

Etude du transfert des contaminants organiques des nappes alluviales d'accompagnement du Rhône sud : Une inter-comparaison multi traceurs et multi échelles du champ captant de Comps et de la Barthelasse



**Julien JEAN-BAPTISTE, Patrick VERDOUX,
Corinne LE GAL LA SALLE, Somar KHASKA⁽¹⁾
Adriano MAYER, Vincent MARC ⁽²⁾
Jerome LABILLE ⁽³⁾**

BOECIS

*Version 1.0
Mars 2026*

Introduction	5
Chapitre 1 : Description et hydrogéologie des champs captants.	7
1. Le champ captant de Comps	7
2. Le champ captant de la Barthelasse.....	10
3. Intercomparaison des champs captants de Comps et de la Barthelasse	13
Chapitre 2 : Origine et processus de mélange des eaux pompées sur les champs captants de Comps et de Barthelasse.....	14
1. Matériels et Méthodes	14
a. Prélèvements et analyses.....	14
b. Modèles de mélange GLUE-EMMA	16
2. Résultats	18
a. Paramètres physico-chimiques et faciès géochimique	18
b. Signature isotopique stable de l'eau	19
3. Modèle de mélange	23
a. Champ captant de Comps	23
b. Champ captant de la Barthelasse	26
Chapitre 3 : Exposition et vulnérabilité de la ressource aux contaminants organiques.....	28
1. Données Agence de l'eau	29
2. Étude complémentaire exposition & persistance contaminants organique	32
a. Matériels et Méthodes.....	32
b. Résultats et interprétations	33
Chapitre 4: Détermination des processus dominants dans l'atténuation de composés organiques lors des filtrations sur berge.	56
1. Matériels et Méthodes	57
a. Substrat sédimentaire	57
b. Solution d'injection : Un proxy du Rhône	59
c. Préparation et installation des colonnes	60
d. Conditions expérimentales	61
2. Résultats et interprétation.....	62
3. Intercomparaison Colonnes / Terrain	72
Conclusion.....	74
Références	76

Figure 1 : Localisation champ captant Comps	7
Figure 2 : Schéma conceptuel du site de production d'eau potable du champ captant de Comps, Localisation des ouvrages et priorité théorique d'exploitation.	8
Figure 3 : Débits d'exploitation (point noir) et niveaux piézométriques (bleu) mesurés au droit des différents puits, et hauteur d'eau du Rhône entre juin 2022 à décembre 2023	9
Figure 4: Schéma conceptuel du champ captant de la Barthelasse	11
Figure 5 : Débits d'exploitation (points noirs) et niveaux piézométriques (points bleus) mesurés au droit des différents puits, et hauteur d'eau du Rhône entre juin 2022 à décembre 2023	12
Figure 6 : Débits du Gardon, Durance et du Rhône à Tarascon, entre janvier 2022 et janvier 2024	13
Figure 7 : Cartes géologiques des sites d'étude et localisation des points de prélèvements	15
Figure 8 : Schéma conceptuel modèle de mélange GLUE-EMMA	17
Figure 9 : Diagramme de Piper des différentes masses d'eaux	20
Figure 10 : Signature isotopique des masses d'eaux dans un diagramme $\delta^2\text{H}$ v $\delta^{18}\text{O}$ vs SMOW.....	21
Figure 11 : Diagrammes binaires Ca^{2+} vs $\delta^2\text{H}$ des masses d'eaux sur le site de Comps ; Cl^- vs d-excess des masses d'eaux sur le site de Barthelasse	22
Figure 12 : Contribution relative des eaux de Surface Rhône Gardon (bleu) / Massif calcaire (vert) dans chacun des puits suivis de juin 2022 à décembre 2023, puits est (Rouge), puits ouest (jaune), ...	24
Figure 13 : Origine des eaux distribuées en sortie d'usine (bleu : le Rhône, Vert, le massif calcaire) gauche, et pourcentage d'utilisation des puits, droite.....	25
Figure 14 : Origine des eaux distribuées en sortie de stations pour deux configurations alternatives du champ captant, à gauche, les puits est sont les plus exploités, à droite les puits Ouest.	26
Figure 15 : Contribution relative des eaux de Surface Rhône Avignon (bleu clair) / Bras mort Rhône (bleu foncé) sur les puits P4 et P5 décembre 2022 à décembre 2023.....	27
Figure 16 : Nature et concentrations moyennes des contaminants quantifiés dans les eaux du Rhône Sud 2018-2022. Le nombre de molécules recherchées est indiqué dans l'anneau. Les chiffres en blanc encadré indiquent le nombre de molécules quantifiées, les chiffres en noir, ceux non quantifiés.	30
Figure 17 : Infographie des données qualité des eaux de surface du Rhône Sud (haut) et du puits PA1 du champ captant de Comps (bas).....	31
Figure 18 : Concentrations cumulées des 25 perfluorés suivis (haut) et classement par ordre décroissant des abondances de chaque composé (bas) pour chaque masse d'eau.....	36
Figure 19 : Distribution des concentrations de perfluorés quantifiés sur les différentes masses d'eau au droit du site de Comps et de la Barthelasse.....	40
Figure 20 : Distribution des concentrations des composés pharmaceutiques et pesticides sur le site de Comps et de la Barthelasse.....	52
Figure 21 : Exposition et atténuation moyennes des différentes molécules à l'interface nappe-rivière	53
Figure 22 : Atténuations moyennes et concentrations moyennes calculées en sortie d'usine pour les composés pharmaceutiques (bleu), phytosanitaires (vert), industriels (orange) pour la configuration actuelle du champ captant (noir) et des configurations alternatives (rouge, les puits Est sont les plus exploités et jaune, les puits Ouest sur le site de Comps.	55
Figure 23 : Schéma de fonctionnement de l'expérience en colonne	56
Figure 24 : Diffractogramme DRX de prélèvements de sédiments de berges de Comps	58
Figure 25 : Courbes de percée des composés pharmaceutiques et pesticides suivis en Conditions Abiotique Oxique	64
Figure 26 : Diagrammes logKow vs Kd vs pKa des composés suivis (ChEMBL, PubCHEM)	65
Figure 27 : Courbes de percée des composés pharmaceutiques et pesticides suivis en Conditions Biotique oxique et anoxique.....	68
Figure 28 : Courbes de percée des composés perfluorés suivis en Conditions Abiotique/Biotique oxique et anoxique.....	71
Figure 29 : Diagrammes comparaison persistances Terrains vs Colonnes des composés suivis	73

Introduction

L'article 1er de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) stipule : « *L'eau n'est pas un bien marchand comme les autres, mais un patrimoine qu'il faut protéger, défendre et traiter comme tel* ». Cette directive définit, à l'échelle de l'Union européenne, les responsabilités, méthodes et règles visant à la gestion et à la préservation des eaux superficielles et souterraines. Régulièrement amendée, elle intègre progressivement de nouveaux paramètres et enjeux émergents.

Les masses d'eau sont aujourd'hui soumises à des pressions croissantes et multiples :

- l'augmentation de la demande en eau pour les usages domestiques, agricoles, industriels ou récréatifs ;
- la nécessité de préserver leur qualité dans un contexte de vigilance accrue des usagers ;
- la raréfaction de la ressource liée aux évolutions climatiques.

La DCE fixe comme objectif l'atteinte du « bon état » des masses d'eau à l'horizon 2027, défini par un ensemble de normes qualitatives, chimiques, écologiques et quantitatives. Cet objectif est particulièrement déterminant pour les eaux souterraines, qui constituent, dans de nombreuses régions européennes, la principale ressource pour l'alimentation en eau potable (DCE, 2000).

En France, près de 40 % des volumes d'eaux souterraines prélevés proviennent des nappes alluviales, souvent en connexion hydraulique étroite avec les cours d'eau (Margat, 2006). Sur le bassin du Rhône, la nappe alluviale constitue la principale ressource stratégique. Environ 300 ouvrages y sont exploités, représentant près de 200 millions de m³ par an pour l'alimentation en eau potable de trois millions d'habitants, auxquels s'ajoutent des volumes comparables pour les usages industriels et agricoles (Olivier, 2009 ; Agence de l'eau, 2010).

Ces champs captants sont implantés au sein d'un continuum hydraulique surface-nappe. Cette interconnexion impose de considérer l'unicité fonctionnelle de la ressource, tant du point de vue quantitatif que qualitatif. La maîtrise des risques en amont des captages constitue ainsi un enjeu majeur pour les gestionnaires, dans un contexte où les alternatives d'approvisionnement sont souvent limitées.

Par ailleurs, une grande diversité de composés organiques est utilisée dans les secteurs agricoles, industriels, cosmétiques et pharmaceutiques. Transportés principalement par les eaux de surface via des rejets diffus ou ponctuels (Köck-Schulmeyer et al., 2013 ; Loos et al., 2008 ; Miège et al., 2009 ; Lapworth et al., 2012), ces composés peuvent contaminer les nappes d'accompagnement exploitées en aval, exposant durablement les usagers.

Si des traitements physico-chimiques (charbon actif, membranes, oxydation avancée) permettent d'éliminer une partie de ces contaminants, leur coût d'installation et d'exploitation conduit les gestionnaires à s'appuyer également sur les mécanismes naturels d'atténuation (Plumlee, 2014 ; Schaffer, 2015 ; Jaramillo, 2012 ; Altenburger et al., 2015).

Ces mécanismes reposent principalement sur la dilution, la sorption et la dégradation. Selon Hiscock (2002), deux zones fonctionnelles peuvent être distinguées :

- une première zone d'interface nappe-rivière, riche en matière organique et en fines, où les processus de biodégradation et d'adsorption sont rapidement actifs ;
- une seconde zone, plus interne à l'aquifère, où les capacités de sorption et de dégradation diminuent et où le mélange avec des eaux non contaminées devient dominant.

De nombreuses études ont mis en évidence l'importance des processus de sorption et de biodégradation dans les premiers mètres de la filtration sur berge (Hollender et al., 2018 ; Schaffer et al., 2015 ; Alessio et al., 2015). Toutefois, la variabilité spatiale et temporelle de ces mécanismes, ainsi que leur transférabilité entre sites, demeure des questions ouvertes.

Le projet BOECIS vise à renforcer ces connaissances par une intercomparaison de deux sites analogues situés sur la nappe alluviale du Rhône :

- le champ captant de Comps, exploité pour l'alimentation en eau potable de Nîmes Métropole ;
- le champ captant de la Barthelasse, exploité pour l'alimentation en eau potable de 37 communes du centre Vaucluse.

Implantés à moins de 30 km l'un de l'autre et principalement alimentés par les eaux du Rhône, ces deux sites présentent des structures naturelles et anthropiques contrastées (casiers Girardon, lônes, configurations hydrauliques), susceptibles d'influencer les processus d'atténuation.

L'étude vise à répondre aux questions suivantes :

1. Est-il possible de dériver des processus génériques à l'échelle d'un champ captant alluvial ?
2. Les structures naturelles et artificielles (casiers Girardon, lônes) favorisent-elles une meilleure atténuation des contaminants transférés par les eaux du Rhône ?

La compréhension de ces mécanismes contribuera à optimiser l'implantation et la gestion des champs captants, afin de maximiser le pouvoir autoépurateur des interfaces eaux de surface–eaux souterraines et, à terme, de soutenir des stratégies d'éco-ingénierie adaptées aux enjeux de qualité de la ressource.

Chapitre 1 : Description et hydrogéologie des champs captants.

1. Le champ captant de Comps

Le champ captant de Comps est situé à 20 km à l'Est de Nîmes entre les communes de Beaucaire et de Comps. Il est implanté sur une terrasse alluviale de 400 mètres de large et de 1200 mètres de long. Cette formation aquifère est bordée :

- à l'est par un bras du fleuve Rhône juste après sa confluence avec le Gardon. Des berges enrochées longent cette limite sur toute la longueur du champ captant.
- à l'ouest par un massif calcaire crétacé affleurant et plongeant d'ouest en est.

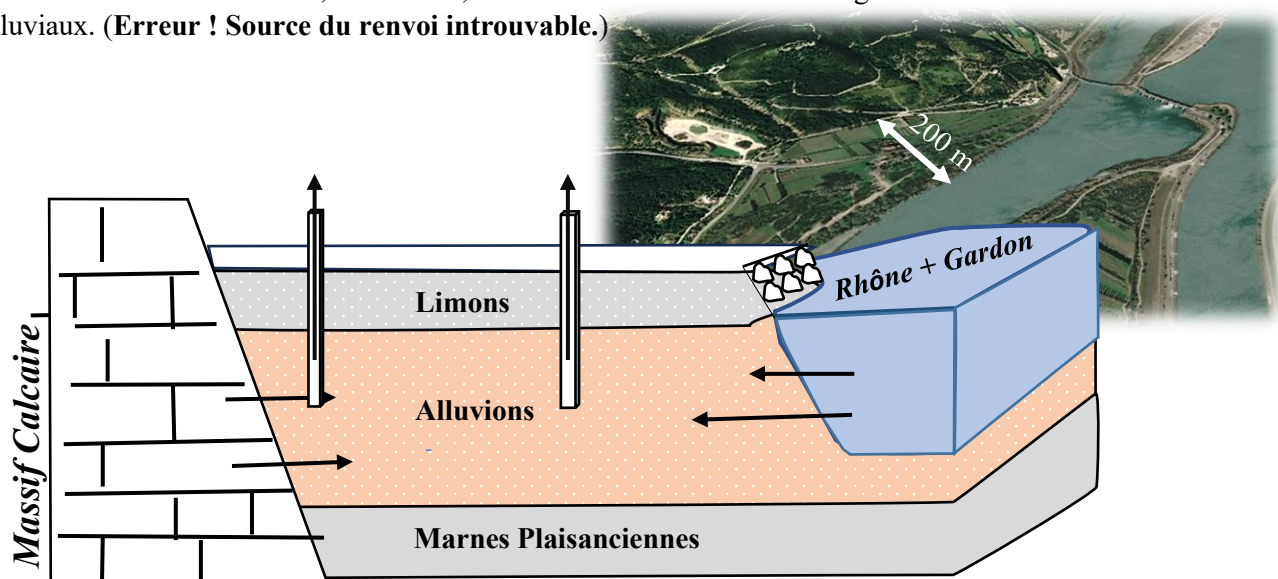
La formation aquifère se compose de 15 mètres de matériaux alluviaux holocènes déposés par les vallées du Rhône et du Gardon, recouvert de 5 mètres de limons d'inondation. Il repose sur une formation imperméable de limons plaisanciens de 200 m d'épaisseur. Le niveau piézométrique varie entre six et dix mètres sous la surface du sol. La variation du niveau de l'eau est principalement due, d'une part, au pompage continu pour l'approvisionnement en eau potable, et d'autre part, à la forte connexion hydraulique entre l'aquifère et les niveaux imposés des eaux de surface (Plagnes, 1994).

En effet, à l'emplacement de la confluence des rivières, le niveau de l'eau du bras du Rhône est contrôlé artificiellement par le barrage de Vallabrègues situé juste en amont de la confluence (Fig. 1) afin de garantir un niveau minimum de 4.3 mNGF. À noter qu'en amont, les niveaux d'eau du Gardon varient selon un cycle hydrologique naturel du cours d'eau. À ce titre, la nappe présente donc un fonctionnement relativement dynamique imposé par celui des eaux de surface.

La principale direction naturelle d'écoulement des eaux souterraines se fait du Nord au Sud, parallèlement à la direction d'écoulement des eaux de surface. Les perméabilités de l'aquifère peuvent varier considérablement de $1,5 \times 10^{-2}$ à $3,8 \times 10^{-4}$ m/s en raison de l'hétérogénéité locale des matériaux alluviaux. (Erreur ! Source du renvoi introuvable.)



Figure 1 : Localisation champ captant Comps



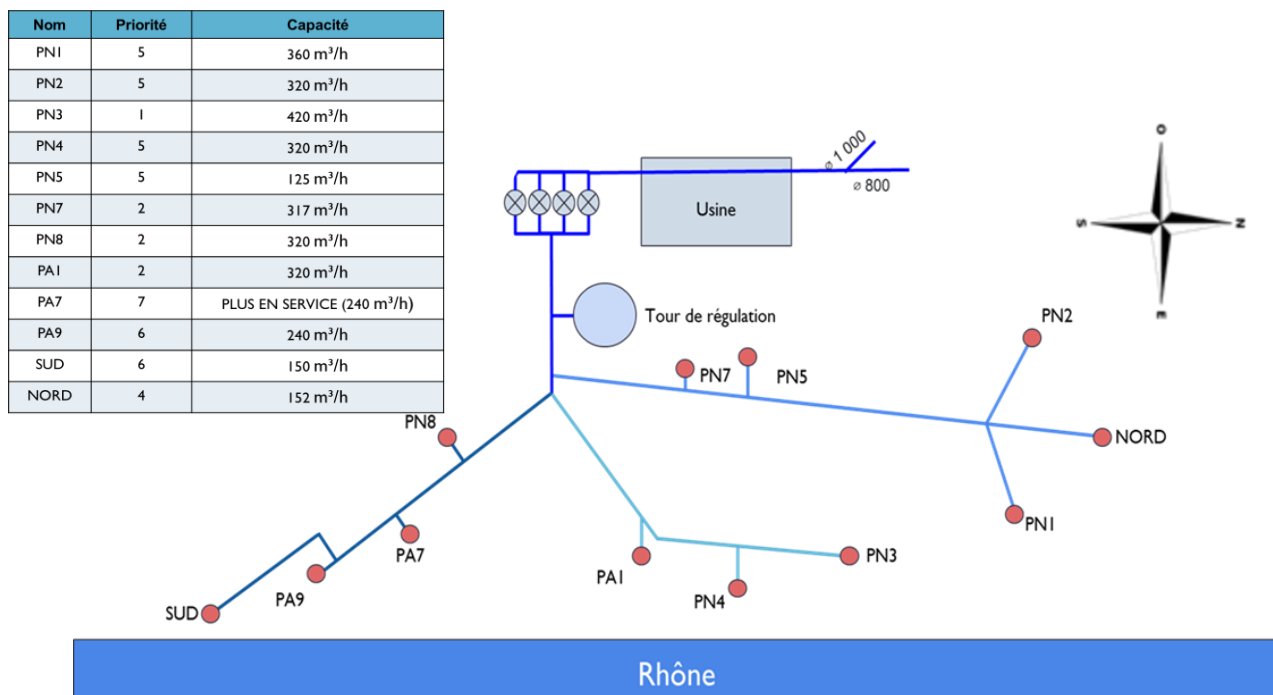


Figure 2 : Schéma conceptuel du site de production d'eau potable du champ captant de Comps, Localisation des ouvrages et priorité théorique d'exploitation.

Le champ captant de Comps est principalement composé de 12 puits répartis sur l'aquifère ainsi que d'une station. Cette dernière centralise le poste de contrôle dédié au pilotage du champ captant, la tour de régulation qui sert de réservoir tampon, la station de traitement pour la chloration des eaux brutes et les pompes de reprise des eaux traitées qui acheminent l'eau sur le territoire de Nîmes Métropole via les canalisations DN800 et DN1000 mm.

Pour les 12 puits exploités sur le champ captant de Comps, on notera (Figure 2):

- Une localisation des ouvrages sur les bordures est et ouest du champ captant,
- Des débits de productions différents,
- Des priorités de fonctionnements,
- L'existence de variateurs de débits pour certains puits,

L'exploitation du champ captant est pilotée en alternant entre une production d'eau potable limitée la journée, une production à pleine capacité la nuit afin d'optimiser les coûts énergétiques:

- 3 à 5 puits prioritaires sont exploités de 4h du matin à minuit pour une production moyenne de 1 100 m³/h
- L'ensemble des puits sont exploitées de minuit à 4h du matin 2 200m³/h

Ce fonctionnement est régulé en continu pour répondre aux 2/3 de la demande en eau potable de l'ensemble du réseau du territoire de Nîmes Métropole.

L'ensemble des ouvrages est équipé d'une télérélevé à la fois des débits de productions et des hauteurs d'eaux de la nappe à l'échelle horaire.

Les débits d'exploitation (point noir) et niveaux piézométriques (bleu) mesurés au droit des différents puits entre juin 2022 à décembre 2023 sont présentés en figure 5. À noter que des sondes piézométriques et de débits des ouvrages PA1, PN8 et PN1 sont pour le moment défectueuses.

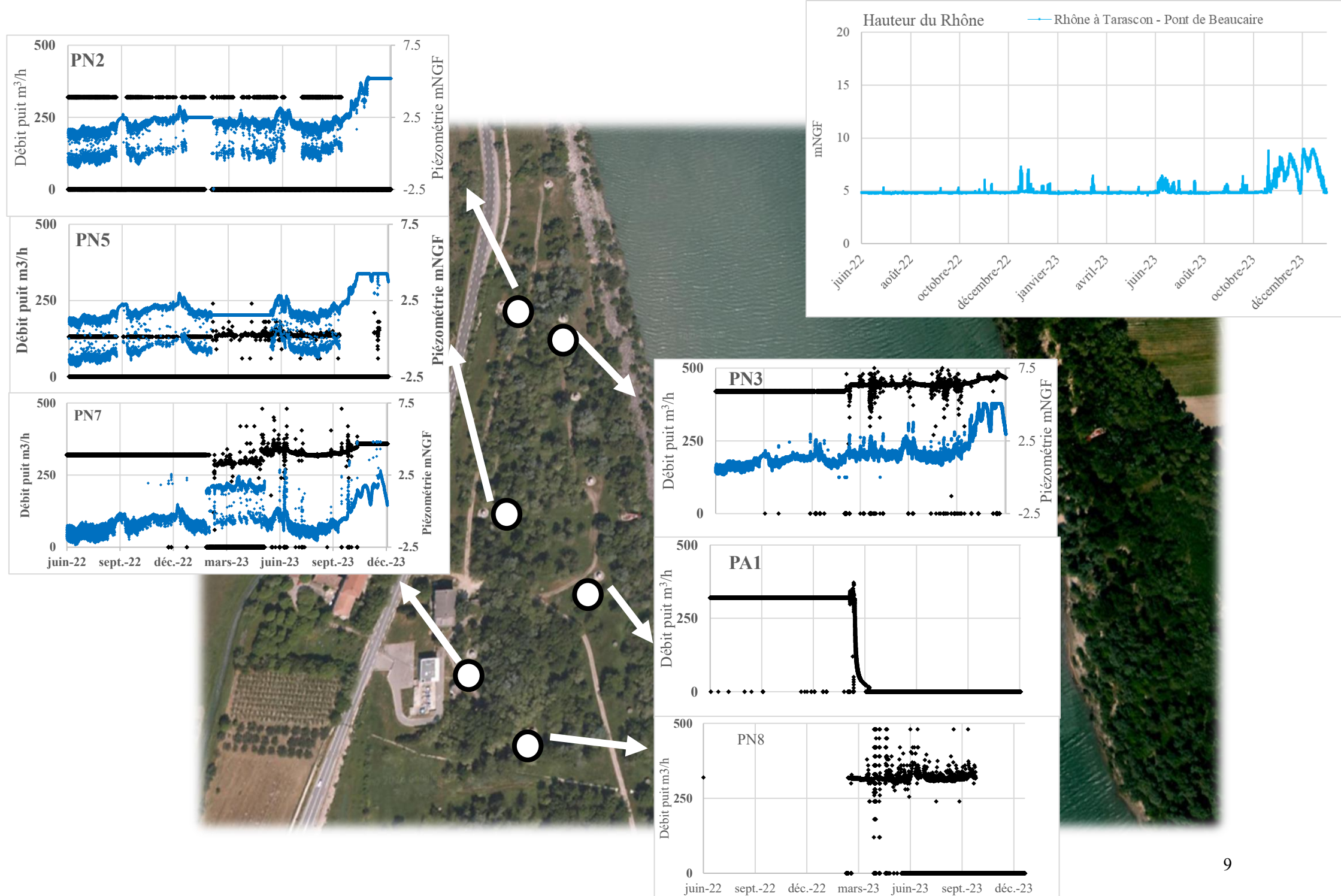


Figure 3 : Débits d'exploitation (point noir) et niveaux piézométriques (bleu) mesurés au droit des différents puits, et hauteur d'eau du Rhône entre juin 2022 à décembre 2023

2. Le champ captant de la Barthelasse

Le champ captant de l'île de la Barthelasse est situé entre les deux bras du Rhône, au nord de la ville d'Avignon. Large de près de 400 mètres et s'étendant sur environ 600 mètres de longueur, il est implanté sur une large plaine alluviale, résultant des dépôts sédimentaires récents liés aux dynamiques fluviales du Rhône. Ce champ captant constitue avec le champ captant de l'Île de la Motte, situé à l'amont immédiat et le champ captant de la Jouve situé en rive droite, la principale formation aquifère exploitée pour l'alimentation en eau potable locale.

L'aquifère alluvial de la zone d'étude est principalement constitué de dépôts alluviaux du Rhône. Le substratum miocène de cet aquifère est composé de marnes bleues grises imperméables. Les alluvions récentes, d'une épaisseur moyenne de 15 mètres, constituent la majeure partie de la plaine et sont composées de dépôts fluviaux du Rhône et de la Durance. Ces dépôts alternent entre sables, graviers, galets et sables fins, avec des proportions variables d'argile.

Sur l'île de la Barthelasse, ces matériaux ont une épaisseur moyenne de 13 mètres, variant de 11 mètres au nord à 15 mètres au sud. Par les crues successives du Rhône, des limons de débordement recouvrent les dépôts alluviaux avec des épaisseurs allant de 0 à 10 mètres dans la plaine et de 3 à 4 mètres sur l'île de la Barthelasse.

L'île est bordée à l'Est et à l'Ouest par les deux méandres du Rhône, le bras Villeneuve et le bras d'Avignon. Leurs débits sont régulés par les barrages implantés en amont, Sauveterre et Villeneuve lès Avignon, avec la majeure partie de l'eau est dirigée vers le méandre de Villeneuve. Du fait des nombreux aménagements sur le territoire, les anciens bras inutilisés ont été séparés du Rhône, formant des bras morts. L'un de ces bras morts, long de quelques centaines de mètres, traverse l'île d'ouest en est. Il est principalement alimenté par les eaux du Rhône et divise l'île de la Barthelasse en deux parties où sont implantés les champs captant de la Motte au nord et celui de la Barthelasse au sud.

À l'Est, un casier Girardon large de 100 mètres et généralement dénoyé fait l'interface entre le champ captant de la Barthelasse et les eaux du bras d'Avignon.

Au droit du champ captant de la Barthelasse, le niveau de la nappe alluviale se situe entre 14,5 et 16,5 mNGF avec des lignes d'écoulements nord-est au sud-ouest. Ces fluctuations sont soumises à celles des eaux de surface, mais restent relativement faibles compte tenu des contraintes hydrauliques imposées en amont. L'aquifère est principalement libre, mais peut-être semi-confiné ou confiné en fonction de la présence et de l'épaisseur des limons.



