières locales ne participent pas à l'alimentation du karst, la « Source été » étant comprise entre la « Loire été » et le pôle « Loire intermédiaire-Forages » qui représente la matrice. En hiver par contre, les rivières locales et les précipitations peuvent jouer un rôle, tout comme les eaux résiduelles matricielles représentées par les eaux de Loire intermédiaire et les forages.

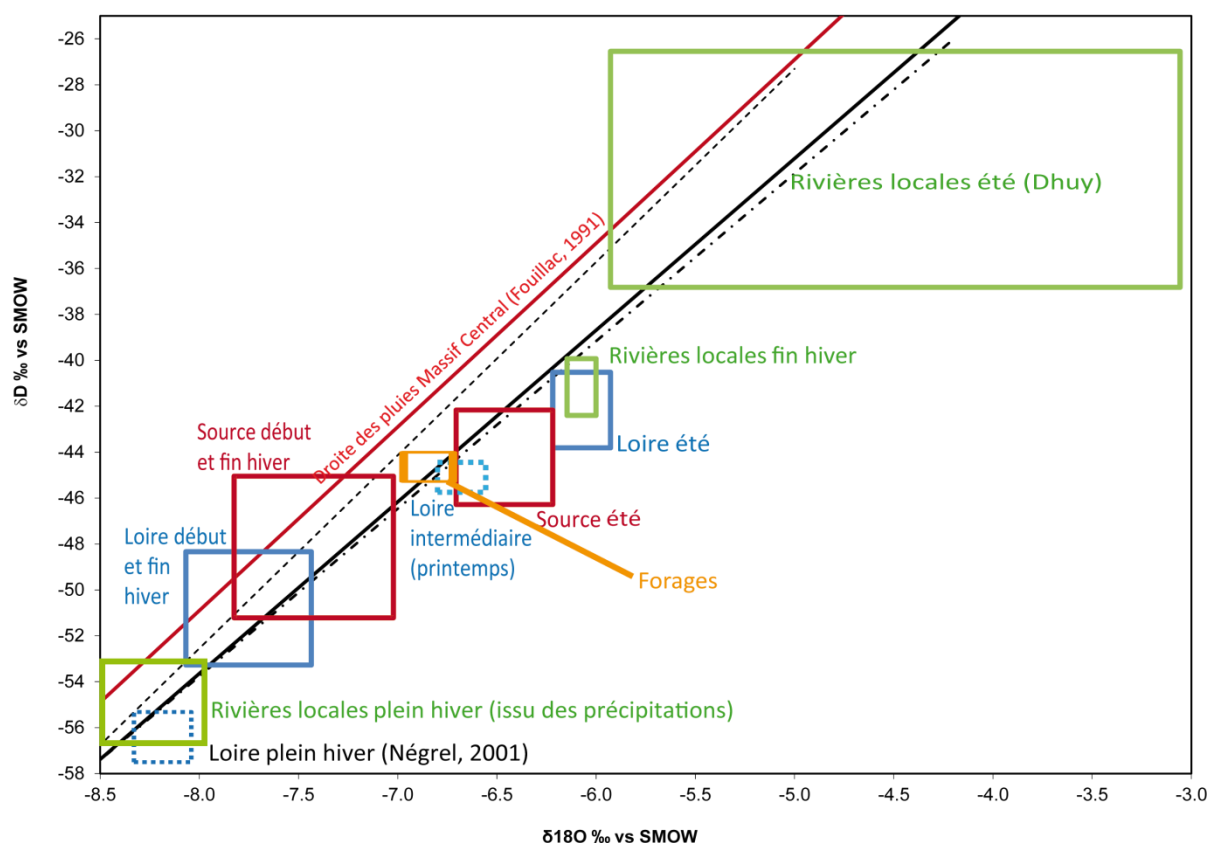


Figure 42 : Schéma récapitulatif des analyses isotopiques dans le Val d'Orléans entre 2008 et 2010

5. Eléments majeurs

L'altération chimique des roches et des sols, ainsi que les apports d'origine anthropique, sont les mécanismes dominants dans la composition des eaux de Loire, donc de la Source du Bouillon. Les variations saisonnières des teneurs en éléments majeurs dissous ont été étudiées à travers sept éléments: chlorures, nitrates, sulfates, sodium, potassium, calcium et magnésium (Annexe 3). Les bicarbonates ont été calculés à partir des mesures de pH et d'alcalinité. Les principales caractéristiques des éléments majeurs sont regroupées en tableau 6.

Concentration (mg/l)	Cl ⁻			NO ₃ ⁻		
	Loire	Source	Dhuy	Loire	Source	Dhuy
total annual mean	17.1	17.2	30.5	8.1	10.5	14.9
mean low flow	20.1	18.9	36.6	5.5	9.3	5.7
mean high flow	14.8	15.9	23.1	10.1	11.5	26.0
min	10.3	11.5	14.6	0	6.6	0
max	29.1	24.5	49	17.4	20.1	47.3
Concentration (mg/l)	HCO ₃ ⁻			SO ₄ ²⁻		
	Loire	Source	Dhuy	Loire	Source	Dhuy
total annual mean	97.2	126.6	100.7	16.3	16.8	21.7
mean low flow	110.1	139.1	118.6	18.2	17.6	21.7
mean high flow	85.8	115.2	79.1	14.8	16.1	21.7
min	68.8	93.8	54.6	9	10.5	12.5
max	134.4	151.2	194.6	23.6	23.5	31.7
Concentration (mg/l)	Ca ²⁺			Mg ²⁺		
	Loire	Source	Dhuy	Loire	Source	Dhuy
total annual mean	31.1	40.5	36.4	5.0	5.4	5.8
mean low flow	34.8	43.0	39.4	5.9	5.7	6.1
mean high flow	28.4	38.8	32.8	4.4	5.1	5.5
min	23	34	26.6	1	1	2.8
max	39.1	46.7	53.8	8.4	8.3	10.2
Concentration (mg/l)	K ⁺			Na ⁺		
	Loire	Source	Dhuy	Loire	Source	Dhuy
total annual mean	4.5	4.2	7.5	13.1	13.3	16.4
mean low flow	5.1	4.7	8.9	15.7	14.9	19.3
mean high flow	4.1	3.8	5.9	11.1	12.1	13.0
min	1.9	3.0	4.1	7.5	8.4	7.2
max	16.3	10.3	15.6	24.8	23	28.2

Tableau 6 : Concentrations en éléments majeurs dans les 3 points de prélèvements entre 2008 et 2010

a) Mesures effectuées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy

Chlorures

En moyenne annuelle totale, les concentrations en chlorures sont très proches dans la Loire et la Source du Bouillon, respectivement à 17.1 mg/l et 17.2 mg/l. Le Dhuy présente toute l'année des concentrations beaucoup plus élevées (30.5 mg/l en moyenne). Les concentrations dans les 3 points de prélèvement sont plus élevées en moyenne en période d'étiage de la Loire et du Dhuy qu'en période de hautes eaux. Cependant, cette tendance est plus visible pour le Dhuy que pour la Loire et la Source du Bouillon (Fig. 43). En période d'étiage, la Loire a des concentrations en chlorures (entre 15 et 29 mg/l) supérieures au Bouillon (entre 14 et 23 mg/l) en moyenne. En période de hautes eaux, l'émérgence présente des concentrations en chlorures supérieures à la Loire en moyenne uniquement pendant la première période de hautes eaux et la crue de novembre 2008. Au total, les concentrations pendant les 3 périodes de hautes eaux de la Loire vont de 10 à 23 mg/l pour la Loire et de 11 à 22 mg/l pour la Source du Bouillon.

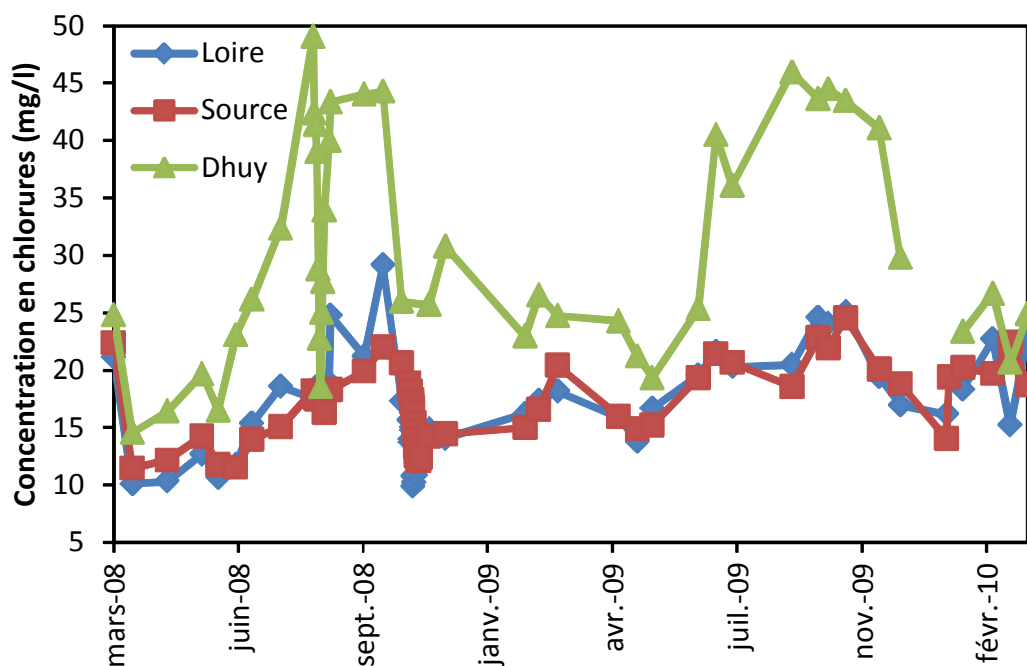


Figure 43 : Concentrations en chlorures (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Sodium

Comme pour les chlorures, les concentrations moyennes annuelles en sodium sont proches dans la Loire et la Source du Bouillon (13.1 mg/l et 13.3 mg/l) alors que le Dhuy montre une concentration moyenne plus élevée (16.4 mg/l). Les concentrations dans les 3 points de prélèvement sont nettement plus élevées en période d'étiage de la Loire et du Dhuy qu'en période de hautes eaux (Fig. 44). En périodes d'étiage, la Loire a des concentrations en sodium (entre 12 et 16 mg/l) supérieures à la Source du Bouillon (entre 10 et 16 mg/l) uniquement pendant la période estivale 2008. En période de hautes eaux, le Bouillon présente des concentrations en sodium supérieures ou égales à la Loire uniquement pendant la première période de hautes eaux et la crue de novembre 2008 comme pour les chlorures. Au total, les concentrations pendant les 3 périodes de hautes eaux de la Loire vont de 7.9 à 16.8 mg/l pour la Loire et de 8.4 à 16.7 mg/l pour la Source du Bouillon.

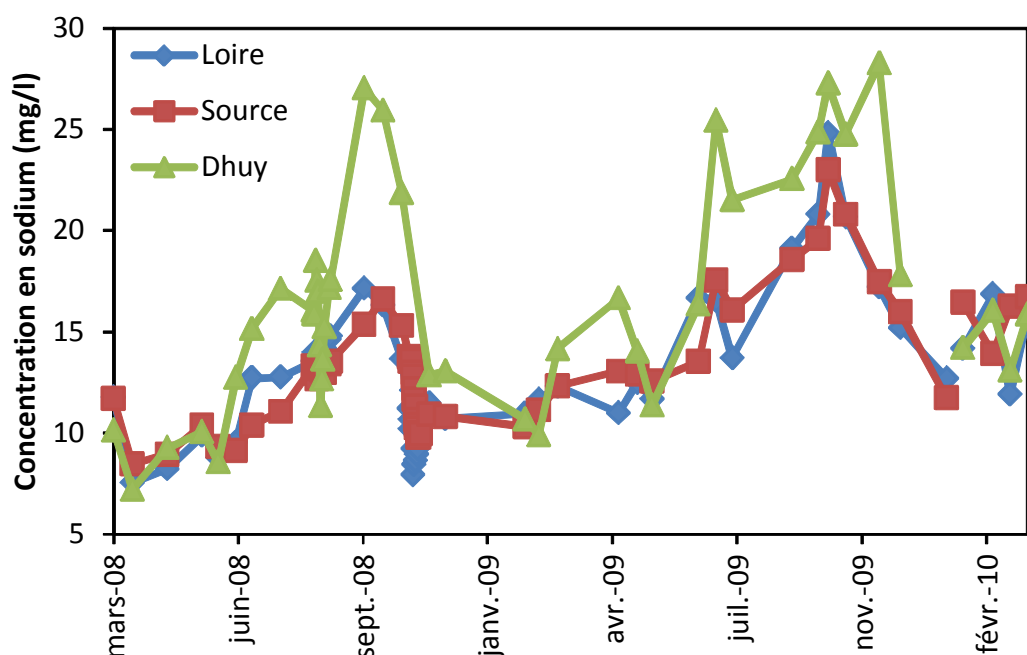


Figure 44 : Concentrations en sodium (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Sulfates

En moyenne annuelle totale, les concentrations en sulfates sont relativement proches dans la Loire et le Bouillon. Elles varient entre 9 mg/l et 23.6 mg/l. Le Dhuy a le plus souvent des concentrations plus élevées, entre 12.5 mg/l et 31.7 mg/l (Fig. 45). Les concentrations semblent plus élevées en période d'étiage de la Loire qu'en période de hautes eaux en moyenne mais cette tendance n'est pas clairement établie pour le Dhuy. En période d'étiage, la Loire a des concentrations en sulfates (entre 13.5 et 23.6 mg/l) équivalentes à celles de la Source du Bouillon (entre 13 et 23.5 mg/l). En période de hautes eaux, la Source du Bouillon présente pratiquement toujours des concentrations en sulfates supérieures à la Loire (Fig. 46), sauf à la fin de la crue de novembre 2008 et pour 2 autres prélèvements en 2 ans. Les moyennes de concentrations sont respectivement de 14.8 mg/l et 16.1 mg/l pour la Loire et la Source du Bouillon.

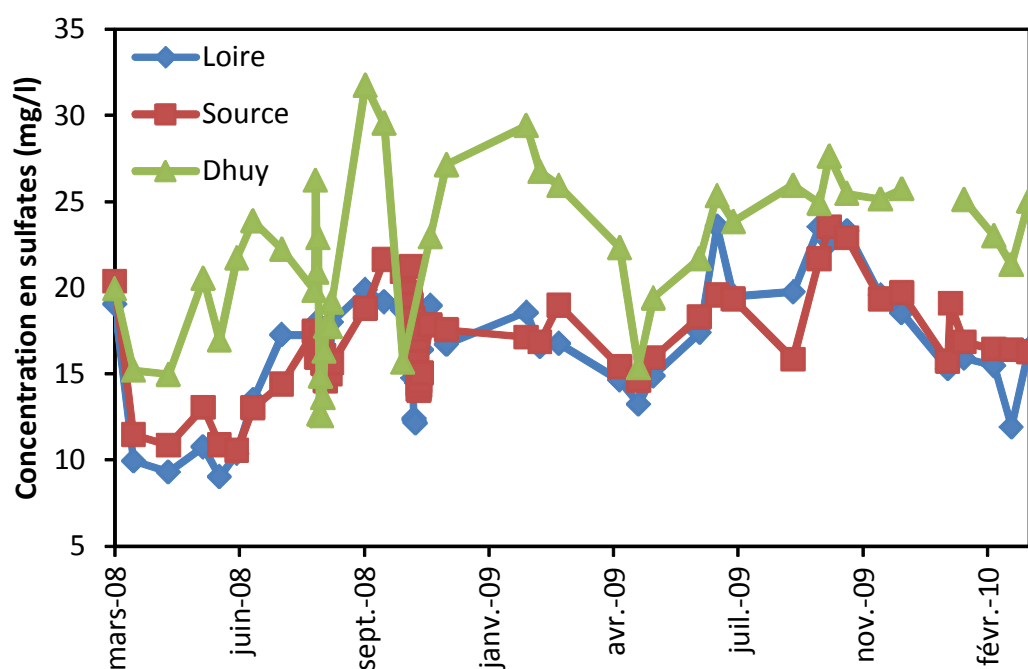


Figure 45 : Concentrations en sulfates (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

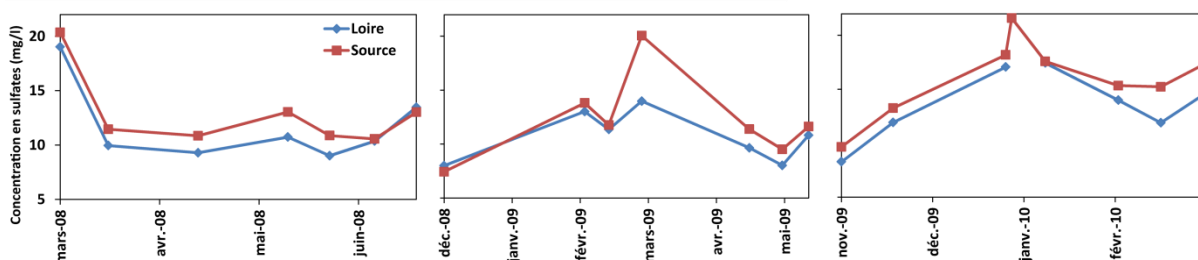


Figure 46 : Concentrations en sulfates (mg/l) dans la Loire et la Source du Bouillon pendant les 3 périodes de hautes eaux

Nitrates

En moyenne annuelle totale, les concentrations en nitrates sont plus élevées dans le Dhuy, à 14.9 mg/l. La moyenne est plus élevée dans la Source du Bouillon (10.5 mg/l) que dans la Loire (8.1 mg/l). Les concentrations mesurées dans le Dhuy sont plus élevées par rapport aux 2 autres points de prélèvement pendant les périodes de hautes eaux et moins élevées pendant les périodes d'étiage (Fig. 47). Les nitrates se trouvent pratiquement toujours en plus grande concentration dans la Source du Bouillon que dans la Loire, toute l'année. L'oxydation hétérotrophe de la matière organique pourrait expliquer l'augmentation en nitrates dans le karst par rapport à la Loire :



En hiver, l'apport des rivières locales par infiltration diffuse ou ponctuelle pourrait expliquer cette augmentation de teneurs dans la Source du Bouillon et en été, l'alimentation du karst en partie par la matrice apporterait des eaux résiduelles (de la Loire en hiver et des rivières locales) plus chargées en nitrates. Le Borgne et al. (2006) a calculé un bilan des nitrates entre la Loire et la Source du Bouillon à partir des réactions précédentes et a observé que : les apports directs de nitrates par la Loire sont majoritaires en hiver (60% environ), la nappe alluviale contribuant pour environ 10% et l'oxydation de la matière organique pour 30%. ; ces contributions s'inverseraient en été : c'est l'oxydation de la MO qui devient prépondérante (60%). Les apports par la Loire ne représenteraient plus que 3% et ceux de la nappe alluviale 10%.

Les concentrations dans le Dhuy, la Loire et le Bouillon sont plus élevées en périodes de hautes eaux qu'en période d'étiage. Ce phénomène est surtout visible

pour les rivières plus que pour la Source du Bouillon puisque les teneurs peuvent être nulles dans les rivières. Les nitrates étant utilisés par le phytoplancton et les végétaux aquatiques, leurs concentrations dépendent du cycle des saisons et de l'importance du lessivage des sols. De plus, les faibles débits correspondent à la période mai/octobre où l'activité biologique est à son maximum. Les nitrates sont alors consommés par la biomasse jusqu'à sa disparition au début de la période froide. Cette période hivernale est marquée par l'augmentation des débits des rivières et du ruissellement, qui mobilise les nitrates provenant des engrais. De fortes teneurs en nitrates sont alors observées, caractéristiques de ces mécanismes de lessivage, dans la Loire par ruissellement et dans le karst par apport direct de la Loire et apport diffus ou ponctuel provenant des rivières locales.

En période d'étiage, la Loire a des concentrations en nitrates (entre 0 et 8.2 mg/l) toujours inférieures à la Source du Bouillon (entre 7.1 et 13.4 mg/l). Pendant la période d'étiage 2008, une différence de 2 à 7 mg/l de nitrates entre la Source du Bouillon et la Loire est observée. Pendant la période d'étiage 2009, les différences mesurées vont de 0 à 9 mg/l. En période de hautes eaux, la Source du Bouillon (entre 6.6 et 20.1 mg/l) présente aussi des concentrations en nitrates supérieures à la Loire (entre 5 et 17.4 mg/l). Pendant la 1^{ère} période de hautes eaux au printemps 2008, les différences de concentrations varient de 1 à 6.2 mg/l. Pendant la seconde période de hautes eaux, les différences varient de 0 à 6 mg/l. Pendant la troisième période de hautes eaux 2009-2010, les différences de concentrations sont moins prononcées que pour les autres périodes : les différences varient entre 0.1 et 3.3 mg/l.

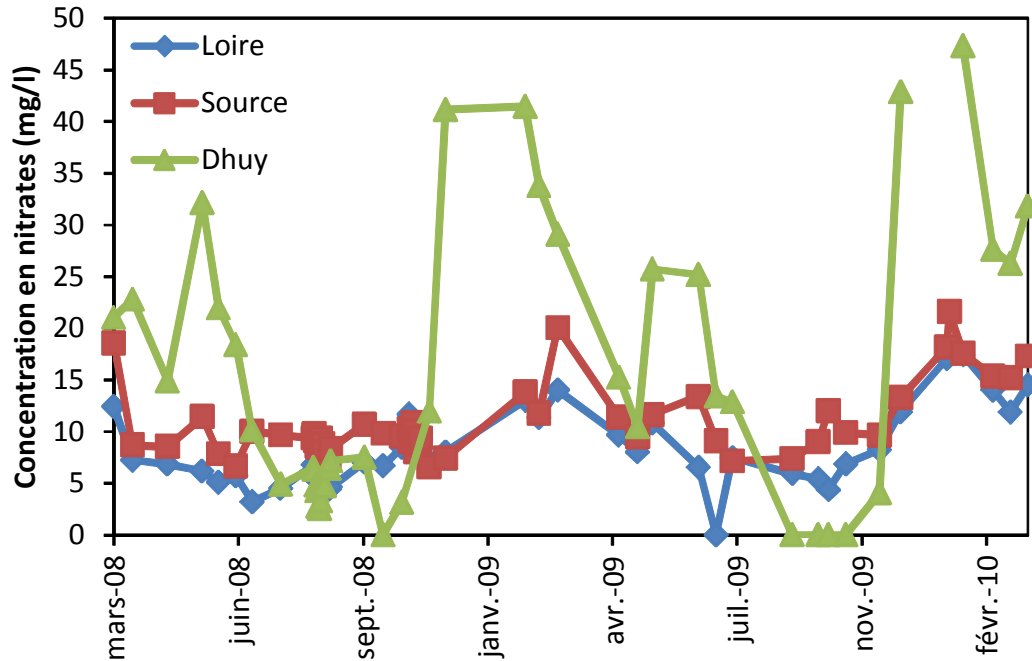
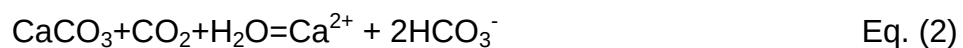


Figure 47 : Concentrations en nitrates (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Calcium

Les concentrations en calcium sont toujours plus élevées dans la Source du Loiret que dans la Loire (Fig. 48). Cette différence s'explique par la recharge en ions calcium des eaux souterraines qui traversent le karst, par dissolution de la calcite selon la réaction :



Le CO_2 nécessaire à cette réaction provient essentiellement de la dégradation de la MO (Chéry, 1983 ; Albéric et Lepiller, 1998) par oxydation hétérotrophe :



Cette réaction est possible grâce aux teneurs élevées en oxygène dissous de la Loire (cf paragraphe § 3 paramètres physico-chimiques). En été, la dénitrification hétérotrophe de la matière organique pourrait également assurer un apport de CO_2 suffisant aux eaux souterraines si les eaux souterraines devenaient anoxiques. Cependant, durant la période d'analyses les concentrations en nitrates dans la Source du Bouillon sont supérieures à celles de la Loire, donc il ne se produit pas de dénitrification dans le karst.

Cependant, les calculs effectués par Le Borgne et al. (2006) montrent que la réaction d'oxydation de la matière organique (Eq. (2)) ne suffit pas à expliquer la mise en solution de la totalité du calcium au cours du transit : il faut donc considérer l'intervention d'une source supplémentaire locale de CO₂. Celle-ci peut être associée aux précipitations hivernales et au transit direct de CO₂ à travers la zone non saturée ou par apport des petits ruisseaux du Val (Dhuy, etc).

Les moyennes annuelles totales sont de 40.5 mg/l à la Source du Bouillon, 36.4 mg/l dans le Dhuy et 31.1 mg/l dans la Loire. Le Dhuy a généralement des concentrations intermédiaires entre la Loire et le Bouillon, bien qu'il puisse enregistrer des teneurs plus élevées que la Source du Bouillon ponctuellement. En moyenne, les concentrations dans la Loire sont plus élevées pendant les périodes d'étiage que pendant les périodes de hautes eaux, ce qui explique la hausse de conductivité dans la rivière en été. Cependant, cela ne se vérifie pas toujours pour la Source. Pendant le premier étiage en 2008, la Source du Bouillon présente des concentrations supérieures aux deux premières périodes de hautes eaux, mais le second étiage en 2009 enregistre des teneurs équivalentes aux teneurs de la dernière période de hautes eaux (2009-2010). Les différences de concentration entre la Loire et la Source du Bouillon vont de 3 à 16 mg/l, sans distinction entre période d'étiage et de hautes eaux.

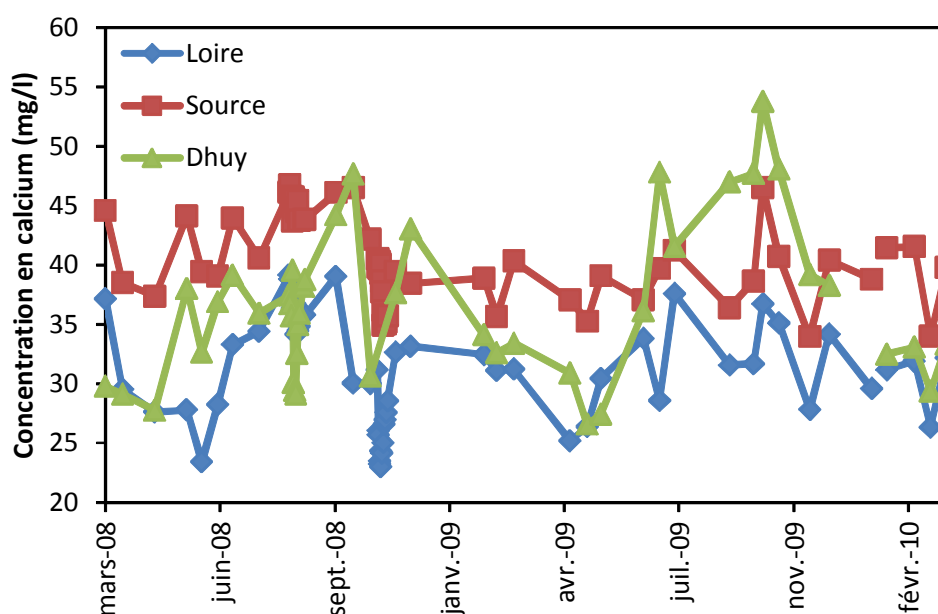


Figure 48 : Concentrations en calcium (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Bicarbonates

Les teneurs en bicarbonates ont été calculées grâce aux données de pH et d'alcalinité (Fig. 49). Comme pour le calcium, les teneurs en bicarbonates sont plus élevées dans la Source du Bouillon par rapport à la Loire toute l'année. Les moyennes annuelles totales sont de 127 mg/l pour le Bouillon, 97 mg/l pour la Loire et 101 mg/l pour le Dhuy. Le Dhuy a généralement des teneurs plus faibles que la Source du Bouillon sauf pour cinq prélèvements. Les concentrations sont généralement plus élevées en période d'étiage (139 mg/l pour l'émergence et 110 mg/l pour la Loire) qu'en période de haut débit (115 mg/l pour la Source du Bouillon et 86 mg/l pour la Loire). Les différences de concentrations entre la Source du Bouillon et la Loire varient entre 15 et 47 mg/l sans distinction suivant la période hydrologique.

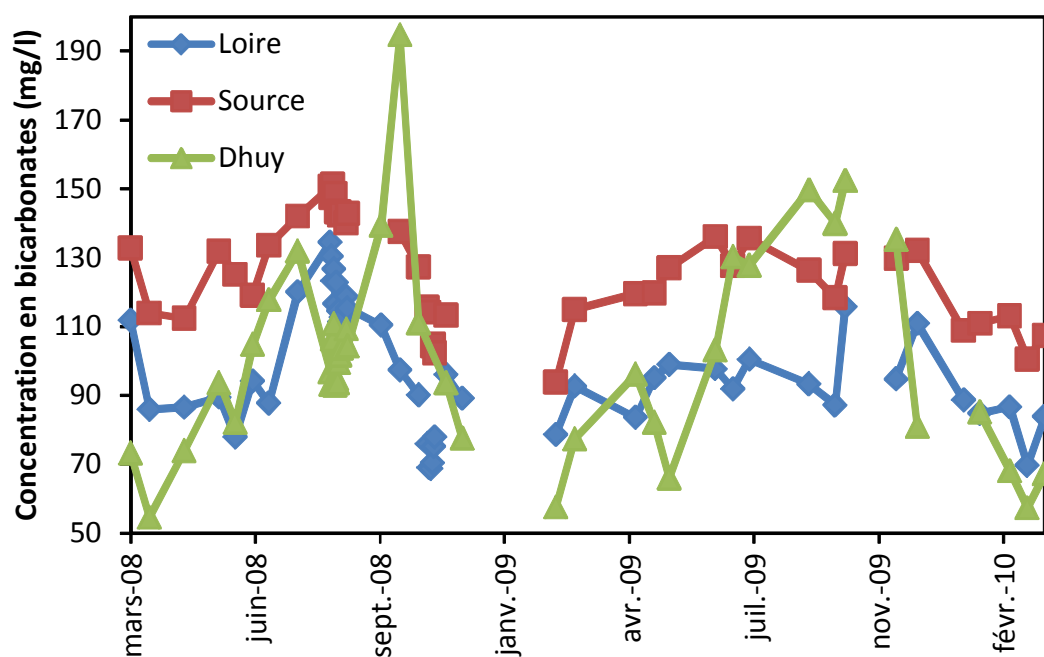


Figure 49 : Concentrations en bicarbonates (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Magnésium

En moyenne annuelle totale, les concentrations en magnésium sont relativement proches pour la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy, respectivement à 5.03 mg/l,

5.37 mg/l et 5.85 mg/l. Les moyennes de concentration à l'étiage sont plus élevées que pendant les hautes eaux pour les 3 points de prélèvement. De mars 2008 à mars 2010, les concentrations en magnésium dans la Loire, la Source du Loiret et le Dhuy sont très proches, comprises entre 1 mg/l et 10.2 mg/l (Fig. 50). Les concentrations augmentent très légèrement pendant les périodes d'étiage par rapport aux périodes de hautes eaux en moyenne.

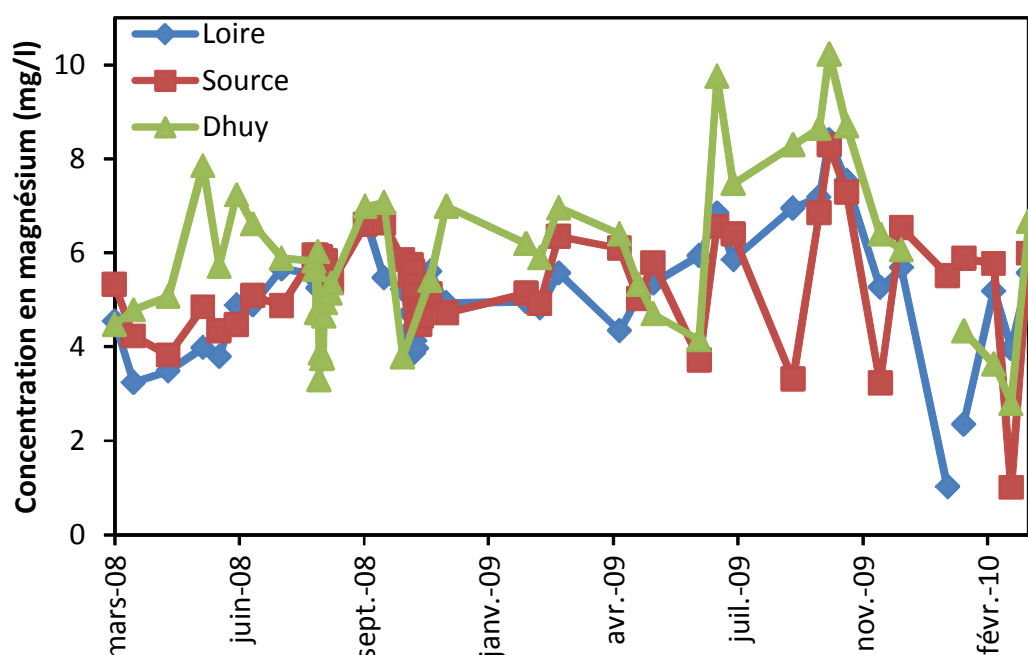


Figure 50 : Concentrations en magnésium (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Potassium

Les concentrations en potassium sont très proches pour la Loire (4.5 mg/l) et la Source du Bouillon (4.2 mg/l). Cependant on a ponctuellement des teneurs élevées en Loire qui ne sont pas retrouvées dans le Bouillon (Fig. 51). Les teneurs dans le Dhuy sont pratiquement toujours supérieures aux 2 autres points de prélèvement. La Source du Bouillon a des valeurs extrêmement stables pendant les 2 ans de prélèvement. Les concentrations à l'étiage sont pratiquement toujours supérieures aux concentrations mesurées pendant les périodes de hautes eaux pour les 3 points

de prélèvement. En période d'étiage ou de hautes eaux, aucune prédominance de la Loire ou de la Source du Bouillon n'est observée.

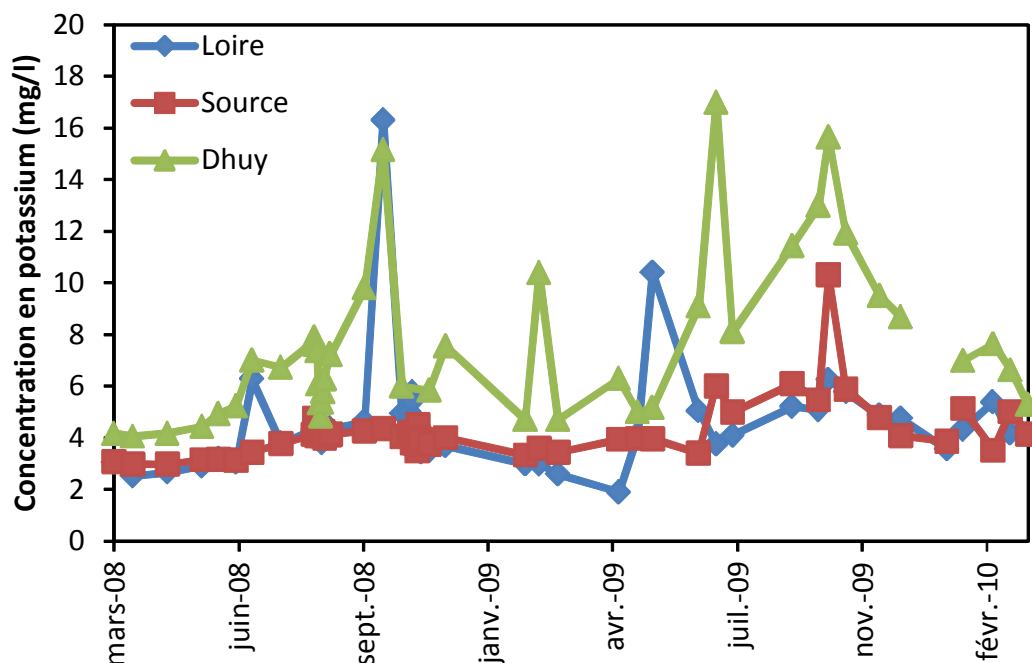


Figure 51 : Concentrations en potassium (mg/l) dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

b) Mesures effectuées aux forages, à la Source du Pont St Nicolas et dans l'Anche à l'étiage 2008

La Source du Pont Saint Nicolas a les mêmes concentrations en chlorures, sulfates, sodium, potassium et magnésium que la Source du Bouillon (Fig. 52). Les différences notables se situent pour les nitrates et le calcium : on constate une augmentation de 0.4 à 2.1 mg/l en nitrates et de 2.2 à 3.6 mg/l en calcium au niveau de la Source du Pont Saint Nicolas. Ces différences de teneur s'expliquent pour le calcium par la dissolution de la calcite qui se poursuit dans le karst entre les deux émergences, et pour les nitrates par l'oxydation de la matière organique et par de nouvelles infiltrations diffuses d'eaux de surface.

En ce qui concerne les rivières locales, on retrouve 10 fois plus de nitrates dans l'Anche que dans le Dhuy, les mêmes concentrations en chlorures et sodium, et un

peu plus de sulfates (moyenne de 26 mg/l pour l'Anche et de 19 mg/l pour le Dhuy), potassium (12 mg/l pour l'Anche et 7 mg/l pour le Dhuy), calcium (53 mg/l pour l'Anche et 38 mg/l pour le Dhuy) et magnésium (plus de 7 mg/l pour l'Anche et 5 mg/l dans le Dhuy). Ces résultats démontrent que les apports locaux peuvent être très variables d'une rivière à l'autre.

L'analyse des forages est intéressante pour déterminer les différences entre l'eau de la Source du Bouillon et l'eau circulant à différents endroits du karst dans le Val (Fig. 52). Alors que le forage de Malassis et la Source ont des concentrations en chlorures, sulfates, potassium, calcium et magnésium très proches, les deux autres forages se distinguent par leurs concentrations beaucoup plus élevées en ces éléments. Les concentrations en nitrates sont largement plus élevées dans les 3 forages que dans la Source. Pour le sodium, seul le forage de la Harre diffère des autres par des concentrations plus fortes.

Dans la partie § 4 sur les isotopes, il a été montré que le signal isotopique $\delta D/\delta^{18}O$ des forages de la Croix d'Azon et de la Harre était différent de celui de Malassis et de la Source du Bouillon. Le fait que les concentrations en majeurs de ces deux forages se distinguent aussi des concentrations dans la Source et le forage de Malassis montre bien que ce sont des eaux non caractéristiques d'écoulement rapide. L'eau de la matrice représentée par le forage de la Croix d'Azon présente donc des teneurs en nitrates et calcium plus élevées que celles dans la Source du Bouillon et la Loire.

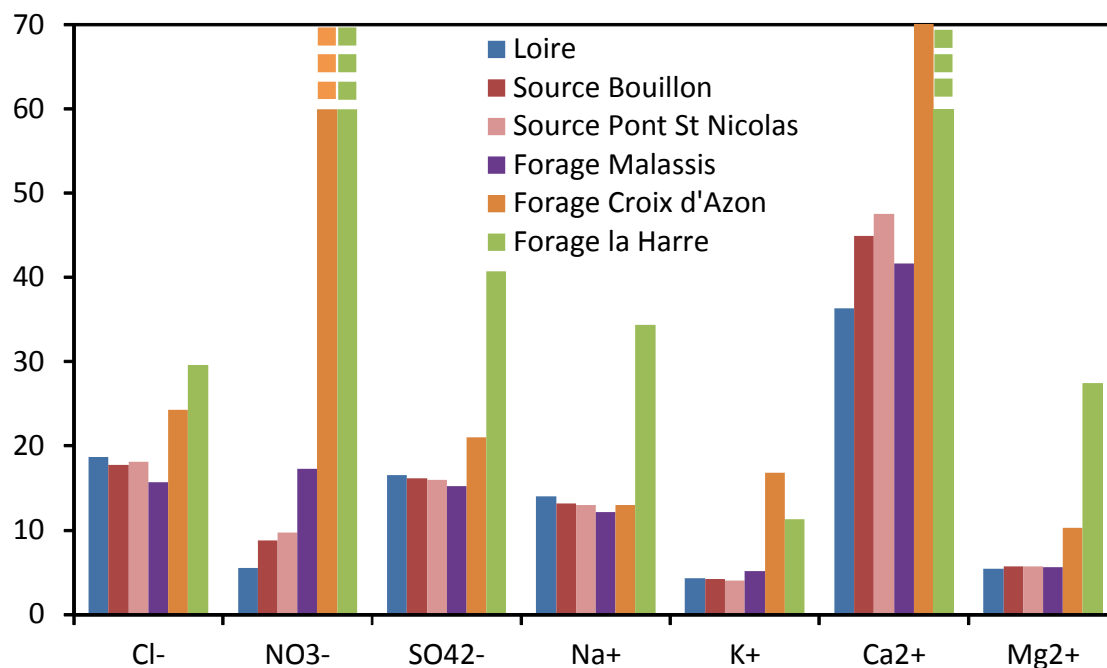


Figure 52 : Concentrations moyennes en éléments majeurs à l'été 2008. Note : les concentrations en nitrates pour les forages Croix d'Azon et la Harre dépassent 70mg/l et ne sont pas représentées sur le graphique. Idem pour le calcium du forage la Harre

c) Comportement des éléments majeurs pendant la crue de novembre 2008

L'étude des éléments majeurs mesurés pendant la crue a révélé des comportements différents selon les éléments. Bien que les variations de Loire se répercutent de façon bien observable au niveau des eaux du karst, le transit dans le système entraîne un amortissement important des variations géochimiques de tous les éléments. La tendance générale est une diminution de concentration dans la Loire, répercutée dans la Source du Bouillon 3 à 4 jours plus tard, puis une augmentation à la fin de la crue (Fig. 53).

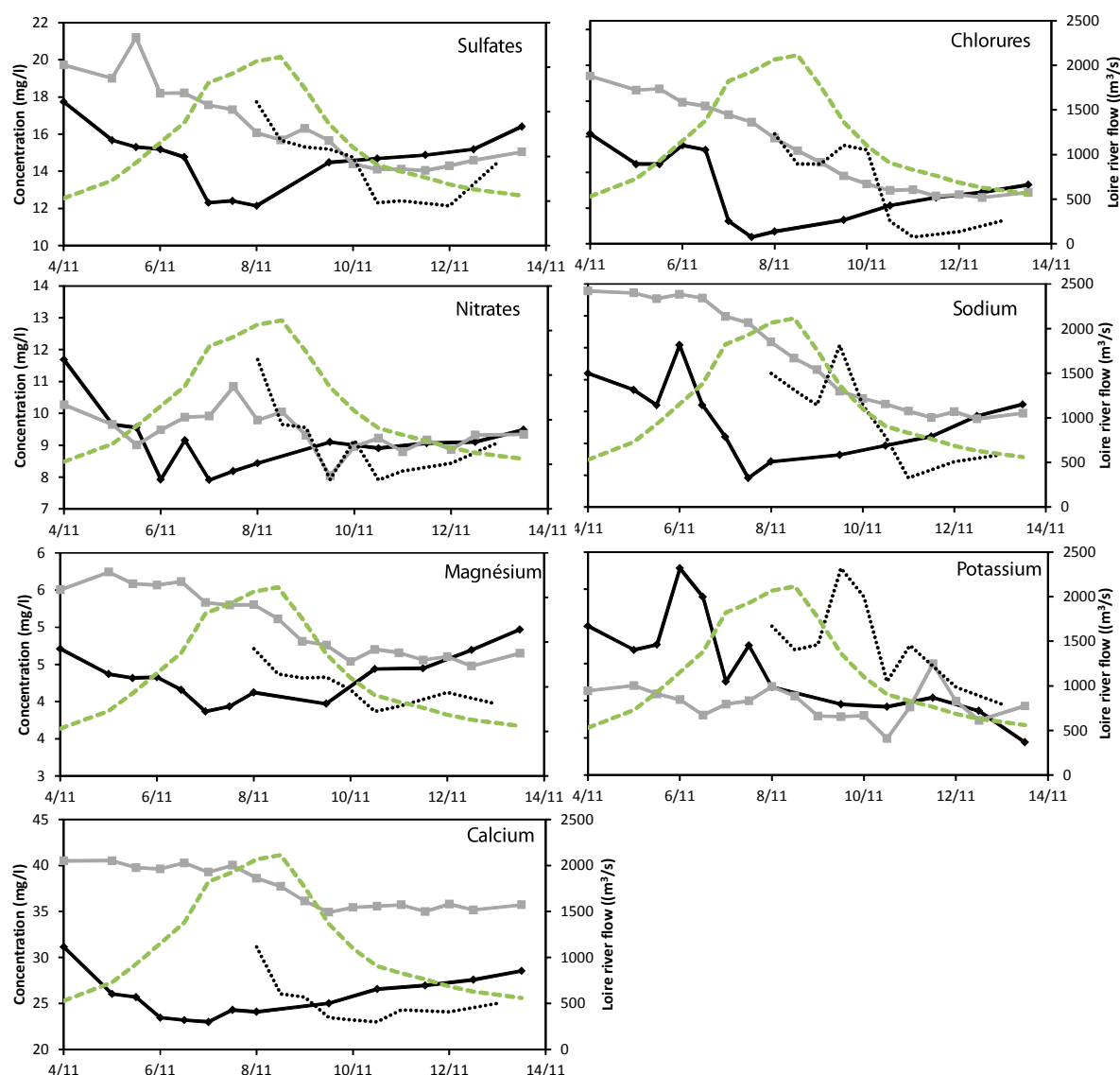


Figure 53 : Comportement des éléments majeurs dans la Loire (traits noir pour le jour même, traits pointillés pour décalage de 3.5 jours) et la Source du Bouillon (trait gris) en fonction du débit de la Loire (tracé vert)

En décalant les données de la Loire de 3.5 jours, on retrouve des concentrations assez proches entre la Loire et la Source du Bouillon pour les chlorures, potassium et magnésium (différence inférieure à 0.8 mg/l au maximum). Les teneurs diminuent dans la Loire jusqu'au 6 (nitrates), 7 (sodium, chlorures et magnésium) ou 7-8 novembre (sulfates), jour du pic de crue, puis remontent progressivement. Dans la Source du Bouillon, les concentrations diminuent jusqu'à atteindre un pallier entre le 9 novembre (nitrates), le 10 (chlorures et magnésium) et les 10-11 novembre (sulfates et sodium). Le pallier atteint dans la Loire est inférieur à celui atteint dans la

Source du Bouillon pour les chlorures, sulfates, sodium, magnésium et calcium. Les différences entre les concentrations minimales de Loire et de Source du Bouillon sont de 1 mg/l pour les nitrates, 2 mg/l pour les sulfates et 2.6 mg/l pour les chlorures. Le fait que la Source du Bouillon observe des teneurs supérieures à partir de cette date nous force à faire appel à un apport d'une source extérieure à la Loire en crue. Dans le Val d'Orléans, les données de pluviométrie indiquent qu'il a plu le 4 novembre (10 mm) et le 9 novembre (14 mm). Des apports diffus provenant de la pluie locale peuvent donc être à l'origine de la différence de teneurs observée aux paliers de la Loire et la Source du Bouillon.

Les teneurs en calcium pendant la crue restent toujours plus élevées dans la Source du Bouillon, même si la répercussion de la diminution des teneurs en Loire est tamponnée dans le karst. De plus, l'apport continu d'ions calcium grâce à la dissolution de la calcite compense cette perte observée en Loire.

Le sodium se distingue des précédents éléments par le fait que ses concentrations dans la Source du Bouillon sont le 8 novembre déjà supérieures à celles du 4 novembre en Loire (différence de 1 mg/l). Les teneurs chutent cependant de la même manière que les autres éléments, jusqu'au 7 novembre dans la Loire et jusqu'au 9 novembre dans la Source, puis elles remontent progressivement dans la Loire. Le palier atteint dans la Loire est plus petit que celui atteint dans le Bouillon, avec une différence de 2.3 mg/l.

Le potassium présente des teneurs qui varient beaucoup plus que celles les autres éléments. En effet, même si une diminution est visible tout au long de la crue dans la Loire, les données sur la crue laissent penser à une diminution jusqu'au 10 novembre seulement. Au début de la crue, la Loire présente des concentrations supérieures à la Source du Bouillon (0.8 mg/l de différence le 8 novembre en décalant les données de Loire de 3.5 jours), situation qui semble s'inverser ou se compenser les 8-9 novembre. Il faut cependant prendre en compte le fait que les concentrations sont très faibles tout au long de l'année, et les variations le sont également ; on peut donc considérer ces teneurs comme un bruit de fond habituel.

Dans le cas des chlorures, du sodium et du potassium, on remarque dans la Loire un pic en début de crue (le 6 novembre) qui ne se retrouve pas dans la Source. Ce pic

pourrait être lié à la sortie des eaux de la matrice à l'émergence, en début de crue, comme le montrent les résultats isotopiques.

d) Indices de saturation par rapport à la calcite et à la dolomite dans les eaux de la Loire et de la Source du Bouillon

Basés sur les concentrations en calcium et magnésium mesurées dans les eaux et l'alcalinité, les indices de saturation par rapport à la calcite et à la dolomite ont été calculés par le logiciel PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999). Les figures 54 et 55 nous montrent la relation entre débit de la Loire et indices de saturation calculés pour la Loire et la Source du Bouillon. On considérera que l'eau est en équilibre lorsque l'indice de saturation est compris entre -0.5 et +0.5.

Pour les très faibles débits d'étiage, la Loire se trouve en sursaturation par rapport à la calcite. Plus le débit augmente, plus on tend vers un équilibre. La Loire n'est que très peu sous-saturée ponctuellement. Le fait que la Loire soit sursaturée lors des faibles débits est expliqué par les variations de pH et de concentrations en Ca^{2+} et HCO_3^- . En été, en raison de la photosynthèse plus importante, le CO_2 est moins retrouvé dans l'eau et donc le pH augmente. La diminution des ions H^+ et l'augmentation des ions Ca^{2+} et HCO_3^- dans le système provoque l'augmentation de l'indice de saturation. Par rapport à la dolomite, la Loire se trouve également en sursaturation pour les très faibles débits mais également pour des débits un peu plus élevés.

La Source du Bouillon est pratiquement toujours à l'équilibre par rapport à la calcite, sauf pour 3 prélèvements qui correspondent à un pH plus bas que la moyenne. Pour la dolomite, la majorité des points sont à l'équilibre, sauf pour les très faibles débits de Loire où l'on est en sursaturation et les points à pH très faible où l'on est en sous-saturation.

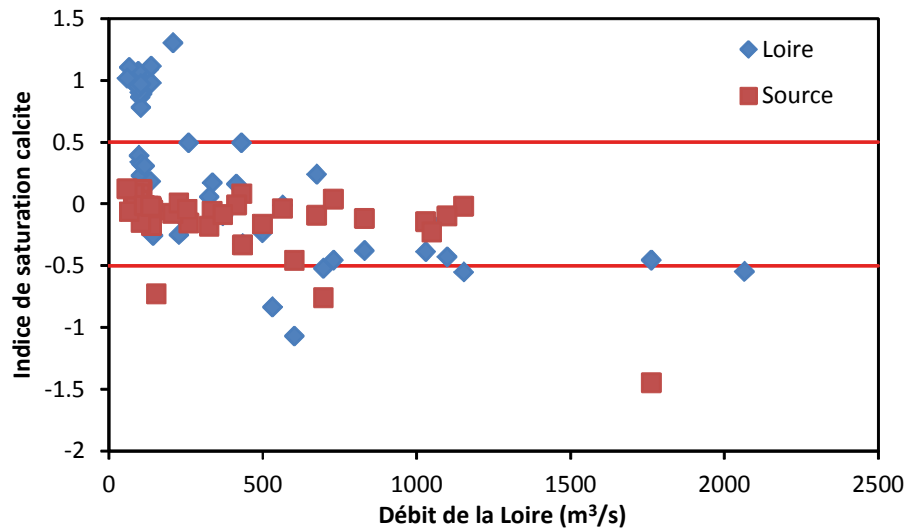


Figure 54 : Indices de saturation dans la Loire et la Source du Bouillon vis-à-vis de la calcite en fonction du débit de la Loire

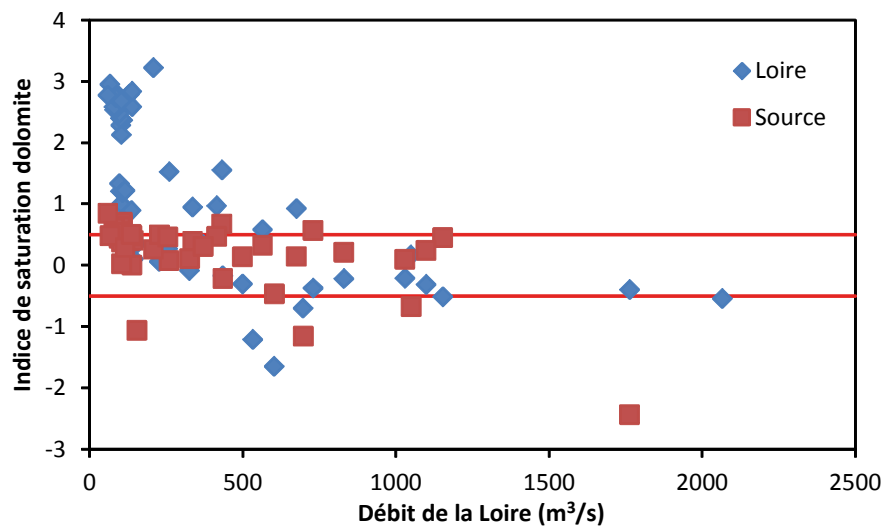


Figure 55 : Indices de saturation dans la Loire et la Source du Bouillon vis-à-vis de la dolomite en fonction du débit de la Loire

e) Variations saisonnières des éléments majeurs : détermination des différents comportements en fonction du débit de la Loire

A partir de l'étude détaillée de chaque élément majeur pendant deux ans, il est possible de les répartir suivant quatre comportements géochimiques en fonction du débit de la Loire :

-Le premier comportement est celui des ions calcium et bicarbonates qui diminuent en concentration dans la Loire et la Source du Bouillon avec l'augmentation du débit. Les ions calcium et bicarbonates sont toujours en concentration supérieure dans le Bouillon. Cet enrichissement est étroitement lié à la dissolution de la calcite selon la réaction : $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ (Le Borgne et al., 2006).

-Le second est observé pour les nitrates dont les teneurs sont toujours supérieures dans la Source dans Bouillon par rapport à la Loire, signe d'un possible apport extérieur à la Loire par infiltration diffuse ou par oxydation de matière organique dans le karst.

-Le troisième comportement est celui des ions chlorures, sodium, sulfates et magnésium dont les concentrations diminuent dans la Source du Bouillon légèrement (par rapport à la Loire) avec l'augmentation du débit de la Loire. Ces éléments sont caractérisés par des teneurs en moyenne plus élevées dans la Loire que dans le Bouillon en période d'étiage (sauf pour Mg) et des teneurs en moyenne plus faibles dans la Loire que dans le Bouillon en période de hautes eaux. Il est intéressant de noter que les concentrations en chlorures et sodium dans la Source du Bouillon lors de forts débits ($1000 \text{ m}^3/\text{s}$ environ) sont supérieures à celles de Loire. Cette augmentation pourrait être due à un apport d'eaux de lessivages par infiltration diffuse des rivières locales.

-Le quatrième comportement concerne les ions potassium qui restent à teneur stable dans la Loire et la Source du Bouillon toute l'année. Il est impossible de discerner une quelconque prédominance en termes de concentration dans la rivière ou dans la Source du Bouillon suivant les périodes hydrologiques. Cependant, lorsqu'on regarde les teneurs en potassium dans les forages de la Croix d'Azon, on peut voir que ses teneurs dépassent fortement les concentrations mesurées dans la Loire et la Source du Bouillon. Si la matrice participe bien au mélange d'eaux arrivant à l'émergence pendant la crue de 2008, comme les données isotopiques le montrent, cela explique bien pourquoi la Source du Bouillon reste à teneur stable en potassium alors que la Loire diminue.

f) Mélanges des eaux à partir des éléments majeurs

Les données sur les éléments majeurs peuvent nous donner des informations sur les mélanges se déroulant dans le karst suivant la période considérée. Les chlorures sont assez bien représentatifs du milieu et sont considérés comme traceur conservatif dans beaucoup d'études. Les données en sodium peuvent également nous aider à mieux comprendre les mélanges se passant pendant la crue. On considère 3 arrivées d'eaux dans le karst pendant la crue : les eaux fraîches de Loire, la matrice et les infiltrations diffuses locales. La matrice est représentée par les concentrations en chlorures et sodium mesurées dans le forage de la Croix d'Azon. Les mesures effectuées sur la pluie à Orléans viennent de l'étude de Millot et al. (2010). Les deux pôles externes à la Loire, i.e. matrice et pluie locale, sont donc bien différenciés. Les figures 56, 57 et 58 montrent l'évolution des teneurs dans la Loire (décalée de 3.5 jours) et la Source du Bouillon pendant la crue de novembre 2008. Le 8 novembre et le matin du 9, la Source du Bouillon présente des concentrations proches de la matrice, mais qui s'éloignent d'elle au fur et à mesure, les teneurs en Loire séparant les teneurs à la Source du Bouillon du pôle pluies locales (Fig. 56). L'après-midi du 9 novembre et le matin du 10 (Fig. 57), la Source du Bouillon présente des concentrations en chlorures et sodium qui se sont rapprochées du pôle pluies locales, et qui sont plus éloignées de la matrice. Ses teneurs sont cette fois comprises entre le pôle Loire et le pôle pluies. Enfin, l'après-midi du 10 novembre, et les 11 et 12 novembre (Fig. 58), les teneurs mesurées dans la Source du Bouillon se rapprochent encore du pôle pluie, mais comme les teneurs en Loire diminuent également, l'influence de ce pôle est moins visible.

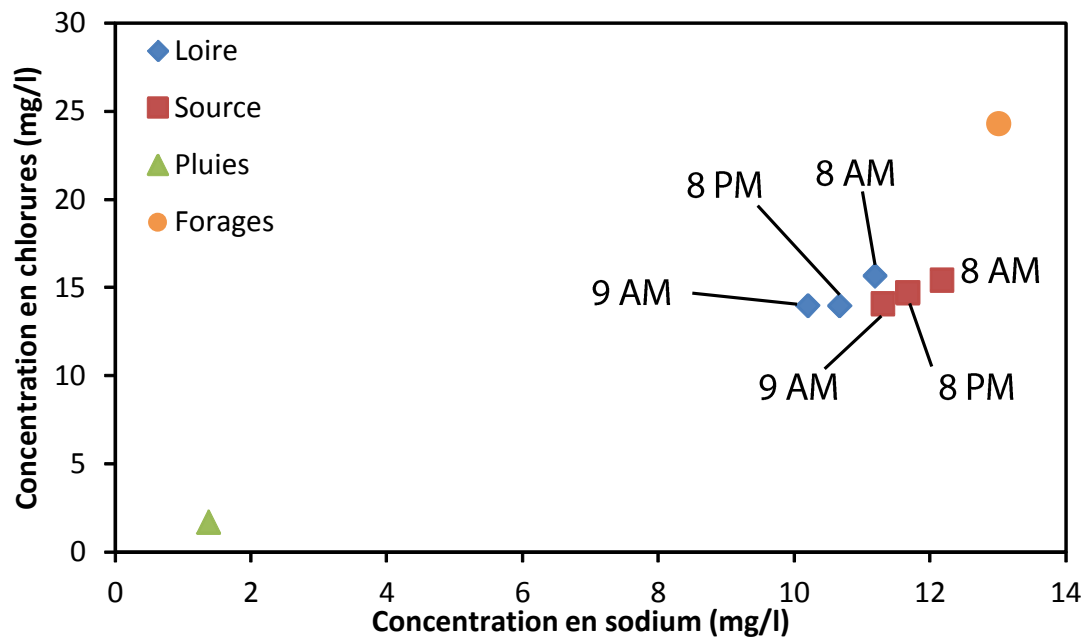


Figure 56 : Concentrations en chlorures et sodium pour les forages, les pluies, la Loire (décalée de 3.5 jours) et la Source du Bouillon les 8 novembre et 9 novembre matin

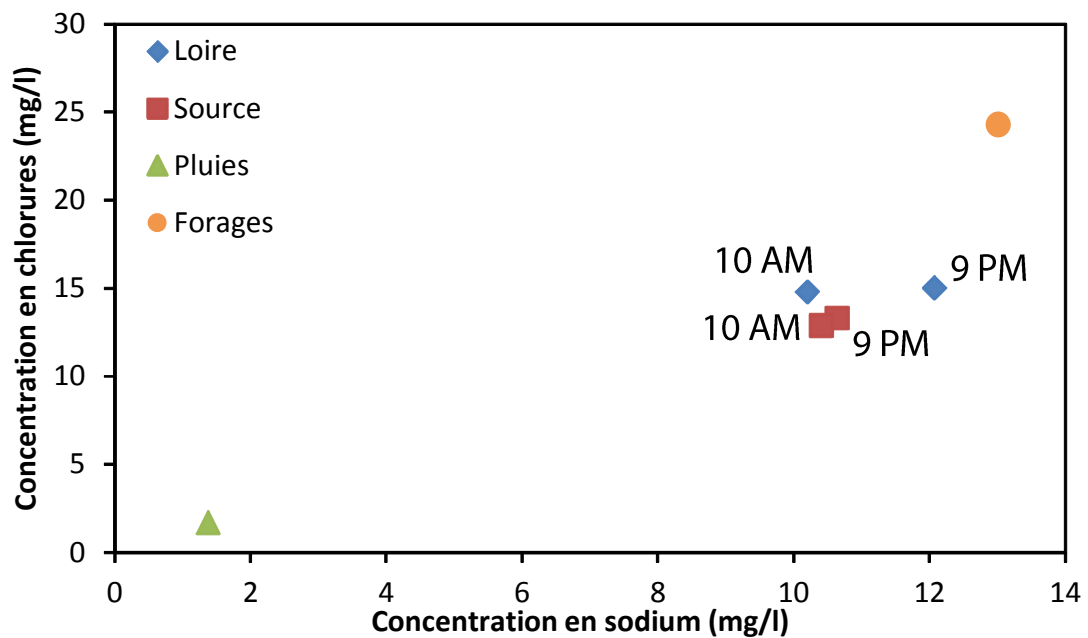


Figure 57 : Concentrations en chlorures et sodium pour les forages, les pluies, la Loire (décalée de 3.5 jours) et la Source du Bouillon les 9 novembre après-midi et 10 novembre matin

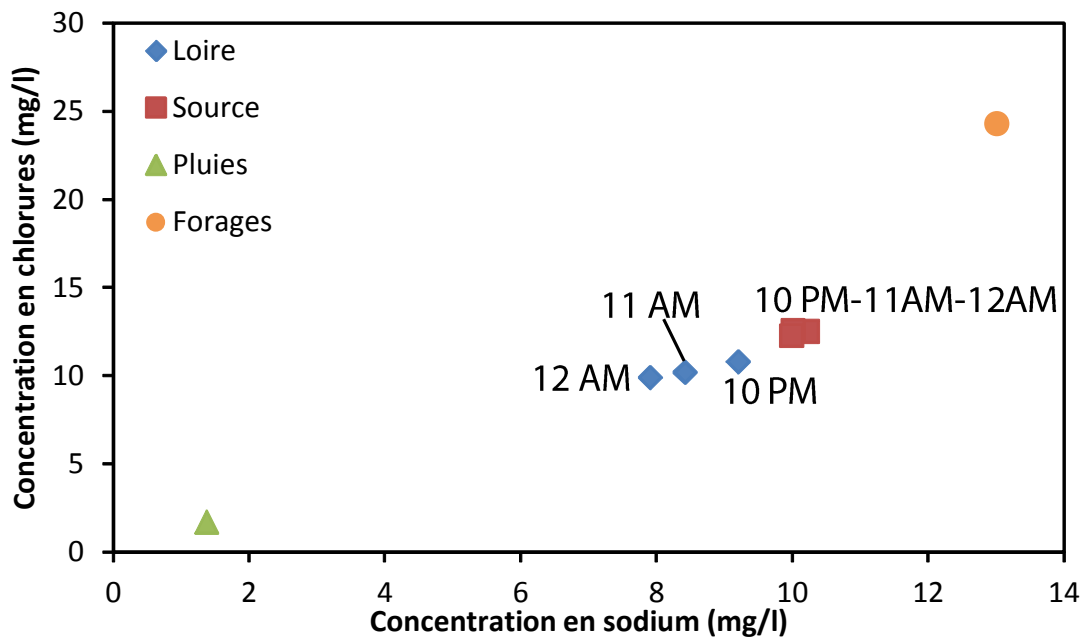


Figure 58 : Concentrations en chlorures et sodium pour les forages, les pluies, la Loire (décalée de 3.5 jours) et la Source du Bouillon les 10 novembre après-midi et 11 et 12 novembre matin

Pendant l'étiage, les eaux de la Source du Bouillon sont aussi le témoin de mélange d'eaux mais cette observation est moins visible que pendant la crue. Pour les chlorures et les sulfates, le mélange n'est pas visible car les teneurs dans la Loire et au Bouillon sont trop proches, et surtout parce qu'aucune prédominance dans l'un des deux points n'est remarquée. Pour le sodium, on observe que les teneurs sont supérieures dans la Loire tout au long de l'étiage 2008 (Fig. 59). Il est intéressant de noter que le forage de la Croix d'Azon présente des teneurs légèrement inférieures à celles mesurées dans la Source du Bouillon.

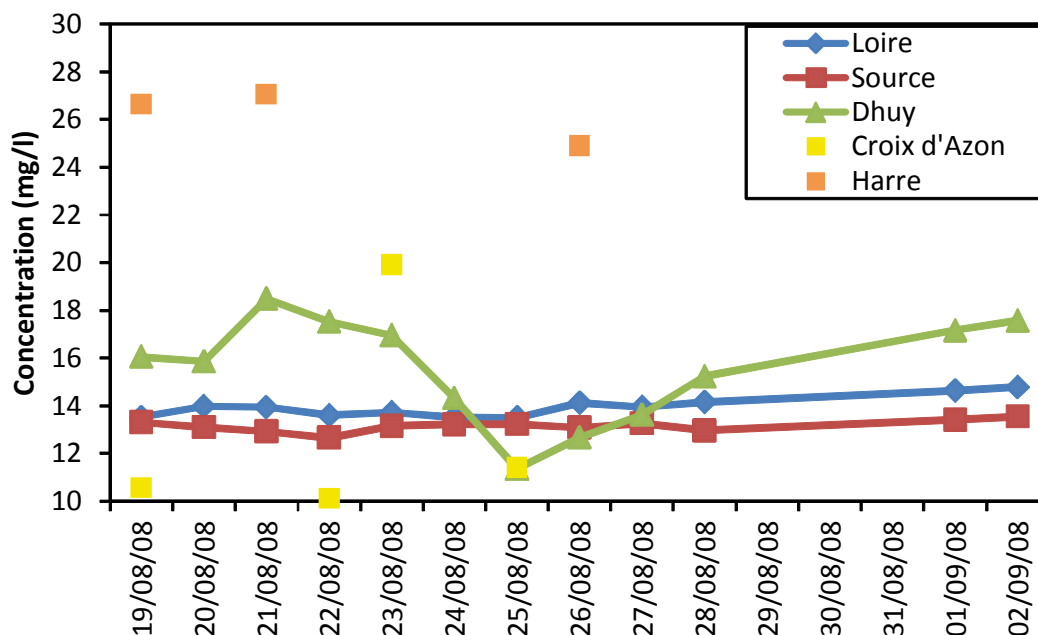


Figure 59 : Concentrations en sodium mesurées à l'étiage 2008 dans le Val d'Orléans

Le magnésium peut confirmer cette tendance : durant cet étiage, les concentrations dans la Source du Bouillon sont intermédiaires entre celles de la Loire et celles du forage de la Croix d'Azon (Fig. 60).

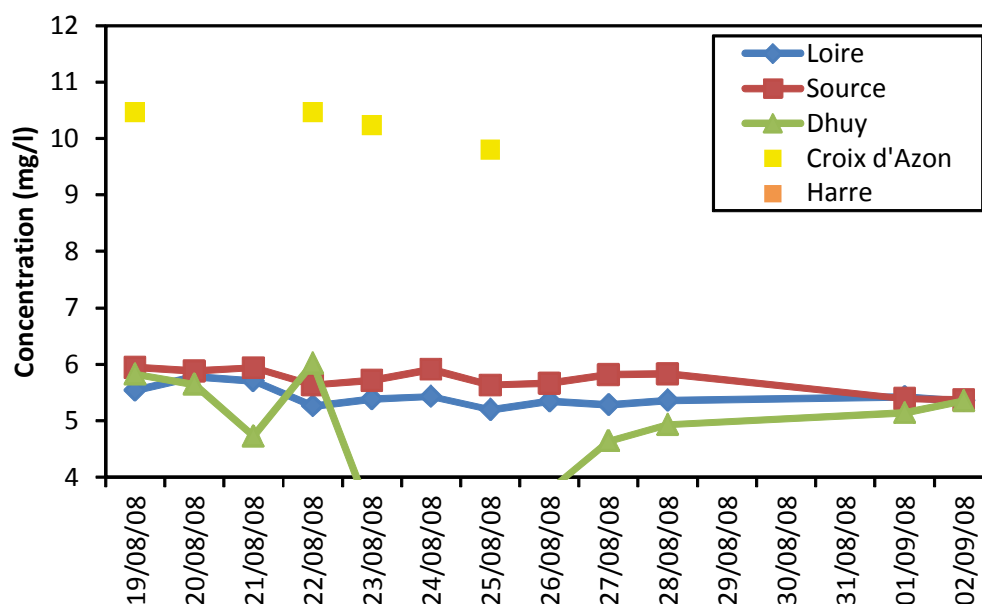


Figure 60 : Concentrations en magnésium mesurées à l'étiage 2008 dans le Val d'Orléans

En faisant un calcul de mélange simple à deux composantes, Loire et Forage Croix d'Azon (Fig. 61), pour le magnésium et pour le sodium, on peut voir que la contribution de la Loire à la Source en étiage serait comprise en 77 et 100%. La matrice participerait donc de façon non négligeable à l'alimentation du karst en été.

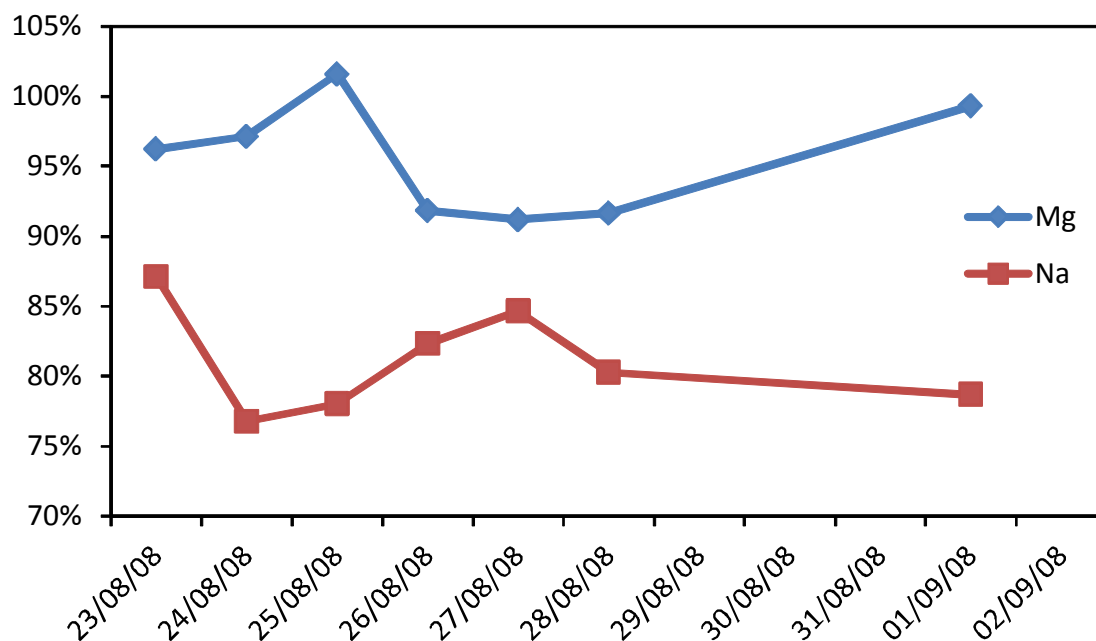


Figure 61 : Contribution de la Loire à l'émergence pendant l'étiage 2008 en fonction des concentrations en magnésium ou en sodium

6. Eléments traces

La concentration en éléments traces dans les eaux naturelles est contrôlée par la combinaison d'apports naturels et anthropiques et par les processus biogéochimiques dans le système aquatique (Bourg et al., 2000). Ces processus biogéochimiques vont être fonction des conditions rédox du milieu principalement (Ujevic et al., 2010 ; Rawland et al., 2011; Smedley et Edmunds, 2002).

Plusieurs éléments traces ont été dosés d'août 2008 à septembre 2009 dans le Val d'Orléans (Annexe 4). En 2008, 11 éléments ont été dosés dans la Loire et la Source du Bouillon et 7 dans le Dhuy. En 2009, seuls 5 éléments ont été dosés. Les principaux résultats sont résumés en tableau 7. La période de hautes eaux est ici

représentée uniquement par la période de crue en 2008 et il n'existe pas de données sur le Dhuy en éléments traces pour cette période.

Concentration	Fe (LQ: 0.02mg/l)			As (LQ: 0.05µg/l)		
	Source	Loire	Dhuy	Source	Loire	Dhuy
total annual mean	0.04	0.14	0.04	3.23	3.41	
low flow mean	<LQ	0.02	0.04	3.28	4.23	
flood mean	0.04	0.14		3.21	3.04	
min	<LQ	<LQ	0.02	<LQ	2.67	
max	0.08	0.30	0.07	3.34	4.40	
Concentration	Cd (LQ: 0.025µg/l)			Cr (LQ: 0.05µg/l)		
	Source	Loire	Dhuy	Source	Loire	Dhuy
total annual mean	0.07	<LQ	0.06	0.20	0.14	0.07
low flow mean	0.03	<LQ	0.06	0.20	0.14	
flood mean	0.16	<LQ		<LQ	<LQ	
min	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.06
max	0.16	<LQ	0.06	0.21	0.14	0.08
Concentration	Zn (LQ: 0.05µg/l)			Mn (LQ: 0.05µg/l)		
	Source	Loire	Dhuy	Source	Loire	Dhuy
total annual mean	1.60	22.78	1.07	1.71	3.72	36.08
low flow mean	0.55	1.11	1.07	2.71	2.80	36.08
flood mean	3.08	44.45		1.04	4.56	
min	<LQ	<LQ	0.70	0.28	1.30	0.80
max	4	79.40	1.44	14.1	6.30	87.63
Concentration	Cu (LQ: 0.05µg/l)			Pb (LQ: 0.05µg/l)		
	Source	Loire	Dhuy	Source	Loire	Dhuy
total annual mean	3.02	4.81	1.925	0.44	0.32	0.1
low flow mean	2.48	5.17	1.925	1.68	0.07	0.1
flood mean	3.39	4.48		0.16	0.42	
min	2.10	3.20	1.04	<LQ	<LQ	0.09
max	5.10	14.40	3.40	6.10	0.70	0.10
Concentration	Mo (LQ: 0.05µg/l)		V (LQ: 0.05µg/l)		U (LQ: 0.05µg/l)	
	Source	Loire	Source	Loire	Source	Loire
total annual mean	0.69	0.69	0.80	0.77	1.09	1.28
low flow mean	0.72	0.93	1.09	1.23	1.15	0.78
flood mean	0.68	0.58	0.72	0.53	1.07	1.52
min	<LQ	0.50	<LQ	0.40	<LQ	0.73
max	0.90	1.22	1.10	1.30	1.20	2.50

Tableau 7 : Concentrations en éléments traces mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2009

a) Analyses effectuées dans la Loire et la Source du Bouillon

Dans cette partie les analyses en éléments traces sont détaillées pour une, deux ou trois périodes : la première période correspond à l'étiage 2008, la seconde période à la crue de 2008 et la troisième période (s'il y a eu analyse) à l'étiage 2009. Sur les graphiques suivants sont représentées également les limites de quantification de chaque élément trace : ces limites varient en fonction de la méthode d'analyse appliquée entre 2008 et 2009. Les analyses effectuées pour le Dhuy, en cas d'apparition d'inversion de courant, sont détaillées dans le paragraphe b.

Fer

Le fer n'est pas détecté dans la Loire et la Source du Bouillon pendant la période d'étiage 2008. Il est présent une fois pendant la période d'étiage 2009 dans la Loire. Pendant la crue il apparaît dans la Loire et la Source du Bouillon. Les teneurs sont moins élevées dans la Source du Bouillon que dans la Loire : elles varient entre 0.07 et 0.3 µg/l dans la Loire et entre 0.03 et 0.08 µg/l dans la Source du Bouillon. Un pic de concentration est enregistré le 7 novembre dans la Loire mais n'est pas retrouvé à l'émergence. Après ce pic, les concentrations chutent dans la Loire alors qu'elles restent stables tout au long de la crue dans la Source du Bouillon (Fig. 62).

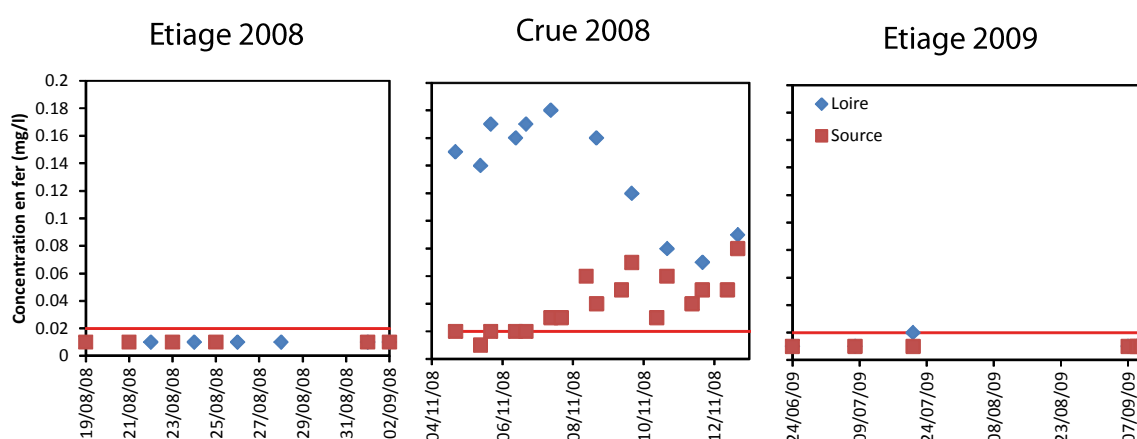


Figure 62 : Concentrations en fer dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à septembre 2009

Arsenic (non recherché pendant l'été 2009)

L'arsenic est présent dans la Loire et la Source du Bouillon pendant la période estivale, en plus grande concentration dans la Loire (entre 4 et 4.4 µg/l) que dans le Bouillon (entre 3.2 et 3.3 µg/l).

Pendant la crue, les concentrations sont très proches dans les deux points de prélèvement ; elles sont néanmoins plus stables dans la Source du Bouillon (entre 3.1 et 3.3 µg/l) que dans la Loire (entre 2.7 et 3.4 µg/l) où elles ont tendance à diminuer avec l'avancée de la crue. Une variation est observée entre le 6 et le 9 novembre dans la Loire mais n'est pas retrouvée dans les eaux émergentes (Fig. 63).

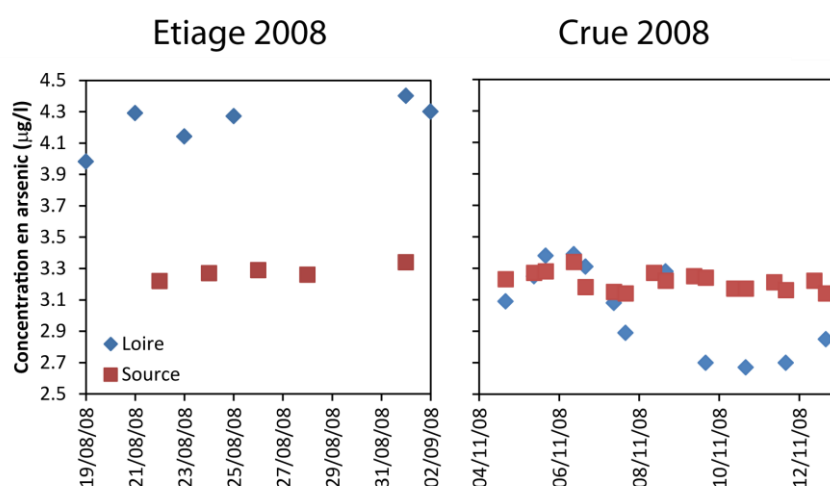


Figure 63 : Concentrations en arsenic dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à novembre 2008

Cadmium

Pendant la première période d'été en 2008, le cadmium n'est pas détecté dans les deux points de prélèvement. En été 2009, il apparaît quelques fois dans la Source du Bouillon (entre 0.03 et 0.04 µg/l) mais jamais dans la Loire. Le fait que l'on ne retrouve pas de cadmium lors du premier été (2008) est lié à la modification de la limite de quantification suite au changement de méthode d'analyse : la LQ est passée de 0.05 µg/l en 2008 à 0.025 µg/l en 2009, permettant ainsi de retrouver quelques fois en très basse concentration cet élément trace.

Pendant la crue, il n'apparaît pas dans la Loire mais une fois dans la Source du Bouillon à concentration élevée (0.16 µg/l).

Chrome (non recherché pendant l'été 2009)

Le chrome est détecté lors de la période d'été 2008 dans les deux points de prélèvement (Fig. 64). On le retrouve en concentration toujours un peu plus élevée dans la Source du Bouillon (environ 0.2 µg/l) par rapport à la Loire (0.13-0.14 µg/l).

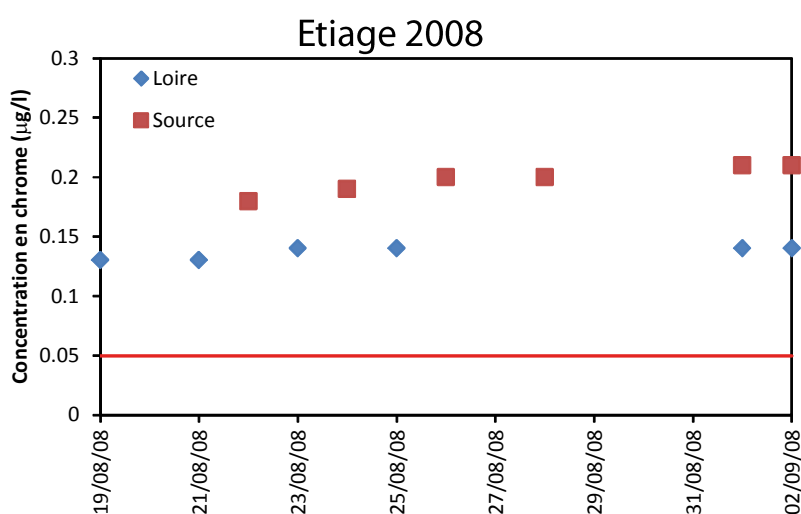


Figure 64 : Concentrations en chrome dans la Loire et la Source du Bouillon d'août à septembre 2008

Cuivre

Le cuivre est présent à chaque prélèvement dans la Loire et la Source du Bouillon. Pendant les étiages, la Loire présente des concentrations supérieures (entre 3.2 et 6.1 µg/l) à la Source du Bouillon (entre 2.1 et 3.5 µg/l). Pendant la crue, les concentrations entre l'eau du fleuve et celle de l'émergence sont très proches et pratiquement stables sauf pour un pic dans la Loire (à 14.4 µg/l) non retrouvé dans le Bouillon. Les concentrations sont du même ordre de grandeur que pendant l'été, cependant légèrement plus faibles en Loire et légèrement plus élevées dans la Source du Bouillon (Fig. 65).

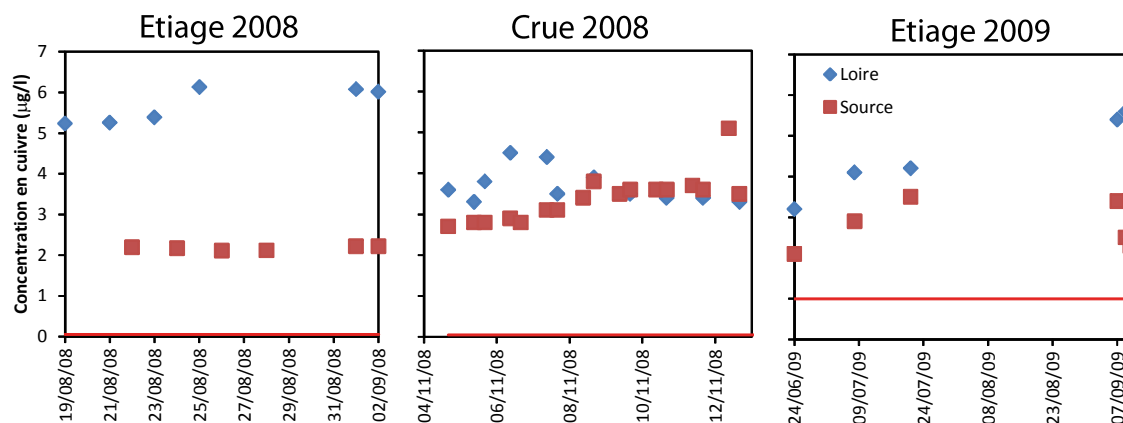


Figure 65 : Concentrations en cuivre dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à septembre 2009

Manganèse

Le manganèse est aussi détecté à chaque prélèvement, à des concentrations très variables pour la Source du Bouillon et la Loire à l'étiage. Durant l'étiage 2008, la Loire (entre 2.4 et 4 µg/l) présente des concentrations supérieures à la Source du Bouillon (entre 0.3 et 0.4 µg/l). Lors du second étiage en 2009, la Source du Bouillon présente des concentrations très variables, entre 0.3 et 14.1 µg/l alors que la Loire reste stable, entre 1.3 et 3.6 µg/l. Pendant la crue, les concentrations mesurées à l'émergence sont inférieures à celle dans la Loire d'environ 3 à 5 µg/l. Les concentrations dans la Loire varient entre 3.1 et 6.3 µg/l sans tendance à la diminution ou à l'augmentation, et les concentrations dans la Source du Bouillon augmentent légèrement entre 0.3 et 1.9 µg/l (Fig. 66).

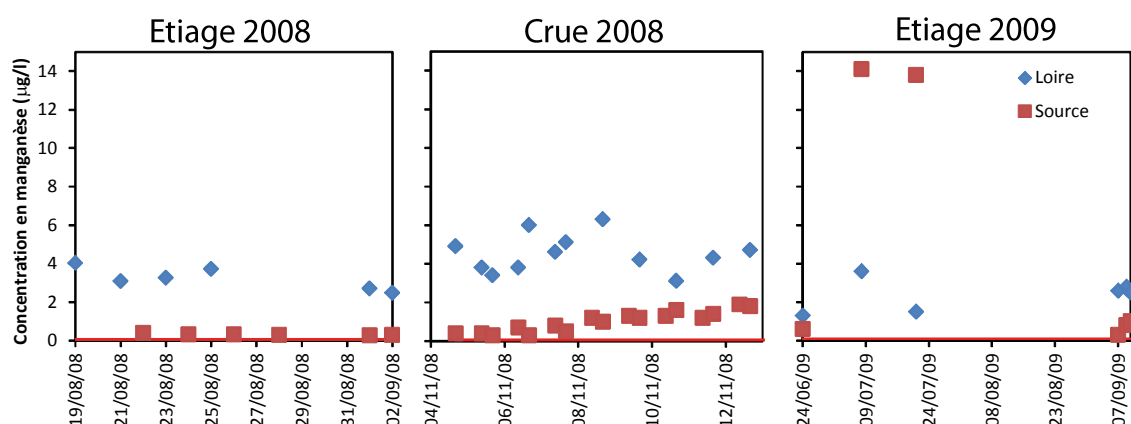


Figure 66 : Concentrations en manganèse dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à septembre 2009

Molybdène (non recherché pendant l'été 2009)

Pendant l'été, les concentrations en molybdène sont très légèrement plus élevées dans la Loire (entre 0.75 et 1.2 $\mu\text{g/l}$) que dans la Source du Bouillon (entre 0.71 et 0.73 $\mu\text{g/l}$). Pendant la crue, les concentrations restent assez stables, passant de 0.7 à 0.5 $\mu\text{g/l}$ dans la Loire et variant entre 0.6 et 0.7 $\mu\text{g/l}$ dans la Source du Bouillon (Fig. 67).

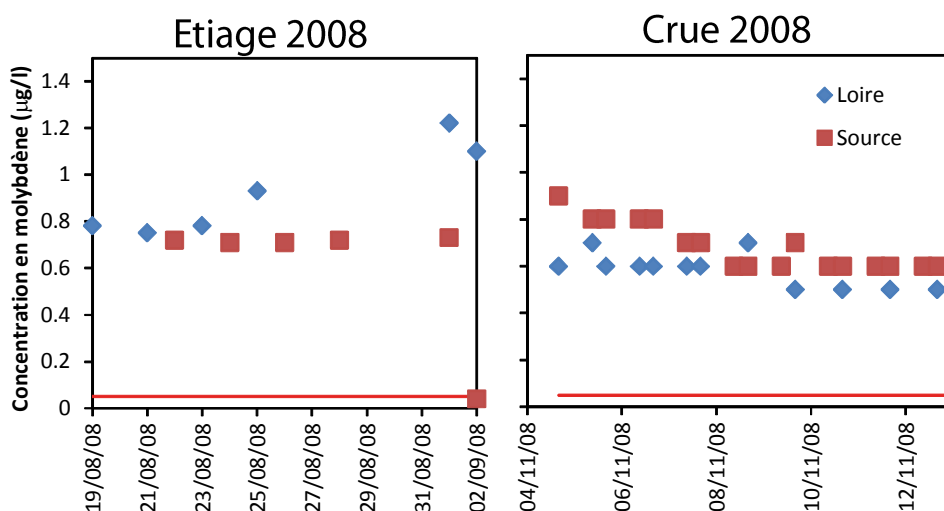


Figure 67 : Concentrations en molybdène dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à novembre 2008

Plomb

Lors du 1^{er} étiage, le plomb n'est pas détecté dans la Source du Bouillon. Pendant les deux étiages, il est détecté quelquefois dans la Loire à très faible concentration (entre 0.05 et 0.2 $\mu\text{g/l}$). Lors de l'été 2009, on le retrouve dans la Source du Bouillon à des concentrations très variables, entre 0.1 et 6.1 $\mu\text{g/l}$. Pendant la crue, il est détecté à chaque prélèvement : très stable dans la Source du Bouillon (0.15 $\mu\text{g/l}$) jusqu'au 12 novembre (0.3 $\mu\text{g/l}$), il augmente dans la Loire les 7-8 novembre jusqu'à 0.7 $\mu\text{g/l}$ puis chute jusqu'à 0.15-0.2 $\mu\text{g/l}$ (Fig.68).

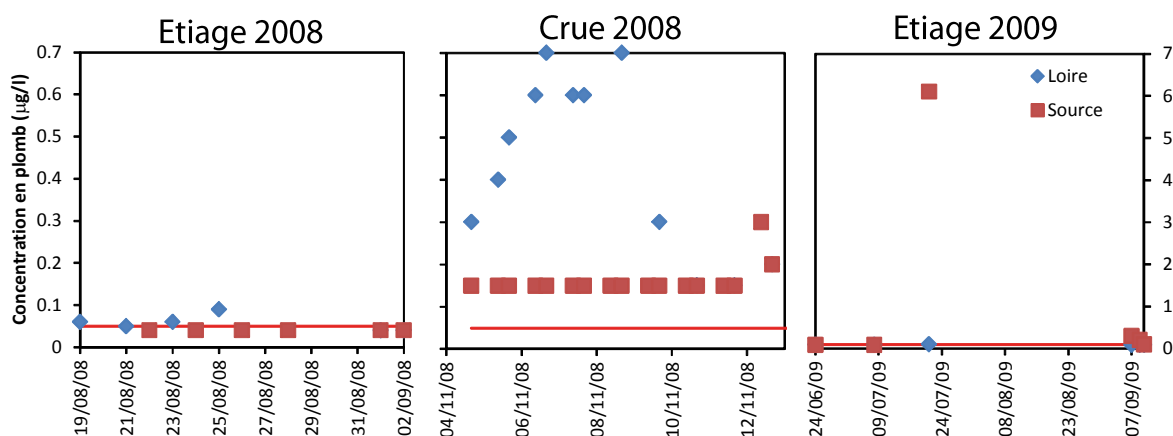


Figure 68 : Concentrations en plomb dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à septembre 2009

Uranium (non recherché pendant l'étiage 2009)

Les teneurs en uranium sont très stables et sont plus élevées dans la Source du Bouillon que dans la Loire en période estivale : elles varient entre 1.13 et 1.17 $\mu\text{g/l}$ pour la Source du Bouillon et entre 0.7 et 0.8 $\mu\text{g/l}$ pour la Loire. Pendant la crue, c'est dans la Loire que les teneurs sont les plus fortes : restant très stables dans la Source du Bouillon entre 1 et 1.2 $\mu\text{g/l}$, elles augmentent dans la Loire jusqu'au 8 novembre à 2.5 $\mu\text{g/l}$ puis diminuent. Ce pic n'est pas retrouvé à l'émergence (Fig. 69).

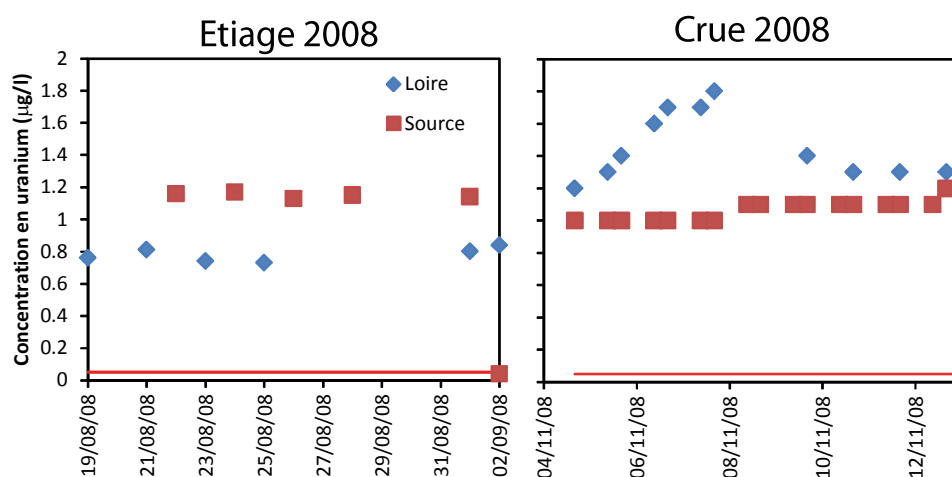


Figure 69 : Concentrations en uranium dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à novembre 2008

Vanadium (non recherché pendant l'étiage 2009)

Les concentrations en vanadium sont stables et sont plus élevées dans la Loire (entre 1.1 et 1.3 µg/l) que dans la Source du Bouillon (1.1 µg/l en moyenne). Pendant la crue, c'est la Source du Bouillon qui présente des concentrations plus élevées, entre 1 et 0.6 µg/l, alors que la Loire varie entre 0.7 et 0.4 µg/l. Le vanadium diminue à l'émergence jusqu'au 6 novembre puis reste stable ; dans la Loire, il diminue également jusqu'au 6-7 novembre puis augmente ensuite (Fig. 70).

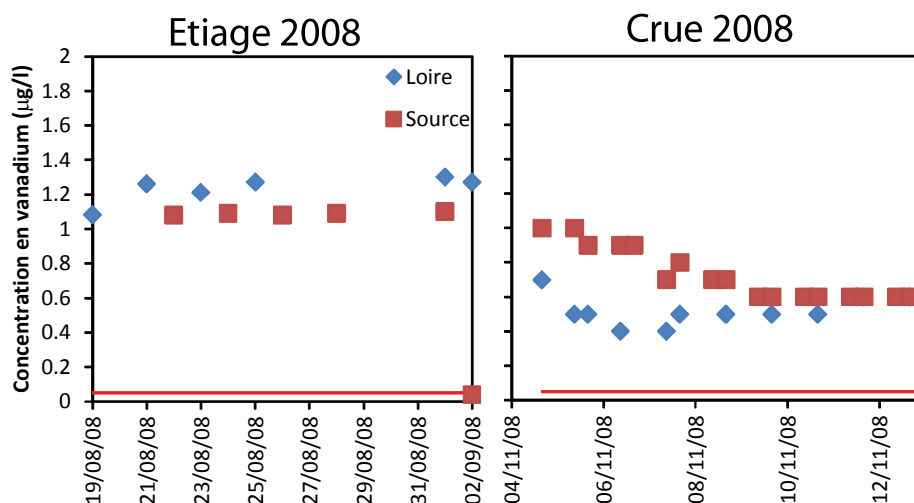


Figure 70 : Concentrations en vanadium dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à novembre 2008

Zinc (non recherché pendant l'étiage 2009)

Lors de l'étiage 2008, les concentrations en zinc dans la Source du Bouillon restent stables, à 0.4 µg/l environ. Dans la Loire les concentrations varient entre 0.7 et 1.6 µg/l.

Pendant la crue, le zinc n'est pas détecté tous les jours : il varie entre 2.4 et 4 µg/l dans la Source du Bouillon et entre 2.1 et 79 µg/l dans la Loire lorsqu'il est détecté. La Loire enregistre un grand pic de concentration les 7-8 novembre, qui n'est pas retrouvé dans l'émergence (Fig. 71).

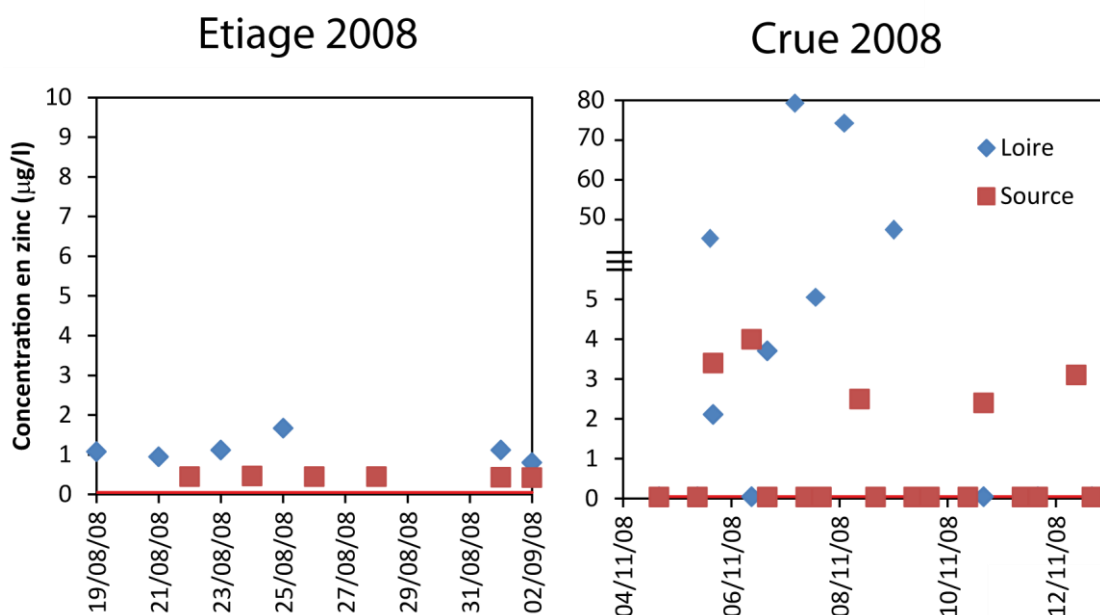


Figure 71 : Concentrations en zinc dans la Loire et la Source du Bouillon d'août 2008 à novembre 2008

Fréquences de détection des éléments traces dans la Loire et la Source du Bouillon

Les fréquences de détection des métalloïdes varient énormément d'une saison à l'autre et d'un élément à l'autre (Tabl. 8). Par ordre de détection, on retrouve dans la Source : 1) cuivre et manganèse, 2) molybdène, arsenic, uranium et vanadium, 3) plomb, 4) fer, 5) zinc, 6) chrome, 7) cadmium. Dans la Loire, on retrouve : 1) arsenic, cuivre, manganèse, molybdène, uranium, vanadium, 2) plomb, 3) fer, 4) zinc, 6) chrome, et le cadmium n'est jamais détecté. Grâce à ces fréquences de détection, on peut supposer qu'un gain de cadmium et qu'une perte d'arsenic, molybdène, uranium, vanadium, zinc et fer pourrait avoir lieu entre la rivière et l'émergence.

% détection	Crue	Etiage 1	Etiage 2
Fer	94%	0%	0%
Arsenic	100%	83%	
Cadmium	5%	0%	50%
Chrome	0%	100%	
Cuivre	100%	100%	100%
Manganèse	100%	100%	100%
Molybdène	100%	83%	
Plomb	100%	0%	66%
Uranium	100%	83%	
Vanadium	100%	83%	
Zinc	27%	100%	

% détection	Crue	Etiage 1	Etiage 2
Fer	100%	0%	16%
Arsenic	100%	100%	
Cadmium	0%	0%	0%
Chrome	0%	100%	
Cuivre	100%	100%	100%
Manganèse	100%	100%	100%
Molybdène	100%	100%	
Plomb	100%	66%	16%
Uranium	100%	100%	
Vanadium	100%	100%	
Zinc	46%	100%	

Tableau 8 : Fréquence de détection des éléments traces dans la Source (à gauche) et dans la Loire (à droite)

b) Analyses effectuées dans la Source du Pont Saint Nicolas et les forages du Val lors de l'étiage 2008 et dans le Dhuy entre 2008 et 2009

L'uranium, le vanadium, le molybdène et l'arsenic n'ont pas été dosés pour ces points de prélèvement.

Les éléments traces retrouvés dans la Source du Bouillon ont également été retrouvés à la Source du Pont Saint Nicolas : les concentrations en chrome, manganèse et zinc sont identiques. Seul le cuivre est retrouvé en concentration légèrement inférieure (1.8-1.9 µg/l au lieu de 2.1-2.2 µg/l). Le cadmium, le fer et le plomb n'ont pas été détectés, comme dans la Source du Bouillon à cette période.

Dans les 3 forages étudiés, le fer et le cadmium n'ont pas été détectés. Le chrome, le cuivre, le manganèse et le zinc ont été retrouvés à chaque prélèvement. Les teneurs en chrome dans le forage de la Harre et de Malassis sont plus élevées que celles mesurées dans la Loire et la Source du Bouillon. Dans les eaux du forage de la Croix d'Azon, le chrome est à teneur égale ou supérieure à la Source du Bouillon, et toujours supérieure à celles dans la Loire. Les forages de la Harre et de la Croix d'Azon ont des concentrations en cuivre bien inférieures à celles de la Source et de la Loire. Le forage de Malassis présente des teneurs intermédiaires entre la Loire et la Source du Bouillon. Les teneurs en manganèse dans les forages sont très variables suivant la localisation : mesuré à 4.2-4.5 µg/l dans le forage de la Harre, il

est retrouvé entre 1.3 et 3.8 µg/l dans le forage de Malassis (soit la même gamme de teneurs que dans la Loire) et peut atteindre 73 µg/l environ dans le forage de la Croix d'Azon. Les concentrations dans la Source du Bouillon sont très inférieures à ces valeurs (0.3 µg/l en moyenne). Les concentrations en zinc sont également très variables : dans le forage de la Harre elles se rapprochent de celles de Loire avec 0.9 µg/l environ ; elles sont comprises entre 1 et 3.5 µg/l dans la Croix d'Azon et à Malassis, atteignent 61 µg/l. Le plomb a également été retrouvé dans les forages mais ponctuellement, et en concentrations très faibles (entre 0.05 et 0.1 µg/l) comme dans la Loire.

L'échantillonnage dans le Dhuy s'est déroulé pendant les étiages 2008 et 2009. Le fer, le cuivre et le manganèse ont été détectés à chaque prélèvement. Le fer varie entre 0.02 et 0.07 mg/l. Le cadmium et le chrome n'ont été détectés respectivement qu'une et deux fois, à des teneurs proches de la limite de quantification. Le cuivre est détecté à des concentrations inférieures (entre 1 et 3.4 µg/l) à celles mesurées dans la Loire et la Source du Bouillon à la même période. Les concentrations en manganèse sont très variables et peuvent atteindre 87 µg/l. Le plomb est retrouvé à 0.1 µg/l et le zinc entre 0.7 et 1.4 µg/l, comme dans la Loire à cette période.

c) Evolution du signal éléments traces entre la Loire et la Source du Bouillon

Evolution suivant le débit de la Loire

Dans cette étude, deux comportements distincts suivant l'évolution du débit ont été reportés pour les éléments traces (Fig. 72) : le premier type de comportement est une augmentation des concentrations en Loire et une relative stabilité ou légère diminution dans la Source du Bouillon avec l'augmentation du débit de la Loire : ce groupe comprend le **fer, manganèse, plomb, uranium et zinc**. Par conséquent, ces cinq éléments présentent des teneurs plus élevées dans la Loire en hiver que dans la Source du Bouillon. Cependant en été leur comportement est différent : le manganèse, plomb et zinc vont avoir des concentrations variables, alors que le fer

est complètement absent et que les concentrations en uranium sont plus élevées à la Source du Bouillon.

Le second groupe est celui des éléments traces dont la concentration diminue avec le débit dans la Loire (et reste plus stable dans la Source du Bouillon) : **arsenic, molybdène et vanadium**. Le cuivre diminue très peu dans la Loire et augmente en plus grandes proportions dans la Source du Bouillon. L'arsenic, le cuivre et le molybdène vont avoir des concentrations similaires dans les 2 points pendant les hauts débits, alors qu'en période estivale c'est la Loire qui a les concentrations les plus élevées. En période de haut débit, le vanadium a des concentrations plus fortes dans la Source du Bouillon que dans la Loire.

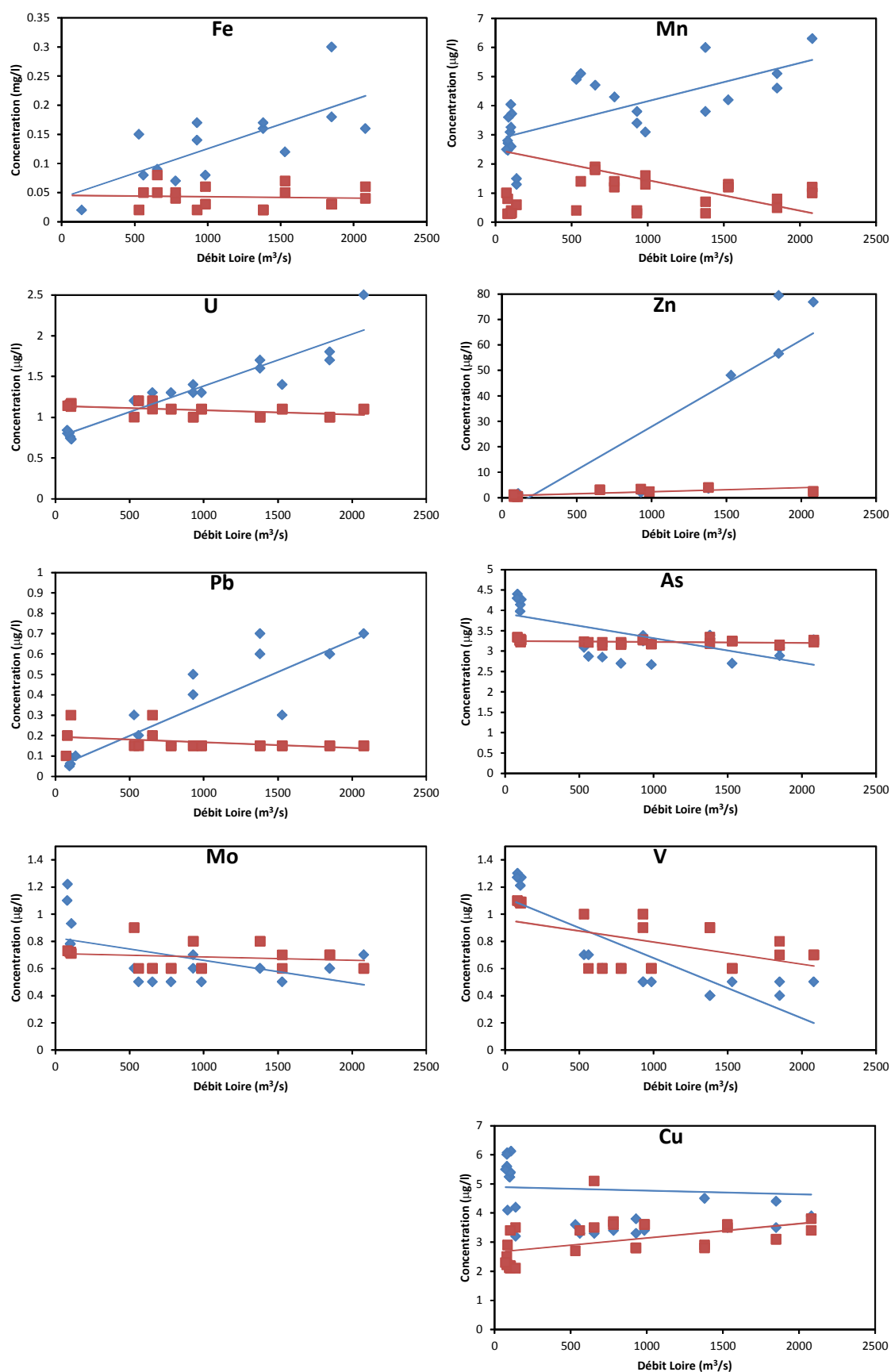


Figure 72 : Relation entre concentration en éléments traces et débit de la Loire

On constate donc une variation saisonnière marquée pour certains éléments et à peine visible pour d'autres, surtout au niveau des concentrations dans la Loire. L'objectif de cette étude étant de caractériser les mécanismes intervenant pendant le transfert Loire-Source, la variation de concentration des éléments traces dans la rivière elle-même ne sera pas beaucoup détaillée.

Plusieurs études existent sur la variabilité de ces éléments dans les rivières : Schiller (1997) montre que dans la rivière du Mississippi, le fer, manganèse, zinc et plomb augmentent en concentration à la fin de l'automne et diminuent au printemps, en proportions différentes. Par contraste, le vanadium, molybdène et l'uranium augmentent au printemps et diminuent lorsque les hauts débits reviennent, comme le cuivre dans une moindre mesure. Dans cette étude les mêmes tendances sont retrouvées, sauf pour l'uranium qui dans le Val d'Orléans augmente avec le débit. Grosbois (1998) avait cependant constaté une diminution des concentrations en uranium avec l'augmentation du débit dans la Loire. Bourg et al. (2000) mesurent dans la rivière du Lot en France la variation du manganèse, du zinc et du cadmium : ces éléments ont leurs concentrations les plus basses associées aux pH les plus hauts pendant l'été, ce qui est aussi vérifié pour le manganèse dans le Val d'Orléans. Ils en concluent que les variations saisonnières de pH induites par l'activité biologique auraient un impact significatif sur le cycle des éléments traces.

Le transfert pendant plusieurs jours dans le karst de l'eau de Loire contenant des éléments traces et le mélange avec d'autres eaux va être à l'origine du changement de concentration de ces éléments. On peut cependant déjà constater que pour la plupart des éléments, les teneurs dans la Source du Bouillon sont stables en été et en hiver alors que les concentrations dans la rivière varient beaucoup plus. Une des grandes sources d'éléments traces métalliques et métalloïdes dans les eaux reste les oxydes de fer et de manganèse dans une certaine mesure (Smedley et Edmunds, 2002 ; Ujevic et al., 2010). En effet les surfaces des particules d'oxydes de fer et de manganèse sont connues pour adsorber fortement certains métalloïdes, mais ceux-ci peuvent également s'adsorber ou co-précipiter avec les carbonates de calcium (McCarthy et Zachara, 1989 ; Lourino-Cabana et al., 2010). Cela va dépendre des caractéristiques de l'élément lui-même (Les contaminants connus pour être faiblement solubles dans l'eau et qui ont une forte tendance à s'adsorber vont être

retardés par rapport aux autres (Mc Carthy et Zachara, 1989)), mais également des conditions rédox du milieu et de la disponibilité des surfaces d'adsorption. La formation ou dissolution d'oxydes, les processus d'adsorption/désorption et/ou la complexation avec la matière organique dans le réseau karstique sont les mécanismes qui vont intervenir principalement pour le fer, manganèse, zinc, plomb et uranium (Grosbois, 1998).

Afin de compléter les informations sur la matrice apportées par le forage de la Croix d'Azon (l'arsenic n'a pas été dosés pour ce forage et les autres éléments dosés deux fois seulement à l'été 2008), les analyses en éléments traces d'autres forages du Val d'Orléans ont été utilisées. Les forages AEP ont été sélectionnés en fonction de leur haute conductivité et de leur température moyenne principalement (<http://www.adeseaufrance.fr>). Leurs coordonnées et teneurs en éléments traces sont résumées dans le tableau 9.

Cependant, ces données sont à prendre avec précaution. En effet, le forage de la Croix d'Azon nous apporte des informations importantes pour définir une recharge moyenne de la matrice. Les teneurs en éléments traces mesurés dans le forage de la Croix d'Azon ou dans les forages AEP du Val ne sont pas forcément représentatifs des échanges réels qui interviennent entre la matrice et les conduits principaux où circule l'eau provenant de la Loire en période de haut débit.

	Elément trace (µg/l)	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
03984X0007FAEP(Jargeau) Lat: 47° 51' 43" N Lon: 2° 7' 26" E	min	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	25	2.5		10
	max	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	324	106		43
	moy	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	209	63.5		26.2
03984X0003FAEP(Darvoy) Lat: 47° 51' 33" N Lon: 2° 5' 56" E	min	< LQ	< LQ		< LQ	202	36	< LQ	10
	max	< LQ	< LQ		< LQ	264	93	< LQ	70
	moy	< LQ	< LQ		< LQ	230	63	< LQ	23.5
03983X0004FAEP(Sandillon) Lat 47° 50' 28" N Lon: 2° 2' 20" E	min	3	< LQ		< LQ	< LQ	38	< LQ	< LQ
	max	3	< LQ		< LQ	67	53	< LQ	< LQ
	moy	3	< LQ		< LQ		45	< LQ	< LQ
03981X0219/FAEP(Olivet) Lat: 47° 50' 48" N Lon: 1° 52' 34" E	min	3	< LQ		< LQ	< LQ	2.5	< LQ	5
	max	7	< LQ		< LQ	14.2	81	< LQ	199
	moy	4.5	< LQ		< LQ		22	< LQ	58.6
03981X0265P4AEP (Olivet) Lat: 47° 51' 31" N Lon: 1° 52' 2" E	min	2.5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2.5	< LQ	< LQ
	max	3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	56	< LQ	< LQ
	moy	2.8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	14.5	< LQ	< LQ
Croix d'Azon (Sandillon)	min		< LQ	0.17	0.57	< LQ	1.98	< LQ	0.96
	max		< LQ	0.37	0.59	< LQ	72.9	0.07	3.55
	moy		< LQ	0.27	0.58	< LQ	37.44	0.07	2.25

Tableau 9 : Concentrations minimales, maximales et moyennes en éléments traces (µg/l) mesurés dans des forages d’Alimentation en Eau Potable (AEP) (<http://www.adeseaufrance.fr>) et dans le forage de la Croix d’Azon

Evolution pendant la crue de novembre 2008

Plusieurs pics de concentration en éléments traces ont été observés pendant la crue, principalement sur la Loire mais quelquefois également au niveau de la Source du Bouillon (Fig.73).

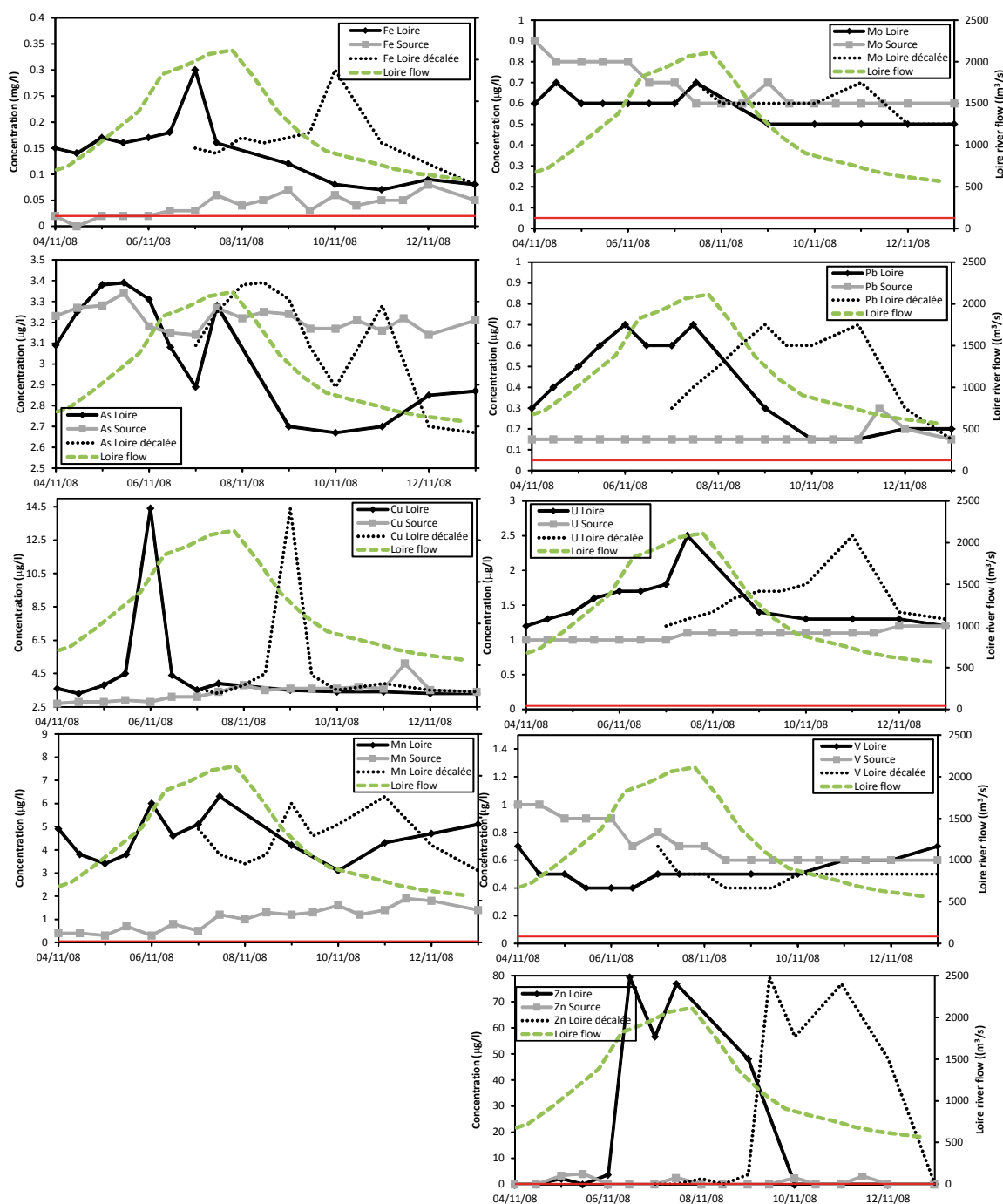


Figure 73 : Concentrations en éléments traces dans la Loire et la Source du Bouillon pendant la crue de novembre 2008. Note : les limites de quantification sont représentées par des traits rouges ; sur les graphes où elles ne sont pas visibles, leur valeur est de 0.05 µg/l. Les données de Loire décalées de 3 jours sont en pointillés

Les concentrations en fer, uranium et manganèse sont toujours plus élevées dans la Loire que dans la Source du Bouillon. Seules les concentrations en vanadium sont toujours plus importantes dans la Source du Bouillon tout au long de la crue.

Au niveau de la Loire, les pics de concentration sont datés au 6 (cuivre, plomb, manganèse), 7 (fer, zinc) ou 8 novembre (arsenic, manganèse, molybdène, plomb, uranium, zinc).

Les pics observés en Loire ne sont pas toujours restitués à la Source du Bouillon, et s'ils le sont ce sont avec 3.5 à 5 jours de retard (cas du cuivre et plomb) _au lieu de 3.5 à 4 jours pour les isotopes_ et dans des proportions moindres. Cela peut s'expliquer par le fait que dans la Loire les concentrations sont vraiment très variables dans le temps, et en quelques heures la teneur en un élément peut être multipliée par 2 (fer et plomb), 3 (cuivre) et même 25 (zinc) suivant l'arrivée de matière dans le fleuve. Le fait de ne pas retrouver ces grandes variations dans la Source peut dépendre simplement de l'horaire de prélèvement de l'eau, les concentrations en éléments traces pouvant beaucoup varier en une seule journée (Jones et al., 2004). La seconde explication s'appuie sur les résultats obtenus avec les isotopes de l'eau et les éléments majeurs : au début de la crue, l'eau restituée à l'émergence correspondrait à un mélange entre l'eau de la matrice et l'eau de Loire fraîche. Au fur et à mesure des jours, la proportion d'eau de matrice contribuant au débit de la Source du Bouillon diminuerait de plus en plus, avec peut-être une contribution d'une recharge diffuse grâce aux précipitations.

Les paramètres physiques mesurés à la Source du Bouillon pendant la crue (cf paragraphe § 3.b) montrent des pics différents des maxima de concentration retrouvés le 12 novembre pour le fer, cuivre, manganèse et plomb. Cependant, le calcul des flux d'éléments traces à partir des débits mesurés pendant la crue à la Source du Bouillon montre que les flux les plus importants arrivent le 8-9 novembre pour le fer, le 9-10 pour le manganèse, le 8-10 pour le cuivre et le 9 novembre pour le plomb, correspondant bien au pic de turbidité.

Indices de saturation calculés pendant la crue

Grâce au code Phreeqc (Parkhurst et Appelo, 1999), les indices de saturation vis-à-vis de la calcite CaCO_3 , de la rhodocrosite MnCO_3 , de la pyrolusite MnO_2 , de la sidérite FeCO_3 et de l'hydroxide ferrique Fe(OH)_3 amorphe ont été calculés pour la période de crue (Fig. 74). Le potentiel rédox nécessaire au calcul a été fixé à 370mV (moyenne dans la Source du Bouillon et la Loire pendant la crue), soit un peu de 6 environ. Pour le calcul d'équilibre de la pyrolusite et du Fe(OH)_3 , l'état d'oxydation du fer n'a pas été imposée dans le code.

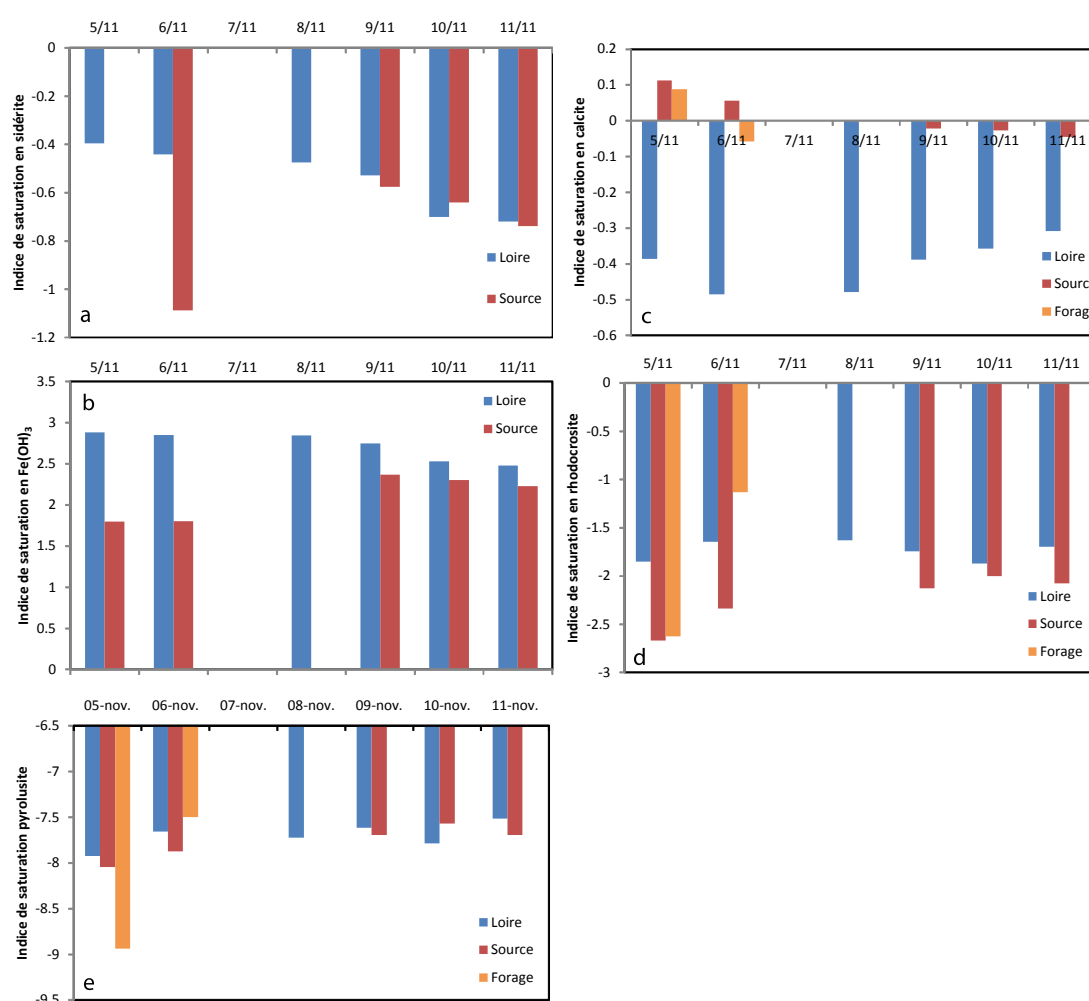


Figure 74 : Indices de saturés calculés par Phreeqc vis-à-vis de la sidérite (a), Fe(OH)_3 (b), calcite (c), rhodocrosite (d) et pyrolusite (e) pour la Loire, la Source du Bouillon et le forage de la Croix d'Azon. Note : le forage a été analysé deux fois en août 2008 mais les indices de saturation calculés pour cette période ont été placés au 5 et 6 novembre

On constate que la Loire, le forage de la Croix d'Azon et la Source du Bouillon sont en sous-saturation vis-à-vis de la rhodocrosite. Par rapport à la calcite, la Loire est à l'équilibre voire en sous-saturation alors que la Source du Bouillon et le forage sont à l'équilibre. Le fer n'ayant pas été détecté dans le forage, les indices de saturation vis-à-vis de la sidérite et de l'hydroxyde ferrique n'ont été calculés que pour la Loire et le Bouillon : les deux points de prélèvement sont en sursaturation vis-à-vis de l'hydroxyde ferrique et en sous-saturation voire équilibre pour la sidérite. Pour calculer ces indices, le fer a été considéré comme fer total dans les calculs, laissant la possibilité de présence de Fe^{3+} dans les eaux du Val, les concentrations étant vraiment faibles dans les deux points de prélèvement (de l'ordre de 0.15 mg/l).

Variabilité annuelle des teneurs en éléments traces

Le tableau 10 montre les différences de concentration entre la Loire et la Source du Bouillon sur les trois périodes, en fonction du gain ou de la perte d'élément lors du passage dans le karst. Le fer et le zinc se trouvent toujours en plus faible concentration dans la Source du Bouillon; l'arsenic, l'uranium et le vanadium dépendent de la période considérée ; le cadmium est toujours en plus forte concentration dans la Source du Bouillon; le plomb varie dans la même saison ; le cuivre et le manganèse ont tendance à être en plus faible concentration dans la Source du Bouillon.

Loire et Source	Etiage 1	Etiage 2	Crue
Fer	n.d	perte	perte (1)
Arsenic	perte		gain
Cadmium	n.d	gain	gain (1)
Chrome	gain		n.d
Cuivre	perte	=	perte
Manganèse	perte	variable	perte
Molybdène	variable		=
Plomb	perte	gain (1)	perte
Uranium	gain		perte
Vanadium	perte		gain
Zinc	perte		perte

Tableau 10 : Différences de concentration des éléments traces entre la Loire et la Source. Note : le chiffre 1 est ajouté lorsque le constat de gain ou de perte n'est fondé que sur une seule mesure

Comportement du fer et du manganèse dans le karst

L'évolution du fer et du manganèse est importante à détailler car leur comportement dans le karst va conditionner celui des autres éléments traces, qui proviennent le plus souvent des hydroxydes de fer et manganèse et sont donc tributaires de ces deux éléments. Les conditions rédox mesurées pendant la crue à la Source (cf paragraphe § 3b) montrent une diminution de la température, une légère diminution puis augmentation du pH, et une augmentation de la teneur en oxygène dissous suivie d'une baisse. Le potentiel rédox corrigé diminue au début de la crue, passant de 500 mV le 30 octobre, quelques jours avant la crue, à 347 mV le 5 novembre. Il augmente ensuite jusqu'au 8 novembre (412 mV) puis diminue à nouveau. Dans la Loire, le potentiel rédox Eh évolue de la même façon, à des valeurs similaires. Le pH est pratiquement le même qu'au Bouillon, la température est plus basse (10-11°C au lieu de 14-13°C au Bouillon) et l'oxygène dissous plus élevé. On ne peut donc pas considérer un changement important de conditions d'oxydo-réductions entre la Loire et la Source à cette période, bien que le comportement du fer et du manganèse soit typique de conditions un peu moins oxiques au Bouillon.

Pendant la crue, on constate une diminution du fer entre la Loire et la Source du Bouillon, avec une augmentation progressive des teneurs au Bouillon. Les teneurs peuvent diminuer grâce à une dilution des eaux de Loire ou par transformation du fer dissous. Le calcul de mélange entre l'eau de Loire et l'eau contenue dans les vides matriciels effectué à partir des isotopes (cf paragraphe § 3) montre un mélange des deux eaux important en début de crue (7-8 novembre à la Source du Bouillon) puis une diminution de la contribution des eaux matricielles à la Source du Bouillon. En reprenant les pourcentages de contribution calculés pour la Loire, on obtient de nouvelles concentrations qui devraient normalement se mesurer à la Source du Bouillon, si seule la dilution des eaux entraînait en jeu. Il apparaît que les concentrations mesurées à la Source du Bouillon sont plus faibles que les concentrations calculées, avec une perte de 0.04 mg/l en moyenne. Il y a donc, en plus de la dilution des eaux de Loire, une transformation du fer dissous dans le karst qui devrait arriver à la Source du Bouillon.

On peut émettre l'hypothèse que le fer dissous dans l'eau est présent sous sa forme Fe^{2+} mais également légèrement sous forme Fe^{3+} . Le calcul d'indices de saturation vis-à-vis des hydroxydes ferriques amorphes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ indique une sur-saturation dans la Loire et la Source du Bouillon. Le fer dissous apporté par la Loire peut donc tout à faire précipiter sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans le karst, faisant alors diminuer les teneurs mesurées au Bouillon en plus de la dilution.

L'eau contenue dans les vides matriciels doit être à l'équilibre vis-à-vis de l'hydroxyde, et contiendrait beaucoup d'hydroxydes de fer et peu ou pas de fer dissous du fait de son temps de résidence plus long dans le karst (bien que certains forages AEP contiennent du fer). Avant la crue, le fer n'était pas détecté au Bouillon ni dans la Loire. L'eau émergeant au début de la crue au Bouillon est peu chargée en fer dissous, du fait de la dilution par la matrice et par la formation d'hydroxydes de fer. Au fur et à mesure de la crue, l'eau de Loire est de moins en moins diluée avec l'eau de la matrice, permettant l'augmentation progressive des concentrations en fer dissous à la Source du Bouillon.

Pendant les étiages, le fer n'est pas du tout détecté dans la Loire et dans la Source du Bouillon.

Pendant la crue, on constate également une diminution du manganèse entre la Loire et la Source du Bouillon, avec une augmentation régulière du manganèse au Bouillon. Comme pour le fer, le calcul de contribution de la Loire et des eaux matricielles indique que la dilution contribue en partie à faire diminuer les teneurs en manganèse à la Source du Bouillon. Cependant il reste une moyenne de $1.7 \mu\text{g/l}$ de perte non expliquée par le mélange des eaux. Les indices de saturation nous montrent qu'il ne peut y avoir formation de carbonate de manganèse MnCO_3 ou de pyrolusite MnO_2 (Fig. 74 d et e). Par contre, la co-précipitation ou l'adsorption de manganèse aux carbonates (Franklin et Morse, 1983) de calcium expliquerait une partie de la diminution des teneurs dissoutes entre Loire et Source du Bouillon : dans le fleuve, le manganèse dissous n'est pas forcément en contact avec la calcite, s'il y en a (équilibre voire sous-saturation dans la Loire ; fig. 74 c) ; lorsque l'élément trace atteint le karst, il se trouve en contact direct avec la roche (équilibre vis-à-vis de la

calcite dans le Bouillon ; fig. 74 c) et peut alors précipiter et former une solution solide de type Ca-Mn-CO_3 .

Dans la matrice, la solution aqueuse est également en équilibre vis-à-vis de la calcite. Le temps de résidence plus long (par rapport à la Loire) de l'eau a pu permettre la formation de carbonates de calcium associés à d'autres éléments traces comme le manganèse, même si tous les forages étudiés contiennent du manganèse (ces forages n'étant pas forcément situés proches des conduits karstiques, leur eau ne participe donc pas forcément au mélange). Le début de la crue est marqué par la sortie des eaux de matrices équilibrées à l'émergence, mélangée avec l'eau de Loire. Cette dilution importante au début est donc responsable des faibles teneurs en manganèse dissous à la Source du Bouillon. Au fur et à mesure de la crue, les eaux de la matrice sont de moins en moins présentes et c'est l'eau de Loire qui prédomine, faisant alors augmenter progressivement les teneurs en manganèse dissous dans la Source.

Pendant l'étiage, le manganèse est détecté dans la Source du Bouillon à des teneurs inférieures à celles de la Loire, sauf en deux occasions où les concentrations au Bouillon sont très élevées ($14 \mu\text{g/l}$). Ces concentrations élevées peuvent être dues à deux facteurs : d'un côté, des entrées particulières d'oxydes de manganèse dans le karst qui se trouve en conditions plus réductrices que dans la Loire ; le manganèse serait alors réduit, et les teneurs à la Source du Bouillon augmenteraient fortement. D'un autre côté, des pulses provenant d'un relâchement des eaux de la matrice lorsque la Loire est à l'étiage pourraient avoir un rôle important. Les teneurs mesurées à la Croix d'Azon et aux forages AEP du Val (Tabl. 9) sont très variables, caractéristiques d'un milieu plus réducteur, et peuvent atteindre $72 \mu\text{g/l}$ dans le forage de la Croix d'Azon par exemple. Cependant la tendance dans la Source du Bouillon est à une diminution entre Loire et émergence ; à l'entrée du système karstique, les carbonates se dissolvent rapidement comme en témoigne l'augmentation des teneurs en calcium entre Loire et Source. Des échanges entre le calcium et le manganèse ainsi que la formation de solutions solides avec les carbonates pourraient expliquer la diminution de teneurs en manganèse dissous.

Comportement des autres éléments traces

On a donc pendant la crue formation d'hydroxydes de fer III et de solutions solides dans le karst de type Ca-Mn-CO_3 ; la co-précipitation d'autres éléments traces tels que le plomb, le cuivre ou le zinc peut également se produire. Suivant la période considérée, le système karstique va jouer un rôle de filtre pour certains éléments ou au contraire accentuer la dissolution des éléments traces.

Le plomb est connu pour s'adsorber facilement sur les oxydes de fer et de manganèse (Vesper et White, 2004), mais également sur la calcite (Grosbois, 1998 ; Bilinski et al., 1991). En été on ne le retrouve pas dans la Source du Bouillon car il est absent de la Loire. Pendant la crue, la différence de concentration observée entre la Loire et la Source du Bouillon (perte de plomb à l'émergence) peut être expliquée par la co-précipitation ou l'adsorption du plomb sur la calcite CaCO_3 formée dans le karst.

Le zinc en période d'étiage est en concentration inférieure dans la Source du Bouillon par rapport à la Loire. La différence de pH entre Loire et Source peut provoquer l'adsorption de l'élément trace sur les oxydes de fer et manganèse présents dans le karst. Pendant la période de crue, le zinc reste à teneur stable dans la Source du Bouillon alors que des pics importants sont mesurés dans la Loire. Connu pour être facilement adsorbé sur les carbonates de calcium (Bilinski et al., 1991), sa diminution entre Loire et Source peut être expliquée par la présence plus importante de calcite dans le karst par rapport à la Loire. Cependant, la différence d'horaire à laquelle les eaux ont été échantillonnées peut aussi avoir un rôle important (les pics de concentration étant très ponctuels).

Une diminution des teneurs en cuivre entre la Loire et la Source du Bouillon est observée pendant l'étiage. Tout comme le plomb et le zinc, cette baisse peut être expliquée par l'adsorption sur les oxydes présents dans le karst. L'évolution du cuivre pendant la crue repose sur le même raisonnement que pour le zinc : la forte teneur enregistrée en Loire n'est pas retrouvée avec la même intensité à la Source du Bouillon à cause du mélange avec des eaux de matrice moins chargées en cuivre que le pic de Loire. Un seul pic de concentration étant détecté dans la Loire, le hasard de l'horaire du prélèvement peut également expliquer pourquoi il n'a pas été détecté dans la Source. De plus, l'adsorption sur les oxydes de fer et manganèse ou

la co-précipitation avec les carbonates de calcium peut contribuer à diminuer les teneurs à la Source du Bouillon.

Une perte d'arsenic est observée à l'étiage entre la Loire et la Source du Bouillon. Cette perte est probablement due à l'adsorption sur des oxydes dans le karst possible grâce à la diminution de pH constatée entre la Loire et la Source à cette période. Pendant la crue l'arsenic reste stable dans la Source du Bouillon alors que ses teneurs varient dans la Loire. Cette relative stabilité est difficile à expliquer par formation d'hydroxydes de fer ou par adsorption par la calcite. La dilution avec les eaux matricielles serait donc responsable de la stabilité des teneurs en arsenic à la Source du Bouillon.

Le vanadium à l'étiage diminue entre la Loire et la Source du Bouillon. Cet oxy-anion s'adsorbe probablement sur les oxydes présents dans le karst. Pendant la crue, le vanadium, qui est en concentration supérieure dans la Source, diminue graduellement pendant la crue. Au début de la crue, le mélange important avec les eaux matricielles, qui seraient enrichies en vanadium, expliquerait les fortes teneurs de départ, puis la diminution de la contribution des eaux matricielles au profit des eaux de Loire serait à l'origine de la diminution régulière des teneurs.

Le molybdène présente des teneurs légèrement inférieures dans la Source du Bouillon pendant l'étiage, sans doute à cause d'une adsorption de l'élément sur des oxydes. Pendant la crue, les teneurs entre Loire et Source du Bouillon sont équivalentes, ce qui implique que la matrice a certainement des teneurs égales à celles mesurées en Loire.

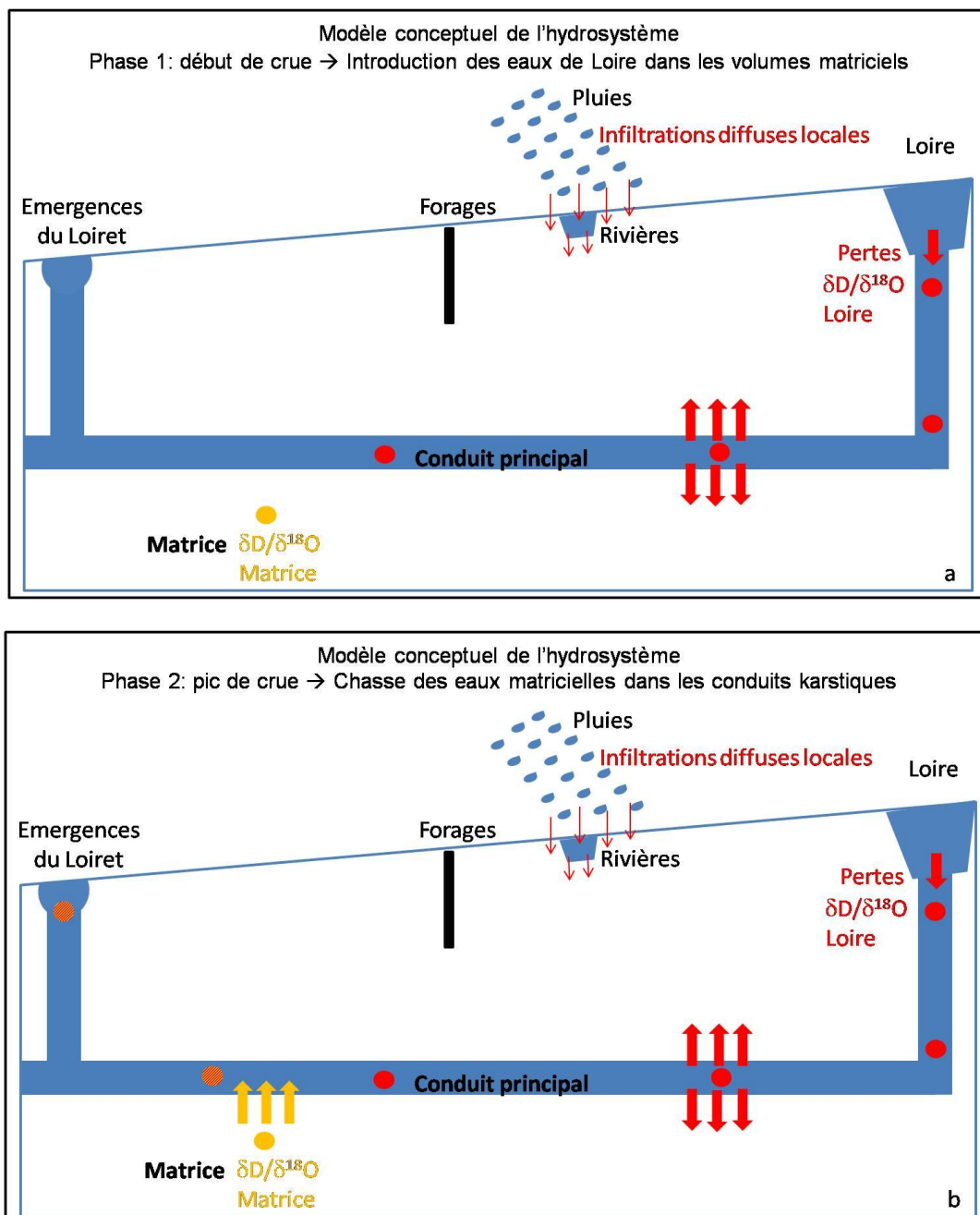
L'uranium a une grande affinité avec la matière organique, les carbonates et les sulfates (Grosbois, 1998). En été, le gain d'uranium constaté dans la Source par rapport à la Loire peut s'expliquer par la réaction de dissolution des carbonates dans le karst ou par le destockage des colloïdes. En hiver, la diminution d'uranium dans la Source du Bouillon par rapport à la Loire peut être due à la dilution par les eaux matricielles et à l'adsorption sur la calcite ou les hydroxydes de fer.

7. Synthèse des éléments majeurs, traces et isotopes de l'eau

Le transfert de l'eau dans un système karstique va modifier ses caractéristiques physico-chimiques, selon différents processus : les réactions d'oxydo-réduction, les phénomènes d'adsorption et désorption aux particules, les phénomènes de dilution/concentration, le temps de transfert de l'eau, le mélange avec différentes arrivées eaux, etc...

Le signal isotopique de l'eau de la Source du Bouillon a été étudié en période d'étiage et en période de hautes eaux. Des variations sont constatées suivant la saison considérée : en été, les signatures isotopiques de la Source du Bouillon et des eaux de surface du Val (Loire et Dhuy) sont moins appauvries qu'en hiver, grâce à l'évaporation notamment. Le signal isotopique des rivières locales représentées par le Dhuy est différent de celui de la Loire : l'altitude, la localisation géographique des rivières (en termes de source) et par conséquent l'éloignement à l'océan sont responsables de ces différences. Des variations entre le signal isotopique de la Loire et celui de la Source du Bouillon sont également observées : la signature isotopique du Bouillon est moins appauvrie que la celle de la Loire en hiver et plus appauvrie en été. Pendant l'étiage, les rivières locales ne contribuent pas à la recharge de l'aquifère : un mélange s'effectue dans le karst entre l'eau de la Loire et l'eau contenue dans la matrice. L'eau de la matrice peut être représentée par l'eau du forage de la Croix d'Azon ou l'eau de la Loire au printemps, ces dernières ayant une signature encore plus appauvrie que la Source du Bouillon. La Source du Bouillon montre un signal isotopique intermédiaire entre le signal de la Loire et le signal de la matrice. Pendant la période de crue, la signature isotopique de la Loire s'appauvrit de plus en plus jusqu'au pic de crue (se rapprochant de la droite des pluies du Massif Central) puis tend à revenir au signal initial. La Source du Bouillon présente un signal isotopique différent : la signature isotopique s'appauvrit plus lentement que dans la Loire et reste constante à partir du milieu de crue, le 10 novembre. Deux hypothèses sont posées pour expliquer cette variation isotopique : la contribution des eaux résiduelles de la matrice, au début de la crue, qui seraient expulsées par l'arrivée des eaux fraîches de Loire dans les conduits et dans le réseau à faible perméabilité, et une recharge diffuse par les précipitations tombant sur le Val à cette période. Un

calcul de mélange a été réalisé pour déterminer l'influence potentielle de l'eau de matrice et des précipitations à la Source du Bouillon pendant la crue ; il apparaît que la matrice participerait de façon non négligeable jusqu'au 9 novembre ; son influence diminuerait passée cette date. Par contre, le signal isotopique de la pluie locale étant encore plus appauvri que celui de la Loire, il n'est pas possible de différencier ces deux signaux. Les isotopes de l'eau permettent donc l'établissement d'un modèle de fonctionnement général de l'hydrosystème, grâce au mélange mis en évidence entre l'eau fraîche de la Loire et l'eau contenue dans les volumes matriciels (Fig. 75 a, b, c).



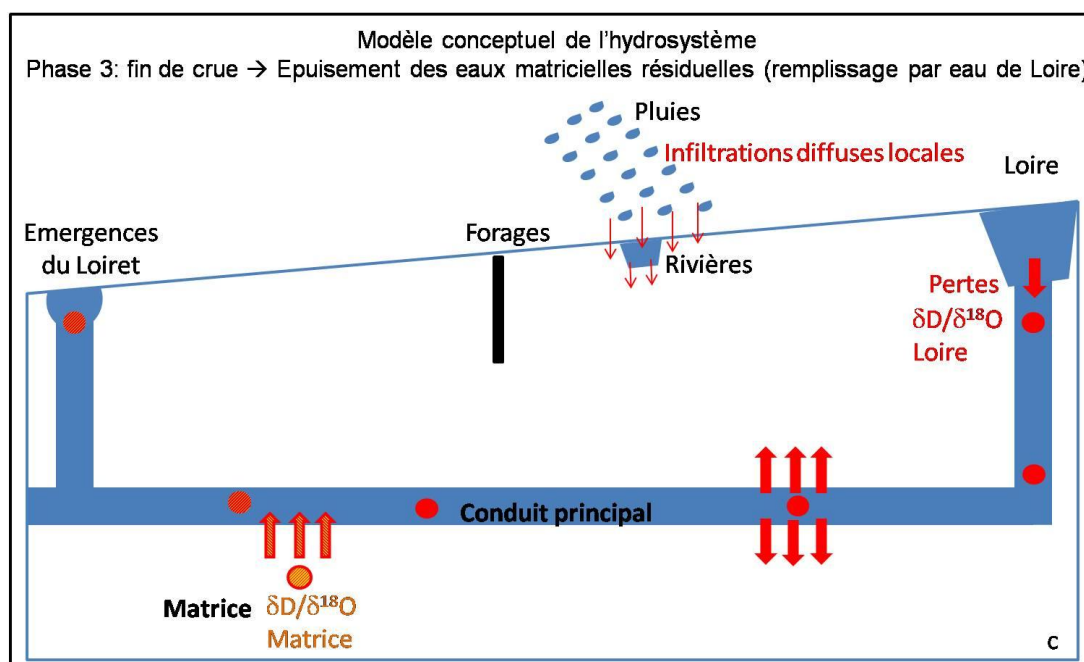


Figure 75 : Modèle conceptuel du fonctionnement de l'hydrosystème du Val d'Orléans réalisé à partir des isotopes stables de l'eau (a : début de crue ; b : pic de crue ; c : fin de crue).

Ces hypothèses de mélange en période d'étiage et de hautes eaux sont soutenues par le comportement de certains éléments majeurs dans les eaux du Val d'Orléans. Les chlorures et le sodium peuvent nous montrer pendant la crue que le pôle Source du Bouillon évolue jour après jour entre un pôle Loire fraîche, un pôle matrice et un pôle infiltration des pluies locales : au tout début de la crue le pôle Source du Bouillon est compris entre le pôle matrice et le pôle Loire. Au fur et à mesure de la crue le pôle Source du Bouillon s'éloigne du pôle matrice pour se rapprocher davantage du pôle précipitations locales. Les chlorures et sodium confirment donc l'idée soumise par les résultats isotopiques sur la participation de la matrice et des précipitations locales pendant la crue. Pendant les périodes d'étiage, le sodium et le magnésium nous apportent également des informations sur les mélanges d'eaux : la Source du Bouillon présente des teneurs intermédiaires entre la Loire et le forage de la Croix d'Azon, représentatif de la matrice. Les éléments majeurs renseignent sur d'autres processus intervenant dans le système karstique : les différences de teneurs en calcium dans la Source du Bouillon et la Loire sont représentatives de la dissolution très active du calcaire ; les hautes concentrations en nitrates mesurées

dans la Source montrent que l'oxydation hétérotrophe de la matière organique est bien présente dans les eaux souterraines, en été comme en hiver.