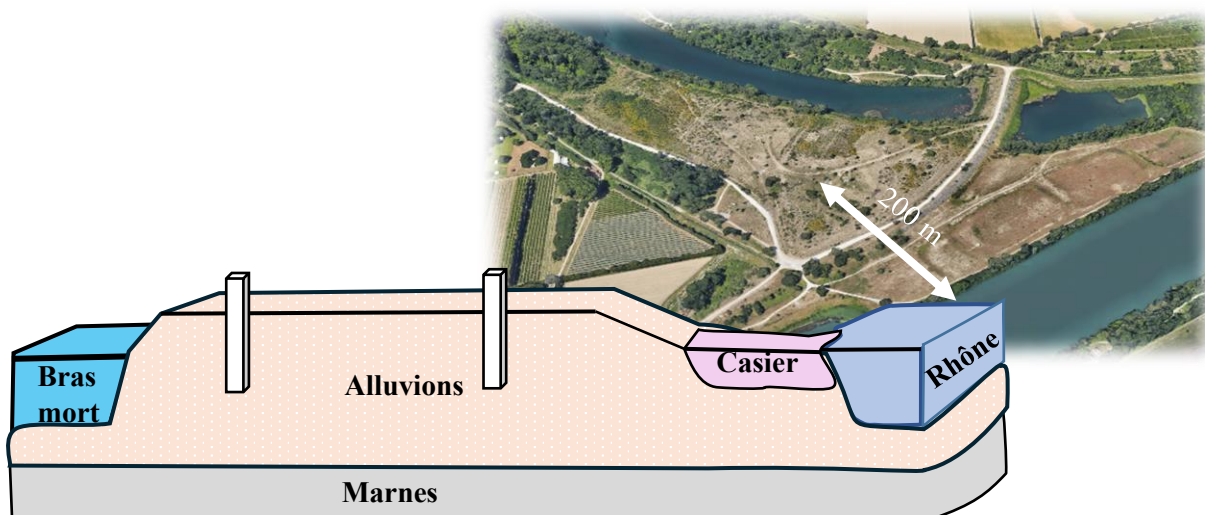


Figure 4: Schéma conceptuel du champ captant de la Barthelasse

Pour les 4 puits exploités sur le champ captant de Barthelasse, on notera (Figure 2):

- une localisation des ouvrages, à proximité du casier Girardon sur sa limite à l'est et du bras mort sur sa limite ouest
- des débits de productions différents entre les ouvrages,
- des priorités de fonctionnements,
- l'existence de variateurs de débits pour certains puits.

L'exploitation du champ captant de la Barthelasse est coordonnée avec celle du champ captant de la Motte en alternant entre une production d'eau potable limitée la journée, une production à pleine capacité la nuit afin d'optimiser les coûts énergétiques:

- 2 à 5 puits prioritaires sont exploités de 4h du matin à minuit pour une production moyenne de 1 100 m³/h
- L'ensemble des puits sont exploitées de minuit à 4h du matin pour une production de 2200m³/h.

Ce fonctionnement est régulé en continu pour répondre aux 2/3 de la demande en eau potable de l'ensemble du réseau sur le territoire géré par le syndicat Rhône Ventoux (SRV).

L'ensemble des ouvrages est équipé d'une télérelève à la fois des débits de productions et des hauteurs d'eaux de la nappe à l'échelle horaire.

Les débits d'exploitation (point noir) et niveaux piézométriques (bleu) mesurés au droit des différents puits, entre juins 2022 à décembre 2023 sont présentés en figure 5.

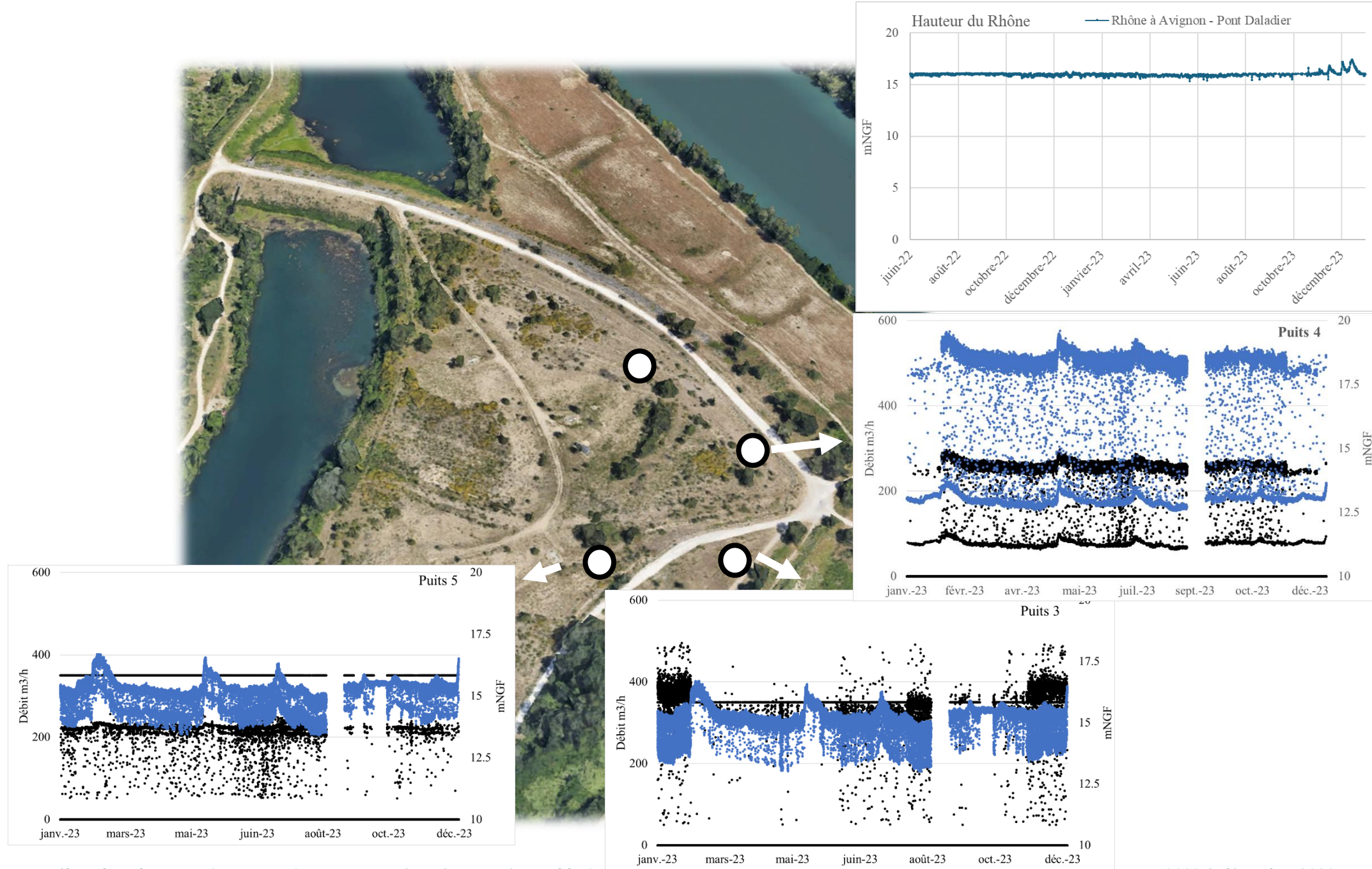


Figure 5 : Débits d'exploitation (points noir) et niveaux piézométriques (ponts bleu) mesurés au droit des différents puits, et hauteur d'eau du Rhône entre juin 2022 à décembre 2023

3. Intercomparaison des champs captants de Comps et de la Barthelasse

Implantés dans la partie aval de la nappe alluviale du Rhône, les champs captants de la Barthelasse et de Comps présentent à la fois des similitudes et des spécificités :

- Distant de 25 km, ces deux champs captants sont principalement alimentés par les mêmes eaux du Rhône. La confluence de la Durance puis du Gardon, contribue en effet très faiblement au débit total du Rhône. Les parts relatives des eaux de la Durance et du Gardon dans le débit total du Rhône sont respectivement en moyenne de 6% et de 1% pour les eaux Gardon avec une valeur médiane à 6 et 0.5 %.

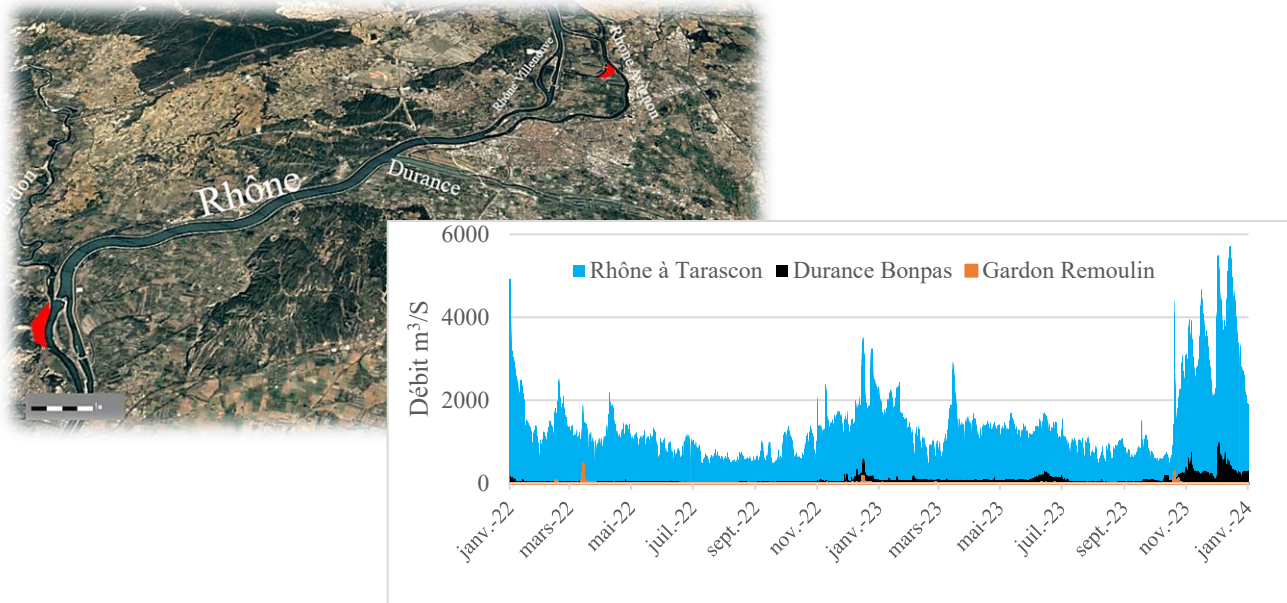


Figure 6 : Débits du Gardon, Durance et du Rhône à Tarascon, entre janvier 2022 et janvier 2024

- Toutefois, le Rhône présente des variabilités hydrologiques contrastées entre les deux sites en lien avec le fonctionnement respectif des ouvrages de Vallabrègues (Comps) et de Sauveterre (Barthelasse),
- À Comps, la bordure orientale du champ captant est longée par des berges enrochées sur toute sa longueur. Ces enrochements servent essentiellement à stabiliser la berge lors des crues du Rhône. Pour la Barthelasse, une structure de casier Girardon de 200 mètres de large, destiné historiquement à canaliser le fleuve, constitue désormais un bassin de sédimentation important des crues. Ces casiers sont une zone tampon sédimentaire, à l'interface entre la nappe et le Rhône. Pour le champ captant de la Barthelasse, les premiers forages sont implantés à 250 mètres du Rhône, tandis qu'ils sont à 75 mètres au droit du champ captant de Comps. Les comportements piézométriques sont principalement soumis à la variabilité hydrologique des eaux de surface du Rhône, avec des amplitudes jusque 5 mètres sur Comps et 2 mètres sur la Barthelasse,
- En complément des eaux du Rhône, des sources d'alimentations secondaires sont présentes. Pour le champ captant de Comps, il s'agit des eaux souterraines d'un massif calcaire implanté sur la façade ouest de la nappe. Pour le champ captant de la Barthelasse, il s'agit des eaux de surface d'un bras mort du Rhône.

Chapitre 2 : Origine et processus de mélange des eaux pompées sur les champs captants de Comps et de Barthelasse.

Ce chapitre présente les origines des eaux prélevées au droit des ouvrages et par conséquent celles distribuées dans le réseau sur la période 2022 à 2023. Ces résultats ont été obtenus à partir de la méthodologie de travail déployée sur la thèse de Julien Jean-Baptiste menée de 2016 à 2020. Pour rappel, cette méthodologie est basée sur :

- l'analyse de traceurs géochimiques, pour caractériser et discriminer les différentes masses d'eaux,
- l'utilisation de modèle de mélange conservatif, pour définir l'origine des eaux des puits des deux champs captants parmi les différentes alimentations : Rhône , bras mort, massif calcaire.

Dans ce but, il a été mis en place :

- Un suivi bimensuel des eaux des puits du champ captant de Comps, des eaux de surface du Rhône + Gardon ainsi que du massif calcaire. Cette fréquence de prélèvement a été retenue compte tenu de la forte dynamique hydrologique du système,
- Un suivi mensuel des eaux souterraines des puits du champ captant de la Barthelasse, des eaux de surface du Rhône Avignon ainsi que du bras mort du Rhône. Cette fréquence de prélèvement a été retenue compte tenu de la relative stabilité hydrologique du système.

Cette approche a pour objectif d'obtenir, pour chaque puits, une évaluation de la composition de ses eaux : la contribution des eaux de surface du Rhône et des sources d'alimentations secondaires (eaux de surface du bras mort / eaux souterraines du massif calcaire) assortie de leurs incertitudes.

1. Matériels et Méthodes

a. Prélèvements et analyses

Au droit du champ captant de Comps, 25 campagnes d'échantillonnage ont été réalisées entre juin 2022 et décembre 2023. En coordination avec le délégataire, l'exploitation du champ captant est configurée afin de répartir le débit de production du site sur les puits actifs suivants (Fig.4) :

- Deux puits implantés près des berges : **PN3** et **PA1** 
- Deux puits implantés près du massif calcaire : **PN7** et **PN5** 
- Deux puits en position intermédiaire : **PN2** et **PN8** 

En complément, l'eau du Rhône+Gardon  est échantillonnée à proximité immédiate droite du champ captant et ainsi que les eaux du massif calcaire  au droit d'un forage privé à environ 200 m au sud-est du champ captant.

Au droit du champ captant de la Barthelasse, 11 campagnes d'échantillonnage ont été réalisées entre décembre 2022 et décembre 2023. En coordination avec le délégataire, l'exploitation du champ captant est configurée afin de coordonner les activités de production des champs captants de Jouve et de la Motte avec l'utilisation des puits de la Barthelasse suivant :

- Un puits implanté à proximité du Rhône Avignon : **P4** 
- Un puits implanté près du bras mort du Rhône : **P5** 

En complément, les eaux de surface du Rhône Avignon  et du bras mort du Rhône  sont échantillonnées à proximité immédiate du champs captants.

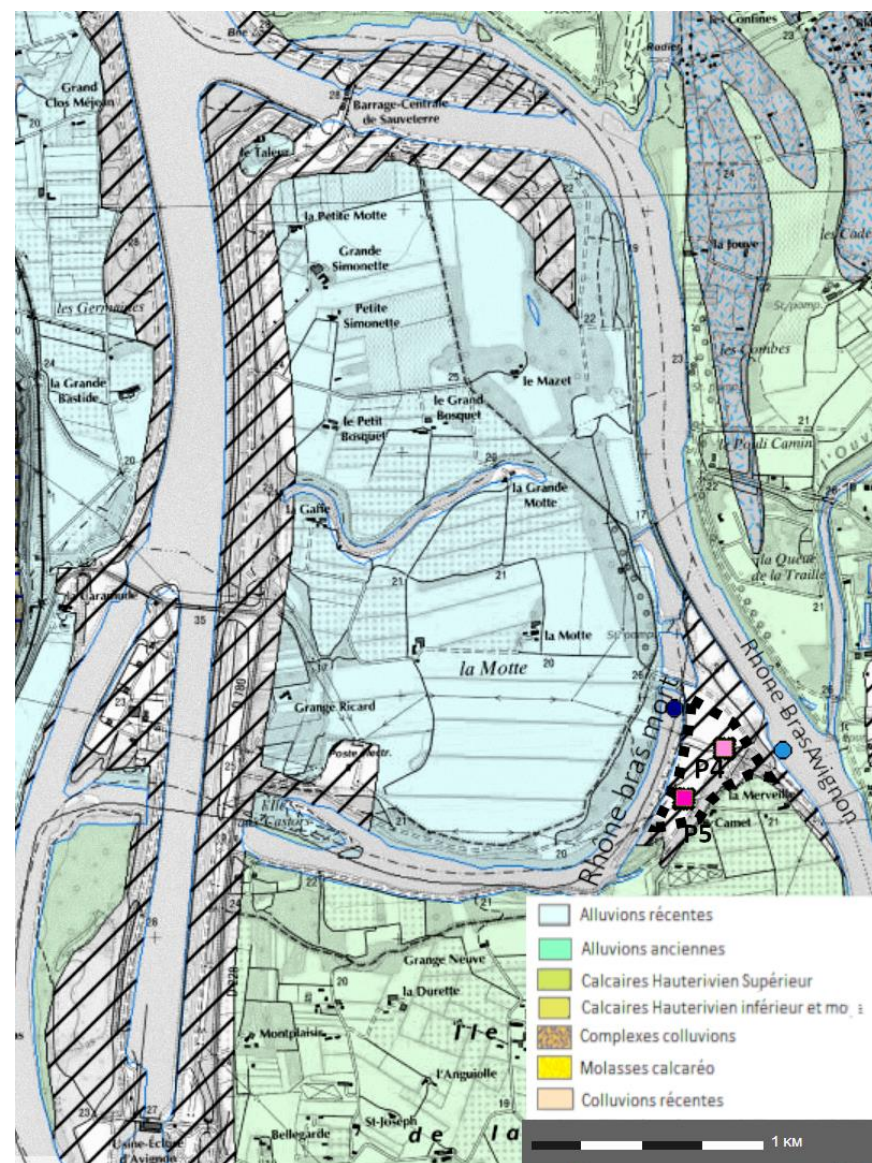
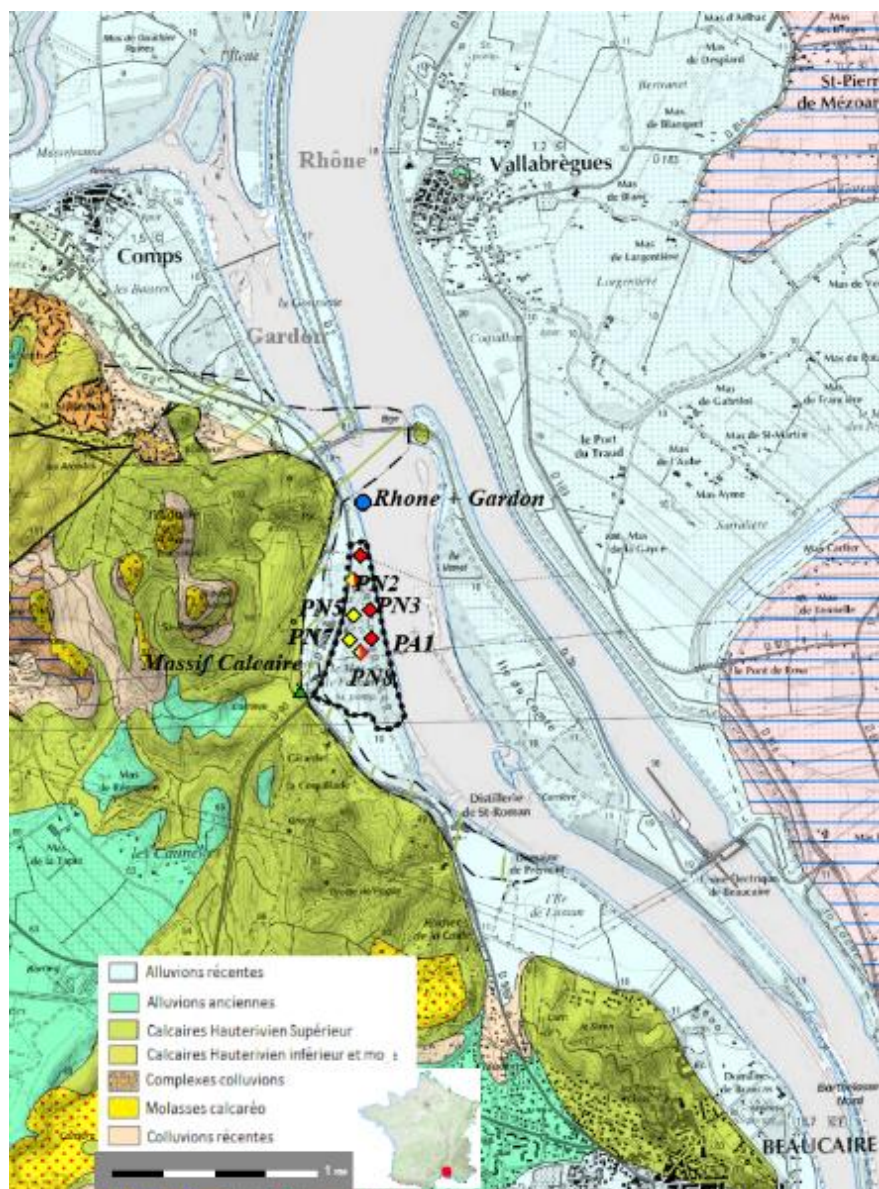


Figure 7 : Cartes géologiques des sites d'étude et localisation des points de prélèvements

Pour chaque campagne de prélèvement, la configuration d'exploitation du champ captant est adaptée sur site. Les débits de production sont suffisamment importants pour assurer rapidement le renouvellement de la colonne d'eau et permettre un échantillonnage représentatif au bout de quelques minutes. Pour s'en assurer, les paramètres physico-chimiques (température, pH, potentiel oxydo-réduction, conductivité spécifique à 25°C et oxygène dissous) ont été mesurés sur le terrain avant la collecte des échantillons d'eau souterraine. Une fois l'ensemble des paramètres physico-chimiques stabilisés, l'alcalinité a été mesurée sur le terrain avec un analyseur portable Hach SL1000. 40ml des échantillons ont été filtrés avec un filtre en acétate de cellulose de 0,22 µm et répartis dans deux tubes en polyéthylène de 11 mL pour l'analyse des cations et des anions. Afin d'éviter la précipitation des minéraux carbonates, les échantillons de cations uniquement ont été acidifiés à un pH de 2-3 avec de l'HNO₃. L'eau brute a été collectée dans des bouteilles en verre de 10 mL, pour les analyses de δ¹⁸O et de δ²H. Il est important d'éviter ici les bulles d'air pour garantir la représentativité de la mesure.

Les analyses des éléments majeurs et isotopiques ont été effectuées sur la plateforme analytique du laboratoire Chrome de l'Université de Nîmes et sur le laboratoire EMMAH de l'Université d'Avignon. Les analyses des éléments majeurs (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ et NO₃⁻) ont été réalisées par chromatographie ionique (METHOHM 930 Compact IC Flex) avec une incertitude de mesure de cinq pour cent (utilisée plus tard comme écart type).

Les compositions isotopiques δ¹⁸O et δ²H ont été déterminées par spectrométrie à l'aide d'un Picarro L2130i, selon le schéma analytique recommandé par l'AIEA (Penna et al., 2010). Les valeurs de δ¹⁸O et δ²H sont rapportées en pour mille (‰) par rapport au matériau de référence V-SMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water), et calibrées avec les étalons internes du laboratoire. Les incertitudes maximales sont respectivement de 0,25 et 0,5 ‰ (utilisées plus tard comme écart type).

b. Modèles de mélange GLUE-EMMA

La contribution de chacune des sources d'alimentation des champs captants (Rhône Avignon, Bras mort du Rhône, Rhône+Gardon, Massif Calcaire) est évaluée grâce à l'outil Generalized Likelihood Uncertainty Estimation End-Member Mixing Analysis (GLUE-EMMA). GLUE-EMMA est un modèle de mélange conservatif dynamique qui permet de définir l'ensemble des mélanges possibles à partir de différentes solutions mères permettant d'obtenir des solutions filles (Deslman, 2003).

L'intérêt de cet outil pour l'étude est sa capacité à :

- pour les eaux "pôles de mélanges", intégrer la variabilités analytique et/ou temporelle de la signature des traceurs. (1)
- pour une eau de puits, définir l'ensemble des mélanges possibles à partir des différents pôles de mélange permettant d'obtenir les concentrations observées pour les eaux de puits(2)
- répéter le processus pour les autres traceurs (3)
- sélectionner les solutions de mélanges possibles prenant en compte l'ensemble des traceurs (4)
- définir la composition des mélanges retenus, avec leur probabilité d'occurrence (5)

Pour le champ captant de Comps, les traceurs géochimiques Ca²⁺, Cl⁻, et isotopiques δ²H sont pertinents, car ils permettent à la fois de discriminer efficacement les masses d'eaux compte tenu de leurs contextes hydrogéologiques respectifs et de respecter un comportement suffisamment conservatif pour ce site d'étude (JEAN-BAPTISTE, 2020).

Pour le champ captant de la Barthelasse, le facteur d'excès en deutérium d_{excess} ($d = \delta^2\text{H} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$) et les ions Cl⁻ permettent de caractériser les eaux stagnantes du Bras mort du mort compte tenu des processus d'évaporation en jeu lors de la période estivale. Ce traceur est toutefois moins efficace en période hivernale (Poulain, 2020).

Pour notre étude, l'erreur relative autorisée pour les concentrations calculées pour les différents traceurs est définie à $\pm 5 \%$ pour les ions majeurs et de $0,5 \%$ pour les isotopes stables de la molécule d'eau.

La fenêtre temporelle des observations des signatures des pôles de mélanges est définie au regard des données hydrodynamiques disponibles et de l'étude du temps de transfert menée dans la thèse, à savoir :

- Les mesures des perméabilités de l'ouvrage (K), de la porosité des matériaux de l'aquifère (20 %) et du gradient hydraulique entre les eaux de surface et le massif calcaire permettent d'estimer le temps de transfert des eaux de l'ordre de quelques jours à près de 60 jours selon les puits considérés. Ces temps correspondent à une estimation pour le chemin le plus court, perpendiculairement aux puits de Comps et de la Barthelasse, jusqu'aux berges du fleuve. Des lignes d'écoulement plus longues, et donc un temps de transfert plus important, doivent être envisagées.
- Sur le champ captant de Comps, les travaux de déconvolution des variations de la conductivité électrique Eaux de surface/Puit Est met en évidence un mélange d'eau dont les temps de transfert sont compris entre 1 et 120 jours. L'occurrence de ces différents temps de résidence est variable, avec cependant un temps de transfert moyen de 45 jours ± 5 jours (Jean-Baptiste, 2020)
- Sur le champ captant de la Barthelasse, les travaux de déconvolution des variations de la signature des isotopes stables de la molécule d'eau Eaux de surface/Casier Girardon/Puit met en évidence un mélange d'eau dont les temps de transfert moyen de 20 jours jusqu'au casier Girardon et 50 jours jusqu'au puits (Poulain, 2021).