Le comportement des éléments traces dans le karst va être affecté par les mêmes processus. Les éléments traces proviennent principalement des oxydes de fer et de manganèse présents dans les eaux ; ils peuvent cependant être aussi adsorbés sur les carbonates de calcium et la matière organique. La plupart des éléments dosés présentent des teneurs relativement stables dans la Source du Bouillon en été et en hiver par rapport à celles de la Loire. Pendant la crue, les éléments traces sont le plus souvent en plus grande concentration dans la Loire par rapport à la Source du Bouillon : cette différence de teneur peut être due à l'adsorption des traces pendant leur transfert dans le karst par les carbonates de calcium ou par les hydroxydes de fer amorphes formés dans le karst mais également à la dilution provoquée par le mélange avec l'eau de la matrice pour certains éléments. En période d'étiage, la différence de pH nette entre la Loire et la Source du Bouillon peut expliquer l'adsorption potentielle d'arsenic, cuivre, manganèse, vanadium et zinc sur les oxydes et par conséquent la différence de teneurs entre la Loire et le Bouillon.

L'eau provenant des volumes matriciels joue donc un rôle majeur dans les débits à la Source du Bouillon. En été, l'apport ne dépasserait pas 20% et en période de crue, varierait entre 10 et 50%. Cette approche quantitative de participation des eaux résiduelles du karst aux émergences est la première réalisée à partir des mesures géochimiques récoltées lors de différentes périodes hydrologiques. Le rôle des eaux matricielles va permettre par la suite de mieux comprendre le comportement des polluants organiques lors du transfert entre la Loire et la Source du Bouillon.

Chapitre IV

Géochimie des eaux du Val d'Orléans : Produits phytosanitaires et pharmaceutiques – Comportement dans un réacteur géochimique

1. Introduction

Etudier l'état qualitatif des différentes masses d'eau dans une zone d'étude est aujourd'hui indissociable de la recherche de polluants d'origine phytosanitaire ou pharmaceutique. De par leurs modes de transfert, ces composés organiques se retrouvent aujourd'hui dans tous les compartiments naturels : air, sols, sédiments, océans, eaux de surfaces et souterraines.

Toute substance ou mélange de substances ayant pour but de protéger les végétaux contre des organismes nuisibles ou prévenir leur action, assurer la conservation des produits végétaux, détruire les végétaux indésirables, détruire des parties de végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable de végétaux est appelée pesticide, produit phytosanitaire ou produit phytopharmaceutique (<http://www.anses.fr/>). Les produits phytosanitaires détectés dans les eaux proviennent majoritairement de leur utilisation dans le cadre de l'agriculture intensive ; dans une moindre mesure, l'usage domestique des produits phytosanitaires ou par les collectivités (entretien des voiries, golfs, etc...) contribue également à la pollution des eaux de surface et souterraines. Il apparaît que moins de 0.1 % des produits phytosanitaires appliqués aux cultures atteint le nuisible visé (Arias-Estévez et al., 2008). Le reste se répartit dans le sol, l'air et les eaux, où d'autres organismes non visés peuvent être affectés. Le lessivage des sols lors de fortes précipitations entraîne les produits phytosanitaires dans les rivières, parfois immédiatement après leur utilisation. L'infiltration dans les sols cause la contamination des ressources en eaux souterraines. En France, la présence de produits phytosanitaires dans les eaux superficielles et souterraines est généralisée sur l'ensemble du territoire : en 2005, 91% des rivières et 55% des eaux souterraines étaient contaminées (Trégouët et Nirascou, rapport IFEN, 2007).

La persistance des produits phytosanitaires dans les sols dépend de différents facteurs chimiques, biochimiques et physiques : l'adsorption, la mobilité, le lessivage, la dégradation biotique et abiotique, la formation de résidus, la consommation par les plantes jouent un rôle déterminant, tout comme le type de sol et les conditions climatiques (Tappe et al., 2002). Dans les eaux, la dégradation microbienne, par photolyse (dans les eaux de surface), par hydrolyse, la métabolisation plus ou moins

rapide, l'adsorption aux particules vont contrôler le comportement des produits phytosanitaires. Pendant les périodes de forte recharge, les produits phytosanitaires liés aux particules colloïdales sont susceptibles d'être remobilisés et transportés dans les aquifères. (Lapworth et Goody, 2006).

Certains produits phytosanitaires sont interdits d'utilisation à la suite de la découverte de leur grande toxicité sur d'autres organismes ou de l'apparition d'une nouvelle résistance développée par les nuisibles visés à la suite de mutations. Par exemple, l'atrazine et le métolachlore sont des herbicides interdits d'utilisation en France depuis 2003. Cependant, ces deux substances actives et leurs métabolites comptent parmi les produits phytosanitaires les plus retrouvés dans les eaux de surface et souterraines en France, ceci en raison de la quantité très importante de matière active utilisée lors des applications, par rapport à certains produits utilisés aujourd'hui. La persistance des produits phytosanitaires dans l'environnement et plus particulièrement dans les eaux est aujourd'hui un problème majeur pour l'humanité. Les normes fixées pour la concentration maximale à retrouver dans les eaux destinées à la consommation humaine (en France : 0,1 µg/l pour la majorité des substances) sont difficiles à respecter en raison de la forte concentration des produits phytosanitaires dans les eaux naturelles. Leur comportement et devenir dans les eaux de surface et souterraines doit être étudié avec précision afin de déterminer les possibles voies d'élimination et d'atteindre un retour au bon état des eaux avant 2015 (Directive Cadre sur l'Eau, Journal Officiel des Communautés Européennes, 2000).

Outre les produits phytosanitaires, d'autres polluants d'origine anthropique participent à la dégradation de la qualité des eaux naturelles. Les produits pharmaceutiques font partie de ces polluants depuis plusieurs dizaines d'années, mais n'ont été étudiés qu'à partir des années 1960 (Stumm-Zollinger et Fair, 1965). Dans l'Union Européenne, 3000 à 4000 substances actives de produits pharmaceutiques sont répertoriées sur le marché (Redshaw et al., 2008 ; Mompelat et al., 2009). En France, 3000 substances à usage humain sont retrouvées, ainsi que 300 composés à usage vétérinaire (AFSSA, 2010). La moyenne mondiale de consommation par habitant par an de médicaments est estimée à 15 g et dans les pays industrialisés la quantité se situe entre 50 et 150 g (Zhang et al., 2008).

Les produits pharmaceutiques retrouvés dans l'environnement ont principalement une double origine : humaine ou vétérinaire. Les composés ingérés sont excrétés par voie urinaire ou fécale, soit inchangés, soit sous forme métabolisée. Par voie vétérinaire, ils peuvent s'infiltrer directement dans le sol et rejoindre les eaux souterraines, ou être déplacés par ruissellement et rejoindre les eaux de surface (Fig. 76).

En ce qui concerne la consommation humaine, les composés rejoignent ensuite le réseau des eaux usées et arrivent en station d'épuration (STEP) afin d'être éliminés en partie par différents processus, par exemple la dégradation microbienne ou l'adsorption sur boues actives (Wiegel et al., 2004). Les eaux usées ainsi traitées sont ensuite relâchées dans le milieu naturel et rejoignent les eaux de surface puis souterraines (Fig. 76).

D'autres mécanismes de transfert peuvent cependant intervenir, comme l'utilisation d'assainissement individuel, des fuites d'égouts ou l'épandage des boues de STEP: ces trois mécanismes transfèrent alors les composés directement dans le sol. En 1998, l'U.E. a banni le rejet en mer des boues de STEP (Redshaw, 2008). Depuis, le taux d'application sur les sols a augmenté significativement et continue à croître. L'application sur les sols est donc un moyen de transport important pour les contaminants organiques associés aux boues dans l'environnement.

Les produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux naturelles peuvent également provenir directement d'effluents d'industries pharmaceutiques, après avoir transité par une STEP.

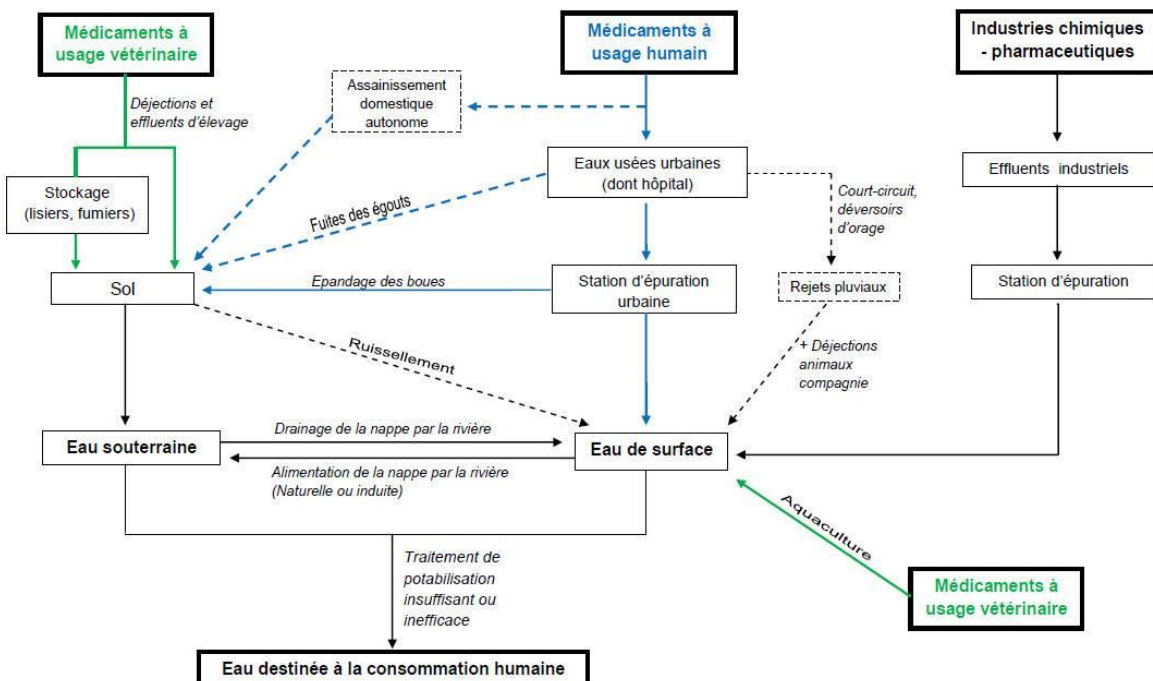


Figure 76 : Voies d'introduction des médicaments à usage humain et vétérinaire dans les eaux de surface et souterraines, d'après le rapport AFSSA, 2010. En pointillés : voies mineures ; en vert : médicaments à usage vétérinaire ; en bleu : médicaments à usage humain ; en noir : médicaments à usage humain et/ou vétérinaire

Les premiers rapports connus parlant de l'élimination incomplète de certains produits pharmaceutiques par les STEP ont été publiés dans les années 1960 (Stumm-Zollinger and Fair, 1965). Malgré ces premières études montrant les produits pharmaceutiques comme un groupe potentiel de contaminants environnementaux, ce n'est que dans les années 1990 que ces molécules ont commencé à vraiment inquiéter la communauté scientifique, lorsqu'il a été découvert que certains composés avaient le pouvoir d'interférer avec différents écosystèmes à des concentrations très faibles, de l'ordre du ng/l (Halling-Sorensen et al, 1998). C'est également pendant cette période qu'ont été optimisées les premières méthodes analytiques pour quantifier les composés dans des échantillons aquatiques (Mompelat et al., 2009 ; Ternes, 1998). Depuis ces années, beaucoup d'études ont été réalisées sur l'occurrence des produits pharmaceutiques dans l'environnement, considérée comme l'une des questions émergentes dans les sciences environnementales (Kolpin et al., 2004 ; Ternes, 1998; Halling-Sørensen et al., 1998; Heberer, 2002).

L'objectif de ce chapitre est double : tout d'abord, réaliser un état des lieux de la contamination des eaux de surface et souterraines du Val en termes de produits phytosanitaires et surtout de produits pharmaceutiques, ces derniers n'ayant jamais été recherchés dans les eaux du Val ; ensuite, déterminer les mécanismes intervenant pendant le transfert des polluants dans le système karstique, grâce au modèle de mélange des eaux démontré par les isotopes stables de l'eau, mais également grâce aux propriétés de chaque molécule.

2. Polluants recherchés dans le Val et méthodes

a) Produits pharmaceutiques

Entre 2008 et 2010, 30 produits pharmaceutiques ont été dosés dans les eaux de la Loire, de la Source du Bouillon et du Dhuy. La fréquence des prélèvements était mensuelle en 2008 puis bi-mensuelle à partir de février 2009. Certains prélèvements ont été faits quotidiennement sur des périodes de 10 jours (étiage et crue 2008), suivant la même stratégie adoptée pour les analyses isotopiques et celles des éléments majeurs ou mineurs, afin de mieux caractériser différentes périodes hydrologiques. Les eaux ont été analysées par le BRGM par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC/MSMS) ou par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC/MSMS) après extraction sur cartouche SPE, selon les molécules et les limites de détection optimales obtenues par ces deux techniques. Le tableau 11 regroupe tous les produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux. Les analyses de l'acide salicylique, du fénofibrate et de la fluoxétine n'ont été effectuées qu'au début de l'étude (mars à novembre 2008), leur présence n'ayant pas été détectée dans les eaux du Val.

Produit pharmaceutique	Classification	Date de recherche
Acide Fenofibrique	Hypolipidémiant	mars 2008 à juillet 2010
Alprazolam	Psychotrope	mars 2008 à juillet 2010
Atenolol	Beta-Bloquant	mars 2008 à juillet 2010
Bezafibrate	Hypolipidémiant	mars 2008 à juillet 2010
Diclofenac	Analgésique/AINS	mars 2008 à juillet 2010
Ketoprofene	Analgésique/AINS	mars 2008 à juillet 2010
Lozazepam	Psychotrope	mars 2008 à juillet 2010
Metoprolol	Beta-Bloquant	mars 2008 à juillet 2010
Oxazepam	Psychotrope	mars 2008 à juillet 2010
Propanolol	Beta-Bloquant	mars 2008 à juillet 2010
Sulfamethoxazole	Antibiotique	mars 2008 à juillet 2010
Trimethoprim	Antibiotique	mars 2008 à juillet 2010
Zolpidem	Psychotrope	mars 2008 à juillet 2010
1-Hydroxyibuprofene	Analgésique/AINS	mars 2008 à juillet 2010
2-Hydroxyibuprofene	Analgésique/AINS	mars 2008 à juillet 2010
Acide 4-chlorobenzoïque	Hypolipidémiant	mars 2008 à juillet 2010
Acide Clofibrique	Hypolipidémiant	mars 2008 à juillet 2010
Bromazepam	Psychotrope	mars 2008 à juillet 2010
Carbamazepine	Anti-épileptique	mars 2008 à juillet 2010
Clotrimazole	Anti-fongique	mars 2008 à juillet 2010
Diazepam	Psychotrope	mars 2008 à juillet 2010
Furosemide	Analgésique	mars 2008 à juillet 2010
Gemfibrozil	Hypolipidémiant	mars 2008 à juillet 2010
Ibuprofene	Analgésique/AINS	mars 2008 à juillet 2010
Naproxene	Analgésique/AINS	mars 2008 à juillet 2010
Paracetamol	Analgésique	mars 2008 à juillet 2010
o-desmethylnaproxene	Analgésique/AINS	mars 2008 à juillet 2010
Acide Salicylique	Analgésique	mars 2008 à novembre 2008
Fenofibrate	Hypolipidémiant	mars 2008 à novembre 2008
Fluoxetine	Psychotrope	mars 2008 à novembre 2008

Tableau 11 : Liste des produits pharmaceutiques dosés dans les eaux du Val d'Orléans. Note : AINS = anti-inflammatoire non stéroïdien

Parmi ces 30 molécules, 9 ont été retrouvées au moins une fois dans les 3 points de prélèvement, 7 ont été détectées dans les eaux de surface seulement (Loire et Dhuy), 6 ont été retrouvées uniquement dans le Dhuy, et 8 n'ont jamais été détectées (Fig. 77).

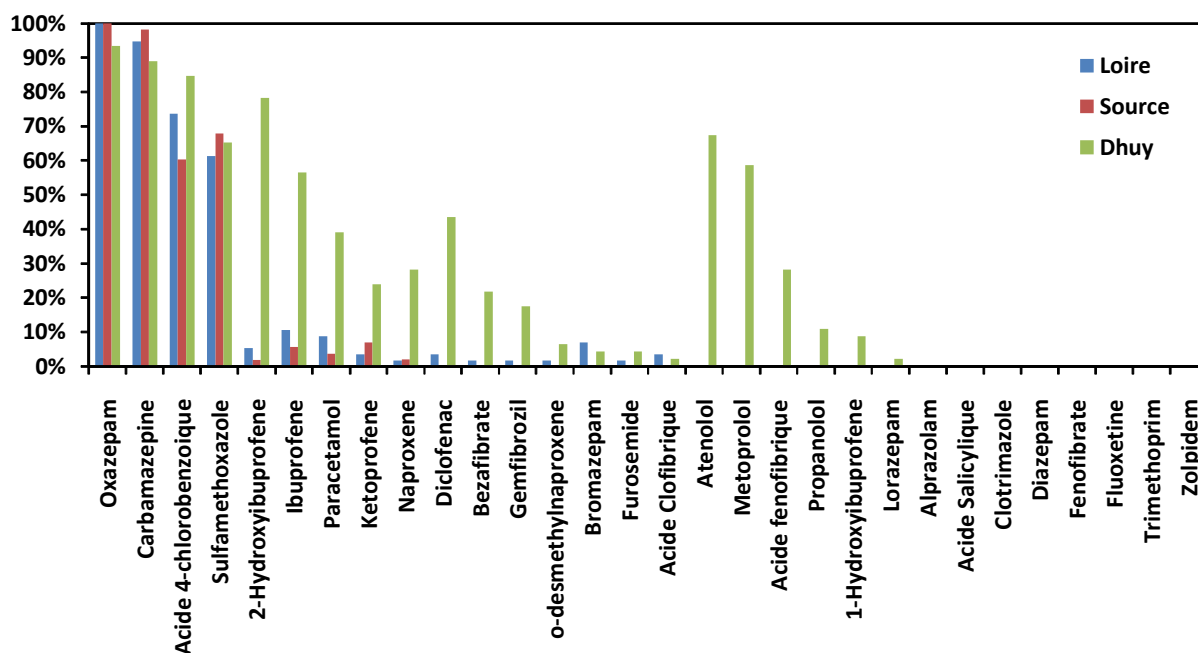


Figure 77 : Fréquence de détection des 30 produits pharmaceutiques dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy

Par la suite, nous n'étudierons en détail que les 9 molécules retrouvées dans les 3 points de prélèvement entre 2008 et 2010.

b) Produits phytosanitaires

95 produits phytosanitaires ont été dosés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010. Les prélèvements étaient bi-mensuels tout au long de l'étude, avec des périodes de prélèvements plus rapprochées comme pour les produits pharmaceutiques et autres éléments mesurés pendant l'étude. L'annexe 5 résume la liste des produits phytosanitaires recherchés, leur activité principale ainsi que les dates de début et fin de prélèvement. Différentes méthodes d'analyse ont été mises en oeuvre par le laboratoire MMA du BRGM afin de doser ces produits phytosanitaires :

En 2008, l'analyse de la majorité des produits phytosanitaires s'est faite par CLHP/UV/SM ou GC/MS après extraction liquide/liquide à pH neutre ou acide ou extraction liquide/solide à pH neutre ou acide. Le dosage du glyphosate et de l'AMPA

s'est fait par HPLC/fluorimétrie. Les produits phytosanitaires organochlorés et PCB ont été analysés par CPG/Détecteur à capture d'électron après extraction liquide/liquide.

A partir de 2009, les organochlorés et PCB n'ont plus été recherchés ; les métabolites oxaliniques et sulfoniques de l'alachlore, acétochlore et métolachlore sont recherchés et analysés par HPCL/MS après extraction liquide/solide. L'AMPA et le glyphosate sont dosés par LC/MS/MS. Ces changements de mode opératoires ont entraîné des modifications des limites de quantification qui par la suite seront discutées (§4 : Résultats phytosanitaires).

Sur les 95 produits recherchés, 59 n'ont jamais été détectés. 21 produits phytosanitaires ont été retrouvés au moins une fois dans les 3 points de prélèvement, 5 ont été retrouvés dans les eaux de surface uniquement, 1 seul à la fois dans la Source du Bouillon et le Dhuy (Alachlore).

Le lindane a été retrouvé une seule fois dans la Loire et l'hexachlorobenzène une seule fois dans la Source du Bouillon. Sept produits ont été détectés uniquement dans le Dhuy (Fig. 78).

Parmi les molécules détectées figurent des substances interdites depuis 2003 ou des métabolites de ces substances, qui ne sont pas forcément les substances les moins détectées dans les eaux. On peut voir par exemple sur la figure 78 que le premier produit le plus détecté dans les eaux est un métabolite d'une substance interdit, la déséthylatrazine.

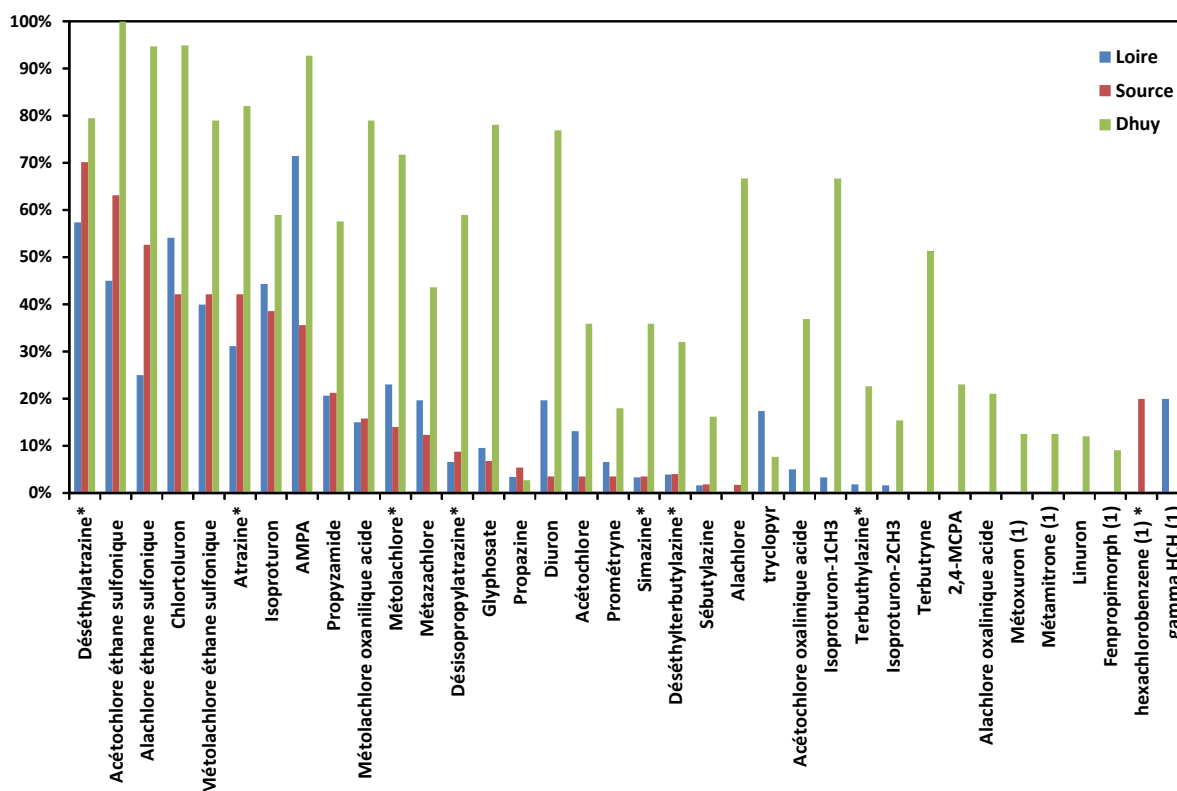


Figure 78 : Fréquence de détection des produits phytosanitaires dans le Val d'Orléans entre 2008 et 2010. Notes : les produits qui n'ont été détectés qu'une seule fois dans un seul lieu ont été affectés de la cote (1) ; les produits interdits et leurs métabolites sont suivis d'un astérisque *

3. Résultats pour les produits pharmaceutiques sélectionnés

Dans le paragraphe § 2, il a été observé que seuls 9 produits pharmaceutiques (produits parents et métabolites) sur 30 ont été détectés dans les 3 points de prélèvement : l'oxazepam, la carbamazépine, l'acide 4-chlorobenzoïque, le sulfaméthoxazole, l'ibuprofène, le 2-hydroxyibuprofène, le kétoprofène, le naproxène et le paracétamol.

Les 5 dernières molécules, qui appartiennent toutes à la catégorie des analgésiques, ont été assez peu souvent détectées dans la Source (entre 2 et 7%) et dans la Loire (entre 2 et 11%) et seront donc détaillées plus brièvement. Certains produits peu souvent détectés ou seulement dans certains sites comme le furosémide, seront cependant mentionnés. Les résultats de toutes les analyses réalisées pour les produits pharmaceutiques sont en Annexe 6.

a) Détermination des flux

Etudier uniquement les variations de teneurs en polluants dans les rivières pour leur comparaison n'est pas suffisant, car les teneurs mesurées ne prennent pas en compte la taille des rivières et leur débit. C'est pourquoi dans cette sous-partie les flux des polluants seront calculés, afin de démontrer le rôle majeur du débit des rivières lors de l'étude de polluants. Le point de prélèvement sur le Dhuy se situe à 2 km du point de rejet de la STEP de St Cyr en Val. Les processus de dégradation, même rapide, n'ont pas encore eu le temps d'intervenir ce qui explique en partie les fortes teneurs que l'on peut retrouver dans cette rivière (cf. §3 b-c-d-e-f-g-h), l'autre facteur étant bien entendu le faible débit du Dhuy. Si l'on passe des concentrations à des flux, on peut considérer alors les apports massiques à la rivière, indépendamment du débit qui va influencer sur la dilution des polluants, et la comparaison entre deux rivières sera alors moins biaisée. La figure 79 montre les flux totaux (somme de tous les produits pharmaceutiques) en gramme par jour pour la Loire et le Dhuy. Ces flux ne peuvent être considérés comme représentatifs d'une moyenne mensuelle, car ils sont calculés à partir d'une ou deux mesures par mois seulement (sauf en août 2008 pour le Dhuy, et août et novembre 2008 pour la Loire). Les flux ne sont pas comparables en terme de quantité car ceux de la Loire vont de 600 à 21700 g/jour et ceux du Dhuy entre 0 et 90 g/jour. Ce calcul permet également de voir la différence saisonnière de flux : les plus élevés apparaissent entre janvier et avril-mai pour les deux rivières. Une étude réalisée sur l'évolution saisonnière d'antibiotiques dans la Seine (Tamtam et al., 2008) a conduit à des résultats similaires: les plus fortes charges sont mesurées en février et mars. Plusieurs explications peuvent entrer en jeu : d'une part, la consommation des produits varie dans l'année pour certaines classes médicamenteuses, comme les antibiotiques par exemple, plus consommés en période froide. D'autre part, la réduction d'efficacité des traitements des STEP à cause de fortes précipitations peut aussi être invoquée, conduisant à un apport d'eaux usées traitées seulement partiellement aux eaux naturelles. Une troisième cause peut être l'augmentation du ruissellement à ces périodes, provoquant l'arrivée de produits vétérinaires utilisés en agriculture dans les rivières. Les flux de produits pharmaceutiques ne sont donc pas stables tout au long de l'année dans la rivière locale et le fleuve.

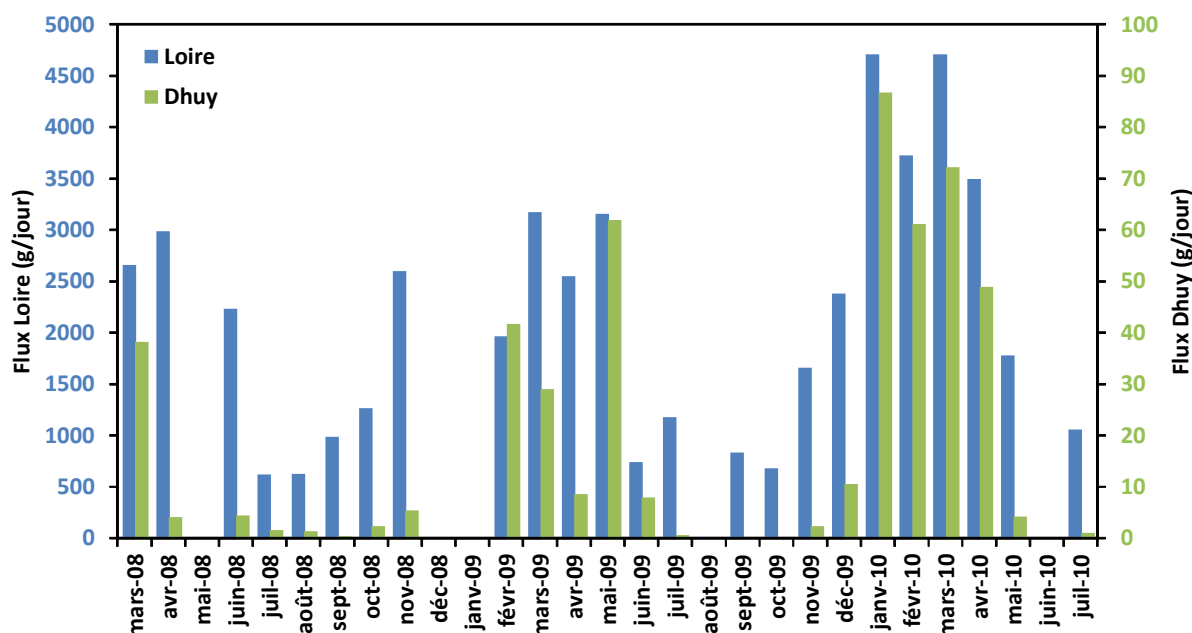


Figure 79 : Flux (somme des polluants) de produits pharmaceutiques dans la Loire et le Dhuy entre 2008 et 2010. Note : les flux de Loire pour janvier 2010 et mars 2010 sont respectivement de 21700 g/jr et 10000 g/jr et ne sont pas représentés en entier sur le graphe

L'objectif était ici de montrer qu'afin de pouvoir comparer aux mieux les variations saisonnières des concentrations en polluants mesurées dans différentes rivières, la prise en compte du débit devait être abordée. Bien que le Dhuy puisse sembler très pollué en comparaison de la Loire, il faut savoir que beaucoup moins de molécules vont transiter par la rivière locale que par la Loire. Dans les parties suivantes, nous ne raisonnerons plus en termes de flux mais en concentrations.

b) Remarque sur les forages du Val

Peu de molécules pharmaceutiques ont été retrouvées dans les forages. Aucun produit n'a été retrouvé dans les forages de la Harre et de la Croix d'Azon, ce dernier étant considéré grâce aux isotopes comme représentatif d'une recharge moyenne de la matrice, i.e. les volumes karstiques de plus faible perméabilité que les conduits (cf Chapitre III paragraphe § 3). L'absence de produits pharmaceutiques dans le forage

de la Croix d'Azon n'est pas étonnante : celui-ci ne se situe sans doute pas dans le milieu matriciel directement en contact avec les conduits karstiques principaux.

Certains produits ont cependant été retrouvés au forage de Malassis : l'oxazepam, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole et le furosémide. Cette dernière molécule nous apporte des informations quant au trajet de l'eau dans le karst. En effet, le furosémide a été retrouvé une seule fois dans la Loire, le 1^{er} septembre 2008 (étiage 2008), à une concentration de 52 ng/l. A Malassis, cette molécule a été détectée le lendemain, à une concentration très proche, 55 ng/l. Le furosémide nous donne donc une information de plus pour penser que le forage de Malassis se trouve sur un conduit principal important où les eaux de Loire circulent rapidement.

Les eaux des forages AEP (www.adeseaufrance.fr) n'ont pas été dosées pour les produits pharmaceutiques.

c) Analgésiques

Ibuprofène et 2-Hydroxyibuprofène

L'ibuprofène est un analgésique anti-inflammatoire qui apparaît très épisodiquement dans les eaux de la Loire et dans la Source du Bouillon. Ses principales caractéristiques, ainsi que celles de son métabolite, sont résumées tableau 12.

Nom	Ibuprofène
Formule chimique	acide alpha-méthyl-4-(2-méthylpropyl)benzène-thanoïque
Formule brute	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Masse molaire (g/mol)	206.3
Molécule mère	Oui
Métabolite	Non
Nom molécule mère	
Utilisation	Analgésique

Tableau 12 : Principales caractéristiques de l'ibuprofène et du 2-hydroxy-ibuprofène

Il est détecté dans 6% des échantillons dans la Source du Bouillon et dans 11% dans la Loire. Dans le Bouillon, l'ibuprofène apparaît plus pendant les périodes de hautes

eaux 2008 que pendant les étiages (une seule fois), avec une moyenne de concentration à 33 ng/l. Dans la Loire, l'ibuprofène apparaît plus fréquemment pendant les périodes de hautes eaux que d'étiage, avec une moyenne à 37 ng/l. Cependant les teneurs restent très variables dans les 3 points de prélèvement.

Trois fois sur 5 et uniquement en période de fort débit, la molécule apparaît dans la Source du Bouillon et dans le Dhuy mais pas dans la Loire. Le Dhuy présente des teneurs pour ces jours de prélèvement légèrement supérieures à celles de la Source du Bouillon.

En Europe, l'ibuprofène est en moyenne détecté dans 62% des rivières échantillonnées (Loos et al., 2009), ce qui est proche de la fréquence calculée pour le Dhuy. Par contre, la moyenne des concentrations est bien plus élevée dans les rivières européennes (395 ng/l) que dans le Dhuy ou la Loire (respectivement 61 ng/l et 37 ng/l). En France, par contre, la moyenne des concentrations en ibuprofène dans les rivières (incluant Seine et Rhône) est de 68 ng/l, se rapprochant de celles du Val d'Orléans.

En région Rhône Alpes, une étude sur 71 échantillons d'eau de surface et 70 échantillons d'eau souterraine montrent que la molécule est détectée dans 9% des échantillons de rivières, à une concentration moyenne de 5.5 ng/l et n'est jamais détectée dans les eaux souterraines (Vulliet et Cren-Olivé, 2011).

L'un des premiers facteurs expliquant pourquoi on ne retrouve cette molécule que très ponctuellement dans les eaux est liée à sa métabolisation très rapide dans l'organisme (2h ; <http://www.biam2.org/www/Sub1878.html>).

Le deuxième facteur est lié au traitement dans les STEP : cette molécule est très facilement dégradable et les quantités rejoignant les eaux naturelles après traitement sont généralement faibles : taux d'élimination variant selon les auteurs avec 99% selon Lachambre et Fisson, 2007, jusqu'à 90% selon Ternes, 1998 et entre 75 et 90% selon Tixier, 2003.

Le troisième facteur concerne la durée de demi-vie de l'ibuprofène dans l'environnement et sa capacité d'adsorption aux sédiments. Löffler et al. (2005) ont mesuré des durées de demi-vie très courtes, de 10 jours dans l'eau et inférieures à 6 jours dans le compartiment eau/sédiment. Le produit n'avait qu'une faible affinité pour l'adsorption sur le sédiment (9-17%). Faire le lien entre les volumes matriciels

du système karstique du Val d'Orléans et les expériences de demi-vie réalisées dans des systèmes eau/sédiment peut paraître hasardeuse. Néanmoins, comme aucune expérimentation faite à partir de véritables roches ou sédiments provenant d'un karst n'a été trouvée, on peut considérer avec précaution les résultats obtenus par l'approche eau/sédiment comme étant peut-être représentatifs de ceux qu'on obtiendrait avec les sédiments in situ.

Yamamoto et al. (2009) ont montré que la photodégradation agit sur l'ibuprofène très lentement (DT50 entre 25 et 412 jours) mais que la biodégradation est très importante (DT50 entre 18 et 20 jours). Tixier (2003) confirme cette observation en concluant que la phototransformation est négligeable pour l'ibuprofène alors que la biodégradation apparaît comme un important processus d'élimination. En milieu aérobie, la biodégradation de la molécule était de 10 à 60% après 28 jours selon la Commission Européenne (IUCLID Dataset, 2000).

Le 2-Hydroxyibuprofène, métabolite de l'ibuprofène, est encore moins détecté que la molécule mère dans la Source du Bouillon et la Loire (respectivement 2% et 5% de fréquence de détection). Dans la Source du Bouillon il n'est détecté qu'une seule fois, en période de hautes eaux, et trois fois dans la Loire, en périodes d'étiage et de hautes eaux.

Kétoprofène

Les principales caractéristiques du kétoprofène sont résumées en tableau 13.

Nom	Kétoprofène
Formule chimique	acide (RS)-2-(3-benzoylphényl)propionique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₄ O ₃
Masse molaire (g/mol)	254.3
Molécule mère	Oui
Métabolite	Non
Nom molécule mère	
Utilisation	Analgésique

Tableau 13 : Principales caractéristiques du kétoprofène

Cet analgésique n'apparaît dans la Source du Bouillon et la Loire que pendant la crue de novembre 2008. Dans le Dhuy, il n'apparaît que pendant les 3 périodes de hautes eaux.

Le comportement de la molécule semble variable puisque dans la Source du Bouillon, du 4 au 7 novembre, le kétoprofène n'est pas détecté, puis un pic de concentration est atteint le 8 novembre (qui est aussi le pic de crue de la Loire) ; du 9 au 11 novembre les teneurs oscillent puis la molécule n'est plus détectée. Dans la Loire, le kétoprofène n'apparaît que le 10 et 11 novembre, les teneurs étant inférieures au pic détecté dans la Source 2 jours avant (Fig. 80). Pourquoi la molécule apparaît-elle dans la Source du Bouillon avant la Loire et en plus grande concentration ? Aucune molécule pharmaceutique n'a été détectée dans le forage de la Croix d'Azon. Cette constatation ne signifie pas pour autant que la matrice en contact direct avec les conduits karstiques principaux n'en contienne pas du tout. L'expulsion des eaux résiduelles de la matrice par l'arrivée des eaux fraîches de Loire (expliquée au Chapitre III, § 4 isotopes) pourrait être à l'origine de la détection de produits à la Source du Bouillon, ces produits n'étant pas présent dans les eaux de Loire.

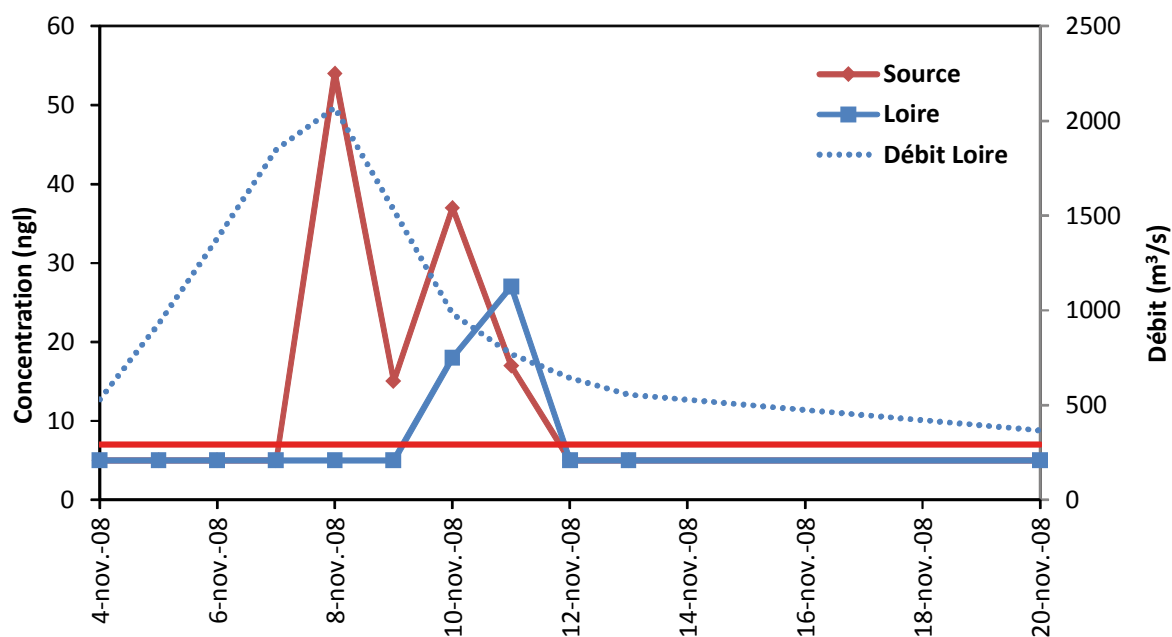


Figure 80 : Concentrations (ng/l) en kétoprofène dans la Loire et la Source du Bouillon en fonction du débit de la Loire pendant la crue de novembre 2008

Dans les autres rivières européennes (Loos et al., 2009), le kétoprofène est détecté dans 14% des échantillons, valeur comprise entre celle du Dhuy (24%) et de la Loire (7%). La moyenne des concentrations est de 10 ng/l ce qui est proche de la valeur trouvée pour le Dhuy. En France, le kétoprofène a été mesuré à 67 ng/l dans la Seine et à 14 ng/l dans le Rhône, montrant bien que la concentration de cette molécule peut varier fortement d'une rivière à l'autre. En région Rhône Alpes (Vulliet et Cren-Olivé, 2011), les fréquences de détection vont de 16% pour les eaux souterraines (sur 70 échantillons) à 21% pour les rivières, avec des teneurs moyennes très faibles.

Le kétoprofène a également été détecté dans des sédiments de rivière (Antonic et Heath, 2007). Bien que sa capacité d'adsorption n'ait pas été mesurée, ces résultats vont dans le sens d'une accumulation potentielle du produit dans les sédiments, dans les volumes matriciels mais également dans les sédiments déposés dans les conduits karstiques. La contribution de ce nouveau compartiment ne peut être calculée, mais il réagit sans doute comme la matrice en période de crue, et serait considéré aussi comme une source d'apports en polluants externe à la Loire en crue. Pendant l'étiage, au contraire, la remobilisation de particules des sédiments de conduits karstiques semble moins probable du fait des débits très faibles de la Loire. Le kétoprofène s'adsorberait et s'accumulerait alors dans ces sédiments.

Paracétamol

Le paracétamol est le principe actif le plus prescrit en France (Togola et al., 2008 ; Bouvier et al., 2010). Quelques indications sur ce médicament sont résumées dans le tableau 14.

Nom	Paracétamol
Formule chimique	N-(4-hydroxyphényl)éthanamide
Formule brute	C ₈ H ₉ NO ₂
Masse molaire (g/mol)	151.2
Molécule mère	Oui
Métabolite	Non
Nom molécule mère	
Utilisation	Analgésique

Tableau 14 : Principales caractéristiques du paracétamol

Le paracétamol n'apparaît que pendant les périodes de hautes eaux dans la Loire (5 fois) et la Source du Bouillon (3 fois) mais pas aux mêmes moments. Les teneurs sont extrêmement variables, avec des concentrations moyennes allant de 36 ng/l à la Source du Bouillon à 68 ng/l dans la Loire et 454 ng/l dans le Dhuy.

C'est une molécule qui se transforme très rapidement (DT50 = 3 jours selon Löffler et al., 2005) et s'adsorbe fortement sur les sédiments (sorption: 53-64%).

Naproxène

Le Naproxène est un analgésique très peu détecté dans la Loire et la Source du Bouillon. Ses principales caractéristiques sont résumées en tableau 15.

Nom	Naproxène
Formule chimique	2-(6-méthoxynaphthalén-2-yl)propanoïque
Formule brute	C ₁₄ H ₁₄ O ₃
Masse molaire (g/mol)	230.3
Molécule mère	Oui
Métabolite	Non
Nom molécule mère	
Utilisation	Analgésique

Tableau 15 : Principales caractéristiques du naproxène

Le naproxène n'apparaît qu'une seule fois dans la Source du Bouillon (étiage) et dans la Loire (hautes eaux) à très faible teneur, alors qu'il est détecté à 28% dans le Dhuy à des teneurs 3 à 17 fois supérieures.

Ce produit s'élimine relativement bien dans les STEP (66% selon Ternes, 1998). Tixier et al. (2003) mesurent une demi-vie de 14 jours dans le milieu aquatique (lac) pour le naproxène et en déduisent que la phototransformation directe et la biodégradation doivent être considérées comme des processus possibles d'élimination de la molécule.

d) Oxazepam

L'oxazepam est un composé pharmaceutique qui fait partie de la classe des neuroleptiques (Tabl. 16). C'est à la fois un métabolite (de plusieurs benzodiazépines : le diazépam, le nordiazépam, le prazépam, le chlorazépate et le chlordiazépoxide) mais également une substance active. L'oxazepam fait partie de la liste des molécules prioritaires à rechercher dans les eaux en France (AFFSA, 2008).

Nom	Oxazepam
Formule chimique	Chloro-7-Hydroxy-3-Phenyl-5-Dihydro-2,3-1H-Benzo(E)Diazepine-1,4-one-2
Formule brute	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₂
Masse molaire (g/mol)	286,7
Molécule mère	Oui
Métabolite	Oui
Nom molécule mère	Diazepam, Nordiazepam, Prazépam, Chlorazépate, Chlordiazépoxide
Utilisation	Neuroleptique

Tableau 16 : Principales caractéristiques de l'oxazepam

Oxazepam dans le Val d'Orléans

Cet anxiolytique est une des molécules les plus fréquemment retrouvées dans les eaux du Val d'Orléans : sa fréquence de détection est de 100% pour la Loire et la Source du Bouillon, et de 93% pour le Dhuy. Les concentrations maximales mesurées pour la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy sont de 89 ng/l, 59 ng/l et 119 ng/l, respectivement. La moyenne annuelle est d'environ 30 ng/l pour les 2 rivières, et de 20 ng/l pour la Source du Bouillon (Tabl. 17).

	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale (ng/l)	31	20	30
Fréquence totale	100%	100%	93%
Max	89	59	119
Etiage 2008	37	18	31
Etiage 2009	55	36	46
Hautes eaux 2008	24	17	12
Hautes eaux 2008-2009	17	13	23
Hautes eaux 2009-2010	30	21	33

Tableau 17 : Concentrations en oxazepam (ng/l) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Pendant la période d'étiage 2008, la Loire enregistre la concentration moyenne la plus élevée, 37 ng/l, le Dhuy étant à 31 ng/l et la Source du Bouillon à 18 ng/l (Fig. 81 a).

Lors de l'étiage 2009, c'est encore la Loire qui a la concentration moyenne la plus élevée avec 55 ng/l (46 ng/l dans le Dhuy et 36 ng/l à la Source du Bouillon). La différence de teneurs entre les 2 années peut être simplement expliquée par la différence de débit moyen au cours des 2 étiages : l'été 2009 enregistre des débits de la Loire et du Dhuy beaucoup plus faibles que l'année précédente, créant une accumulation plus importante des polluants (Fig. 81 b).

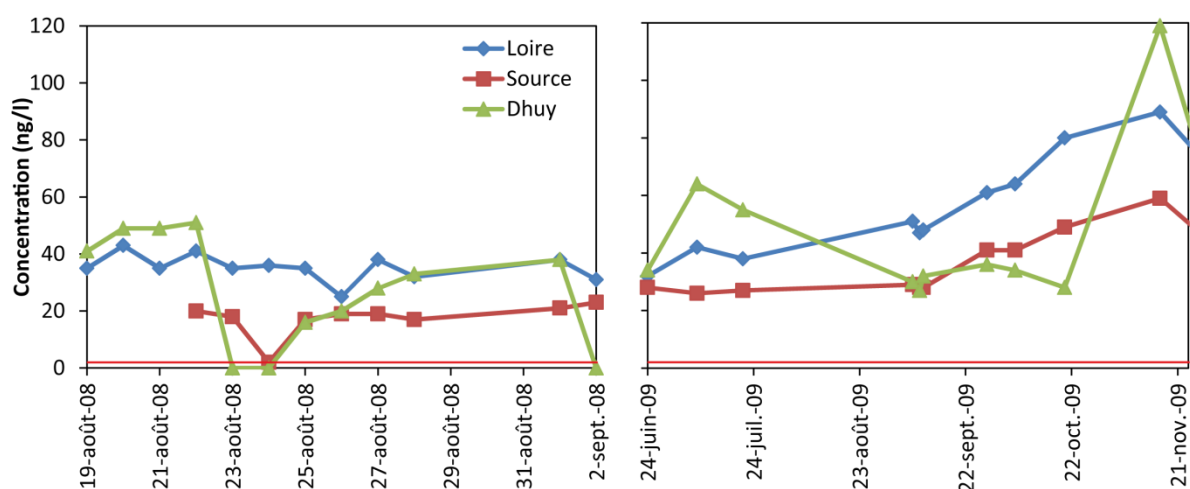


Figure 81 a : Concentrations en oxazepam (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les périodes d'étiage de 2008 et 2009

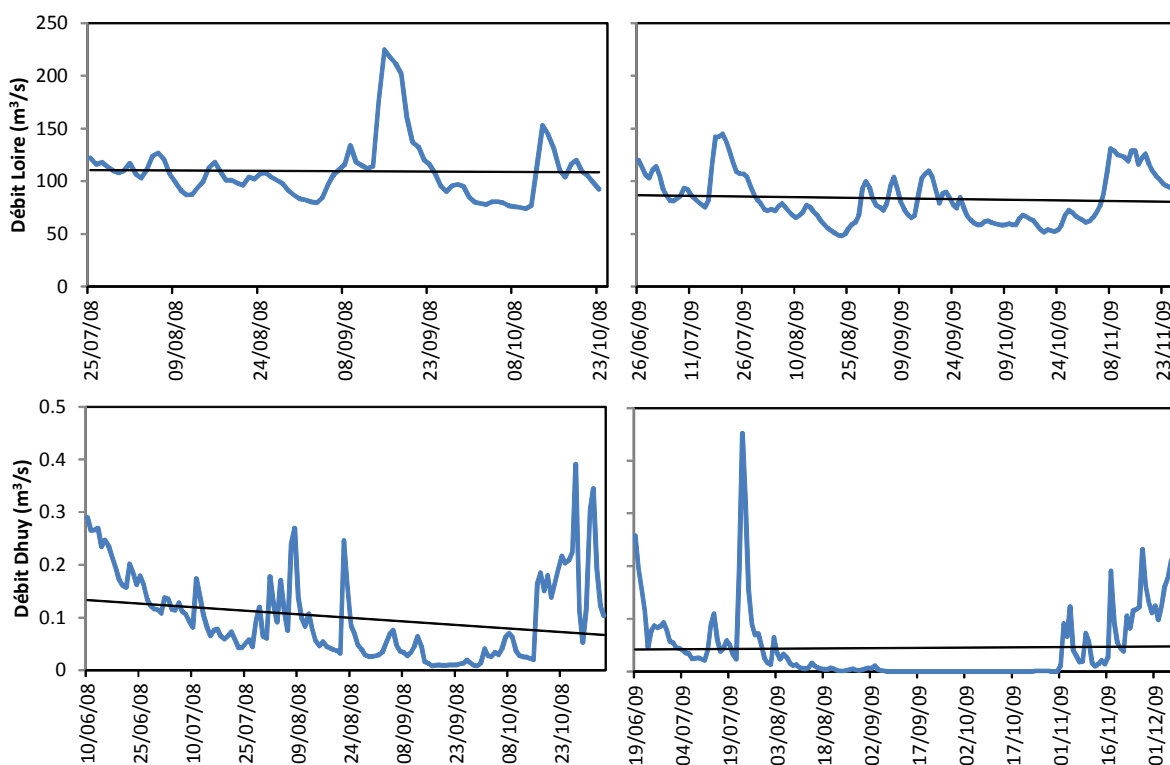


Figure 81 b : Débits d'étiage de la Loire et du Dhuy en 2008 et 2009

Les mesures effectuées dans la Source du Pont St Nicolas et les 3 forages étudiés dans le Val montrent que ni l'oxazepam ni aucun autre composé pharmaceutique n'est jamais retrouvé dans les forages de la Harre et de la Croix d'Azon. Par contre, l'oxazepam est retrouvé à chaque prélèvement au forage de Malassis et dans 6 prélèvements sur 8 à la Source du Pont St Nicolas. Les concentrations mesurées à la Source du Pont St Nicolas sont proches (entre 12 et 23 ng/l) de celles mesurées à la Source du Bouillon (entre 17 et 23 ng/l). Les concentrations mesurées dans le forage de Malassis (entre 11 et 19 ng/l) sont très inférieures à celles de Loire (entre 31 et 43 ng/l) et se rapprochent plutôt de celles des deux sources.

Les teneurs pendant les 3 périodes de hautes eaux sont plus faibles que pendant les périodes d'étiage (Fig. 82). La Loire présente une concentration moyenne (24 ng/l) plus importante que le Dhuy et la Source du Bouillon (respectivement 12 et 17 ng/l) uniquement pendant la période de hautes eaux 2008. Les deux années suivantes, c'est le Dhuy qui présente les teneurs les plus élevées. On peut constater cependant une certaine stabilité pendant les trois périodes de haut débit pour les teneurs dans

la Loire et la Source du Bouillon, avec des concentrations pratiquement toujours plus importantes dans la Loire.

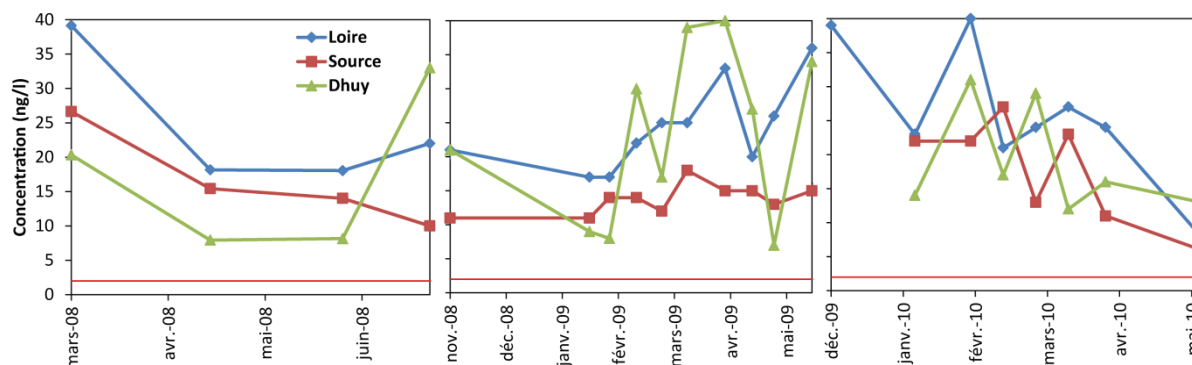


Figure 82 : Concentrations en oxazepam (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les périodes de hautes eaux entre 2008 et 2010

Les concentrations sont donc plus élevées pendant les périodes d'étiage que pendant les périodes de hautes eaux pour la Loire et l'émergence. Les teneurs en oxazepam mesurées dans la Source du Bouillon sont toujours inférieures à celles mesurées dans la Loire, sauf pendant la crue de novembre 2008 (Paragraphe § 3-g) et à l'issue d'une mesure en mars 2010. Les différences de teneurs sont plus prononcées en période d'étiage qu'en période de hautes eaux. En décalant les données de la Loire de 4 jours pour correspondre au délai d'arrivée des eaux à la Source du Bouillon, on obtient une différence assez constante comprise entre 11 et 22 ng/l pour l'étiage 2008.

Oxazepam dans les eaux de surface et souterraines

En France et plus largement en Europe, il s'agit également d'une des molécules les plus retrouvées dans les eaux de surface: en Espagne, la molécule a été détectée à une fréquence de 80% dans des eaux de surface, à une moyenne de 29 ng/l (Alonso et al. 2010) ; dans l'estuaire de la Loire, des concentrations de 50 ng/l ont été mesurées (Togola et al., 2008). En région Rhône Alpes, seulement 27% des eaux de surface et 20% des eaux souterraines échantillonnées contiennent de l'oxazepam (Vulliet et Cren-Olivé, 2011), à des concentrations moyennes (14 ng/l pour les eaux

souterraines et 27 pour les rivières) inférieures à celles mesurées dans le Val d'Orléans (Tabl. 17). Une campagne de l'ANSES (2011) classe l'oxazepam comme une des molécules les plus fréquemment retrouvées dans les eaux brutes et les eaux traitées destinées à la consommation humaine (avec la carbamazépine).

Dégradation de l'oxazepam

La durée de demi-vie de cette molécule est de 19 jours dans le compartiment eau seule et de 54 jours pour le compartiment eau/sédiment dans l'expérimentation de Löffler et al. (2005). En admettant que le temps de parcours de la masse d'eau principale entre la Loire et la Source du Bouillon soit de 3 à 4 jours, la molécule ne devrait donc pas subir une dégradation par hydrolyse très importante. Sa capacité d'adsorption par le sédiment est par ailleurs considérée comme assez limitée (19-29% en 100 jours selon Löffler et al., 2005). Cependant, les différences de concentrations pendant l'étiage 2008 indiquent une perte de produit de 34 à 54%, et pendant les trois périodes de hautes eaux une perte entre 31 et 40% en moyenne. Ces pourcentages de perte indiqueraient une demi-vie de 3 à 4 jours dans le karst car les eaux de Loire mettent 3-4 jours pour atteindre la Source du Bouillon. Une autre étude (Redshaw et al., 2008) sur la biodégradabilité de l'oxazepam dans des matrices liquides et solides contenant des cultures bactériennes typiques de sols amendés par des boues de STEP, montre que l'oxazepam subit une perte de 40% par biodégradation en 60 jours, mais cette étude conduit aussi à l'hypothèse qu'il aurait été transformé en un métabolite, le nordiazepam.

Plusieurs coefficients peuvent nous renseigner sur le degré d'affinité de chaque molécule avec la phase organique (Schwarzenbach et al., 1993).

Le coefficient de distribution K_D est le rapport entre la concentration du composé dans la phase dissoute après filtration et la phase particulaire. Cependant, afin de prendre en compte la teneur en carbone organique de la phase particulaire, un autre coefficient peut être utilisé : K_{oc} , qui représente le coefficient de partage entre le carbone organique du sol et l'eau. Il est lié à K_d par la relation : $K_{oc} = K_d / \%CO * 100$. K_{oc} correspond au rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de poids de carbone organique du sol et la teneur de ce composé en solution

aqueuse à l'équilibre. Plus le coefficient Koc sera grand, plus le composé sera lié à la phase organique du sol et moins on le retrouvera dans la phase aqueuse.

Le coefficient de partition Kow est le coefficient de partage entre la phase organique (octanol) et la phase aqueuse. Plus Kow est élevé, plus le composé sera adsorbé dans le sol ($Kow = [C] \text{ soluté dans l'octanol} / [C] \text{ soluté dans eau}$).

Dans la littérature, log (Kow) pour l'oxazepam est égal à 2.2 et log (Koc) varie entre 2.2 et 2.7 (Löffler et al., 2005 ; Stein et al. 2008). L'oxazepam est considéré comme un composé ayant une capacité d'adsorption relativement faible, ceci expliquant pourquoi on peut le retrouver aussi fréquemment dans les eaux de surface et naturelles.

e) Carbamazépine

La carbamazépine est un anti-épileptique (Tabl. 18) qui fait également partie de la liste des molécules prioritaires à rechercher dans les eaux en France (AFFSA, 2008).

Nom	Carbamazépine
Formule chimique	5H-dibenzo[b,f]azepine-5-carboxamide
Formule brute	$C_{15}H_{12}N_2O$
Masse molaire (g/mol)	236,3
Molécule mère	Oui
Métabolite	Non
Nom molécule mère	
Utilisation	Anti-épileptique

Tableau 18 : Principales caractéristiques de la carbamazépine

Carbamazépine dans le Val d'Orléans

C'est une des molécules pharmaceutique les plus fréquemment retrouvées dans les eaux du Val d'Orléans : on la retrouve dans 98% des échantillons de la Source du Bouillon, dans 95% de ceux de la Loire et dans 89% de ceux du Dhuy. Les concentrations maximales mesurées sont de 52 ng/l dans la Source du Bouillon, 74 ng/l dans la Loire et 91 ng/l dans le Dhuy. Malgré cette large gamme de

concentrations, la Loire et la Source du Bouillon ont des moyennes annuelles assez proches, respectivement de 17 et 15 ng/l (Tabl. 19).

	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	17	15	24
Fréquence totale	95%	98%	89%
Max	74	52	91
Etiage 2008	25	18	24
Etiage 2009	21	19	33
Hautes eaux 2008	26	22	13
Hautes eaux 2008-2009	11	12	20
Hautes eaux 2009-2010	12	12	18

Tableau 19 : Concentrations en carbamazépine (ng/l) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Les teneurs mesurées pendant les 2 étiages dans le Val sont assez constantes, comprises entre 10 et 30 ng/l pour la Loire et la Source du Bouillon, avec des concentrations plus variables pour le Dhuy (Fig. 83). A l'inverse de l'oxazepam, qui voit ses teneurs augmenter lors de l'étiage 2009, les teneurs en carbamazépine sont stables entre les 2 étiages, et ne sont donc pas impactées par la différence de débit d'étiage entre les 2 années. En 2008, la Source du Bouillon présente encore des teneurs plus faibles que la Loire. Cette tendance ne s'observe pas en 2009.

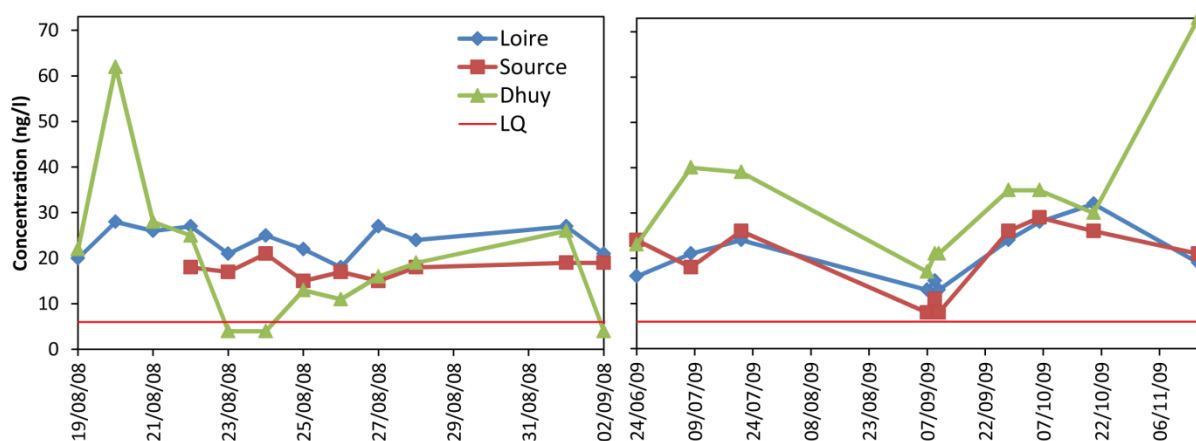


Figure 83 : Concentrations en carbamazépine (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les étiages de 2008 et 2009

La carbamazépine est également retrouvée à la Source du Pont Saint Nicolas, avec des concentrations variant de 15 à 22 ng/l comme dans la Source du Bouillon. La molécule est également retrouvée dans le forage de Malassis, entre 8 et 18 ng/l. Comme pour l'oxazepam, les teneurs en carbamazépine dans Malassis se rapprochent plutôt de celles mesurées dans les Sources du Bouillon et du Pont St Nicolas que dans celles mesurées dans la Loire.

En période de hautes eaux, les teneurs dans la Loire et la Source du Bouillon sont plus faibles qu'à l'étiage en moyenne, et assez constantes pour les étiages 2008-2009 et 2009-2010. La période de hautes eaux 2008-2009 est la seule période pour laquelle les teneurs en Loire sont pratiquement toujours supérieures à celles de la Source du Bouillon. Les autres années, aucune prédominance n'est constatée (Fig. 84).

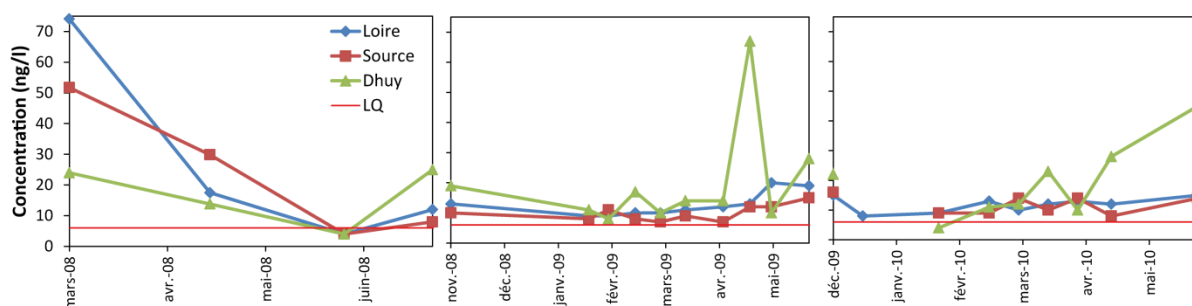


Figure 84 : Concentrations en carbamazépine (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les périodes de hautes eaux

On constate donc des teneurs plus élevées en été qu'en hiver, à cause de la moindre dilution. En période de hautes eaux, les concentrations dans la Loire et la Source du Bouillon sont équivalentes. La Loire enregistre des concentrations plus fortes en période d'étiage en moyenne seulement, cette tendance étant particulièrement bien visible pendant l'étiage 2008 (Fig. 85). Lorsqu'on décale les données de Loire de 3.5 - 4 jours, on constate une perte de la molécule entre l'entrée au niveau des pertes de Loire et la sortie à l'émergence de 3 à 11 ng/l. Cela donne 15 à 40% de carbamazépine en moins à la Source du Bouillon en été.

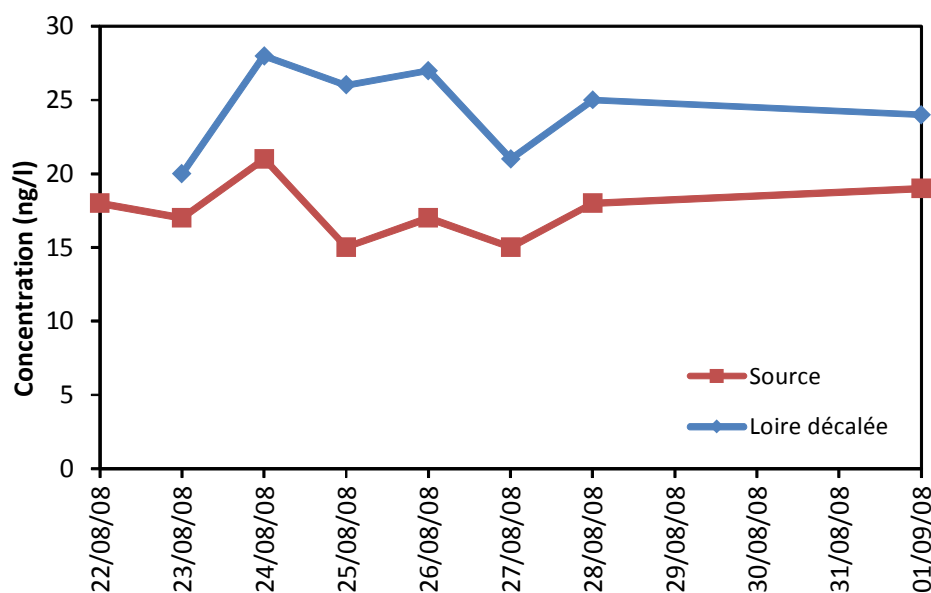


Figure 85 : Concentrations en carbamazépine (ng/l) dans la Source du Bouillon et la Loire (avec un décalage de 4 jours) pendant l'été 2008

La carbamazépine dans les eaux de surface et souterraines

La carbamazépine est retrouvée très fréquemment et en grande concentration dans les eaux de surface (traitées et brutes ; ANSES, 2011) et souterraines. Ceci s'explique par sa grande consommation par habitant et par sa haute résistance à toute dégradation. Chaque année dans le monde, 1014 tonnes de carbamazépine sont consommées (Zhang et al, 2008) dont 40 tonnes pour la France. La dose par habitant des pays industrialisés est évaluée à 852 mg/an. En France, Carballa et al. (2008) évaluent une consommation de carbamazépine à 601.7 mg/hab/an. Par comparaison, l'Australie est à 506 mg/hab/an, l'Autriche à 791 mg/hab/an, la Finlande à 1019 mg/hab/an, l'Allemagne à 946 mg/hab/an et l'Espagne à 463 mg/hab/an.

Une étude en Europe (Loos et al., 2009) sur plus de 100 rivières montre que la carbamazépine est l'un des composés les plus fréquemment retrouvés en Europe (95%), et en plus haute concentration (concentration maximum de 11500 ng/l et concentration moyenne de 248 ng/l). Pour la Seine, la concentration varie entre 7 et 240 ng/l avec une fréquence de détection de 100% et une concentration moyenne de 71 ng/l, ce qui est très élevé par rapport aux rivières du Val d'Orléans. Dans les eaux de surface du sud-est de la France, Vulliet et Cren-Olivé (2011) détectent la

carbamazépine dans 61% de leurs échantillons, à une concentration moyenne de 14 ng/l, ce qui est légèrement plus faible que la teneur moyenne enregistrée pour la Loire. Tixier et al. (2003) ont détecté la carbamazépine dans des eaux de surface en Suisse à des concentrations atteignant 950 ng/l. Heberer (2002) rapporte des concentrations atteignant 1075 ng/l dans des eaux de surface à Berlin. Kolpin et al. (2004) ont mesuré dans plusieurs rivières de l'Iowa des concentrations en carbamazépine variant suivant le débit : une concentration maximale à 2 ng/l en période de hautes eaux, de 8 ng/l en conditions normales, et de 263 ng/l à l'étiage.

Plusieurs études montrent que la carbamazépine est également souvent retrouvée dans les eaux souterraines. Katz et al. (2008 et 2009) ont mesuré dans des forages en milieu karstique en Floride des concentrations comprises entre 23 et 33 ng/l. En France, des concentrations de 23 ng/l ont également été mesurées dans une nappe phréatique proche de l'Estuaire de la Loire (Togola et al., 2008). Dans la région Rhône Alpes, 70% des eaux souterraines contenaient de la carbamazépine à une concentration moyenne de 10.4 ng/l, soit une teneur plus faible que dans la Source du Bouillon (Vulliet et Cren-Olivé, 2011).

Dégradation de la carbamazépine

Ces données issues de la littérature montrent que les eaux de surface du Val d'Orléans sont relativement moins polluées qu'ailleurs en France, en Europe ou aux USA. Les eaux souterraines possèdent en revanche des teneurs équivalentes ou supérieures à celles observées ailleurs en France, en Europe ou aux USA. Clara (2004) et Drews et al. (2003) confirment que la carbamazépine est un composé très persistant, qui n'est pratiquement pas soumis à des processus de dégradation ou d'adsorption, que ce soit lors du traitement des eaux usées ou du transfert de la solution du sol jusqu'aux eaux souterraines.

En effet, les études menées sur la dégradation de la molécule dans les STEP s'accordent pour qualifier la carbamazépine de récalcitrante à toute dégradation. Joss et al. (2005) n'ont en effet pas relevé de variation de la teneur en carbamazépine entre l'entrée d'une STEP et la sortie après deux traitements différents. Suarez et al. (2010) ont conclu que la carbamazépine était résistante à toute transformation biologique à l'aide de bactéries nitrifiantes ou dénitrifiantes.

Ternes (1998) a de son côté mis en évidence une dégradation très lente de la carbamazépine, mais jusqu'à 10% seulement. Plus récemment, Kreuzinger et al. (2004) arrivent aux mêmes conclusions en montrant l'élimination de seulement 10% de la concentration initiale avec 1258 ng/l dans l'eau avant traitement et 1132 ng/l dans l'eau traitée. Tixier et al. (2003) mesurent un taux de dégradation de 7%, soit le plus bas parmi toutes les molécules testées. Paxeus (2004) reporte une élimination inférieure à 10% sauf pour un échantillon (élimination de 53% de la carbamazépine) qui avait un contenu inhabituellement élevé en huile de silicone.

Il existe beaucoup d'études sur la dégradation de la carbamazépine dans les eaux et les sols. Kreuzinger et al. (2004) ont montré que pendant le trajet souterrain de l'eau, une diminution de concentration du produit de 30% en 100 jours pouvait être enregistrée ; les auteurs pensent cependant que cette baisse est plutôt due au DT50 de la substance plutôt qu'à des processus de dégradation. Clara et al. (2004) ont également conclu qu'après 120 jours dans l'eau souterraine, il n'y avait pas de réduction appréciable de la teneur en carbamazépine. Drews et al. (2003) ont montré, pour leur part, que les changements rédox pendant la recharge artificielle d'aquifère n'affectent pas la molécule puisqu'aucune différence de concentration n'est remarquée entre l'eau de surface et l'eau souterraine.

Löffler et al. (2005) ont calculé une durée de demi-vie de 328 jours dans un système expérimental eau/sédiment, et de 47 jours dans l'eau seule. Ils ont calculé une sorption au sédiment de 40%, ce qui est en accord avec les résultats trouvés pendant l'été 2008.

Selon certains auteurs, la carbamazépine est une molécule résistante à la biodégradation (Yamamoto et al., 2009 ; Lam et al., 2004 avec un DT50 de 125 à 230 jours) et ses teneurs dans les eaux diminueraient plutôt par l'action de la photolyse (DT50 calculés à 82 et 87 jours) que par biodégradation. Cependant, par rapport à d'autres molécules qui ne mettraient que quelques jours à se dégrader sous irradiation solaire, la carbamazépine peut être photolysée mais avec une cinétique beaucoup plus lente (DT50 de 100 jours, Andreozzi et al., 2003).

Une étude montre néanmoins que la carbamazépine peut être dégradée par certains microorganismes spécifiques (Gauthier et al., 2008) : une diminution jusqu'à 10% en

10 jours et 15% en 20 jours de la carbamazépine a été constatée avec deux bactéries.

Les K_D et K_{OC} issus de la littérature sont très variables selon le support utilisé (Tabl. 20) mais dans l'ensemble les résultats obtenus montrent que la carbamazépine est une molécule qui va peu s'adsorber sur les sédiments.

Référence	Nature	% CO	Kd	Koc	log Kow
Yamamoto et al. 2009	séd rivière 1	0.08%	0.08	110	
	séd rivière 1	0.90%	1.4	140	
	séd rivière 1	1.70%	1.8	100	
Löffler et al. 2005	sédiment	1.40%	1.3	83	2.25
Scheytt et al. 2005	séd sableux 1	0.20%	5.32		
	séd sableux 1	0.13%	0.21		
Drillia et al. 2005	sol 1	0.37%	0.5	132	
	sol 2	7.10%	37	521	
Stein et al. 2008	séd rivière 1	0.74%	1.7	251	
	séd rivière 2	4.36%	12.3	316	2.45

Tableau 20 : Coefficients d'adsorption (L/Kg) de la carbamazépine provenant de la littérature

f) Sulfaméthoxazole

Le sulfaméthoxazole est un antibiotique (Tabl. 21), qui ne fait pas partie de la liste des molécules prioritaires à rechercher dans les eaux en France ; cependant sa fréquence de détection dans les eaux du Val est suffisamment élevée pour qu'on s'intéresse à son comportement dans le système karstique. Sa consommation annuelle par habitant est assez élevée en Europe : en France, elle est de 394 mg/hab/an, en Espagne de 294, en Suède de 160, en Allemagne de 571 et en Pologne de 828 mg/hab/an (Carballa, 2008).

Nom	Sulfaméthoxazole
Formule chimique	Amino-4 N-(méthyl-5 isoxazolyl-3)benzenesulfonamide
Formule brute	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$
Masse molaire (g/mol)	253.2
Molécule mère	Oui
Métabolite	Non
Nom molécule mère	
Utilisation	Antibiotique

Tableau 21 : Principales caractéristiques du sulfaméthoxazole

Sulfaméthoxazole dans le Val d'Orléans

Cet antibiotique est la troisième molécule pharmaceutique retrouvée le plus fréquemment dans les eaux du Val d'Orléans (en se basant sur les fréquences à la Source), à des fréquences à peu près équivalentes pour les 3 points de prélèvement : 65% dans le Dhuy, 68% pour la Source du Bouillon et 61% pour la Loire. Les moyennes annuelles sont très proches pour la Loire et la Source du Bouillon, mais très faibles, respectivement 6 ng/l (6 ng/l étant également la limite de quantification) et 7 ng/l, le Dhuy étant à 12 ng/l. Les concentrations maximales mesurées sont proches pour la Loire (21 ng/l) et la Source du Bouillon (25 ng/l) et beaucoup plus élevées pour le Dhuy (68 ng/l). Les concentrations moyennes mesurées pendant les différentes périodes hydrologiques sont résumées en tableau 22.

	Dhuy	Source	Loire
Moyenne totale	12	7	6
Fréquence totale	65%	68%	61%
Max	68	25	21
Hautes eaux 2008	5	4	5
Etiage 2008	8	8	7
Hautes eaux 2008-2009	8	4	3
Etiage 2009	23	15	14
Hautes eaux 2009-2010	10	5	6

Tableau 22 : Concentrations en sulfaméthoxazole (ng/l) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Le comportement du sulfaméthoxazole dans le Val d'Orléans est intéressant à étudier, car la fréquence de détection dans la Source du Bouillon est plus importante que dans les rivières. Suivant la période d'étiage considérée, les concentrations mesurées de sulfaméthoxazole sont assez différentes (Fig. 86): à l'étiage 2008, les teneurs dans la Source du Bouillon et dans la Loire sont plus faibles (jusqu'à 10 ng/l) que l'année suivante (de 7 à 25 ng/l). Le même constat peut être fait pour le Dhuy. La différence de débit moyen entre la Loire et le Dhuy peut expliquer en partie cette augmentation des concentrations, comme pour les autres molécules étudiées auparavant. Le comportement est cependant le même pour les deux étiages : les teneurs enregistrées dans la Loire et à la Source du Bouillon restent très semblables

et proches, les teneurs dans le Dhuy étant très variables et en général plus élevées qu'ailleurs.

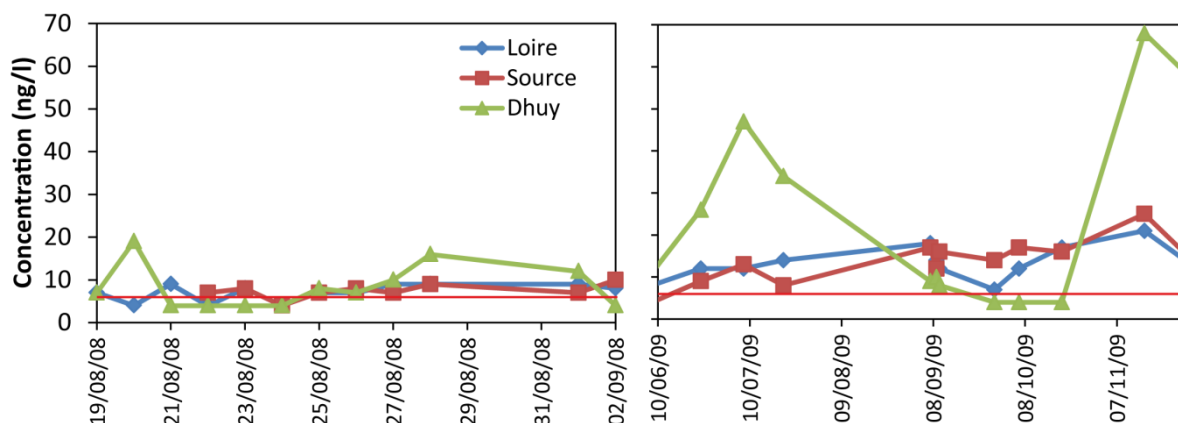


Figure 86 : Concentrations en sulfaméthoxazole (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les étiages de 2008 et 2009

En périodes de hautes eaux, les teneurs mesurées dans la Loire et la Source du Bouillon sont également très proches et assez similaires (Fig. 87).

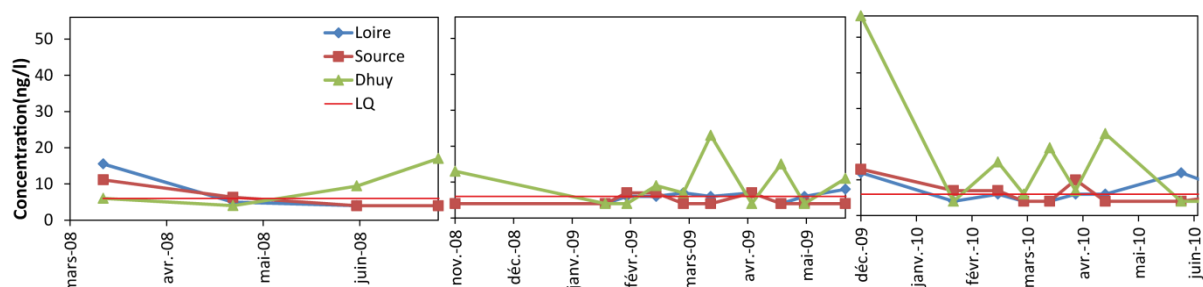


Figure 87 : Concentrations en sulfaméthoxazole (ng/l) dans les eaux du Val d'Orléans pendant les périodes de hautes eaux

Contrairement à l'étude de Tamtam et al. (2008) dans laquelle les auteurs enregistrent une augmentation des teneurs en sulfaméthoxazole en période de hautes eaux, plus particulièrement en février/mars, lors d'averses intenses, les pics de concentrations mesurés dans le Val ne correspondent pas forcément à cette période de l'année, ni à des périodes à débit élevé (Fig. 88). Ce médicament est retrouvé à teneur relativement constante toute l'année, signe qu'un apport continu des STEP a lieu. Les teneurs à l'étiage sont plus importantes, en raison de la

concentration du produit lors des faibles débits. Il n'est pas possible de déterminer un possible gain ou une perte du produit dans le karst à partir des données d'été, car les teneurs sont trop proches dans la Loire et la Source du Bouillon.

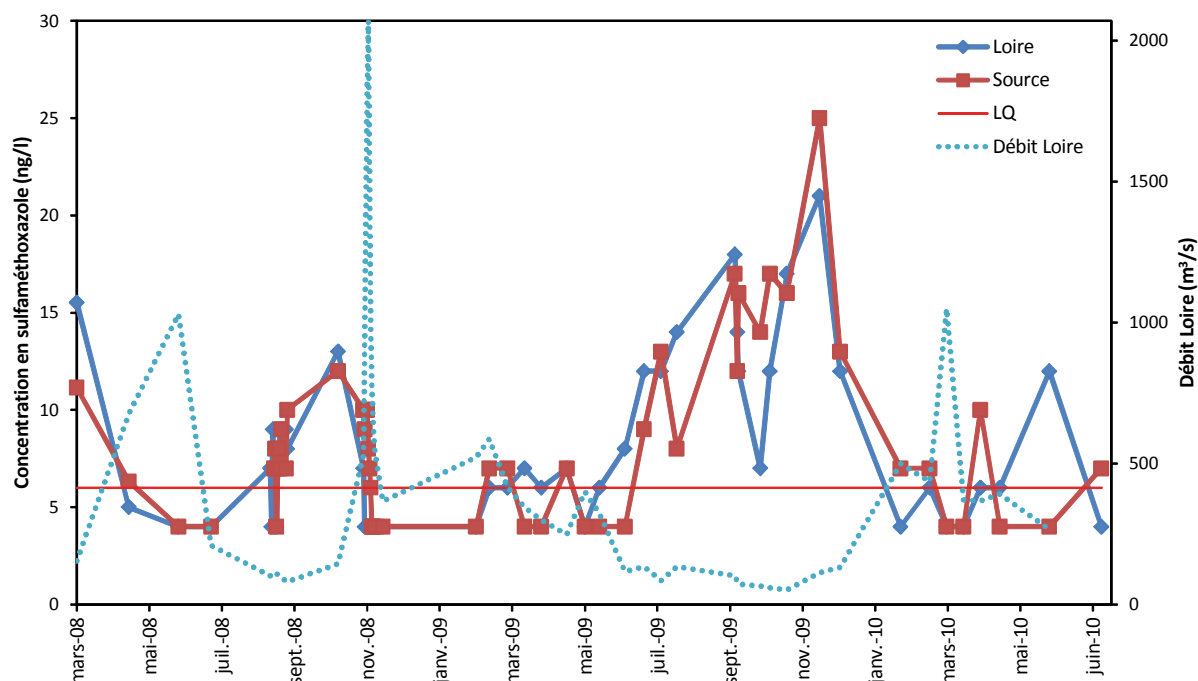


Figure 88 : Evolution temporelle des concentrations en sulfaméthoxazole (ng/l) dans la Loire et la Source du Bouillon et débit de la Loire (m³/s)

Sulfaméthoxazole dans les eaux de surface et souterraines

Beaucoup d'études européennes et françaises ont étudié l'occurrence de cet antibiotique dans le compartiment aquatique, surtout dans les eaux de surface.

En France, Strub (2008) a reporté des concentrations dans les eaux de surface allant de 9 ng/l pour la Saône et le Rhône à 159 ng/l pour la Seine. La fréquence de détection était proche de 67% et la moyenne de 31 ng/l. Par rapport à la Loire et le Dhuy, les fréquences de détection sont très proches, mais la moyenne de concentration dépasse largement les moyennes mesurées dans les eaux du Val d'Orléans. Des analyses faites sur 122 rivières européennes (Loos et al., 2009) montrent que le sulfaméthoxazole a été détecté dans 75% des rivières échantillonnées, soit plus souvent qu'en France ; la concentration maximale mesurée a atteint 4072 ng/l, et la moyenne était de 76 ng/l, soit deux fois plus fort qu'en

France et huit fois plus fort que dans les rivières du Val d'Orléans. En 2008, Tamtam et al. analysent l'eau de la Seine sous différentes conditions hydrologiques. Ils mesurent jusqu'à 544 ng/l de sulfaméthoxazole. Les entrées du produit dans les eaux augmenteraient en condition de hautes eaux et la dissipation du composé serait lente ; le fait que l'on retrouve les teneurs les plus fortes en février et mars est expliqué par deux facteurs possibles: l'évolution de la consommation de l'antibiotique pendant l'année, et une réduction de l'efficacité des traitements en STEP à cause des fortes pluies, menant à la décharge d'eaux usées non traitées. Une augmentation notable de charge en sulfaméthoxazole se passe simultanément avec une augmentation du débit de la rivière, après des fortes pluies. Ces conditions sont favorables au ruissellement, résultant potentiellement à l'apport d'antibiotiques utilisés en agriculture ; cependant l'étude signale que le sulfaméthoxazole n'est pas beaucoup utilisé comme médicament vétérinaire en France. En 2004, Kolpin mesure suivant différents débits de rivières de l'Iowa les teneurs en sulfaméthoxazole : la molécule est retrouvée à 1ng/l en période de hautes eaux (fréquence de 4%) et à 63 ng/l en période d'étiage (fréquence de 13%). En Allemagne, Wiegel et al. (2004) mesurent dans la rivière Elbe des concentrations comprises entre 30 et 70 ng/l. Ils précisent qu'en Allemagne, l'influence des pratiques agricoles (utilisation de lisier) comme cause d'entrée diffuse d'antibiotiques dans l'eau comme le sulfaméthoxazole n'est pas à sous-estimer. Des concentrations atteignant 480 ng/l ont pu être mesurées en rivière en Allemagne (Hirsch et al., 1999).

Le sulfaméthoxazole est également retrouvé dans les eaux souterraines à des teneurs très variables : Barnes et al. (2008) mesurent des concentrations atteignant 1100 ng/l de sulfaméthoxazole dans les eaux souterraines, avec une fréquence de détection de 24%. En Allemagne, Grünheid et al (2005) ont observé une concentration moyenne de 118 ng/l et Hirsch et al. (1999) jusqu'à 470 ng/l dans des eaux souterraines (ces eaux souterraines étant proches de cultures irriguées par les eaux de rejets de STEP). Aux USA, la molécule a été détectée dans des puits à des concentrations assez faibles, jusqu'à 13 ng/l (Katz et al., 2008).

Dégradation du sulfaméthoxazole

Le comportement de la molécule dans les STEP et des effluents de STEP a également été investigué : Andreozzi (2003) enregistre après des expériences de photodégradation des concentrations dans des effluents de STEP en France entre 70 et 90 ng/l. Des concentrations variables ont été enregistrées dans les pays européens : 90 ng/l en Grèce, entre 10 et 30 ng/l en Italie, 20ng/l en Suède, entre 400 et 2000 ng/l en Allemagne et en Suisse (Ternes, 1998 ; Hirsch et al., 1999). Ashton (2004) mesure des concentrations jusqu'à 100 ng/l au Royaume Uni avec 9% de fréquence de détection. Il remarque également l'apparition d'un métabolite, l'acétyl-sulfaméthoxazole, qui est présent dans 33% des cas, avec des concentrations atteignant 2200 ng/l. Katz (2009) mesure dans des effluents de STEP aux USA des concentrations de 280 ng/l à 520 ng/l. Les investigations sur plusieurs STEP ont montré que ce composé hydrophile avait un taux de dissipation faible (Lindberg et al., 2005). Cependant des taux élevés de dissipation, jusqu'à 60%, ont été mesurés en Espagne (Carballa et al., 2004). Le taux d'élimination varie considérablement d'une station à l'autre, suivant les processus de traitement des eaux utilisés. Göbel (2007) mesure un taux de dissipation de 60% (pour l'ensemble sulfaméthoxazole + métabolite). Cependant, il remarque qu'en sortie de traitement une augmentation de teneur peut être observée, car le métabolite peut se retransformer en sulfaméthoxazole et ainsi faire augmenter la teneur finale, même si la molécule mère a été éliminée en partie.

Les expériences de dégradation faites en laboratoire sont multiples, et nous donnent des durées de demi-vie assez différentes suivant le processus utilisé. Andreozzi (2003) a mesuré une demi-vie de 2.4 jours après photodégradation du sulfaméthoxazole. La dégradation du sulfaméthoxazole est beaucoup plus rapide que celle de la carbamazépine (demi-vie de 100 jours environ). Il a également remarqué que la présence d'ions nitrates dans les solutions aqueuses entraînait la réduction de ce temps de demi-vie. En comparant nos données de sulfaméthoxazole et de nitrate sur le Val d'Orléans, aucune corrélation inverse significative n'a été trouvée pour les teneurs. Grunheid et al. (2005) ont observé, sur un site de filtration de l'eau pour la recharge d'un aquifère, que la concentration de sulfaméthoxazole pouvait être réduite de 20% seulement par rapport à l'eau de surface, lors de la

transition des conditions anoxiques à anaérobiques. Suarez (2010) réalise des expériences sous conditions aérobiques et anoxiques, et remarque que le composé manifeste une haute résistance à toute transformation biologique (maximum de transformation : 26%). Lam (2004) explique que le radical carbonate $\text{CO}_3^{\cdot-}$ généré par la réaction entre le radical OH et les espèces carbonate/bicarbonate dans les eaux de surface sous le soleil peut limiter la persistance de certains composés sulfurés. Le CO_3 peut donc avoir un rôle dans la transformation du sulfaméthoxazole. L'auteur mesure une demi-vie de 19 jours en moyenne (un des composés les plus persistants de l'étude).

Le sulfaméthoxazole est un composé connu comme résistant à l'adsorption. Les différentes études menées sur des sols et sédiments à taux de carbone organique variable montrent que plus le support est riche en matière organique, plus le coefficient de partage K_D sera élevé. Les K_D mesurés pour ce produit pharmaceutique sont généralement faibles, indiquant son faible potentiel de sorption (Tabl. 23).

Référence	Nature	% CO	Kd	Koc	log Kow
Drillia et al. 2005	sol 1	0.37%	0.23	62	
	sol 2	7.10%	37	530	
Stein et al. 2008	séd rivière 1	0.74%	0.2	25	0.9
	séd rivière 2	4.36%	0.9	20	0.9

Tableau 23 : Coefficients d'adsorption mesurés pour le sulfaméthoxazole (Drillia et al. 2005 ; Stein et al., 2008)

g) Acide 4-chlorobenzoïque

L'acide 4-chlorobenzoïque en tant que produit pharmaceutique est le métabolite du bézafibrate, un hypolipédiant (Tabl. 24). Il peut cependant avoir d'autres origines : c'est également un métabolite des PCB, les polychlorobiphényles (Niedan, 1997) et de certains herbicides (Deavers et al., 2010). Malgré l'interdiction d'utilisation des PCB dans la plupart des pays depuis 1978 ou plus tard, les PCB sont persistants dans l'environnement, particulièrement dans les sols et sédiments. L'acide 4 chlorobenzoïque est également utilisé dans l'industrie (teintures et papèterie) et

utilisé pour les colles et les peintures. Il est donc très difficile de déterminer si l'acide 4-chlorobenzoïque retrouvé dans les systèmes naturels est d'origine pharmaceutique ou pas.

Nom	Acide 4-chlorobenzoïque
Formule chimique	
Formule brute	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$
Masse molaire (g/mol)	156.6
Molécule mère	Non
Métabolite	Oui
Nom molécule mère	Bézafibrate, PCB
Utilisation	Hypolipédiant

Tableau 24 : Principales caractéristiques de l'acide 4-chlorobenzoïque

Acide 4-chlorobenzoïque dans le Val d'Orléans

C'est la 4^{ème} molécule retrouvée le plus fréquemment dans le Val d'Orléans, avec 60% de fréquence de détection à la Source du Bouillon, 74% dans la Loire et 85% dans le Dhuy (Tabl. 25). Néanmoins, le fait que cette molécule se place en quatrième position peut être lié à ses différentes origines (pharmaceutique, industrielle, produits phytosanitaires, etc...) qui favorisent l'existence de teneurs élevées dans la nature. Les concentrations mesurées dans le Val d'Orléans sont très variables, avec une moyenne annuelle de 16 ng/l au Bouillon, 29 ng/l dans la Loire et 44 ng/l dans le Dhuy. Les concentrations maximales mesurées sont très élevées pour le Dhuy et la Loire (respectivement 267 et 224 ng/l). Les apports semblent donc très ponctuels, au contraire de molécules comme la carbamazépine qui est renouvelée en permanence dans les eaux. Cette ponctualité pourrait être due soit aux diverses origines du produit et/ou à une dégradation très variable de l'acide 4-chlorobenzoïque.

	Dhuy	Source	Loire
Moyenne totale	45	17	29
Max	267	95	224
Fréquence totale	85%	60%	74%
Hautes eaux 2008	41	25	11
Etiage 2008	17	5	15
Hautes eaux 2008-2009	70	13	29
Etiage 2009	36	6	14
Hautes eaux 2009-2010	79	45	85

Tableau 25 : Concentrations en acide 4-chlorobenzoïque (ng/l) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Dans le Val d'Orléans, à l'étiage, la molécule n'apparaît pas à chaque prélèvement (Fig. 89). Les concentrations mesurées dans la Source du Bouillon, la Loire et le Dhuy sont très variables, les maxima étant respectivement de 22, 66 et 79 ng/l. Entre les 2 étiages, les teneurs moyennes ne changent pratiquement pas pour la Loire et la Source du Bouillon, mais sont doublées pour le Dhuy.

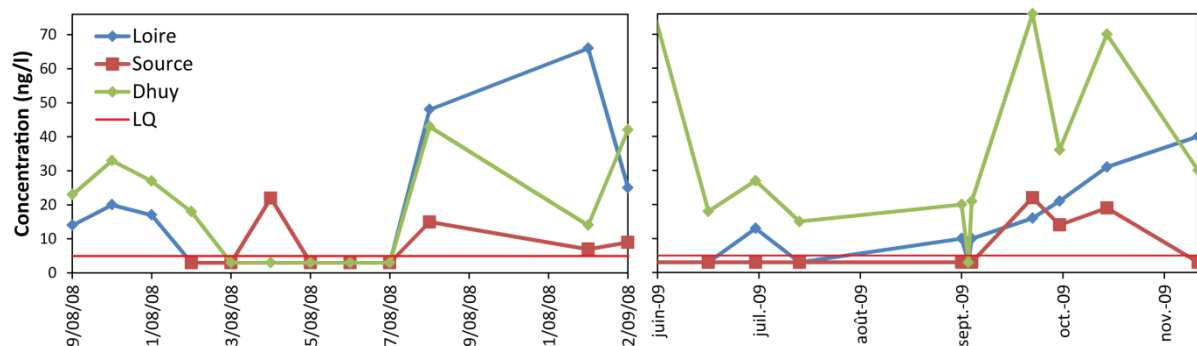


Figure 89 : Concentrations en acide 4-chlorobenzoïque (ng/l) mesurées dans les eaux du Val d'Orléans pendant les étiages 2008 et 2009

Pendant les périodes de hautes eaux, l'acide 4-chlorobenzoïque est plus souvent détecté (Fig. 90). Les concentrations moyennes évoluent beaucoup d'une année à l'autre, passant de 25 ng/l à la première période de hautes eaux (en comptant la crue de 2008), 13 à la seconde et 45 ng/l pour la troisième période pour la Source du Bouillon par exemple.

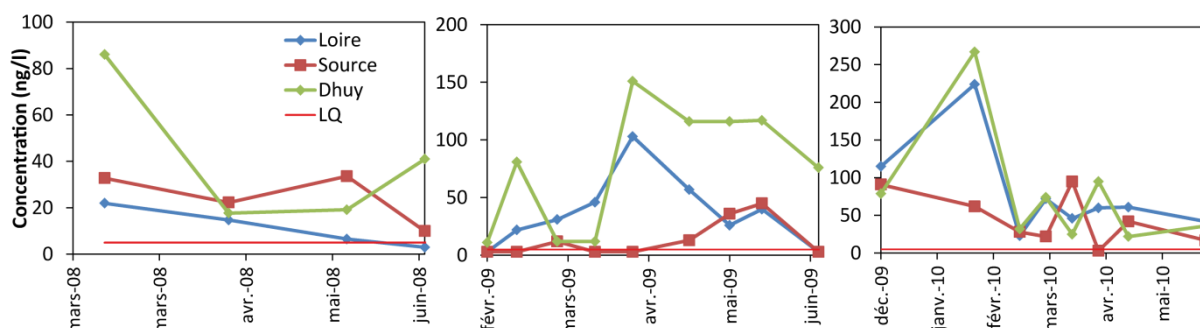


Figure 90 : Concentrations en acide 4-chlorobenzoïque (ng/l) mesurées dans les eaux du Val d'Orléans pendant les périodes de hautes eaux

A la différence des autres composés étudiés dans le Val, l'acide 4-chlorobenzoïque est détecté en concentration très inférieure pendant les étiages par rapport aux périodes de hautes eaux. Les teneurs maximum sont mesurées en janvier ou mars pour les 3 points de prélèvement. C'est d'ailleurs plus fréquemment durant l'étiage que l'acide 4-chlorobenzoïque est absent des eaux lors des prélèvements. Il est difficile d'établir s'il y a une perte du composé ou un gain entre les pertes de Loire et l'émergence, car suivant la période de hautes eaux considérée ou la période d'étiage, la Source du Bouillon présente des teneurs supérieures ou inférieures à celles mesurées dans la Loire.

Une hypothèse pour expliquer les teneurs les plus élevées dans les eaux en hiver repose sur l'usage saisonnier du produit parent, le bézafibrate. Le bézafibrate est une molécule facilement dégradable, qui est par conséquent aisément éliminée des eaux à 80% dans les STEP (Ternes, 1998). Sui et al. (2011) mesurent la variation saisonnière d'occurrence de produits pharmaceutiques dans des STEP. Ils trouvent une augmentation des teneurs en hiver pour le bézafibrate, et expliquent que la consommation des hypolipémiants en Chine est plus importante en hiver qu'en été, en raison de la concentration en lipides dans le sang humain plus élevée en hiver qu'en été (Ockene et al., 2004). Le fait que l'on retrouve plus d'acide 4-chlorobenzoïque dans les eaux du Val en hiver suggère que l'origine du composé dans les eaux serait donc plus pharmaceutique qu'industrielle ou provenant de la transformation d'autres polluants. De plus, lorsqu'on regarde les teneurs mesurées en bézafibrate dans le Val, on note que la molécule n'est retrouvée qu'une seule fois dans la Loire, mais en mars, et 7 fois sur 10 dans le Dhuy en période hivernale également.

Acide 4-chlorobenzoïque dans les eaux de surface

Très peu de publications existent sur l'occurrence de ce composé dans les eaux naturelles. Néanmoins, des concentrations allant jusqu'à 40 ng/l ont été mesurées dans la Vienne, la plupart des concentrations variant entre 0 et 15 ng/l dans cette rivière et plusieurs autres en France (Togola et al., 2008).

Dégradation de l'acide 4-chlorobenzoïque

Il n'existe pratiquement pas d'expérience de dégradation réalisée sur l'acide 4-chlorobenzoïque issu du bézafibrate. Quintana et al. (2005) ont expérimenté la dégradation microbienne (procédé des boues activées en STEP) du bézafibrate : le produit est complètement transformé en acide 4-chlorobenzoïque au bout de 5 jours. Cependant le métabolite disparaît complètement en même temps que le produit parent.

h) Comportement des produits pharmaceutiques pendant la crue de novembre 2008

Pendant la crue de novembre 2008, cinq produits pharmaceutiques sont détectés dans la Loire et la Source du Bouillon, et deux autres sont retrouvés uniquement dans la Loire.

L'acide 4-chlorobenzoïque diminue en concentration dans la Loire et la Source du Bouillon jusqu'au 7 novembre pour la Loire et au 8 novembre pour l'émergence, jour du pic de crue, puis augmente fortement jusqu'au 9 novembre avant de diminuer jusqu'au 12 et se stabiliser ensuite (Fig. 91a). Aucun décalage temporel de concentration n'est donc constaté entre la Loire et la Source du Bouillon. Cependant on peut remarquer que le Bouillon présente des concentrations pratiquement toujours inférieures à celles observées dans la Loire, d'environ 38% en moyenne sur toute la crue.

Le sulfaméthoxazole n'est détecté qu'une seule fois dans la Loire, à concentration faible (7ng/l), le premier jour de prélèvement (Fig. 91b). Dans la Source du Bouillon, le produit est détecté jusqu'au 10 novembre et les teneurs diminuent jusqu'à cette date. On a donc plus de sulfaméthoxazole au début de la crue dans la Source du Bouillon que dans la Loire.

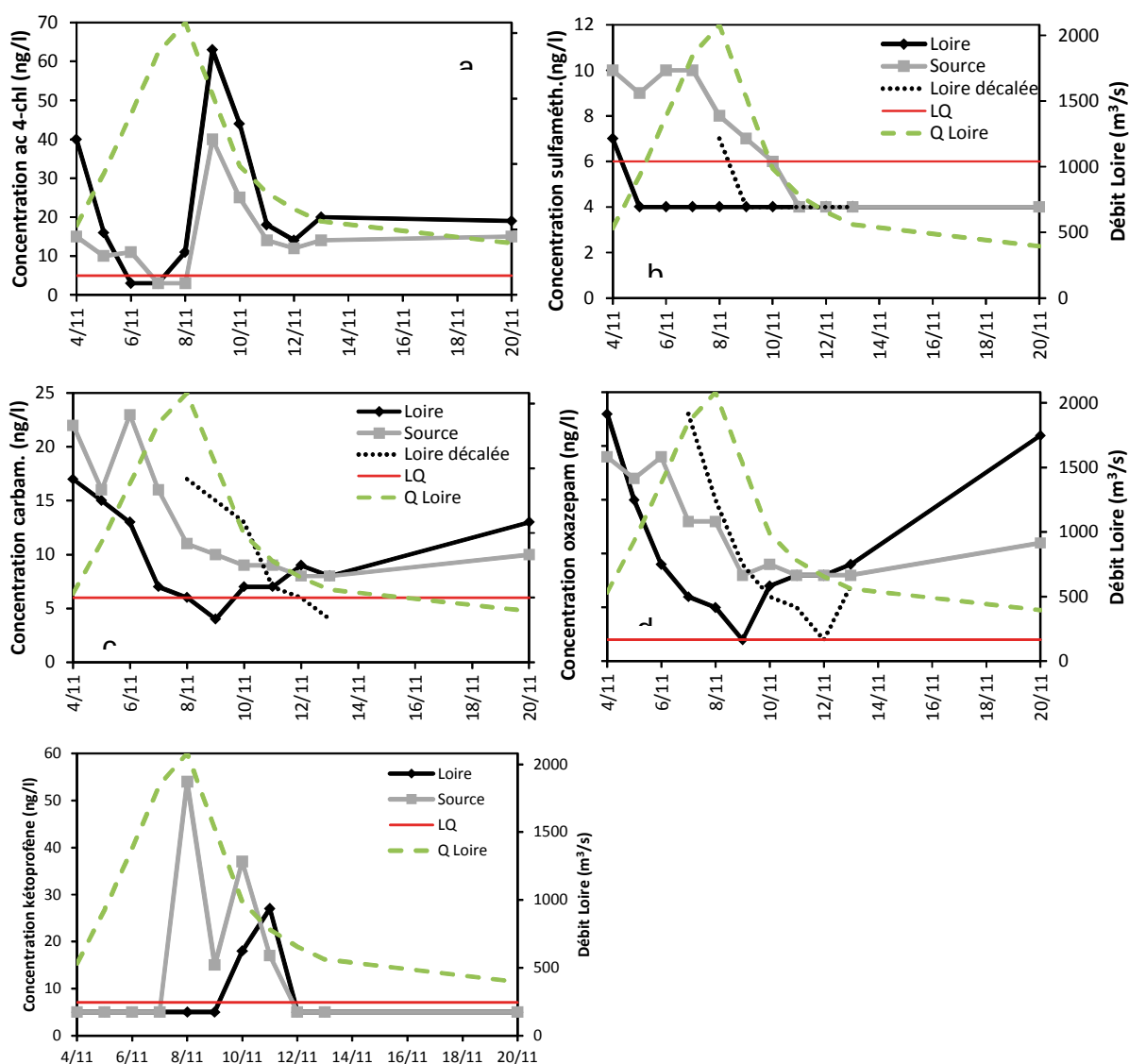


Figure 91 : Concentrations en acide 4-chlorobenzoïque (a), sulfaméthoxazole (b), carbamazépine (c), oxazepam (d) et kétoprofène (e) dans la Source du Bouillon et la Loire (également décalée de 3 jours pour b, c et d) et débit de la Loire pendant la crue de novembre 2008

Les concentrations en carbamazépine diminuent graduellement en Loire jusqu'au 9 novembre et à la Source du Bouillon jusqu'au 12-13 novembre, puis remontent progressivement (Fig. 91c). On a donc un décalage de 3 à 4 jours qui est cohérent avec le décalage à l'étiage et observé avec les données isotopiques et d'éléments majeurs. Le plateau atteint par la Loire n'est cependant pas retrouvé dans la Source du Bouillon.

Les concentrations en oxazepam diminuent également dans les deux points de prélèvement, jusqu'au 9 novembre pour la Loire et jusqu'au 11-13 novembre pour la Source du Bouillon, puis augmentent à nouveau (Fig. 91d). Le décalage observé est d'environ 3 jours, rejoignant les données de décalage à l'étiage. Ici aussi, le plateau atteint par la Loire n'est pas retrouvé dans la Source du Bouillon.

Trois autres produits pharmaceutiques sont retrouvés pendant la crue : le bromazépam est détecté une seule fois dans la Loire mais n'est pas retrouvé dans la Source du Bouillon, sans doute en raison de sa faible concentration. Le paracétamol est détecté une fois également dans la Loire, sans être retrouvé dans la Source du Bouillon. Le kétoprofène (Fig. 91e) est par contre détecté dans les deux points de prélèvement: deux pics sont enregistrés dans la Source du Bouillon, les 8 et 10 novembre, alors que les jours précédents ce produit n'est pas retrouvé dans la Loire. Il apparaît dans celle-ci seulement le 10 et 11 novembre. Le kétoprofène et le paracétamol sont des molécules qui ont un comportement très variable, avec des différences de teneurs assez importantes d'un jour à l'autre et sans doute d'une demi-journée à l'autre. Cependant, comme il a été noté plus haut (cd paragraphe § 3c : analgésiques), l'hypothèse d'une arrivée d'eau provenant des vides matriciels, expulsée par les eaux fraîches de Loire rechargeant cette dernière, expliquerait pourquoi le kétoprofène est détecté à la Source du Bouillon.

On a donc deux produits pharmaceutiques ayant un comportement semblable, la carbamazépine et l'oxazepam, avec en Loire une diminution des teneurs jusqu'à un seuil puis une augmentation, cette évolution étant répercutée à la Source du Bouillon avec 3 à 4 jours de décalage, avec des teneurs plus élevées en Loire jusqu'au 10 novembre, puis dans la Source du Bouillon. L'abattement estimé au début de la crue, quand les teneurs en Loire sont encore supérieures à celles de la Source du Bouillon, va de 19% en moyenne pour 3 jours de décalage à 33% en moyenne pour 4 jours de décalage pour la carbamazépine (ce qui est cohérent avec les pourcentages d'abattement calculés à l'étiage, entre 15 et 40%). Pour l'oxazepam, l'abattement est en moyenne de 23% pour un décalage de 3 jours et de 45% pour un décalage de 4 jours.

La perte de ces deux composés au début de la crue peut être liée à : (1) une perte de la molécule par hydrolyse (2) une adsorption très rapide sur les sédiments (3) une biodégradation par des micro-organismes (4) un mélange avec une eau moins chargée en ces deux produits pharmaceutiques que la Loire.

La durée de demi-vie calculée pour l'oxazepam est de 19 jours dans l'eau (Löffler et al., 2005), donc l'hydrolyse ne peut pas agir de façon importante en 3 ou 4 jours. La durée de demi-vie de la carbamazépine est encore plus longue (>300 jours). L'hypothèse 1 ne peut donc être prise en compte pour ces molécules. La capacité d'adsorption au sédiment de l'oxazepam serait entre 19 et 29%, et celle de la carbamazépine de 40% environ mais sur une longue période (Löffler et al., 2005). L'adsorption ici ne pourrait par conséquent pas jouer un rôle important dans la perte de concentration dans le karst. L'hypothèse 3 évoque l'intervention de micro-organismes qui feraient diminuer les teneurs très rapidement ; une étude de Redshaw et al. (2008) montre que l'oxazepam peut être dégradé par des cultures bactériennes, mais il faut 60 jours pour que la molécule subisse une perte de 40%. La carbamazépine serait également plus ou moins résistante à la biodégradation (demi-vie de plus de 125 jours, Lam et al., 2004 ; diminution jusqu'à 10% en 10 jours, Gauthier et al., 2008). La biodégradation ne jouerait donc qu'un rôle minime pour ces deux molécules. L'hypothèse 4 fait appel à une arrivée d'eau extérieure à la Loire en crue, comme pour le kétoprofène : le phénomène de *piston-flush* expliqué au Chapitre III (Isotopes) évacue les eaux résiduelles sous la poussée des eaux fraîches de Loire qui rechargent la matrice. Ces eaux matricielles sont parfois en contact avec les eaux transitant par les conduits karstiques principaux. Lors de la recharge en hiver ou au printemps, la matrice peut récupérer des eaux chargées ou pas en produits pharmaceutiques. Dans le cas de la crue de 2008, les eaux déjà présentes dans la matrice contiendraient du kétoprofène et du sulfaméthoxazole, mais pas d'oxazepam, de carbamazépine ou d'acide 4-chlorobenzoïque.

i) Discussion globale sur les produits pharmaceutiques

Au total, neuf produits pharmaceutiques sur 30 ont été détectés à la Source du Bouillon. Ces produits pharmaceutiques présentent des teneurs différentes de celles

mesurées dans la Loire, impliquant un apport d'eau externe à la Loire. Les hypothèses faites reposent sur les résultats obtenus avec les isotopes stables de l'eau (Chapitre III) qui montrent que cet apport externe proviendrait des volumes matriciels qui constitueraient un mélange entre une recharge d'eau de Loire aux périodes de hautes eaux antérieures, une recharge par infiltration diffuse et une recharge par infiltration des rivières locales. L'eau matricielle a donc une composition différente de celle de la Loire : la recharge s'effectuant pendant les périodes de hautes eaux, les teneurs en produits pharmaceutiques sont généralement plus faibles qu'en période d'étiage (Fig. 92). De plus, l'eau passant un certain temps dans les volumes matriciels, les produits pharmaceutiques vont avoir plus de temps pour subir une dégradation ou être adsorbée. Au final, l'eau présente dans les volumes matriciels serait en général plus « propre » que l'eau de la Loire ou des rivières locales.

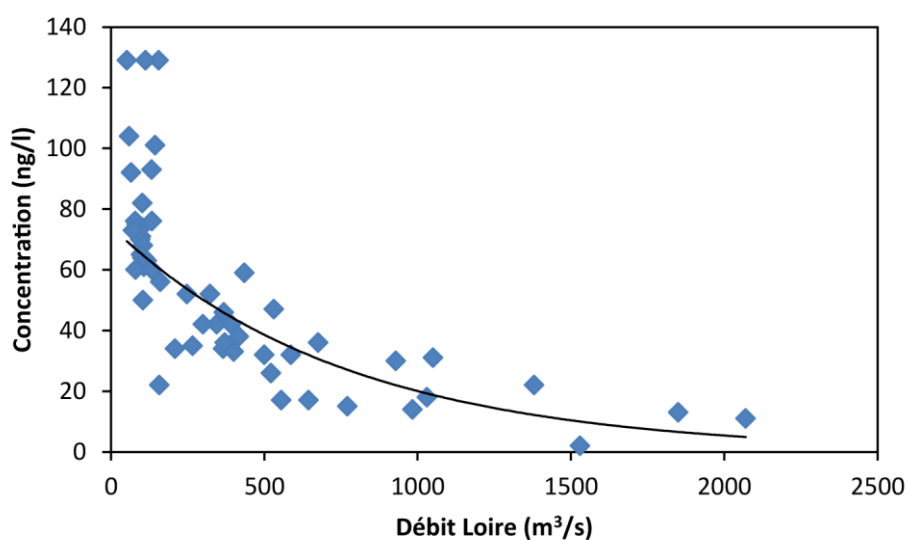


Figure 92 : Somme des concentrations en sulfaméthoxazole, oxazepam et carbamazépine dans la Loire suivant le débit de la Loire. Notes : l'ibuprofène et le paracétamol n'ont pas été pris en compte pour ce calcul, leur détection étant insuffisante dans la Loire pour pouvoir être reliée au débit. L'acide 4-chlorobenzoïque n'a pas été pris en compte car il est connu pour être surtout consommé en hiver

Pendant la période de crue (Fig. 93a), 5 produits ont été détectés à la Source du Bouillon : trois de ces produits à des teneurs inférieures à celles de Loire et deux avec des teneurs supérieures.

L'oxazepam, la carbamazépine et l'acide 4-chlorobenzoïque sont présents dans la Source du Bouillon à des concentrations inférieures à celles mesurées dans la Loire. La dilution avec l'eau matricielle moins chargée en ces produits que la Loire peut expliquer cette diminution de teneurs à l'émergence. Il est intéressant de constater que les diminutions de teneurs de ces produits pharmaceutiques constatées pendant la crue entre les entrées de Loire et la sortie des eaux à la Source du Bouillon se situent entre 20 et 45% environ. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'étude des isotopes de l'eau (Chapitre III paragraphe § 4) : la contribution de la matrice à l'émergence pourrait varier entre 50 et 10% pendant la crue. Ces produits qui diminuent en concentration dans la Source du Bouillon ont tous une capacité d'adsorption relativement faible.

Le kétoprofène et le sulfaméthoxazole augmentent en teneurs à la Source du Bouillon par rapport à la Loire. Cela signifie qu'ils peuvent provenir soit : des volumes matriciels qui présenteraient des teneurs en ces produits plus importantes que dans la Loire (suite à des apports par les rivières locales), soit : des sédiments des conduits karstiques remobilisés pendant le trajet de l'eau de Loire en crue. Les deux hypothèses fonctionnent pour expliquer l'augmentation des teneurs en kétoprofène car ce produit pharmaceutique semble avoir une capacité d'adsorption élevée. Par contre, le sulfaméthoxazole est connu pour avoir une capacité d'adsorption faible et ne peut donc provenir des sédiments remis en suspension.

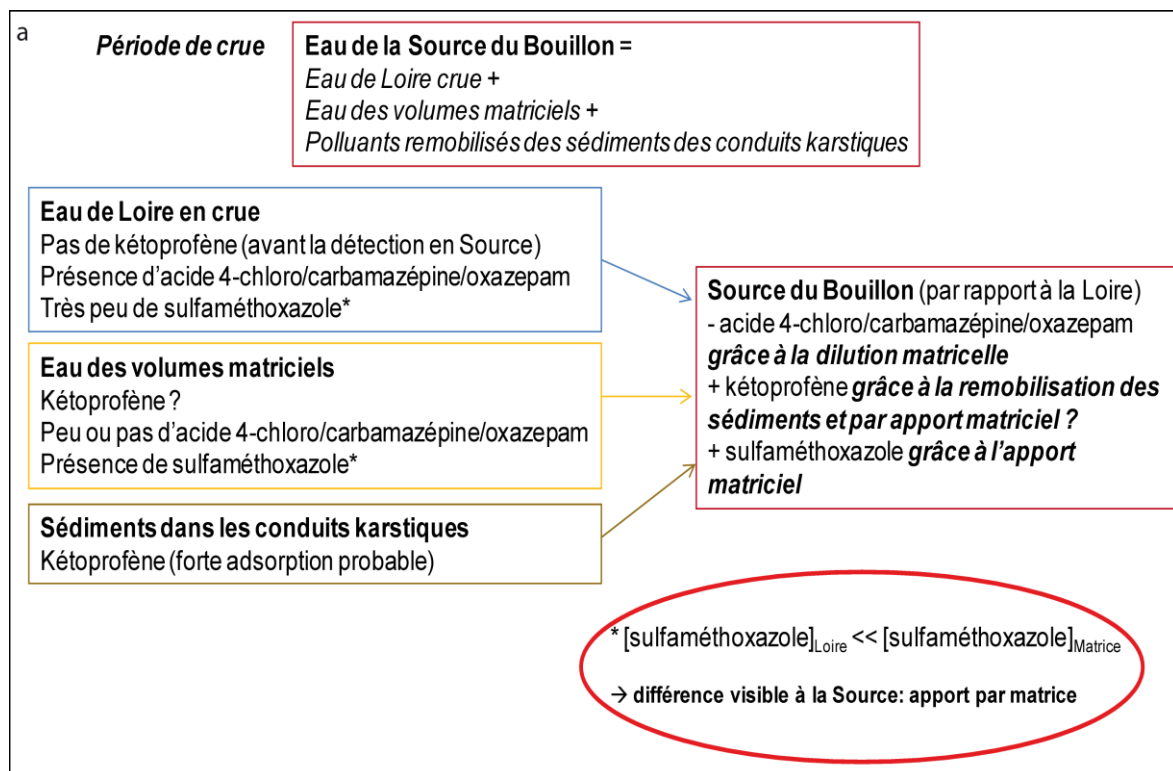
Pendant l'étiage (Fig. 93b), le kétoprofène n'est pas du tout détecté, étant probablement adsorbé dans les sédiments des conduits karstiques.

L'oxazepam et la carbamazépine sont détectés à des teneurs plus faibles dans la Source du Bouillon par rapport à la Loire. La simple dilution avec une eau matricielle moins chargée en ces produits expliquerait, comme pendant la crue, la diminution des teneurs à l'émergence.

Le sulfaméthoxazole est retrouvé à teneurs égales dans la Source du Bouillon et dans la Loire à l'étiage. Comme on a fait l'hypothèse que pendant la crue, la matrice

apportait du sulfaméthoxazole à l'émergence, elle doit également en apporter pendant l'étiage. Pendant la crue, les teneurs en sulfaméthoxazole sont nulles ou très faibles dans la Loire, le rapport $[\text{sulfaméthoxazole}]_{\text{Loire}}/[\text{sulfaméthoxazole}]_{\text{matrice}}$ doit être très faible, et explique bien l'augmentation des teneurs dans la Source du Bouillon. Par contre, en étiage, les teneurs dans la Loire sont plus élevées qu'en période de crue : le rapport $[\text{sulfaméthoxazole}]_{\text{Loire}}/[\text{sulfaméthoxazole}]_{\text{matrice}}$ est alors plus proche de 1, ce qui expliquerait les teneurs stables entre la Loire et la Source du Bouillon.

La fréquence d'échantillonnage des eaux de surface et souterraine était mensuelle puis bi-mensuelle, avec en plus des périodes de prélèvement rapprochées en étiage et en crue de la Loire. Cependant, il aurait été appréciable d'effectuer des prélèvements décalés de 3-4 jours entre la Loire et la Source du Bouillon pour l'échantillonnage mensuel et bi-mensuel, car cela aurait permis de déterminer avec plus de précision les pertes ou apport de produit à l'émergence, par rapport à la Loire.



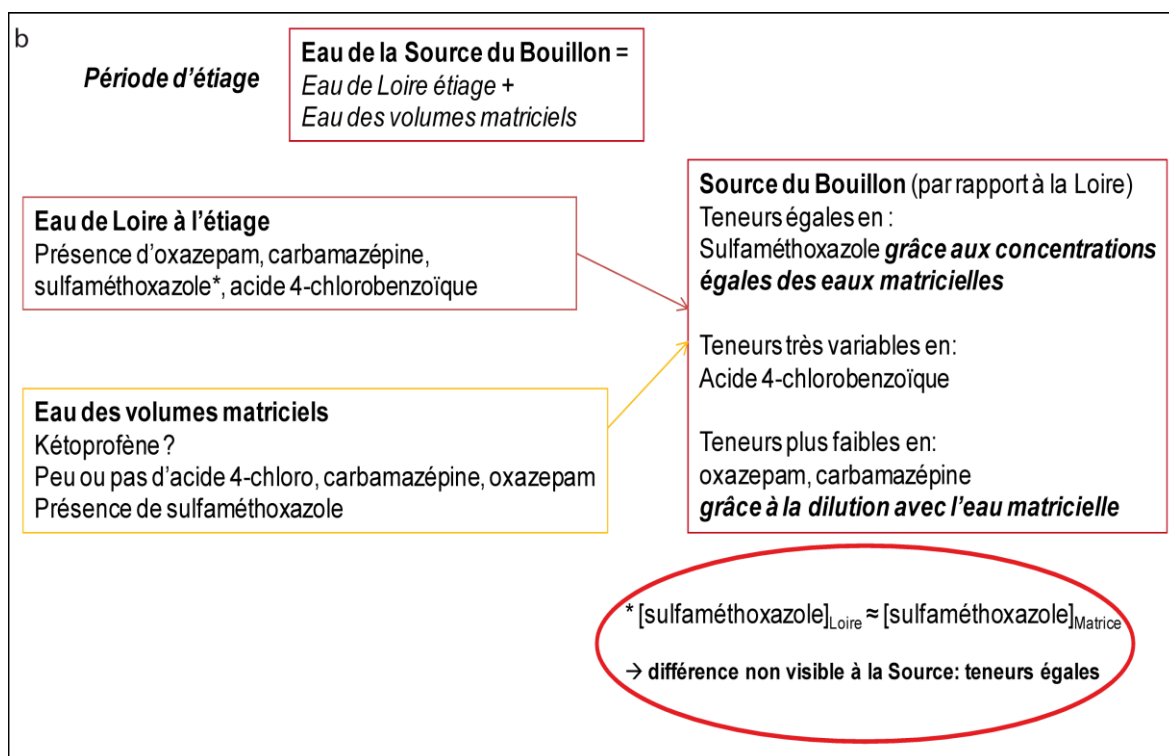


Figure 93 : Schéma récapitulatif du comportement des produits pharmaceutiques pendant la crue de novembre 2008 (a) et les périodes d'étiage (b)

4. Produits phytosanitaires

Dans le paragraphe § 2 de ce chapitre, les fréquences de détection des produits phytosanitaires ont été calculées (Fig. 78) et montrent que 36 produits phytosanitaires ont été détectés dans le Val d'Orléans. Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement aux produits quantifiés au moins une fois dans la Source du Bouillon (23 produits). L'Annexe 7 montre néanmoins les résultats d'analyses des produits phytosanitaires détectés dans toutes les eaux du Val. Les produits phytosanitaires seront étudiés par famille (ex : les chloroacétanilides et leurs métabolites, les urées substituées, les triazines, etc...). La plupart des molécules étudiées dans cette partie font partie de la liste des produits phytosanitaires les plus quantifiés dans les eaux superficielles et souterraines en France et étaient considérées comme « molécules déclassantes » pour la qualité de l'eau en 2008, c'est-à-dire faisant diminuer la qualité de l'eau suivant les critères de concentration et/ou de fréquence de détection (Trégouët et Nirascou, 2008 ; Trégouët et al., 2010). Parmi les 23 produits détectés dans la Source du Bouillon, 22 font partie de la famille

des herbicides. Le dernier produit, l'hexachlorobenzène, appliqué en tant que fongicide, est interdit en France depuis 1988 et en Europe depuis 1993. Il peut cependant être produit de façon involontaire au cours de certaines fabrications, principalement dans l'industrie du chlore et des solvants chlorés ou de l'incinération de déchets (Brignon et Soleille, 2005). Il est uniquement retrouvé à la Source du Bouillon, une seule fois, en concentration très faible et proche de la limite de quantification.

A partir de fin septembre 2008, la limite de quantification des produits phytosanitaires affichée par le laboratoire d'analyse du BRGM est passée de 0.025 µg/l à 0.005 µg/l. Cette différence a entraîné la quantification de nombreux produits à partir de cette date dans la Source du Bouillon principalement.

a) Les urées

Trois produits phytosanitaires faisant partie de la famille des urées substituées sont retrouvés dans les eaux de la Source du Bouillon, de la Loire et du Dhuy assez fréquemment ; il s'agit du chlortoluron, de l'isoproturon et du diuron.

Chlortoluron

Le chlortoluron est un herbicide utilisé sur les céréales d'hiver, généralement d'octobre à décembre (Tabl. 26). Cette molécule était en 2005 considérée comme déclassante pour la qualité des eaux superficielles en France, mais pas pour les eaux souterraines, et entrainé dans la liste des substances les plus quantifiées pour les deux types d'eaux en 2007 (Trégouët et Nirascou, 2008 ; Trégouët et al., 2010).

Produit phytosanitaire	Chlortoluron
Famille chimique	Urées
Nom	3-(3-chloro-p-tolyl)-1,1-diméthyl urée
Formule brute	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O
Activité principale	Herbicide
Période utilisation	Octobre-Décembre

Tableau 26 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire chlortoluron

La moyenne annuelle totale de chlortoluron détecté à la Source du Bouillon est de 0.036 µg/l, dans la Loire de 0.052 µg/l et dans le Dhuy de 0.52µ/l (Tabl. 27). Le chlortoluron est très souvent détecté dans le Dhuy, et toujours à des concentrations supérieures aux deux autres points de prélèvement. Dans les forages, aucune trace de cette molécule n'est détectée pendant l'étiage 2008. Cette molécule n'est pas détectée dans la Source du Bouillon et la Loire pendant la première période de hautes eaux 2008 (les analyses commençant en mars), sans doute à cause de la limite de quantification trop élevée. Lors de l'étiage 2008, elle est détectée une seule fois dans la Loire, mais jamais à la Source du Bouillon et l'année suivante (étiage 2009), elle n'est détectée que deux fois dans la Source du Bouillon, en novembre et décembre.

	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.052	0.036	0.520
Max	0.195	0.088	14.1
Fréquence totale	54%	42%	95%
Hautes eaux 2008	< LQ	< LQ	0.089
Etiage 2008	0.050	0.025	0.182
Hautes eaux 2008-2009	0.065	0.044	0.201
Etiage 2009	0.015	0.023	1.359
Hautes eaux 2009-2010	0.034	0.020	0.166

Tableau 27 : Concentrations moyennes (µg/l) en chlortoluron dans les eaux du Val d'Orléans

Pour les deux autres périodes de hautes eaux, le chlortoluron est retrouvé dans la Loire à chaque prélèvement et dans la Source du Bouillon dans 22 échantillons sur 27 (Fig. 94). C'est une molécule qui est plus fréquemment retrouvée pendant les mois d'hiver qu'en été dans la Loire et l'émergence, et ceci s'explique par la période d'utilisation du produit : le chlortoluron est appliqué majoritairement sur les céréales d'hiver, d'octobre à décembre. Sur la figure 94, on peut voir par conséquent une diminution de la concentration dans les eaux lorsque l'hiver se termine.

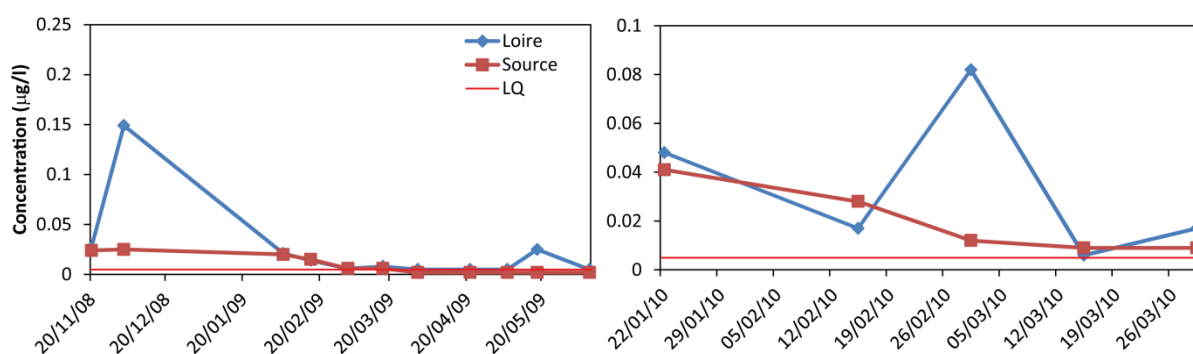


Figure 94 : Concentrations en chlortoluron (µg/l) dans la Loire et la Source du Bouillon pendant les périodes de hautes eaux 2008-2009 et 2009-2010

Dans son rapport de 2007, le GREPPES (Groupe Régional pour l'Étude de la Pollution par les Produits Phytosanitaires des Eaux et des Sols en Région Centre ; Gal, 2007) classe le chlortoluron (ainsi que l'isoproturon) comme une des molécules les plus retrouvées dans les eaux superficielles et souterraines en région Centre, en hiver, mais pratiquement jamais au printemps.

Dans le sol, le chlortoluron est peu minéralisé : le pourcentage de minéralisation varie entre 6 et 13% en 100 jours (Base de données Agritox de l'ANSES : <http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>). C'est une molécule très peu biodégradable. La durée de demi-vie calculée en laboratoire dans les sols varie en fonction des conditions rédox, du pH et du pourcentage de carbone organique. Le tableau 28 résume les DT50 calculées en fonction du milieu : sol en laboratoire ou au champ, eau, système eau-sédiment.

sol	Condition	Expérimentation	pH	% CO	DT50 (jours)
	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	5.7-7.2	1.05-1.5	13-35
	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.8-7.5	1.2-1.5	39-46
	Laboratoire anaérobie	Vitesse dégradation	6.2	2.8	591
	Au champ	Vitesse dégradation	5.6-7.7		26-42
	Laboratoire aérobie	Photodégradation	7.3	2.1	55

eau	Condition	Expérimentation	pH	DT50 (jours)
	Laboratoire	Hydrolyse	5-9	> 365
	Laboratoire	Photolyse (lumière solaire)		0.117

eau - sédiment	Condition	Expérimentation	pH	% CO	DT50 (jours)
Phase eau	Aérobie - Obscurité	Vitesse dissipation	6.9	3.1	42
Phase eau-sédiment	Aérobie - Obscurité	Vitesse dissipation	6.9	3.1	352

Tableau 28 : Durées de demi-vie calculées pour le chlortoluron en fonction du milieu, des conditions rédox et des expérimentations (<http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>).

Dans le sol, le faible pourcentage de minéralisation du chlortoluron, ainsi que ses vitesses de dégradation moyennes (sauf en conditions anaérobies) permettent à cette molécule d'être emportée par ruissellement et lessivage avant sa dégradation dans le sol et par la suite retrouvée dans les eaux superficielles et souterraines. Dans l'eau, le chlortoluron est très persistant, et peu hydrolysable. Dans un système eau et sédiment, comme un système karstique par exemple, sa vitesse de dissipation sera dans l'eau seule égale à 40 jours environ, soit beaucoup plus longue que dans le système eau-sédiment. Le produit serait donc susceptible d'être longtemps présent dans les vides matriciels du karst, et pourrait être relâché lors de l'évacuation des eaux matricielles en été, par exemple. Cependant, sa capacité d'adsorption est relativement faible (Koc entre 108 et 384 ; <http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>). De plus, dans le cas de cette étude, bien qu'on les considère comme représentatifs d'une recharge *moyenne* de la matrice, le forage de la Croix d'Azon ainsi que les forages AEP du Val étudiés pour les éléments traces (<http://www.ades.eaufrance.fr>) ne contiennent pas de chlortoluron : on retrouve donc ce produit phytosanitaire à la Source du Bouillon sans doute uniquement à cause de son application récente sur les cultures et non à cause d'une contribution des eaux matricielles.

Diuron

Le diuron est un herbicide qui a été interdit en France en tant que substance active non associée à d'autres produits pour l'usage agricole, en 2003, puis complètement interdit en 2007 par l'Union Européenne, avant d'être autorisé à nouveau et remis sur le marché en 2008 (Tabl. 29). Il fait également partie de la liste des molécules déclassantes pour les eaux superficielles, mais également souterraines en 2005 (Trégouët et Nirascou, 2008). Par contre, en 2007 il se retrouve parmi les substances les plus quantifiées uniquement dans les eaux souterraines (Trégouët et al., 2010). Classé parmi les substances prioritaires de la DCE (Tissier et al., 2005), il est cependant beaucoup moins retrouvé que le chlortoluron dans les eaux de surface.

Produit phytosanitaire	Diuron
Famille chimique	Urées
Nom	3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthyl urée
Formule brute	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$
Activité principale	Herbicide
Période utilisation	

Tableau 29 : Principales caractéristiques du diuron

Le diuron n'a été détecté qu'une seule fois en deux ans dans la Source du Bouillon (Tabl. 30), pendant l'étiage 2008.

	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.029	0.066	0.131
Max	0.086	0.112	0.689
Fréquence totale	20%	4%	77%
Hautes eaux 2008	0.053	< LQ	0.266
Etiage 2008	0.024	0.112	0.205
Hautes eaux 2008-2009	0.019	0.020	0.137
Etiage 2009	0.024	< LQ	0.099
Hautes eaux 2009-2010	< LQ	< LQ	0.013

Tableau 30 : Concentrations moyennes ($\mu\text{g/l}$) en diuron dans les eaux du Val d'Orléans

A la Source du Bouillon, la concentration en diuron était de 0.112 µg/l le 23 août (Fig. 95). Trois jours auparavant il avait été détecté également dans la Loire mais en concentration bien inférieure. Le Dhuy n'a été échantillonné qu'une seule fois pendant cet étiage, le 22 août 2008. La concentration mesurée, non négligeable, laisse à penser que la molécule est assez présente dans cette rivière, étant donné que sa fréquence annuelle est de trois prélèvements positifs sur quatre. De fortes précipitations sont tombées sur le Val d'Orléans le 22 août. D'autres produits phytosanitaires ont été également détectés à l'émergence le 23 août ; l'hypothèse pour expliquer l'apparition des produits sera détaillée plus loin, au paragraphe § b sur l'alachlore.

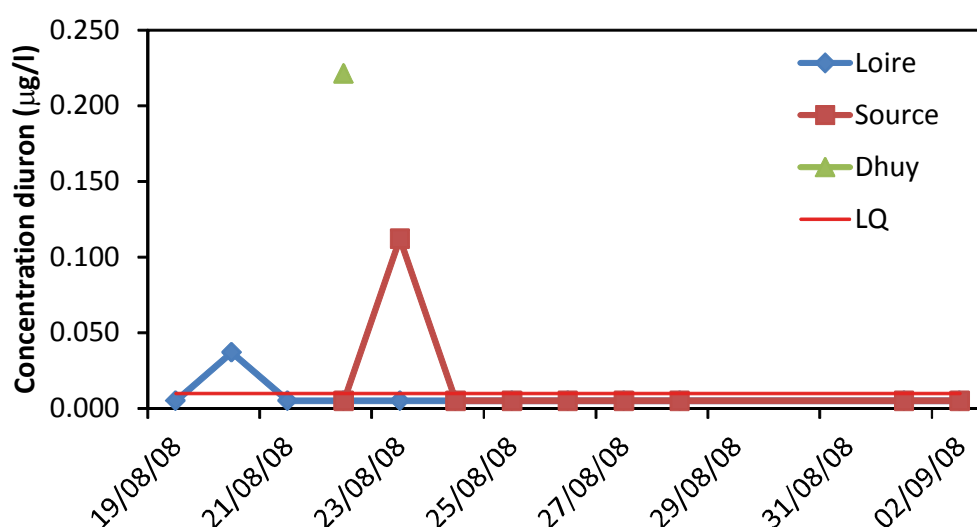


Figure 95 : Concentrations en diuron (µg/l) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy à l'étiage 2008

Le diuron est peu retenu dans les sols et présente une durée de demi-vie limitée à 100 jours (Tabl. 31), principalement grâce à la dégradation microbienne, qui joue également un rôle important dans les systèmes aquatiques (biodégradation primaire aérobie de 67 à 99% en 10 semaines ; Tissier et al., 2005). Par contre, cette molécule n'est pratiquement pas hydrolysée (hydrolyse stable à pH 7 ; Tissier et al., 2005). Cela pose cependant un problème car le diuron n'est pratiquement jamais retrouvé dans la Source du Bouillon. Il se retrouve donc forcément piégé ou dégradé dans le karst. Sa capacité d'adsorption sur les matières en suspension et les sédiments est faible (Koc entre 29 et 202), et sa durée de demi-vie dans l'eau est

très élevée. Ce serait donc principalement grâce à la biodégradation que les teneurs en diuron diminueraient lors du passage dans le karst.

eau	Condition	Expérimentation	pH	DT50 (jours)
		Hydrolyse	5	1490
		Hydrolyse	7	1240-1330
		Hydrolyse	9	2020
		Photolyse	7	43-2180
sol	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation		372
	Laboratoire anaérobie	Vitesse dégradation		995
		Photolyse		173
	Au champ			100-134

Tableau 31 : Durées de demi-vie calculées pour le diuron en fonction du milieu, des conditions rédox et des expérimentations (Brignon et Gouzy, 2007a)

Isoproturon

Comme le chlortoluron, l'isoproturon est un herbicide (Tabl. 32) qui a été classé comme molécule déclassante pour la qualité des eaux superficielles en France, mais pas pour les eaux souterraines (Trégouët et Nirascou, 2008). En 2007, c'est une des molécules les plus quantifiées dans les eaux superficielles uniquement (Trégouët et al., 2010). Il est également appliqué généralement en hiver, d'octobre à janvier, sur des cultures telles que le blé tendre d'hiver, seigle d'hiver, orge, lavandes et lavandins, etc... (Brignon et Gouzy, 2007b). Il fait aussi partie de la liste des substances prioritaires de la DCE (Tissier et al., 2005).

Produit phytosanitaire	Isoproturon
Famille chimique	Urées
Nom	3-(4-isopropylphenyl)-1,1-diméthyl urée
Formule brute	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O
Activité principale	Herbicide
Période utilisation	Octobre-Janvier

Tableau 32 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire isoproturon

L'isoproturon est détecté dans 39% des échantillons de la Source du Bouillon, dans 44% de ceux de la Loire et dans 59% dans le Dhuy (Tabl. 33). Les concentrations moyennes restent assez faibles dans la Loire et la Source du Bouillon,

respectivement à 0.024 µg/l et 0.016 µg/l. Le Dhuy a pratiquement toujours des concentrations supérieures.

	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.024	0.016	0.283
Max	0.06	0.029	2.702
Fréquence totale	44%	39%	59%
Hautes eaux 2008	0.036	0.028	0.214
Etiage 2008	0.028	0.017	1.356
Hautes eaux 2008-2009	0.023	0.014	0.214
Etiage 2009	0.025	0.024	0.008
Hautes eaux 2009-2010	0.016	0.012	0.069

Tableau 33 : Concentrations moyennes (µg/l) en isoproturon dans les eaux du Val d'Orléans

Pendant les étiages l'isoproturon est beaucoup moins souvent détecté qu'en hiver mais à des concentrations équivalentes cependant. A l'étiage 2008, l'isoproturon n'est détecté qu'une seule fois dans la Source du Bouillon (le 23 août, comme pour le diuron) et jamais dans la Loire. Pendant l'étiage 2009, la molécule est retrouvée trois fois dans la Loire et encore une seule fois dans la Source du Bouillon. Comme le chlortoluron, l'isoproturon est un herbicide appliqué pendant les mois d'hiver généralement, ce qui explique qu'on le retrouve plus fréquemment en cette période plutôt qu'en été.

L'isoproturon est peu minéralisable : le pourcentage de minéralisation en 100 jours dans un sol est de 10 à 22% en conditions aérobies et inférieur à 0.1% en conditions anaérobies (<http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>). C'est de plus une molécule ayant une tendance très faible à l'adsorption sur les matières en suspension et les sédiments (Koc entre 36 et 241 ; Tissier et al., 2005), elle est considérée comme mobile dans les sols. Dans les sols, la demi-vie de la molécule a été mesurée à 20 jours au champ (Tabl. 34). Ce résultat ne semble pas pour autant en accord avec les expériences de minéralisation citées plus haut : la base de données Agritox regroupe beaucoup d'expériences de sources diverses qui peuvent donner des résultats de dégradation du produit assez variés. La demi-vie moyenne du produit, son faible potentiel à l'adsorption ainsi que sa mobilité dans les sols est à l'origine de son

apparition dans les eaux de surface et souterraines. Les demi-vies calculées dans le système eau-sédiment (Tabl. 34) peuvent être très importantes, cependant le produit n'est pas détecté dans les forages.

sol	Condition	Expérimentation	pH	% CO	DT50(jours)
sablo-limoneux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	5.6-7.4	2.2-2.3	13
sableux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	5.8	12.6	16.5
limono-sableux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	5.8	24	8.7
limoneux fin	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.8	1.3	9.2
limono-sableux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.1	1.04	16.6
sableux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6	2.5	13.2
limono-sableux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.6	0.74	12.9
sablo-limoneux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.7	1.9	15.2
limoneux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	7.1	0.94	9.7
sableux	Au champ	Vitesse dégradation	5.8	0.8	12-23
sablo-limoneux	Au champ	Vitesse dégradation	7.2	1.8	17-32
sablo-limoneux	Laboratoire aérobie	Photodégradation	6.7	1.9	73.4

eau	Expérimentation	pH	DT50(jours)
	Hydrolyse	5	1210
	Hydrolyse	7	1560
	Hydrolyse	9	540
	Photolyse	7	72-88 (lat. 52°N)
	Photolyse	7	48 (lat. 40°N)

eau-sédiment	aérobie - obscurité	Expérimentation	pH	% CO	DT50(jours)
phase eau	aérobie - obscurité	Vitesse dissipation	6.7-7.3	0.29-8.3	20-61
phase eau-sédiment	aérobie - obscurité	Vitesse dissipation	6.7-7.3	0.29-8.3	44-276
phase eau	aérobie - obscurité	Vitesse dissipation	6.7-7.3	0.29-8.3	27-63
phase eau-sédiment	aérobie - obscurité	Vitesse dissipation	6.7-7.3	0.29-8.3	63-300

Tableau 34 : Durées de demi-vie calculées pour l'isoproturon en fonction du milieu, des conditions rédox et des expérimentations (<http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>)

b) Les chloroacétanilides

Les produits phytosanitaires de la famille des chloroacétanilides ou chloroacétamides sont nombreux à être détectés dans le Val d'Orléans : l'alachlore, le métolachlore, l'acétochlore et leurs métabolites en font partie, ainsi que le métazachlore. Aucune de ces molécules n'a cependant été détectée dans les trois forages étudiés du Val d'Orléans, à l'étiage 2008 et les forages AEP (mais les limites de détection dans les forages AEP sont plus élevées_entre 0.02 et 0.035 µg/l, <http://www.adeseaufrance.fr> _ que pour les analyses de cette étude : 0.025 puis 0.005 µg/l). Le métolachlore et

l'acétochlore sont considérés comme des molécules déclassantes pour les eaux superficielles en 2005 (et souterraines pour le métolachlore uniquement) en France (Trégouët et Nirascou, 2008). En 2007, ce sont encore deux des molécules les plus quantifiées dans les eaux superficielles (et souterraines pour le métolachlore) (Trégouët et al., 2010). Kolpin et al. (1998) étudient l'occurrence de plusieurs produits phytosanitaires et leurs produits de dégradation, dont les chloroacétanilides, et concluent que les fréquences de détection augmentent énormément lorsqu'on prend en compte les métabolites des produits phytosanitaires. Parce que les produits de dégradation peuvent avoir des comportements similaires que leurs produits parents, ils sont d'une grande importance environnementale pour comprendre le comportement et le transport d'un produit parent donné.

Acétochlore et métabolite

L'acétochlore (Tabl. 35) est un herbicide autorisé en France, en association avec d'autres substances actives. Il est utilisé essentiellement pour le désherbage du maïs.

Produit phytosanitaire	Acétochlore
Famille chimique	Chloroacétanilides
Nom	2-chloro-N-(ethoxymethyl)-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)acétamide
Formule brute	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂
Activité principale	Herbicide
Période utilisation	Avril - mai
Métabolite retrouvé	Acétochlore éthane sulfonique

Tableau 35 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire acétochlore

L'acétochlore est un produit peu détecté dans la Source du Bouillon et dans la Loire (Tabl. 36). Il est principalement retrouvé au printemps, de mars à juin dans la Loire et en mai dans le Bouillon. Dans le Dhuy, il peut être détecté après des épisodes de fortes précipitations sur le Val, qui vont entraîner par ruissellement le produit toujours présent sur les sols. L'acétochlore n'est jamais détecté en période d'été.

Acétochlore	Loire	Source	Dhuy	Acétochlore ESA	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.038	0.010	0.361	Moyenne totale	0.041	0.045	0.588
Max	0.153	0.011	3.559	Max	0.147	0.088	3.04
Fréquence totale	13%	4%	36%	Fréquence totale	45%	63%	100%
Hautes eaux 2008	0.033	< LQ	1.087	Hautes eaux 2008-2009	0.082	0.039	1.123
Etiage 2008	< LQ	< LQ	< LQ	Etiage 2009	0.037	0.034	0.582
Hautes eaux 2008-2009	0.053	0.010	0.091	Hautes eaux 2009-2010	0.029	0.056	0.330
Etiage 2009	0.005	< LQ	0.029				
Hautes eaux 2009-2010	0.021	< LQ	0.005				

Tableau 36 : Concentrations moyennes d'acétochlore et de son métabolite (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans

Le métabolite de l'acétochlore, l'acétochlore éthane sulfonique acide (acétochlore ESA), est beaucoup plus fréquent dans les eaux du Val. Recherché à partir du printemps 2009, la fréquence de détection est bien plus élevée que pour le produit parent pour les 3 points de prélèvement (Tabl. 36). Les teneurs mesurées sont toujours plus élevées dans le Dhuy que dans les autres lieux de prélèvement. Il est intéressant de constater que l'acétochlore ESA est détecté dans la Loire et la Source du Bouillon durant le printemps et le début de l'été 2009 (mai à juillet) et à partir de janvier 2010, et par conséquent pas forcément pendant les périodes d'application du produit parent (Fig. 96). De plus, en période d'étiage, le métabolite est également détecté deux fois dans la Source du Bouillon (en septembre et octobre) à concentrations très faibles, mais pas dans la Loire. Les teneurs mesurées dans la Source du Bouillon sont, la plupart du temps, supérieures ou égales à celles mesurées dans la Loire. Ceci pourrait nous indiquer que la transformation du produit parent a lieu dans l'eau stockée dans la matrice, puisque l'acétochlore n'est pratiquement pas retrouvé dans la Source du Bouillon, mais que celle-ci enregistre des teneurs plus importantes du métabolite.