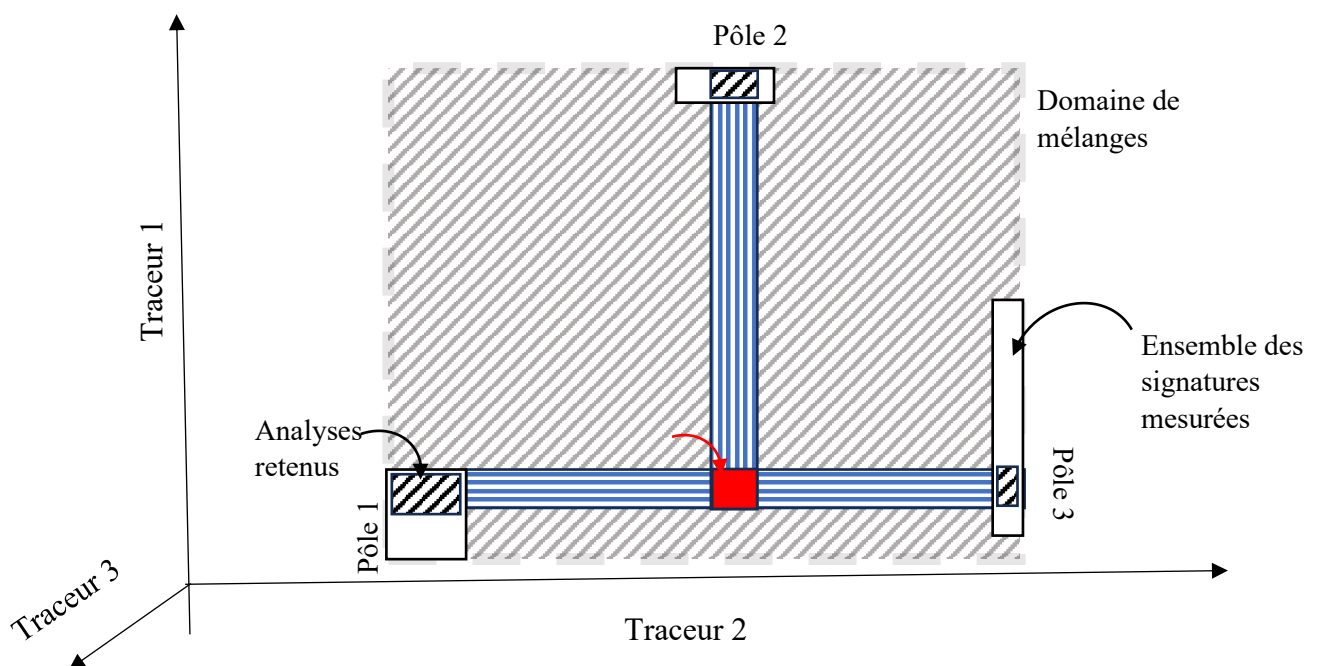


Figure 8 : Schéma conceptuel modèle de mélange GLUE-EMMA

L'utilisation de l'outil GLUE EMMA suit la procédure suivante :

- Sur la base de ces observations, les signatures de chaque traceur et pour chacun des pôles de mélanges, ont été définies à partir des gammes des concentrations mesurées sur les 60 derniers jours précédant la date de chaque prélèvement des eaux du puits étudié.
- Chaque pôle de mélange est défini par , la moyenne et l'écart-type calculés, ainsi que les valeurs minimales et maximales mesurées. Ainsi à chaque campagne, les pôles de mélanges sont redéfinis pour les 25 configurations de l'outil GLUE EMMA.
- Pour chaque configuration, les modèles de mélanges simulés sont considérés concordants lorsque les signatures mesurées sont bien reproduites par l'outil avec une tolérance de $\pm 5 \%$ pour les ions majeurs et $0,5 \%$ pour le deutérium et le facteur d_{excess} .
- Chaque modèle de mélange retenu est défini par une contribution (%) des pôles de mélange permettant d'obtenir l'eau du puits étudié.
- En considérant l'ensemble des modèles de mélanges possible (donc l'ensemble des contributions possibles du Rhône+Gardon/Massif calcaire, Rhône Avignon/Bras mort du Rhône), la fréquence de chaque contribution est calculée afin d'identifier les plus prépondérantes. On considère une distribution uniforme des résultats (équiprobabilité de chaque solution),
- Ce travail est répété pour chaque campagne de prélèvement à modéliser.
- Les résultats sont ensuite regroupés par puits afin de suivre la variation des contributions du Rhône et du massif calcaire/bras mort du Rhône au cours de la période d'étude.

2. Résultats

a. Paramètres physico-chimiques et faciès géochimique

Au droit du champ captant de Comps, les paramètres physico-chimiques montrent une signature globalement contrastée entre les eaux de surface du Rhône et les eaux souterraines du massif calcaire. Les températures moyennes pour les eaux de surface et les eaux souterraines du massif calcaire sont relativement proches, avec une moyenne annuelle de $15,4^{\circ}\text{C}$ et $15,0^{\circ}\text{C}$ respectivement.

Cependant, les eaux de surface présentent d'importantes variations au cours de l'année, allant de $6,4$ à $28,9^{\circ}\text{C}$, contrairement aux eaux souterraines du massif calcaire qui affichent une gamme de valeurs plus étroite, entre $16,0$ et $17,8^{\circ}\text{C}$. Les eaux souterraines alluviales de Comps présentent des fluctuations intermédiaires, allant de $13,0$ à $18,0^{\circ}\text{C}$, avec une valeur moyenne de $17,0^{\circ}\text{C}$.

La quantité d'ions totaux dissous (TDS) montrent également des résultats contrastés similaires. Le TDS moyen des eaux de surface est de 268 mg/L , variant entre 123 et 360 mg/L , tandis que les eaux souterraines du massif calcaire présentent des valeurs plus élevées et presque constantes autour de 490 mg/L . Les concentrations en ions dissous des eaux souterraines de Comps se situent entre les signatures des eaux de surface et des eaux souterraines du massif calcaire : la signature des puits ouest de Comps montrant une minéralisation plus élevée (proche de 430 mg/L), proche des celles des souterraines du massif calcaire, et celle des puits est, avec une minéralisation plus faible (autour de 294 mg/L) se rapprochant de celles des eaux de surface du Rhône.

Le potentiel hydrogène (pH) des différentes masses d'eaux est neutre à légèrement basique. L'eau de surface présente les valeurs de pH les plus élevées, variant entre $7,0$ et $8,5$, tandis que le pH de l'eau du massif calcaire est proche du neutre, ne montrant que de faibles variations (entre $7,1$ et $6,8$). L'eau souterraine alluviale de Comps présente une signature intermédiaire, allant de sept à huit. Au cours de l'année étudiée, les concentrations en ions calcium et nitrate sont trois à cinq fois plus élevées dans les

eaux du massif calcaire que dans la signature des eaux de surface. Ces taux plus élevés peuvent facilement être expliqués par la dissolution de la calcite en ions Ca^{2+} et les activités agricoles locales pour les ions nitrate NO_3^- .

La signature des eaux de surface présente une variabilité plus importante que la signature relativement homogène des eaux du massif calcaire. Les concentrations en sulfates, chlorures et sodium sont les plus concernées par les variations saisonnières. Comme montré précédemment, les eaux souterraines de la nappe alluviale de Comps se situent entre les eaux de surface et les eaux souterraines du massif calcaire

Au droit du champ captant de le Barthelasse, les analyses effectuées mettent en évidence une signature géochimique calco carbonatée et globalement homogène.

Les eaux de surface du Rhône Avignon et du Bras mort présentent d'importantes variations au cours de l'année, allant de 6,4 à 28,9 °C, contrairement aux eaux souterraines alluviales qui présentent des fluctuations intermédiaires, allant de 13,0 à 18,0 °C, avec une valeur moyenne de 17,0 °C.

La quantité d'ions totaux dissous (TDS) montrent également des résultats similaires. Le TDS moyen des eaux de surface est de 268 mg/L, variant entre 123 et 360 mg/L, tandis que les concentrations en ions dissous des eaux souterraines présentent une minéralisation intermédiaire stable autour de 290 mg/L.

Le potentiel hydrogène (pH) des différentes masses d'eaux est neutre à légèrement basique. L'eau de surface présente les valeurs de pH les plus élevées, variant entre 7,0 et 8,5, L'eau souterraine alluviale présente une signature intermédiaire, allant de 7,0 à 8,0. Les analyses sont reportées dans le Tableau 1 (données supplémentaires). Les analyses des ions majeurs, pour toutes les masses d'eau considérées dans la zone étudiée, montrent un type d'eau douce typique Ca-HCO_3 (Fig 3).

b. Signature isotopique stable de l'eau

Le fleuve Rhône montre des eaux très appauvries en isotopes stables de l'eau, avec des valeurs de $\delta^2\text{H}$ allant de -57 ‰ à -75 ‰ par rapport à V-SMOW2. Dans un diagramme $\delta^2\text{H}$ versus ^{18}O , les signatures se situent principalement le long de la ligne météorique mondiale (GMWL : $\delta^2\text{H} = 8.13 \delta^{18}\text{O} + 10.8$) (Craig, 1961; Rozanski et al., 1993). Pour simplifier, les données de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^2\text{H}$ suivant des tendances relativement similaires, les données de $\delta^2\text{H}$ seront considérées ci-après, puisqu'il s'agit du paramètre le plus discriminant des deux.

Avec les précipitations apportées par le ruissellement des zones de captage de plus haute latitude et altitude, les signatures relativement appauvries du Rhône sont attendues (Rozanski et al., 1993). La signature du fleuve Rhône varie largement au cours de l'année étudiée (Fig. 4). Ces variations saisonnières observées peuvent être liées à la contribution variable des différentes sous bassins. La recharge alpine étant majoritaire en période estivale, des signatures isotopiques plus appauvries sont observées.

La signature du massif calcaire présente une signature isotopique plus homogène, avec des valeurs de $\delta^2\text{H}$ allant de -45 ‰ à -40 ‰. Ces valeurs sont cohérentes avec les signatures des précipitations locales ainsi que des recharges potentielles par le Rhône, notamment au droit du barrage de Vallabrègues.

Les eaux des puits présentent quant à elles une signature intermédiaire cohérente avec les processus de mélanges entre Rhône et massif calcaire.

Au droit de la Barthelasse, les eaux de surface du bras mort présentent un fractionnement $\delta^2\text{H}$ ^{18}O , caractéristique d'un processus d'évaporation. Cette signature se retrouve également au droit du puit P5 implanté à proximité du bras mort. Les eaux de surface du Rhône Avignon et du forage P4 quant à elles se situent principalement le long de la ligne météorique mondiale.

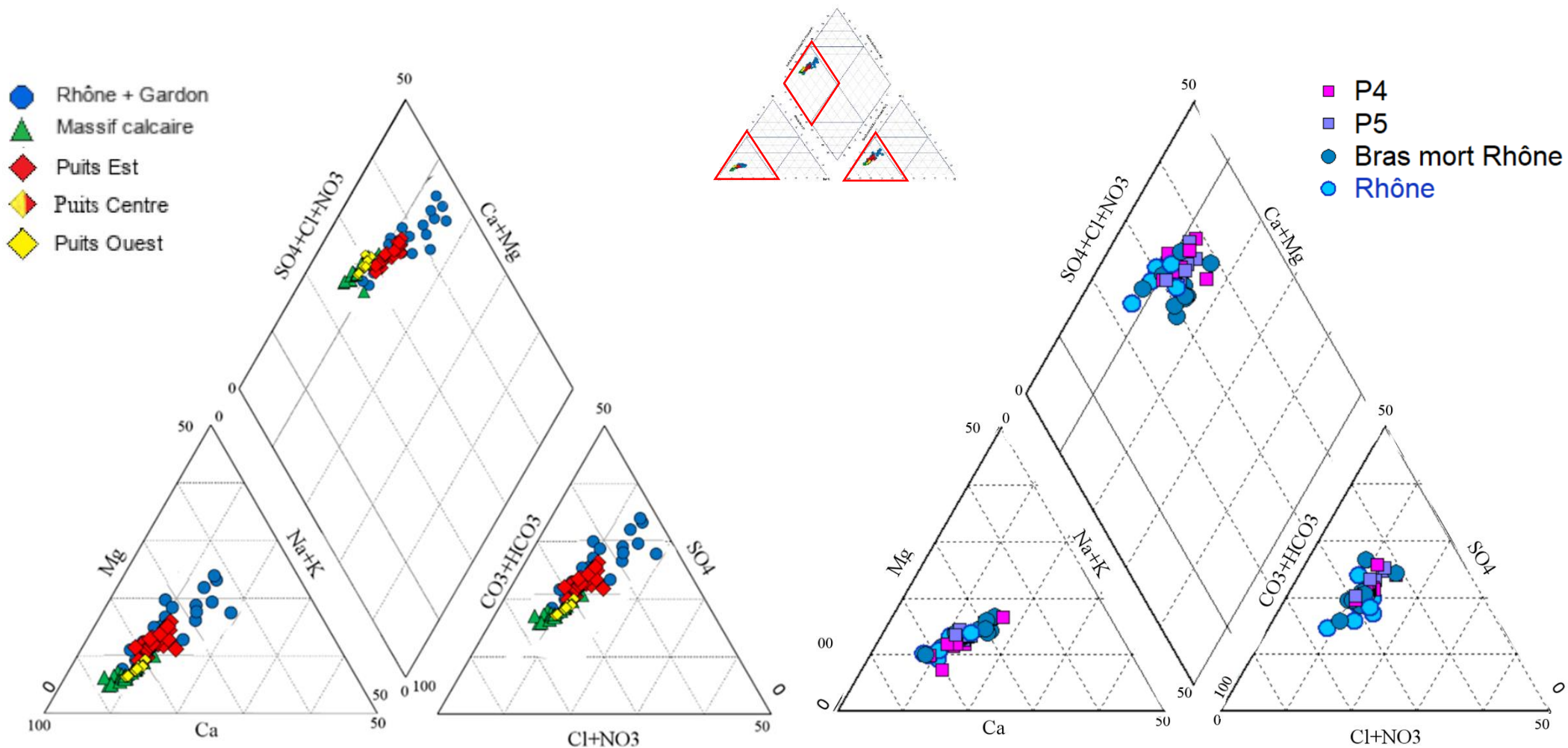


Figure 9 : Diagramme de Piper des différentes masses d'eaux

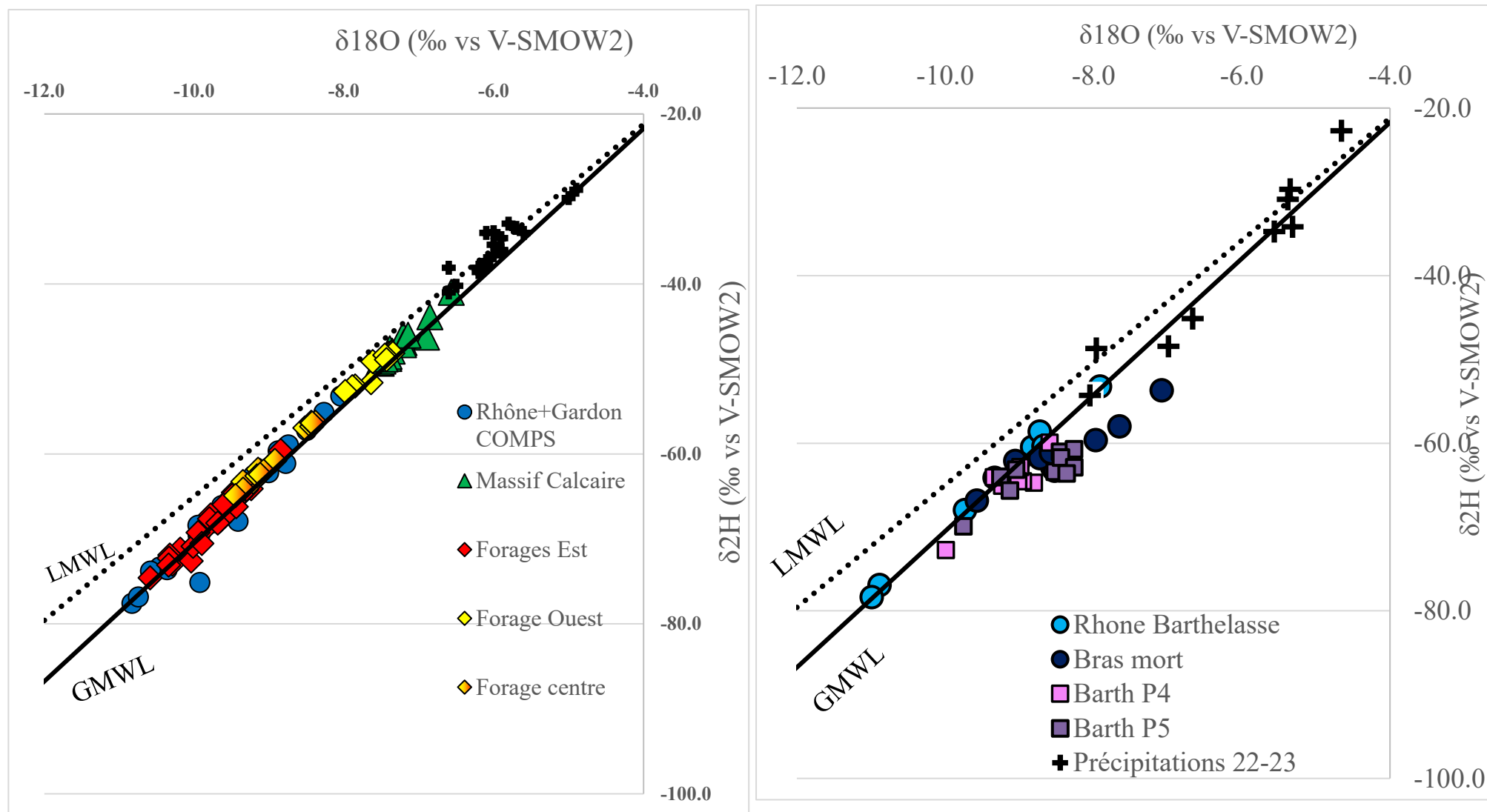


Figure 10 : Signature isotopique des masses d'eaux dans un diagramme $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ vs SMOW.

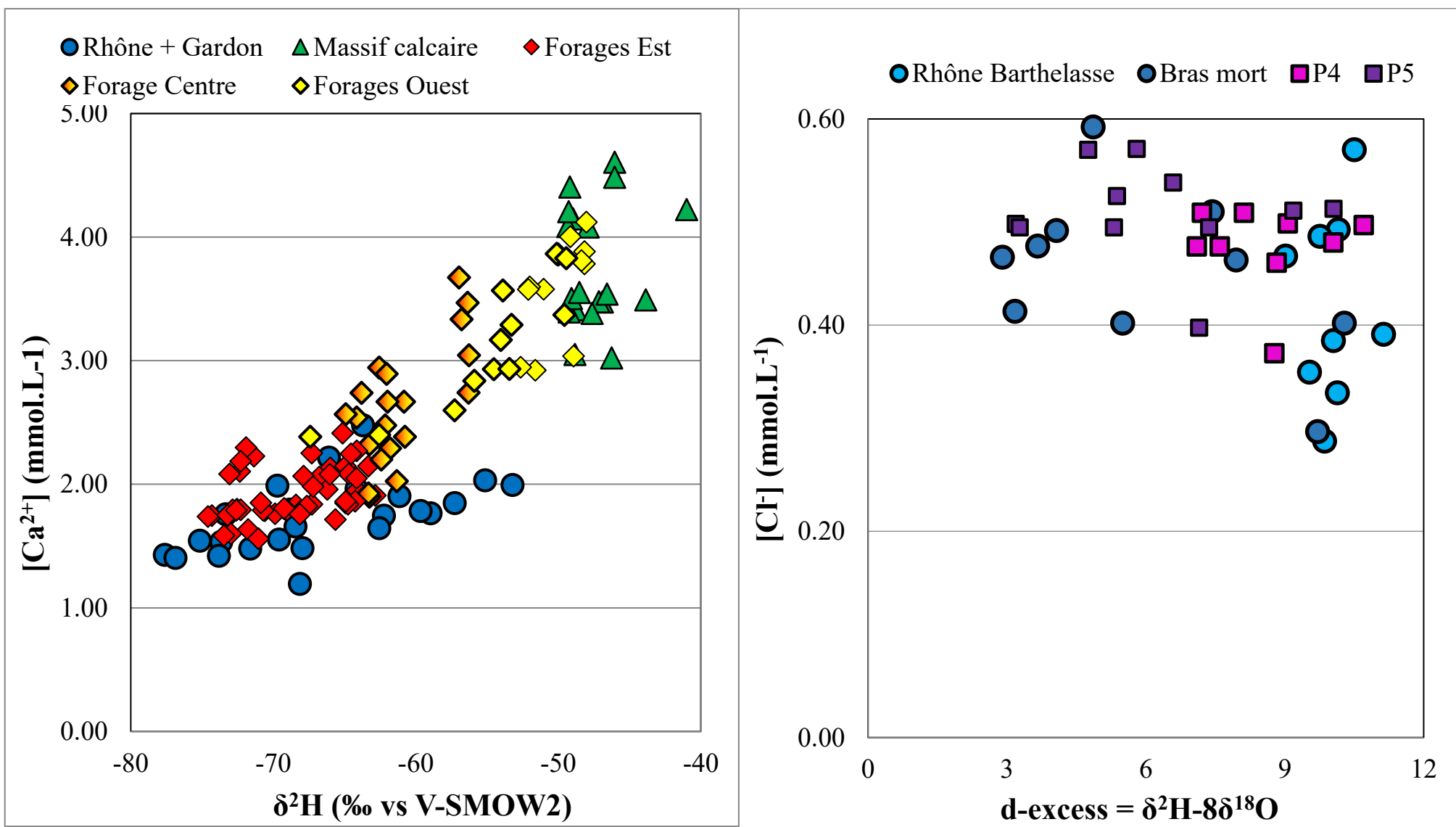


Figure 11 : Diagrammes binaires Ca^{2+} vs δ^2H des masses d'eaux sur le site de Comps ; Cl^- vs $d\text{-excess}$ des masses d'eaux sur le site de Barthelasse

3. Modèle de mélange

a. Champ captant de Comps

1. Suivi des mélanges au droit des puits

Sur la base de la configuration de l'outil GLUE-EMMA décrite précédemment, $5,3 \times 10^4$ modèles de mélange ont été définis pour les 133 échantillons d'eau souterraine Comps.

Sur la base des résultats, un processus de mélange conservatif entre eaux souterraines du massif calcaire et eaux de surface du Rhône+Gardon, semble suffisant pour expliquer l'intégralité de la qualité observée des eaux souterraines ainsi que l'enrichissement en ions calcium observé pour les puits de l'est.

Les contributions des eaux de surface et du massif calcaire les plus probables sont représentées sur la figure 7, par les valeurs médianes (marqueur de couleur foncée) et les quantiles 25-75 % (bandes hachurées). Ces valeurs correspondent aux occurrences des différentes contributions sur l'ensemble des $5,3 \times 10^4$ modèles de mélange obtenus.

- Pour les puits de Comps sont PN3 et PA1, les contributions calculées sont d'environ 90 % d'eau issue Rhône+Gardon et 10 % d'eaux du massif calcaire. Ces contributions sont relativement stables.
- Pour les puits Ouest PN7 et PN5, le mélange est beaucoup plus contrasté avec une contribution moyenne respectivement de 40 à 10 % en eaux du Rhône+Gardon et respectivement 60 à 90 % issus des eaux du massif calcaire. On notera que le puits PN5 est beaucoup plus marqué par les eaux du massif calcaire que le puits PN7.
- Les puits en position centrale, PN2 et PN8, présentent un mélange d'environ 50% d'eau du Rhône et 50% des eaux du Karst, à l'exception du PN2 sur la seconde période de suivi.

2. Mélanges calculés à l'échelle du champ captant de Comps

Le champ captant de Comps étant caractérisée par une double alimentation fortement contrastée, la composition théorique (Rhône+Gardon/Massif calcaire) des eaux distribuées par la station de pompage, en sortie d'usine, a été calculée. Cette évaluation se base sur les résultats des modèles de mélange obtenus pour chacun des puits ainsi que les relevés d'activités des puits sur la période 2022-2023. On considère également les hypothèses suivantes :

- Les données manquantes des débits des puits sont recalculées en considérant les chroniques des hauteurs de nappe. En effet, l'arrêt ou l'utilisation des puits entraînent des variations des niveaux d'eaux brutes de plus d'un mètre, permettant d'identifier les périodes d'activités des puits malgré l'arrêt des télérelevés.
- Les eaux des puits Pnord et PN4 ont la même composition de mélange Rhône+Gardon/Massif calcaire que celles des puits PA1 et PN3. Ces puits sont implantés à proximité le long des berges sous l'influence prédominante des eaux du Rhône + Gardon. De plus, les travaux de thèse au droit des puits PN4, Pnord et PA1 sur la période 2018/2019 montrent des résultats similaires avec l'étude en cours (Jean-Baptiste J., 2020).
- Pour chaque puits, les compositions Rhône+Gardon/Massif calcaire sont stables jusqu'à la campagne de prélèvement suivante.

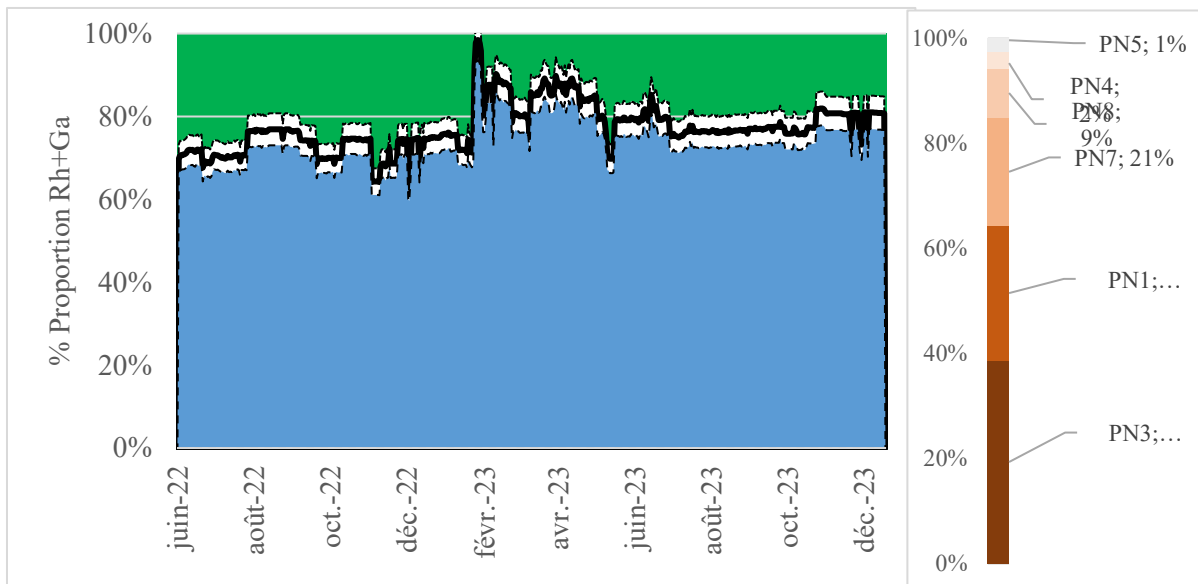


Figure 13 : Origine des eaux distribuées en sortie d'usine (bleu : le Rhône, Vert, le massif calcaire) gauche, et pourcentage d'utilisation des puits, droite.

Les résultats obtenus sont moyennés à la journée et présentés dans le graphique ci-dessus. Ces résultats sont principalement contrôlés par la configuration d'exploitation limitée (1100 m³/h) puisqu'elle est appliquée 21h sur 24h. Ainsi, rétrospectivement sur la période 2022 à 2023, le fonctionnement du champ captant a pompé et distribué majoritairement des eaux issues du Rhône+Gardon à environ 80 % avec une contribution secondaire des eaux issues du massif calcaire, 20 %, principalement à partir des puits PN3, PN1, PN7 et PN8. Une configuration d'exploitation du champ captant différente aura pour conséquence de modifier cette composition.

À titre d'exercice, pour un même débit de production en sortie de station deux configurations « extrême » ont été considérées (Fig.12) :

- l'une maximisant les prélèvements sur les puits du côté est (PA1, PN3, Pnord, PN4 les plus actifs),
- l'autre maximisant les prélèvements sur les puits côté ouest (PN7, PN5, PN8, PN2 les plus actifs).

Les compositions des eaux du mélange calculées pour ces deux configurations permettent de mettre l'accent sur l'importance que pourrait avoir la ressource du massif calcaire. Celle-ci pourrait représenter 40 à 50 % des eaux distribuées. Ainsi, la qualité des eaux distribuées est à apprécier au regard de la configuration d'exploitation du champ captant et les sources mobilisées.

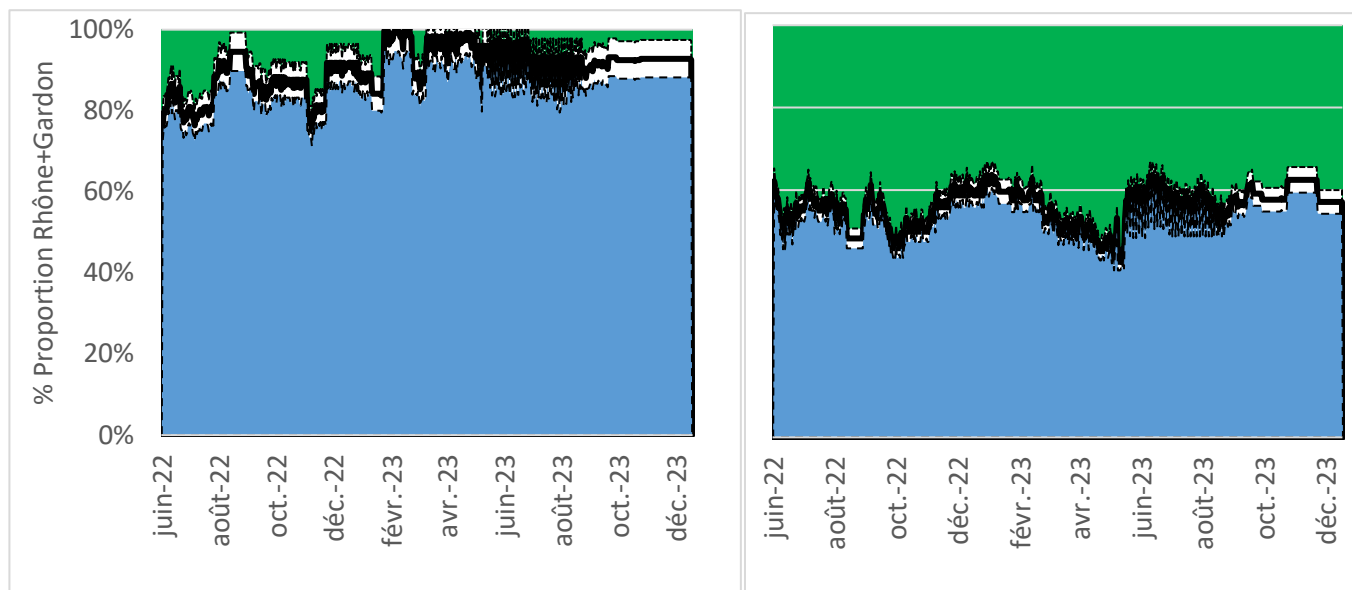


Figure 14 : Origine des eaux distribuées en sortie de stations pour deux configurations alternatives du champ captant, à gauche, les puits est sont les plus exploités, à droite les puits Ouest.

b. Champ captant de la Barthelasse

Sur la base de la configuration de l'outil GLUE-EMMA décrite précédemment, $1,8 \times 10^4$ modèles de mélange conservatif ont été définis pour les 20 échantillons d'eau souterraine du champ captant de la Barthelasse. Les contributions les plus probables sont représentées en figure 7 par les valeurs médianes (marqueur de couleur foncée) ainsi que par les quantiles 25–75 % (bandes hachurées). Les résultats indiquent qu'un processus de mélange conservatif entre les eaux du Rhône (bras Avignon) et celles du bras mort est suffisant pour expliquer la variabilité temporelle observée de la signature $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ et des ions Cl^- . Toutefois, la dispersion des mélanges acceptables est plus importante que sur le champ captant de Comps, traduisant une capacité de discrimination réduite des traceurs entre les deux masses d'eau contributives.

- Pour le forage P5, les contributions calculées indiquent une alimentation majoritairement contrôlée par le bras mort sur la majeure partie de la période étudiée. La contribution médiane du Rhône Avignon demeure faible et relativement stable, de l'ordre de 5 à 10 %. En revanche, durant la période hivernale de hautes eaux, l'outil de modélisation ne converge pas vers une gamme de solutions contrainte. Les traceurs utilisés ne présentent pas un contraste suffisant entre Rhône et bras mort pour caractériser précisément la part relative de chaque contribution. Cette limitation est cohérente avec la perte du signal évaporatif en période de hautes eaux, et donc le contraste de la signature isotopique entre les deux masses d'eau.
- Pour le forage P4, la période étudiée présente une dispersion très importante des solutions acceptables de mélange. Des traceurs complémentaires sont nécessaires pour mieux caractériser les contributions des deux masses d'eaux.

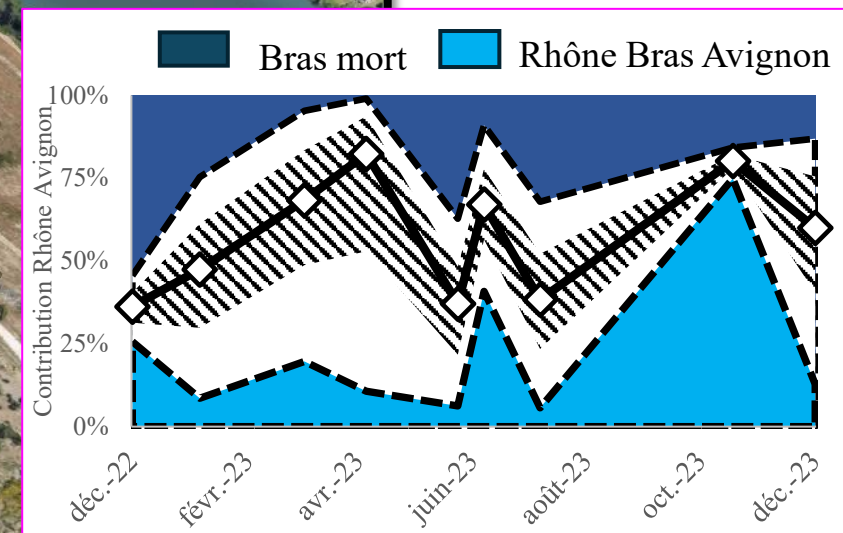
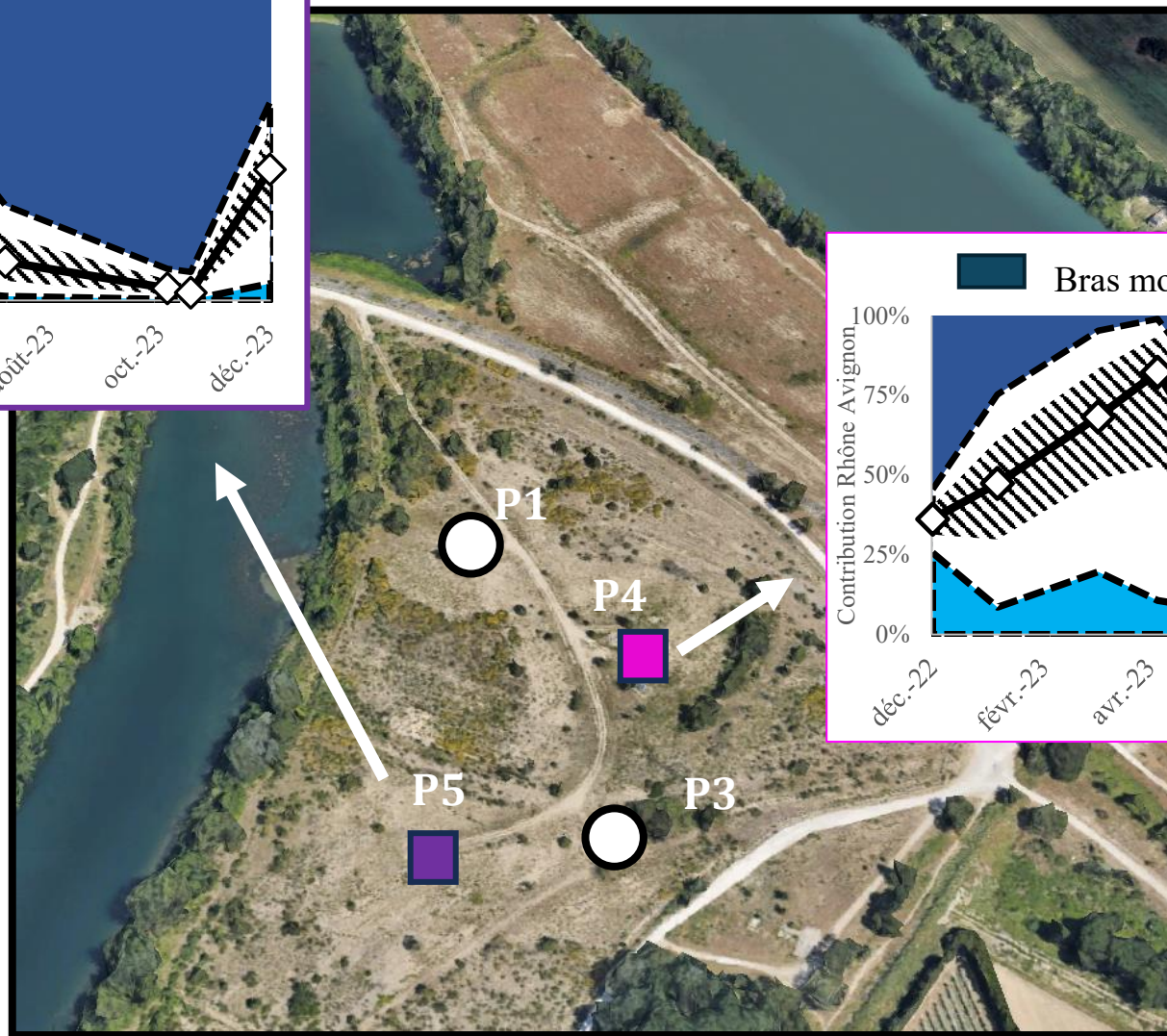
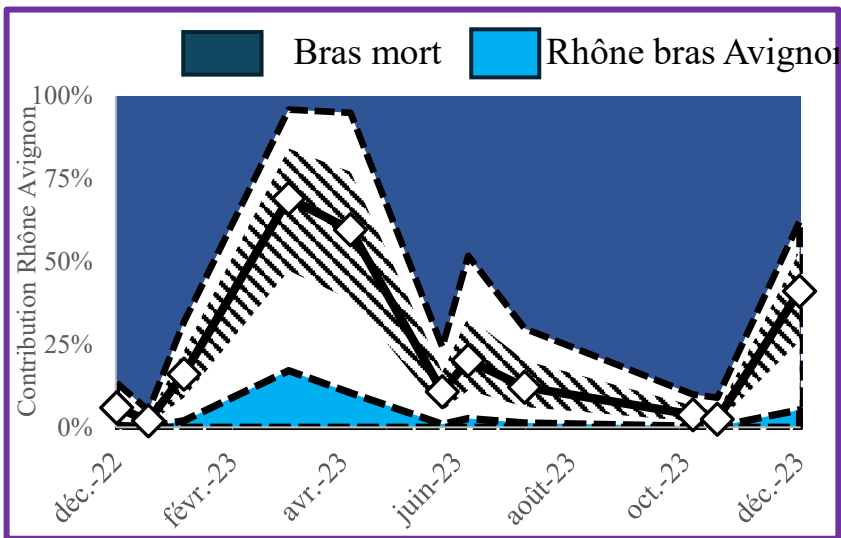


Figure 15 : Contribution relative des eaux de Surface Rhône Avignon (bleu clair) / Bras mort Rhône (bleu foncé) sur les puits P4 et P5 décembre 2022 à décembre 2023

Chapitre 3 : Exposition et vulnérabilité de la ressource aux contaminants organiques

Comme détaillée dans le chapitre précédent, les nappes des deux champs captant étudiées sont assujetties à une double alimentation :

- à l'est par les eaux de surface du Rhône + Gardon
- à l'ouest soit par les eaux souterraines d'un massif calcaire soit les eaux de surface du bras mort du Rhône.

Ces trois sources d'alimentation, le Rhône, le Gardon, le massif calcaire, le bras mort du Rhône, sont toutes les quatre susceptibles de transporter des contaminants collectés en amont du site via des rejets locaux ou diffus et d'exposer la ressource en eau. Néanmoins ces contaminants sont susceptibles d'être atténués par des mécanismes naturels lors du transfert au travers des formations sédimentaires vers les puits. Ces mécanismes résultent principalement des processus de dilution, de sorption et de dégradation. Ils sont alternativement dominants soit à l'interface nappe-rivière soit dans l'aquifère lors du transit des eaux. Selon Hiscock (2002) :

- la première zone dite de filtration sur berge est chargée en matière organique et argileuse limoneuse. La dégradation biologique et les processus d'adsorption y sont relativement importants et rapidement actifs ;
- la seconde zone, les taux de dégradation biologique et les capacités de sorption sont potentiellement plus faibles tandis que les processus d'atténuation par mélange avec des eaux non contaminées sont plus importants.

De nombreuses études ont porté sur l'atténuation des composés organiques lors de la filtration sur berges (Hollender et al. 2018 ; Schaffer et al., 2015). L'objectif est de caractériser les facteurs de l'environnement et/ou du composé qui déterminent les processus d'atténuation. Plusieurs études ont mis en évidence l'importance des processus de biodégradation.

L'efficacité de ces processus peut varier avec les conditions hydrauliques du système. Dans un régime transitoire, les variations de charge hydraulique des eaux de surface peuvent entraîner des modifications des lignes d'écoulement et des temps de résidence. Ces fluctuations peuvent avoir comme impact : l'augmentation des vitesses d'écoulement qui peut réduire la durée des interactions biologiques dans la zone de filtration (Hiscock., 2002), l'élévation du niveau d'un cours d'eau qui peut entraîner l'infiltration d'eau dans des niveaux auparavant non saturés ayant des propriétés d'épuration différentes de la zone saturée en continu (Ascott et al. 2016). Par ailleurs les processus biogéochimiques et biologiques mobilisés peuvent être significativement influencés par les fluctuations diurnes ou saisonnières de la température des eaux de surface (Bertelkamp., 2013).

Le Rhône constituant la principale source d'alimentation de la nappe de Comps, l'étude bibliographique des contaminants transportés par cette masse d'eau et leur devenir a été menée en priorité.

Ce travail est mené en deux temps :

- une analyse statistique des données de l'agence de l'eau sur la qualité des eaux du Rhône
- une étude complémentaire de composés cibles

1. Données Agence de l'eau

Dans le cadre de la D.C.E et de l'objectif du bon état des masses d'eaux à l'horizon 2035, l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse réalise un suivi régulier de la qualité des eaux de surface du Rhône le long de son bassin versant. À proximité du champ captant de Comps, quatre stations sont suivies au pas de temps mensuel, les stations d'Avignon, Aramon, Beaucaire et Arles. L'ensemble des données de ce suivi sont disponibles sur le réseau Naïade (naïades.eaufrance.fr) et exploitées pour cette étude. Les analyses d'eau, prise en charge par l'agence de l'eau, comprennent les paramètres physiques (exemple: pH), chimiques (exemple: nitrates) et microbiologiques (exemple : Escherichia coli).

Sur l'ensemble des 1331 paramètres suivis, 1088 paramètres sont associés aux contaminants issus des activités anthropiques. Ces paramètres se répartissent en :

- 688 composés phytosanitaires,
- 248 composés industriels.
- 152 composés pharmaceutiques.

Pour chaque analyse de chaque paramètre, les concentrations mesurées, les incertitudes sur la mesure ainsi que les limites de quantification sont fournies. À l'exception de quelques paramètres, 50 à 200 analyses ont été effectuées par composé entre 2018 à 2022. Ces données fournissent donc une robustesse et un recul suffisant pour bien définir la charge de contaminants transportée par le Rhône dans la partie aval du bassin versant.

L'ensemble des données produites par l'agence de l'eau entre 2018 et 2022 au droit des stations d'Avignon, Aramon, Beaucaire et Arles ont été traitées.

L'analyse statistique de ces données est présentée via le tableau ci-dessous avec :

- La fréquence de quantification des composés (triés par ordre décroissant),
- Le nombre d'analyses effectuées pour chaque composé,
- La distribution des concentrations sous format boîte à moustache.

On retiendra, les principaux éléments suivants :

- De 2018 à 2022, 120 composés sont quantifiés au moins une fois dans les eaux de surface. Parmi ces composés on retrouve 41 composés phytosanitaires (soit 6% des composés phytosanitaires recherchés), 28 industriels (soit 20% des composés industriels recherchés), 51 pharmaceutiques (soit 30% des composés pharmaceutiques recherchés). Ainsi proportionnellement au nombre de molécules recherchées, la contamination par les composés phytosanitaires serait significativement moins importante et celles des composés pharmaceutiques et de soins personnels les plus importants.
- Pour ces 120 composés, les concentrations moyennes mesurées sont inférieures à 0.05 µg/L pour 75% des composés quantifiés et 0.2 µg/L pour 90% des composés.
- 28 composés ont une fréquence de quantification supérieure à 25% sur les 4 années de suivi et constituent donc une exposition quasi continue de la nappe du Rhône (un échantillon sur quatre).
- Pour ces 28 composés, 50% (14 composés) d'entre eux ont des concentrations moyennes inférieures à 0.02 µg/L et 90% ont une concentration inférieure à 0.1 µg/L pour 90% (25 composés) .

- Sur les 968 composés non quantifiés, la question de leur présence demeure. En effet des capacités analytiques variables et des seuils de quantifications trop élevées peuvent masquer leur occurrence. Toutefois 33% des composés non quantifiés ont une limite de quantifications inférieures à 0.005 µg/L, pour 75 % d'entre eux inférieurs à 0.02 µg/L et pour 92 % d'entre eux inférieur à 0.1 µg/L.

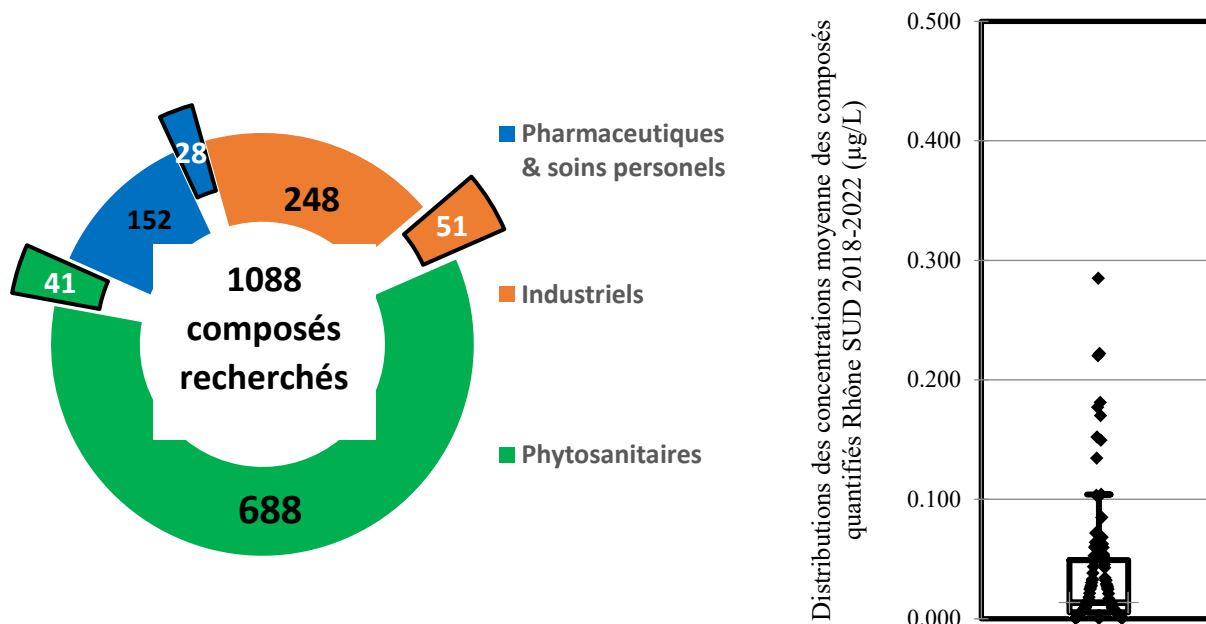


Figure 16 : Nature et concentrations moyennes des contaminants quantifiés dans les eaux du Rhône Sud 2018-2022. Le nombre de molécules recherchées est indiqué dans l'anneau. Les chiffres en blanc encadré indiquent le nombre de molécules quantifiées, les chiffres en noir, ceux non quantifiés.

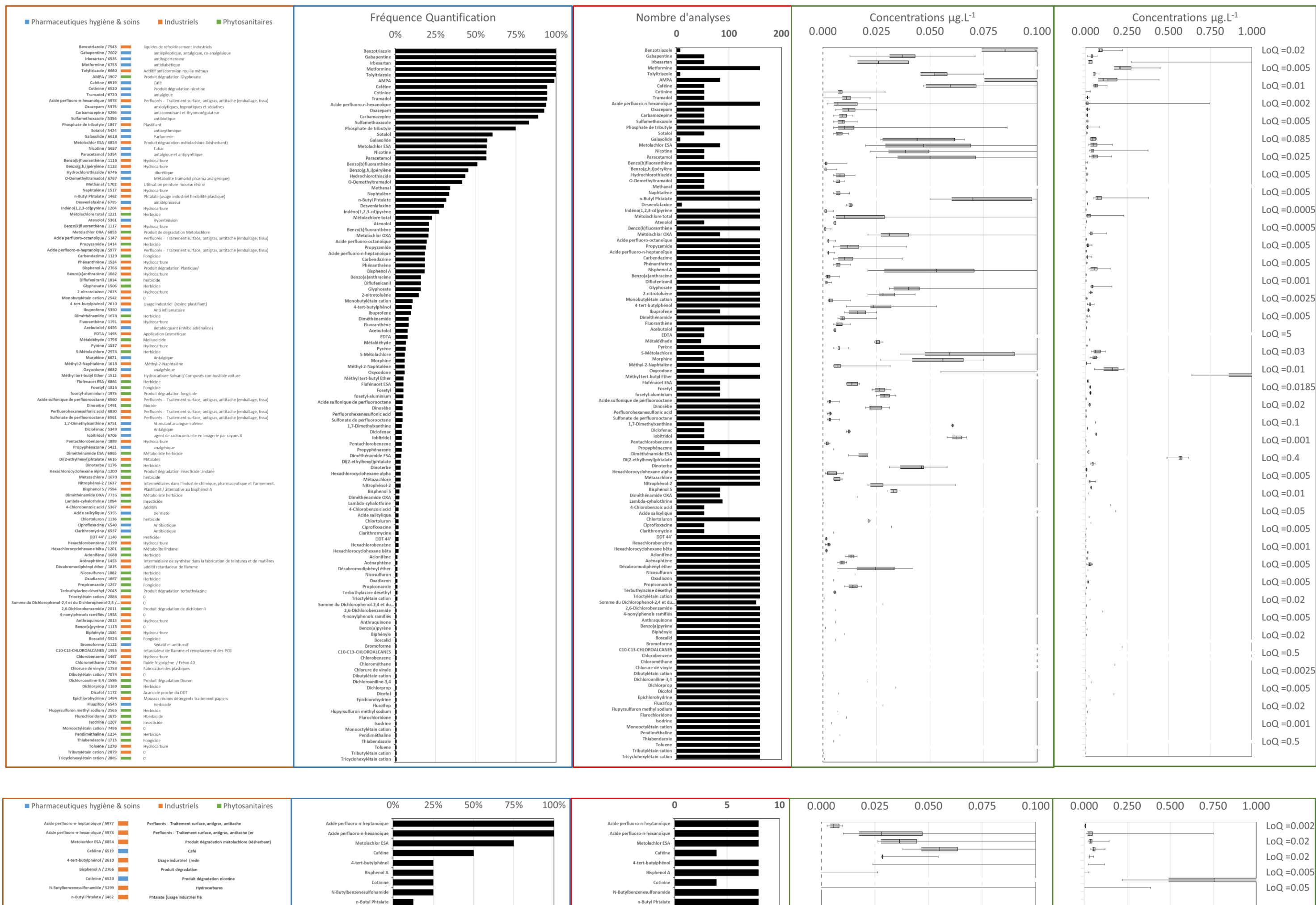
Au droit du champ captant de la Barthelasse, aucun point de suivi n'est disponible au droit des puits P4 et P5 via le portail ADES.fr

Au droit de la nappe de Comps, un suivi est mené au droit du puits PA1 par l'agence de l'eau, données accessibles via le portail ADES.fr. Pour rappel ce puits est implanté à proximité des berges et majoritairement alimenté par les eaux du Rhône. Pour ce suivi, le nombre de paramètres est réduit à 762 composés pour 8 analyses disponibles en moyenne par composé sur la période 2018 – 2022.

Ainsi, il est difficile en l'état d'obtenir une évaluation robuste et exhaustive du devenir des composés transférés par les eaux de surface du Rhône. Toutefois on retiendra, les éléments suivants :

- Parmi les 120 composés quantifiés au moins une fois dans le Rhône, seuls 66 composés sont suivis sur le puits PA1, aucune analyse n'est disponible pour les 54 autres composés.
- Parmi les 66 composés, 9 composés sont quantifiés : 2 composés pharmaceutiques d'hygiène et de soin, la Caféine et la Cotinine, un composé phytosanitaire, le Métolachlore ESA, et 6 composés industriels, Acide perfluoro-n-heptanoïque, Acide perfluoro-n-hexanoïque, 4-tert-butylphénol, Bisphenol, A,N-Butylbenzenesulfonamide, n-Butyl Phthalate
- Les fréquences de quantification de ces composés sont variables, les composés industriels perfluorés, Acide perfluoro-n-heptanoïque, Acide perfluoro-n-hexanoïque, sont systématiquement quantifiés, le Metolachlore ESA quantifié dans 6 échantillons sur 8, la caféine 2 échantillons sur 4, et le reste des composés sont quantifiés à raison d'un échantillon sur 8.
- À l'exception du N-Butylbenzenesulfonamide, les concentrations moyennes mesurées sont de l'ordre de quelques ng/L à quelques dizaines de ng/L.