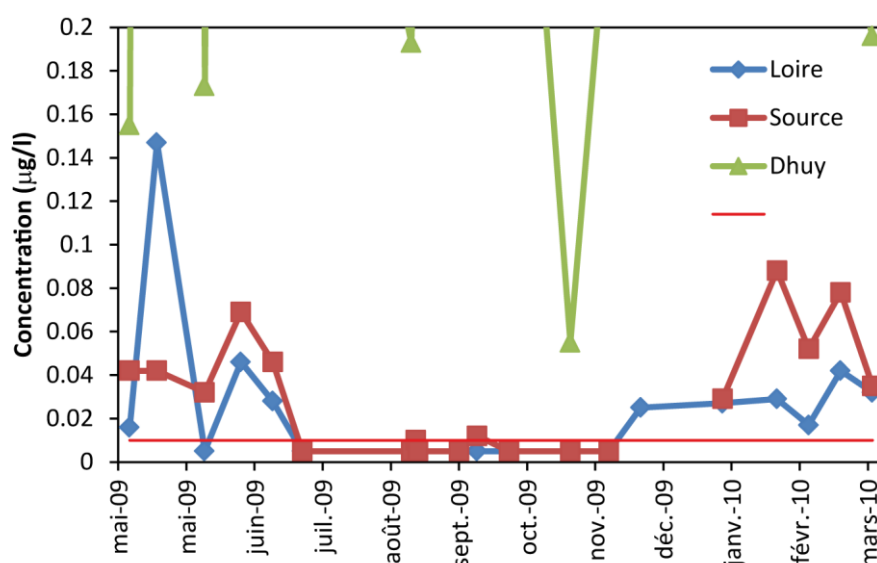


Figure 96 : Concentrations (µg/l) en acétochlore ESA dans la Loire et la Source du Bouillon entre 2009 et 2010 (les concentrations observées dans le Dhuy ne sont pas toutes représentées, certaines étant en effet supérieures à 0.2 µg/l)

L'acétochlore est considéré comme fortement soluble dans l'eau (223 mg/l), assez facilement dégradable dans les sols (DT50 au champ = 13 jours en moyenne) et peu adsorbable (Koc entre 28 et 377) (<http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>). La demi-vie calculée pour l'hydrolyse du produit est supérieure à 1 mois (Tabl. 37). On peut donc considérer que l'adsorption est peu significative pour ce produit, et que c'est sa dégradation qui conduit à de faibles teneurs à la Source du Bouillon.

sol	Condition	Expérimentation	pH	% CO	DT50 (jours)
Limon fin argileux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.9	4.1	14
Limon fin argileux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.9	4.1	44
Limon sableux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.04	2.09	110
Limon fin	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	8.1	1.2	8
Limon fin argileux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.2	3.4	10
Limon sableux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	4.7	2.4	12
	Au champ	Vitesse dégradation			8-18
Limon sableux		Photodégradation	6.04	2.95	133
eau		Hydrolyse	5-9		> 31

Tableau 37 : Durées de demi-vie calculées pour l'acétochlore en fonction du milieu, des conditions rédox et des expérimentations (<http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>)

Alachlore et métabolite

L'alachlore est un herbicide (Tabl. 38) utilisé comme l'acétochlore pour le désherbage du maïs. Ce produit est inscrit sur la liste des substances prioritaires dangereuses de la DCE (Tissier et al., 2005).

Produit phytosanitaire	Alachlore
Famille chimique	Chloroacétanilides
Nom	2-chloro-2',6'-diéthyl-N-(méthoxyméthyl)acétamide
Formule brute	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂
Activité principale	Herbicide
Période utilisation	Mars - avril
Métabolite retrouvé	Alachlore éthane sulfonique

Tableau 38 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire alachlore

Jamais détecté dans la Loire, l'alachlore n'est dosé qu'une seule fois dans la Source du Bouillon, le 23 août 2008. Il convient de s'arrêter sur cette date, car plusieurs produits phytosanitaires ont été détectés dans la Source du Bouillon uniquement ce jour-là pendant l'étiage 2008 : le diuron, l'isoproturon, l'alachlore, le métolachlore et le métazachlore. L'hypothèse d'une pollution accidentelle, dans le Parc Floral, aux abords de la Source du Bouillon pourrait être soulevée, mais l'hypothèse d'une utilisation simultanée de cinq herbicides différents pour traiter les berges du Loiret semble hasardeuse. Les fortes précipitations qui sont survenues le 22 août sur le Val d'Orléans auraient pu provoquer du ruissellement le long des berges de l'émergence, mais un seul voire deux produits phytosanitaires seulement auraient alors été détectés. Le débit du Dhuy augmente fortement le 22 août, suite à ces précipitations. Malgré les observations quotidiennes faites pendant les prélèvements à la Source du Bouillon pendant cette période d'étiage, il se peut qu'une inversion de courant du Dhuy se soit mise en place l'après-midi ou le soir du 22 août, pour quelques heures, et soit à l'origine de la contamination observée le lendemain à la Source du Bouillon. Cependant les paramètres physico-chimiques mesurés à l'émergence sont similaires entre le 21, le 22 et le 23 août, sauf le pH qui augmente de 0.13.

L'absence d'alachlore dans la Source du Bouillon le reste de l'année s'explique par l'absence de ce composé dans les eaux de Loire également (Tabl. 39). Par contre, le

métabolite de l'alachlore, l'alachlore éthane sulfonique acide (alachlore ESA) est détecté plus d'une fois sur deux dans la Source du Bouillon.

Alachlore	Loire	Source	Dhuy	Alachlore ESA	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	< LQ	0.260	0.038	Moyenne totale	0.024	0.030	0.497
Max	< LQ	0.26	0.485	Max	0.046	0.056	1.038
Fréquence totale	0%	2%	67%	Fréquence totale	25%	53%	95%
Hautes eaux 2008	< LQ	< LQ	0.275	Hautes eaux 2008-2009	0.021	0.030	0.530
Etiage 2008	< LQ	0.260	0.025	Etiage 2009	0.011	0.023	0.360
Hautes eaux 2008-2009	< LQ	0.260	0.019	Hautes eaux 2009-2010	0.022	0.038	0.697
Etiage 2009	< LQ	< LQ	0.018				
Hautes eaux 2009-2010	< LQ	< LQ	0.007				

Tableau 39 : Concentrations moyennes d'alachlore et de son métabolite ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans le Val d'Orléans

La période d'application de l'alachlore est vers mars-avril généralement. L'alachlore ESA est plus particulièrement retrouvé dans les eaux de mai (date de début des analyses ESA ; fig. 97) ou avant à juin 2009, et à partir de mars 2010. Le produit (si l'on considère qu'il est vraiment appliqué en mars-avril) met donc très peu de temps pour se dégrader, et le produit de dégradation disparaît 3 mois plus tard environ.

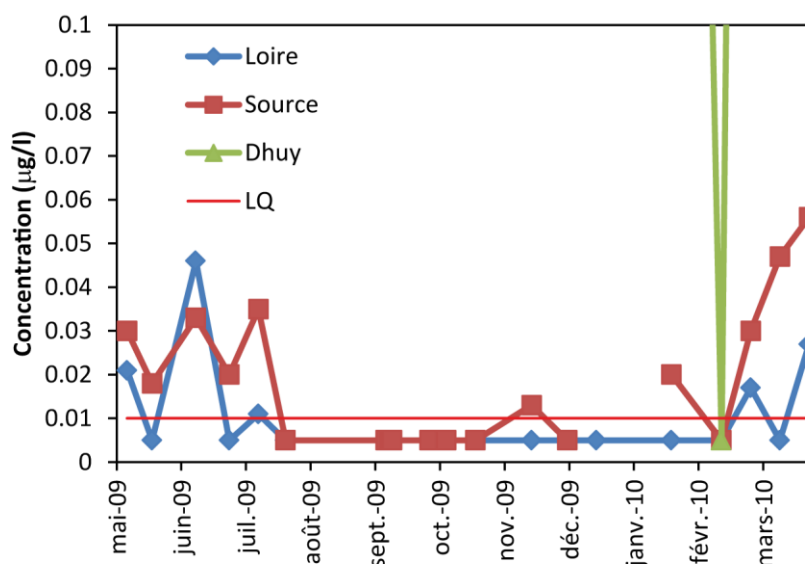


Figure 97 : Concentrations ($\mu\text{g/l}$) en alachlore ESA dans la Loire et la Source du Bouillon entre 2009 et 2010 (les mesures effectuées dans le Dhuy ne sont que très

partiellement présentées dans le graphique, les concentrations étant fréquemment très supérieures à 0.1 µg/l)

Dans le sol, l'alachlore va persister de 42 à 70 jours selon les conditions. Cette substance est considérée comme peu mobile, et cette mobilité décroît avec la richesse du sol en matière organique et en argile (Tissier et al., 2005). Une fois incorporé au sol, l'alachlore serait principalement métabolisé par biodégradation.

Dans l'eau, la demi-vie de l'alachlore par hydrolyse (pH 7) est stable, et par photolyse très variable, entre 2.25h et 239 jours (Tissier et al., 2005). Cette substance est très peu adsorbée par les matières en suspension et les sédiments (Koc de 100 environ donc peu adsorbable). Bien que les données soient contrastées, le produit semble peu biodégradable (demi-vie calculée à 23 jours en eau de rivière). La plupart des mesures effectuées montre que les teneurs sont le plus souvent plus importantes dans la Source du Bouillon que dans la Loire pour le métabolite. Le produit parent étant complètement absent dans la Loire, l'explication la plus probable serait l'infiltration d'eaux de rivières locales plus chargées en alachlore ou en alachlore ESA que la Loire.

Métolachlore et métabolites

Le métolachlore est un herbicide interdit en France depuis 2003 (Tabl. 40). Il était utilisé surtout sur maïs et sorgho. Néanmoins, un de ses isomères actifs, le S-métolachlore, est toujours utilisé aujourd'hui.

Produit phytosanitaire	Métolachlore
Famille chimique	Chloroacétanilides
Nom	2-chloro-N-(2-éthyl-6-méthylphényl)-N-(1-méthoxypropan-2-yl)acétamide
Formule brute	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂
Activité principale	Herbicide interdit depuis 2003
Période utilisation	Mars à mai
Métabolite retrouvé	Métolachlore oxanilique acide
Métabolite retrouvé	Métolachlore éthane sulfonique

Tableau 40 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire métolachlore

Dans le Val d'Orléans, le métolachlore est détecté dans la Source du Bouillon d'avril à juin. Une seule fois, le 23 août, il est détecté dans la Source du Bouillon à teneur non négligeable pendant la période estivale. Dans la Loire, le métolachlore est également détecté à d'autres périodes de l'année : octobre-novembre 2008, septembre 2009, mars 2010 (Fig. 98). Les concentrations moyennes sont les mêmes pour la Source du Bouillon et la Loire, le Dhuy ayant des teneurs plus élevées (Tabl. 41).

Métolachlore	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.043	0.043	0.105
Max	0.219	0.099	0.647
Fréquence totale	23%	14%	72%
Hautes eaux 2008	0.051	0.045	0.369
Etiage 2008	0.006	0.099	0.056
Hautes eaux 2008-2009	0.052	0.028	0.122
Etiage 2009	0.021	< LQ	0.018
Hautes eaux 2009-2010	0.058	< LQ	0.020
Métolachlore OXA	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.025	0.012	0.101
Max	0.042	0.021	0.208
Fréquence totale	15%	16%	79%
Hautes eaux 2008-2009	< LQ	< LQ	0.076
Etiage 2009	0.025	0.012	0.073
Hautes eaux 2009-2010	< LQ	< LQ	0.141
Métolachlore ESA	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.035	0.041	0.464
Max	0.063	0.065	1.050
Fréquence totale	40%	42%	79%
Hautes eaux 2008-2009	0.038	0.033	0.535
Etiage 2009	< LQ	< LQ	0.139
Hautes eaux 2009-2010	0.033	0.046	0.755

Tableau 41 : Concentrations moyennes de métolachlore et de ses métabolites (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans

La figure 98 nous montre que les principaux pics de concentration en métolachlore se situent d'avril à juin-juillet pour le Dhuy, la Source du Bouillon et la Loire, la période d'application étant aux environs de mars à mai.

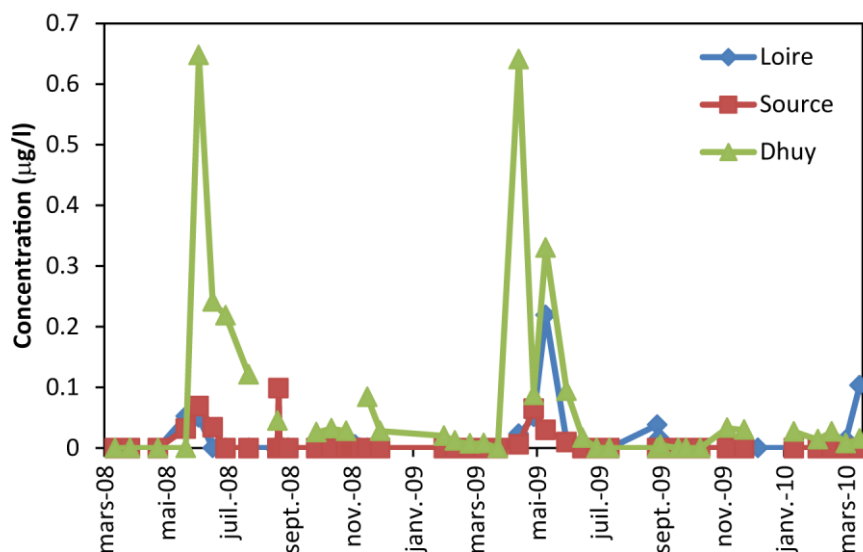


Figure 98 : Concentrations en métolachlore (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans entre 2008 et 2010

Les métabolites du métolachlore, le métolachlore éthane sulfonique acide (métolachlore ESA) et métolachlore oxanilique acide (métolachlore OXA) sont détectés plus fréquemment que le produit parent (Tabl. 41). Sur la figure 99 le métolachlore OXA apparaît dans la Loire et la Source du Bouillon de juin à juillet et que le métolachlore ESA y est détecté de mai à juin 2009 et à partir de janvier 2010.

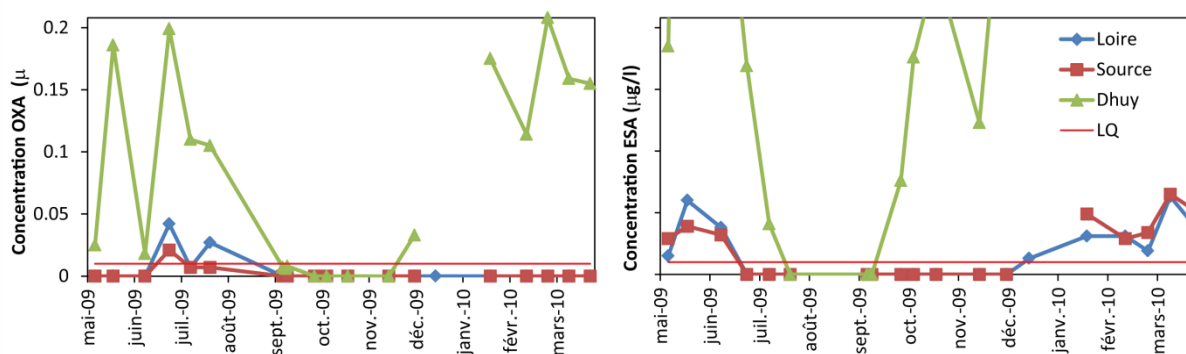


Figure 99 : Concentrations en métolachlore OXA (gauche) et ESA (droite) (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans entre 2009 et 2010

Le métolachlore est connu pour s'adsorber facilement sur les matières organiques du sol (Ding et al., 2002) ; sa demi-vie de biodégradation dans le sol est de 6 à 10

semaines. Peu de données sont disponibles sur d'autres calculs de demi-vie (photolyse, hydrolyse).

Métazachlore

Le métazachlore est un herbicide (Tabl. 42) qui fait partie de la liste des molécules déclassantes pour les eaux souterraines uniquement (Trégouët et Nirascou, 2008).

Produit phytosanitaire	Métazachlore
Famille chimique	Chloroacétanilides
Nom	2-chloro-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)acétamide
Formule brute	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O
Activité principale	Herbicide

Tableau 42 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire métazachlore

Dans le Val d'Orléans, il est peu retrouvé dans la Source du Bouillon : le 23 août 2008, comme les autres herbicides, pendant la crue de novembre 2008 et une fois en mars 2009. Dans la Loire il n'est retrouvé que pendant la crue et fin 2009 également (Tabl. 43).

	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.008	0.146	0.021
Max	0.028	2.17	0.108
Fréquence totale	20%	12%	44%
Hautes eaux 2008	< LQ	< LQ	< LQ
Etiage 2008	< LQ	2.700	< LQ
Hautes eaux 2008-2009	0.007	0.011	0.012
Etiage 2009	0.014	< LQ	0.040
Hautes eaux 2009-2010	0.005	< LQ	0.014

Tableau 43 : Concentrations moyennes de métazachlore (µg/l) mesurées dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

Le métazachlore est très peu minéralisé dans les sols : son pourcentage de minéralisation varie de 1.9 à 6.9% en 100 jours (<http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>). La demi-vie du produit au champ est d'environ 8 jours seulement. La demi-vie de dégradation dans l'eau d'un système

eau-sédiment est au maximum de 384 jours. Le métazachlore est très peu adsorbable aux sédiments (Koc de 110 ; <http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>).

c) Le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA)

Le glyphosate et son métabolite figurent en tête de la liste des molécules déclassantes (Trégouët et Nirascou, 2008) pour les eaux superficielles en 2005. Seul le glyphosate est également considéré comme déclassant pour les eaux souterraines. Sur les données 2007, ce sont encore les molécules les plus quantifiées dans les eaux de surface, l'AMPA étant également fortement détecté dans les eaux souterraines (Trégouët et al., 2010).

Glyphosate

Le glyphosate, herbicide foliaire non sélectif (Tabl. 44), est la substance active la plus commercialisée tous usages confondus. Homologué pour des usages agricoles (sur tous types de cultures) et non agricoles, le glyphosate se décline en plus de 300 spécialités commerciales et il est utilisé aussi bien en agriculture que par les particuliers et les collectivités.

Produit phytosanitaire	Glyphosate
Famille chimique	Acide aminé
Nom	N-(phosphonométhyl)glycine
Formule brute	$C_3H_8NO_5P$
Activité principale	Herbicide
Métabolite retrouvé	acide aminométhylphosphonique (AMPA)

Tableau 44 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire glyphosate

Dans le Val d'Orléans, le glyphosate est assez peu retrouvé dans la Loire et la Source du Bouillon (fréquences de détection de 10% et 7% respectivement ; tabl. 45). La moyenne annuelle de concentration est élevée pour la Source du Bouillon (0.43 µg/l) par rapport à la Loire (0.22 µg/l) et au Dhuy (0.39 µg/l). Au Bouillon, il est détecté en mars 2008, une fois pendant la crue de novembre 2008 puis en avril-mai

2009 (Fig. 100). Dans la Loire, il apparaît plusieurs fois en 2008 et 2009 : mars, juin, septembre-octobre 2008, mai 2009. Dans le Dhuy, il est détecté généralement au printemps et en été.

Glyphosate	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.22	0.43	0.39
Max	0.50	0.98	1.45
Fréquence totale	10%	7%	78%
Hautes eaux 2008	0.21	0.20	0.44
Etiage 2008	0.22	< LQ	0.85
Hautes eaux 2008-2009	0.31	0.27	0.27
Etiage 2009	0.09	0.98	0.27
Hautes eaux 2009-2010	< LQ	< LQ	0.12

Tableau 45 : Concentrations moyennes en glyphosate ($\mu\text{g/l}$) dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

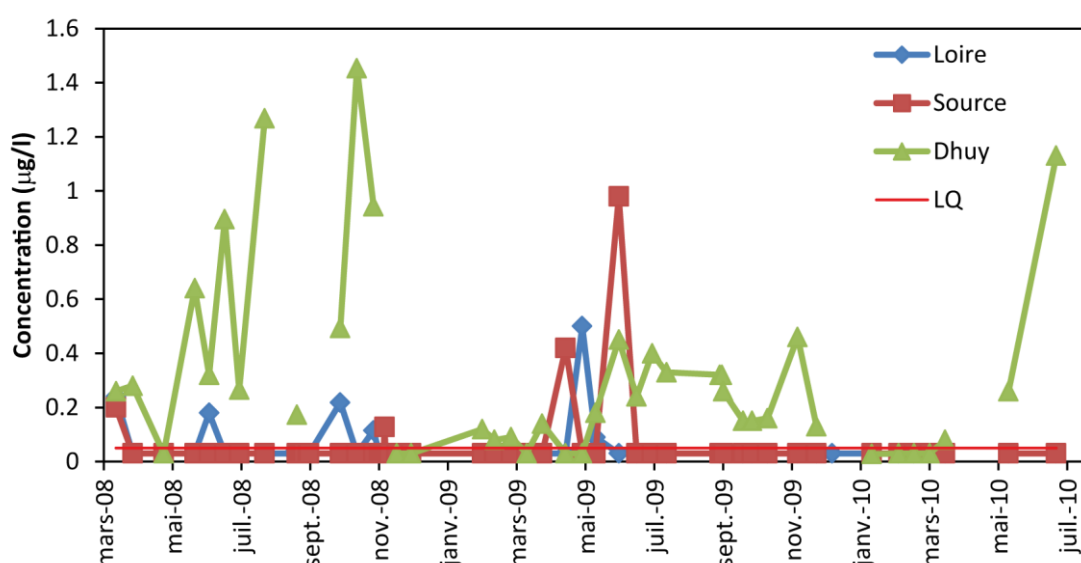


Figure 100 : Concentrations en glyphosate ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans la Loire, la Source du Bouillon et le Dhuy entre 2008 et 2010

Le glyphosate est un herbicide qui peut être facilement minéralisé au contact du sol (Tabl. 46) : les expériences réalisées en laboratoire sous conditions aérobies montrent que le produit peut être minéralisé sur un limon sableux à 79% en 100 jours (<http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>). Au champ, sa vitesse de dégradation peut énormément varier, allant de 1 à 130 jours pour la demi-vie. Dans l'eau, il est

très peu hydrolysé et photolysé, indiquant que la biodégradation peut jouer un rôle majeur dans la dissipation de cet herbicide. Pour confirmer ces données, l'étude de Zaranyika et al. (1993) montre une dégradation très rapide du glyphosate dans un système eau de rivière + sédiment, suggérant que la dégradation est principalement microbienne. Une perte immédiate de 35% du glyphosate est observée, due à l'adsorption aux particules sédimentaires. En effet le glyphosate est connu pour s'adsorber facilement au sol (Tabl. 46) et aux sédiments, par sa complexation avec les ions métalliques par exemple : Wang et al. (2008) observent que le glyphosate affecte l'adsorption de zinc sur une goethite quand ils co-existent, mais cela dépendant du pH de la solution. Quand le pH est inférieur à 5, la présence de glyphosate augmenterait l'adsorption de zinc, et lorsque le pH dépasse 5, la présence de glyphosate ferait diminuer l'adsorption de zinc : le glyphosate réagirait avec la solution de zinc pour former des complexes solubles qui ont moins d'affinité avec la surface de la goethite en comparaison avec le zinc lui-même.

Sol	Condition	Expérimentation	pH	% CO	%
Limon sableux	Laboratoire aérobie	Minéralisation	7.5	1.1	79% à 100 jours
Limon fin	Laboratoire aérobie	Minéralisation	6.1	1.4	32% à 112 jours
Limons sableux et fin	Laboratoire aérobie	Minéralisation	7.3-7.5	0.6-1.6	70-80% à 150 jours
Sol	Condition	Expérimentation	pH	% CO	DT50 (jours)
Limon fin	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.1	1.4	25
Sable	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	5.2	2.3	< 7
Limon sableux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	7.5	1.1	180
Sable	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	7.2	0.6	110
Sable	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.1	0.7	8
Sable	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6	2.3	9
Sable limoneux	Laboratoire aérobie	Vitesse dégradation	6.9	1.3	4
	Au champ	Vitesse dégradation			5-21
	Au champ	Vitesse dégradation			1-130
	Au champ	Vitesse dégradation			11-63
	Au champ	Vitesse dégradation			8-30
Limon fin	Laboratoire aérobie	Photodégradation	6.1	1.4	101
Limon sableux	Laboratoire aérobie	Photodégradation	7.6	0.9	90
Eau	Condition	Expérimentation	pH	% CO	DT50 (jours)
		Hydrolyse	5-9		> 30 (stable)
		Photolyse	5		33
			7		69
			9		77
Eau/Sédiment	Condition	Expérimentation	pH	% CO	DT50 (jours)
Phase eau	Aérobie obscurité	Vitesse dissipation	8.6-9.2		1
Eau/sédiment	Aérobie obscurité	Vitesse dissipation	7.8	0.7	27
Phase eau	Aérobie obscurité	Vitesse dissipation	8.6-8.7		4
Eau/sédiment	Aérobie obscurité	Vitesse dissipation	7.7	4.2	146

Sol	Source	Kd	% CO	pH	Log Koc
sable	Agritox	263	0.8	5.7	4.52
limon sableux	Agritox	810	1.6	7.1	4.70
limon sablo-argileux	Agritox	50	1.4	7.8	3.55
sable limoneux	Agritox	5.3	0.6	8.3	2.95
limon fin	Agritox	47	1.4	6.1	3.53
limon-sédiment	Agritox	510	3	7.1	4.25
	Hanke et al. 2010	13.2-427			

Tableau 46 : Durées de demi-vie calculées pour le glyphosate en fonction du milieu, des conditions rédox et des expérimentations et coefficients d'adsorption (<http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>)

AMPA

L'AMPA est le principal produit de dégradation du glyphosate. Cependant, il peut aussi provenir des rejets de STEP : il est en effet utilisé comme additif (phosphonates) de certains détergents (Trégouët et Nirascou, 2008 ; Hanke et al., 2010).

Comme la majorité des métabolites de produits phytosanitaires, l'AMPA est plus souvent détecté dans les eaux du Val d'Orléans que son produit parent (Tabl. 47). La moyenne annuelle de concentration pour la Source du Bouillon est de 0.27 µg/l et

celle de la Loire de 0.23 µg/l, très inférieures à la moyenne calculée pour le Dhuy (0.85 µg/l).

AMPA	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.23	0.27	0.85
Max	1.50	2.19	2.18
Fréquence totale	71%	36%	93%
Hautes eaux 2008	0.36	0.21	1.08
Etiage 2008	0.32	0.12	1.50
Hautes eaux 2008-2009	0.15	0.30	0.18
Etiage 2009	0.17	0.34	1.05
Hautes eaux 2009-2010	0.11	0.09	0.41

Tableau 47 : Concentrations moyennes en AMPA (µg/l) dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

Les teneurs mesurées dans la Loire pendant les étiages 2008 et 2009 sont plus élevées en moyenne que celles enregistrées à la Source de Bouillon (Fig. 101). L'AMPA n'est pratiquement pas détecté pendant l'étiage 2008, alors qu'en 2009 il est présent pour 75% des prélèvements. Les pourcentages moyens d'abattement calculés entre la Loire et la Source du Bouillon pour ces deux périodes sont de 51% pour 2008 et 60% pour 2009.

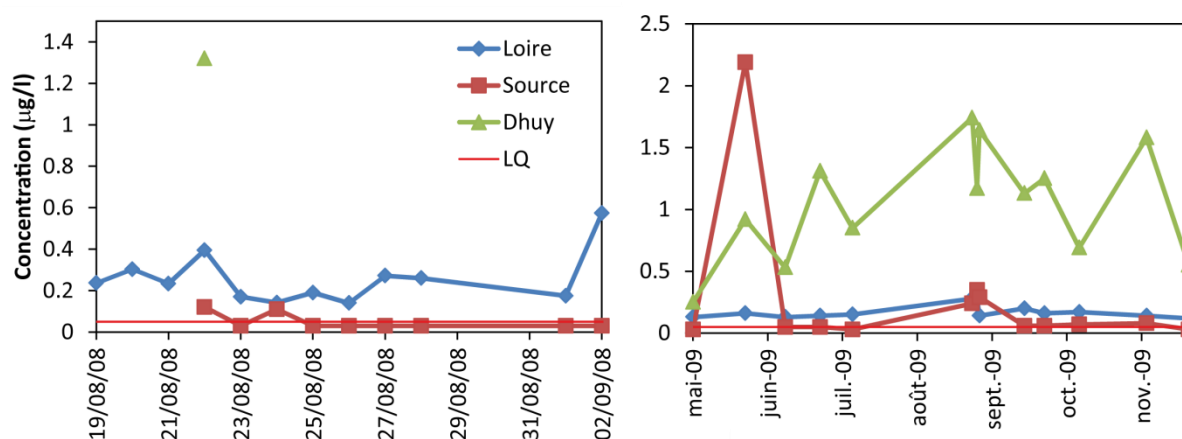


Figure 101 : Concentrations en AMPA (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans pendant les étiages 2008 (à gauche) et 2009 (à droite)

Pendant les périodes de hautes eaux, les teneurs sont équivalentes à celles mesurées pendant les étiages (Tabl. 47). Comme en période estivale, l'AMPA à la Source du Bouillon n'apparaît qu'une ou deux fois par période de hautes eaux (Fig. 102), et à des concentrations plus souvent inférieures à celles enregistrées dans la Loire. Les abattements entre la Loire et la Source du Bouillon varieraient en moyenne entre 70% (période 2008) et 57% (période 2009-2010).

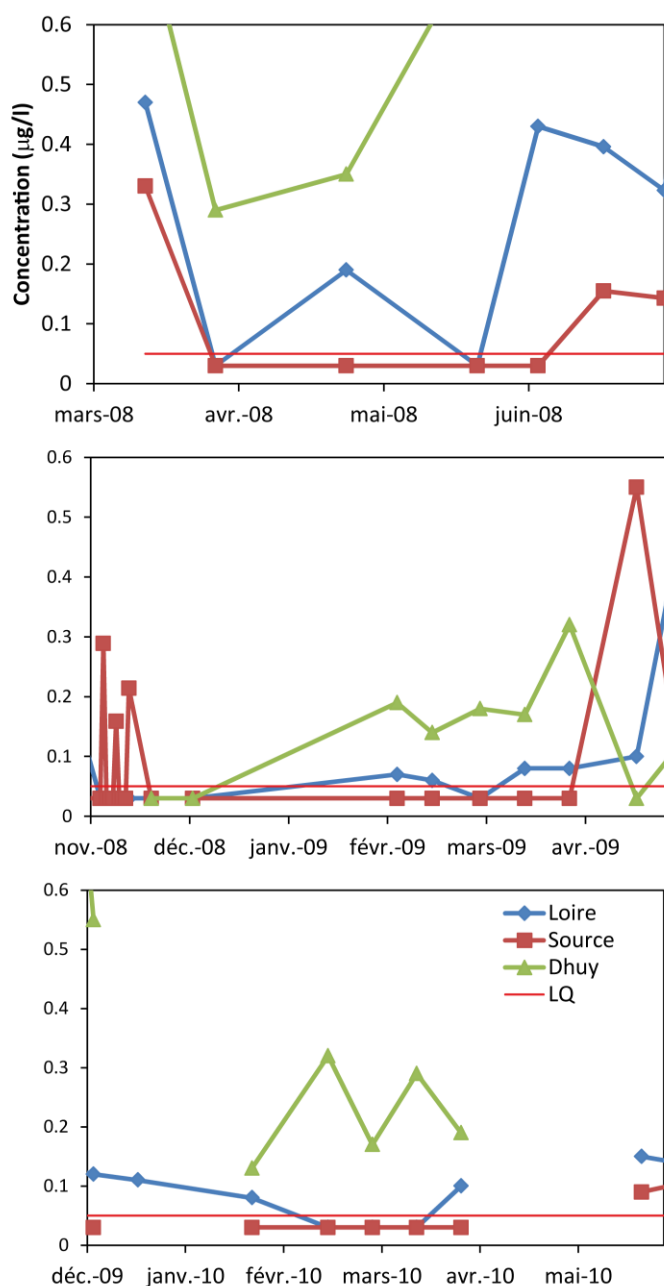


Figure 102 : Concentrations en AMPA (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans pendant les périodes de hautes eaux 2008, 2008-2009 et 2009-2010

Pendant la crue de novembre 2008, l'AMPA n'apparaît pas dans la Loire mais est détecté 3 fois dans la Source du Bouillon à des concentrations variant entre 0.15 et 0.29 µg/l, renforçant l'idée du mélange des eaux résultant de l'analyse chimique et isotopique. Les eaux du forage de la Croix d'Azon, ainsi que les forages AEP étudiés, ne contiennent pas d'AMPA. Cependant les fréquences de mesures sur les forages sont faibles (1 fois par an) et il est par conséquent difficile de conclure quant à une absence continue du produit dans la matrice, surtout à proximité des conduits principaux.

Pendant tout l'année (sauf la période de crue), les concentrations en AMPA mesurées dans la Source du Bouillon seraient en moyenne inférieures de 50 à 70% à celles relevées dans la Loire, indiquant un abattement du métabolite dans le karst. La vitesse de dégradation de l'AMPA dans les sols est lente (Tabl. 48) et son pourcentage de minéralisation trop faible par rapport au passage des eaux dans le karst. Cependant, comme le glyphosate, l'AMPA a un potentiel d'adsorption aux particules très élevé (log Koc entre 3.06 et 4.4 ; Domange, 2005). Ce fort pouvoir d'adsorption serait à l'origine de la disparition du métabolite à l'émergence, excepté pendant la crue : lors du passage des eaux de la Loire dans les conduits karstiques principaux, le fort écoulement des eaux favoriserait l'arrachement ou la remise en suspension de particules colloïdales (matière organique, argile) sur lesquelles l'AMPA s'adsorberait. En effet, l'étude du mélange faite à partir des isotopes montre une participation claire de l'eau contenue dans les vides matriciels. Mais les dépôts de sédiments accumulés dans ou aux abords des conduits karstiques peuvent contenir également des produits comme l'AMPA en raison de leur fort pouvoir d'adsorption (comme pour le kétoprofène : cf paragraphe § 3c). Ce compartiment participerait à l'arrivée de molécules à l'émergence en période de crue. Pendant l'étiage, au contraire, il y aurait accumulation des produits dans les sédiments.

Sol	Condition	Expérimentation	pH	% CO	%
Limons sableux et fin	Laboratoire aérobie	Minéralisation	7.3-7.5	0.6-1.6	29% à 14 jours
Sol	Condition	Expérimentation	pH	% CO	DT50 (jours)
	Au champ	Vitesse dégradation			135-218
	Au champ	Vitesse dégradation			76-240
	Au champ	Vitesse dégradation			128-185

Tableau 48 : Durées de demi-vie calculées pour l'AMPA dans le sol et pourcentage de minéralisation (<http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>)

d) Les triazines

Cinq substances actives faisant partie de la famille chimique des triazines et trois de leurs métabolites sont retrouvés dans les eaux de surface et souterraines du Val d'Orléans : l'atrazine et deux de ses métabolites (déséthylatrazine et désisopropylatrazine), la propazine, la simazine, la sébutylazine, prométryne et le métabolite de la terbutylazine (déséthylterbutylazine).

Atrazine et ses métabolites

L'atrazine est un herbicide interdit en France depuis 2003 (Tabl. 49). Utilisé principalement pour le désherbage du maïs et du sorgho, ce produit et ses métabolites sont encore fréquemment retrouvés dans les eaux superficielles et souterraines en France. L'atrazine est considérée par l'IFEN (Trégouët et Nirascou, 2008) comme une molécule déclassante pour la qualité des eaux souterraines en 2005, et arrive en seconde position pour les molécules les plus quantifiées dans les eaux souterraines en 2007, tandis que son métabolite déséthylatrazine est classé premier produit détecté (Trégouët et al., 2010). Ce produit est également inscrit sur la liste des substances prioritaires dangereuses de la DCE (Tissier et al., 2005).

Produit phytosanitaire	Atrazine
Famille chimique	Triazines
Nom	6-chloro-N-éthyl-N'-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Formule brute	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Activité principale	Herbicide
Interdiction	25-juin-05
Métabolites	Déséthylatrazine - Désisopropylatrazine

Tableau 49 : Principales caractéristiques du produit phytosanitaire atrazine

Dans le Val d'Orléans, l'atrazine est un composé fréquemment détecté pour un produit interdit depuis 5 ans au début des prélèvements (Tabl. 50). La moyenne annuelle est cependant faible dans la Source du Bouillon et dans la Loire : respectivement de 0.007 µg/l et 0.009 µg/l. Il n'est pas retrouvé dans la Source du Bouillon et la Loire pendant la première période de hautes eaux 2008, et pendant

l'été 2008 il est détecté à partir de fin septembre mais en concentrations très faibles, grâce au changement de limite de quantification. Pendant la crue de novembre 2008, il apparaît dans 7 prélèvements sur 10 à la Source du Bouillon alors que dans la Loire il n'est détecté que deux fois. Les teneurs restent encore proches ou égales à la limite de quantification.

	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.009	0.007	0.033
Max	0.019	0.014	0.21
Fréquence totale	31%	42%	82%
Hautes eaux 2008	< LQ	< LQ	0.041
Etiage 2008	0.007	0.006	0.010
Hautes eaux 2008-2009	0.009	0.007	0.033
Etiage 2009	0.009	0.008	0.041
Hautes eaux 2009-2010	< LQ	< LQ	0.005

Tableau 50 : Concentrations moyennes en atrazine ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

Après la crue de novembre 2008, l'atrazine n'est plus retrouvée dans la Source du Bouillon, jusqu'à mai 2009. A partir de ce printemps, les teneurs sont plus élevées dans la Loire et la Source du Bouillon (Fig. 103). Néanmoins, comme celles mesurées dans le Dhuy, elles vont diminuer tout au long de l'année jusqu'à la limite de quantification en décembre 2009. A partir de janvier 2010, le produit n'est plus retrouvé dans les eaux souterraines ni dans la Loire. Les teneurs dans la Loire et l'émergence sont très proches et suivent la même évolution.

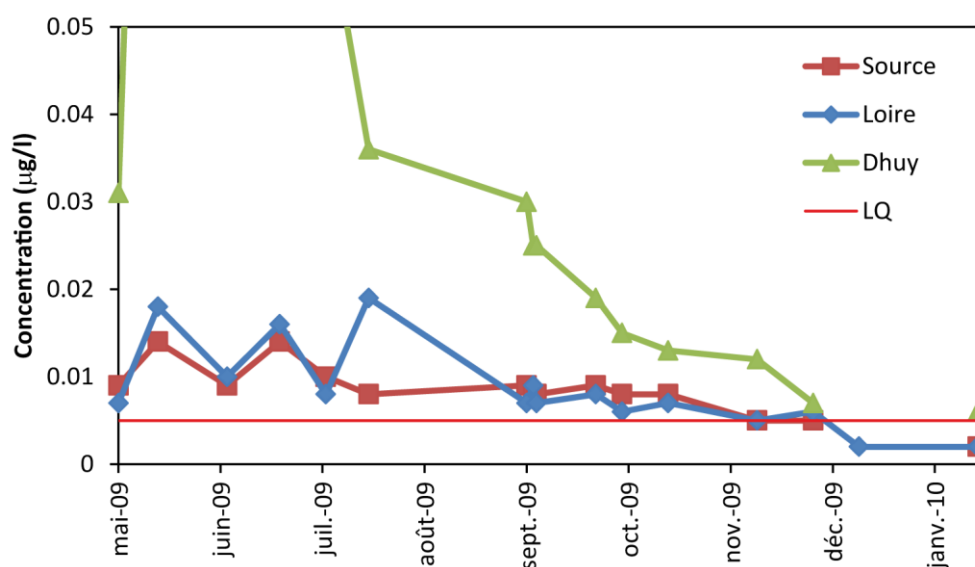


Figure 103 : Concentrations en atrazine (µg/l) mesurées dans le Val d'Orléans entre 2009 et 2010

L'atrazine n'étant plus appliquée depuis 2003, le produit retrouvé dans les eaux provient du lessivage des sols où la molécule persiste depuis des années. Cette persistance est également constatée dans d'autres pays où la molécule est interdite depuis longtemps : en Allemagne, l'atrazine est interdite depuis 1991 et 10 ans plus tard, des concentrations considérables de la substance et d'un de ses métabolites (déséthylatrazine) sont toujours mesurées dans les eaux souterraines (Tappe et al., 2002). Ils interprètent cette persistance prolongée de l'atrazine comme une possible indication d'une activité microbienne faible ou de l'absence des dégradeurs de la molécule. Le comportement récalcitrant de l'atrazine dans l'aquifère pourrait aussi provenir de ses teneurs trop faibles pour induire une dégradation bactérienne (Mirgain et al., 1995).

L'atrazine mesurée à la Source du Bouillon peut avoir trois origines : soit provenir de la Loire à cause du lessivage des sols, soit provenir des eaux des volumes matriciels, soit être destockée des sédiments dans le karst. Cependant, l'atrazine est connue pour être faiblement adsorbée aux matières en suspension et aux sédiments, son Koc variant entre 38 et 170, donc très faible. Cependant, Panno et al. (2004) ont constaté la présence d'atrazine dans des sédiments d'aquifères karstiques, la molécule n'étant par conséquent pas dégradée facilement.

La demi-vie de l'atrazine dans l'eau (hydrolyse à pH 7) est considérée comme stable, et sa photolyse très lente (335 jours). Dans les sols, sa demi-vie serait de 40 jours en moyenne, et entre 28 et 134 jours dans les sédiments aérobies (Tissier et al., 2005). Le principal processus de dégradation de la molécule est biologique, et il entraîne la formation de métabolites tels que la désisopropylatrazine et la déséthylatrazine, cette dernière étant plus fréquente et aussi persistante que son produit parent.

La désisopropylatrazine n'est détectée dans la Source du Bouillon et la Loire qu'entre fin juin et octobre 2009, à des teneurs proches de la limite de quantification.

La déséthylatrazine est plus fréquemment retrouvée que l'atrazine dans la Source du Bouillon et en concentrations plus élevées (Tabl. 51). Cette prépondérance du métabolite sur le produit parent est également constatée sur d'autres sites d'études en France : le suivi en continu pendant cinq ans d'une source (Les Brévilles) et de piézomètres a montré une persistance de l'atrazine dans l'eau souterraine après la fin de l'application mais surtout une augmentation progressive des teneurs en déséthylatrazine (Baran et al., 2005).

Non détectée jusqu'à fin septembre 2008, grâce au changement de limite de quantification, elle est ensuite présente à chaque échantillonnage de la Source du Bouillon. Ceci signifie potentiellement que la fréquence de détection du métabolite pourrait être de 100% dans la Source du Bouillon. Les teneurs sont plus importantes que pour l'atrazine, et plus fortes en période d'étiage qu'en hiver en moyenne.

	Loire	Source	Dhuy
Moyenne totale	0.009	0.011	0.020
Max	0.022	0.024	0.043
Fréquence totale	57%	70%	79%
Hautes eaux 2008	< LQ	< LQ	0.028
Etiage 2008	0.010	0.014	0.021
Hautes eaux 2008-2009	0.008	0.009	0.020
Etiage 2009	0.012	0.015	0.024
Hautes eaux 2009-2010	0.007	0.009	0.011

Tableau 51 : Concentrations moyennes en déséthylatrazine (µg/l) mesurées dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

L'évolution des concentrations dans les trois points de prélèvement est similaire au cours de cette campagne (Fig. 104). Elles vont augmenter jusqu'à un maximum en mai-juillet 2009 puis diminuer. Les concentrations à la Source du Bouillon sont presque toujours légèrement plus élevées que celles observées dans la Loire : la moyenne de gain est de 0.003 µg/l et le maximum de différence entre les concentrations dans la Loire et à la Source du Bouillon de 0.008 µg/l. Cette différence provient probablement de la dégradation microbienne de l'atrazine transitant rapidement dans le karst ou étant destockée de la matrice à très faibles doses, déjà sous forme de métabolite ou non : le forage de la Croix d'Azon, échantillonné en août 2008, présente des teneurs en atrazine et en ses deux métabolites très supérieures à celles de la Loire ou de la Source du Bouillon. Le forage de Malassis, qui présente des caractéristiques physico-chimiques intermédiaires entre les eaux de Loire et de l'émergence (et donc plus représentatif d'un conduit principal) n'en contient pas du tout à cette même période. Dans les forages AEP du Val l'atrazine (mêmes teneurs qu'à la Croix d'Azon) a été détectée également. La présence du produit dans les forages indique certainement une présence et une persistance encore plus importantes de l'atrazine et de ses métabolites dans la matrice proche des conduits karstiques.

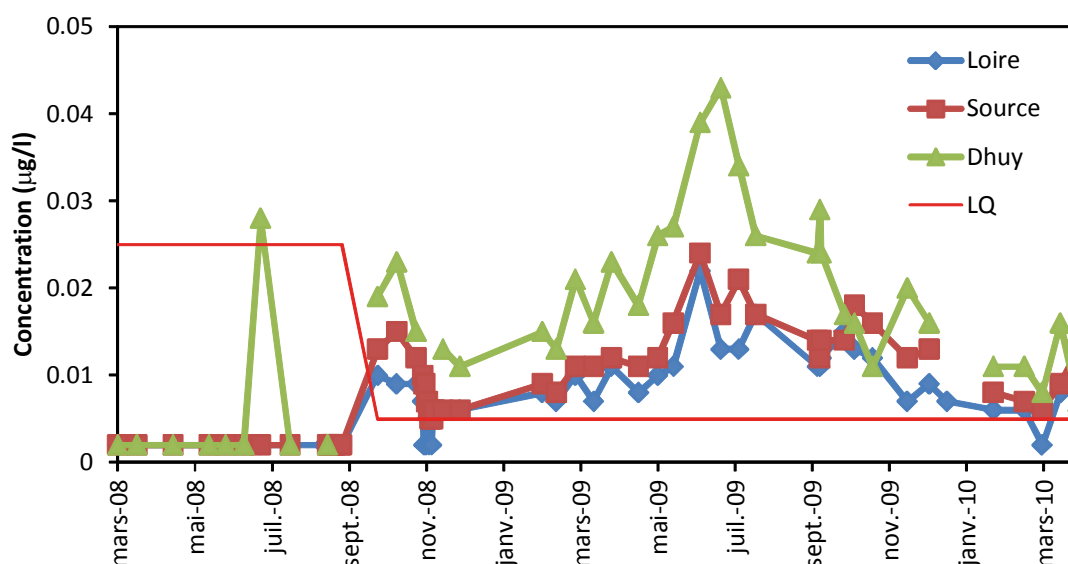


Figure 104 : Concentrations en déséthylatrazine (µg/l) dans le Dhuy, la Loire et la Source du Bouillon entre 2008 et 2010

Autres triazines

Les 5 autres molécules retrouvées dans la Source du Bouillon n'ont été détectées que ponctuellement.

La déséthylterbutylazine est détectée une fois dans la Source du Bouillon en juin 2009, à la limite de quantification, et une fois dans la Loire, en juillet 2009, à une concentration à peine supérieure. Dans le Dhuy elle est détectée de mars à juillet 2009 à des teneurs légèrement plus importantes. Le produit parent de cette substance est par ailleurs interdit depuis 2003.

La propazine est détectée trois fois dans la Source du Bouillon et une fois dans la Loire pendant la crue de novembre 2008, à des teneurs proches de la limite de quantification. Dans le Dhuy, elle n'est détectée qu'une seule fois, juste après la crue. Cependant, comme le Dhuy n'a pas été échantillonné pendant la crue, il se peut que la propazine y ait été présente également à cette période.

La simazine est détectée deux fois dans la Source du Bouillon, pendant la crue de novembre 2008 et en mai 2009, à la limite de quantification. Dans la Loire elle est également détectée en deux occasions, pendant l'étiage 2008, toujours à des teneurs proches de la limite de quantification. Dans le Dhuy, la simazine est détectée à l'étiage 2008 et de mai à novembre 2009, à des concentrations plus élevées. Cet herbicide fait partie de la liste des substances prioritaires dangereuses de la DCE (Tissier et al., 2005) et il est interdit depuis 2003.

La sébutylazine est détectée une seule fois dans la Source du Bouillon et dans la Loire, aux mêmes dates que la déséthylterbutylazine, et en concentration égale (pour la Source) ou proche (pour la Loire) de la limite de quantification. Ce produit est également retrouvé dans le Dhuy à la même période, en concentrations légèrement plus élevées.

La prométryne est retrouvée deux fois dans la Source du Bouillon en juin 2009, à la même date que la sébutylazine et la déséthylterbutylazine, en concentration assez importante par rapport à la limite de quantification. Dans la Loire, la substance est retrouvée en mars 2009 et en juin 2009 aux mêmes dates que la Source à des teneurs équivalentes ou inférieures. Dans le Dhuy la prométryne est également détectée en juin, juillet et septembre 2009, à des teneurs beaucoup plus élevées (Fig. 105).

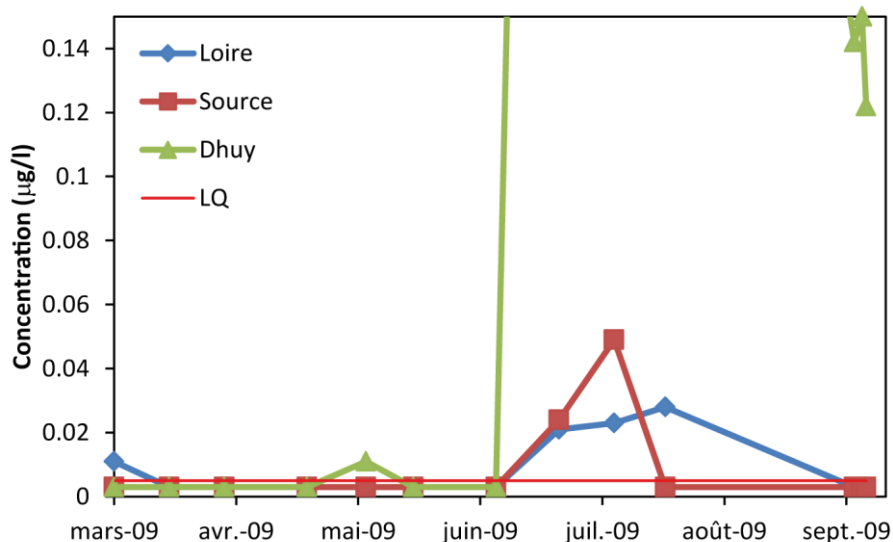


Figure 105 : Concentrations en prométryne ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans le Val d'Orléans en 2009. Note : les teneurs mesurées dans le Dhuy ne sont pas toutes visibles sur le graphique car certaines d'entre elles sont trop élevées par rapport à celles de la Loire et de la Source du Bouillon

On constate donc que les cinq produits phytosanitaires n'apparaissent que très ponctuellement dans les eaux du Val d'Orléans, mais souvent aux mêmes dates. Des précipitations sur le Val entraînant le ruissellement d'eaux qui arrachent des particules de sol sont à l'origine de l'apparition de ces herbicides. Bien que certains soient interdits depuis plusieurs années, leur persistance dans le sol entraîne une contamination du système aquatique lors de ces événements pluvieux.

e) Autres produits phytosanitaires détectés à la Source du Bouillon

Deux autres produits ont été détectés à la Source du Bouillon pendant les campagnes de terrain : le propyzamide et l'hexachlorobenzène, dont il a été question au début de ce paragraphe §4. Le propyzamide est un herbicide détecté à la Source du Bouillon et dans la Loire en période de hautes eaux : février 2009 et de décembre 2009 à mars 2010 (fin des analyses pour ce produit). Les concentrations sont faibles, variant entre 0.005 et 0.016 $\mu\text{g/l}$ à la Source du Bouillon et entre 0.005 et 0.027 $\mu\text{g/l}$ dans la Loire. Sa durée de demi-vie dans le sol est de 47 jours. Dans l'eau, la DT50

par hydrolyse (pH 7) est stable et par photolyse de 41 jours. Dans un système eau/sédiment, sa demi-vie dans le sédiment est de 94 jours et dans l'eau de 21 jours. Le propyzamide est donc un composé persistant dans les eaux. Son Koc étant compris entre 548 et 1340, il peut être facilement adsorbé dans les sols (Base de données Agritox : <http://www.dive.afssa.fr/agritox/php/sa.php?sa=38>).

f) Comportement des produits phytosanitaires pendant la crue de novembre 2008

La figure 106 montre les flux totaux de produits phytosanitaires calculés pour la Loire et la Source du Bouillon du 4 au 13 septembre 2008. L'AMPA n'est pas pris en compte dans ce calcul car il n'est détecté qu'à la Source du Bouillon, et donc provient d'une autre source que la Loire (apport matriciel vraisemblable). Les pics de flux sont constatés le 7-8 novembre dans la Loire et le 9 novembre à la Source du Bouillon. Après cette date, on voit pour la Loire une nette diminution de l'apport en polluants alors que la diminution dans la Source du Bouillon est plus douce. Bien que la tendance générale soit à l'augmentation puis à une diminution des apports, chaque produit phytosanitaire va se comporter différemment pendant cette période.

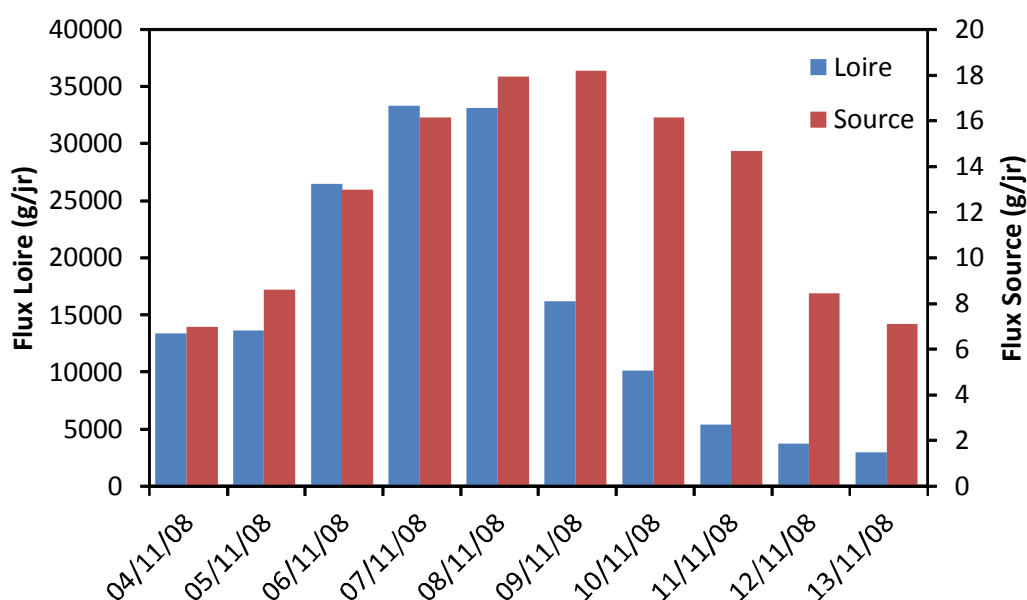


Figure 106 : Flux totaux (g/jour) en produits phytosanitaires calculés pour la Loire et la Source du Bouillon pendant la crue de novembre 2008

Sept produits phytosanitaires sont détectés pendant la crue. L'AMPA n'est détecté que dans la Source du Bouillon comme indiqué plus haut (cf § 4c de ce chapitre), et pourrait provenir de la remobilisation des particules dans les conduits karstiques suite au passage des eaux de Loire. Le métolachlore est détecté uniquement dans la Loire et ne sera pas détaillé ici.

L'isoproturon et le chlortoluron présentent un comportement similaire (Fig. 107) : les concentrations en Loire diminuent tout au long de la crue, alors qu'elles augmentent dans la Source du Bouillon jusqu'au 11 novembre puis diminuent ensuite. Sur la figure 107, on peut voir que le 5 novembre les teneurs marquent une diminution dans la Loire. Si l'on considère que la véritable diminution commence le 6 ou 7 novembre, on compterait 4 à 5 jours de décalage entre les teneurs en Loire et celles à la Source du Bouillon. Cependant, un abattement du produit est visible, en suivant ce décalage de 4 à 5 jours ; pour le chlortoluron, les abattements calculés vont de 40 à 73% et pour l'isoproturon de 30 à 69%, ce qui est assez proche pour les deux molécules. L'adsorption aux matières en suspension et aux sédiments ou la minéralisation peuvent-elles être à l'origine de cette perte ? Ces deux molécules sont connues pour leur faible capacité d'adsorption et de minéralisation. Les demi-vies des molécules permettent-elles d'expliquer la diminution des teneurs entre l'entrée du système et la sortie ? Elles sont toujours largement supérieures à quelques jours dans l'eau ou le système eau-sédiment, et ne peuvent donc pas jouer un rôle majeur pour l'élimination des produits lors de leur passage dans le karst. La seule explication possible reste le mélange avec une eau moins chargée en molécules. Les eaux matricielles proches des conduits karstiques principaux pourraient contenir des quantités moindres de ces produits phytosanitaires et expliquer cette baisse des teneurs. Les eaux des forages mesurés pendant l'étiage 2008 et les AEP ne contiennent pas du tout de chlortoluron ; l'isoproturon n'a pas été détecté dans les forages AEP, de Malassis et de la Croix d'Azon mais le puits de la Harre en contient (entre 0.02 et 0.06 µg/l). Cependant nous ne savons pas si ce puits peut être vraiment représentatif de la matrice, en raison de sa faible profondeur. L'hypothèse d'un mélange d'eau de Loire avec l'eau de matrice poussée par les eaux fraîches pendant la crue expliquerait la diminution constatée des teneurs en isoproturon et chlortoluron.

Parmi les chloroacétanilides, seuls les produits parents ont été dosés pendant la crue. Le métazachlore est le seul produit détecté aux deux points de prélèvement (Fig. 107). Dans la Loire, les teneurs chutent dès le 4 novembre puis augmentent le 7, pour se stabiliser ensuite. Dans la Source du Bouillon, les concentrations restent très faibles et le produit est détecté du 6 au 9 novembre puis le 11 novembre, à la limite de quantification. On a donc une perte de métazachlore dans le karst due à un mélange avec des eaux moins chargées en polluants, comme l'eau de la matrice.

Seules deux triazines ont été détectées pendant la crue : l'atrazine et son métabolite la déséthylatrazine (Fig. 107). L'atrazine n'est détectée dans la Loire que les 4 et 6 novembre, proche de la limite de quantification. Dans la Source du Bouillon, le produit est détecté plus souvent grâce aux apports par l'eau matricielle, mais toujours à la limite de quantification. La déséthylatrazine diminue graduellement au Bouillon alors qu'elle disparaît de la Loire assez rapidement. Néanmoins, en décalant des données de 3 ou 4 jours, les teneurs restent toujours supérieures dans la Source du Bouillon. Comme vu précédemment, un apport d'eau matriciel en début de crue favoriserait l'augmentation des teneurs en déséthylatrazine (les forages contenant de l'atrazine) et expliquerait les différences de teneurs entre Loire et Bouillon. Ici, l'explication de l'augmentation des teneurs par la remise en suspension des sédiments (comme pour l'AMPA) des conduits est plus difficile, car l'atrazine a un faible pouvoir d'adsorption aux sédiments, au contraire de l'AMPA. Il paraît donc plus logique de considérer cet apport uniquement par les volumes matriciels, qui contiendraient un mélange entre des infiltrations diffuses, des infiltrations de rivières locales chargées en atrazine, et des infiltrations d'eau de Loire à des périodes de hautes eaux antérieures à cette crue.

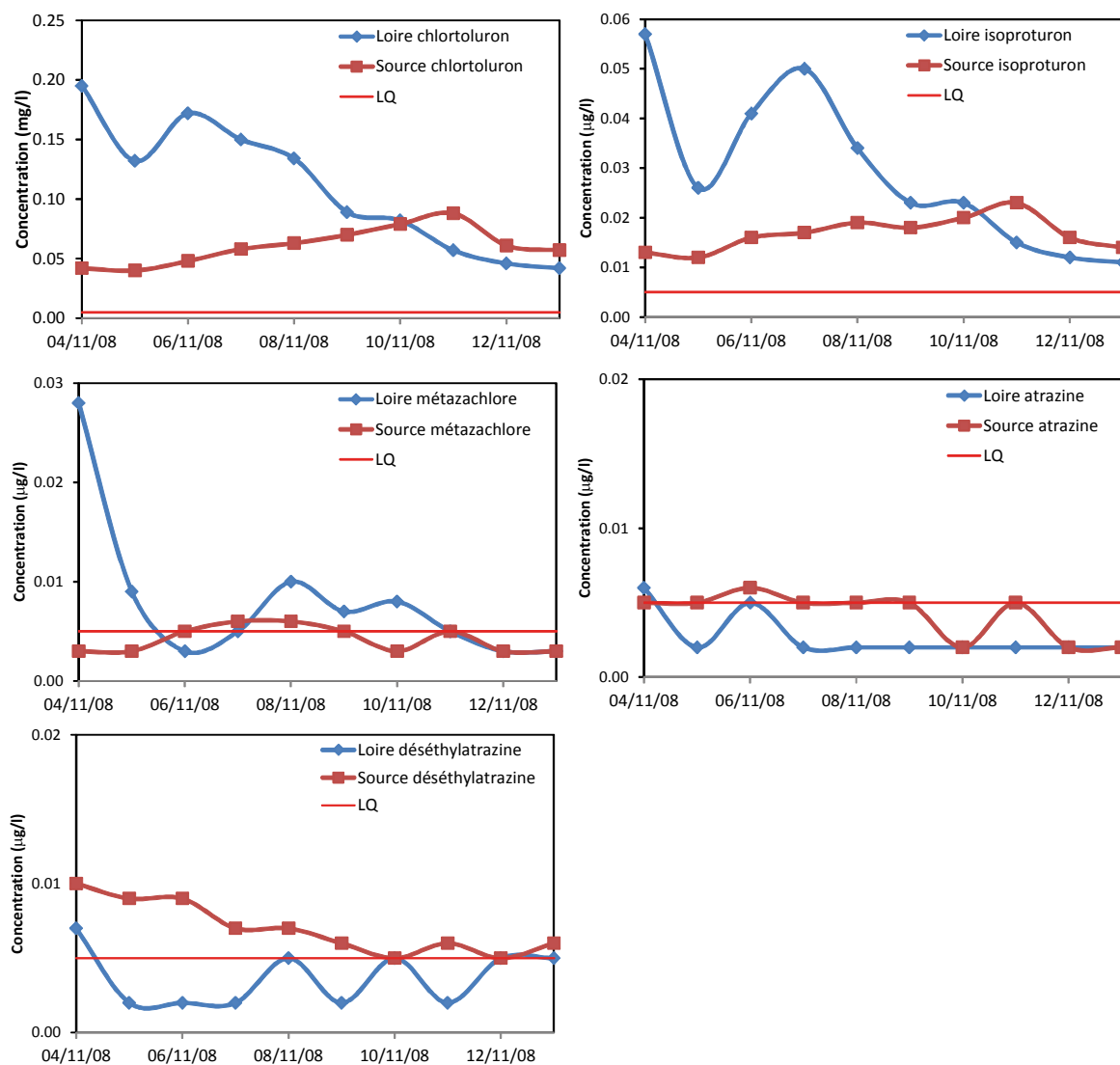


Figure 107 : Concentrations en produits phytosanitaires ($\mu\text{g/l}$) mesurés dans la Loire et la Source du Bouillon pendant la crue de novembre 2008

g) Discussion globale sur les produits phytosanitaires

Au total, 23 produits phytosanitaires, majoritairement des herbicides, ont été détectés dans les eaux souterraines du Val d'Orléans. Certains de ces produits sont interdits en France depuis 2003, comme l'atrazine, le métolachlore, la simazine et la terbuthylazine. On les retrouve pourtant, ainsi que leurs métabolites, à la Source du Bouillon, parfois à des fréquences de détection très élevées. L'évolution des teneurs en produits phytosanitaires durant le transfert dans le système karstique va être différente suivant la molécule et la période hydrologique considérée.

En période de crue de la Loire (Fig. 108), l'atrazine, la déséthylatrazine et l'AMPA sont détectés à des teneurs plus élevées dans la Source du Bouillon que dans la Loire, mettant en évidence une participation d'eau externe à la Loire en crue, comme l'eau contenue dans les vides matriciels, correspondant à un mélange entre trois types de recharges : recharge diffuse, recharge provenant des rivières locales (très chargées en ces produits et à fréquences de détection élevées) et recharge par la Loire aux période de hautes eaux antérieures. A cette contribution matricielle s'ajoute la remise en suspension des sédiments (et l'arrachement de particules colloïdales) dans les conduits karstiques, en raison du passage des eaux fraîches de Loire, qui serait en partie responsable des augmentations de teneurs en AMPA à la Source du Bouillon. A l'inverse, pendant la crue, on détecte moins de chlortoluron, d'isoproturon et de métazachlore à la Source du Bouillon. Bien que ces trois produits soient détectés à des teneurs très élevées dans les rivières locales, ils seraient moins présents dans les vides matriciels que l'atrazine, son métabolite et l'AMPA. Les fréquences de détection dans le Dhuy du chlortoluron, de l'isoproturon et du métazachlore sont respectivement de 95%, 59% et 44%. Les deux derniers ont des fréquences de détection beaucoup plus faibles que l'AMPA (93%), l'atrazine (82%) et la déséthylatrazine (79%). Cette constatation pourrait expliquer pourquoi l'isoproturon et le métazachlore sont peut-être moins présents dans les vides matriciels. Par contre, pourquoi le chlortoluron, qui est détecté pratiquement à chaque prélèvement dans les rivières locales, et à très fortes teneurs par rapport à la Loire, ne serait pas contenu dans les volumes matriciels ? La contamination des eaux par les phytosanitaires peut beaucoup varier spatialement et temporellement. D'autre part, la demi-vie du chlortoluron dans un système eau-sédiment (352 jours) est très proche de celles de l'isoproturon (300 jours) et du métazachlore (384 jours), et ne peut donc pas expliquer pourquoi on ne le retrouve pas.

En période estivale (Fig. 109), l'AMPA présente des teneurs plus faibles à la Source du Bouillon que dans la Loire : la remobilisation des sédiments dans les conduits karstiques est beaucoup moins probable qu'en période de crue, du fait des débits très faibles de la Loire. L'AMPA va pouvoir s'adsorber sur les sédiments et s'accumuler dans les conduits, et la dilution avec les eaux matricielles peu chargées en AMPA va faire diminuer également les teneurs à l'émergence.

L'alachlore ESA, l'acétochlore ESA et la déséthylatrazine augmentent en teneurs à la Source du Bouillon. Ces métabolites pourraient provenir des produits parents qui se dégradent dans les volumes matriciels, et qui ont pu arriver dans ce compartiment par des infiltrations locales des rivières et par la dernière recharge de la matrice par la Loire lors d'une période de hautes eaux antérieures.

Le diuron, le métazachlore, le métolachlore et le métolachlore OXA présentent des teneurs plus faibles à la Source du Bouillon par rapport à la Loire. La capacité d'adsorption de ces produits phytosanitaires est trop faible pour évoquer une possible rétention sur les sédiments comme pour l'AMPA, et c'est donc la dilution avec les eaux matricielles qui va faire diminuer les teneurs à l'émergence.

L'atrazine, la désisopropylatrazine, le chlortoluron et l'isoproturon sont présents à la Source du Bouillon à teneurs égales à la Loire. Comme il y a probablement mélange d'eau de Loire avec l'eau matricielle (comme démontré plus haut), les teneurs de ces substances dans la matrice doivent être proches de celles dans la Loire à l'étiage. En période de crue, le rapport $\frac{[\text{atrazine}]_{\text{Loire}}}{[\text{atrazine}]_{\text{matrice}}}$ serait très faible car les teneurs en Loire sont faibles et les teneurs dans la matrice seraient conséquentes. Cette différence permettrait d'envisager un apport à la Source du Bouillon. A l'étiage, les teneurs en atrazine dans la Loire sont plus élevées que pendant la crue : le rapport $\frac{[\text{atrazine}]_{\text{Loire}}}{[\text{atrazine}]_{\text{matrice}}}$ devrait approcher de 1 et expliquer la stabilité constatée dans la Source du Bouillon par rapport à la Loire. Le même raisonnement mais inversé peut être fait pour le chlortoluron et l'isoproturon: en période de crue, les teneurs en chlortoluron/isoproturon dans la Loire sont plus importantes qu'en période d'étiage ; si on admet qu'il y a très peu ou pas de chlortoluron et d'isoproturon dans la matrice, le rapport $\frac{[\text{chlortoluron ou isoproturon}]_{\text{Loire}}}{[\text{chlortoluron ou isoproturon}]_{\text{matrice}}}$ doit être élevé pendant la crue (d'où la dilution visible par la matrice) et égal à 1 pendant l'étiage (d'où la stabilité des teneurs).

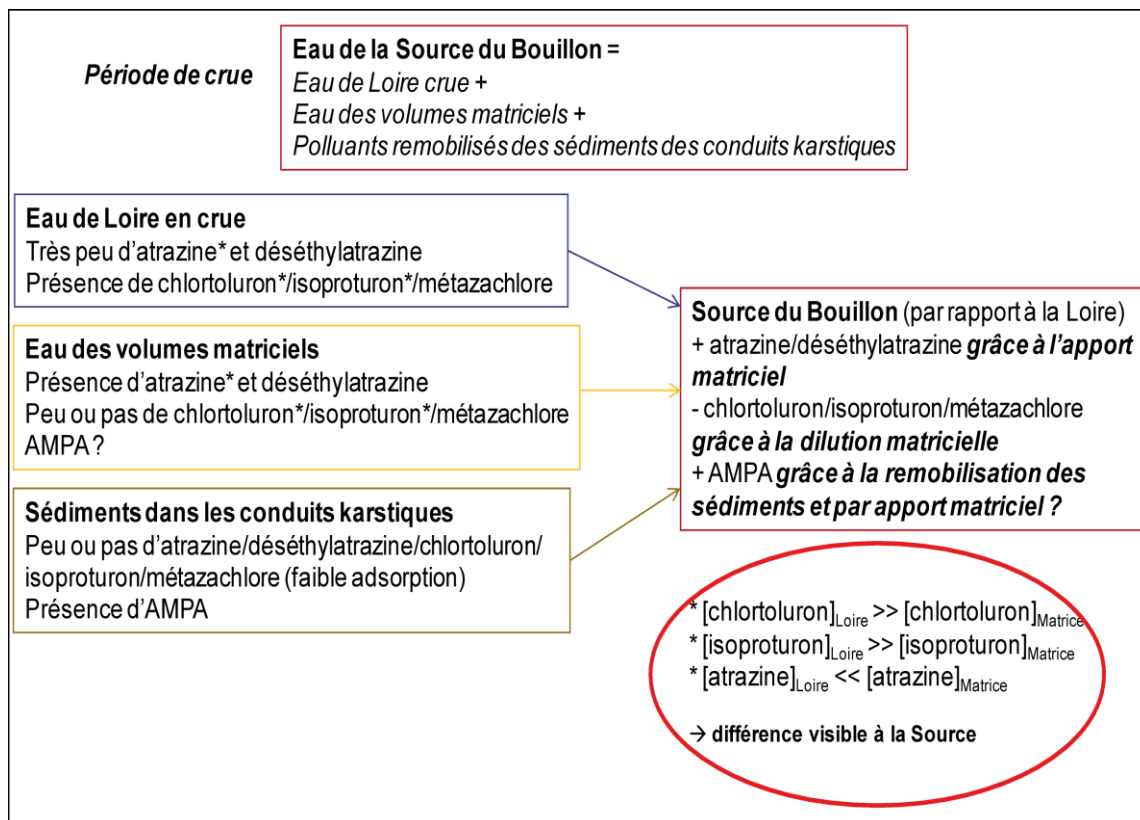


Figure 108 : Schéma récapitulatif du comportement des produits phytosanitaires pendant la crue de novembre 2008

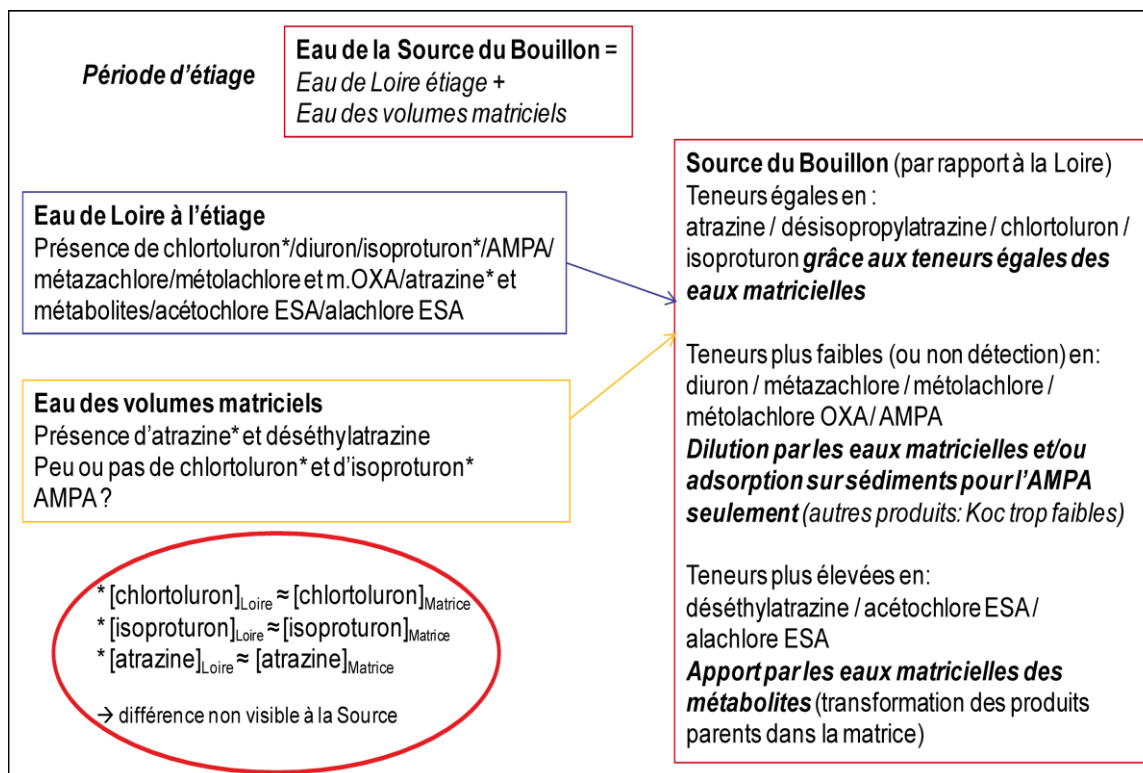
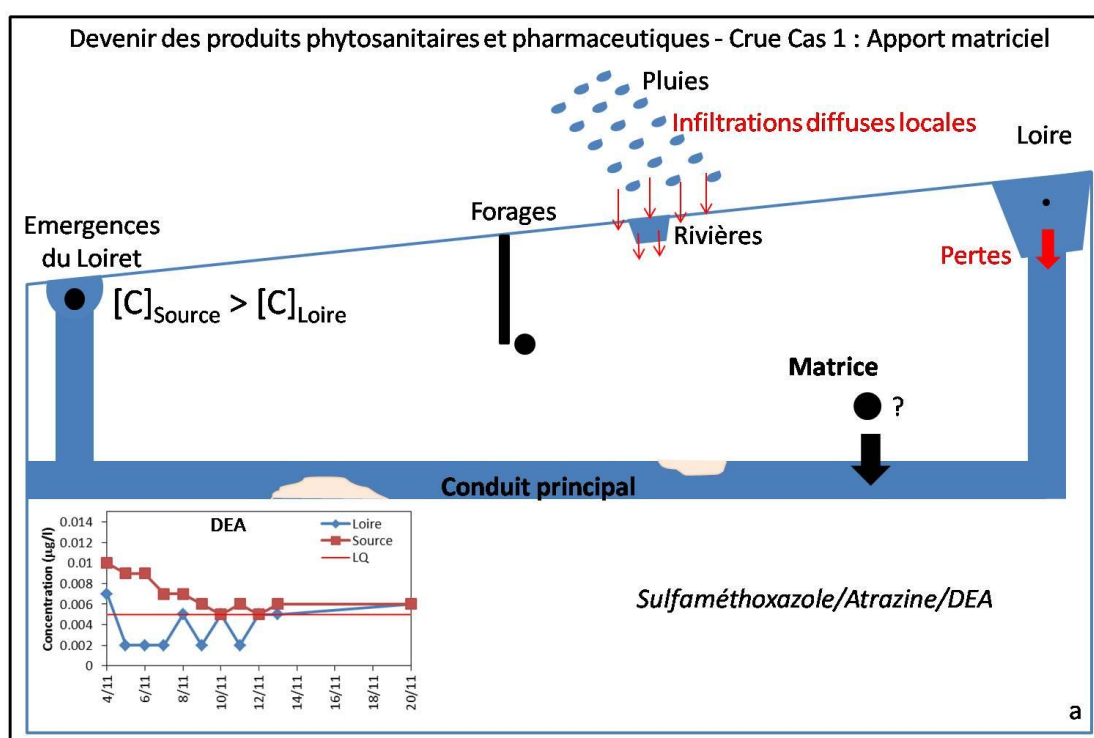


Figure 109 : Schéma récapitulatif du comportement des produits phytosanitaires pendant l'étiage

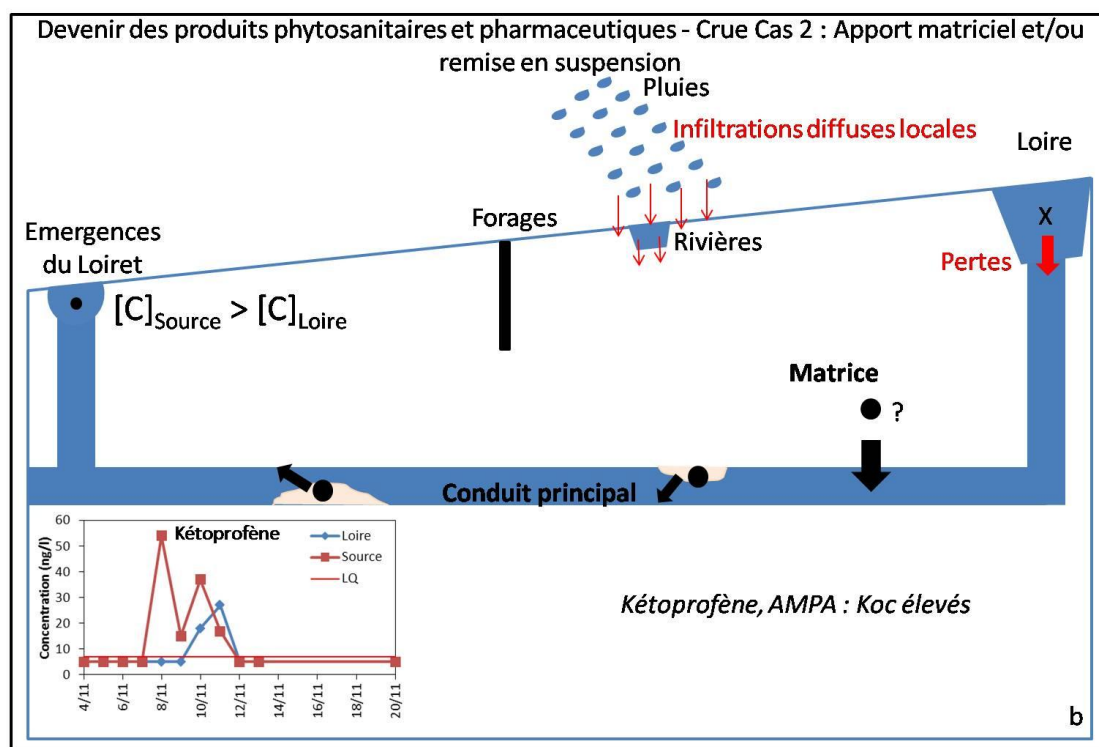
5. Synthèse des polluants

Le comportement des produits phytosanitaires et pharmaceutiques dans le système karstique du Val d'Orléans peut être illustré grâce au modèle conceptuel de fonctionnement général mis au point grâce aux isotopes de l'eau (Chapitre III, Fig. 75). Différentes classes de produits en fonction de leurs comportements ont pu être créées, suivant la période hydrologique considérée. Les 7 graphiques suivants (Fig. 110 a, b, c, d, e, f, g) sont à relier avec les discussions globales précédentes de ce chapitre (Produits pharmaceutiques : 3. i ; produits phytosanitaires : 4. g).