Il est ainsi pertinent d'intégrer dans le suivi des eaux du puits PA1, l'intégralité des 120 contaminants quantifiés dans le Rhône afin d'évaluer leur devenir une fois transférée dans la nappe.



2. Étude complémentaire exposition & persistance contaminants organique

Au vu de l'analyse des données de qualités des eaux disponibles pour les eaux Rhône, une étude approfondie a été menée par l'université de Nîmes avec pour objectif de mieux comprendre :

- L'exposition et le devenir de contaminants transférés par le Rhône au droit des différents puits,
- Les capacités naturelles d'atténuation des berges et de la matrice de l'aquifère alluvial,

Champ captant de Comps	Champ captant de la Barthelasse
Les eaux de surfaces Rhône+Gardon	Les eaux de surfaces Rhône Avignon
Les puits implantés à l'est, PN3 et PA1	Le puits implanté à l'est, P4
Les puits implantés au centre, PN2 et PN8	Le puits implanté à l'ouest, P5
Les puits implantés à l'ouest, PN7 et PN5	Le Bras mort du Rhône
Les eaux souterraines du Massif calcaire	

Ce suivi a été mené entre juin 2022 et décembre 2023 en concomitance avec les travaux d'étude du fonctionnement hydrogéologique des nappes. Cette approche a pour intérêt de disposer d'un suivi fréquent et de longue durée des contaminants afin de prendre en compte l'influence de la variabilité hydrologique sur les processus d'atténuation.

a. Matériels et Méthodes

59 composés ont été suivis dans cette étude. Cette liste a été produite en croisant :

- Le suivi de l'agence de l'eau des eaux du Rhône - principale source d'exposition des champs captants (Suivi mensuel/trimestriel de 1089 paramètres de 2018 à 2022 des eaux brutes sur les stations du Rhône sud : Arles, Beaucaire, Aramon, Avignon), en privilégiant les contaminants les plus fréquemment quantifiés
- L'évolution de la réglementation de la directive-cadre sur eau - DCE 2020/2184 qui intègre un ensemble de 20 composés perfluorés,
- Les capacités analytiques de l'UPR CHROME.

Pharmaceutiques, hygiène et soin		Phytosanitaires	Perfluorés	
17BetaOestradiol	Gabapentine	Atrazine	PFHxA (C6)	PFDA (C10)
Acide salicylique	Hydrochlorothiazide	DEA	PFPeA (C5)	PFDoA (C12)
Acebutolol	Ibuprofene	DIA	PFBA (C3)	PFUnA (C10)
Atenolol	Irbesartan	Metolachlore	PFOA (C8)	NFDHA (C5)
Caféine	Metformine	Simazine	PFHpA (C7)	4:2 FTS (C6)
Carbamazepine	Nicotine	Terbutylazine	PFHxS (C6)	HFPO-DA (C3)
Clarithromycine	Oxazepam	Terbutylazine désethyl	PFBS (C4)	ADONA (C7)
Cotinine	Paracetamol		6:2 FTS (C8)	PFMBA (C5)
Desvenlafaxine	Propyphénazone		PFOS (C8)	PFEESA (C4)
Diclofenac	Sotalol		PFPeS (C5)	9Cl-PF3ONS (C8)
Tramadol	Sulfamethoxazole		PFNA (C8)	8:2 FTS (C10)
				11Cl-PF3OUdS (C10)
			PFMPA (C4)	
			PFHpS (C7)	

Tableau 1 : Liste des composés suivis dans les eaux brutes prélevées

Le mode opératoire de conditionnement et d'analyse des échantillons a été défini à partir de la méthodologie développée de l'US EPA (Environmental Protection Agency) Method 533 dédié à l'analyse des perfluorés. Cette procédure est résumée ci-dessous.

Pour chaque masse d'eau étudiée, des échantillons d'eau brute sont prélevés dans des bouteilles de polypropylène d'un litre. Les échantillons sont dans un premier temps filtrés puis dopés, avec un mélange de standards analytiques marqués isotopiquement afin d'évaluer le rendement d'extraction des composés.

Les composés d'intérêts sont extraits des échantillons d'eaux et concentrés sur cartouches d'extraction OASIS HLB (200mg, 6ml) sous Smart Prep Biotage. L'éluat récupéré, est ensuite évaporé à sec sur un concentrateur-évaporateur TECHNE à 37.5 °C sous flux d'azote. Les résidus secs, contenant les molécules d'intérêt extraites, sont repris dans 250 µL puis homogénéisés avant analyse sur LC-MS/MS.

b. Résultats et interprétations

Les résultats analytiques obtenus sur l'année hydrologique sont présentés pour chacun des composés sous forme de boîte à moustache en considérant les groupes suivants :

Champ captant de Comps	Champ captant de la Barthelasse
Les eaux de surfaces Rhône+Gardon	Les eaux de surfaces Rhône Avignon
Les puits implantés à l'est, PN3 et PA1	Le puits implanté à l'est, P4
Les puits implantés au centre, PN2 et PN8	Le puits implanté à l'ouest, P5
Les puits implantés à l'ouest, PN7 et PN5	Le Bras mort du Rhône
Les eaux souterraines du Massif calcaire	

1. Composés perfluorés

Le suivi des 25 composés perfluorés entre juin 2022 et décembre 2023 confirme une exposition de la ressource aux perfluorés ainsi que leur persistance lors du transfert dans la nappe jusqu'au puits :

- Pour les sources d'alimentation du champ captant de Comps, la charge totale des composés perfluorés est la plus élevée dans les eaux du massif calcaire avec une signature variant entre 0.051 et 0.120 µg.L⁻¹ tandis pour les eaux de surface du Rhône, les concentrations cumulées sont plus faibles et varient entre 0.01 et 0.05 µg.L⁻¹.
- Sur les 25 composés perfluorés suivis, huit sont systématiquement et significativement quantifiés pour l'ensemble des masses d'eaux : PFHxA (C6), PFPeA (C5), PFBA (C3), PFOA (C8), PFHpA (C7), PFHxS (C6), PFBS (C4) et le 6:2 FTS (C8).
- Le PFHxA est ici le composé prépondérant et peut représenter jusqu'à 50 % de la charge total en composés perfluorés quantifiés, avec des concentrations variant entre 0.020 et 0.060 µg.L⁻¹. Les concentrations les plus élevées de ce perfluoré sont mesurées au droit des eaux du massif calcaire et les plus faibles aux droits des eaux de surface du Rhône. Ces dernières concentrations sont cohérentes avec celles mesurées par l'agence de l'eau pour les eaux du Rhône sur la période 2018-2022 sur les stations de suivi d'Aramon, Avignon, Beaucaire, Arles.
- Les sept autres composés représentant quant à eux 5 à 20 % de la charge totale en composés perfluorés quantifiés avec des concentrations inférieures à 0.010 µg.L⁻¹. Au sein de la base de données de l'agence de l'eau, ces sept composés ne sont pas quantifiés dans les eaux du Rhône, car inférieures aux limites de quantifications.

- Les eaux du Rhône présentent une spécificité avec une contamination en perfluorés marquée par le 6:2 FTS (C8) de 25 à 50 %, mais qui n'est pas conservée lors du transfert des eaux vers la nappe de Comps.
- Pour les puits du champ captant, le cumul des concentrations en perfluorés au droit des puits ouest, centre et est varient entre ces deux signatures conformément aux mélanges mis en évidence au chapitre précédent. La signature des puits à l'est est comparable à celle des eaux du Rhône, celles des puits ouest à celle du massif calcaire et celles des puits Centre présentent une signature intermédiaire.
- Pour les sources d'alimentation du champ captant de la Barthelasse, les concentrations cumulées en PFAS mesurées dans les eaux du Rhône Avignon sont comprises entre environ 0,023 et 0,050 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, des valeurs cohérentes avec celles observées pour le Rhône au droit de Comps.
- Le bras mort présente des concentrations cumulées plus élevées, atteignant jusqu'à ~0,090 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, indiquant une possible concentration relative des PFAS dans ces eaux à dynamique plus lente. Cette signature peut résulter d'une concentration par évaporation, ou d'un apport local complémentaire.
- À l'instar du champ captant de Comps, huit perfluorés sont systématiquement quantifiés pour l'ensemble des masses d'eaux : PFHxA (C6), PFPeA (C5), PFBA (C3), PFOA (C8), PFHpA (C7), PFHxS (C6), PFBS (C4) et le 6:2 FTS (C8).
- Le PFHxA, PFBA et PFPeA sont les composés perfluorés majoritaires sur le site de la Barthelasse, représentant jusqu'à 50 % de la charge totale en PFAS quantifiés. Les concentrations les plus élevées sont observées dans le bras mort, tandis que les eaux du Rhône présentent des valeurs légèrement plus faibles.
- Les concentrations mesurées au droit des puits P4 et P5 s'inscrivent entre les signatures des eaux du Rhône Avignon et du bras mort du Rhône, traduisant un mélange hydrodynamique cohérent avec la configuration du site. Le puits P4 présente une signature proche de celle du Rhône Avignon tandis que le puits P5 montre une influence plus marquée du bras mort.

L'ensemble de ces résultats met en évidence une exposition continue de la ressource en eau à au moins huit composés perfluorés sur les deux champs captants étudiés. Cette présence systématique confirme la persistance de ces molécules dans le système hydrogéologique et souligne la nécessité d'investiguer plus leur origine, qu'il s'agisse de molécules mères ou de produits de transformation. Une attention particulière doit être portée au PFHxA, composé prépondérant sur les deux sites, qui constitue la principale contribution à la charge totale en PFAS quantifiés.

La variabilité des concentrations observées entre forages et entre champs captants s'explique principalement par le fonctionnement hydrogéologique propre à chaque site. Pour ces composés, le pouvoir autoépurateur du milieu apparaît limité. Qu'il s'agisse de l'interface nappe-rivière, du transit à travers des casiers Girardon, ou du transfert au sein de l'aquifère sur des distances variables, aucun abattement significatif n'est mis en évidence. Les concentrations des composés PFAS sont principalement contrôlées par la proportion relative des masses d'eau contributives. Le 6:2 FTS constitue toutefois une exception. Plusieurs études ont montré que ce composé peut être transformé en composés perfluorés à chaîne plus courte, tels que le PFHxA ou le PFPeA, lors de processus de biodégradation en conditions oxydiques (Wang et al., 2011 ; Zhang et al., 2016 ; Méndez et al., 2022). Cette transformation, associée à une possible interaction avec la matrice sédimentaire, peut conduire à une diminution relative de ses concentrations lors du transfert.

Le champ captant de Comps apparaît comme le site le plus exposé, en raison de la contribution significative du massif calcaire à son alimentation. Les ouvrages implantés au centre et à l'ouest du champ captant (PN2, PN8, PN7 et PN5), davantage influencés par cette contribution karstique, présentent les concentrations les plus élevées et constituent les puits les plus vulnérables. Minimiser la

contamination des eaux produites par la station en composés perfluorés nécessite de privilégier une configuration d'exploitation adaptée qui maximalise l'utilisation des puits implantés en partie Est.

À la Barthelasse, l'exposition globale apparaît plus modérée. Toutefois, le potentiel d'atténuation par mélange reste limité, les masses d'eau qui alimentent la nappe présentant des signatures relativement proches.

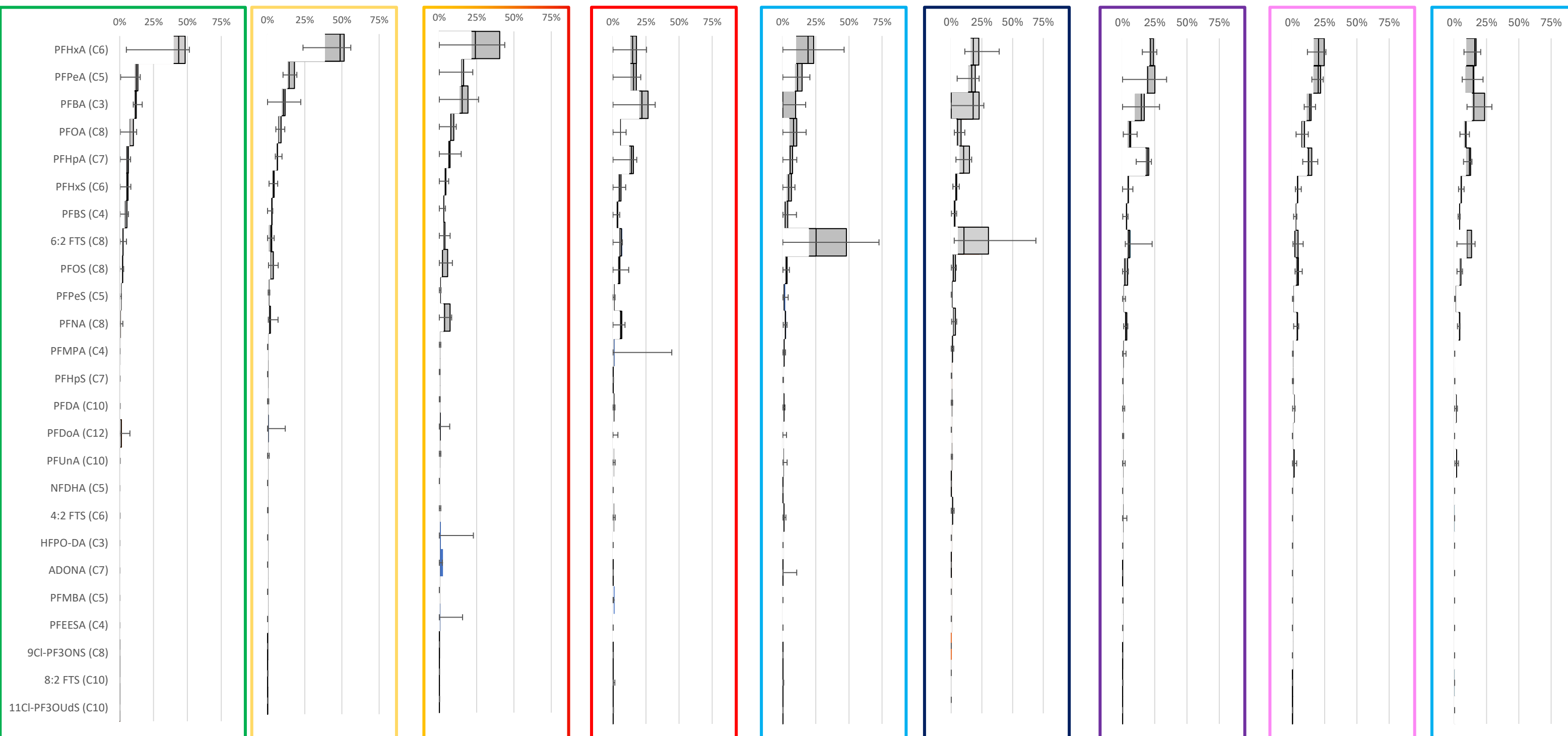
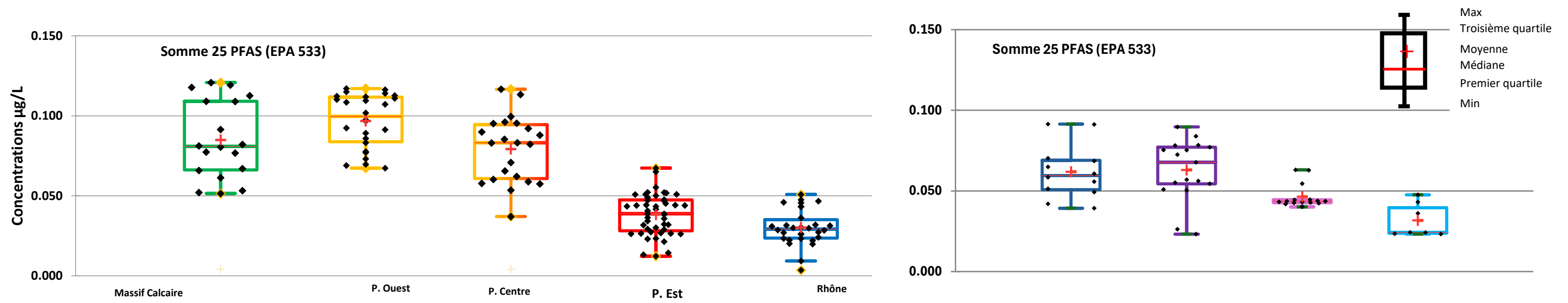
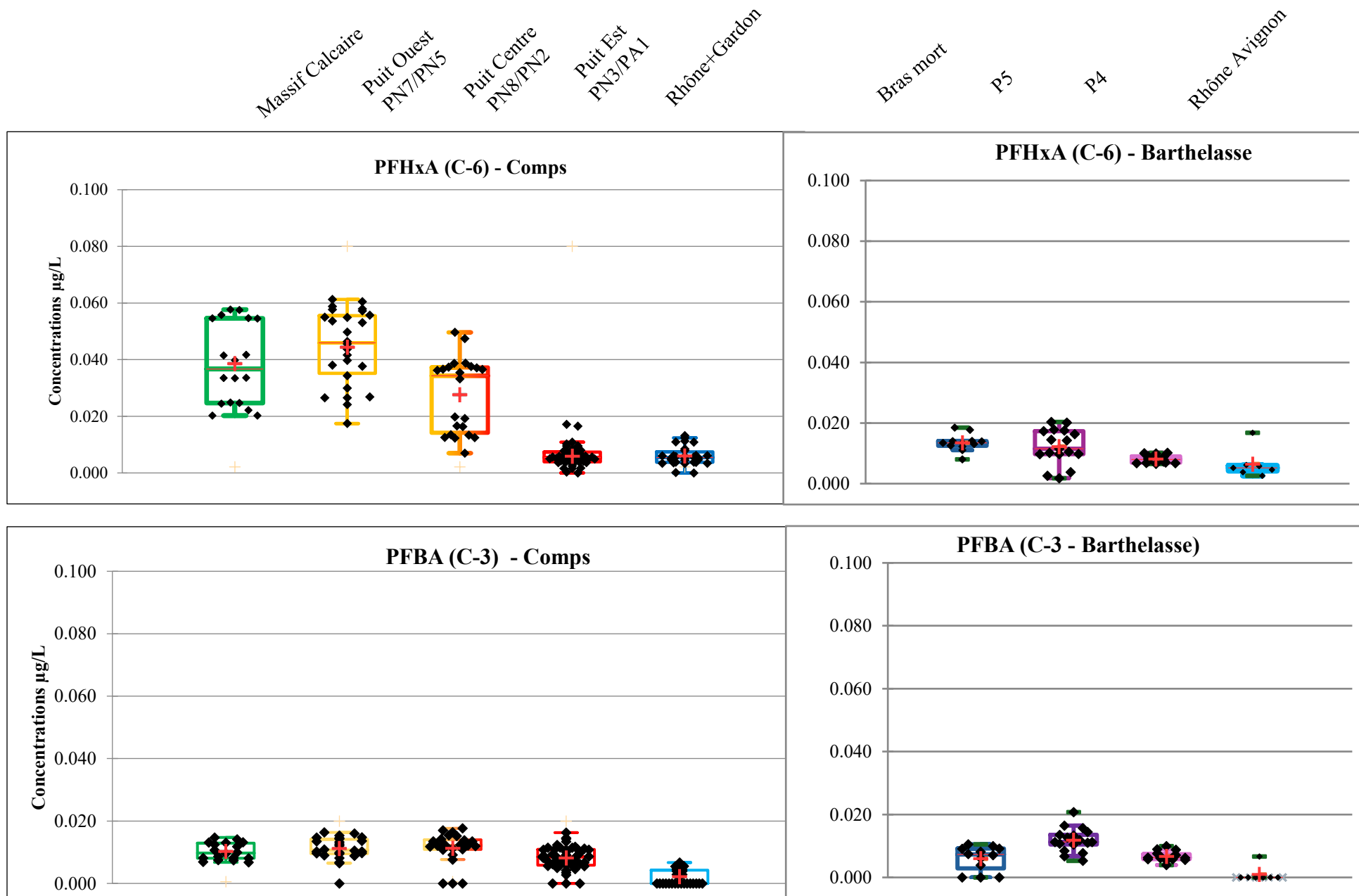
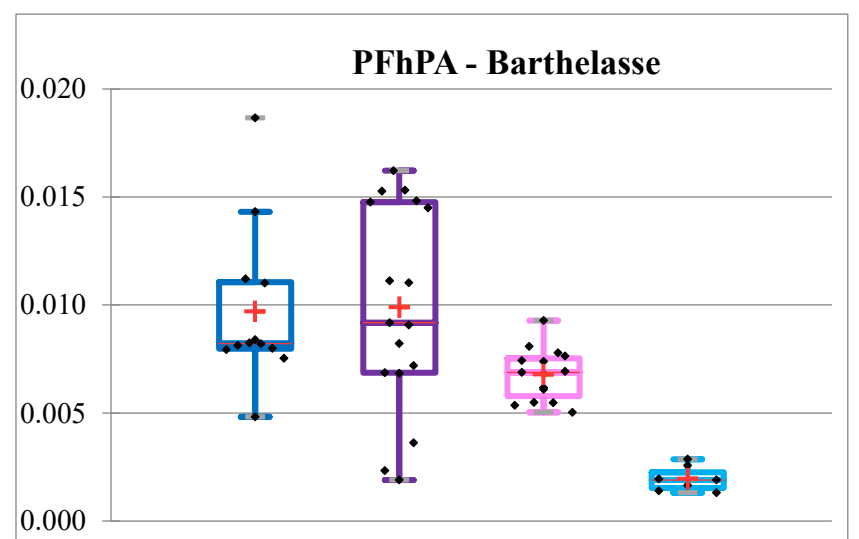
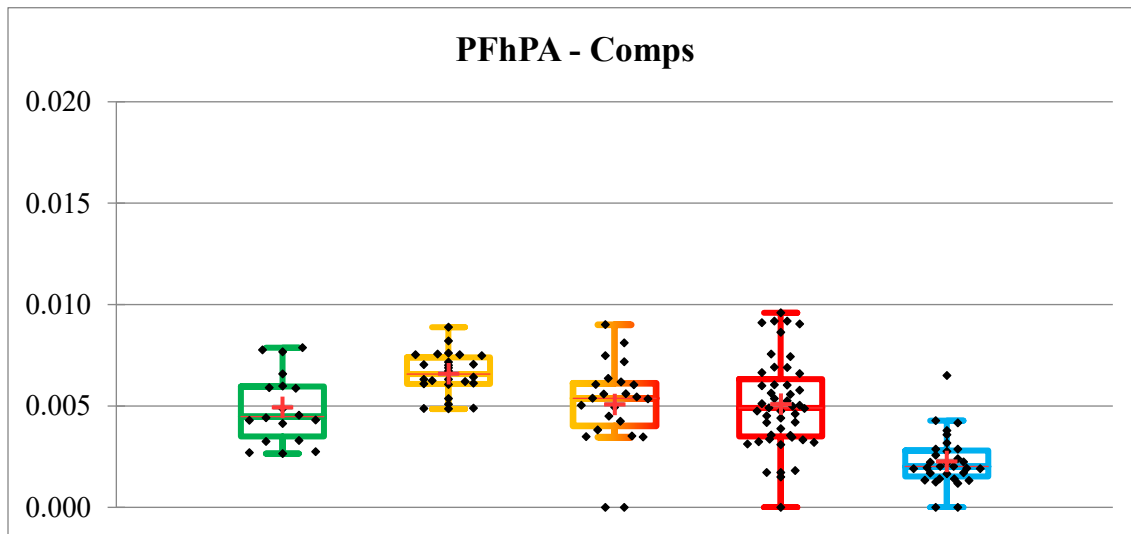
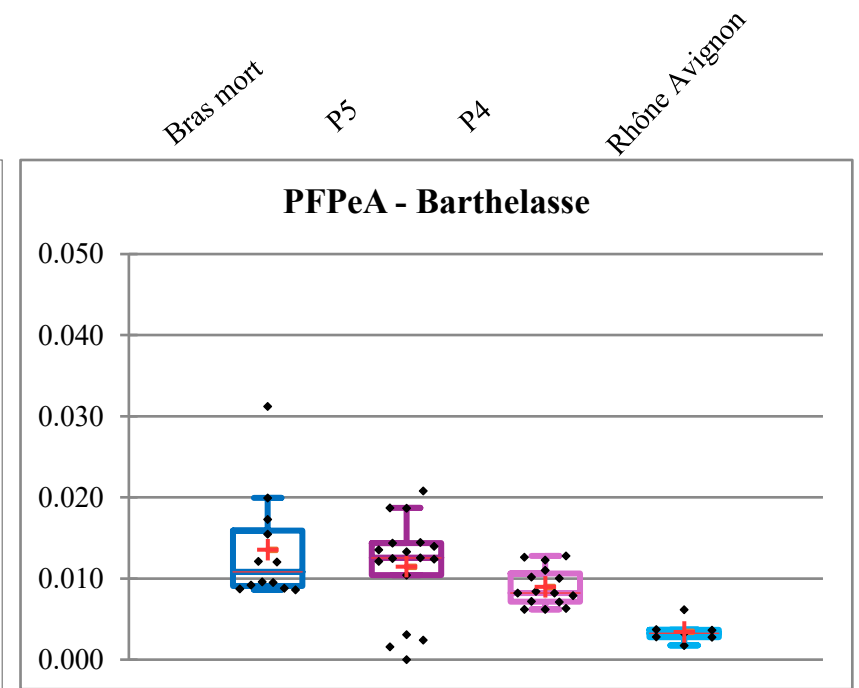
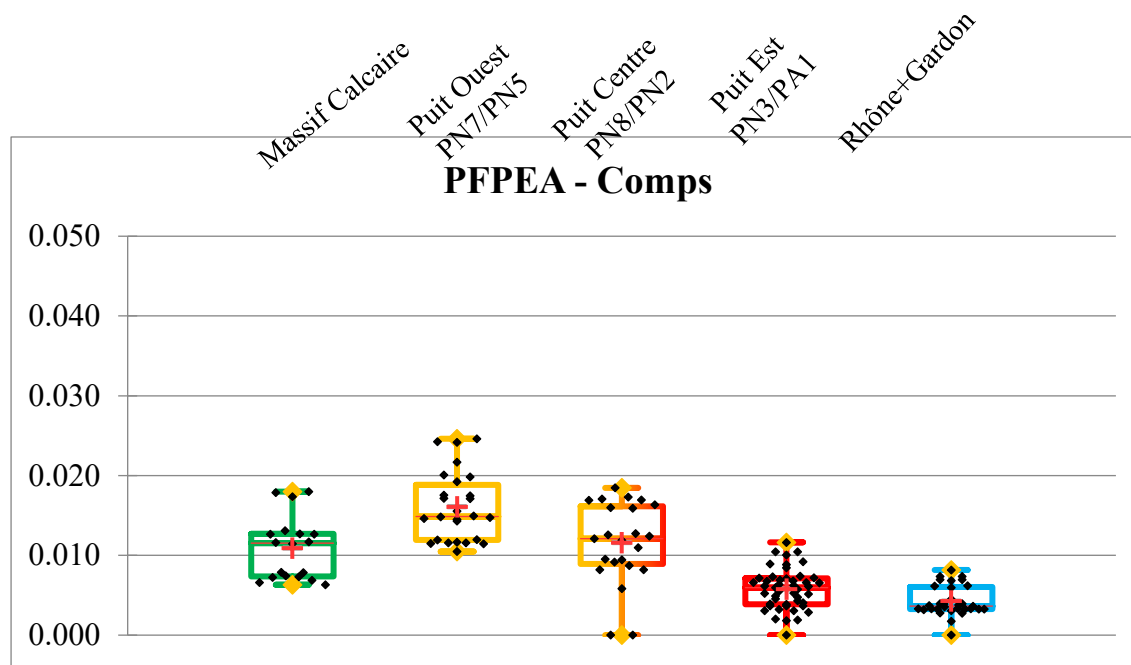
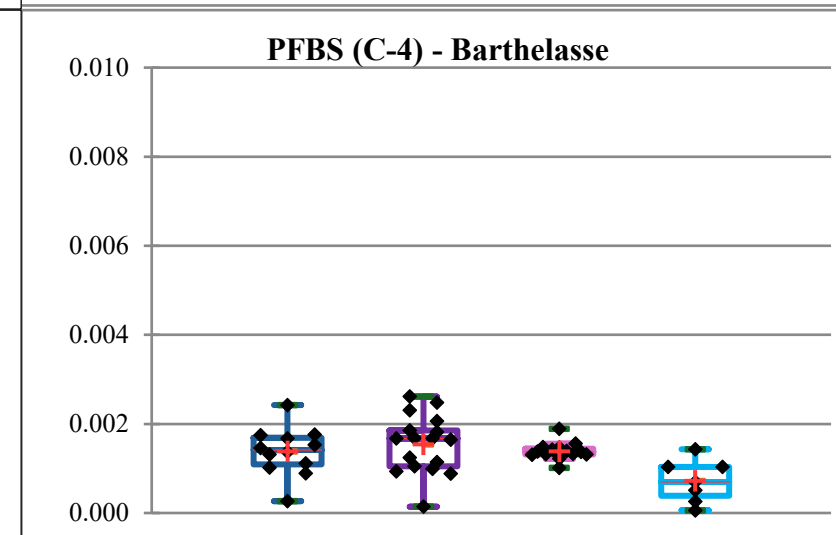
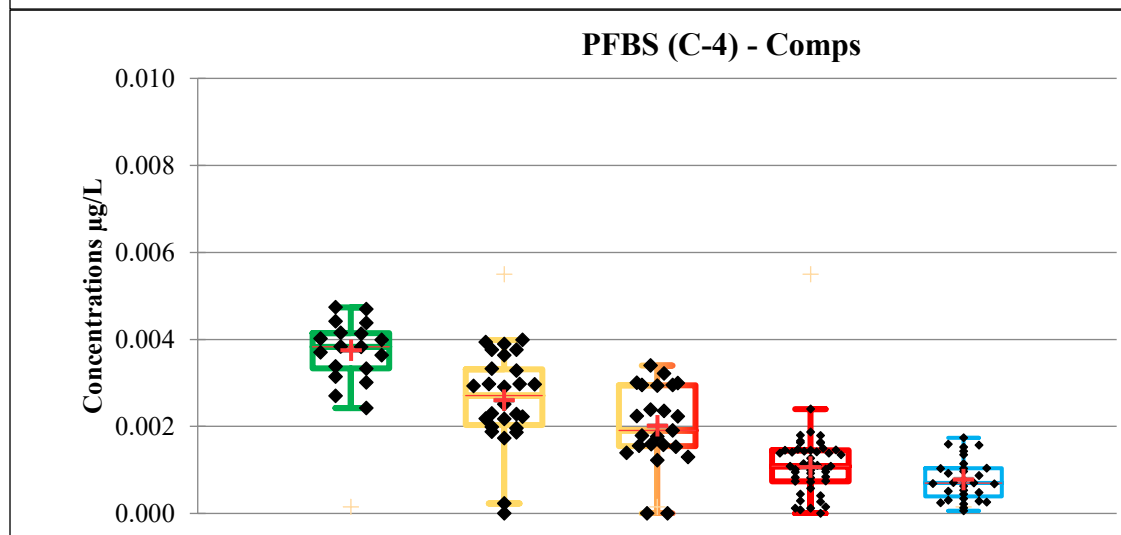
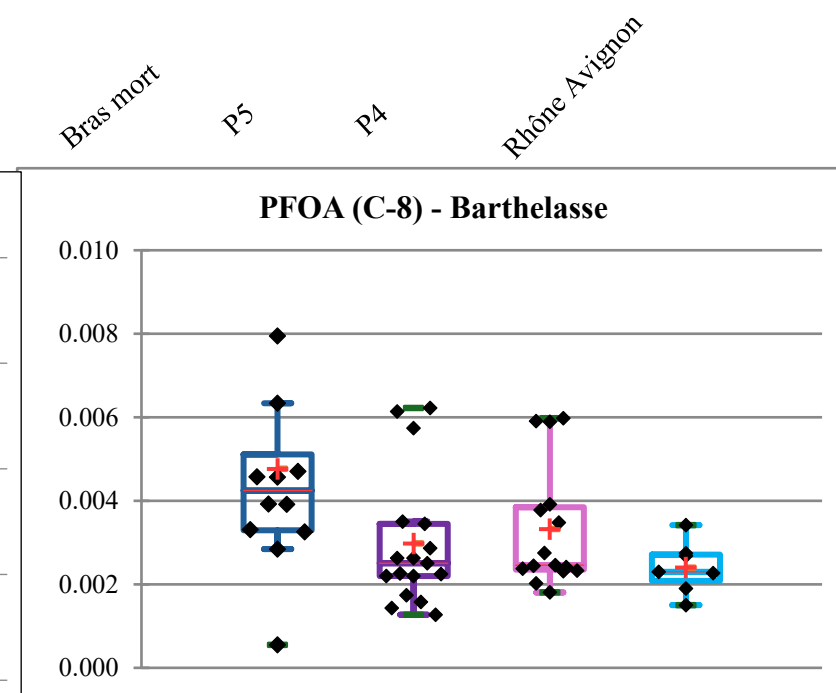
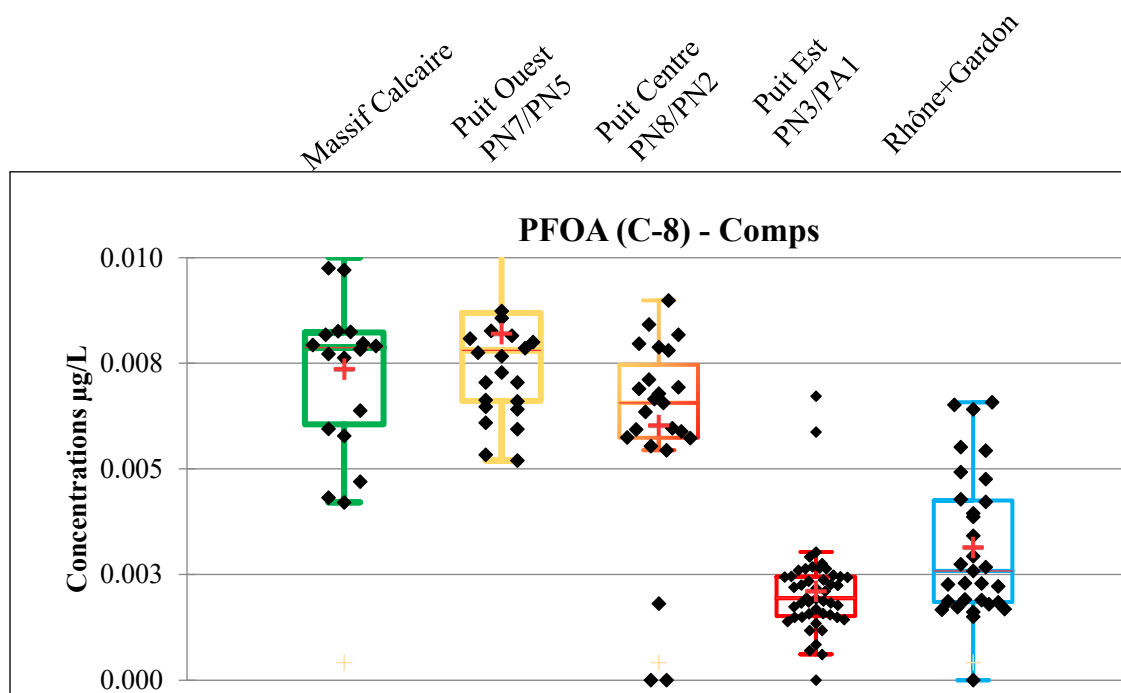