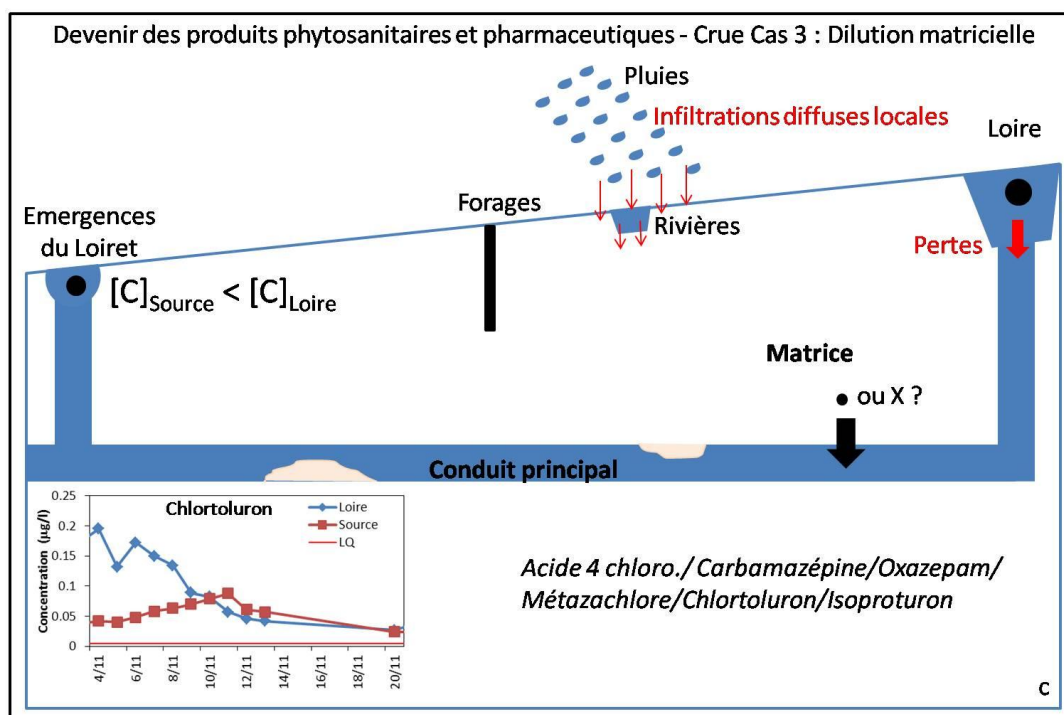
La figure 110 a illustre le cas n°1 pendant une crue de la Loire : les concentrations de produits pharmaceutiques comme le sulfaméthoxazole et phytosanitaires tels que l'atrazine et la déséthylatrazine sont plus élevées dans la Source du Bouillon que dans la Loire. L'hypothèse serait un apport de produits par les eaux expulsées des volumes matriciels, qui contiendraient en plus grande concentration que la Loire ces produits. Pour renforcer cette hypothèse, les mesures dans les forages ont également montré la présence d'atrazine et de DEA, preuve que les infiltrations diffuses ont un rôle majeur dans l'apport des produits dans les volumes matriciels.



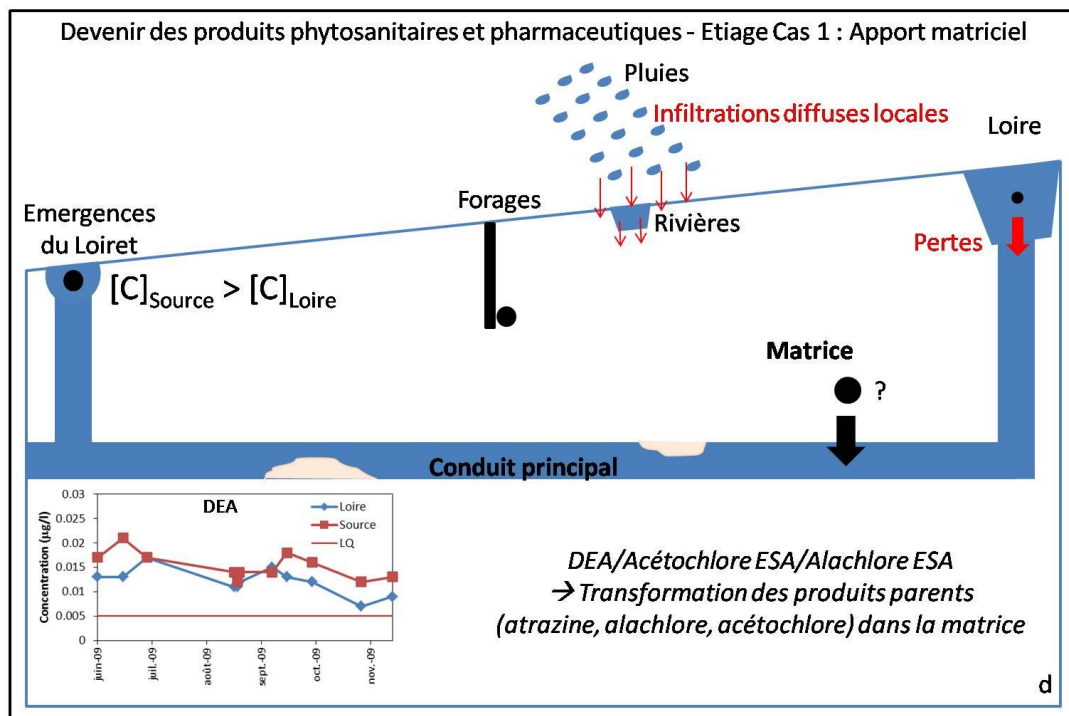
La figure 110 b illustre le cas n°2 pendant la crue : le kétoprofène et l'AMPA sont détectés plusieurs fois pendant la crue dans la Source du Bouillon mais jamais dans la Loire. Ces deux produits ont une forte capacité d'adsorption. Leur présence à la Source peut être alors due à l'apport de produits par la matrice, qui en contiendrait plus que la Loire, et/ou la remobilisation de sédiments dans les conduits par le passage des eaux de Loire.



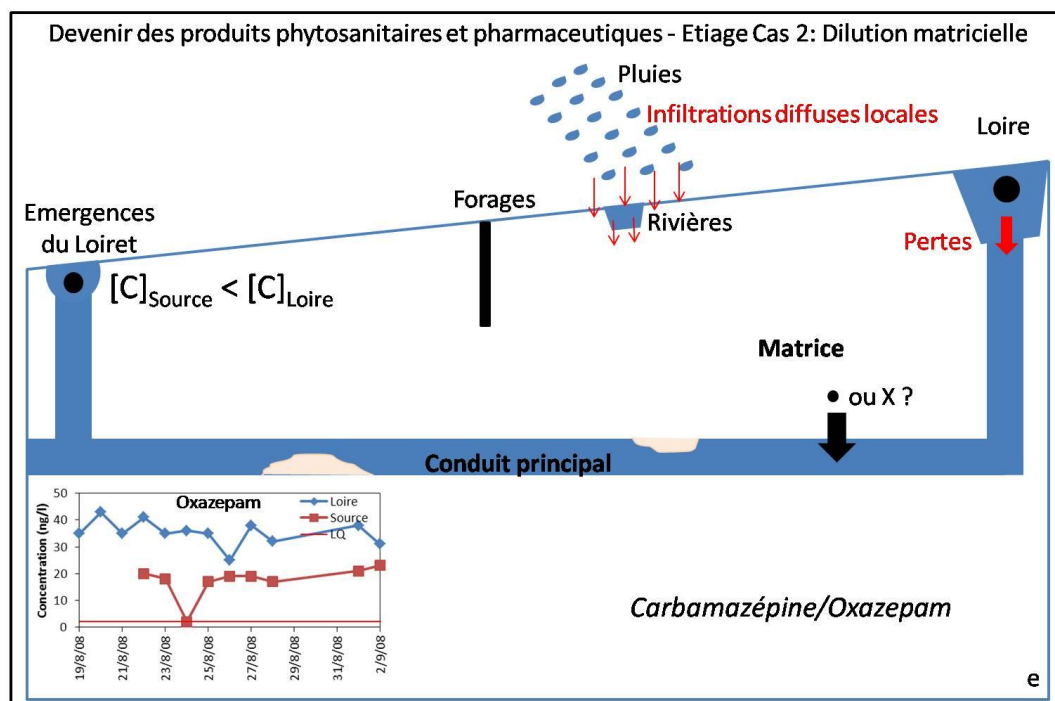
La figure 110 c illustre le cas n°3 pendant la crue : les six produits notés sont détectés en plus grande concentration dans la Loire que dans la Source. L'hypothèse repose donc sur une dilution des eaux des conduits par les eaux matricielles, qui en contiendraient très peu voire pas du tout.



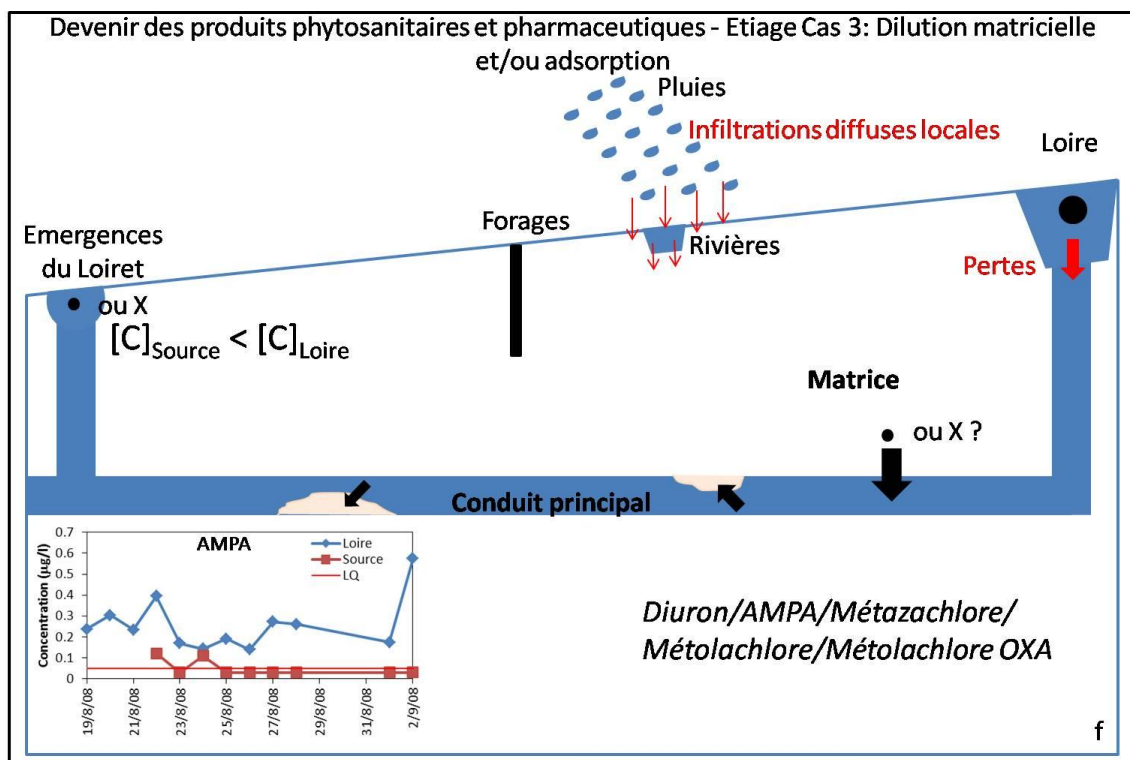
La figure 110 d illustre le cas n°1 pendant l'étiage : les trois métabolites, la déséthylatrazine, l'acétochlore ESA et l'alachlore ESA, se retrouvent en concentrations plus faibles dans la Loire que dans la Source. On aurait donc un apport par la matrice qui contiendrait ces produits en plus grande concentration que la Loire. De plus, la DEA a également été détectée dans les forages, ce qui renforce l'hypothèse de la présence de produits dans la matrice. Ceci implique soit que les produits parents de ces 3 métabolites aient été présents et transformés dans la matrice, soit que les métabolites proviennent directement des infiltrations diffuses locales.



La figure 110 e illustre le cas n°2 pendant l'étiage : les deux produits pharmaceutiques oxazepam et carbamazépine sont détectés à plus faibles concentrations dans la Source que dans la Loire. Les eaux matricielles, qui n'en contiendraient que très peu ou pas du tout, dilueraient alors les eaux de Loire.



La figure 110 f illustre le cas n°3 pendant l'étiage : les cinq produits notés sont très peu détectés à la Source du Bouillon, voire pas du tout, alors qu'on les retrouve dans la Loire. L'hypothèse dans ce cas de figure serait double : une dilution par les eaux matricielles, et/ou une possible adsorption des produits, en tout cas pour l'AMPA, sur les sédiments stockés dans les conduits. Le faible débit de la Loire en période d'étiage permettrait le stockage des polluants dans les sédiments.



La figure 110 g illustre le dernier cas en période d'étiage : les quatre produits montrent des teneurs égales en Loire et à la Source. Ceci impliquerait des teneurs égales aussi dans les eaux matricielles.

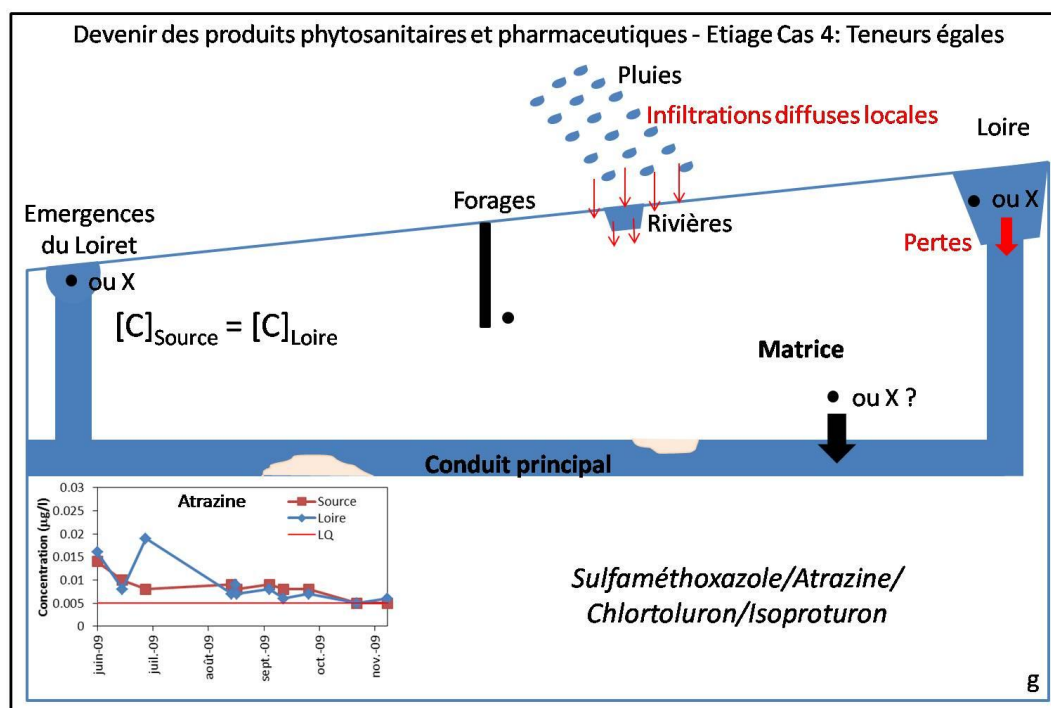


Figure 110 : Modèle conceptuel de comportement des produits phytosanitaires et pharmaceutiques lors du transfert des eaux dans le système karstique en période de crue (a, b, c) ou d'étiage de la Loire (d, e, f, g), suivant le rôle des eaux matricielles ; note : la taille des points noirs sur les figures correspond à la concentration relative des produits entre la Loire, la Source du Bouillon et les forages ; le X marque une absence totale du produit.

Conclusion

Le système du Val d'Orléans constitue un site d'étude remarquable d'un point de vue hydrogéologique et géochimique. Les infiltrations localisées au niveau des pertes de la Loire et d'autres rivières locales contribuent majoritairement à la recharge de l'aquifère, les circulations d'eaux étant très rapides dans le karst. Les émergences du Loiret constituent des observatoires privilégiés pour étudier le système karstique. La Source du Bouillon en particulier, est une émergence qui peut devenir perte temporaire à certaines périodes de l'année. Cet inversion de fonctionnement peut être à l'origine d'une dégradation de la qualité des eaux souterraines dans le Val par l'intrusion d'eaux de surface polluées, notamment par les produits phytosanitaires et pharmaceutiques. Une des questions majeures reste l'évolution future de ce phénomène d'inversion dans le Val. Une méthode développée pendant la thèse, reliant les inversions de fonctionnement de la Source du Bouillon et les résultats d'une désagrégation d'échelle statistique d'un modèle climatique, a permis de prévoir pour la fin du siècle une potentielle diminution du risque d'inversion de courant : la qualité des eaux souterraines resterait alors similaire à celle déterminée pendant cette thèse, sans mélanges avec l'eau de surface provenant des inversions, et par conséquent sans dégradation manifeste de la ressource en eau du Val d'Orléans.

Un bilan géochimique suivant différentes périodes hydrologiques des eaux souterraines et de surface du Val d'Orléans a été réalisé, afin d'établir un état qualitatif actuel de la ressource en eau et d'examiner les processus géochimiques entrant en jeu dans le système karstique.

Les isotopes stables mesurés dans l'eau de la Source du Bouillon et dans les eaux de surface montrent des variations saisonnières et spatiales. L'évaporation va faire évoluer la signature isotopique de l'eau en été par rapport à la signature enregistrée en période hivernale. Les différences entre les eaux de surface (Loire et rivières locales) sont nettement visibles, en raison de leurs différences en termes d'altitude et de localisation géographique de leurs sources. Les eaux souterraines ont également une signature différente de l'eau de surface, indiquant un mélange d'eau dans le karst en période d'étiage et de hautes eaux. L'eau résiduelle du karst, contenue dans les vides matriciels, participerait à la recharge de l'aquifère en été, lorsque la Loire est à l'étiage, mais également pendant les événements de crue de la Loire, où elle se trouve expulsée des volumes à faible perméabilité par la pression des eaux

fraîches de Loire. Les isotopes stables de l'eau ont donc permis l'établissement d'un modèle de fonctionnement général du réacteur chimique, caractérisé par des mélanges d'eaux d'origines différentes. Ils ont également mis en évidence le rôle majeur joué par les eaux des volumes matriciels suivant les périodes hydrologiques.

Cette hypothèse de mélange en période d'étiage et de hautes eaux est soutenue par le comportement de certains éléments majeurs dans les eaux du Val d'Orléans. Les ions chlorure et sodium jouent le rôle de traceurs conservatifs pendant un épisode de crue en nous montrant l'évolution des teneurs jour après jour, entre les teneurs des eaux matricielles et de la Loire. En période d'étiage, le sodium et le magnésium nous apportent des informations sur le mélange eau de matrice / eau de la Loire dans le karst. Les éléments majeurs nous renseignent néanmoins sur d'autres processus intervenant dans le système karstique : les différences de teneurs en calcium dans la Source du Bouillon et la Loire sont représentatives de la dissolution très active du calcaire ; les concentrations élevées en nitrates mesurées dans la Source montrent que l'oxydation de la matière organique est bien présente dans les eaux souterraines, en été comme en hiver. Les infiltrations diffuses jouent également un rôle important en hiver pour l'augmentation des teneurs à la Source du Bouillon.

Le comportement des éléments traces dans le karst va aussi être affecté par la dilution entre l'eau de Loire et l'eau des volumes matriciels, mais également par la présence d'oxydes et par la formation ou l'adsorption sur les carbonates. Les éléments traces proviennent principalement des oxydes de fer et de manganèse présents dans les eaux ; ils peuvent cependant être aussi adsorbés sur les carbonates de calcium et la matière organique. La plupart des éléments dosés présentent des teneurs relativement stables dans la Source du Bouillon en été et en hiver par rapport à celles de la Loire, soulignant le rôle de filtre du système karstique pendant le transfert de l'eau et les conditions oxiqes permanentes dans le karst depuis 2007. Pendant la crue, les éléments traces sont le plus souvent en plus grande concentration dans la Loire par rapport à la Source du Bouillon : cette différence de teneur peut être due à l'adsorption des éléments traces pendant leur transfert par les carbonates de calcium ou par les hydroxydes de fer amorphes formés dans le karst mais également à la dilution provoquée par le mélange avec l'eau des volumes matriciels pour certains éléments. En période d'étiage, la différence de pH nette entre la Loire et la Source du Bouillon peut expliquer

l'adsorption potentielle d'arsenic, cuivre, manganèse, vanadium et zinc sur les oxydes et par conséquent la différence de teneurs entre la Loire et le Bouillon.

Le second bilan géochimique réalisé concerne les polluants d'origine agricole tels que les produits phytosanitaires, mais également les produits pharmaceutiques qui sont aujourd'hui de plus en plus recherchés dans les eaux souterraines. Sur les 30 produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux souterraines, 9 ont été détectés à la Source du Bouillon. La plupart de ces produits pharmaceutiques ont une capacité d'adsorption au sédiment faible, et sont retrouvés en concentration moindre à la Source par rapport à la Loire, indiquant que le mélange constaté grâce à l'étude des isotopes de l'eau, éléments majeurs et éléments traces entre les eaux résiduelles des vides matriciels et l'eau fraîche de Loire joue un rôle également important pour l'atténuation des concentrations de polluants dans le karst. Pour un produit seulement (sulfaméthoxazole), la contribution des eaux matricielles a provoqué un apport accru de polluant à la Source du Bouillon. La remobilisation de sédiments présents dans les conduits karstiques pendant un épisode de crue peut permettre également l'augmentation des teneurs en polluants à l'émergence. La majorité des produits pharmaceutiques détectés dans les eaux souterraines du Val d'Orléans fait partie des listes de produits à rechercher en priorité dans les eaux de surface et souterraines en France, démontrant la généralisation de la pollution des eaux françaises en termes de polluants émergents.

Sur les 95 produits phytosanitaires recherchés dans les eaux souterraines, 23 ont été détectés à la Source du Bouillon et la majorité d'entre eux fait partie également des polluants les plus détectés dans les eaux souterraines et de surface en France. De plus, 8 de ces substances sont des produits phytosanitaires (ou leurs métabolites) interdits d'application depuis 2003, ce qui appuie le constat fait sur la grande persistance de certains produits dans les systèmes naturels. Comme pour les produits pharmaceutiques, le rôle des eaux matricielles ne se borne pas toujours à provoquer une diminution des teneurs mesurées à l'émergence : suivant le régime hydrologique (crue ou étiage), certains produits phytosanitaires peuvent provenir de l'eau contenue dans les vides matriciels, mais également de la remise en suspension des sédiments dans les conduits karstiques, conduisant à une augmentation des teneurs ou à une apparition du produit à la Source du Bouillon.

Ces bilans géochimiques concernant les éléments majeurs, éléments traces, isotopes stables de l'eau et polluants d'origine anthropique avaient pour objectifs d'être le plus exhaustif possible, grâce aux mesures effectuées régulièrement pendant deux ans dans les eaux souterraines et de surface, et de contribuer à une meilleure compréhension du système karstique, en termes de mélanges des masses d'eau et des différents processus hydrogéochimiques intervenant dans le karst suivant la période hydrologique considérée. Bien que certains comportements d'éléments à des périodes données soient encore difficiles à expliquer, leurs caractéristiques physico-chimiques telles que leur capacité d'adsorption au sol ou au sédiment, leur capacité de biodégradation ou d'hydrolyse, ont permis d'appréhender leur évolution durant le transfert des eaux dans le système karstique.

Pour conclure, cette approche du réacteur géochimique peut donner des clefs pour comprendre la réactivité chimique de micropolluants dans un hydrosystème donné, menacé d'une contamination de la nappe par absorption des eaux de surface. Les perspectives liées à ce travail sont nombreuses : d'une part, il faudrait tirer parti du comportement des produits mis en évidence dans ce système naturel, en validant ce comportement sur d'autres sites hydrologiques. Il serait cependant nécessaire d'effectuer en premier lieu un suivi plus approfondi des émergences du Loiret, de la Loire, mais également des captages d'eau potables, afin d'évaluer le réel impact d'une inversion de courant sur la qualité des eaux. Le montage d'expérimentations en laboratoire sur les conditions de transfert et de dégradation des molécules dans le sol, les sédiments karstiques et l'eau du Val d'Orléans permettrait également de mieux appréhender le comportement des polluants dans cet hydrosystème. D'autre part, concernant les perspectives reliées au changement climatique, la prise en compte d'autres projections climatiques disponibles pour l'évolution des types de temps permettrait l'obtention d'une meilleure variabilité des résultats. De nouveaux modèles globaux sont également déjà disponibles ou en cours de réalisation, le prochain rapport du GIEC devant paraître en 2014 ; l'utilisation de ces nouveaux modèles pour la méthode de désagrégation des types de temps donnera peut-être des résultats différents de ceux obtenus avec les modèles actuels, car la résolution et les paramètres intrinsèques des futurs modèles seront sans doute encore mieux ajustés et permettront d'obtenir des résultats encore plus précis.

Bibliographie

AFSSA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) – Hiérarchisation des résidus de médicaments d'intérêt pour l'analyse des ressources et des eaux traitées. AFSSA (2008), 31 pp.

AFSSA – Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet « Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'Homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine ». AFSSA (2010), Saisine 2009-SA-0210, 26 pp.

Albéric, P. – River backflooding into a karst resurgence (Loiret, France). *Journal of Hydrology* (2004), 286, 194-202

Albéric P. et Lepiller, M. – Oxidation of organic matter in a karstic hydrologic unit supplied through stream sinks (Loiret, France). *Water Research* (1998), 32, 7, 2051-2064

Albéric, P. – Les trois pertes-émergences (ou inversacs) du domaine de la Source (Loiret). *Actes du colloque Hydrogéologie et Karst au travers des travaux de Michel Lepiller* (2008), 117-126

Alonso, S.G., Catala, M., Maroto, R.R., Rodriguez Gil, J.L., Gil de Miguel, A. et Valcarcel, Y. – Pollution by psychoactive pharmaceuticals in the rivers of Madrid metropolitan area (Spain). *Environment International* (2010), 36, doi:10.1016/j.envint.2009.11.004, 195-201

Andreozzi, R., Marotta, R. et Paxeus, N. – Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* (2003), 50, 1319-1330

Antonic, J. et Heath, E. – Détermination of NSAIDs in river sediment samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2007), 387, DOI 10.1007/s00216-006-0947-7, 1337-1342

ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire, Alimentation, Environnement, Travail – Campagne nationale d'occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine – Ressources en eaux brutes et traitées. ANSES (2011), 31 pp.

Aquilina, L., Ladouche, B. et Dörflinger, N. – Recharge processes in karstic systems investigated through the correlation of chemical and isotopic composition of rain and

spring waters. *Applied Geochemistry* (2005), 20, doi:10.1016/j.apgeochem.2005.07.011, 2189-2206

Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J.-C. et Garcia-Rio, L. – The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment* (2008), 123, doi:10.1016/j.agee.2007.07.011, 247-260

Ashton, D., Hilton, M. et Thomas, K.V. – Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment* (2004), 333, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.04.062, 167-184

Bailly-Comte, V., Martin, J.B., Jourde, H., Scream, E.J., Pistre, S. et Langston, A. – Water exchange and pressure transfer between conduits and matrix and their influence on hydrodynamics of two karst aquifers with sinking. *Journal of Hydrology* (2010), 386, doi:10.1016/j.jhydrol.2010.03.005, 55-66

Bakalowicz, M. – Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification. *Thèse de doctorat* (1979), Université Paris VI, 269 pp.

Baran, N., Mouvet, C., Gutierrez, A. et Morvan, X. – Source des Brévilles (Montreuil-sur-Epte, Val d'Oise). Bilan des activités pour l'année 2004 et synthèse pour la période 2000-2005. *Rapport final BRGM/RP-54357-FR* (2005), 99 pp.

Barnes, K.K., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Zaugg, S.D. Meyer, M.T. et Barber, L.B. – A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – I) Groundwater. *Science of the Total Environment* (2008), 402, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.04.028, 192-200

Beauvais de Préau, D.M. – Essai sur la topographie d'Olivet. *Couret de Villeneuve, Orléans* (1784), 93 pp.

Bilinski, H., Kozar, S., Plavsic, M., Kwokal, Z. et Branica, M. – Trace metal adsorption on inorganic solid phases under estuarine conditions. *Marine Chemistry* (1991), 32, 225-233

Boé, J., Terray, L., Habets, F. et Martin, E. – A simple statistical-dynamical downscaling scheme based on weather types and conditional resampling. *Journal of Geophysical Research* (2006), 111, D23106, doi:10.1029/2005JD006889, 20 pp.

Boé, J. – Changement global et cycle hydrologique : une étude de régionalisation sur la France. *Thèse de doctorat* (2007), Université Paul Sabatier – Toulouse III, 256 pp.

Boé, J. et Terray, L. – A weather type approach to analysing winter precipitation in France: 20th century trends and role of anthropogenic forcing. *Journal of Climate* (2008), 21, DOI: 10.1175/2007JCLI1796.1, 3118-3133

Boé, J., Terray L., Martin E. et Habets F. – Projected changes in components of the hydrological cycle in French river basins during the 21st century. *Water Resource Research* (2009), 45, W08426, doi:10.1029/2008WR007437, 15 pp.

Bourg, A.C., Kedziorek, M.A.M et Crouzet, C. – Seasonal cycles of dissolved Cd, Mn and Zn in river water caused by variations in pH induced by biological activity. *Aquatic Geochemistry* (2000), 6, 461-471

Bouvier, M., Durand, F. et Guillet, I. – Médicament et environnement, la régulation du médicament vis-à-vis du risque environnemental. Conseil Général de l'Environnement et du Développement Durable, Rapport 00758-01 (2010), 118 pp.

Bouwer, L.M., Vermaat J.E. et Aerts J.C.J.H. – Winter atmospheric circulation and river discharge in northwest Europe. *Geophysical Research Letters* (2006), 33, L06403, doi:10.1029/2005GL025548, 4 pp.

Brancotte, V. et Vincent, T. – L'invasion du réseau hydrographique français par les mollusques *Corbicula* Spp. Modalité de colonisation et rôle prépondérant des canaux de navigation. *Bulletin Français de la Pêche et de la Pisciculture* (2002), 365/366, 325-337

BRGM – La Loire, agent géologique. *Géosciences Magazine* (2010), n° 12, décembre 2010

Brignon, J.-M. et Soleille, S. Fiche Hexachlorobenzène. *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France Ineris* (2005), 13 pp.

Brignon, J.-M. et Gouzy, A. – Diuron. *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France INERIS* (2007a), DRC-07-86334-03507A, 35 pp.

Brignon, J.-M. et Gouzy, A. – Isoproturon. *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France INERIS* (2007b), DRC-07-86334-05364A, 27 pp.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M. et Ternes, T. – Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* (2004), 38, doi:10.1016/j.watres.2004.03.029, 2918-2926

Carballa, M., Omil, F. et Lema, J.M. – Comparison of predicted and measured concentrations of selected pharmaceuticals, fragrances and hormones in Spanish sewage. *Chemosphere* (2008), 72, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.04.034, 1118-1123

Cassou, C. – Du changement climatique aux régimes de temps : l'oscillation Nord Atlantique. *La Météorologie* (2004a), 45, 21-32

Cassou, C., Terray, L., Hurrell, J.W. et Deser, C. – North Atlantic winter climate regimes: spatial asymmetry, stationarity with time, and oceanic forcing. *Journal of Climate* (2004b), 17, 1055-1068

Cassou, C., Terray, L. et Phillips, A.S. – Tropical Atlantic influence on European heat waves. *Journal of Climate* (2005), 18, 2805-2811

Caudron, M. et Albinet, M. – Les sources du Loiret, Livret-guide hydrogéologique. *BRGM rapport DS64A86* (1964), 19pp.

Chéry, J.-L. – Etude hydrochimique d'un aquifère karstique alimenté par perte de cours d'eau (La Loire) : le système des calcaires de Beauce sous le Val d'Orléans. *Thèse de doctorat* (1983), Université d'Orléans, 258 pp.

Clara, M., Strenn, B. et Kreuzinger, N. – Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment : investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater application. *Water Research* (2004), 38, doi:10.1016/j.watres.2003.10.058, 947-954

Clark, I. et Fritz, P. – Environmental Isotopes in Hydrogeology (1997), Lewis Publishers, New York, 328 pp.

Deavers, K., Macek, T., Karlson, U.G. et Trapp, S. – Removal of 4-chlorobenzoic acid from spiked hydroponic solution by willow trees (*Salix viminalis*). *Environmental Science and Pollution Research* (2010), 17, DOI 10.1007/s11356-010-0321-3 , 1355-1361

Desprez, N. – Inventaire et étude hydrogéologique du Val d'Orléans (Loiret). *BRGM rapport DSGR67A21* (1967), 26 pp.

Ding, G., Novak, J.M., Herbert, S. et Xing, B. – Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. *Chemosphere* (2002), 48, 897-904

Domange, N. – Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant viticole (Rouffach, Haut-Rhin). *Thèse de doctorat* (2005), Université Louis Pasteur – Strasbourg I, 327 pp.

Drillia, P., Stamatelatou, K. et Lyberatos, G. – Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere* (2005), 60, doi:10.1016/j.chemosphere.2005.01.032, 1034-1044

Drews, J.E., Heberer, T., Rauch, T. et Reddersen, K. – Fate of pharmaceuticals during ground water recharge. *Ground Water Monitoring and Remediation* (2003), 23, n°3, 64-72

Ducharne, A., Habets, F., Viennot, P., Boé, J., Bourqui, M., Crespi, O., Déqué, M., Evaux, L., Gascoin, S., Hachour, A., Leblois, E., Ledoux, E., Lepelletier, T., Maisonnave, E., Martin, E., Mouchel, J.-M., Moulin, L., Oudin, L., Pagé, C., Perrier, A., Ribstein, P., Rieu, J., Sauquet, E., Terray, L., Thiéry, D. – Le changement climatique menace-t-il les ressources en eau ? Le cas des bassins de la Seine et de la Somme. *R2DS Ile de France, Eclairages* (2009), 6, 4 pp.

Dufrénoy, P. A. – Cavités et courants souterrains dans la vallée de la Loire, à Orléans. *Bulletin de la Société Géologique de France* (1847), 4 n°2, 772-774

European Commission – Review report for the active substance S-Metolachlor finalised in the standing committee on the food chain and animal health at its meeting on 8 October 2004 in view of the inclusion of S-Metolachlor in Annex I of Directive 91/414/EEC. *European Commission* (2004), 25 pp.

European Commission – European Chemicals Bureau – Ibuprofen. *IUCLID Dataset* (2000), 44 pp.

Fontenu, abbé de. – Réflexions historiques sur le Loiret. *Mémoires de l'Académie Royale des Inscriptions et Belles Lettres* (1736), Tome XII: 153-163

Fouillac, C. Fouillac, A.-M. et Chéry, L. – Isotopic studies of deep and surface waters in the French Massif Central. *Proceedings International Symposium on the use of*

Isotopic Techniques in Water Resources Development (1991), IAEA, Vienna, Austria, 646-648

Fowler, H.J., Blenkinsop, S. et Tebaldi, C. – Linking climate change modelling to impact studies: recent advances in downscaling techniques for hydrological modelling. *International Journal of Climatololgy* (2007), 27, DOI: 10.1002/joc.1556, 1547-1578

Franklin, M.L. et Morse, J.W. – The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater. *Marine Chemistry* (1983), 12, 241-254

Gal, F. – Etude géochimique et isotopique des eaux superficielles du bassin versant du Furan et des eaux minérales du graben du Forez, est du Massif Central français. *Thèse de doctorat* (2005), Université Jean Monet – Saint Etienne, 226 pp.

Gal, M. – Le réseau de surveillance du glyphosate dans les eaux du Greppes – Synthèse des résultats 2006. *Fredon Centre* (2007), 15 pp.

Garcin, M., Carcaud, N., Gautier, E., Burnouf, J., Castanet, C., Fouillet, N. – Impact des héritages sur un hydrosystème : l'exemple des levées en Loire moyenne et océanique. *L'érosion entre société, climat et paléoenvironnement* (2006), P. Allée et L. Lespez (Ed), 225-236

Gauthier, H., Cooper, D.G. et Yargeau, V. – Biodegradation of pharmaceuticals by common microorganisms. *Water Pollution IX* (2008), Eds: D. Prats Rico, University of Alicante, Spain, C.A. Brebbia, Wessex Institute of Technology, UK and Y. Villacampa Esteve, University of Alicante, Spain, 672 pp.

Geier, T., Birk, S., Liedl, R. et Sauter, M. – Quantification of temporal distribution of recharge in karst systems from spring hydrographs. *Journal of Hydrology* (2008), 348, doi:10.1016/j.jhydrol.2007.10.015, 452-463

Gèze, B. – Les mésaventures des sources de l'Estavelle et de l'inversac en Languedoc méditerranéen. *International Journal of Speleology* (1987), 16, 101-109

Gigout, M. et Desprez, N. – Notice explicative de la carte géologique 1/50 000 XXII-20 « La Ferté-Saint-Aubin ». *BRGM* (1971), 12 pp.

Göbel, A., McArdell, C.S., Joss, A., Siegrist, H. et Giger, W. – Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethopim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment* (2007), 372, doi:10.1016/j.scitotenv.2006.07.039, 361-371

Gonzalez, R. – Etude de l'organisation et évaluation des échanges entre la Loire moyenne et l'aquifère des calcaires de Beauce. *Thèse de doctorat* (1991), Université d'Orléans, 200 pp.

Greene, E.A. – Trace recharge from sinking streams over spatial dimensions of kilometers in a karst aquifer. *Ground Water* (1997), 35, n°5, 898-904

Grosbois, C. – Géochimie des eaux de la Loire : contributions naturelles et anthropiques – Quantification de l'érosion. *Thèse de doctorat* (1998), Université de Tours, 232 pp.

Grosbois, C., Négrel, P., Fouillac, C. et Grimaud, D. – Dissolved load of the Loire river : chemical and isotopic characterization. *Chemical Geology* (2000), 170, 179-201

Grünheid, S., Amy, G. et Jekel, M. – Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. *Water Research* (2005), 39, doi:10.1016/j.watres.2005.05.030, 3219-3228

Habets, F., Ducrocq, V. et Noilhan, J. – Prévisions hydrologiques et échelles spatiales : l'exemple des modèles opérationnels de Météo-France. *Compte-Rendus Géoscience* (2005), 337, doi:10.1016/j.crte.2004.08.009, 181-192

Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhof, H.C. et Jorgensen, S.E. – Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. *Chemosphere* (1998), 36, n°2, 357-393

Hanke, I., Wittmer, I., Bischofberger, S., Stamm, C. et Singer, H. – Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. *Chemosphere* (2010), 81, doi:10.1016/j.chemosphere.2010.06.067, 422-429

Heberer, T. – Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* (2002), 131, 5-17

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. et Kratz, K.-L. – Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *The Science of the Total Environment* (1999), 225, 109-118

Hurrell, J.W. – Decadal trends in the North Atlantic oscillation: regional temperatures and precipitation. *Science* (1995), New Series, 269, n°5224, 676-679

IPCC 2007 – Bilan 2007 des changements climatiques, Rapport de synthèse. *Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat* (2007) [Équipe de rédaction principale, Pachauri, R.K. et Reisinger, A. GIEC, Genève, Suisse, 103 pp.

IPCC 2000 – Special Report on Emission Scenario. *A Special Report of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (2000), 20 pp.

Joigneaux, E., Albéric, P., Pauwels, H., Pagé, C., Terray, L. et Bruand, A. - Impact of climate change on groundwater point discharge: backflooding of karstic springs (Loiret, France). *Hydrology and Earth System Sciences* (2011), 15, doi:10.5194/hess-15-2459-2011, 2459-2470

Jones, C.A., Nimick, D.A et McCleskey, R.B. – Relative effect of temperature and pH on diel cycling of dissolved trace elements in Prickly Pear Creek, Montana. *Water, Air, and Soil Pollution* (2004), 153, 95-113

Joodi, A.S. – Apport de l'équation de Brinkman à la modélisation de l'écoulement d'eau et du transport de soluté dans l'aquifère karstique: application au système karstique du Val d'Orléans. *Thèse de doctorat* (2009), Université d'Orléans, 152 pp.

Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C., Ternes, T. et Siegrist, H. – Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* (2005), 39, doi:10.1016/j.watres.2005.05.031, 3139-3152

Journal Officiel des Communautés Européennes. Directive 2000/60/EC du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau (2000), 72 pp.

Katz, B.G., Catches, J.S., Bullen, T.D. et Michel, R.L. – Changes in the isotopic and chemical composition of groundwater resulting from a recharge pulse from a sinking stream. *Journal of Hydrology* (1998), 211, 178-207

Katz, B.G. et Griffin, D.W. – Using chemical and microbiological indicators to track the impacts from the land application of treated municipal wastewater and other sources on groundwater quality in a karstic springs basin. *Environmental Geology* (2008), 55, DOI 10.1007/s00254-007-1033-y, 801-821

Katz, B.G., Griffin, D.W. et Davis, J.H. – Groundwater quality impacts from the land application of treated municipal wastewater in a large karstic spring basin : chemical

and microbiological indicators. *Science of the Total Environment* (2009), 407, doi:10.1016/j.scitotenv.2009.01.022, 2872-2886

Kiraly, L. et Mueller, I. – Hétérogénéité de la perméabilité et de l'alimentation dans le karst: effet sur la variation du chimisme des sources karstiques. *Bulletin du Centre d'Hydrogéologie* (1979), 3, 237-285

Kiraly, L. – Karstification and groundwater flow. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers* (2003), 1, n°3, 26 pp.

Kistler, R., Kalnay, E., Collins, W., Saha, S., White, G., Woollen, J., Chelliah, M., Ebisuzaki, W., Kanamitsu, M., Kousky, V., van den Dool, H., Jenne, R. et Fiorino, M. – The NCEP-NCAR 50-year reanalysis: monthly means CD-ROM and Documentation. *Bulletin of the American Meteorological Society* (2001), 82, n°2, 247-268

Kolpin, D.W., Thurmann, E.M. et Linhart, S.M. – The environmental occurrence of herbicides : the importance of degradates in groundwater. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* (1998), 35, 385-390

Kolpin, D.W., Skopec, M., Meyer, M.T., Furlong, E.T. et Zaugg, S.D. – Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during different flow conditions. *Science of the Total Environment* (2004), 328, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.01.015, 119-130

Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B. et Vogel, B. – Investigation on the behaviour of selected pharmaceuticals in the groundwater after infiltration of treated wastewater. *Water Science and Technology* (2004), 50, n°2, 221-228

Lachambre, M. et Fisson, C. – La contamination chimique : quel risque en estuaire de Seine ? Fiche substance : produits pharmaceutiques. *Groupe d'Intérêt Public Seine-Aval* (2007), 13 pp.

Lahey, B. et Krothe, N.C. – Stable isotopic variation of storm discharge from a perennial karst spring, Indiana. *Water Resources Research* (1996), 32, n°3, 721-731

Lam, M.W., Young, C.J., Brain, R.A., Johnson, D.J., Hanson, M.A., Wilson, C.J., Richards, S.M., Solomon, K.R. et Mabury, S.A. – Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2004), 23, n°6, 1431-1440

Lang Y.-C., Liu, C.-Q., Zhao, Z.-Q., Li, S.-L et Han, G.-L. – Geochemistry of surface and groundwater in Guiyang, China : water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system. *Applied Geochemistry* (2006), 21, 887-903

Lapworth, D.J. et Gooddy, D.C. – Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. *Environmental Pollution* (2006), 144, doi:10.1016/j.envpol.2005.12.055, 1031-1044

Lepiller, M. – Val d'Orléans. *Aquifères et eaux souterraines en France*, BRGM (2006), J.-C. Roux (Ed), 200-214

Le Borgne, F. – Réponses hydrogéochimiques de la nappe phréatique du Val d'Orléans aux sollicitations de son environnement. Développement du site expérimental de la carrière Morillon-Corvol de Sandillon (45). *Thèse de doctorat* (2001), Université Paris 7, 496 pp.

Le Borgne, F., Treuil, M., Joron, J.-L. et Lepiller, M. – Bilan des impacts hydrogéochimiques naturels et anthropiques à l'intérieur du réseau karstique du Val d'Orléans établi à l'aide des éléments majeurs : confirmation et tentative de quantification du modèle de « confinement dynamique ». *Bulletin de la Société Géologie de France* (2006), 177, n°1, 37-50

Lindberg, R.H., Wennberg, P., Johansson, M.I., Tysklind, M. et Andersson, B.A.V. – Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plant in Sweden. *Environmental Science and Technology* (2005), 39, n°10, 3421- 3429

Löffler, D., Römbke, J., Meller, M. et Ternes, T.A. – Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. *Environmental Science and Technology* (2005), 39, n°14, DOI: 10.1021/es0484146, 5209-5218

Long, A.J. et Putnam, L.D. – Linear model describing three components of flow in karst aquifers using ^{18}O data. *Journal of Hydrology* (2004), 296, 254-270

Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S. et Bidoglio, G. – EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* (2009), 157, doi:10.1016/j.envpol.2008.09.020, 561-568

Lourino-Cabana, B., Lesven, L., Billon, G., Proix, N., Recourt, P., Ouddane, B., Fischer, J.C. et Boughriet, A. – Impact of metal contamination in calcareous waters of

Deûle River (France) : water quality and thermodynamic studies on metallic mobility. *Water, Air and Soil Pollution* (2010), 206, 2010 DOI 10.1007/s11270-009-0095-8, 187-201

McCarthy, J.F. et Zachara, J.M. – Subsurface transport of contaminants – Mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. *Environmental Science and Technology* (1989), 23, n°5, 496-502

Marboutin, F. – Rapport sur les eaux de la ville d'Orléans. *Michau & Cie* (1902a), Orléans, 13 pp.

Marboutin, F. – Etudes hydrogéologiques. *Mission du Val d'Orléans* (1902b), Paris, *Commission scientifique du perfectionnement de l'observatoire de Montsouris, campagne d'hiver 1901-1902 et d'été 1902*

Martin, J.C., Giot, D. et Le Nindre Y.M. – Etudes préalables à la réalisation d'un modèle de gestion de la nappe de Beauce. Géométrie du réservoir et limites de la nappe de Beauce. *BRGM rapport R40571* (1999), 123 pp.

Martin, J.C., Noyer, M.L, Amraoui, N. et Pathirana, N. – Caractérisation du risque d'inondation par remontée de nappe sur le Val d'Orléans. *BRGM rapport RP52121FR* (2003), 169 pp.

Massei, N., Wang, H.Q., Dupont, J.P., Rodet, J. et Laignel, B. – Assessment of direct transfer and resuspension of particles during turbid floods at a karstic spring. *Journal of Hydrology* (2003), 275, 109-121

Mearns, L. O., Bogardi, I., Giorgi, F., Matyasovszky, I. et Palecki, M. – Comparison of climate change scenarios generated from regional climate model experiments and statistical downscaling. *Journal of Geophysical Research* (1999), 104(D6), doi:10.1029/1998JD200042, 6603-6621

Michelangeli, P. A., Vautard, R. et Legras, B. – Weather regimes : recurrence and quasi stationarity. *Journal of the Atmospheric Sciences* (1995), 52, n°8, 1237-1256

Millot, R., Petelet-Giraud, M., Guerrot, C. et Négrel, P. – Multi-isotopic composition ($\delta^7\text{Li}$ - $\delta^{11}\text{B}$ - δD - $\delta^{18}\text{O}$) of rainwaters in France : origin and spatio-temporal characterization. *Applied Geochemistry* (2010), 25, doi:10.1016/j.apgeochem.2010.08.002, 1510-1524

Milly, P.C.D., Wetherald, R.T., Dunne, K.A. et Delworth, T.L. – Increasing risk of great flood in a changing climate. *Letters to Nature* (2002), 415, 514-517

Mirgain, I., Green, G. et Monteil, H. Biodegradation of the herbicide atrazine in groundwater under laboratory conditions. *Environmental Technology* (1995), 16, 967-976

Moatar, F., Poirel, A. et Obled, C. – Analyse de séries temporelles de mesures de l'oxygène dissous et du pH sur la Loire au niveau du site nucléaire de Dampierre (Loiret) : 1. Compréhension des variations temporelles des teneurs en oxygène dissous et du pH en relation avec les données hydrométéorologiques. *Hydroécologie Appliquée* (1999), Tome 1-2, 11, 127-151

Moatar, F., Miquel, J. et Poirel, A. – A quality-control for physical and chemical monitoring data. Application to dissolved oxygen levels in the River Loire (France). *Journal of Hydrology* (2001), 252, 25-36

Moatar, F. et Gailhard, J. – Water temperature behaviour in the river Loire since 1976 and 1881. *Compte-Rendus Géoscience* (2006), 338, 319-328

Moatar, F., Birgand, F., Meybeck, M., Fauchaux, C. et Raymond, S. – Incertitudes sur les métriques de qualité des cours d'eau (Médianes et quantiles de concentrations, flux, cas des nutriments) évaluées à partir de suivis discrets. *La Houille Blanche* (2009a), 3, DOI : 10.1051/lhb/2009029, 68-76

Moatar, F., Meybeck, M. et Poirel, A. – Variabilité journalière de la qualité des rivières et son incidence sur la surveillance à long terme : exemple de la Loire Moyenne. *La Houille Blanche* (2009b), 4, DOI : 10.1051/lhb/2009050, 89-97

Mohseni, O. et Stefan, H.G. – Stream temperature/air temperature relationship : a physical interpretation. *Journal of Hydrology* (1999), 218, 128-141

Moisselin, J.-M., Schneider, M., Canellas, C. et Mestre, O. – Les changements climatiques en France au XXème siècle – Etude des longues séries homogénéisées de données de température et de précipitations. *La Météorologie* (2002), n°38, 45-56

Moisselin, J.M. et Dubuisson, B. – Evolution des valeurs extrêmes de température et de précipitations au cours du XXème siècle en France. *La Météorologie* (2006), 54, 33-42

Mompelat, S., Le Bot, B. et Thomas, O. – Occurrence and fate of pharmaceuticals products and by-products, from resource to drinking water. *Environmental International* (2009), 35, doi:10.1016/j.envint.2008.10.008, 803-814

Moore, P.J., Martin, J.B. et Sreaton, E.J. – Geochemical and statistical evidence of recharge, mixing, and controls on spring discharge in an eogenetic karst aquifer. *Journal of Hydrology* (2009), 376, doi:10.1016/j.jhydrol.2009.07.052, 443-455

Najac, J. – Impact du changement climatique sur le potentiel éolien en France : une étude de régionalisation. *Thèse de doctorat* (2008), Université Paul Sabatier – Toulouse III, 238 pp.

Négrel, P. et Grosbois, C. – Changes in chemical and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire river basin (France). *Chemical Geology* (1999), 156, 231-249

Négrel, P., Barbier, J. et Petelet-Giraud, E. – Caractérisation géochimique et isotopique des relations eaux de surface – eaux souterraines de la zone humide de la Loire au niveau du Bec d'Allier. *BRGM Rapport RP50668-FR* (2001), 71 pp.

Négrel, P., Petelet-Giraud, E., Barbier, J. et Gautier, E. – Surface water-groundwater interactions in an alluvial plain : chemical and isotopic systematics. *Journal of Hydrology* (2003), 277, 248-267

Niedan, V. et Schöler, H.F. – Natural formation of chlorobenzoic acids (CBA) and distinction between PCB-degraded CBA. *Chemosphere* (1997), 35, n°6, 1233-1241

Ockene, I.S., Chiriboga, D.E., Stanek, E.J., Harmatz, M.G., Nicolosi, R., Saperia, G., Well, A.D., Freedson, P., Merriam, P.A., Reed, G., Ma, Y., Matthews, C.E., et Hebert, J.R. – Seasonal variation in serum cholesterol levels - Treatment implications and possible mechanisms. *Archives of Internal Medicine* (2004), 164, 863-870

Pagé, C., Terray, L. et Boé, J. – Projections climatiques à échelle fine sur la France pour le 21^{ème} siècle: les scénarii SCRATCH08. *Technical Report TR/CMGC/08/64* (2008), *Centre Européen de Recherche et de Formation Avancée en Calcul Scientifique* (CERFACS), 21 pp.

Pagé, C., Terray, L., et Boé, J. – dsclim: A software package to downscale climate scenarios at regional scale using a weather-typing based statistical methodology. *Technical Report TR/CMGC/09/21* (2010), *Centre Européen de Recherche et de*

Formation Avancée en Calcul Scientifique (CERFACS),
http://www.cerfacs.fr/~page/dsclim/dsclim_doc-latest.pdf, 58 pp.

Panno, S.V. et Kelly, W.R. – Nitrate and herbicide loading in two groundwater basins of Illinois' sinkhole plain. *Journal of Hydrology* (2004), 290, doi:10.1016/j.jhydrol.2003.12.017, 229-242

Parkhurst, D.L. et Appelo, C.A.J. – User's guide to PHREEQC (Version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *USGS Water-Resources Investigations Report* (1999), 99-4259, 326 pp.

Paxeus, N. – Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science and Technology* (2004), 50, n°5, 253-260

Perrin, J., Jeannin, P.-Y. et Cornaton, F. – The role of tributary mixing in chemical variations at a karst spring, Milandre, Switzerland. *Journal of Hydrology* (2007), 332, 158-173

Phillips, J.D. et Walls, M.D. – Flow partitioning and unstable divergence in fluviokarst evolution in central Kentucky. *Nonlinear Processes in Geophysics* (2004), 11, 371-381

Planton, S., Déqué, M., Chauvin, F. et Terray, L. – Expected impacts of climate change on extreme climate events. *Compte-Rendus Géoscience* (2008), 340, doi:10.1016/j.crte.2008.07.009, 564-574

Quintana, J.B., Weiss, S. et Reemtsma, T. – Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceuticals and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research* (2005), 39, doi:10.1016/j.watres.2005.04.068, 2654-2664

Quintana-Segui, P., Le Moigne, P., Durand, Y., Martin, E., Habets, F., Baillon, M., Canellas, C., Franchisteguy, L. et Morel, S. – Analysis of near-surface atmospheric variables : validation of the SAFRAN analysis over France. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* (2008), 47, DOI: 10.1175/2007JAMC1636.1, 92-107

Quintana Seguí, P., Ribes, A., Martin, E., Habets, F. et Boé, J. – Comparison of three downscaling methods in simulating the impact of climate change on the hydrology of Mediterranean basins. *Journal of Hydrology* (2010), 383, doi:10.1016/j.jhydrol.2009.09.050, 111-124

Rawland, H.A.L., Omoregie, E.O., Millot, R., Jimenez, C., Mertens, J., Baciú, C., Hug, S.J. and Berg, M. – Geochemistry and arsenic behavior in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania). *Applied Geochemistry* (2011), 26, doi:10.1016/j.apgeochem.2010.10.006, 1-17

Redshaw, C.H., Cooke, M.P., Talbot, H.M., McGrath, S. et Rowland, S.J. – Low biodegradability of fluoxetine HCl, diazepam and their human metabolites in sewage sludge-amended soil. *Journal of Soils and Sediments* (2008), 8, DOI 10.1007/s11368-008-0024-2, 217-230

Royer, J.-F., Biaou, A., Chauvin, F., Schertzer, D. et Lovejoy, S. – Multifractal analysis of the evolution of simulated precipitation over France in a climate scenario. *Compte-Rendus Géoscience* (2008), 340, doi:10.1016/j.crte.2008.05.002, 431-440

Sainjon H. – La Loire, le Loiret et les courants souterrains du val d'Orléans. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences* (1880), 91, n°4, 242-245

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. et Imboden, D.M. – Environmental organic chemistry. *Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc* (1993), NY, 681 pp.

Shorthouse, C.A. et Arnell, N.W. – Spatial and temporal variability in European river flows and the North Atlantic oscillation. *FRIEND '97—Regional Hydrology: Concepts and Models for Sustainable Water Resource Management* (Proceedings of the Postojna, Slovenia, Conference, September-October 1997), IAHS Publications (1997), 246, 77-85

Sanchez, E., de Coetlogon, G. et Terray, L. – Approche par la classification des régimes de temps. *Annexe G du Projet IMFREX, Impact des changements anthropiques sur la fréquence des phénomènes extrêmes de vent de température et de précipitations* (2005), <http://imfrex.mediasfrance.org/web/>, 26 pp.

Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R. et Heberer, T. – Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and

ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* (2005), 60, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.12.042, 245-253

Schiller, A.M. – Dissolved trace elements in the Mississippi River : seasonal, interannual and decadal variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1997), 61, 4321-4330

Smedley, P.L. et Edmunds, W.M. – Redox patterns and trace-element behaviour in the East Midlands triassic sandstone aquifer, U.K. *Ground Water* (2002), 40, n°1, 44-58

Spagnoli, B., Planton, S., Déqué, M., Mestre, O. et Moisselin, J.-M. – Detecting climate change at a regional scale : the case of France. *Geophysical Research Letters* (2002), 29, n°10, 1450, 10.1029/2001GL014619, 4 pp.

Stein, K., Ramil, M., Fink, G., Sander, M. et Ternes, T.A. – Analysis and sorption of psychoactive drugs onto sediment. *Environmental Science and Technology* (2008), 42, n°17, 6415-6423

Strub, M.P. – Enseignements nationaux de l'opération européenne de recherche des substances émergentes dans les milieux environnementaux EUMORE FATE. *Note de synthèse INERIS et Aquaref 08-0037A* (2008), 14 pp.

Stumm-Zollinger, E. et Fair, G.M. – Biodegradation of steroid hormones. *Journal (Water Pollution Control Federation)* (1965), 37, n°11, 1506-1510

Suarez, S., Lema, J.M. et Omil, F. – Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research* (2010), 44, doi:10.1016/j.watres.2010.02.040, 3214-3224

Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Chen, W. et Yu, G. – Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes. *Environmental Science and Technology* (2011), 45, 3341-3348

Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Dinh, Q.T., Clément, M. et Chevreuil, M. – Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of the Total Environment* (2008), 393, doi:10.1016/j.scitotenv.2007.12.009, 84-95

- Tappe , W., Groeneweg, J. et Jantsch, B. – Diffuse atrazine pollution in German aquifers. *Biodegradation* (2002), 13, 3-10
- Ternes, T.A. – Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* (1998), 32, n°11, 3245-3260
- Tisseuil, C., Vrac, M., Lek, S. et Wade, A. – Statistical downscaling of river flows. *Journal of Hydrology* (2010), 385, doi:10.1016/j.jhydrol.2010.02.030, 279-291
- Tissier, C., Morvan, C., Bocquené, G., Grossel, H., James, A. et Marchand, M. – Les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). *Fiches de Synthèse IFREMER* (2005), 89 pp.
- Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S. et Müller, S.R. – Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters. *Environmental Science and Technology* (2003), 37, n°6, DOI: 10.1021/es025834r, 2003
- Togola, A., Amalric, L. et Bristeau, S. – Les substances pharmaceutiques dans les eaux superficielles et souterraines du bassin Loire-Bretagne. *Rapport BRGM/RP-55578-FR* (2008), 51 pp.
- Trégouët, B. et Nirascou, F. – Les pesticides dans les eaux, Données 2005. *Les Dossiers IFEN* (2008), n°9, 36 pp.
- Trégouët, B., Dubois, A., Lacouture, L. et Feuillet, C. Les pesticides dans les milieux aquatiques, données 2007. *Commissariat général au Développement Durable* (2010), Etudes et Documents n°26, 48 pp.
- Ujevic, M., Duic, Z., Casiot, C., Sipos, L., Santo, V., Dadic, Z. et Halamic, J. – Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia. *Applied Geochemistry* (2010), 25, doi:10.1016/j.apgeochem.2010.04.008, 1017-1029
- Vautard, R. – Multiple weather regimes over the North Atlantic: analysis of precursors and successors. *Monthly Weather Review* (1990), 118, 2056-2081
- Vesper, D.J. et White, W.B. – Spring and conduit sediments as storage reservoirs for heavy metals in karst aquifers. *Environmental Geology* (2004), 45, DOI 10.1007/s00254-003-0899-6, 481-493

- Vulliet, E. et Cren-Olivé, C. – Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution* (2011), 159, n°10, 2929-2934
- Walker, G.T. et Bliss, E.W. – World weather V. *Memoirs of the Royal Meteorological Society* (1932), IV, n°36, 53-84
- Wang, Y.-J., Zhou, D.-M., Sun, R.-J., Jia, D.-A., Zhu, H.-W. et Wang, S.-Q. – Zinc adsorption on goethite as affected by glyphosate. *Journal of Hazardous Materials* (2008), 151, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.060, 179-184
- Webb, B.W., Hannah, D.M., Moore, R.D., Brown, L.E. et Nobilis, F. – Recent advances in stream and river temperature research. *Hydrological Processes* (2008), 22, DOI: 10.1002/hyp.6994, 902-918
- Wiegel, S., Aulinger, A., Brockmeyer, R., Harms, H., Löffler, J., Reincke, H., Schmidt, R., Stachel, B., von Tümpling, W. et Wanke, A. – Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. *Chemosphere* (2004), 57, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.05.017, 107-126
- Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A. et Sekizawa, J. – Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment : laboratory photolysis, biodegradation and sorption experiments. *Water Research* (2009), 43, doi:10.1016/j.watres.2008.10.039, 351-362
- Zaranyika, M.F. et Nyandoro, M.G. – Degradation of glyphosate in the aquatic environment – An enzymatic kinetic-model that takes into account microbial degradation of both free and colloidal (or sediment) particle adsorbed glyphosate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (1993), 41, n°5, DOI: 10.1021/jf00029a030, 838-342
- Zhang, Y., Geissen, S.-U. et Gal, C. – Carbamazepine and diclofenac : removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* (2008), 73, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.07.086, 1151-1161
- Zunino, C. – Contribution à l'étude hydrogéologique du Val d'Orléans (Etablissement d'un modèle mathématique de simulation de nappe). *Thèse de doctorat* (1979), Université d'Orléans, 98 pp.