Figure 18 : Concentrations cumulées des 25 perfluorés suivis (haut) et classement par ordre décroissant des abondances de chaque composé (bas) pour chaque masse d'eau







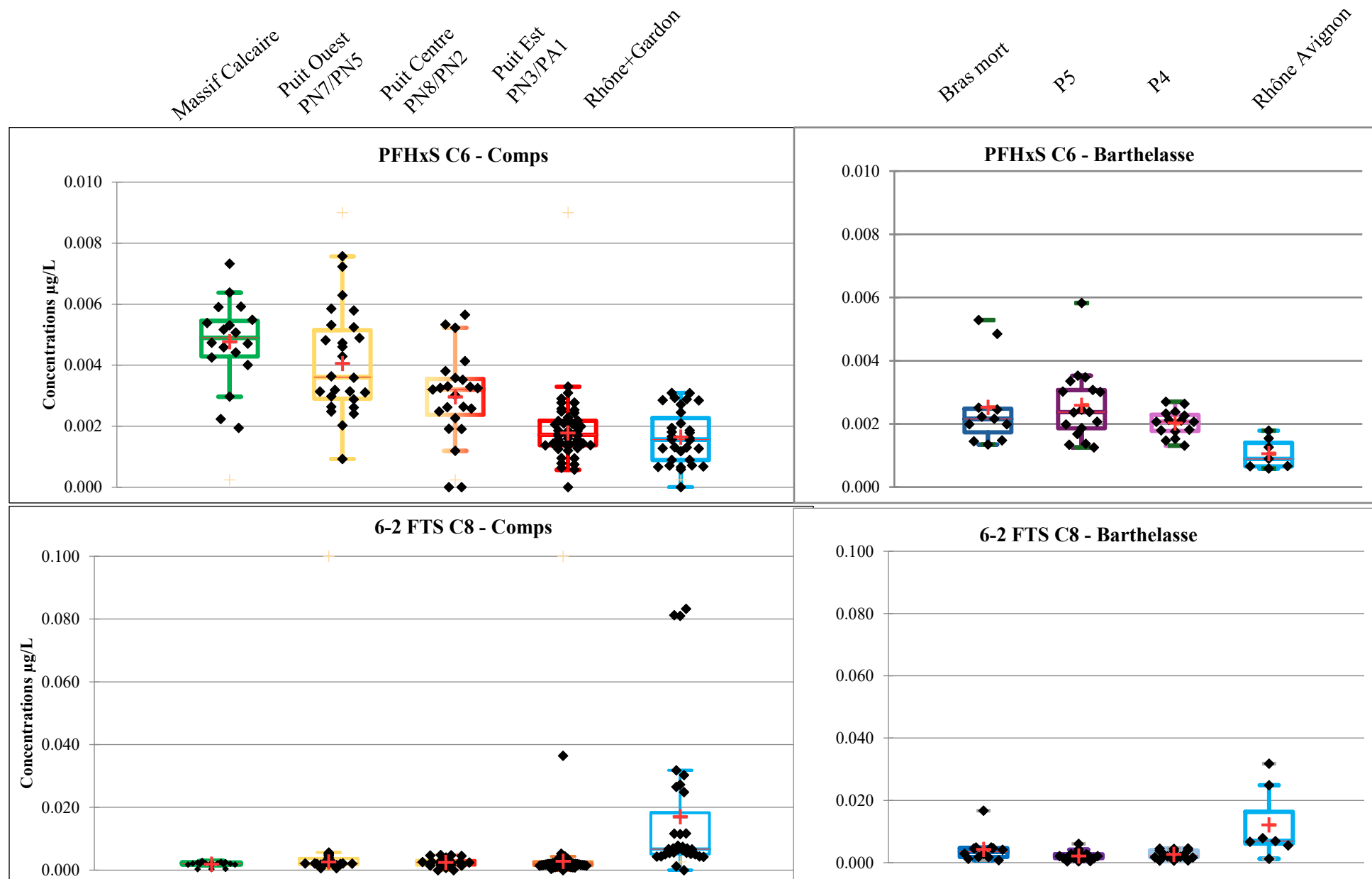


Figure 19 : Distribution des concentrations de perfluorés quantifiés sur les différentes masses d'eau au droit du site de Comps et de la Barthelasse

2. Composés phytosanitaires, pharmaceutiques, hygiène et soin,

Au droit du champ captant de Comps, le suivi des 25 composés pharmaceutiques, d'hygiène et phytosanitaire entre juin 2022 et décembre 2023 met en évidence une exposition multiple et dominée par les apports des eaux de surface du Rhône :

- Pour les différentes masses d'eaux suivies, l'ensemble des composés phytosanitaires, pharmaceutiques et urbains sont quantifiés à l'exception de l'estradiol, la clarithromycine, la nicotine, cotinine, 17Bestradiol, dinosèbe et le tramadol,
- Pour les eaux de surface du Rhône, la charge de contaminants est à la fois la plus importante et la plus hétérogène. En effet, les composés d'hygiène et de soin, metformine, caféine et acétaminophène, sont les plus quantifiés avec des concentrations médiane proches de $0.200 \mu\text{g.L}^{-1}$, $0.060 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $0.025 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement, ainsi que des concentrations maximales pouvant atteindre $0.400 \mu\text{g.L}^{-1}$, $0.100 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $0.040 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces composés constituent donc une exposition importante de la ressource. Pour les autres composés, l'exposition est bien moindre avec des concentrations significativement plus faibles de l'ordre de $0.010 \mu\text{g.L}^{-1}$ voir inférieures. Les concentrations mesurées sont cohérentes avec celles fournies par l'agence de l'eau .
- Pour les eaux issues du massif calcaire, seuls les composés phytosanitaires sont quantifiés. Il s'agit de l'atrazine, ses produits de dégradation ainsi que du métolachlore et la desterbuthylazine. Les concentrations mesurées restent relativement faibles et inférieures à $0.010 \mu\text{g.L}^{-1}$. L'exposition du champ captant par le transfert des eaux du massif calcaire est donc relativement faible pour les composés suivis.
- Pour le champ captant, selon les composées, les concentrations mesurées sont équivalentes ou significativement plus faibles que celles dans les eaux de surfaces et des eaux souterraines du massif calcaire. En effet, malgré une charge importante de contaminants transférés par les eaux de surface, les concentrations de caféine, metformine, acétaminophène au droit des ouvrages sont de l'ordre de quelques ng.L^{-1} , voire inférieurs à la limite de détection, sur toute la période d'étude. Il en est de même pour d'autres contaminants, dont la charge de contaminants transférés est plus faible, comme le sotalol, l'acebutolol, l'atenolol, le diclofenac, la terbuthylazine, le diclofenac, l'oxazepam, le desvenlafaxine. Le pouvoir autoépurateur de la nappe permet ici un abattement significatif de ces composés.
- La carbamazépine et sulfaméthoxazole montrent des concentrations faiblement atténuées.
- Les composés phytosanitaires tels que l'atrazine et ses produits de dégradations présentent des concentrations relativement équivalentes à leurs sources d'alimentation. Ces composés sont peu concernés par les processus d'atténuation.

Sur le site de la Barthelasse, l'exposition en composés pharmaceutiques et urbains est également dominée par les eaux de surface du Rhône (bras Avignon) :

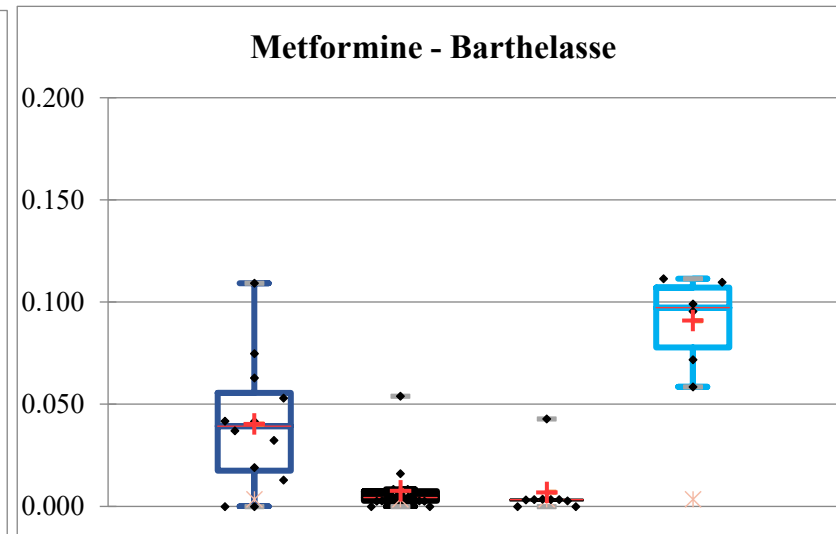
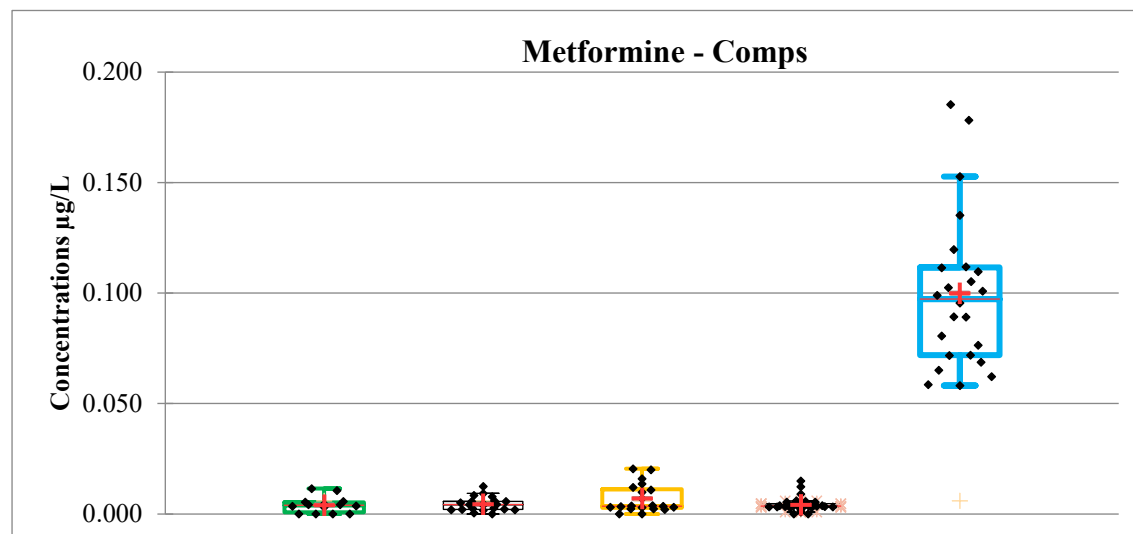
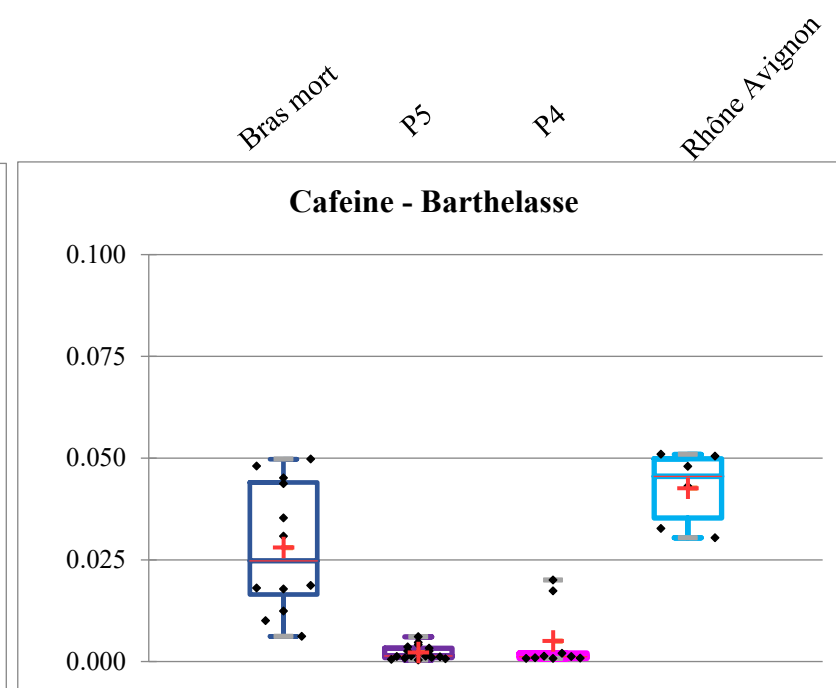
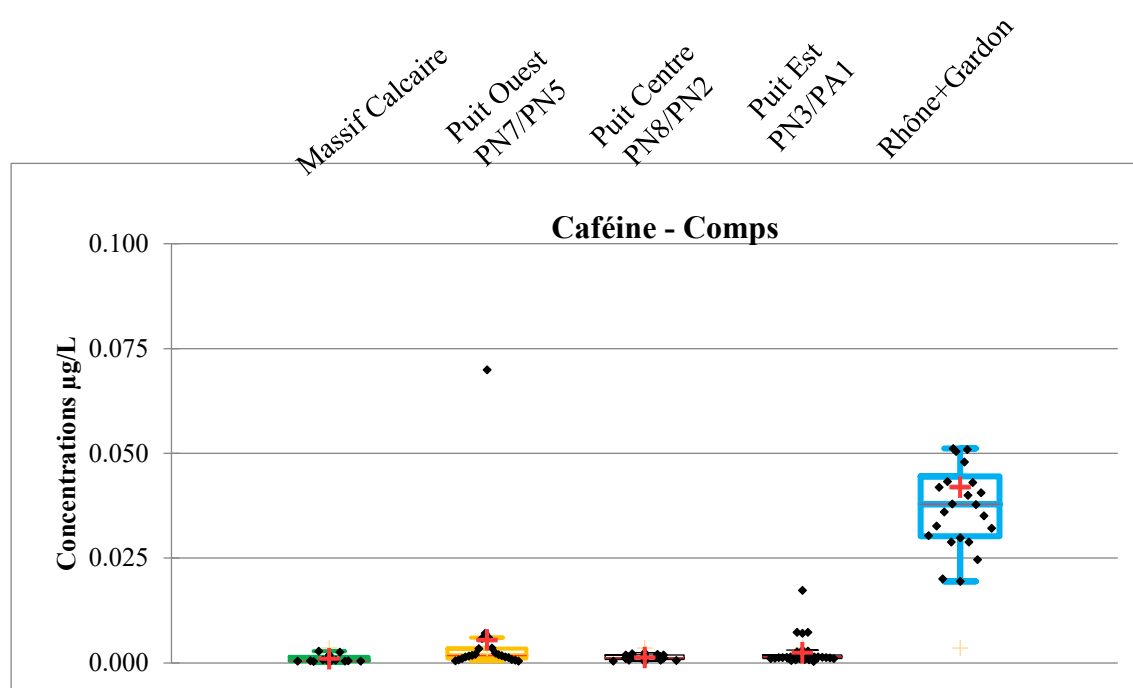
- Les eaux de surface du Rhône Avignon présentent une contamination généralisée en composés pharmaceutiques, avec des profils comparables à ceux observés dans le Rhône à Comps. Les composés d'hygiène et de soin, metformine, caféine et acétaminophène, sont les plus quantifiés tandis que les autres composés, l'exposition est plus faible avec des concentrations significativement plus faibles de l'ordre de $0.010 \mu\text{g.L}^{-1}$ voir inférieures.
- Le bras mort du Rhône présente une signature équivalente ou légèrement plus importante à celle du Rhône Avignon, potentiellement influencé par des phénomènes d'évaporation et de concentration en période estivale, mais ne montre pas de signature spécifique distincte.
- Au niveau des forages P4 et P5, les concentrations mesurées sont généralement significativement plus faibles que celles des eaux de surface, traduisant également un pouvoir d'atténuation naturel du système alluvial équivalent à celles observées sur le champ captant de Comps.

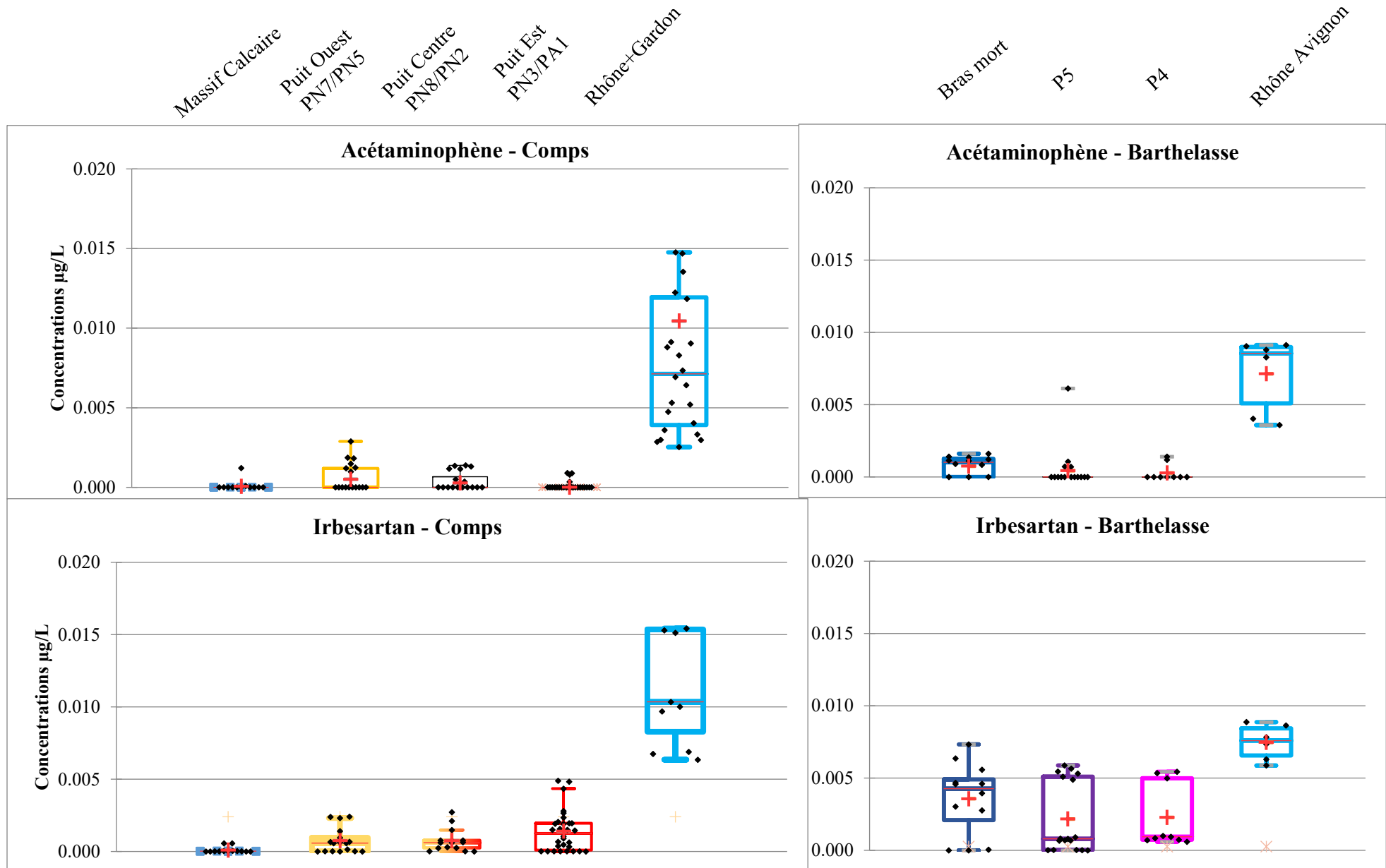
L'ensemble des résultats met en évidence une exposition continue de la ressource en eau à un large spectre de composés pharmaceutiques, urbains et phytosanitaires sur les deux champs captants étudiés. Les eaux de surface du Rhône présentent en effet une contamination diversifiée dominée par plusieurs composés pharmaceutiques et urbains fréquemment quantifiés. Toutefois, les distributions observées dans les eaux souterraines montrent que les concentrations mesurées au droit des ouvrages sont généralement inférieures à celles observées dans les eaux de surface, traduisant l'existence de processus d'atténuation lors du transfert vers la nappe alluviale.

Contrairement aux PFAS, dont les concentrations apparaissent principalement contrôlées par les proportions relatives de mélange entre masses d'eau contributives, les composés pharmaceutiques présentent des comportements plus contrastés. Les composés d'hygiène et de soin tels que la caféine, la metformine ou l'acétaminophène montrent des abattements importants entre les eaux de surface et les eaux souterraines, indiquant une atténuation efficace lors du passage dans la zone de filtration sur berge. À l'inverse, certains composés pharmaceutiques plus persistants, tels que la carbamazépine ou le sulfaméthoxazole, présentent des diminutions de concentrations plus limitées, traduisant un comportement plus proche du conservatif.

Les composés phytosanitaires montrent quant à eux des comportements intermédiaires. Les herbicides et leurs produits de dégradation, notamment l'atrazine et ses métabolites, présentent des concentrations dans les eaux souterraines relativement proches de celles de leurs sources d'alimentation, suggérant une atténuation limitée lors du transfert dans la nappe.

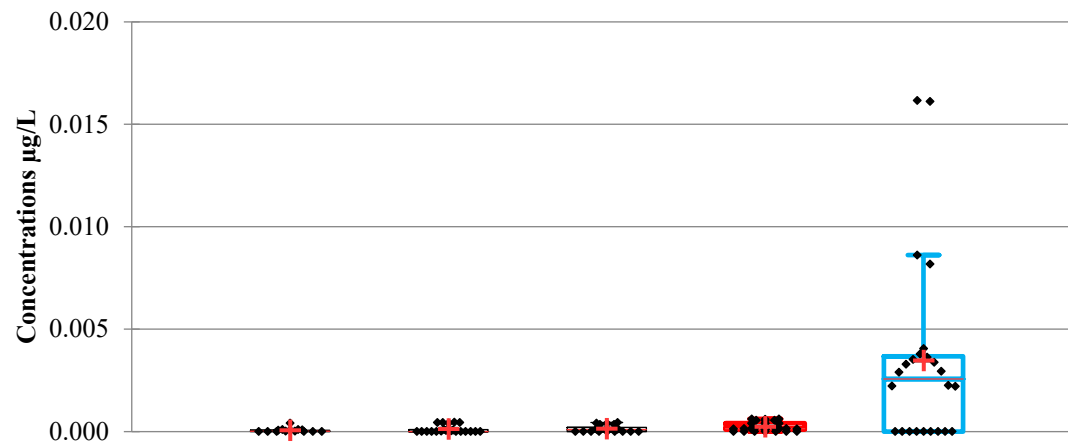
La comparaison des deux sites met néanmoins en évidence des tendances cohérentes. Pour une grande partie des composés pharmaceutiques, le pouvoir autoépurateur de l'aquifère alluvial apparaît significatif sur les deux champs captants, avec des niveaux d'abattement globalement comparables malgré des configurations hydrogéologiques distinctes. Les différences d'exposition observées entre Comps et la Barthelasse, notamment pour certains composés phytosanitaires, semblent principalement liées à la nature et à la contribution relative des masses d'eau alimentant les captages plutôt qu'à une différence marquée d'efficacité des processus d'atténuation.





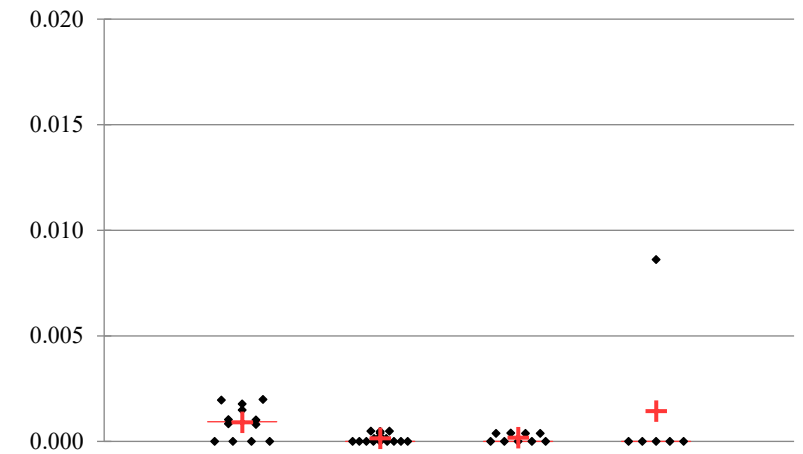
Massif Calcaire
Puit Ouest
PN7/PN5
Puit Centre
PN8/PN2
Puit Est
PN3/PA1
Rhône+Gardon

Desvenlafaxine - Comps

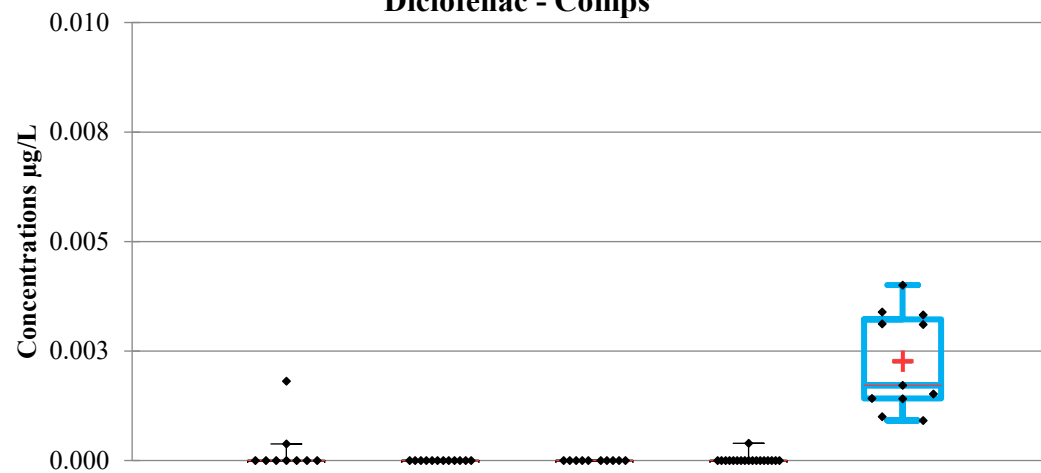


Bras mort
P5
P4
Rhône Avignon

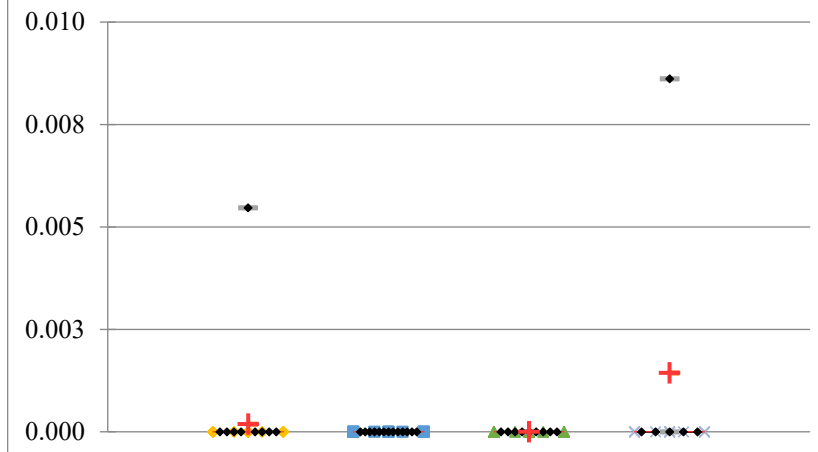
Desvenlafaxine - Barthelasse

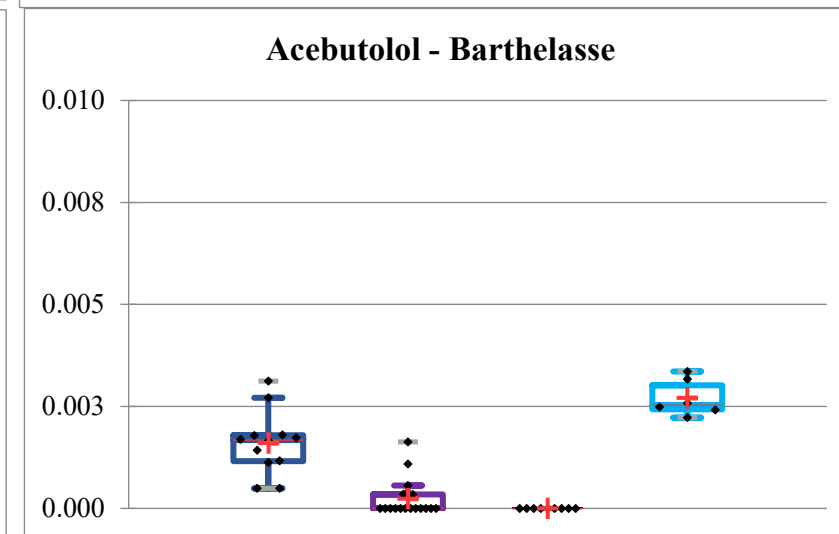
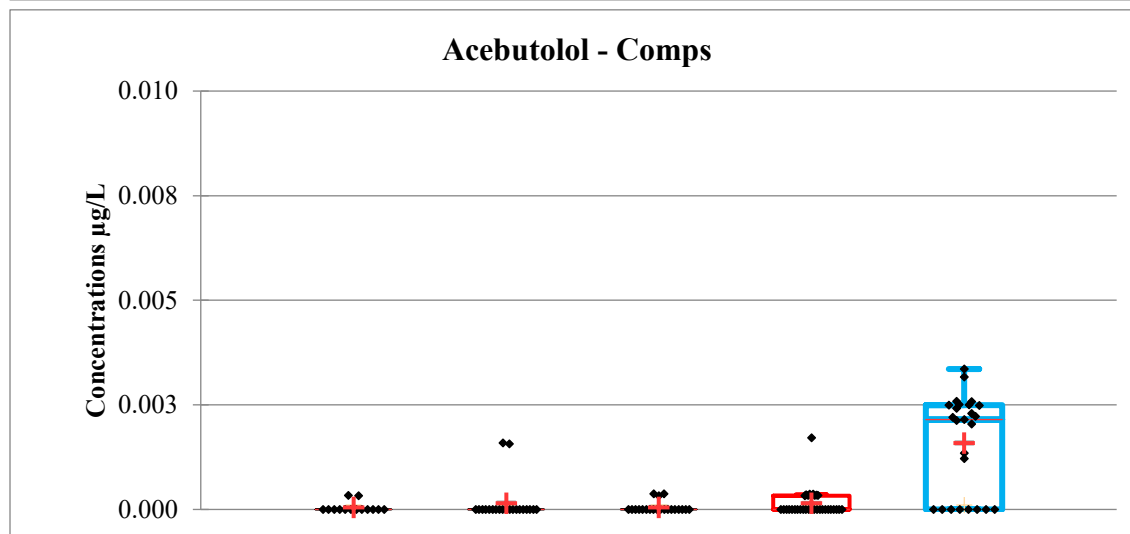
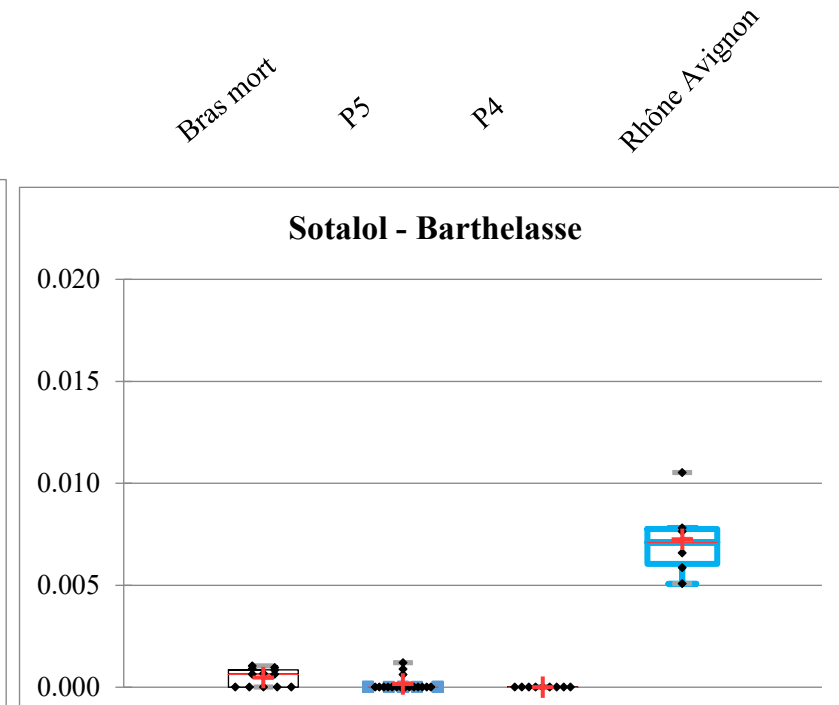
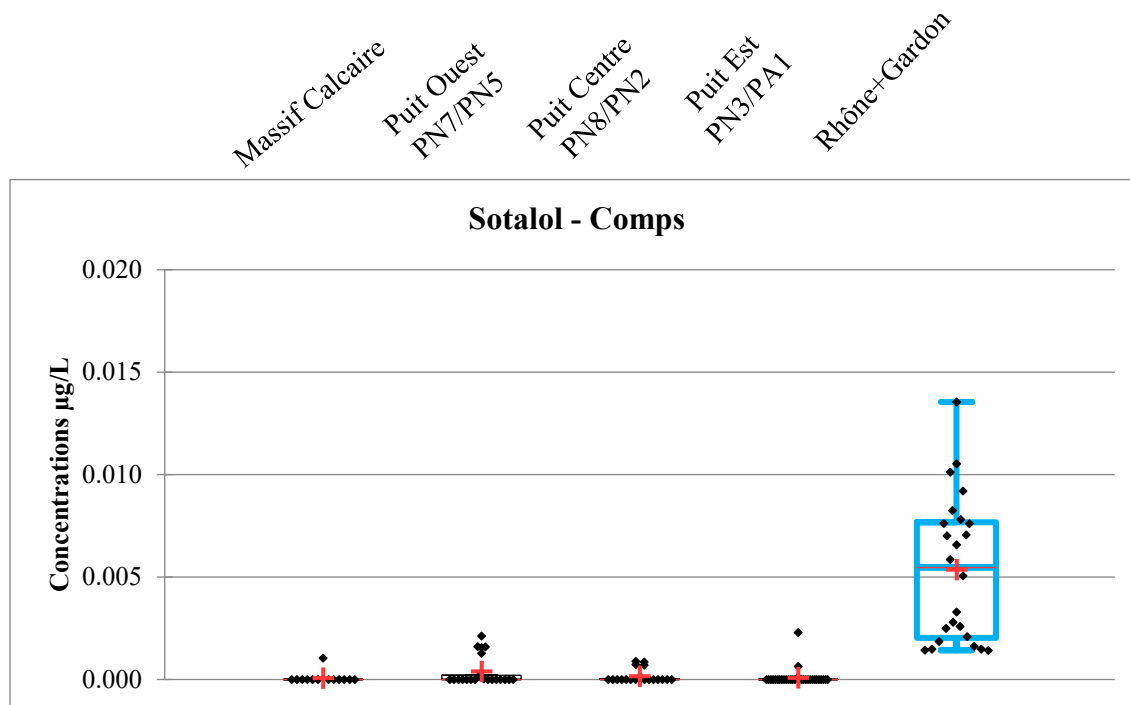


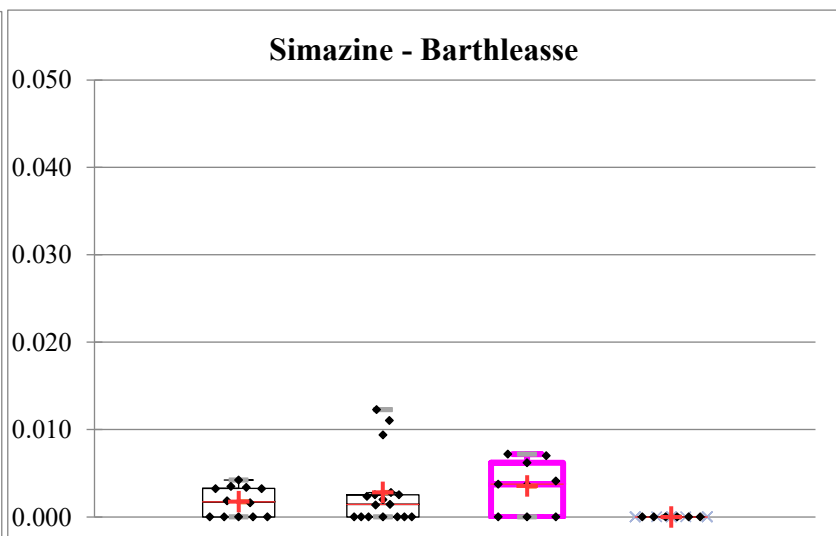
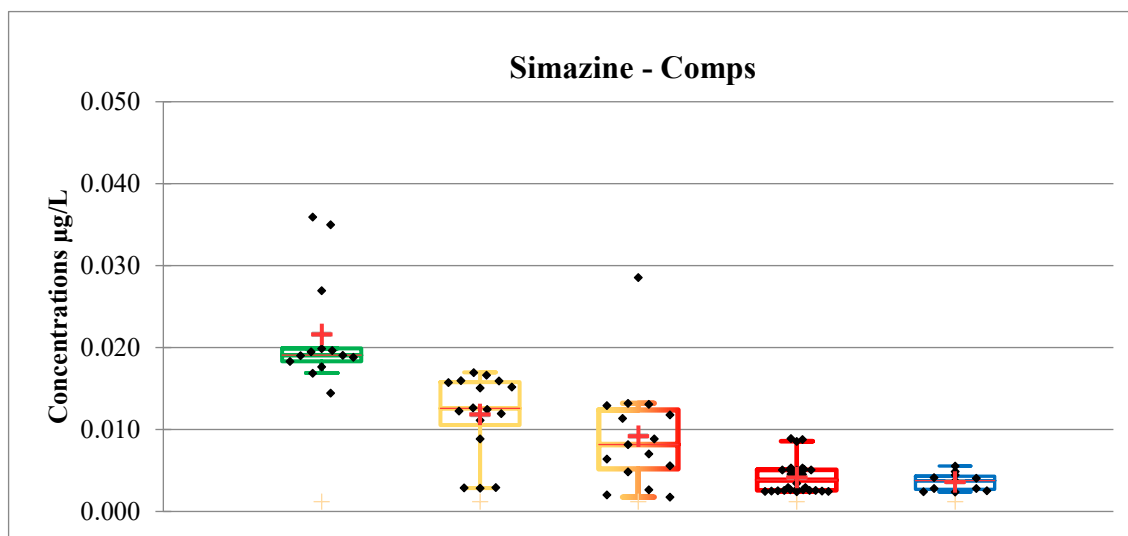
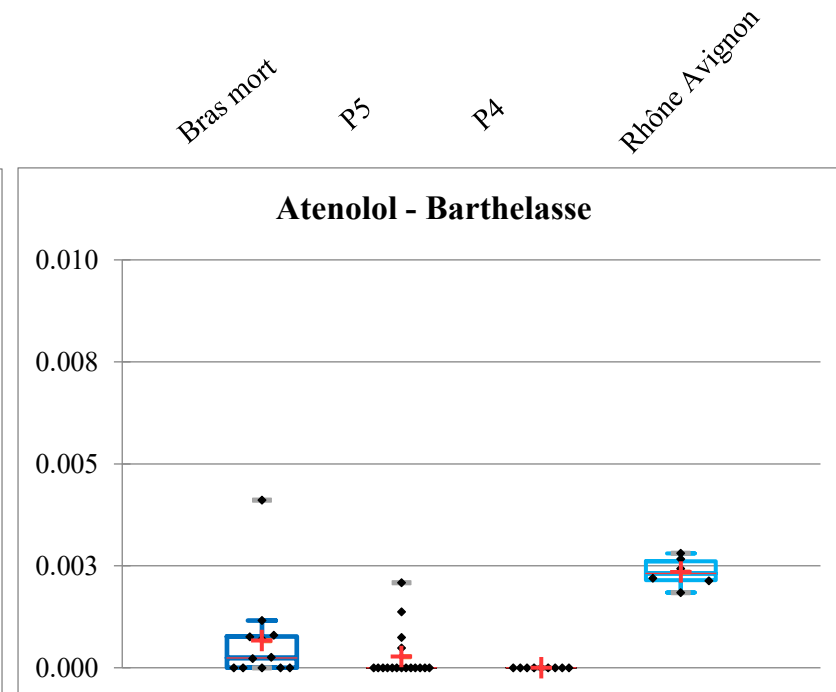
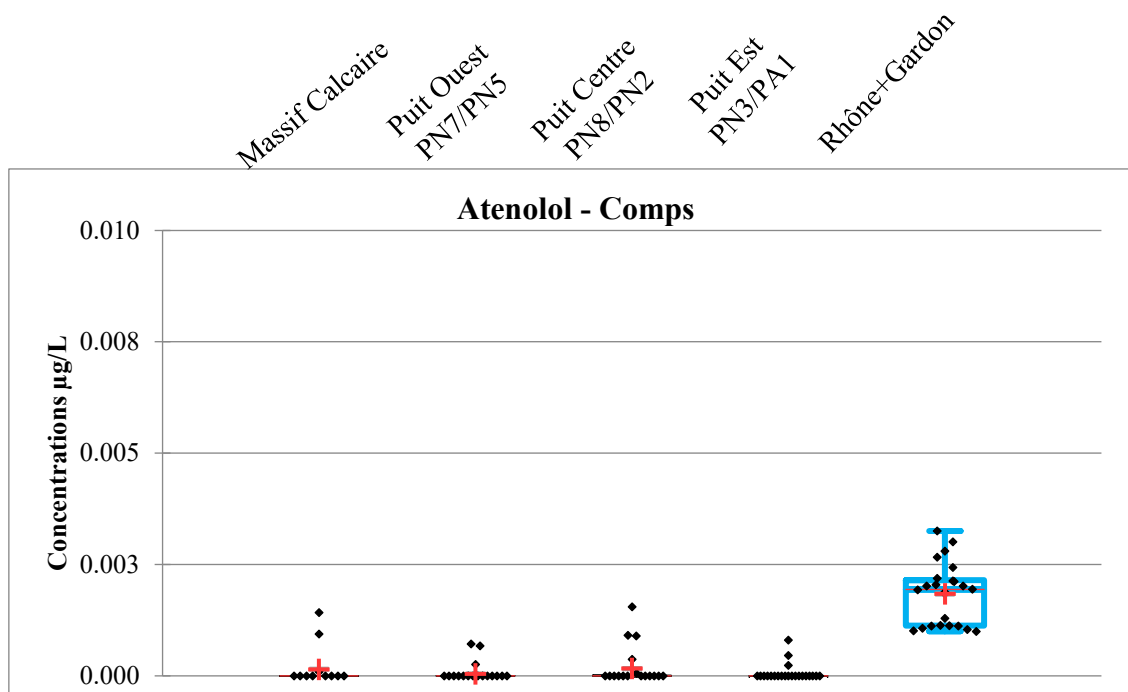
Diclofenac - Comps