Sites internet et banques de données:

Banque de données sur l'hydrologie: <http://www.hydro.eaufrance.fr/>

Banque de données du Sous-Sol (BRGM) : <http://infoterre.brgm.fr>

Banque de données sur la qualité des eaux de surface (AELB) : <http://osur.eau-loire-bretagne.fr/exportosur/action/Geographie>

Portail national d'Accès aux données sur les Eaux Souterraines (BRGM) : <http://www.adess.eaufrance.fr/>

Site de l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire, de l'alimentation, de l'environnement et du travail) - anciennement AFSSA : <http://www.anses.fr/>

Site Météo France : www.meteofrance.fr

BIAM (Banque de Données Automatisée sur les Médicaments) – Fiche Ibuprofène.
<http://www.biam2.org/www/Sub1878.html> (2001)

Base de données AGRITOX sur les produits phytosanitaires (ANSES) : <http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>

Liste des principaux acronymes

AELB : Agence de l'Eau Loire Bretagne

AEP : Alimentation en Eau Potable (forage ou captage)

AFFSA/ANSES : Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments / Agence Nationale chargée de la Sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'Environnement et du travail

AMPA : Acide 2-amino-3-(5-méthyl-3-oxo-1,2-oxazol-4-yl)propanoïque

ARPEGE : Action de Recherche Petite Echelle Grande Echelle

CERFACS : Centre Européen de Recherche et de Formation Avancée en Calcul Scientifique

ESA : Ethane Sulfonique Acide (Métabolite des chloroacétanilides)

GCM : Global Climatic Model/ Modèle climatique global

GES : Gaz à Effet de Serre

IPCC/GIEC : Intergovernmental Panel on Climate Change / Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

NAO : North Atlantic Oscillation/Oscillation Nord Atlantique

OXA : Oxanilique Acide (Métabolite des chloroacétanilides)

PSL : Pression réduite au niveau de la mer

RCM : Regional Climatic Model/ Modèle climatique régional

STEP : Station d'Epuration

SRES : Special Report on Emission Scenario

Annexes

**Annexe 1 : Paramètres physico-chimiques mesurés dans les eaux
du Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

Lieu	Date	Heure	pH	Cond (μ S/cm)	Temp (°C)	Eh brut (mV)	O ₂ %
Bouillon	12/03/2008	15h	7.12	330	10.3	129	60
Bouillon	27/03/2008	15h	7.21	267	9.9	82	68
Bouillon	24/04/2008	15h	7.88	195	11	55	53
Bouillon	22/05/2008	10h	7.63	266	14.5	159	25
Bouillon	04/06/2008	10h	7.7	273	14.9	310	
Bouillon	18/06/2008	10h	7.83	265	15	270	43
Bouillon	01/07/2008	10h	7.69	306	15.5	245	15.5
Bouillon	24/07/2008	10h	7.74	319	16.6	261	28
Bouillon	19/08/2008	11h	7.71	337	17.2	230	7.6
Bouillon	20/08/2008	9h40	7.78	337	17.2	145	7
Bouillon	21/08/2008	11h10	7.66	337	17.4	180	
Bouillon	22/08/2008	9h50	7.66	338	17.1	150	
Bouillon	23/08/2008	17h	7.79	336	17.2	129	
Bouillon	24/08/2008	10h30	7.82	338	17.2	140	
Bouillon	25/08/2008	13h45	7.81	339	17.2	144	
Bouillon	26/08/2008	11H	7.83	337	17.2	194	46
Bouillon	27/08/2008	10h50	7.79	337	17.2	159	29
Bouillon	28/08/2008	11H30	7.75	335	17.2	123	26
Bouillon	01/09/2008	14h15	7.81	336	17.3	130	31
Bouillon	02/09/2008	11H	7.8	337	17.3	103	26
Bouillon	14/10/2008	15h15	7.68	227	15.6	339	64
Bouillon	29/10/2008	11h	7.84	334	14.7	305	72
Bouillon	05/11/2008	16h	7.93	289	14.1	118	48.0
Bouillon	06/11/2008	15h30	7.89	291	13.8	157	
Bouillon	08/11/2008	16h50		265	13.5	200	94.0
Bouillon	09/11/2008	16h35		252	13.4	163	56.0
Bouillon	10/11/2008	14h20	7.89	248	13.4	150	55.0
Bouillon	11/11/2008	15h10	7.88	246	13.2	156	52.5
Bouillon	20/11/2008	13h50		275	12.9	188	50.5
Bouillon	03/12/2008	15h30	7.7	214	11.7	190	
Bouillon	16/02/2009	14h30	7.66	177	8.2	276	74
Bouillon	03/03/2009	14h30	8.07	198	8.7	205	71
Bouillon	17/03/2009	10h30	7.95	201	9.3	185	62
Bouillon	31/03/2009	10h45	7.5	201	10	165	67
Bouillon	21/04/2009	10h30	7.91	279	11.5	258	38
Bouillon	06/05/2009	14h15	7.95	269	12.3	257	34
Bouillon	18/05/2009	15h15	7.82	299	13.2	260	
Bouillon	08/06/2009	11h	7.73	262	14.9	202	27
Bouillon	24/06/2009	11h	7.65	251	15.9	265	20
Bouillon	08/07/2009	14h45	7.8	325	16.7	260	
Bouillon	21/07/2009	15h30	7.74	288	17.1	323	

**Annexe 1 : Paramètres physico-chimiques mesurés dans les eaux
du Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

Lieu	Date	Heure	pH	Cond (μ S/cm)	Temp (°C)	Eh brut (mV)	O ₂ %
Bouillon	07/09/2009	15h30	7.68	312	18.10	350	
Bouillon	09/09/2009	14h	7.84	313	18.00	315	
Bouillon	10/09/2009	14h	7.87	315	17.80	254	
Bouillon	28/09/2009	15h	7.79	330	17.4	352	19.9
Bouillon	06/10/2009	14h30	7.87	335	17.1	260	29.5
Bouillon	16/11/2009	15h	7.90	315	14.1	252	55
Bouillon	03/12/2009	11h15	7.83	312	13.4	218	48
Bouillon	09/01/2010	16h	7.81	286	10.3	338	68
Bouillon	11/01/2010	13h	7.79	288	10.2	257	67.5
Bouillon	22/01/2010	11h	7.81	305	9.6	260	68
Bouillon	15/02/2010	11h30	7.64	295	8.8	262	74
Bouillon	01/03/2010	11h30	7.87	295	8.8	246	78
Bouillon	15/03/2010	13h	7.93	295	8.9	227	83.6

Loire	12/03/2008	14h	7.97	287	10.5	93	100
Loire	27/03/2008	14h	7.7	214	8.1	106	112
Loire	24/04/2008	16h	8.4	153	14.5	65	98
Loire	22/05/2008	11h30	8.56	211	20.9	127	122
Loire	04/06/2008	11h30	7.83	192	16.9	283	
Loire	18/06/2008	11h30	8.04	230	18.2	323	107
Loire	01/07/2008	15h50	9.48	302	28	163	190
Loire	24/07/2008	10h45	9.02	292	22.2	179	88
Loire	19/08/2008	9h	8.1	307	19.8	187	78.5
Loire	20/08/2008	10h45	8.18	309	19.3	141	85
Loire	21/08/2008	14h	8.85	301	22.4	141	125
Loire	22/08/2008	12h15	8.03	305	20.4	123	97
Loire	23/08/2008	15h15	8.74	293	21.2	115	129
Loire	24/08/2008	11H20	8.15	299	19.5	139	
Loire	25/08/2008	15h30	8.81	283	22.9	115	
Loire	26/08/2008	14h	8.65	293	22.2	191	130
Loire	27/08/2008	14h30	8.8	289	23.6	140	140
Loire	28/08/2008	14H30	8.83	389	24	118	142
Loire	01/09/2008	15h15	8.86	302	22.6	110	139
Loire	02/09/2008	14h30	8.92	301	21.9	80	129
Loire	29/09/2008	14h	9.05	297	18.2	350	120
Loire	14/10/2008	14h	7.78	280	17.3	320	98
Loire	29/10/2008	13h30	7.92	255	10.7	360	107
Loire	05/11/2008	17h30	7.84	212	10.3	123	84.0
Loire	06/11/2008	14h45	7.82	225	10.8	135	
Loire	08/11/2008	12h45	7.82	244	10.3	188	84.5
Loire	09/11/2008	15h45	7.88	220	10.6	176	85.5

**Annexe 1 : Paramètres physico-chimiques mesurés dans les eaux
du Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

Lieu	Date	Heure	pH	Cond (μ S/cm)	Temp (°C)	Eh brut (mV)	O ₂ %
Loire	10/11/2008	15h45	7.85	208	11.1	144	91.0
Loire	11/11/2008	14h15	7.88	246	11.2	146	89.5
Loire	20/11/2008	14h45		279	10.1	155	78
Loire	03/12/2008	10h30	7.38	270	5.3	197	75
Loire	16/02/2009	13h30	7.19	160	7.3	205	93
Loire	03/03/2009	13h30	8.7	170	8.7	188	101
Loire	17/03/2009	9h30	8.15	178	10.4	186	102
Loire	31/03/2009	9h30	6.91	164	9.3	169	91
Loire	21/04/2009	9h15	8.05	240	14.8	263	66
Loire	06/05/2009	15h	8.24	305	18.6	222	89
Loire	18/05/2009	14h40	8.17	266	18.9	313	
Loire	08/06/2009	10h10	8.56	259	17.4	180	90
Loire	24/06/2009	10h	9.02	231	20.4	260	103
Loire	08/07/2009	14h	9.11	269	22.5	293	
Loire	21/07/2009	15h	9.06	276	25.4	277	
Loire	07/09/2009	15h30	9.06	278	21.40	290	
Loire	09/09/2009	15h	9.19	274	23.00	248	
Loire	10/09/2009	14h30	9.04	284	21.50	238	
Loire	28/09/2009	14h	9.32	299	19.4	297	171
Loire	06/10/2009	13h45	9.00	302	17.7	290	131
Loire	16/11/2009	14h15	8.48	361	12.3	282	91
Loire	03/12/2009	10h30	8.26	277	8.4	282	80
Loire	09/01/2010	18h	8.40	258	1.1	287	98
Loire	22/01/2010	10h15	8.05	254	4.3	300	92.5
Loire	15/02/2010	10h30	8.00	260	1.1	302	95
Loire	01/03/2010	10h30	8.20	212	8.8	329	90
Loire	15/03/2010	11h	8.15	264	6.4	216	125

Dhuy	12/03/2008	14h45	6.72	250	9.8	88	89
Dhuy	27/03/2008	14h45	6.88	230	8.2	108	84
Dhuy	24/04/2008	14h	7.45	173	13.9	132	91
Dhuy	22/05/2008	9h	7.43	291	19.7	210	76
Dhuy	04/06/2008	9h	7.37	292	16.4	362	
Dhuy	18/06/2008	9h	7.31	321	18	264	80
Dhuy	01/07/2008	9h	7.44	695	21.4	248	38
Dhuy	24/07/2008	9h30	8.12	391	19.5	288	80
Dhuy	19/08/2008	10h30	7.42	380	17.9	203	42
Dhuy	20/08/2008	9h	7.45	370	17.9	208	25
Dhuy	21/08/2008	10h45	7.61	435	17.3	170	52
Dhuy	22/08/2008	9h15	7.48	373	18.8	140	34.7
Dhuy	23/08/2008	12h15	7.64	281	18.5	156	57.5

**Annexe 1 : Paramètres physico-chimiques mesurés dans les eaux
du Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

Lieu	Date	Heure	pH	Cond (μS/cm)	Temp (°C)	Eh brut (mV)	O ₂ %
Dhuy	24/08/2008	9h15	7.57	278	16.6	139	
Dhuy	25/08/2008	12h	7.49	260	19	142	
Dhuy	26/08/2008	13h20	7.46	303	21.5	177	70
Dhuy	27/08/2008	11h40	7.36	306	19.2	162	44
Dhuy	28/08/2008	15h15	7.56	321	22.9	186	74
Dhuy	01/09/2008	14h	7.68	362	20.4	143	80
Dhuy	02/09/2008	10h15	7.51	377	18.8	92	63
Dhuy	29/09/2008	16h	8.4	530	16.9	335	130
Dhuy	14/10/2008	14h45	7.49	466	16	251	45
Dhuy	29/10/2008	14h15	7.74	300	10.6	313	57
Dhuy	20/11/2008	13h30		331	9.5	259	45
Dhuy	03/12/2008	15h	7.52	350	6.1	192	70
Dhuy	16/02/2009	14h	7.73	161	4.6	270	87
Dhuy	03/03/2009	14h	8.16	208	8.8	203	90
Dhuy	17/03/2009	11h15	7.95	185	10.9	180	85
Dhuy	31/03/09	11h30	7.65	217	9.8	165	101
Dhuy	21/04/2009	10h45	7.75	326	15	248	51
Dhuy	06/05/2009	14h	7.45	290	17.8	308	44
Dhuy	18/05/2009	16h	7.41	272	15.4	240	
Dhuy	08/06/2009	11H30	7.54	250	16.1	200	65
Dhuy	24/06/2009	11h30	7.4	276	19.6	288	87
Dhuy	08/07/2009	15h30	7.64	398	22.5	235	
Dhuy	21/07/2009	16h15	8.44	376	24.1	234	
Dhuy	07/09/2009	16h	7.71	412	21.40	243	
Dhuy	09/09/2009	16h	8.32	404	20.60	226	
Dhuy	10/09/2009	15h	8.00	410	19.90	238	
Dhuy	28/09/2009	15hh30	7.84	424	18.6	247	72
Dhuy	06/10/2009	15h30	7.88	414	19.3	255	95
Dhuy	16/11/2009	16h	7.65		11.7	260	46
Dhuy	03/12/2009	13h	7.52	341	8.9	220	51
Dhuy	22/01/2010	13h	7.8	315	6.4	241	71.8
Dhuy	15/02/2010	12h	7.91	305	1.4	251	86
Dhuy	01/03/2010	12h	7.51	256	7.1	237	89.6
Dhuy	15/03/2010	13h30	7.9	301	7.5	212	79

La Harre	21/08/2008	11h45	7.12	1150	13.8	166	27
La Harre	23/08/2008	16h10	7.19	1177	14.2	165	15.5
La Harre	26/08/2008	15h	7.02	1105	15.3	191	55
La Harre	28/08/2008	13h30	7.2	1095	16.1	149	41
Malassis	20/08/2008	15h	7.45	324	19.6	166	38
Malassis	22/08/2008	11h30	7.67	328	17.5	126	23

**Annexe 1 : Paramètres physico-chimiques mesurés dans les eaux
du Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

Lieu	Date	Heure	pH	Cond (μ S/cm)	Temp (°C)	Eh brut (mV)	O ₂ %
Malassis	23/08/2008	14h	7.73	338	19.1	126	37.5
Malassis	25/08/2008	16h	7.39	324	18.8	133	
Malassis	27/08/2008	14h	7.18	321	18.9	144	50
Malassis	01/09/2008	15h45	7.42	326	17.9	91	47
Croix d'Azon	19/08/2008	12h	7.5	607	13	107	31
Croix d'Azon	22/08/2008	11h	6.63	605	13.5	67	60
Croix d'Azon	23/08/2008	13h15	7.45	602	13.4	147	60
Croix d'Azon	25/08/2008	16h30	7.52	450	13.6	113	
Source Pont St Nicolas	23/08/2008	18h	7.78	350	16.2	146	12.3
Source Pont St Nicolas	24/08/2008	9h50	7.71	349	16.2	141	
Source Pont St Nicolas	25/08/2008	11h	7.67	350	16.2	142	
Source Pont St Nicolas	26/08/2008	10h15	7.76	350	16.2	187	45
Source Pont St Nicolas	27/08/2008	10h	7.75	350	16.2	134	27
Source Pont St Nicolas	28/08/2008	10h	7.69	345	16.2	98	18
Source Pont St Nicolas	01/09/2008	13h	7.78	348	16.4	127	29
Source Pont St Nicolas	02/09/2008	9h30	7.79	350	16.3	50	26

**Annexe 2 : Composition isotopique (δD et $\delta^{18}O$ vs SMOW) des eaux
du Val d'Orléans entre 2008 et 2009**

Date	Loire		Source du Bouillon	
	δD ‰ (+/- 0.8)	$\delta^{18}O$ ‰ (+/-0.1)	δD ‰ (+/- 0.8)	$\delta^{18}O$ ‰ (+/-0.1)
19/08/2008	-41.1	-6.1		
20/08/2008				
21/08/2008	-41.0	-6.1		
22/08/2008			-42.5	-6.3
23/08/2008	-42.0	-6.2		
24/08/2008			-42.4	-6.2
25/08/2008	-42.0	-6.2		
26/08/2008			-42.6	-6.3
27/08/2008				
28/08/2008			-42.5	-6.3
01/09/2008	-41.9	-6.2	-42.9	-6.4
02/09/2008	-41.8	-6.1	-43.1	-6.4
04/11/2008	-47	-7.1	-45.9	-7
05/11/2008	-50.2	-7.6	-46.3	-7
05/11/2008	-50.4	-7.7	-45.6	-7
06/11/2008	-51	-7.9	-46	-7
06/11/2008	-51.1	-7.9	-46.3	-7
07/11/2008	-51	-7.8	-46.5	-7.1
07/11/2008	-49.9	-7.8	-47	-7.1
08/11/2008			-47.9	-7.2
08/11/2008	-50.3	-7.8	-48.8	-7.3
09/11/2008			-48.6	-7.4
09/11/2008	-49.6	-7.7	-48.9	-7.4
10/11/2008			-48.8	-7.5
10/11/2008	-49.2	-7.6	-49.1	-7.5
11/11/2008			-49.1	-7.5
11/11/2008	-48.8	-7.6	-48.9	-7.5
12/11/2008			-48.6	-7.5
12/11/2008	-48.1	-7.5	-48.6	-7.5
13/11/2008	-48.1	-7.4	-48.6	-7.5
17/03/2009	-52.4	-7.9	-51.6	-7.8
31/03/2009	-51.7	-7.8	-51.5	-7.8
21/04/2009	-53.3	-8.1	-51.6	-7.8
06/05/2009	-53.3	-8	-53.1	-8
18/05/2009	-44.1	-6.8	-50.7	-7.6
08/06/2009	-45.7	-6.8	-47.1	-7
24/06/2009	-44.4	-6.6	-46.4	-6.8
08/07/2009	-43.9	-6.2	-46.2	-6.7
21/07/2009	-41	-5.9	-44.5	-6.5
07/09/2009	-42.7	-6.2	-42.6	-6.2
09/09/2009	-40.9	-6	-42.4	-6.2
10/09/2009	-41	-5.9	-42.8	-6.2

Annexe 2 : Composition isotopique (δD et $\delta^{18}O$ vs SMOW) des eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2009

Date	Dhuy	
	δD ‰ (+/- 0.8)	$\delta^{18}O$ ‰ (+/-0.1)
19/08/2008		
20/08/2008	-31.9	-4.1
21/08/2008		
22/08/2008		
23/08/2008		
24/08/2008		
25/08/2008	-36.0	-5.5
26/08/2008		
27/08/2008	-40.9	-5.7
28/08/2008		
17/03/2009	-42.1	-6.1
31/03/2009	-40.2	-6
21/04/2009	-41.3	-6.1
06/05/2009	-40.1	-5.7
18/05/2009	-37.8	-5.7
08/06/2009	-34.1	-4.8
24/06/2009	-31.9	-4.5
08/07/2009	-34.1	-4.4
21/07/2009	-34.8	-4.6
07/09/2009	-27.9	-3.1
09/09/2009	-27.6	-3.1
10/09/2009	-27.8	-3.1

Date	Source du Pont St Nicolas		Forages du Val	
	δD ‰ (+/- 0.8)	$\delta^{18}O$ ‰ (+/-0.1)	δD ‰ (+/- 0.8)	$\delta^{18}O$ ‰ (+/-0.1)
23/08/2008			-45.2	-6.9
25/08/2008	-42.7	-6.3	-42.4	-6.4
28/08/2008	-42.8	-6.3	-44.1	-6.7
02/09/2008	-43.3	-6.4		

**Annexe 3 : Eléments majeurs (mg/l) mesurés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

Lieu	Date	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻
Loire	12/03/08	21.11	12.39	19.03	11.74	3.05	37.16	4.55	111.82
Loire	27/03/08	10.10	7.24	9.96	7.52	2.52	29.53	3.24	85.88
Loire	24/04/08	10.31	6.85	9.30	8.21	2.67	27.59	3.48	86.57
Loire	22/05/08	12.67	6.17	10.74	9.88	2.91	27.77	3.98	89.46
Loire	04/06/08	10.61	5.07	9.02	8.76	3.21	23.41	3.79	77.85
Loire	18/06/08	11.72	5.73	10.37	9.50	3.05	28.24	4.89	94.13
Loire	01/07/08	15.32	3.20	13.48	12.70	6.27	33.28	4.90	87.74
Loire	24/07/08	18.57	4.50	17.27	12.75	3.78	34.40	5.66	119.98
Loire	19/08/08	17.53	6.78	17.24	13.53	4.32	39.14	5.54	134.37
Loire	20/08/08	18.21	6.82	17.90	13.98	4.47	38.83	5.78	130.43
Loire	21/08/08	18.48	6.56	17.93	13.94	4.56	38.09	5.71	123.17
Loire	22/08/08	18.01	5.37	16.30	13.61	4.21	36.35	5.26	126.76
Loire	23/08/08	17.73	5.22	16.19	13.72	4.39	36.72	5.39	116.59
Loire	24/08/08	17.60	6.05	16.32	13.52	4.18	36.75	5.43	122.73
Loire	25/08/08	17.95	5.17	16.29	13.51	4.27	34.15	5.20	108.64
Loire	26/08/08	18.50	4.92	15.78	14.12	3.80	35.41	5.35	114.50
Loire	27/08/08	18.22	4.98	15.28	13.95	4.18	34.49	5.28	111.38
Loire	28/08/08	18.34	5.02	15.62	14.16	4.17	34.81	5.36	112.63
Loire	01/09/08	18.89	4.44	15.90	14.63	4.37	35.76	5.42	118.70
Loire	02/09/08	24.76	4.65	18.01	14.79	4.34	35.77	5.35	115.27
Loire	29/09/08	21.21	7.06	19.88	17.13	4.61	39.04	6.74	110.34
Loire	14/10/08	29.13	6.67	19.18	16.32	16.30	30.04	5.46	97.32
Loire	29/10/08	17.31	8.49	18.70	13.63	4.94	29.99	5.22	90.14
Loire	04/11/08	15.66	11.69	17.73	11.20	5.00	31.16	4.71	
Loire	05/11/08	13.97	9.65	15.67	10.68	4.68	26.05	4.37	76.02
Loire	05/11/08	13.69	9.56	15.30	10.20	4.76	25.70	4.32	
Loire	06/11/08	15.02	7.93	15.19	12.08	5.78	23.48	4.33	69.07
Loire	06/11/08	14.77	9.16	14.76	10.20	5.40	23.21	4.16	
Loire	07/11/08	10.78	7.91	12.31	9.21	4.26	23.01	3.87	
Loire	07/11/08	9.88	8.19	12.41	7.91	4.74	24.32	3.94	
Loire	08/11/08	10.19	8.44	12.14	8.43	4.18	24.10	4.12	68.77
Loire	09/11/08	10.84	9.10	14.48	8.64	3.95	25.02	3.97	70.52
Loire	10/11/08	11.64	8.91	14.68	8.93	3.92	26.57	4.44	75.10
Loire	11/11/08	12.09	9.06	14.87	9.22	4.04	26.96	4.45	77.79
Loire	12/11/08	12.39	9.11	15.18	9.86	3.86	27.58	4.70	
Loire	13/11/08	12.81	9.49	16.40	10.22	3.44	28.55	4.97	
Loire	20/11/08	14.84	7.13	18.96	11.47	3.50	32.65	5.61	96.05
Loire	03/12/08	14.06	8.00	16.71	10.70	3.69	33.14	4.93	89.15
Loire	05/02/09	16.20	13.02	18.57	10.95	2.99	32.44	4.96	
Loire	16/02/09	17.34	11.36	16.60	11.64	2.98	31.10	4.83	78.57
Loire	03/03/09	18.18	13.99	16.76	12.30	2.60	31.22	5.57	92.65
Loire	21/04/09	15.91	9.65	14.63	10.99	1.90	25.18	4.34	83.54

**Annexe 3 : Eléments majeurs (mg/l) mesurés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

Lieu	Date	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻
Loire	06/05/09	13.77	8.03	13.25	12.49	4.10	26.36	5.08	95.03
Loire	18/05/09	16.65	10.83	14.89	11.67	10.39	30.42	5.35	98.89
Loire	24/06/09	19.53	6.54	17.40	16.67	5.04	33.82	5.94	97.76
Loire	08/07/09	21.58	0.00	23.57	16.54	3.76	28.56	6.84	91.85
Loire	21/07/09	20.30	7.45	19.49	13.70	4.09	37.59	5.85	100.45
Loire	07/09/09	20.47	5.93	19.75	19.10	5.21	31.57	6.95	93.29
Loire	28/09/09	24.56	5.43	23.53	20.79	5.08	31.69	7.18	87.21
Loire	06/10/09	24.03	4.38	22.66	24.81	6.25	36.71	8.41	115.75
Loire	20/10/09	25.06	6.87	23.29	20.66	5.78	35.11	7.54	
Loire	16/11/09	19.41	8.27	19.56	17.22	4.87	27.82	5.26	94.74
Loire	03/12/09	16.95	11.92	18.55	15.19	4.75	34.15	5.68	110.85
Loire	17/12/09	17.20	16.21	17.44					
Loire	09/01/10	16.15	17.06	15.30	12.69	3.56	29.59	1.02	88.65
Loire	22/01/10	18.33	17.43	15.91	14.17	4.33	31.15	2.35	84.75
Loire	15/02/10	22.67	13.99	15.48	16.86	5.39	31.88	5.19	86.66
Loire	01/03/10	15.21	11.89	11.92	11.90	4.18	26.31	3.96	69.63
Loire	15/03/10	23.10	14.50	16.45	15.81	4.12	32.17	5.57	83.90

Dhuy	12/03/08	24.80	21.05	19.94	10.13	4.17	29.77	4.48	73.17
Dhuy	27/03/08	14.57	22.81	15.20	7.20	4.05	29.10	4.78	54.59
Dhuy	24/04/08	16.41	14.87	14.97	9.26	4.17	27.76	5.07	73.91
Dhuy	22/05/08	19.66	32.12	20.54	10.05	4.43	38.00	7.85	93.69
Dhuy	04/06/08	16.49	21.93	16.96	8.55	4.93	32.64	5.72	82.16
Dhuy	18/06/08	23.03	18.40	21.73	12.72	5.24	36.88	7.23	104.71
Dhuy	01/07/08	26.14	10.11	23.86	15.15	7.00	39.15	6.61	117.72
Dhuy	24/07/08	32.33	4.92	22.23	17.13	6.72	35.93	5.89	131.88
Dhuy	19/08/08	49.04	6.53	19.83	16.05	7.73	37.43	5.82	96.74
Dhuy	20/08/08	42.34	6.32	26.23	15.86	7.88	36.72	5.64	93.07
Dhuy	21/08/08	41.37	4.86	20.90	18.49	7.59	35.71	4.73	106.32
Dhuy	22/08/08	38.99	4.25	22.90	17.53	7.36	39.56	6.02	110.69
Dhuy	23/08/08	28.79	2.73	12.63	16.96	6.07	30.07	3.30	92.93
Dhuy	24/08/08	22.74	2.54	14.86	14.33	5.34	29.42	3.86	94.81
Dhuy	25/08/08	18.55	3.32	12.55	11.35	4.85	29.13	3.75	93.65
Dhuy	26/08/08	25.03	4.73	13.60	12.67	5.36	32.51	3.77	99.45
Dhuy	27/08/08	27.70	4.92	16.30	13.62	5.76	34.97	4.64	101.64
Dhuy	28/08/08	33.90	4.78	17.76	15.23	6.27	35.92	4.93	103.63
Dhuy	01/09/08	39.97	6.43	17.76	17.16	7.26	38.17	5.14	109.28
Dhuy	02/09/08	43.36	7.17	19.16	17.57	7.22	38.77	5.35	104.28
Dhuy	29/09/08	44.04	7.53	31.75	27.02	9.79	44.22	6.99	139.31
Dhuy	14/10/08	44.25	0.00	29.55	25.93	15.16	47.66	7.07	194.62
Dhuy	29/10/08	25.97	3.16	15.67	21.84	5.99	30.66	3.78	111.03
Dhuy	20/11/08	25.68	11.94	22.95	12.84	5.83	37.64	5.41	93.63
Dhuy	03/12/08	30.78	41.15	27.14	13.05	7.55	43.04	6.99	77.52
Dhuy	05/02/09	22.93	41.46	29.40	10.68	4.70	34.09	6.19	

Annexe 3 : Eléments majeurs (mg/l) mesurés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

Lieu	Date	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻
Dhuy	16/02/09	26.53	33.78	26.73	9.90	10.39	32.61	5.89	57.48
Dhuy	03/03/09	24.73	29.09	25.94	14.15	4.70	33.41	6.96	77.25
Dhuy	21/04/09	24.26	15.26	22.32	16.64	6.29	30.88	6.40	96.15
Dhuy	06/05/09	21.20	10.47	15.33	14.03	5.00	26.56	5.33	82.12
Dhuy	18/05/09	19.32	25.71	19.41	11.36	5.16	27.42	4.70	66.01
Dhuy	24/06/09	25.32	25.18	21.68	16.35	9.08	36.14	4.14	103.14
Dhuy	08/07/09	40.47	13.42	25.34	25.44	16.99	47.82	9.76	130.29
Dhuy	21/07/09	36.06	12.86	23.84	21.52	8.10	41.55	7.47	127.69
Dhuy	07/09/09	45.92	0.00	25.95	22.54	11.43	46.99	8.29	149.62
Dhuy	28/09/09	43.61	0.00	24.89	24.84	12.98	47.69	8.65	139.96
Dhuy	06/10/09	44.45	0.00	27.64	27.27	15.64	53.78	10.23	152.29
Dhuy	20/10/09	43.45	0.00	25.46	24.75	11.91	48.07	8.70	
Dhuy	16/11/09	41.06	4.07	25.14	28.26	9.50	39.19	6.39	135.13
Dhuy	03/12/09	29.80	42.86	25.72	17.79	8.67	38.27	6.06	80.86
Dhuy	22/01/10	23.33	47.33	25.11	14.19	6.98	32.47	4.33	85.16
Dhuy	15/02/10	26.68	27.62	23.00	16.03	7.62	33.07	3.63	68.06
Dhuy	01/03/10	20.66	26.27	21.32	13.10	6.62	29.35	2.79	57.30
Dhuy	15/03/10	24.88	31.80	25.03	15.87	5.29	33.32	6.67	67.16

Bouillon	12/03/08	22.38	18.57	20.37	11.70	3.09	44.58	5.33	132.81
Bouillon	27/03/08	11.47	8.68	11.46	8.46	2.99	38.48	4.23	113.89
Bouillon	24/04/08	12.17	8.53	10.86	8.95	2.98	37.36	3.82	112.31
Bouillon	22/05/08	14.28	11.43	13.04	10.39	3.16	44.14	4.85	131.82
Bouillon	04/06/08	11.77	7.84	10.88	9.32	3.17	39.43	4.34	125.04
Bouillon	18/06/08	11.54	6.69	10.57	9.13	3.13	39.06	4.47	119.07
Bouillon	01/07/08	13.96	10.02	13.02	10.39	3.45	43.95	5.09	133.56
Bouillon	24/07/08	15.07	9.67	14.42	11.07	3.78	40.60	4.88	141.98
Bouillon	19/08/08	18.21	9.39	17.48	13.30	4.13	46.15	5.94	150.53
Bouillon	20/08/08	17.74	9.79	17.40	13.11	4.75	46.72	5.88	147.36
Bouillon	21/08/08	17.57	9.09	15.95	12.92	4.29	45.75	5.94	151.22
Bouillon	22/08/08	17.49	8.56	16.05	12.66	4.06	43.71	5.64	148.18
Bouillon	23/08/08	17.74	8.51	16.39	13.16	4.34	45.71	5.72	148.56
Bouillon	24/08/08	17.78	9.33	17.02	13.22	4.26	45.47	5.91	143.34
Bouillon	25/08/08	17.92	9.36	17.13	13.23	4.17	44.79	5.63	143.36
Bouillon	26/08/08	17.90	8.48	15.61	13.10	4.07	44.50	5.67	143.32
Bouillon	27/08/08	17.77	8.81	16.04	13.26	4.24	45.41	5.82	142.19
Bouillon	28/08/08	16.31	8.08	14.59	12.96	3.99	43.75	5.83	142.57
Bouillon	01/09/08	18.28	7.29	14.98	13.42	4.11	43.85	5.39	140.03
Bouillon	02/09/08	18.29	8.33	15.62	13.55	4.16	43.84	5.37	142.77
Bouillon	29/09/08	19.90	10.72	18.82	15.37	4.27	46.10	6.60	
Bouillon	14/10/08	22.02	9.82	21.61	16.62	4.36	46.54	6.63	137.52
Bouillon	29/10/08	20.63	9.58	20.91	15.31	4.06	42.16	5.85	127.24
Bouillon	04/11/08	18.90	10.27	19.72	13.78	4.13	40.49	5.50	
Bouillon	05/11/08	18.11	9.65	19.00	13.72	4.21	40.52	5.74	115.54

**Annexe 3 : Eléments majeurs (mg/l) mesurés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

Lieu	Date	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻
Bouillon	05/11/08	18.19	9.01	21.19	13.54	4.09	39.78	5.59	
Bouillon	06/11/08	17.43	9.48	18.20	13.68	4.01	39.63	5.57	114.11
Bouillon	07/11/08	16.32	10.84	17.32	12.79	4.00	40.03	5.30	
Bouillon	08/11/08	15.43	9.79	16.07	12.18	4.19	38.63	5.30	
Bouillon	08/11/08	14.72	10.05	15.69	11.68	4.06	37.73	5.11	
Bouillon	09/11/08	14.07	9.31	16.30	11.31	3.79	36.14	4.81	104.29
Bouillon	09/11/08	13.30	8.05	15.66	10.64	3.79	34.91	4.76	
Bouillon	10/11/08	12.86	8.96	14.39	10.41	3.80	35.44	4.54	104.72
Bouillon	10/11/08	12.49	9.22	14.10	10.23	3.49	35.58	4.70	
Bouillon	11/11/08	12.54	8.80	14.12	10.01	3.91	35.72	4.66	102.32
Bouillon	11/11/08	12.18	9.17	14.05	9.81	4.50	35.00	4.56	
Bouillon	12/11/08	12.26	8.86	14.30	9.99	4.00	35.80	4.61	
Bouillon	12/11/08	12.10	9.32	14.59	9.77	3.74	35.18	4.48	
Bouillon	13/11/08	12.38	9.34	15.04	9.95	3.93	35.72	4.65	
Bouillon	20/11/08	14.28	6.57	17.82	10.91	3.76	39.48	5.12	113.16
Bouillon	03/12/08	14.46	7.43	17.54	10.82	4.01	38.43	4.72	
Bouillon	05/02/09	14.99	13.82	17.13	10.32	3.33	38.88	5.13	
Bouillon	16/02/09	16.58	11.77	16.86	11.14	3.59	35.66	4.92	93.82
Bouillon	03/03/09	20.43	20.06	18.99	12.32	3.45	40.34	6.35	114.87
Bouillon	21/04/09	16.00	11.38	15.40	13.05	3.95	37.07	6.10	119.52
Bouillon	06/05/09	14.91	9.51	14.62	12.90	3.98	35.26	5.03	119.73
Bouillon	18/05/09	15.22	11.63	15.93	12.55	3.96	39.07	5.79	126.97
Bouillon	24/06/09	19.35	13.39	18.29	13.55	3.40	37.07	3.72	136.05
Bouillon	08/07/09	21.43	9.08	19.58	17.55	6.01	39.71	6.56	127.61
Bouillon	21/07/09	20.66	7.17	19.34	16.07	5.00	41.21	6.40	135.61
Bouillon	07/09/09	18.54	7.37	15.83	18.56	6.10	36.39	3.31	126.29
Bouillon	28/09/09	22.84	9.02	21.65	19.60	5.47	38.61	6.85	118.23
Bouillon	06/10/09	21.95	12.03	23.54	23.01	10.31	46.52	8.30	131.11
Bouillon	20/10/09	24.54	9.89	22.89	20.81	5.89	40.72	7.30	
Bouillon	16/11/09	20.06	9.66	19.33	17.47	4.78	33.97	3.22	129.83
Bouillon	03/12/09	18.81	13.25	19.70	15.97	4.09	40.40	6.53	132.10
Bouillon	09/01/10	14.05	18.19	15.72	11.74	3.86	38.78	5.52	108.80
Bouillon	11/01/10	19.41	21.61	19.10					
Bouillon	22/01/10	20.23	17.59	16.84	16.46	5.14	41.45	5.88	110.92
Bouillon	15/02/10	19.71	15.34	16.43	13.93	3.53	41.54	5.77	112.97
Bouillon	01/03/10	22.42	15.23	16.38	16.26	5.02	33.99	1.00	100.52
Bouillon	15/03/10	18.72	17.29	16.27	16.73	4.15	39.79	5.99	107.37
Croix d'Azon	19/08/08	23.70	110.09	22.20	10.57	19.57	81.44	10.46	204.34
Croix d'Azon	22/08/08	24.57	94.68	19.88	10.12	13.40	74.21	10.47	177.76
Croix d'Azon	23/08/08	24.49	98.95	20.65	19.92	17.36	68.95	10.23	186.46
Croix d'Azon	25/08/08	24.38	73.32	21.32	11.43	17.03	57.78	9.80	165.09

**Annexe 3 : Eléments majeurs (mg/l) mesurés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

Lieu	Date	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻
La Harre	19/08/08	27.99	408.76	41.98	26.64	10.95	156.00	28.76	321.98
La Harre	21/08/08	36.51	394.35	41.79	27.05	17.28	158.00	29.28	321.91
La Harre	23/08/08	27.31	387.09	39.78	58.98	6.10	140.00	24.29	319.94
La Harre	26/08/08	29.40	374.27	40.60	24.89	11.04	147.00	27.60	320.68
La Harre	28/08/08	27.05	367.01	39.35					
Malassis	20/08/08	13.69	23.27	13.19	11.60	4.99	40.95	5.54	135.66
Malassis	22/08/08	16.12	11.69	15.56	12.56	4.47	42.70	5.71	141.18
Malassis	23/08/08	15.46	17.70	15.94	12.27	4.92	42.42	5.96	128.95
Malassis	25/08/08	15.05	18.56	16.09	12.01	4.76	41.37	5.58	130.53
Malassis	27/08/08	15.68	14.44	15.30	12.26	4.38	41.64	5.17	130.65
Malassis	01/09/08	18.08	17.96	15.56	12.26	7.26	40.91	5.59	128.68
Source du Pont Saint Nicolas	23/08/08	17.96	10.53	16.95	12.92	3.95	48.61	5.50	
Source du Pont Saint Nicolas	24/08/08	17.98	9.84	16.94	12.90	3.97	47.72	5.97	
Source du Pont Saint Nicolas	25/08/08	18.12	9.79	15.53	12.95	4.23	47.97	5.80	
Source du Pont Saint Nicolas	26/08/08	18.12	8.97	15.76	13.02	3.95	47.59	5.76	
Source du Pont Saint Nicolas	27/08/08	18.26	10.38	16.24	12.95	3.97	47.60	5.79	
Source du Pont Saint Nicolas	28/08/08	18.03	10.22	15.91	13.08	4.05	47.38	5.57	
Source du Pont Saint Nicolas	01/09/08	18.19	9.41	14.96	13.12	3.99	46.91	5.45	
Source du Pont Saint Nicolas	02/09/08	18.28	8.94	15.17	13.19	4.06	46.83	5.49	
Rivière Anche	19/08/08	39.36	71.23	29.52	15.18	12.37	58.72	7.98	
Rivière Anche	21/08/08	38.62	69.15	26.90	14.68	12.00	53.59	7.81	
Rivière Anche	23/08/08	35.68	70.26	23.80	13.68	13.05	50.07	6.66	
Rivière Anche	25/08/08	36.61	76.15	24.05	13.28	12.30	50.88	7.89	

**Annexe 4 : Eléments traces mesurés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2009**

	Trace	Fer	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre
	LQ étiage 2008	0.02mg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l
	LQ crue 2008	0.02mg/l	0.1µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.6µg/l
	LQ 2009	0.02mg/l		0.025µg/l		0.3µg/l
Bouillon	22/08/08	< LQ	3.22	< LQ	0.18	2.19
Bouillon	24/08/08	< LQ	3.27	< LQ	0.19	2.17
Bouillon	26/08/08	< LQ	3.29	< LQ	0.2	2.11
Bouillon	28/08/08	< LQ	3.26	< LQ	0.2	2.12
Bouillon	01/09/08	< LQ	3.34	< LQ	0.21	2.22
Bouillon	02/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	0.21	2.22
Bouillon	04/11/08	0.02	3.23	< LQ	< LQ	2.7
Bouillon	05/11/08	< LQ	3.27	< LQ	< LQ	2.8
Bouillon	05/11/08	0.02	3.28	< LQ	< LQ	2.8
Bouillon	06/11/08	0.02	3.34	< LQ	< LQ	2.9
Bouillon	06/11/08	0.02	3.18	< LQ	< LQ	2.8
Bouillon	07/11/08	0.03	3.15	< LQ	< LQ	3.1
Bouillon	07/11/08	0.03	3.14	< LQ	< LQ	3.1
Bouillon	08/11/08	0.06	3.27	< LQ	< LQ	3.4
Bouillon	08/11/08	0.04	3.22	< LQ	< LQ	3.8
Bouillon	09/11/08	0.05	3.25	< LQ	< LQ	3.5
Bouillon	09/11/08	0.07	3.24	< LQ	< LQ	3.6
Bouillon	10/11/08	0.03	3.17	< LQ	< LQ	3.6
Bouillon	10/11/08	0.06	3.17	< LQ	< LQ	3.6
Bouillon	11/11/08	0.04	3.21	< LQ	< LQ	3.7
Bouillon	11/11/08	0.05	3.16	0.16	< LQ	3.6
Bouillon	12/11/08	0.05	3.22	< LQ	< LQ	5.1
Bouillon	12/11/08	0.08	3.14	< LQ	< LQ	3.5
Bouillon	13/11/08	0.05	3.21	< LQ	< LQ	3.4
Bouillon	24/06/09	< LQ		0.03		2.1
Bouillon	08/07/09	< LQ		0.03		2.9
Bouillon	21/07/09	< LQ		0.04		3.5
Bouillon	07/09/09	< LQ		< LQ		3.4
Bouillon	09/09/09	< LQ		< LQ		2.5
Bouillon	10/09/09	< LQ		< LQ		2.3

**Annexe 4 : Eléments traces mesurés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2009**

	Trace	Manganèse	Molybdène	Plomb	Uranium	Vanadium	Zinc
	LQ étiage 2008	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l
	LQ crue 2008	0.2µg/l	0.2µg/l	0.2µg/l	0.2µg/l	0.4µg/l	0.05µg/l
	LQ 2009	0.1µg/l		0.1µg/l			
Bouillon	22/08/08	0.4	0.72	< LQ	1.16	1.08	0.44
Bouillon	24/08/08	0.33	0.71	< LQ	1.17	1.09	0.46
Bouillon	26/08/08	0.31	0.71	< LQ	1.13	1.08	0.44
Bouillon	28/08/08	0.29	0.72	< LQ	1.15	1.09	0.44
Bouillon	01/09/08	0.28	0.73	< LQ	1.14	1.1	0.43
Bouillon	02/09/08	0.29	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.42
Bouillon	04/11/08	0.4	0.9	0.15	1	1	< LQ
Bouillon	05/11/08	0.4	0.8	0.15	1	1	< LQ
Bouillon	05/11/08	0.3	0.8	0.15	1	0.9	3.4
Bouillon	06/11/08	0.7	0.8	0.15	1	0.9	4
Bouillon	06/11/08	0.3	0.8	0.15	1	0.9	< LQ
Bouillon	07/11/08	0.8	0.7	0.15	1	0.7	< LQ
Bouillon	07/11/08	0.5	0.7	0.15	1	0.8	< LQ
Bouillon	08/11/08	1.2	0.6	0.15	1.1	0.7	2.5
Bouillon	08/11/08	1	0.6	0.15	1.1	0.7	< LQ
Bouillon	09/11/08	1.3	0.6	0.15	1.1	0.6	< LQ
Bouillon	09/11/08	1.2	0.7	0.15	1.1	0.6	< LQ
Bouillon	10/11/08	1.3	0.6	0.15	1.1	0.6	< LQ
Bouillon	10/11/08	1.6	0.6	0.15	1.1	0.6	2.4
Bouillon	11/11/08	1.2	0.6	0.15	1.1	0.6	< LQ
Bouillon	11/11/08	1.4	0.6	0.15	1.1	0.6	< LQ
Bouillon	12/11/08	1.9	0.6	0.3	1.1	0.6	3.1
Bouillon	12/11/08	1.8	0.6	0.2	1.2	0.6	< LQ
Bouillon	13/11/08	1.4	0.6	0.15	1.2	0.6	< LQ
Bouillon	24/06/09	0.6		< LQ			
Bouillon	08/07/09	14.1		< LQ			
Bouillon	21/07/09	13.8		6.1			
Bouillon	07/09/09	0.3		0.3			
Bouillon	09/09/09	0.8		0.2			
Bouillon	10/09/09	1		0.1			

**Annexe 4 : Eléments traces mesurés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2009**

	Trace	Fer	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre
	LQ étiage 2008	0.02mg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l
	LQ crue 2008	0.02mg/l	0.1µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.6µg/l
	LQ 2009	0.02mg/l		0.025µg/l		0.3µg/l
Loire	19/08/08	< LQ	3.98	< LQ	0.13	5.23
Loire	21/08/08	< LQ	4.29	< LQ	0.13	5.25
Loire	23/08/08	< LQ	4.14	< LQ	0.14	5.38
Loire	25/08/08	< LQ	4.27	< LQ	0.14	6.12
Loire	01/09/08	< LQ	4.4	< LQ	0.14	6.07
Loire	02/09/08	< LQ	4.3	< LQ	0.14	6.01
Loire	04/11/08	0.15	3.09	< LQ	< LQ	3.6
Loire	05/11/08	0.14	3.25	< LQ	< LQ	3.3
Loire	05/11/08	0.17	3.38	< LQ	< LQ	3.8
Loire	06/11/08	0.16	3.39	< LQ	< LQ	4.5
Loire	06/11/08	0.17	3.31	< LQ	< LQ	14.4
Loire	07/11/08	0.18	3.08	< LQ	< LQ	4.4
Loire	07/11/08	0.3	2.89	< LQ	< LQ	3.5
Loire	08/11/08	0.16	3.28	< LQ	< LQ	3.9
Loire	09/11/08	0.12	2.7	< LQ	< LQ	3.5
Loire	10/11/08	0.08	2.67	< LQ	< LQ	3.4
Loire	11/11/08	0.07	2.7	< LQ	< LQ	3.4
Loire	12/11/08	0.09	2.85	< LQ	< LQ	3.3
Loire	13/11/08	0.08	2.87	< LQ	< LQ	3.3
Loire	24/06/09	< LQ		< LQ		3.2
Loire	08/07/09	< LQ		< LQ		4.1
Loire	21/07/09	0.02		< LQ		4.2
Loire	07/09/09	< LQ		< LQ		5.4
Loire	09/09/09	< LQ		< LQ		5.6
Loire	10/09/09	< LQ		< LQ		5.5

**Annexe 4 : Eléments traces mesurés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2009**

	Trace	Manganèse	Molybdène	Plomb	Uranium	Vanadium	Zinc
	LQ étiage 2008	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l
	LQ crue 2008	0.2µg/l	0.2µg/l	0.2µg/l	0.2µg/l	0.4µg/l	0.05µg/l
	LQ 2009	0.1µg/l		0.1µg/l			
Loire	19/08/08	4.04	0.78	0.06	0.76	1.08	1.07
Loire	21/08/08	3.09	0.75	0.05	0.81	1.26	0.94
Loire	23/08/08	3.26	0.78	0.06	0.74	1.21	1.11
Loire	25/08/08	3.72	0.93	0.09	0.73	1.27	1.66
Loire	01/09/08	2.71	1.22	< LQ	0.8	1.3	1.11
Loire	02/09/08	2.47	1.1	< LQ	0.84	1.27	0.79
Loire	04/11/08	4.9	0.6	0.3	1.2	0.7	< LQ
Loire	05/11/08	3.8	0.7	0.4	1.3	0.5	< LQ
Loire	05/11/08	3.4	0.6	0.5	1.4	0.5	2.1
Loire	06/11/08	3.8	0.6	0.6	1.6	0.4	< LQ
Loire	06/11/08	6	0.6	0.7	1.7	0.4	3.7
Loire	07/11/08	4.6	0.6	0.6	1.7	0.4	79.4
Loire	07/11/08	5.1	0.6	0.6	1.8	0.5	56.6
Loire	08/11/08	6.3	0.7	0.7	2.5	0.5	76.8
Loire	09/11/08	4.2	0.5	0.3	1.4	0.5	48.1
Loire	10/11/08	3.1	0.5	0.15	1.3	0.5	< LQ
Loire	11/11/08	4.3	0.5	0.15	1.3	0.6	< LQ
Loire	12/11/08	4.7	0.5	0.2	1.3	0.6	< LQ
Loire	13/11/08	5.1	0.5	0.2	1.2	0.7	< LQ
Loire	24/06/09	1.3		< LQ			
Loire	08/07/09	3.6		< LQ			
Loire	21/07/09	1.5		0.1			
Loire	07/09/09	2.6		< LQ			
Loire	09/09/09	2.8		< LQ			
Loire	10/09/09	2.5		< LQ			

Annexe 4 : Eléments traces mesurés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2009

	Trace	Fer	Cadmium	Chrome	Cuivre	Manganèse	Plomb	Zinc
	LQ étiage 2008	0.02mg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l
	LQ crue 2008	0.02mg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.6µg/l	0.2µg/l	0.2µg/l	0.05µg/l
	LQ 2009	0.02mg/l	0.025µg/l		0.3µg/l	0.1µg/l	0.1µg/l	
Dhuy	20/08/08	0.06	< LQ	0.06	1.04	45.79	0.1	0.7
Dhuy	27/08/08	0.04	< LQ	0.08	1.16	87.63	0.09	1.44
Dhuy	24/06/09	0.074	0.06		1.6	15.6	0.1	
Dhuy	08/07/09	0.049	< LQ		2.1	83.6	< LQ	
Dhuy	21/07/09	0.037	< LQ		1.9	0.8	< LQ	
Dhuy	07/09/09	0.051	< LQ		2.4	14.4	< LQ	
Dhuy	09/09/09	0.021	< LQ		3.4	27.7	< LQ	
Dhuy	10/09/09	0.027	< LQ		1.8	13.1	< LQ	

	Trace	Fer	Cadmium	Chrome	Cuivre	Manganèse	Plomb	Zinc
	LQ étiage 2008	0.02mg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.05µg/l
	LQ crue 2008	0.02mg/l	0.05µg/l	0.05µg/l	0.6µg/l	0.2µg/l	0.2µg/l	0.05µg/l
	LQ 2009	0.02mg/l	0.025µg/l		0.3µg/l	0.1µg/l	0.1µg/l	
Source Pont St Nicolas	25/08/08	< LQ	< LQ	0.2	1.88	0.35	< LQ	0.4
Source Pont St Nicolas	28/08/08	< LQ	< LQ	0.21	1.81	0.17	< LQ	0.4
La Harre	19/08/08	< LQ	< LQ	0.55	0.62	4.48	0.05	0.95
La Harre	28/08/08	< LQ	< LQ	0.6	0.38	4.18	< LQ	0.88
Malassis	20/08/08	< LQ	< LQ	0.51	2.51	3.85	0.1	61.7
Malassis	25/08/08	< LQ	< LQ	0.42	6.29	1.26	0.09	38.91
Croix d'Azon	19/08/08	< LQ	< LQ	0.37	0.59	1.98	< LQ	0.96
Croix d'Azon	23/08/08	< LQ	< LQ	0.17	0.57	72.9	0.07	3.55

Annexe 5 : Liste des produits phytosanitaires recherchés

Phytosanitaire	Activité principale	Prélèvements
Bitertanol	Fongicide	mars 2008 à juillet 2008
Difenoconazole	Fongicide	mars 2008 à juillet 2008
Fluzilazole	Fongicide	mars 2008 à juillet 2008
Hexaconazole	Fongicide	mars 2008 à juillet 2008
Imazaméthabenz	Herbicide	mars 2008 à juillet 2008
Monuron	Herbicide	mars 2008 à juillet 2008
Métamitron	Herbicide	mars 2008 à juillet 2008
Métoxuron	Herbicide	mars 2008 à juillet 2008
Métribuzine	Herbicide	mars 2008 à juillet 2008
Napropamide	Herbicide	mars 2008 à juillet 2008
Néburon	Herbicide	mars 2008 à juillet 2008
Penconazole	Fongicide	mars 2008 à juillet 2008
Phostiasate	Insecticide	mars 2008 à juillet 2008
Prochloraze	Fongicide	mars 2008 à juillet 2008
Propiconazole	Fongicide	mars 2008 à juillet 2008
Tebuconazole	Fongicide	mars 2008 à juillet 2008
Tebutame	Herbicide	mars 2008 à juillet 2008
Tétraconazole	Fongicide	mars 2008 à juillet 2008
2,4, 5 -T	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
2,4-D	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
2,4-MCPA	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
bentazone	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
bromoxynil	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
diclorprop	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
dinoterbe	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
ioxynil (ester, sel)	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
Mécoprop (MCP)	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
tryclopyr	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
fluroxypyr	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
hexachlorobenzene	Fongicide	mars 2008 à décembre 2008
gamma HCH	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Biphenyl	Fongicide	mars 2008 à décembre 2008
Propoxur	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Trifluraline	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
2,6 dichlorobenzamide	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
Dimethanamide	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
Propanil	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
Fenpropimorph	Fongicide	mars 2008 à décembre 2008
Dicofol	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Flurochloridone	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008
Pendimethaline	Herbicide	mars 2008 à décembre 2008

Annexe 5 : Liste des produits phytosanitaires recherchés

Phytosanitaire	Activité principale	Prélèvements
Phosalone	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Captan	Fongicide	mars 2008 à décembre 2008
Folpel	Fongicide	mars 2008 à décembre 2008
Piperonyl butoxyde	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Bromopropylate	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Dichlorphos	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Cadusaphos	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Dimethoate	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Diazinon	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Disulphoton	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Chlorpyriphos Methyle	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Parathion Methyle	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Fenithroton	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Malathion	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Chlorpyriphos	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Fenthion	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Parathion Ethyl	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Chlorfenvinphos	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Fenamiphos	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Carbophenothion	Insecticide	mars 2008 à décembre 2008
Bromacil	Herbicide	février 2009 à juin 2009
Déséthylterbutylazine	Herbicide	février 2009 à mars 2010
Linuron	Herbicide	février 2009 à mars 2010
Acétochlore oxalinique acide	Herbicide	mai 2009 à mars 2010
Acétochlore éthane sulfonique	Herbicide	mai 2009 à mars 2010
Alachlore oxalinique acide	Herbicide	mai 2009 à mars 2010
Alachlore éthane sulfonique	Herbicide	mai 2009 à mars 2010
Métolachlore oxanilique acide	Herbicide	mai 2009 à mars 2010
Métolachlore éthane sulfonique	Herbicide	mai 2009 à mars 2010
Acétochlore	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Alachlore	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Amétryne	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Atrazine	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Chlortoluron	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Cyanazine	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Desmétryne	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Diuron	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Désisopropylatrazine	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Déséthylatrazine	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Hexazinon	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Isoproturon	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Isoproturon-1CH3	Herbicide	mars 2008 à mars 2010

Annexe 5 : Liste des produits phytosanitaires recherchés

Phytosanitaire	Activité principale	Prélèvements
Isoproturon-2CH ₃	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Métazachlore	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Métolachlor	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Prométryne	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Propyzamide	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Propazine	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Simazine	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Sébutylazine	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Terbuthylazine	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Terbutryne	Herbicide	mars 2008 à mars 2010
Glyphosate	Herbicide	mars 2008 à juillet 2010
AMPA	Herbicide	mars 2008 à juillet 2010

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (ng/l)	1-Hydroxy- ibuprofene 15	2-Hydroxy- ibuprofene 25	Acide 4- chlorobenzoïque 5	Acide clofibrique 5	Acide salicylique 20
Bouillon	12/03/08	< LQ	32	33	< LQ	< LQ
Bouillon	24/04/08	< LQ	< LQ	22	< LQ	< LQ
Bouillon	04/06/08	< LQ	< LQ	34	< LQ	< LQ
Bouillon	01/07/08	< LQ	< LQ	10	< LQ	< LQ
Bouillon	22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	24/08/08	< LQ	< LQ	22	< LQ	
Bouillon	25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	26/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	27/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	28/08/08	< LQ	< LQ	15	< LQ	
Bouillon	01/09/08	< LQ	< LQ	7	< LQ	
Bouillon	02/09/08	< LQ	< LQ	9	< LQ	
Bouillon	14/10/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	04/11/08	< LQ	< LQ	15.0	< LQ	< LQ
Bouillon	05/11/08	< LQ	< LQ	10.0	< LQ	< LQ
Bouillon	06/11/08	< LQ	< LQ	11.0	< LQ	< LQ
Bouillon	07/11/08	< LQ	< LQ	4.0	< LQ	< LQ
Bouillon	08/11/08	< LQ	< LQ	4.0	< LQ	< LQ
Bouillon	09/11/08	< LQ	< LQ	40.0	< LQ	< LQ
Bouillon	10/11/08	< LQ	< LQ	25.0	< LQ	< LQ
Bouillon	11/11/08	< LQ	< LQ	14.0	< LQ	< LQ
Bouillon	12/11/08	< LQ	< LQ	12.0	< LQ	< LQ
Bouillon	13/11/08	< LQ	< LQ	14.0	< LQ	< LQ
Bouillon	20/11/08	< LQ	< LQ	15	< LQ	< LQ
Bouillon	05/02/09	< LQ	< LQ	4.0	< LQ	
Bouillon	16/02/09	< LQ	< LQ	4.0	< LQ	
Bouillon	03/03/09	< LQ	< LQ	12	< LQ	
Bouillon	17/03/09	< LQ	< LQ	4.0	< LQ	
Bouillon	31/03/09	< LQ	< LQ	4.0	< LQ	
Bouillon	21/04/09	< LQ	< LQ	13	< LQ	
Bouillon	06/05/09	< LQ	< LQ	36	< LQ	
Bouillon	18/05/09	< LQ	< LQ	45	< LQ	
Bouillon	08/06/09	< LQ	< LQ	4.0	< LQ	
Bouillon	24/06/09	< LQ	< LQ	4.0	< LQ	
Bouillon	08/07/09	< LQ	< LQ	4.0	< LQ	
Bouillon	21/07/09	< LQ	< LQ	4.0	< LQ	
Bouillon	07/09/09	< LQ	< LQ	4	< LQ	
Bouillon	09/09/09	< LQ	< LQ	4.0	< LQ	
Bouillon	10/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	28/09/09	< LQ	< LQ	22	< LQ	
Bouillon	06/10/09	< LQ	< LQ	14	< LQ	
Bouillon	20/10/09	< LQ	< LQ	19	< LQ	
Bouillon	16/11/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	03/12/09	< LQ	< LQ	91	< LQ	
Bouillon	22/01/10	< LQ	< LQ	62	< LQ	
Bouillon	15/02/10	< LQ	< LQ	28	< LQ	
Bouillon	01/03/10	< LQ	< LQ	22	< LQ	
Bouillon	15/03/10	< LQ	< LQ	95	< LQ	
Bouillon	29/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	14/04/10	< LQ	< LQ	42	< LQ	
Bouillon	25/05/10	< LQ	< LQ	17	< LQ	
Bouillon	07/07/10	< LQ	< LQ	18	< LQ	

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (ng/l)	Acide 5	Alprazolam 8	Atenolol 13	Bezafibrate 5	Bromazepam 12
Bouillon	12/03/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	24/04/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	04/06/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	01/07/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	22/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	23/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	24/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	25/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	26/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	27/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	28/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	01/09/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	02/09/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	14/10/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	04/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	05/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	06/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	07/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	08/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	09/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	10/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	11/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	12/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	13/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	20/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	05/02/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	16/02/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	03/03/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	17/03/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	31/03/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	21/04/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	06/05/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	18/05/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	08/06/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	24/06/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	08/07/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	21/07/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	07/09/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	09/09/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	10/09/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	28/09/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	06/10/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	20/10/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	16/11/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	03/12/09	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	22/01/10	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	15/02/10	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	01/03/10	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	15/03/10	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	29/03/10	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	14/04/10	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	25/05/10	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Bouillon	07/07/10	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (ng/l)	Carbamazepine 6	Clotrimazole 5	Diazepam 5	Diclofenac 7	Fenofibrate 15
Bouillon	12/03/08	52	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	24/04/08	30		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	04/06/08	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	01/07/08	8		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	22/08/08	18		< LQ	< LQ	
Bouillon	23/08/08	17		< LQ	< LQ	
Bouillon	24/08/08	21		< LQ	< LQ	
Bouillon	25/08/08	15		< LQ	< LQ	
Bouillon	26/08/08	17		< LQ	< LQ	
Bouillon	27/08/08	15		< LQ	< LQ	
Bouillon	28/08/08	18		< LQ	< LQ	
Bouillon	01/09/08	19		< LQ	< LQ	
Bouillon	02/09/08	19		< LQ	< LQ	
Bouillon	14/10/08	25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	04/11/08	22.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	05/11/08	16.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	06/11/08	23.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	07/11/08	16.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	08/11/08	11.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	09/11/08	10.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	10/11/08	9.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	11/11/08	9.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	12/11/08	8.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	13/11/08	8.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	20/11/08	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	05/02/09	8	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	16/02/09	11	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	03/03/09	8	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	17/03/09	7	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	31/03/09	9	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	21/04/09	7	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	06/05/09	12	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	18/05/09	12	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	08/06/09	15	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	24/06/09	24	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	08/07/09	18	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	21/07/09	26	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	07/09/09	8	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	09/09/09	11	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	10/09/09	8	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	28/09/09	26	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	06/10/09	29	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	20/10/09	26	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	16/11/09	21	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	03/12/09	16	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	22/01/10	9	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	15/02/10	9	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	01/03/10	14	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	15/03/10	10	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	29/03/10	14	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	14/04/10	8	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	25/05/10	14	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	07/07/10	13	< LQ	< LQ	< LQ	

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (ng/l)	Fluoxetine 10	Furosemide 5	Gemfibrozil 5	Ibuprofene 10	Ketoprofene 7
Bouillon	12/03/08	< LQ	< LQ	< LQ	29	< LQ
Bouillon	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	22/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	23/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	24/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	25/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	26/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	27/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	28/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	01/09/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	02/09/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	14/10/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	04/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	05/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	06/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	07/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	08/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	54.0
Bouillon	09/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	15.0
Bouillon	10/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	37.0
Bouillon	11/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	17.0
Bouillon	12/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	13/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	20/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	05/02/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	16/02/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	03/03/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	17/03/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	31/03/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	21/04/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	06/05/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	18/05/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	08/06/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	24/06/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	08/07/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	21/07/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	07/09/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	09/09/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	10/09/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	28/09/09		< LQ	< LQ	27	< LQ
Bouillon	06/10/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	20/10/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	16/11/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	03/12/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	22/01/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	15/02/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	01/03/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	15/03/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	29/03/10		< LQ	< LQ	89	< LQ
Bouillon	14/04/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	25/05/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	07/07/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (ng/l)	Lorazepam 6	Metoprolol 5	Naproxene 10	Oxazepam 2	Paracetamol 15
Bouillon	12/03/08	< LQ	< LQ	< LQ	27	< LQ
Bouillon	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	15	
Bouillon	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	14	< LQ
Bouillon	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	10	< LQ
Bouillon	22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	20	< LQ
Bouillon	23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	18	< LQ
Bouillon	24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	2.0	< LQ
Bouillon	25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	17.0	< LQ
Bouillon	26/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	19	< LQ
Bouillon	27/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	19	< LQ
Bouillon	28/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	17	< LQ
Bouillon	01/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	21	< LQ
Bouillon	02/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	23	< LQ
Bouillon	14/10/08	< LQ	< LQ	< LQ	29	< LQ
Bouillon	04/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	19.0	< LQ
Bouillon	05/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	17.0	< LQ
Bouillon	06/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	19.0	< LQ
Bouillon	07/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	13.0	< LQ
Bouillon	08/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	13.0	< LQ
Bouillon	09/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	8.0	< LQ
Bouillon	10/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	9.0	< LQ
Bouillon	11/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	8.0	< LQ
Bouillon	12/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	8.0	< LQ
Bouillon	13/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	8.0	< LQ
Bouillon	20/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	11	< LQ
Bouillon	05/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	11	< LQ
Bouillon	16/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	14	< LQ
Bouillon	03/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	14	< LQ
Bouillon	17/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	12	< LQ
Bouillon	31/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	18	< LQ
Bouillon	21/04/09	< LQ	< LQ	< LQ	15	< LQ
Bouillon	06/05/09	< LQ	< LQ	< LQ	15	< LQ
Bouillon	18/05/09	< LQ	< LQ	< LQ	13	< LQ
Bouillon	08/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	15	< LQ
Bouillon	24/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	28	< LQ
Bouillon	08/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	26	< LQ
Bouillon	21/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	27	< LQ
Bouillon	07/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	29	< LQ
Bouillon	09/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	28	< LQ
Bouillon	10/09/09	< LQ	< LQ	6	28	< LQ
Bouillon	28/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	41	< LQ
Bouillon	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	41	< LQ
Bouillon	20/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	49	< LQ
Bouillon	16/11/09	< LQ	< LQ	< LQ	59	< LQ
Bouillon	03/12/09	< LQ	< LQ	< LQ	41	< LQ
Bouillon	22/01/10	< LQ	< LQ	< LQ	22	37
Bouillon	15/02/10	< LQ	< LQ	< LQ	22	48
Bouillon	01/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	27	< LQ
Bouillon	15/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	13	< LQ
Bouillon	29/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	23	< LQ
Bouillon	14/04/10	< LQ	< LQ	< LQ	11	< LQ
Bouillon	25/05/10	< LQ	< LQ	< LQ	6	< LQ
Bouillon	07/07/10	< LQ	< LQ	< LQ	24	< LQ

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits	Propanolol	Sulfame thoxazole	Trimethoprim	Zolpidem	o-desmethyl- naproxene
	LQ (ng/l)	10	6	13	2	15
Bouillon	12/03/08	< LQ	11	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	24/04/08	< LQ	6	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	22/08/08	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	23/08/08	< LQ	8	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	25/08/08	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	26/08/08	< LQ	8	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	27/08/08	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	28/08/08	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	01/09/08	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	02/09/08	< LQ	10	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	14/10/08	< LQ	12	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	04/11/08	< LQ	10.0	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	05/11/08	< LQ	9.0	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	06/11/08	< LQ	10.0	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	07/11/08	< LQ	10.0	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	08/11/08	< LQ	8.0	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	09/11/08	< LQ	7.0	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	10/11/08	< LQ	6.0	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	11/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	12/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	13/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	20/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	05/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	16/02/09	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	03/03/09	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	17/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	31/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	21/04/09	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	06/05/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	18/05/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	08/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	24/06/09	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	08/07/09	< LQ	13	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	21/07/09	< LQ	8	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	07/09/09	< LQ	17	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	09/09/09	< LQ	12	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	10/09/09	< LQ	16	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	28/09/09	< LQ	14	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	06/10/09	< LQ	17	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	20/10/09	< LQ	16	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	16/11/09	< LQ	25	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	03/12/09	< LQ	13	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	22/01/10	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	15/02/10	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	01/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	15/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	29/03/10	< LQ	10	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	14/04/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	25/05/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	07/07/10	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (ng/l)	1-Hydroxy- ibuprofene 15	2-Hydroxy- ibuprofene 25	Acide 4- chlorobenzoïque 5	Acide Clofibrique 5	Acide Salicylique 20
Loire	12/03/08	< LO	< LO	22	< LO	< LO
Loire	24/04/08	< LO	< LO	15	< LO	< LO
Loire	04/06/08	< LO	< LO	7	< LO	< LO
Loire	01/07/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Loire	19/08/08	< LO	< LO	14	< LO	
Loire	20/08/08	< LO	< LO	20	< LO	
Loire	21/08/08	< LO	< LO	17	< LO	
Loire	22/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	
Loire	23/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	
Loire	24/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	
Loire	25/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	
Loire	26/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	
Loire	27/08/08	< LO	< LO	< LO	< LO	
Loire	28/08/08	< LO	33	48	< LO	
Loire	01/09/08	< LO	< LO	66	< LO	
Loire	02/09/08	< LO	< LO	25	< LO	
Loire	14/10/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Loire	04/11/08	< LO	< LO	40.0	< LO	< LO
Loire	05/11/08	< LO	< LO	16.0	< LO	< LO
Loire	06/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Loire	07/11/08	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO
Loire	08/11/08	< LO	< LO	11.0	< LO	< LO
Loire	09/11/08	< LO	< LO	63.0	< LO	< LO
Loire	10/11/08	< LO	< LO	44.0	< LO	< LO
Loire	11/11/08	< LO	< LO	18.0	< LO	< LO
Loire	12/11/08	< LO	< LO	14.0	< LO	< LO
Loire	13/11/08	< LO	< LO	20.0	< LO	< LO
Loire	20/11/08	< LO	< LO	19	< LO	29
Loire	05/02/09	< LO	< LO	< LO	< LO	
Loire	16/02/09	< LO	< LO	22	< LO	
Loire	03/03/09	< LO	< LO	31	< LO	
Loire	17/03/09	< LO	< LO	46	< LO	
Loire	31/03/09	< LO	< LO	103	< LO	
Loire	21/04/09	< LO	< LO	57	< LO	
Loire	06/05/09	< LO	< LO	26	< LO	
Loire	18/05/09	< LO	< LO	40	< LO	
Loire	08/06/09	< LO	< LO	4	< LO	
Loire	24/06/09	< LO	< LO	4	< LO	
Loire	08/07/09	< LO	< LO	13	< LO	
Loire	21/07/09	< LO	< LO	4	< LO	
Loire	07/09/09	< LO	< LO	10	12	
Loire	09/09/09	< LO	< LO	4	< LO	
Loire	10/09/09	< LO	< LO	10	71	
Loire	28/09/09	< LO	< LO	16	< LO	
Loire	06/10/09	< LO	< LO	21	< LO	
Loire	20/10/09	< LO	< LO	31	< LO	
Loire	16/11/09	< LO	< LO	40	< LO	
Loire	03/12/09	< LO	< LO	115	< LO	
Loire	17/12/09	< LO	< LO	118	< LO	
Loire	22/01/10	< LO	76	224	< LO	
Loire	15/02/10	< LO	< LO	23	< LO	
Loire	01/03/10	< LO	59	72	< LO	
Loire	15/03/10	< LO	< LO	46	< LO	
Loire	29/03/10	< LO	< LO	60	< LO	
Loire	14/04/10	< LO	< LO	61	< LO	
Loire	25/05/10	< LO	< LO	42	< LO	
Loire	07/07/10	< LO	< LO	< LO	< LO	

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

Produits		Acide fenofibrique	Alprazolam	Atenolol	Bezafibrate	Bromazepam
LQ (ng/l)		5	8	13	5	12
Loire	12/03/08	< LQ	< LQ	< LQ	5	< LQ
Loire	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	19/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	26/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	27/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	28/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	02/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	14/10/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	04/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7.0
Loire	05/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	07/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	08/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	09/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	10/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	11/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	12/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	13/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	05/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	16/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	17/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	31/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/04/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/05/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	18/05/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	08/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	12
Loire	08/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	71
Loire	07/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	09/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	10/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	28/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	16/11/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/12/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	17/12/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	8
Loire	22/01/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	15/02/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	15/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	29/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	14/04/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	25/05/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	07/07/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits	Carbamazepine	Clotrimazole	Diazepam	Diclofenac	Fenofibrate
	LQ (ng/l)	6	5	5	7	15
Loire	12/03/08	74	< LO	< LO	< LO	< LO
Loire	24/04/08	18		< LQ	< LQ	< LQ
Loire	04/06/08	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/07/08	12		< LQ	< LQ	< LQ
Loire	19/08/08	20		< LQ	< LQ	
Loire	20/08/08	28		< LQ	< LQ	
Loire	21/08/08	26		< LQ	< LQ	
Loire	22/08/08	27		< LQ	< LQ	
Loire	23/08/08	21		< LQ	< LQ	
Loire	24/08/08	25		< LQ	< LQ	
Loire	25/08/08	22		< LQ	< LQ	
Loire	26/08/08	18		< LQ	< LQ	
Loire	27/08/08	27		< LQ	< LQ	
Loire	28/08/08	24		< LQ	< LQ	
Loire	01/09/08	27		< LQ	< LQ	
Loire	02/09/08	21		< LQ	< LQ	
Loire	14/10/08	35	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	04/11/08	17.0	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	05/11/08	15.0	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	06/11/08	13.0	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	07/11/08	7.0	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	08/11/08	6.0	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	09/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	10/11/08	7.0	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	11/11/08	7.0	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	12/11/08	9.0	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	13/11/08	8.0	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	20/11/08	13	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	05/02/09	9	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	16/02/09	9	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	03/03/09	10	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	17/03/09	10	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	31/03/09	11	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	21/04/09	12	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	06/05/09	13	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	18/05/09	20	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	08/06/09	19	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	24/06/09	16	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	08/07/09	21	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	21/07/09	24	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	07/09/09	13	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	09/09/09	15	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	10/09/09	13	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	28/09/09	24	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	06/10/09	28	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	20/10/09	32	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	16/11/09	19	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	03/12/09	15	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	17/12/09	8	< LQ	< LQ	8	
Loire	22/01/10	9	< LQ	< LQ	7	
Loire	15/02/10	13	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	01/03/10	10	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	15/03/10	12	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	29/03/10	13	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	14/04/10	12	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	25/05/10	15	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	07/07/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (ng/l)	Fluoxetine 10	Furosemide 5	Gemfibrozil 5	Ibuprofene 10	Ketoprofene 7
Loire	12/03/08	< LO	< LO	< LO	18	< LO
Loire	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	19/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	22/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	23/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	25/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	26/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	27/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	28/08/08		< LQ	< LQ	17	< LQ
Loire	01/09/08		52	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	02/09/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	14/10/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	04/11/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	05/11/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/11/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	07/11/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	08/11/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	09/11/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	10/11/08		< LQ	< LQ	< LQ	18.0
Loire	11/11/08		< LQ	< LQ	< LQ	27.0
Loire	12/11/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	13/11/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	05/02/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	16/02/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/03/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	17/03/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	31/03/09		< LQ	< LQ	24	< LQ
Loire	21/04/09		< LQ	< LQ	9.8	< LQ
Loire	06/05/09		< LQ	15	< LQ	< LQ
Loire	18/05/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	08/06/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/06/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	08/07/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/07/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	07/09/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	09/09/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	10/09/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	28/09/09		< LQ	< LQ	52	< LQ
Loire	06/10/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/10/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	16/11/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/12/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	17/12/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	22/01/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	15/02/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/03/10		< LQ	< LQ	103	< LQ
Loire	15/03/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	29/03/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	14/04/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	25/05/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	07/07/10		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (ng/l)	Lorazepam 6	Metoprolol 5	Naproxene 10	Oxazepam 2	Paracetamol 15
Loire	12/03/08	< LO	< LO	< LO	39	24
Loire	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	18	< LQ
Loire	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	18	< LQ
Loire	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	22	< LQ
Loire	19/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	35	< LQ
Loire	20/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	43	< LQ
Loire	21/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	35	< LQ
Loire	22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	41	< LQ
Loire	23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	35	< LQ
Loire	24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	36	< LQ
Loire	25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	35	< LQ
Loire	26/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	25	< LQ
Loire	27/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	38	< LQ
Loire	28/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	32	< LQ
Loire	01/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	38	< LQ
Loire	02/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	31	< LQ
Loire	14/10/08	< LQ	< LQ	< LQ	53	< LQ
Loire	04/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	23.0	60.0
Loire	05/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	15.0	< LQ
Loire	06/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	9.0	< LQ
Loire	07/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	6.0	< LQ
Loire	08/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	5.0	< LQ
Loire	09/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	2.0	< LQ
Loire	10/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	7.0	< LQ
Loire	11/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	8.0	< LQ
Loire	12/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	8.0	< LQ
Loire	13/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	9.0	< LQ
Loire	20/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	21	< LQ
Loire	05/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	17	< LQ
Loire	16/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	17	< LQ
Loire	03/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	22.0	< LQ
Loire	17/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	25	< LQ
Loire	31/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	25	< LQ
Loire	21/04/09	< LQ	< LQ	< LQ	33	< LQ
Loire	06/05/09	< LQ	< LQ	< LQ	20	< LQ
Loire	18/05/09	< LQ	< LQ	< LQ	26	36
Loire	08/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	36	< LQ
Loire	24/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	32	< LQ
Loire	08/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	42	< LQ
Loire	21/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	38	< LQ
Loire	07/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	51	< LQ
Loire	09/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	47	< LQ
Loire	10/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	48	< LQ
Loire	28/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	61	< LQ
Loire	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	64	< LQ
Loire	20/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	80	< LQ
Loire	16/11/09	< LQ	< LQ	< LQ	89	< LQ
Loire	03/12/09	< LQ	< LQ	< LQ	66	< LQ
Loire	17/12/09	< LQ	< LQ	< LQ	39	< LQ
Loire	22/01/10	< LQ	< LQ	< LQ	23	165
Loire	15/02/10	< LQ	< LQ	5	40	< LQ
Loire	01/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	21	< LQ
Loire	15/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	24	< LQ
Loire	29/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	27	< LQ
Loire	14/04/10	< LQ	< LQ	< LQ	24	< LQ
Loire	25/05/10	< LQ	< LQ	< LQ	8	< LQ
Loire	07/07/10	< LQ	< LQ	< LQ	22	55

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits	Propanolol	Sulfame thoxazole	Trimethoprim	Zolpidem	o-desmethyl- naproxene
	LQ (ng/l)	10	6	13	2	15
Loire	12/03/08	< LQ	16	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	19/08/08	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/08/08	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	23/08/08	< LQ	8	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	25/08/08	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	26/08/08	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	27/08/08	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	28/08/08	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/09/08	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	02/09/08	< LQ	8	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	14/10/08	< LQ	13	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	04/11/08	< LQ	7.0	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	05/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	07/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	08/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	09/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	10/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	11/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	12/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	13/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	05/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	16/02/09	< LQ	6	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/03/09	< LQ	6	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	17/03/09	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	31/03/09	< LQ	6	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/04/09	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/05/09	< LQ	5.0	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	18/05/09	< LQ	6	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	08/06/09	< LQ	8	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/06/09	< LQ	12	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	08/07/09	< LQ	12	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/07/09	< LQ	14	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	07/09/09	< LQ	18	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	09/09/09	< LQ	14	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	10/09/09	< LQ	12	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	28/09/09	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/10/09	< LQ	12	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/10/09	< LQ	17	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	16/11/09	< LQ	21	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/12/09	< LQ	12	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	17/12/09	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	22/01/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	15/02/10	< LQ	6	< LQ	< LQ	12
Loire	01/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	15/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	29/03/10	< LQ	6	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	14/04/10	< LQ	6	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	25/05/10	< LQ	12	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	07/07/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

Produits		1-Hydroxy- ibuprofene	2-Hydroxy- ibuprofene	Acide 4- chlorobenzoïque	Acide clofibrique	Acide salicylique
LQ (ng/l)		15	25	5	5	20
Dhuy	12/03/08	< LQ	151	86	< LQ	< LQ
Dhuy	24/04/08	< LQ	< LQ	18	< LQ	< LQ
Dhuy	04/06/08	< LQ	< LQ	19	< LQ	< LQ
Dhuy	01/07/08	< LQ	< LQ	41	23	< LQ
Dhuy	19/08/08	< LQ	170	23	< LQ	
Dhuy	20/08/08	< LQ	128	33	< LQ	
Dhuy	21/08/08	< LQ	163	27	< LQ	
Dhuy	22/08/08	< LQ	109	18	< LQ	
Dhuy	23/08/08	< LQ	43	< LQ	< LQ	
Dhuy	24/08/08	< LQ	31	< LQ	< LQ	
Dhuy	25/08/08	< LQ	59	< LQ	< LQ	
Dhuy	26/08/08	< LQ	106	< LQ	< LQ	
Dhuy	27/08/08	< LQ	104	< LQ	< LQ	
Dhuy	28/08/08	< LQ	198	43	< LQ	
Dhuy	01/09/08	< LQ	55	14	< LQ	
Dhuy	02/09/08	< LQ	253	42	< LQ	
Dhuy	14/10/08	130	363	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	20/11/08	< LQ	59	12	< LQ	< LQ
Dhuy	05/02/09		99	11	< LQ	
Dhuy	16/02/09	< LQ	133	81	< LQ	
Dhuy	03/03/09	< LQ	365	12	< LQ	
Dhuy	17/03/09	< LQ	< LQ	12	< LQ	
Dhuy	31/03/09	< LQ	399	151	< LQ	
Dhuy	21/04/09	< LQ	295	116	< LQ	
Dhuy	06/05/09	< LQ	< LQ	116	< LQ	
Dhuy	18/05/09	< LQ	209	117	< LQ	
Dhuy	08/06/09	< LQ	290	76	< LQ	
Dhuy	24/06/09	< LQ	54	18	< LQ	
Dhuy	08/07/09	< LQ	85	27	< LQ	
Dhuy	21/07/09	< LQ	131	15	< LQ	
Dhuy	07/09/09	< LQ	81	20	< LQ	
Dhuy	09/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	10/09/09	< LQ	< LQ	21	< LQ	
Dhuy	28/09/09	< LQ	< LQ	76	< LQ	
Dhuy	06/10/09	< LQ	57	36	< LQ	
Dhuy	20/10/09	< LQ	< LQ	70	< LQ	
Dhuy	16/11/09	< LQ	572	30	< LQ	
Dhuy	03/12/09	< LQ	316	79	< LQ	
Dhuy	22/01/10	< LQ	< LQ	267	< LQ	
Dhuy	15/02/10	38	576	32	< LQ	
Dhuy	01/03/10	< LQ	155	74	< LQ	
Dhuy	15/03/10	< LQ	115	25	< LQ	
Dhuy	29/03/10	< LQ	224	95	< LQ	
Dhuy	14/04/10	58	120	22	< LQ	
Dhuy	25/05/10	42	76	36	< LQ	
Dhuy	07/07/10	< LQ	169	37		

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits	Acide fenofibrique	Alprazolam	Atenolol	Bezafibrate	Bromazepam
	LQ (ng/l)	5	8	13	5	12
Dhuy	12/03/08	22	< LQ	32	6	< LQ
Dhuy	24/04/08	7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	04/06/08	12	< LQ	< LQ	13	6
Dhuy	01/07/08	23	< LQ	< LQ	39	< LQ
Dhuy	19/08/08	< LQ	< LQ	75	< LQ	< LQ
Dhuy	20/08/08	< LQ	< LQ	143	28	< LQ
Dhuy	21/08/08	< LQ	< LQ	73	< LQ	< LQ
Dhuy	22/08/08	< LQ	< LQ	61	35	< LQ
Dhuy	23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	25/08/08	< LQ	< LQ	14	< LQ	< LQ
Dhuy	26/08/08	< LQ	< LQ	29	< LQ	< LQ
Dhuy	27/08/08	< LQ	< LQ	28	< LQ	< LQ
Dhuy	28/08/08	< LQ	< LQ	48	< LQ	< LQ
Dhuy	01/09/08	< LQ	< LQ	48	< LQ	< LQ
Dhuy	02/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	14/10/08	< LQ	< LQ	206	< LQ	< LQ
Dhuy	20/11/08	< LQ	< LQ	28	< LQ	< LQ
Dhuy	05/02/09	16	< LQ	27	< LQ	< LQ
Dhuy	16/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	03/03/09	7	< LQ	54	8	< LQ
Dhuy	17/03/09	< LQ	< LQ	24	8	< LQ
Dhuy	31/03/09	< LQ	< LQ	47	13	< LQ
Dhuy	21/04/09	< LQ	< LQ	17	< LQ	< LQ
Dhuy	06/05/09	< LQ	< LQ	36	< LQ	< LQ
Dhuy	18/05/09	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	08/06/09	15	< LQ	38	< LQ	< LQ
Dhuy	24/06/09	< LQ	< LQ	26	< LQ	< LQ
Dhuy	08/07/09	< LQ	< LQ	26	< LQ	< LQ
Dhuy	21/07/09	< LQ	< LQ	47	< LQ	< LQ
Dhuy	07/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	09/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	10/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	28/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	20/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	16/11/09	< LQ	< LQ	94	< LQ	< LQ
Dhuy	03/12/09	18	< LQ	87	< LQ	10
Dhuy	22/01/10	14	< LQ	20	< LQ	< LQ
Dhuy	15/02/10	22	< LQ	90	< LQ	< LQ
Dhuy	01/03/10	13	< LQ	22	6	< LQ
Dhuy	15/03/10	< LQ	< LQ	81	6	< LQ
Dhuy	29/03/10	< LQ	< LQ	18	< LQ	< LQ
Dhuy	14/04/10	13	< LQ	79	< LQ	< LQ
Dhuy	25/05/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	07/07/10	< LQ	< LQ	47	< LQ	< LQ

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits	Carbamazepine	Clotrimazole	Diazepam	Diclofenac	Fenofibrate
	LQ (ng/l)	6	5	5	7	15
Dhuy	12/03/08	24	< LQ	< LQ	11	< LQ
Dhuy	24/04/08	14		< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	04/06/08	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	01/07/08	25		< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	19/08/08	22		< LQ	< LQ	
Dhuy	20/08/08	62		< LQ	39	
Dhuy	21/08/08	28		< LQ	< LQ	
Dhuy	22/08/08	25		< LQ	< LQ	
Dhuy	23/08/08	< LQ		< LQ	< LQ	
Dhuy	24/08/08	< LQ		< LQ	< LQ	
Dhuy	25/08/08	13		< LQ	< LQ	
Dhuy	26/08/08	11		< LQ	< LQ	
Dhuy	27/08/08	16		< LQ	< LQ	
Dhuy	28/08/08	19		< LQ	< LQ	
Dhuy	01/09/08	26		< LQ	< LQ	
Dhuy	02/09/08	< LQ		< LQ	< LQ	
Dhuy	14/10/08	91	< LQ	< LQ	66	< LQ
Dhuy	20/11/08	19	< LQ	< LQ	37	< LQ
Dhuy	05/02/09	11	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	16/02/09	8	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	03/03/09	17	< LQ	< LQ	17	
Dhuy	17/03/09	10	< LQ	< LQ	20	
Dhuy	31/03/09	14	< LQ	< LQ	34	
Dhuy	21/04/09	14	< LQ	< LQ	17	
Dhuy	06/05/09	67	< LQ	< LQ	31	
Dhuy	18/05/09	10	< LQ	< LQ	7	
Dhuy	08/06/09	28	< LQ	< LQ	33	
Dhuy	24/06/09	23	< LQ	< LQ	26	
Dhuy	08/07/09	40	< LQ	< LQ	18	
Dhuy	21/07/09	39	< LQ	< LQ	24	
Dhuy	07/09/09	17	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	09/09/09	21	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	10/09/09	21	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	28/09/09	35	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	06/10/09	35	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	20/10/09	30	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	16/11/09	73	< LQ	< LQ	25	
Dhuy	03/12/09	22	< LQ	< LQ	40	
Dhuy	22/01/10	4	< LQ	< LQ	17	
Dhuy	15/02/10	11	< LQ	< LQ	7	
Dhuy	01/03/10	12	< LQ	< LQ	14	
Dhuy	15/03/10	23	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	29/03/10	10	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	14/04/10	28	< LQ	< LQ	7	
Dhuy	25/05/10	45	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	07/07/10	32	< LQ	< LQ	< LQ	

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

Produits		Fluoxetine	Furosemide	Gemfibrozil	Ibuprofene	Ketoprofene
LQ (ng/l)		10	5	5	10	7
Dhuy	12/03/08	< LQ	< LQ	< LQ	105	7
Dhuy	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	19/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	20/08/08		< LQ	< LQ	18	< LQ
Dhuy	21/08/08		< LQ	< LQ	12	< LQ
Dhuy	22/08/08		< LQ	15	16	< LQ
Dhuy	23/08/08		< LQ	11	< LQ	< LQ
Dhuy	24/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	25/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	26/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	27/08/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	28/08/08		< LQ	< LQ	13	< LQ
Dhuy	01/09/08		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	02/09/08		< LQ	< LQ	14	< LQ
Dhuy	14/10/08	< LQ	< LQ	66	300	< LQ
Dhuy	20/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	05/02/09		< LQ	< LQ	29	16
Dhuy	16/02/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	03/03/09		< LQ	< LQ	90	13
Dhuy	17/03/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	31/03/09		< LQ	< LQ	68	< LQ
Dhuy	21/04/09		< LQ	< LQ	17	< LQ
Dhuy	06/05/09		< LQ	< LQ	34	< LQ
Dhuy	18/05/09		< LQ	< LQ	36	10
Dhuy	08/06/09		< LQ	< LQ	< LQ	7
Dhuy	24/06/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	08/07/09		< LQ	30	< LQ	< LQ
Dhuy	21/07/09		< LQ	51	30	< LQ
Dhuy	07/09/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	09/09/09		< LQ	20	< LQ	< LQ
Dhuy	10/09/09		< LQ	8	< LQ	< LQ
Dhuy	28/09/09		< LQ	< LQ	139	< LQ
Dhuy	06/10/09		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	20/10/09		< LQ	< LQ	13	< LQ
Dhuy	16/11/09		< LQ	< LQ	27	< LQ
Dhuy	03/12/09		81	< LQ	25	< LQ
Dhuy	22/01/10		< LQ	< LQ	42	8
Dhuy	15/02/10		< LQ	< LQ	157	17
Dhuy	01/03/10		< LQ	< LQ	63	7
Dhuy	15/03/10		< LQ	17	110	11
Dhuy	29/03/10		< LQ	< LQ	143	7
Dhuy	14/04/10		< LQ	< LQ	172	26
Dhuy	25/05/10		88	< LQ	56	< LQ
Dhuy	07/07/10		< LQ	< LQ	70	< LQ

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

Produits		Lorazepam	Metoprolol	Naproxene	Oxazepam	Paracetamol
LQ (ng/l)		6	5	10	2	15
Dhuy	12/03/08	< LQ	5	< LQ	20	118
Dhuy	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	8	< LQ
Dhuy	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	8	
Dhuy	01/07/08	9	< LQ	< LQ	33	
Dhuy	19/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	41	27
Dhuy	20/08/08	< LQ	30	< LQ	49	< LQ
Dhuy	21/08/08	< LQ	18	< LQ	49	< LQ
Dhuy	22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	51	< LQ
Dhuy	23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	32
Dhuy	24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	16	< LQ
Dhuy	26/08/08	< LQ	9	< LQ	20	< LQ
Dhuy	27/08/08	< LQ	10	< LQ	28	< LQ
Dhuy	28/08/08	< LQ	12	< LQ	33	< LQ
Dhuy	01/09/08	< LQ	13	< LQ	38	< LQ
Dhuy	02/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	14/10/08	< LQ	39	22	80	< LQ
Dhuy	20/11/08	< LQ	12	< LQ	21	< LQ
Dhuy	05/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	9	392
Dhuy	16/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	8	429
Dhuy	03/03/09	< LQ	9	< LQ	30	2580
Dhuy	17/03/09	< LQ	6	< LQ	17	<
Dhuy	31/03/09	< LQ	13	< LQ	39	75
Dhuy	21/04/09	< LQ	9	< LQ	40	80
Dhuy	06/05/09	< LQ	14	43	27	< LQ
Dhuy	18/05/09	< LQ	< LQ	< LQ	7	493
Dhuy	08/06/09	< LQ	11	33	34	< LQ
Dhuy	24/06/09	< LQ	11	< LQ	34	< LQ
Dhuy	08/07/09	< LQ	16	30	64	< LQ
Dhuy	21/07/09	< LQ	19	43	55	38
Dhuy	07/09/09	< LQ	9	< LQ	30	< LQ
Dhuy	09/09/09	< LQ	8	< LQ	27	< LQ
Dhuy	10/09/09	< LQ	8	< LQ	32	< LQ
Dhuy	28/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	36	< LQ
Dhuy	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	34	< LQ
Dhuy	20/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	28	< LQ
Dhuy	16/11/09	< LQ	< LQ	< LQ	119	< LQ
Dhuy	03/12/09	< LQ	13	26	50	127
Dhuy	22/01/10	< LQ	6	44	14	1070
Dhuy	15/02/10	< LQ	6	55	31	761
Dhuy	01/03/10	< LQ	< LQ	65	17	327
Dhuy	15/03/10	< LQ	11	52	29	316
Dhuy	29/03/10	< LQ	< LQ	19	12	223
Dhuy	14/04/10	< LQ	9	103	16	524
Dhuy	25/05/10	< LQ	15	30	13	553
Dhuy	07/07/10	< LQ	< LQ	< LQ	2	< LQ

**Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du
Val d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits	Propanolol	Sulfame thoxazole	Trimethoprim	Zolpidem	o-desmethylnaproxene
	LQ (ng/l)	10	6	13	2	15
Dhuy	12/03/08	10	6	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	04/06/08	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	01/07/08	< LQ	17	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	19/08/08	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	20/08/08	< LQ	19	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	21/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	25/08/08	< LQ	8	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	26/08/08	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	27/08/08	< LQ	10	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	28/08/08	< LQ	16	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	01/09/08	< LQ	12	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	02/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	14/10/08	< LQ	12	< LQ	< LQ	37
Dhuy	20/11/08	< LQ	13	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	05/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	16/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	03/03/09	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	17/03/09	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	31/03/09	11	23	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	21/04/09	11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	06/05/09	10	15	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	18/05/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	08/06/09	11	11	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	24/06/09	< LQ	26	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	08/07/09	< LQ	47	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	21/07/09	< LQ	34	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	07/09/09	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	09/09/09	< LQ	10	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	10/09/09	< LQ	8	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	28/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	20/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	16/11/09	< LQ	68	< LQ	< LQ	177
Dhuy	03/12/09	< LQ	56	< LQ	< LQ	61
Dhuy	22/01/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	15/02/10	< LQ	15	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	01/03/10	< LQ	6	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	15/03/10	< LQ	19	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	29/03/10	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	14/04/10	< LQ	23	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	25/05/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	07/07/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

Forage Malassis	1-Hydroxy- ibuprofene	2-Hydroxy- ibuprofene	Acide 4- chlorobenzoïque	Acide clofibrique	Acide fenofibrique	Alprazolam	Atenolol	Bezafibrate	Bromazepam
LQ (ng/l)	15	25	5	5	5	8	13	5	12
20/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
27/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
02/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Forage Malassis	Carbamazepi ne	Diazepam	Diclofenac	Furosemide	Gemfibrozil	Ibuprofene	Ketoprofene	Lorazepam	Metoprolol
LQ (ng/l)	6	5	7	5	5	10	7	6	5
20/08/08	8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
22/08/08	18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
23/08/08	14	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
25/08/08	12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
27/08/08	12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
02/09/08	18	< LQ	< LQ	55	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Forage Malassis	Naproxene	Oxazepam	Paracetamol	Propanolol	Sulfametho xazole	Trimethoprim	Zolpidem	o- desmethyl- naproxene	
LQ (ng/l)	10	2	15	10	6	13	2	15	
20/08/08	< LQ	13	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
22/08/08	< LQ	19	< LQ	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ	
23/08/08	< LQ	16	< LQ	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ	
25/08/08	< LQ	11	< LQ	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ	
27/08/08	< LQ	13	< LQ	< LQ	6	< LQ	< LQ	< LQ	
02/09/08	< LQ	16	< LQ	< LQ	8	< LQ	< LQ	< LQ	

Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

Forage de la Harre	1-Hydroxy-ibuprofene	2-Hydroxy-ibuprofene	Acide 4-chlorobenzoïque	Acide clofibrique	Acide fenofibrique	Alprazolam	Atenolol	Bezafibrate	Bromazepam
LQ (ng/)	15	25	5	5	5	8	13	5	12
19/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
21/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
26/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
28/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Forage de la Harre	Carbamazepine	Diazepam	Diclofenac	Furosemide	Gemfibrozil	Ibuprofene	Ketoprofene	Lorazepam	Metoprolol
LQ (ng/)	6	5	7	5	5	10	7	6	5
19/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
21/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
26/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
28/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Forage de la Harre	Naproxene	Oxazepam	Paracetamol	Propanolol	Sulfamethoxazole	Trimethoprim	Zolpidem	o-desmethylnaproxene	
LQ (ng/)	10	2	15	10	6	13	2	15	
19/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
21/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
26/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
28/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	

Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

Forage Croix d'Azon	1-Hydroxy- ibuprofene	2-Hydroxy- ibuprofene	Acide 4- chlorobenzoique	Acide Clofibrique	Acide fenofibrique	Alprazolam	Atenolol	Bezafibrate	Bromazepam
LQ (ng/)	15	25	5	5	5	8	13	5	12
19/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Forage Croix d'Azon	Carbamaze pine	Diazepam	Diclofenac	Furosemide	Gemfibrozil	Ibuprofene	Ketoprofene	Lorazepam	Metoprolol
LQ (ng/)	6	5	7	5	5	10	7	6	5
19/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Forage Croix d'Azon	Naproxene	Oxazepam	Paracetamol	Propanolol	Sulfamethoxaz ole	Trimethoprim	Zolpidem	o-desmethyl- naproxene	
LQ (ng/)	10	2	15	10	6	13	2	15	
19/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	

Annexe 6 : Produits pharmaceutiques recherchés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

Source Pont St Nicolas	1-Hydroxy- ibuprofene	2-Hydroxy- ibuprofene	Acide 4- chlorobenzoïque	Acide clofibrique	Acide fenofibrique	Alprazolam	Atenolol	Bezafibrate	Bromazepam
LQ (ng/)	15	25	5	5	5	8	13	5	12
23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	13	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
26/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
27/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
28/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
01/09/08	< LQ	< LQ	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
02/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Source Pont St Nicolas	Carbamazepine	Diazepam	Diclofenac	Furosemide	Gemfibrozil	Ibuprofene	Ketoprofe ne	Lorazepam	Metoprolol
LQ (ng/)	6	5	7	5	5	10	7	6	5
23/08/08	22	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
24/08/08	21	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
25/08/08	12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
26/08/08	19	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
27/08/08	17	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
28/08/08	15	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
01/09/08	16	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
02/09/08	15	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Source Pont St Nicolas	Naproxene	Oxazepam	Paracetamol	Propanolol	Sulfamethox azole	Trimethoprim	Zolpidem	o-desmethyl- naproxene	
LQ (ng/)	10	2	15	10	6	13	2	15	
23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
25/08/08	< LQ	12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
26/08/08	< LQ	23	< LQ	< LQ	8	< LQ	< LQ	< LQ	
27/08/08	< LQ	17	< LQ	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ	
28/08/08	< LQ	15	< LQ	< LQ	6	< LQ	< LQ	< LQ	
01/09/08	< LQ	19	< LQ	< LQ	7	< LQ	< LQ	< LQ	
02/09/08	< LQ	18	< LQ	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ	

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (mg/l)	AMPA 0.05	Acétochlore 0.005	Acétochlore OXA 0.01	Acétochlore ESA 0.01
Loire	12/03/08	0.47	< LQ		
Loire	27/03/08	< LQ	< LQ		
Loire	24/04/08	0.19	< LQ		
Loire	22/05/08	< LQ	0.028		
Loire	04/06/08	0.43	0.037		
Loire	18/06/08	0.396	< LQ		
Loire	01/07/08	0.323	< LQ		
Loire	24/07/08	1.500	< LQ		
Loire	19/08/08	0.237	< LQ		
Loire	20/08/08	0.303	< LQ		
Loire	21/08/08	0.234	< LQ		
Loire	22/08/08	0.395	< LQ		
Loire	23/08/08	0.17	< LQ		
Loire	24/08/08	0.142	< LQ		
Loire	25/08/08	0.19	< LQ		
Loire	26/08/08	0.14	< LQ		
Loire	27/08/08	0.272	< LQ		
Loire	28/08/08	0.26	< LQ		
Loire	01/09/08	0.175	< LQ		
Loire	02/09/08	0.574	< LQ		
Loire	30/09/08	0.118	< LQ		
Loire	15/10/08	0.121	< LQ		
Loire	30/10/08	0.126	< LQ		
Loire	04/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	05/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	06/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	07/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	08/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	09/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	10/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	11/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	12/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	13/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	20/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	03/12/08	< LQ	< LQ		
Loire	05/02/09	0.07	< LQ		
Loire	16/02/09	0.06	< LQ		
Loire	03/03/09	< LQ	< LQ		
Loire	17/03/09	0.08	< LQ		
Loire	31/03/09	0.08	< LQ		
Loire	21/04/09	0.1	0.016		
Loire	06/05/09	0.51	0.031	< LQ	0.016
Loire	18/05/09	0.13	0.153	0.061	0.147
Loire	08/06/09	0.16	0.01	< LQ	< LQ
Loire	24/06/09	0.13	0.005	< LQ	0.046
Loire	08/07/09	0.14	< LQ	< LQ	0.028
Loire	21/07/09	0.15	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	07/09/09	0.28	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (mg/l)	AMPA 0.05	Acétochlore 0.005	Acétochlore OXA 0.01	Acétochlore ESA 0.01
Loire	09/09/09	0.28	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	10/09/09	0.14	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	28/09/09	0.2	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/10/09	0.16	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/10/09	0.17	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	16/11/09	0.14	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/12/09	0.12	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	17/12/09	0.11	< LQ	< LQ	0.025
Loire	22/01/10	0.08	< LQ	< LQ	0.027
Loire	15/02/10	< LQ	< LQ	< LQ	0.029
Loire	01/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	0.017
Loire	15/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	0.042
Loire	29/03/10	0.1	0.021	< LQ	0.032
Loire	14/04/10				
Loire	25/05/10	0.15			
Loire	07/07/10	0.11			

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Alachlore			
		Produits	ESA	Atrazine	Chlortoluron
		LQ (mg/l)	0.01	0.005	0.005
					Diuron
					0.01
Loire	12/03/08			< LQ	< LQ
Loire	27/03/08			< LQ	< LQ
Loire	24/04/08			< LQ	< LQ
Loire	22/05/08			< LQ	0.032
Loire	04/06/08			< LQ	0.086
Loire	18/06/08			< LQ	0.040
Loire	01/07/08			< LQ	< LQ
Loire	24/07/08			< LQ	< LQ
Loire	19/08/08			< LQ	< LQ
Loire	20/08/08			< LQ	0.037
Loire	21/08/08			< LQ	< LQ
Loire	22/08/08			< LQ	< LQ
Loire	23/08/08			< LQ	< LQ
Loire	24/08/08			< LQ	< LQ
Loire	25/08/08			< LQ	< LQ
Loire	26/08/08			< LQ	< LQ
Loire	27/08/08			< LQ	< LQ
Loire	28/08/08			< LQ	< LQ
Loire	01/09/08			< LQ	< LQ
Loire	02/09/08			< LQ	< LQ
Loire	30/09/08			0.006	< LQ
Loire	15/10/08			0.007	< LQ
Loire	30/10/08			0.006	0.088
Loire	04/11/08			0.006	0.195
Loire	05/11/08			< LQ	0.132
Loire	06/11/08			0.005	0.172
Loire	07/11/08			< LQ	0.150
Loire	08/11/08			< LQ	0.134
Loire	09/11/08			< LQ	0.089
Loire	10/11/08			< LQ	0.082
Loire	11/11/08			< LQ	0.057
Loire	12/11/08			< LQ	0.046
Loire	13/11/08			< LQ	0.042
Loire	20/11/08			< LQ	0.027
Loire	03/12/08			< LQ	0.149
Loire	05/02/09			< LQ	0.021
Loire	16/02/09			< LQ	0.014
Loire	03/03/09			< LQ	0.006
Loire	17/03/09			< LQ	0.008
Loire	31/03/09			< LQ	0.005
Loire	21/04/09			< LQ	0.005
Loire	06/05/09		0.021	0.007	0.005
Loire	18/05/09		< LQ	0.018	0.025
Loire	08/06/09		0.046	0.01	0.005
Loire	24/06/09		< LQ	0.016	< LQ
Loire	08/07/09		0.011	0.008	< LQ
Loire	21/07/09		< LQ	0.019	0.005
Loire	07/09/09		< LQ	0.007	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Alachlore			
Produits		ESA	Atrazine	Chlortoluron	Diuron
LQ (mg/l)		0.01	0.005	0.005	0.01
Loire	09/09/09	< LQ	0.009	< LQ	0.013
Loire	10/09/09	< LQ	0.007	< LQ	< LQ
Loire	28/09/09	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Loire	06/10/09	< LQ	0.006	< LQ	< LQ
Loire	20/10/09	< LQ	0.007	0.005	< LQ
Loire	16/11/09	< LQ	0.005	0.011	< LQ
Loire	03/12/09	< LQ	0.006	0.039	< LQ
Loire	17/12/09	< LQ	< LQ	0.033	< LQ
Loire	22/01/10	< LQ	< LQ	0.048	< LQ
Loire	15/02/10	< LQ	< LQ	0.017	< LQ
Loire	01/03/10	0.017	< LQ	0.082	< LQ
Loire	15/03/10	< LQ	< LQ	0.006	< LQ
Loire	29/03/10	0.027	< LQ	0.017	< LQ

Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

	Produits	Désisopropyl atrazine	Déséthyl atrazine	Déséthylterbutylazine	Glyphosate
	LQ (mg/l)	0.005	0.005	0.005	0.05
Loire	12/03/08	< LQ	< LQ		0.24
Loire	27/03/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	24/04/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	22/05/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	04/06/08	< LQ	< LQ		0.18
Loire	18/06/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	01/07/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	24/07/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	19/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	20/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	21/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	22/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	23/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	24/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	25/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	26/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	27/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	28/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	01/09/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	02/09/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	30/09/08	< LQ	0.010		0.218
Loire	15/10/08	< LQ	0.009		< LQ
Loire	30/10/08	< LQ	0.009		0.115
Loire	04/11/08	< LQ	0.007		< LQ
Loire	05/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	06/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	07/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	08/11/08	< LQ	0.005		< LQ
Loire	09/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	10/11/08	< LQ	0.005		< LQ
Loire	11/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Loire	12/11/08	< LQ	0.005		< LQ
Loire	13/11/08	< LQ	0.005		< LQ
Loire	20/11/08	< LQ	0.006		< LQ
Loire	03/12/08	< LQ	0.006		< LQ
Loire	05/02/09	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Loire	16/02/09	< LQ	0.007	< LQ	< LQ
Loire	03/03/09	< LQ	0.01	< LQ	< LQ
Loire	17/03/09	< LQ	0.007	< LQ	< LQ
Loire	31/03/09	< LQ	0.011	< LQ	< LQ
Loire	21/04/09	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Loire	06/05/09	< LQ	0.01	< LQ	0.5
Loire	18/05/09	< LQ	0.011	< LQ	0.09
Loire	08/06/09	< LQ	0.022	< LQ	< LQ
Loire	24/06/09	0.006	0.013	< LQ	< LQ
Loire	08/07/09	0.005	0.013	< LQ	< LQ
Loire	21/07/09	0.007	0.017	0.007	< LQ
Loire	07/09/09	< LQ	0.011	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (mg/l)	Désisopropyl atrazine 0.005	Déséthyl atrazine 0.005	Déséthylterbutylazine 0.005	Glyphosate 0.05
Loire	09/09/09	< LQ	0.011	< LQ	< LQ
Loire	10/09/09	< LQ	0.012	< LQ	< LQ
Loire	28/09/09	0.005	0.015	< LQ	< LQ
Loire	06/10/09	< LQ	0.013	< LQ	< LQ
Loire	20/10/09	< LQ	0.012	< LQ	< LQ
Loire	16/11/09	< LQ	0.007	< LQ	< LQ
Loire	03/12/09	< LQ	0.009	< LQ	< LQ
Loire	17/12/09	< LQ	0.007	< LQ	< LQ
Loire	22/01/10	< LQ	0.006	< LQ	< LQ
Loire	15/02/10	< LQ	0.006	< LQ	< LQ
Loire	01/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	15/03/10	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Loire	29/03/10	< LQ	0.009	< LQ	< LQ
Loire	14/04/10				
Loire	25/05/10				< LQ
Loire	07/07/10				< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits	Isoproturon	Isoproturon- 1CH3	Isoproturon- 2CH3	Métazachlore
	LQ (mg/l)	0.005	0.005	0.02	0.005
Loire	12/03/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	27/03/08	0.029	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/04/08	0.043	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	22/05/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	18/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	19/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	26/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	27/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	28/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	02/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	30/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	15/10/08	< LQ	< LQ	< LQ	0.005
Loire	30/10/08	0.028	< LQ	< LQ	0.008
Loire	04/11/08	0.057	< LQ	< LQ	0.028
Loire	05/11/08	0.026	< LQ	< LQ	0.009
Loire	06/11/08	0.041	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	07/11/08	0.050	0.005	< LQ	0.005
Loire	08/11/08	0.034	0.005	< LQ	0.010
Loire	09/11/08	0.023	< LQ	< LQ	0.007
Loire	10/11/08	0.023	< LQ	< LQ	0.008
Loire	11/11/08	0.015	< LQ	< LQ	0.005
Loire	12/11/08	0.012	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	13/11/08	0.011	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/11/08	0.018	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/12/08	0.028	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	05/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	16/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/03/09	0.006	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	17/03/09	0.012	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	31/03/09	0.006	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/04/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/05/09	0.005	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	18/05/09	0.032	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	08/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	08/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/07/09	0.005	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	07/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (mg/l)	Isoproturon 0.005	Isoproturon- 1CH3 0.005	Isoproturon- 2CH3 0.02	Métazachlore 0.005
Loire	09/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	10/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	28/09/09	< LQ	< LQ	0.02	< LQ
Loire	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	0.022
Loire	16/11/09	0.011	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/12/09	0.06	< LQ	< LQ	0.005
Loire	17/12/09	0.015	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	22/01/10	0.012	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	15/02/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	0.005
Loire	15/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	29/03/10	0.022	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (mg/l)	Métolachlor	Métolachlore OXA	Métolachlore ESA	Prométryne
		0.005	0.01	0.01	0.005
Loire	12/03/08	< LQ			< LQ
Loire	27/03/08	< LQ			< LQ
Loire	24/04/08	< LQ			< LQ
Loire	22/05/08	0.052			< LQ
Loire	04/06/08	0.050			< LQ
Loire	18/06/08	< LQ			< LQ
Loire	01/07/08	< LQ			< LQ
Loire	24/07/08	< LQ			< LQ
Loire	19/08/08	< LQ			< LQ
Loire	20/08/08	< LQ			< LQ
Loire	21/08/08	< LQ			< LQ
Loire	22/08/08	< LQ			< LQ
Loire	23/08/08	< LQ			< LQ
Loire	24/08/08	< LQ			< LQ
Loire	25/08/08	< LQ			< LQ
Loire	26/08/08	< LQ			< LQ
Loire	27/08/08	< LQ			< LQ
Loire	28/08/08	< LQ			< LQ
Loire	01/09/08	< LQ			< LQ
Loire	02/09/08	< LQ			< LQ
Loire	30/09/08	< LQ			< LQ
Loire	15/10/08	0.006			< LQ
Loire	30/10/08	< LQ			< LQ
Loire	04/11/08	< LQ			< LQ
Loire	05/11/08	< LQ			< LQ
Loire	06/11/08	< LQ			< LQ
Loire	07/11/08	0.005			< LQ
Loire	08/11/08	0.005			< LQ
Loire	09/11/08	< LQ			< LQ
Loire	10/11/08	< LQ			< LQ
Loire	11/11/08	< LQ			< LQ
Loire	12/11/08	< LQ			< LQ
Loire	13/11/08	< LQ			< LQ
Loire	20/11/08	< LQ			< LQ
Loire	03/12/08	< LQ			< LQ
Loire	05/02/09	< LQ			< LQ
Loire	16/02/09	< LQ			< LQ
Loire	03/03/09	< LQ			0.011
Loire	17/03/09	< LQ			< LQ
Loire	31/03/09	< LQ			< LQ
Loire	21/04/09	0.023			< LQ
Loire	06/05/09	0.051	< LQ	0.015	< LQ
Loire	18/05/09	0.219	< LQ	0.06	< LQ
Loire	08/06/09	0.01	< LQ	0.038	< LQ
Loire	24/06/09	< LQ	0.042	< LQ	0.021
Loire	08/07/09	< LQ	0.007	< LQ	0.023
Loire	21/07/09	< LQ	0.027	< LQ	0.028
Loire	07/09/09	0.038	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits	Métolachlor	Métolachlore OXA	Métolachlore ESA	Prométryne
	LQ (mg/l)	0.005	0.01	0.01	0.005
Loire	09/09/09	0.016	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	10/09/09	0.01	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	28/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	16/11/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/12/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	17/12/09	< LQ	< LQ	0.013	< LQ
Loire	22/01/10	< LQ	< LQ	0.031	< LQ
Loire	15/02/10	< LQ	< LQ	0.031	< LQ
Loire	01/03/10	< LQ	< LQ	0.019	< LQ
Loire	15/03/10	0.013	< LQ	0.063	< LQ
Loire	29/03/10	0.103	< LQ	0.041	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (mg/l)	Propazine 0.005	Propyzamide 0.005	Simazine 0.005	Sébutylazine 0.005
Loire	12/03/08		< LQ	< LQ	< LQ
Loire	27/03/08		< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	22/05/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	18/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	19/08/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	20/08/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	21/08/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	22/08/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	23/08/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	24/08/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	25/08/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	26/08/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	27/08/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	28/08/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	01/09/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	02/09/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	30/09/08	< LQ		0.006	< LQ
Loire	15/10/08	< LQ		0.008	< LQ
Loire	30/10/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	04/11/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	05/11/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	06/11/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	07/11/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	08/11/08	0.006		< LQ	< LQ
Loire	09/11/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	10/11/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	11/11/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	12/11/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	13/11/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	20/11/08	0.007		< LQ	< LQ
Loire	03/12/08	< LQ		< LQ	< LQ
Loire	05/02/09	< LQ	0.006	< LQ	< LQ
Loire	16/02/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	17/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	31/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/04/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/05/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	18/05/09	< LQ	0.005	< LQ	< LQ
Loire	08/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	24/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	08/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	21/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	0.009
Loire	07/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (mg/l)	Propazine 0.005	Propyzamide 0.005	Simazine 0.005	Sébutylazine 0.005
Loire	09/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	10/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	28/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	20/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	16/11/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	03/12/09	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Loire	17/12/09	< LQ	0.006	< LQ	< LQ
Loire	22/01/10	< LQ	0.01	< LQ	< LQ
Loire	15/02/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	01/03/10	< LQ	0.027	< LQ	< LQ
Loire	15/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Loire	29/03/10	< LQ	0.009	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (mg/l)	Terbuthylazine 0.005	Tryclopypyr 0.010	gamma HCH 0.005	Dieldrine 0.005
Loire	12/03/08		< LQ		< LQ
Loire	27/03/08		< LQ		0.007
Loire	24/04/08		< LQ		0.007
Loire	22/05/08		< LQ		0.02
Loire	04/06/08		< LQ		
Loire	18/06/08		< LQ		
Loire	01/07/08		< LQ		
Loire	24/07/08		< LQ		
Loire	19/08/08	< LQ			
Loire	20/08/08	< LQ			
Loire	21/08/08	< LQ			
Loire	22/08/08	< LQ			
Loire	23/08/08	< LQ			
Loire	24/08/08	< LQ			
Loire	25/08/08	< LQ			
Loire	26/08/08	< LQ			
Loire	27/08/08	< LQ			
Loire	28/08/08	< LQ			
Loire	01/09/08	< LQ			
Loire	02/09/08	< LQ			
Loire	30/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	15/10/08	< LQ	0.021	< LQ	
Loire	30/10/08	< LQ	0.011	< LQ	
Loire	04/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	05/11/08	< LQ	0.010		
Loire	06/11/08	0.006	< LQ		
Loire	07/11/08	< LQ	0.012		
Loire	08/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	09/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	10/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	11/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	12/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	13/11/08	< LQ	< LQ		
Loire	20/11/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Loire	03/12/08	< LQ	< LQ	0.009	
Loire	05/02/09	< LQ			
Loire	16/02/09	< LQ			
Loire	03/03/09	< LQ			
Loire	17/03/09	< LQ			
Loire	31/03/09	< LQ			
Loire	21/04/09	< LQ			
Loire	06/05/09	< LQ			
Loire	18/05/09	< LQ			
Loire	08/06/09	< LQ			
Loire	24/06/09	< LQ			
Loire	08/07/09	< LQ			
Loire	21/07/09	< LQ			
Loire	07/09/09	< LQ			

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

	Produits LQ (mg/l)	Terbuthylazine 0.005	Tryclopypyr 0.010	gamma HCH 0.005	Dieldrine 0.005
Loire	09/09/09	< LQ			
Loire	10/09/09	< LQ			
Loire	28/09/09	< LQ			
Loire	06/10/09	< LQ			
Loire	20/10/09	< LQ			
Loire	16/11/09	< LQ			
Loire	03/12/09	< LQ			
Loire	17/12/09	< LQ			
Loire	22/01/10	< LQ			
Loire	15/02/10	< LQ			
Loire	01/03/10	< LQ			
Loire	15/03/10	< LQ			
Loire	29/03/10	< LQ			

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		AMPA	Acétochlore	Acétochlore ESA	Alachlore
	LQ mg/l	0.05	0.005	0.01	0.005
Bouillon	12/03/08	0.33	< LQ		< LQ
Bouillon	27/03/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	24/04/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	22/05/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	04/06/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	18/06/08	0.155	< LQ		< LQ
Bouillon	01/07/08	0.143	< LQ		< LQ
Bouillon	24/07/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	22/08/08	0.121	< LQ		< LQ
Bouillon	23/08/08	< LQ	< LQ		0.26
Bouillon	24/08/08	0.11	< LQ		< LQ
Bouillon	25/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	26/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	27/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	28/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	01/09/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	02/09/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	30/09/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	15/10/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	30/10/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	04/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	05/11/08	0.289	< LQ		< LQ
Bouillon	06/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	07/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	07/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	09/11/08	0.159	< LQ		< LQ
Bouillon	10/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	11/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	12/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	13/11/08	0.214	< LQ		< LQ
Bouillon	20/11/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	03/12/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	05/02/09	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	16/02/09	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	03/03/09	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	17/03/09	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	31/03/09	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	21/04/09	0.55	< LQ		< LQ
Bouillon	06/05/09	< LQ	0.011	0.042	< LQ
Bouillon	18/05/09	< LQ	0.008	0.042	< LQ
Bouillon	08/06/09	2.19	< LQ	0.032	< LQ
Bouillon	24/06/09	0.05	< LQ	0.069	< LQ
Bouillon	08/07/09	0.05	< LQ	0.046	< LQ
Bouillon	21/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	07/09/09	0.24	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	09/09/09	0.35	< LQ	0.01	< LQ
Bouillon	10/09/09	0.29	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	28/09/09	0.06	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		AMPA	Acétochlore	Acétochlore ESA	Alachlore
	LQ mg/l	0.05	0.005	0.01	0.005
Bouillon	06/10/09	0.06	< LQ	0.012	< LQ
Bouillon	20/10/09	0.07	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	16/11/09	0.08	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	03/12/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	22/01/10	< LQ	< LQ	0.029	< LQ
Bouillon	15/02/10	< LQ	< LQ	0.088	< LQ
Bouillon	01/03/10	< LQ	< LQ	0.052	< LQ
Bouillon	15/03/10	< LQ	< LQ	0.078	< LQ
Bouillon	29/03/10	< LQ	< LQ	0.035	< LQ
Bouillon	25/05/10	0.09			
Bouillon	07/07/10	0.14			

Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

		Alachlore ESA	Atrazine	Chlortoluron	Diuron
	LQ mg/l	0.01	0.005	0.005	0.01
Bouillon	12/03/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	27/03/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	24/04/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	22/05/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	04/06/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	18/06/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	01/07/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	24/07/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	22/08/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	23/08/08		< LQ	< LQ	0.112
Bouillon	24/08/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	25/08/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	26/08/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	27/08/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	28/08/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	01/09/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	02/09/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	30/09/08		0.006	< LQ	< LQ
Bouillon	15/10/08		0.006	< LQ	< LQ
Bouillon	30/10/08		0.007	0.025	< LQ
Bouillon	04/11/08		0.005	0.042	< LQ
Bouillon	05/11/08		0.005	0.040	< LQ
Bouillon	06/11/08		0.006	0.048	< LQ
Bouillon	07/11/08		0.005	0.058	< LQ
Bouillon	07/11/08		0.005	0.063	0.020
Bouillon	09/11/08		0.005	0.070	< LQ
Bouillon	10/11/08		< LQ	0.079	< LQ
Bouillon	11/11/08		0.005	0.088	< LQ
Bouillon	12/11/08		< LQ	0.061	< LQ
Bouillon	13/11/08		< LQ	0.057	< LQ
Bouillon	20/11/08		< LQ	0.024	< LQ
Bouillon	03/12/08		< LQ	0.025	< LQ
Bouillon	05/02/09		< LQ	0.02	< LQ
Bouillon	16/02/09		< LQ	0.015	< LQ
Bouillon	03/03/09		< LQ	0.006	< LQ
Bouillon	17/03/09		< LQ	0.006	< LQ
Bouillon	31/03/09		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	21/04/09		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	06/05/09	0.03	0.009	< LQ	< LQ
Bouillon	18/05/09	0.018	0.014	< LQ	< LQ
Bouillon	08/06/09	0.033	0.009	< LQ	< LQ
Bouillon	24/06/09	0.02	0.014	< LQ	< LQ
Bouillon	08/07/09	0.035	0.01	< LQ	< LQ
Bouillon	21/07/09	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Bouillon	07/09/09	< LQ	0.009	< LQ	< LQ
Bouillon	09/09/09	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Bouillon	10/09/09	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Bouillon	28/09/09	< LQ	0.009	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Alachlore ESA	Atrazine	Chlortoluron	Diuron
	LQ mg/l	0.01	0.005	0.005	0.01
Bouillon	06/10/09	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Bouillon	20/10/09	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Bouillon	16/11/09	0.013	0.005	0.012	< LQ
Bouillon	03/12/09	< LQ	0.005	0.033	< LQ
Bouillon	22/01/10	0.02	< LQ	0.041	< LQ
Bouillon	15/02/10	< LQ	< LQ	0.028	< LQ
Bouillon	01/03/10	0.03	< LQ	0.012	< LQ
Bouillon	15/03/10	0.047	< LQ	0.009	< LQ
Bouillon	29/03/10	0.056	< LQ	0.009	< LQ

Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

		Désisopropyl atrazine	Déséthyl atrazine	Déséthylterbutylazine	Glyphosate
	LQ mg/l	0.005	0.005	0.005	0.05
Bouillon	12/03/08	< LQ	< LQ		0.2
Bouillon	27/03/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	24/04/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	22/05/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	04/06/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	18/06/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	01/07/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	24/07/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	22/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	23/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	24/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	25/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	26/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	27/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	28/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	01/09/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	02/09/08	< LQ	< LQ		< LQ
Bouillon	30/09/08	< LQ	0.013		< LQ
Bouillon	15/10/08	< LQ	0.015		< LQ
Bouillon	30/10/08	< LQ	0.012		< LQ
Bouillon	04/11/08	< LQ	0.010		< LQ
Bouillon	05/11/08	< LQ	0.009		< LQ
Bouillon	06/11/08	< LQ	0.009		< LQ
Bouillon	07/11/08	< LQ	0.007		< LQ
Bouillon	07/11/08	< LQ	0.007		< LQ
Bouillon	09/11/08	< LQ	0.006		0.128
Bouillon	10/11/08	< LQ	0.005		< LQ
Bouillon	11/11/08	< LQ	0.006		< LQ
Bouillon	12/11/08	< LQ	0.005		< LQ
Bouillon	13/11/08	< LQ	0.006		< LQ
Bouillon	20/11/08	< LQ	0.006		< LQ
Bouillon	03/12/08	< LQ	0.006		< LQ
Bouillon	05/02/09	< LQ	0.009	< LQ	< LQ
Bouillon	16/02/09	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Bouillon	03/03/09	< LQ	0.011	< LQ	< LQ
Bouillon	17/03/09	< LQ	0.011	< LQ	< LQ
Bouillon	31/03/09	< LQ	0.012	< LQ	< LQ
Bouillon	21/04/09	< LQ	0.011	< LQ	0.42
Bouillon	06/05/09	< LQ	0.012	< LQ	< LQ
Bouillon	18/05/09	< LQ	0.016	< LQ	< LQ
Bouillon	08/06/09	< LQ	0.024	< LQ	0.98
Bouillon	24/06/09	0.006	0.017	0.005	< LQ
Bouillon	08/07/09	0.006	0.021	< LQ	< LQ
Bouillon	21/07/09	0.005	0.017	< LQ	< LQ
Bouillon	07/09/09	< LQ	0.014	< LQ	< LQ
Bouillon	09/09/09	< LQ	0.012	< LQ	< LQ
Bouillon	10/09/09	0.005	0.014	< LQ	< LQ
Bouillon	28/09/09	< LQ	0.014	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Désisopropyl atrazine	Déséthyl atrazine	Déséthylterbutylazine	Glyphosate
	LQ mg/l	0.005	0.005	0.005	0.05
Bouillon	06/10/09	0.005	0.018	< LQ	< LQ
Bouillon	20/10/09	< LQ	0.016	< LQ	< LQ
Bouillon	16/11/09	< LQ	0.012	< LQ	< LQ
Bouillon	03/12/09	< LQ	0.013	< LQ	< LQ
Bouillon	22/01/10	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Bouillon	15/02/10	< LQ	0.007	< LQ	< LQ
Bouillon	01/03/10	< LQ	0.006	< LQ	< LQ
Bouillon	15/03/10	< LQ	0.009	< LQ	< LQ
Bouillon	29/03/10	< LQ	0.013	< LQ	< LQ
Bouillon	25/05/10				<LQ
Bouillon	07/07/10				<LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Isoproturon	Métazachlore	Métolachlor	Métolachlore OXA
	LQ mg/l	0.005	0.005	0.005	0.01
Bouillon	12/03/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	27/03/08	0.026	< LQ	< LQ	
Bouillon	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	22/05/08	< LQ	< LQ	0.032	
Bouillon	04/06/08	0.029	< LQ	0.069	
Bouillon	18/06/08	< LQ	< LQ	0.034	
Bouillon	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	24/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	23/08/08	0.027	2.17	0.099	
Bouillon	24/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	26/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	27/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	28/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	01/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	02/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	30/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	15/10/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	30/10/08	0.007	< LQ	< LQ	
Bouillon	04/11/08	0.013	< LQ	< LQ	
Bouillon	05/11/08	0.012	< LQ	< LQ	
Bouillon	06/11/08	0.016	0.005	< LQ	
Bouillon	07/11/08	0.017	0.006	< LQ	
Bouillon	07/11/08	0.019	0.006	< LQ	
Bouillon	09/11/08	0.018	0.005	< LQ	
Bouillon	10/11/08	0.020	< LQ	< LQ	
Bouillon	11/11/08	0.023	0.005	< LQ	
Bouillon	12/11/08	0.016	< LQ	< LQ	
Bouillon	13/11/08	0.014	< LQ	< LQ	
Bouillon	20/11/08	0.007	< LQ	< LQ	
Bouillon	03/12/08	0.019	< LQ	< LQ	
Bouillon	05/02/09	0.007	< LQ	< LQ	
Bouillon	16/02/09	0.005	< LQ	< LQ	
Bouillon	03/03/09	< LQ	0.105	< LQ	
Bouillon	17/03/09	0.009	< LQ	< LQ	
Bouillon	31/03/09	< LQ	< LQ	< LQ	
Bouillon	21/04/09	< LQ	< LQ	0.006	
Bouillon	06/05/09	0.005	< LQ	0.065	< LQ
Bouillon	18/05/09	< LQ	< LQ	0.03	< LQ
Bouillon	08/06/09	< LQ	< LQ	0.01	< LQ
Bouillon	24/06/09	< LQ	< LQ	< LQ	0.021
Bouillon	08/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	0.007
Bouillon	21/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	0.007
Bouillon	07/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	09/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	10/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	28/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Isoproturon	Métazachlore	Métolachlor	Métolachlore OXA
	LQ mg/l	0.005	0.005	0.005	0.01
Bouillon	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	20/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	16/11/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	03/12/09	0.024	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	22/01/10	0.012	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	15/02/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	01/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	15/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	29/03/10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

		Métolachlore ESA	Prométryne	Propazine	Propyzamide
	LQ mg/l	0.01	0.005	0.005	0.005
Bouillon	12/03/08		< LQ		< LQ
Bouillon	27/03/08		< LQ		< LQ
Bouillon	24/04/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	22/05/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	04/06/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	18/06/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	01/07/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	24/07/08		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	22/08/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	23/08/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	24/08/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	25/08/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	26/08/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	27/08/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	28/08/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	01/09/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	02/09/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	30/09/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	15/10/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	30/10/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	04/11/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	05/11/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	06/11/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	07/11/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	07/11/08		< LQ	0.006	
Bouillon	09/11/08		< LQ	0.006	
Bouillon	10/11/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	11/11/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	12/11/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	13/11/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	20/11/08		< LQ	0.006	
Bouillon	03/12/08		< LQ	< LQ	
Bouillon	05/02/09		< LQ	< LQ	0.016
Bouillon	16/02/09		< LQ	< LQ	0.009
Bouillon	03/03/09		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	17/03/09		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	31/03/09		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	21/04/09		< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	06/05/09	0.029	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	18/05/09	0.039	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	08/06/09	0.032	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	24/06/09	< LQ	0.024	< LQ	< LQ
Bouillon	08/07/09	< LQ	0.049	< LQ	< LQ
Bouillon	21/07/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	07/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	09/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	10/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	28/09/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Métolachlore ESA	Prométryne	Propazine	Propyzamide
	LQ mg/l	0.01	0.005	0.005	0.005
Bouillon	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	20/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	16/11/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	03/12/09	< LQ	< LQ	< LQ	0.009
Bouillon	22/01/10	0.049	< LQ	< LQ	0.008
Bouillon	15/02/10	0.029	< LQ	< LQ	0.013
Bouillon	01/03/10	0.034	< LQ	< LQ	0.005
Bouillon	15/03/10	0.065	< LQ	< LQ	0.007
Bouillon	29/03/10	0.053	< LQ	< LQ	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Simazine	Sébutylazine	Hexachlorobenzene
	LQ mg/l	0.005	0.005	0.005
Bouillon	12/03/08	< LQ		
Bouillon	27/03/08	< LQ		
Bouillon	24/04/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	22/05/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	04/06/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	18/06/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	01/07/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	24/07/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	22/08/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	23/08/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	24/08/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	25/08/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	26/08/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	27/08/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	28/08/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	01/09/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	02/09/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	30/09/08	< LQ	< LQ	0.007
Bouillon	15/10/08	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	30/10/08	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	04/11/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	05/11/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	06/11/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	07/11/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	07/11/08	0.005	< LQ	
Bouillon	09/11/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	10/11/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	11/11/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	12/11/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	13/11/08	< LQ	< LQ	
Bouillon	20/11/08	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	03/12/08	< LQ	< LQ	< LQ
Bouillon	05/02/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	16/02/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	03/03/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	17/03/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	31/03/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	21/04/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	06/05/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	18/05/09	0.005	< LQ	
Bouillon	08/06/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	24/06/09	< LQ	0.005	
Bouillon	08/07/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	21/07/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	07/09/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	09/09/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	10/09/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	28/09/09	< LQ	< LQ	

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Simazine	Sébutylazine	Hexachlorobenzene
	LQ mg/l	0.005	0.005	0.005
Bouillon	06/10/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	20/10/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	16/11/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	03/12/09	< LQ	< LQ	
Bouillon	22/01/10	< LQ	< LQ	
Bouillon	15/02/10	< LQ	< LQ	
Bouillon	01/03/10	< LQ	< LQ	
Bouillon	15/03/10	< LQ	< LQ	
Bouillon	29/03/10	< LQ	< LQ	

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		AMPA	Acétochlore	Acétochlore OXA	Acétochlore ESA
	LQ (µg/l)	0.05	0.005	0.01	0.01
Dhuy	12/03/08	0.76	< LQ		
Dhuy	27/03/08	0.29	< LQ		
Dhuy	24/04/08	0.35	< LQ		
Dhuy	22/05/08	0.74	3.56		
Dhuy	04/06/08	1.04	0.681		
Dhuy	18/06/08	2.183	0.066		
Dhuy	01/07/08	2.174	0.043		
Dhuy	24/07/08	1.447	< LQ		
Dhuy	22/08/08	1.32	< LQ		
Dhuy	30/09/08	1.135	< LQ		
Dhuy	15/10/08	2.091	< LQ		
Dhuy	30/10/08	0.148	0.044		
Dhuy	20/11/08	< LQ	0.030		
Dhuy	03/12/08	< LQ	0.006		
Dhuy	05/02/09	0.19	< LQ		
Dhuy	16/02/09	0.14	< LQ		
Dhuy	03/03/09	0.18	< LQ		
Dhuy	17/03/09	0.17	< LQ		
Dhuy	31/03/09	0.32	< LQ		
Dhuy	21/04/09	< LQ	0.081		
Dhuy	06/05/09	0.13	0.042	< LQ	0.155
Dhuy	18/05/09	0.25	0.414	3.31	3.04
Dhuy	08/06/09	0.92	0.021	< LQ	0.173
Dhuy	24/06/09	0.53	0.048	2.17	2.147
Dhuy	08/07/09	1.31	0.01	0.549	1.505
Dhuy	21/07/09	0.85	< LQ	< LQ	0.438
Dhuy	07/09/09	1.74	< LQ	< LQ	0.193
Dhuy	09/09/09	1.17	< LQ	< LQ	0.267
Dhuy	10/09/09	1.64	< LQ	< LQ	0.219
Dhuy	28/09/09	1.13	< LQ	< LQ	0.288
Dhuy	06/10/09	1.25	< LQ	< LQ	0.282
Dhuy	20/10/09	0.69	< LQ	< LQ	0.427
Dhuy	16/11/09	1.58	< LQ	< LQ	0.055
Dhuy	03/12/09	0.55	< LQ	0.015	0.265
Dhuy	22/01/10	0.13	0.005	0.01	0.477
Dhuy	15/02/10	0.32	< LQ	0.011	0.412
Dhuy	01/03/10	0.17	< LQ	< LQ	0.376
Dhuy	15/03/10	0.29	< LQ	0.021	0.253
Dhuy	29/03/10	0.19	< LQ	< LQ	0.196
Dhuy	25/05/10	1.35			
Dhuy	07/07/10	1.5			

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Alachlore	Alachlore OXA	Alachlore ESA	Amétryne
	LQ (µg/l)	0.005	0.01	0.01	0.005
Dhuy	12/03/08	< LQ			< LQ
Dhuy	27/03/08	< LQ			< LQ
Dhuy	24/04/08	< LQ			< LQ
Dhuy	22/05/08	0.485			< LQ
Dhuy	04/06/08	0.065			< LQ
Dhuy	18/06/08	< LQ			< LQ
Dhuy	01/07/08	< LQ			< LQ
Dhuy	24/07/08	0.037			< LQ
Dhuy	22/08/08	0.04			< LQ
Dhuy	30/09/08	0.018			< LQ
Dhuy	15/10/08	0.017			< LQ
Dhuy	30/10/08	0.012			< LQ
Dhuy	20/11/08	0.011			< LQ
Dhuy	03/12/08	0.009			< LQ
Dhuy	05/02/09	0.007			< LQ
Dhuy	16/02/09	0.005			< LQ
Dhuy	03/03/09	0.005			< LQ
Dhuy	17/03/09	0.011			< LQ
Dhuy	31/03/09	< LQ			< LQ
Dhuy	21/04/09	0.09			< LQ
Dhuy	06/05/09	0.013	< LQ	0.53	< LQ
Dhuy	18/05/09	0.033	0.082	1.03	< LQ
Dhuy	08/06/09	0.014	< LQ	0.646	< LQ
Dhuy	24/06/09	0.056	0.053	0.719	< LQ
Dhuy	08/07/09	< LQ	0.013	0.491	< LQ
Dhuy	21/07/09	0.005	< LQ	0.202	< LQ
Dhuy	07/09/09	0.011	< LQ	0.381	< LQ
Dhuy	09/09/09	0.009	< LQ	0.136	< LQ
Dhuy	10/09/09	0.011	< LQ	0.14	< LQ
Dhuy	28/09/09	0.013	< LQ	0.15	< LQ
Dhuy	06/10/09	< LQ	< LQ	0.211	< LQ
Dhuy	20/10/09	< LQ	< LQ	0.431	< LQ
Dhuy	16/11/09	< LQ	< LQ	0.667	< LQ
Dhuy	03/12/09	< LQ	< LQ	0.429	< LQ
Dhuy	22/01/10	0.008	< LQ	0.533	< LQ
Dhuy	15/02/10		< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	01/03/10	0.008	< LQ	0.611	< LQ
Dhuy	15/03/10	< LQ	0.01	1.038	< LQ
Dhuy	29/03/10	0.005	< LQ	0.607	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Atrazine	Bromacil	Chlortoluron	Diuron
	LQ (µg/l)	0.005	0.02	0.005	0.01
Dhuy	12/03/08	< LQ		< LQ	< LQ
Dhuy	27/03/08	< LQ		0.318	< LQ
Dhuy	24/04/08	0.059		0.040	< LQ
Dhuy	22/05/08	0.052		0.050	0.689
Dhuy	04/06/08	< LQ		0.066	0.093
Dhuy	18/06/08	0.026		0.033	0.090
Dhuy	01/07/08	0.028		0.029	0.192
Dhuy	24/07/08	< LQ		0.034	0.080
Dhuy	22/08/08	< LQ		< LQ	0.221
Dhuy	30/09/08	0.010		0.006	0.302
Dhuy	15/10/08	0.009		0.009	0.268
Dhuy	30/10/08	0.007		0.679	0.152
Dhuy	20/11/08	0.014		0.350	< LQ
Dhuy	03/12/08	0.010		0.978	< LQ
Dhuy	05/02/09	0.019	< LQ	0.185	0.011
Dhuy	16/02/09	0.013	< LQ	0.136	< LQ
Dhuy	03/03/09	0.017	< LQ	0.114	< LQ
Dhuy	17/03/09	0.015	< LQ	0.117	< LQ
Dhuy	31/03/09	0.016	< LQ	0.068	< LQ
Dhuy	21/04/09	0.013	< LQ	0.052	0.035
Dhuy	06/05/09	0.031	< LQ	0.076	0.404
Dhuy	18/05/09	0.159	< LQ	0.096	0.101
Dhuy	08/06/09	0.076	< LQ	0.034	0.135
Dhuy	24/06/09	0.21	< LQ	0.04	0.107
Dhuy	08/07/09	0.064	< LQ	0.023	0.142
Dhuy	21/07/09	0.036	< LQ	0.021	0.064
Dhuy	07/09/09	0.03	< LQ	0.021	0.096
Dhuy	09/09/09	0.025	< LQ	0.013	0.067
Dhuy	10/09/09	0.025	< LQ	0.015	0.079
Dhuy	28/09/09	0.019	< LQ	0.014	0.066
Dhuy	06/10/09	0.015	< LQ	0.012	0.056
Dhuy	20/10/09	0.013	< LQ	0.011	0.055
Dhuy	16/11/09	0.012	< LQ	14.1	0.287
Dhuy	03/12/09	0.007	< LQ	0.677	0.073
Dhuy	22/01/10	0.006	< LQ	0.346	0.011
Dhuy	15/02/10	0.005	< LQ	0.169	0.014
Dhuy	01/03/10	< LQ	< LQ	0.136	0.01
Dhuy	15/03/10	0.005	< LQ	0.078	0.011
Dhuy	29/03/10	< LQ	< LQ	0.101	0.019

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Désisopropyl atrazine	Déséthyl atrazine	Déséthyl terbutylazine	Glyphosate
	LQ (µg/l)	0.005	0.005	0.005	0.05
Dhuy	12/03/08	< LQ	< LQ		0.26
Dhuy	27/03/08	< LQ	< LQ		0.28
Dhuy	24/04/08	< LQ	< LQ		< LQ
Dhuy	22/05/08	< LQ	< LQ		0.64
Dhuy	04/06/08	< LQ	< LQ		0.32
Dhuy	18/06/08	< LQ	< LQ		0.895
Dhuy	01/07/08	< LQ	0.028		0.265
Dhuy	24/07/08	0.033	< LQ		1.268
Dhuy	22/08/08	< LQ	< LQ		0.173
Dhuy	30/09/08	0.010	0.019		0.493
Dhuy	15/10/08	0.010	0.023		1.453
Dhuy	30/10/08	0.006	0.015		0.943
Dhuy	20/11/08	0.005	0.013		< LQ
Dhuy	03/12/08	< LQ	0.011		< LQ
Dhuy	05/02/09	0.005	0.015	< LQ	0.12
Dhuy	16/02/09	< LQ	0.013	< LQ	0.08
Dhuy	03/03/09	0.008	0.021	< LQ	0.09
Dhuy	17/03/09	0.007	0.016	< LQ	< LQ
Dhuy	31/03/09	0.011	0.023	0.014	0.14
Dhuy	21/04/09	0.007	0.018	0.014	< LQ
Dhuy	06/05/09	0.007	0.026	0.008	< LQ
Dhuy	18/05/09	0.009	0.027	0.005	0.18
Dhuy	08/06/09	< LQ	0.039	0.009	0.45
Dhuy	24/06/09	0.019	0.043	0.007	0.24
Dhuy	08/07/09	0.018	0.034	0.007	0.4
Dhuy	21/07/09	0.016	0.026	0.008	0.33
Dhuy	07/09/09	0.014	0.024	< LQ	0.32
Dhuy	09/09/09	0.013	0.029	< LQ	0.32
Dhuy	10/09/09	0.014	0.024	< LQ	0.26
Dhuy	28/09/09	0.011	0.017	< LQ	0.15
Dhuy	06/10/09	0.016	0.016	< LQ	0.15
Dhuy	20/10/09	0.012	0.011	< LQ	0.16
Dhuy	16/11/09	0.006	0.02	< LQ	0.46
Dhuy	03/12/09	< LQ	0.016	< LQ	0.13
Dhuy	22/01/10	< LQ	0.011	< LQ	0.028
Dhuy	15/02/10	< LQ	0.011	< LQ	< LQ
Dhuy	01/03/10	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Dhuy	15/03/10	0.006	0.016	< LQ	< LQ
Dhuy	29/03/10	< LQ	0.007	< LQ	0.08
Dhuy	25/05/10				0.26
Dhuy	07/07/10				1.13

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Isoproturon	Isoproturon- 1CH3	Isoproturon- 2CH3	Linuron
	LQ (µg/l)	0.005	0.005	0.02	0.005
Dhuy	12/03/08	0.045	< LQ	< LQ	
Dhuy	27/03/08	0.243	0.025	< LQ	
Dhuy	24/04/08	0.676	< LQ	< LQ	
Dhuy	22/05/08	0.258	< LQ	< LQ	
Dhuy	04/06/08	0.030	< LQ	< LQ	
Dhuy	18/06/08	0.032	< LQ	< LQ	
Dhuy	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	24/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	30/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	
Dhuy	15/10/08	0.010	< LQ	< LQ	
Dhuy	30/10/08	2.702	0.026	< LQ	
Dhuy	20/11/08	1.400	0.027	< LQ	
Dhuy	03/12/08	0.222	0.014	< LQ	
Dhuy	05/02/09	0.056	0.01	< LQ	< LQ
Dhuy	16/02/09	0.032	0.007	< LQ	< LQ
Dhuy	03/03/09	0.13	0.006	< LQ	0.005
Dhuy	17/03/09	0.177	0.007	< LQ	0.012
Dhuy	31/03/09	0.063	0.008	< LQ	< LQ
Dhuy	21/04/09	0.13	0.007	< LQ	< LQ
Dhuy	06/05/09	0.07	0.007	< LQ	< LQ
Dhuy	18/05/09	0.056	0.007	< LQ	< LQ
Dhuy	08/06/09	0.014	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	24/06/09	< LQ	0.031	0.01	< LQ
Dhuy	08/07/09	< LQ	0.007	< LQ	< LQ
Dhuy	21/07/09	< LQ	0.046	< LQ	< LQ
Dhuy	07/09/09	< LQ	0.008	< LQ	< LQ
Dhuy	09/09/09	< LQ	0.007	< LQ	< LQ
Dhuy	10/09/09	< LQ	0.007	< LQ	< LQ
Dhuy	28/09/09	0.008	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	06/10/09	0.007	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	20/10/09	< LQ	0.007	< LQ	< LQ
Dhuy	16/11/09	< LQ	0.705	0.025	< LQ
Dhuy	03/12/09	< LQ	4.036	0.042	< LQ
Dhuy	22/01/10	< LQ	0.13	0.036	< LQ
Dhuy	15/02/10	< LQ	0.025	0.008	< LQ
Dhuy	01/03/10	< LQ	0.029	0.011	< LQ
Dhuy	15/03/10	0.048	0.005	< LQ	< LQ
Dhuy	29/03/10	0.09	0.009	< LQ	0.021

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Métazachlore	Métolachlor	Métolachlore OXA	Métolachlore ESA
	LQ (µg/l)	0.005	0.005	0.01	0.01
Dhuy	12/03/08	< LQ	< LQ		
Dhuy	27/03/08	< LQ	< LQ		
Dhuy	24/04/08	< LQ	< LQ		
Dhuy	22/05/08	< LQ	1,375*		
Dhuy	04/06/08	< LQ	0.647		
Dhuy	18/06/08	< LQ	0.241		
Dhuy	01/07/08	< LQ	0.218		
Dhuy	24/07/08	< LQ	0.121		
Dhuy	22/08/08	< LQ	0.045		
Dhuy	30/09/08	0.024	0.026		
Dhuy	15/10/08	0.015	0.032		
Dhuy	30/10/08	0.017	0.028		
Dhuy	20/11/08	0.012	0.084		
Dhuy	03/12/08	0.007	0.028		
Dhuy	05/02/09	< LQ	0.02		
Dhuy	16/02/09	< LQ	0.012		
Dhuy	03/03/09	0.007	0.007		
Dhuy	17/03/09	0.006	0.008		
Dhuy	31/03/09	< LQ	< LQ		
Dhuy	21/04/09	< LQ	0.64		
Dhuy	06/05/09	< LQ	0.087	0.025	0.185
Dhuy	18/05/09	0.005	0.33	0.186	1.05
Dhuy	08/06/09	< LQ	0.094	0.018	0.369
Dhuy	24/06/09	0.108	0.017	0.199	0.169
Dhuy	08/07/09	< LQ	< LQ	0.11	0.041
Dhuy	21/07/09	< LQ	< LQ	0.105	< LQ
Dhuy	07/09/09	< LQ	< LQ	0.007	< LQ
Dhuy	09/09/09	< LQ	< LQ	0.006	< LQ
Dhuy	10/09/09	< LQ	0.005	0.008	< LQ
Dhuy	28/09/09	0.011	< LQ	< LQ	0.076
Dhuy	06/10/09	< LQ	< LQ	< LQ	0.176
Dhuy	20/10/09	0.005	< LQ	< LQ	0.248
Dhuy	16/11/09	0.066	0.033	< LQ	0.123
Dhuy	03/12/09	0.012	0.03	0.033	0.365
Dhuy	22/01/10	0.032	0.027	0.175	0.858
Dhuy	15/02/10	0.007	0.014	0.114	0.849
Dhuy	01/03/10	0.01	0.027	0.208	1.01
Dhuy	15/03/10	< LQ	0.008	0.159	0.755
Dhuy	29/03/10	0.005	0.015	0.155	0.693

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Prométryne	Propazine	Propyzamide	Simazine
	LQ (µg/l)	0.005	0.005	0.005	0.005
Dhuy	12/03/08	< LQ		< LQ	< LQ
Dhuy	27/03/08	< LQ		< LQ	< LQ
Dhuy	24/04/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	22/05/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	18/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	24/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	22/08/08	< LQ	< LQ		< LQ
Dhuy	30/09/08	< LQ	< LQ		0.009
Dhuy	15/10/08	< LQ	< LQ		0.010
Dhuy	30/10/08	< LQ	< LQ		0.006
Dhuy	20/11/08	< LQ	0.007		< LQ
Dhuy	03/12/08	< LQ	< LQ		< LQ
Dhuy	05/02/09	< LQ	< LQ	4.414	< LQ
Dhuy	16/02/09	< LQ	< LQ	0.032	< LQ
Dhuy	03/03/09	< LQ	< LQ	0.013	< LQ
Dhuy	17/03/09	< LQ	< LQ	0.025	< LQ
Dhuy	31/03/09	< LQ	< LQ	0.023	< LQ
Dhuy	21/04/09	< LQ	< LQ	0.008	< LQ
Dhuy	06/05/09	0.011	< LQ	0.015	< LQ
Dhuy	18/05/09	< LQ	< LQ	0.1	0.039
Dhuy	08/06/09	< LQ	< LQ	0.012	0.012
Dhuy	24/06/09	0.851	< LQ	0.005	0.037
Dhuy	08/07/09	0.387	< LQ	< LQ	0.017
Dhuy	21/07/09	0.499	< LQ	< LQ	0.014
Dhuy	07/09/09	0.142	< LQ	< LQ	0.101
Dhuy	09/09/09	0.15	< LQ	< LQ	0.085
Dhuy	10/09/09	0.122	< LQ	< LQ	0.108
Dhuy	28/09/09	< LQ	< LQ	0.119	0.023
Dhuy	06/10/09	< LQ	< LQ	0.116	0.047
Dhuy	20/10/09	< LQ	< LQ	0.08	0.047
Dhuy	16/11/09	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	03/12/09	< LQ	< LQ	0.01	< LQ
Dhuy	22/01/10	< LQ	< LQ	0.066	< LQ
Dhuy	15/02/10	< LQ	< LQ	0.024	< LQ
Dhuy	01/03/10	< LQ	< LQ	0.008	< LQ
Dhuy	15/03/10	< LQ	< LQ	0.012	< LQ
Dhuy	29/03/10	< LQ	< LQ	0.103	< LQ

**Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val
d'Orléans entre 2008 et 2010**

		Sébutylazine Terbuthylazine Terbutryne 2,4-MCPA				
		LQ (µg/l)	0.005	0.005	0.005	0.010
Dhuy	12/03/08				< LQ	< LQ
Dhuy	27/03/08				< LQ	< LQ
Dhuy	24/04/08	< LQ			< LQ	< LQ
Dhuy	22/05/08	< LQ			< LQ	< LQ
Dhuy	04/06/08	< LQ			< LQ	< LQ
Dhuy	18/06/08	< LQ			< LQ	0.163
Dhuy	01/07/08	< LQ			< LQ	< LQ
Dhuy	24/07/08	< LQ			< LQ	< LQ
Dhuy	22/08/08	< LQ	< LQ		< LQ	
Dhuy	30/09/08	< LQ	< LQ		0.010	< LQ
Dhuy	15/10/08	< LQ	< LQ		0.012	< LQ
Dhuy	30/10/08	< LQ	< LQ		0.011	0.066
Dhuy	20/11/08	< LQ	< LQ		0.017	< LQ
Dhuy	03/12/08	< LQ	0.021		0.007	0.077
Dhuy	05/02/09	< LQ	< LQ		0.007	
Dhuy	16/02/09	< LQ	< LQ		0.009	
Dhuy	03/03/09	< LQ	< LQ		0.008	
Dhuy	17/03/09	< LQ	0.016		0.005	
Dhuy	31/03/09	< LQ	0.077		0.005	
Dhuy	21/04/09	< LQ	0.044		0.006	
Dhuy	06/05/09	< LQ	0.02		< LQ	
Dhuy	18/05/09	< LQ	0.006		0.006	
Dhuy	08/06/09	< LQ	0.008		0.006	
Dhuy	24/06/09	0.007	< LQ		< LQ	
Dhuy	08/07/09	0.008	< LQ		0.005	
Dhuy	21/07/09	0.008	< LQ		< LQ	
Dhuy	07/09/09	0.012	< LQ		< LQ	
Dhuy	09/09/09	0.01	< LQ		< LQ	
Dhuy	10/09/09	0.011	< LQ		< LQ	
Dhuy	28/09/09	< LQ	< LQ		0.012	
Dhuy	06/10/09	< LQ	< LQ		0.009	
Dhuy	20/10/09	< LQ	< LQ		0.008	
Dhuy	16/11/09	< LQ	< LQ		0.016	
Dhuy	03/12/09	< LQ	< LQ		0.008	
Dhuy	22/01/10	< LQ	< LQ		< LQ	
Dhuy	15/02/10	< LQ	< LQ		< LQ	
Dhuy	01/03/10	< LQ	< LQ		< LQ	
Dhuy	15/03/10	< LQ	< LQ		0.006	
Dhuy	29/03/10	< LQ	< LQ		< LQ	

Annexe 7 : Produits phytosanitaires détectés dans les eaux du Val d'Orléans entre 2008 et 2010

	LQ (µg/l)	Tryclop pyr	Fenpropimorph	Métamitrone	Métoxuron
		0.010	0.050	0.05	0.05
Dhuy	12/03/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	27/03/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	24/04/08	< LQ	0.054	< LQ	< LQ
Dhuy	22/05/08	< LQ	< LQ	0.110	0.088
Dhuy	04/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	18/06/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	01/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	24/07/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dhuy	22/08/08				
Dhuy	30/09/08	< LQ	< LQ		
Dhuy	15/10/08	< LQ	< LQ		
Dhuy	30/10/08	0.039	< LQ		
Dhuy	20/11/08	< LQ			
Dhuy	03/12/08	< LQ			

La Harre	AMPA	Atrazine	Diuron	Désisopropyl	Déséthyl	Glyphosate	Isoproturon
				atrazine	atrazine		
LQ µg/l	0.05	0.005	0.01	0.005	0.005	0.05	0.005
19/08/08	< LQ	0.167	< LQ	0.228	1.389	< LQ	0.063
21/08/08	0.378	0.128	0.031	0.194	1.23	< LQ	< LQ
23/08/08	< LQ	0.124	< LQ	0.203	1.39	< LQ	0.034
26/08/08	0.137	0.139	< LQ	0.219	1.34	< LQ	0.037
28/08/08	0.382	0.116	< LQ	0.193	1.3	< LQ	0.028
Croix d'Azon	AMPA	Atrazine	Diuron	Désisopropyl	Déséthyl	Glyphosate	Isoproturon
				atrazine	atrazine		
LQ µg/l	0.05	0.005	0.01	0.005	0.005	0.05	0.005
19/08/08	< LQ	0.056	< LQ	0.049	0.255	< LQ	< LQ
22/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.075	< LQ	< LQ
23/08/08	< LQ	0.028	< LQ	0.027	0.136	< LQ	< LQ
25/08/08	< LQ	0.036	< LQ	0.025	0.172	< LQ	< LQ
Malassis	AMPA	Atrazine	Diuron	Désisopropyl	Déséthyl	Glyphosate	Isoproturon
				latrazine	atrazine		
LQ µg/l	0.05	0.005	0.01	0.005	0.005	0.05	0.005
20/08/08	0.106	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
22/08/08	0.111	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
23/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
25/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
27/08/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.103	< LQ
01/09/08	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Etat qualitatif des eaux de la nappe du Val d'Orléans : Impact du changement climatique et gestion durable de la ressource

Résumé : Cette thèse vise à évaluer l'impact du changement climatique sur la qualité des eaux du système karstique dans le Val d'Orléans. En 1^{er} lieu, un bilan de la qualité géochimique de la Loire et de la Source du Bouillon a été réalisé : les isotopes stables et éléments majeurs ont révélé un mélange des eaux de Loire avec des eaux déjà présentes dans le karst ; la formation de calcite et d'hydroxydes de fer joue un rôle majeur sur le comportement des éléments traces dans le karst. Le bilan réalisé ensuite pour les produits phytosanitaires et pharmaceutiques montre que leur occurrence et comportement dans le karst varie suivant la molécule considérée, selon : son pouvoir d'adsorption au sol/sédiment, son taux de dégradation dans les stations d'épuration (pour les pharmaceutiques) et dans les eaux naturelles, les saisons et conditions climatiques, le mélange avec des eaux résiduelles karstiques plus ou moins chargées en produits que la Loire. Ces bilans géochimiques ont permis de fixer la qualité de l'eau souterraine pendant la durée de prélèvement. Le risque d'inversion de courant au niveau de rivières locales pouvant entraîner une dégradation de cette qualité, l'occurrence future de ces inversions de courant a été calculée : en reliant les inversions de courant et les résultats d'une désagrégation d'échelle d'un modèle climatique, il apparaît que le risque d'inversion de courant dans le Val d'Orléans diminuerait dans le futur. La qualité des eaux souterraines resterait alors semblable à celle exposée pendant cette thèse, sans mélanges avec l'eau de surface provenant des inversions, et par conséquent sans dégradation manifeste de la ressource en eau du Val d'Orléans.

Mots clés : hydrologie, eau souterraine, karst, géochimie, produits phytosanitaires, produits pharmaceutiques, changement climatique

Quality of groundwater in the Val of Orléans : impact of climate change and sustainable management of groundwater resource

Summary : The aim of this study is the impact of climate change on groundwater quality in the Val of Orléans (France). First, geochemical studies made on Loire River and related spring with isotopic composition and major elements revealed a mixing between Loire river water and older karst water in the aquifer. Calcite precipitation and Fe-Hydroxydes formation in the karst play a major role on the behaviour and fate of trace elements. Then, geochemical studies on contaminants like pesticides and pharmaceuticals showed that their occurrence and behaviour vary for each component, according to : the capacity of adsorption on soil/sediment, the degradation rate in waste water treatment plant (for pharmaceuticals) and in natural waters, seasons and climatic conditions, mixing of Loire river water with residual waters in the karst. These chemical investigations allowed us to fix the groundwater quality during our samplings. The threat of local river backflow in the karst system can lead to a degradation of its quality, so the future occurrence of backflow events in the Val was calculated : using a link between backflow events and results of a climatic model downscaling, we found that these events would decrease in frequency in the future. Thus groundwater quality would remain stable, without mixing with contaminated local freshwaters.

Keywords : hydrology, groundwater, karst, geochemistry, pesticides, pharmaceuticals, climate change



Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

1A rue de la Férolierie 45071 Orléans Cedex

BRGM, 3 Avenue Claude Guillemin, BP36009, 45060 Orléans Cedex 2