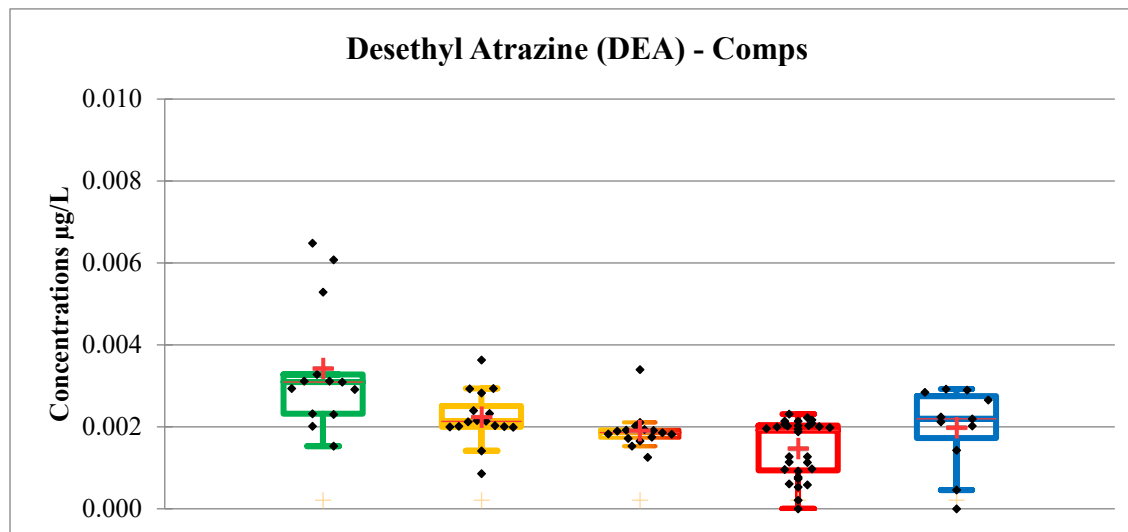
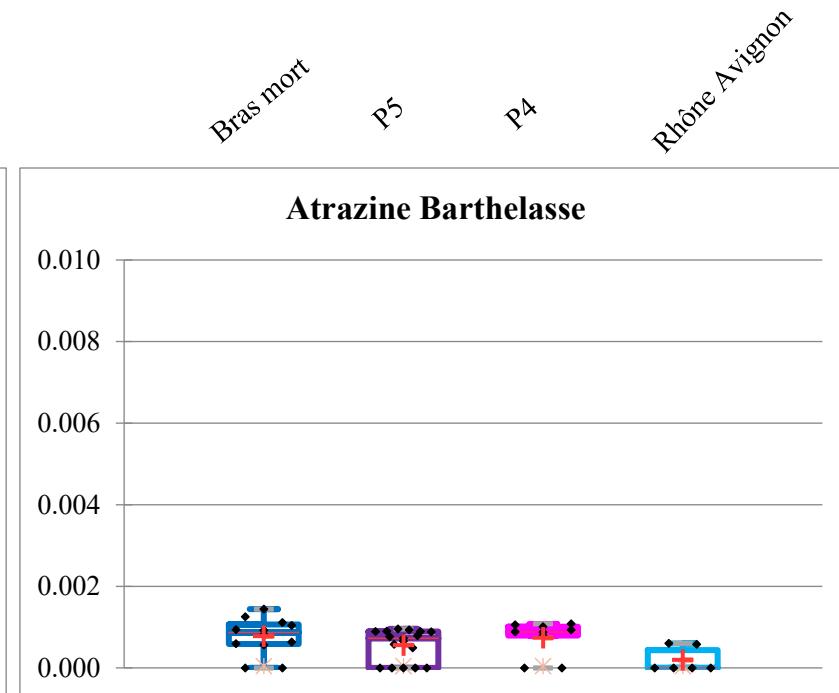
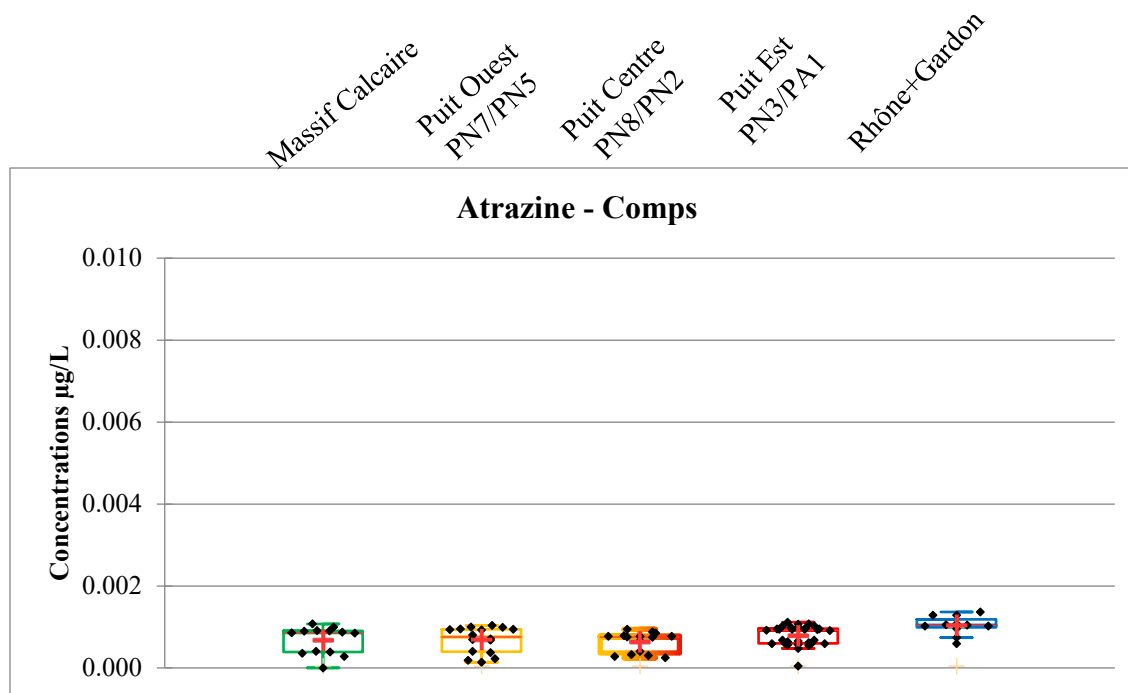


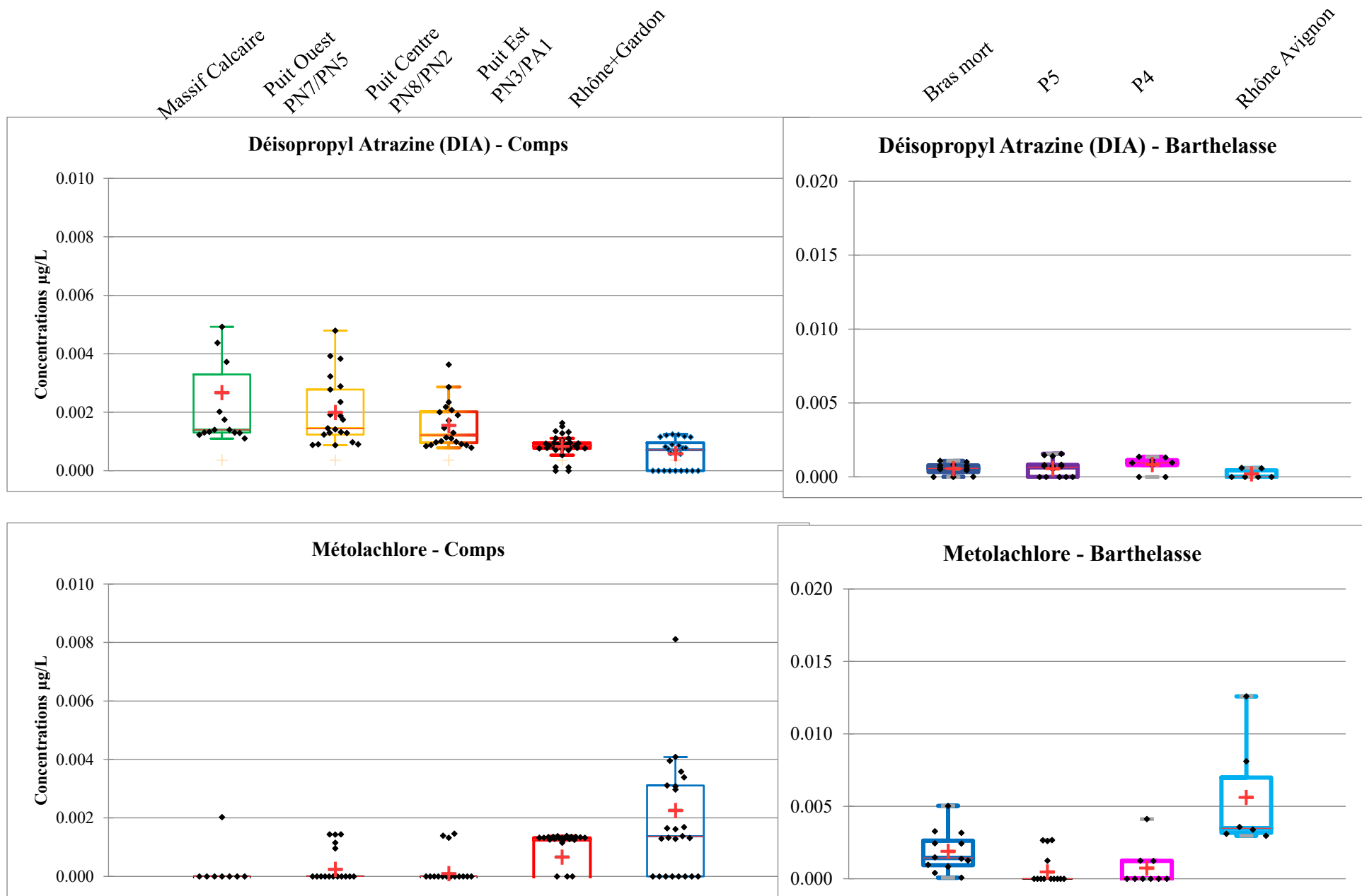
Diclofenac - Barthelasse







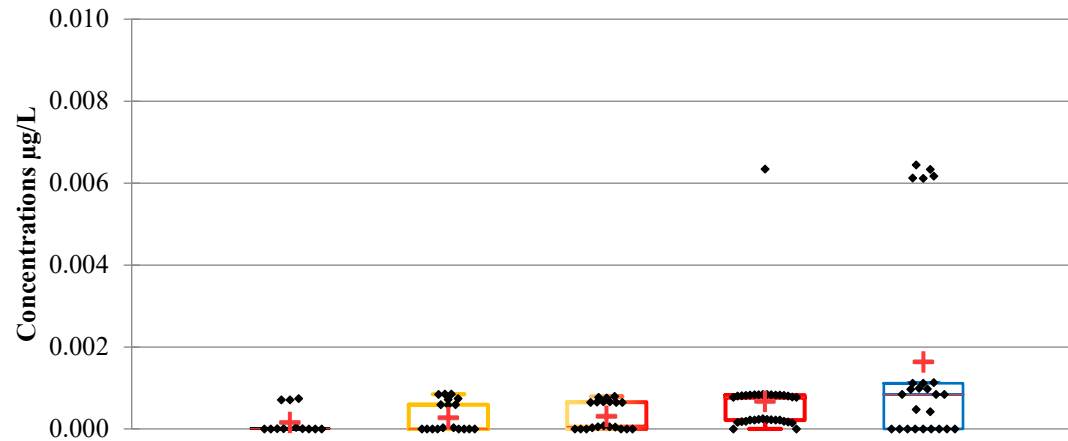




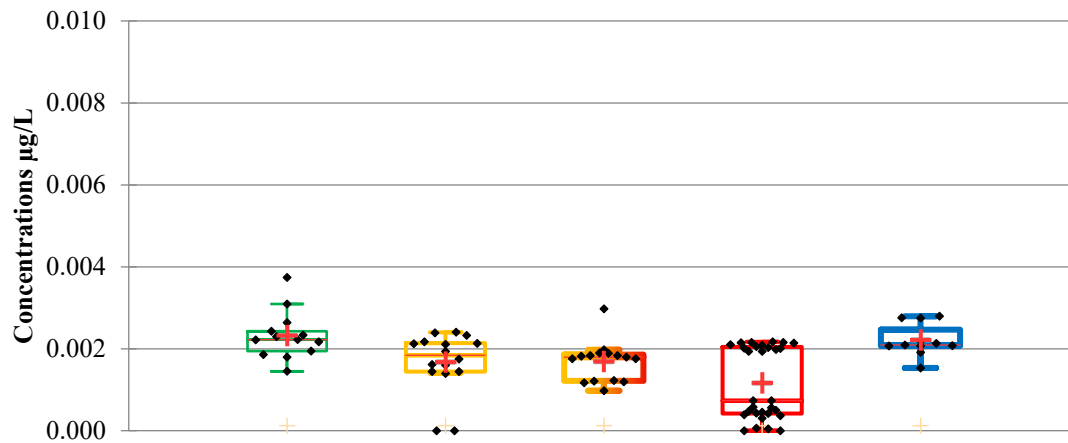
Massif Calcaire
Puit Ouest
PN7/PN5
Puit Centre
PN8/PN2
Puit Est
PN3/PA1
Rhône+Gardon

Bras mort
P5
P4
Rhône Avignon

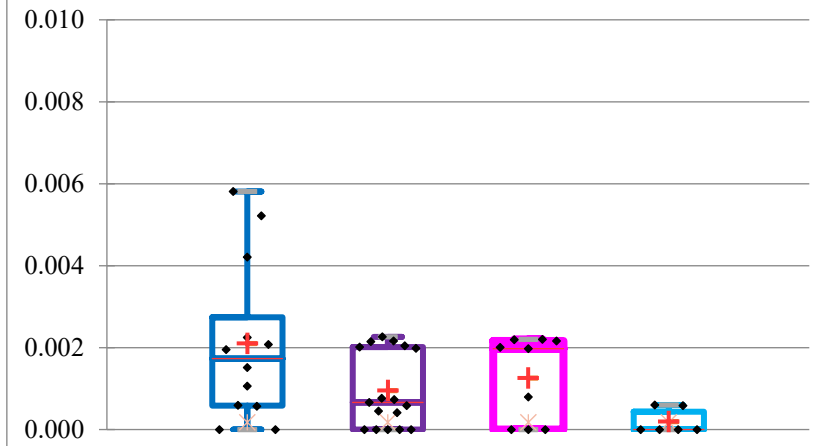
Terbuthylazine - Comps

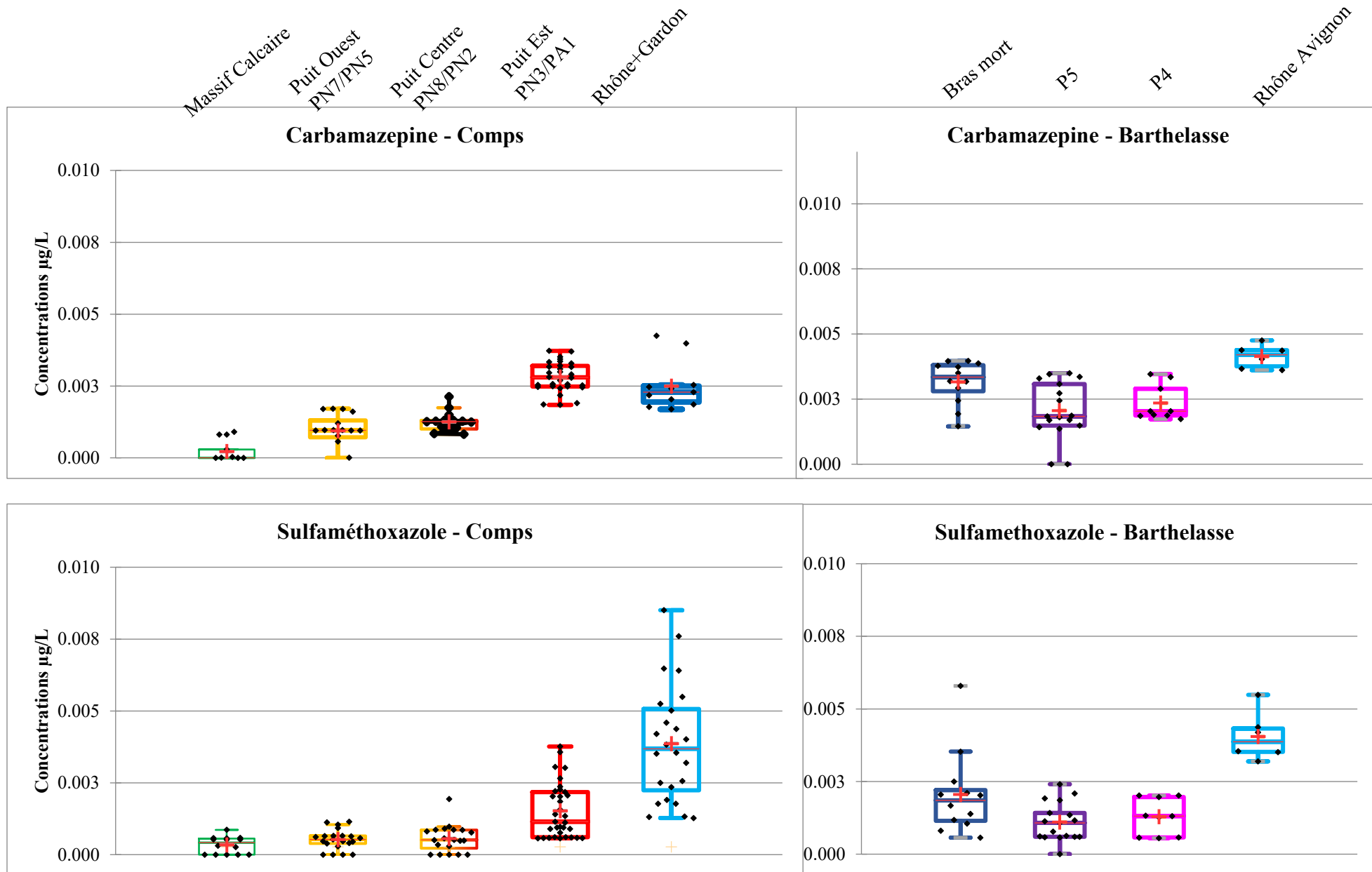


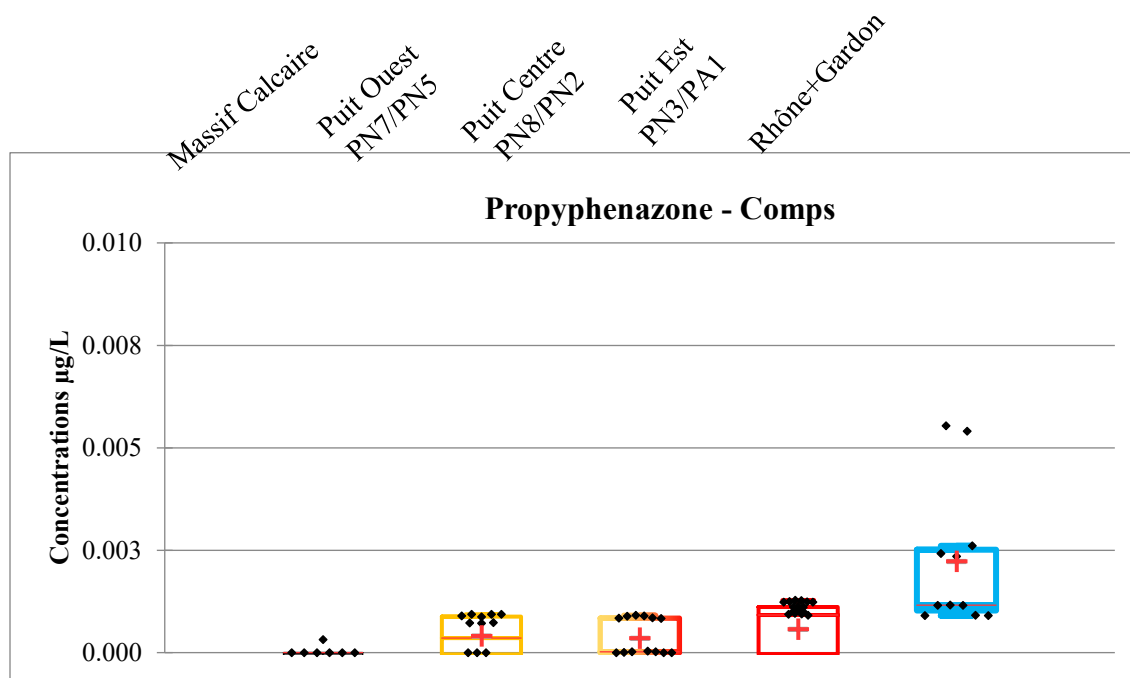
Des Terbuthylazine - Comps



Desterbuthylazine - Barthelasse







Bras mort P5 P4 Rhône Avignon

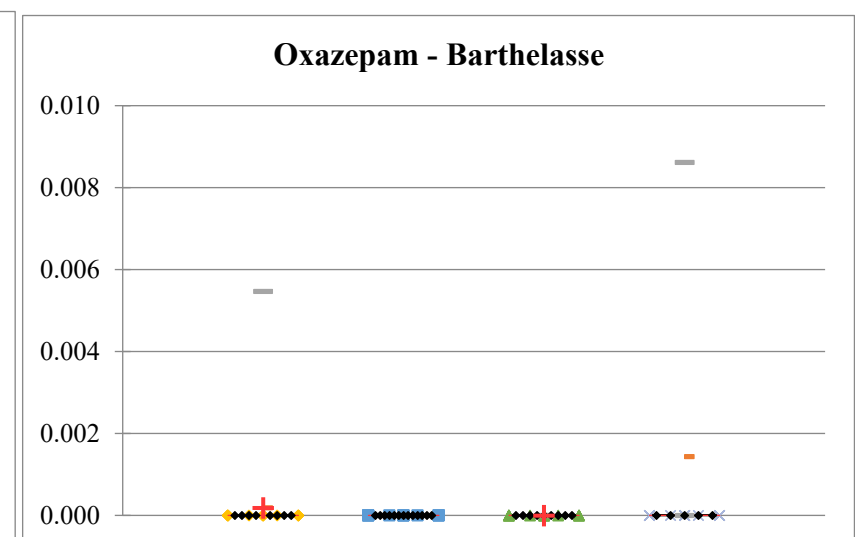
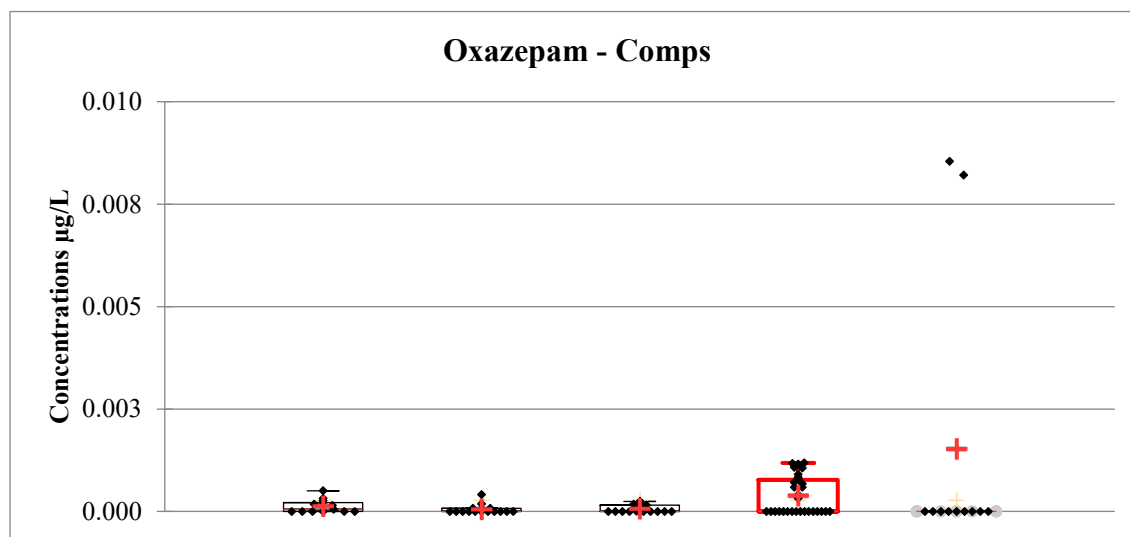


Figure 20 : Distribution des concentrations des composés pharmaceutiques et pesticides sur le site de Comps et de la Barthelasse

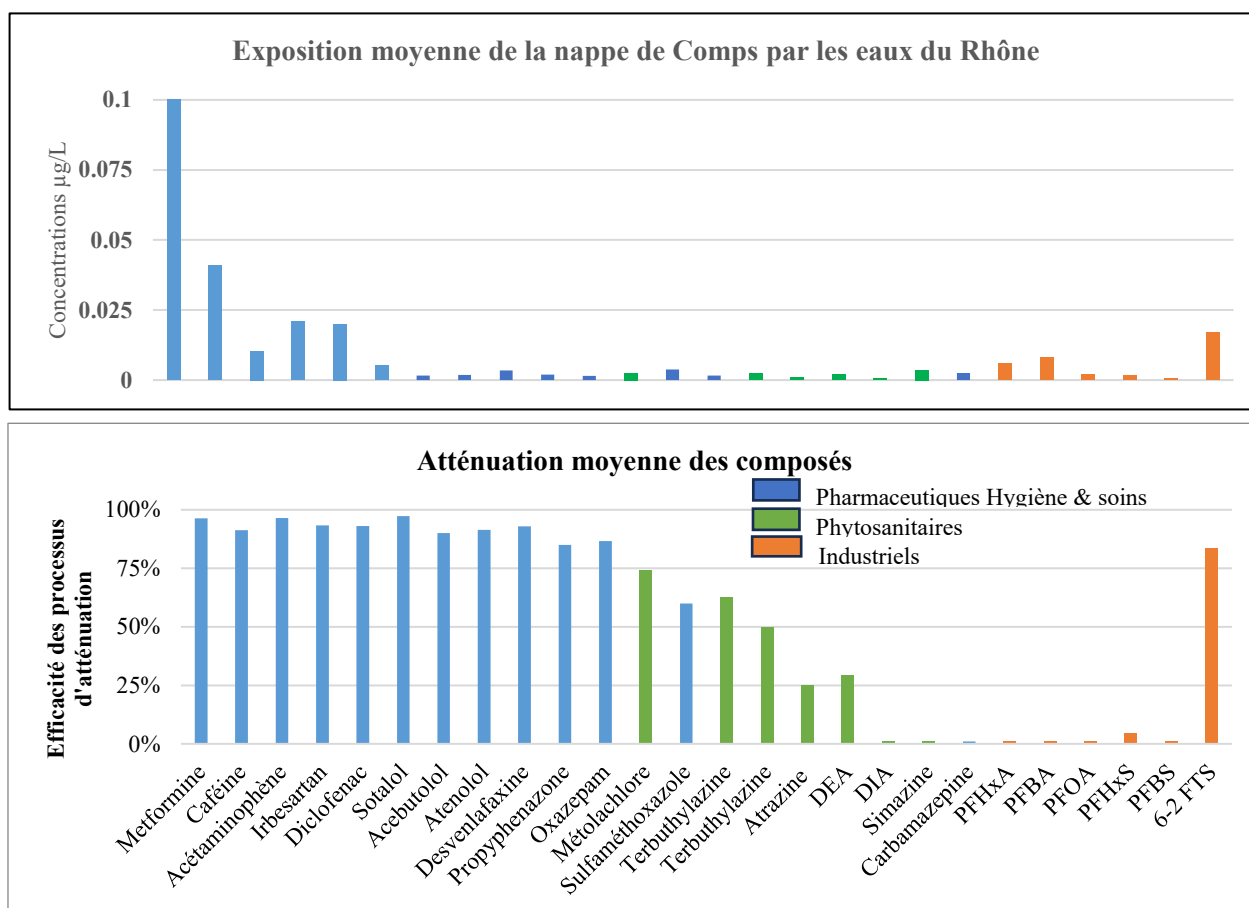


Figure 21 : Exposition et atténuation moyennes des différentes molécules à l'interface nappe-rivière

Le suivi des contaminants organiques transférés a permis d'évaluer la capacité auto-épuration des berges sur les deux sites étudiés (Fig. 20). Cette évaluation a été réalisée en comparant les concentrations moyennes mesurées dans les eaux de surface du Rhône avec celles observées au droit des ouvrages les plus directement influencés par ces eaux, où les phénomènes de dilution par mélange restent limités.

Les composés phytosanitaires ainsi que deux composés pharmaceutiques persistants, la carbamazépine et le sulfaméthoxazole, présentent des abattements faibles à modérés, traduisant un comportement proche du conservatif. À l'inverse, la majorité des composés pharmaceutiques d'hygiène et de soin présentent des abattements importants, généralement compris entre 75 et 90 %, confirmant le rôle actif des processus naturels d'atténuation à l'interface nappe-rivière. Les composés les plus persistants restent les perfluorés, pour lesquels aucun abattement significatif n'est observé, à l'exception du 6:2 FTS. Ce dernier présente un comportement distinct, probablement lié à son groupement fonctionnel favorisant soit une rétention plus efficace, soit une transformation partielle vers d'autres sous-produits perfluorés.

À Comps, l'utilisation de la ressource du massif calcaire pour diluer la charge de ces contaminants persistants peut constituer un abattement complémentaire significatif. Celle-ci peut être évaluée en comparant les concentrations moyennes dans les eaux de surface du Rhône à celles des ouvrages implantés à l'Ouest. Dans le cadre de cette étude, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole et la terbutylazine, transférés par les eaux du Rhône, sont les composés qui bénéficient le plus de ce processus pour un abattement final pouvant atteindre 75 et 90%. Les composés phytosanitaires et perfluorés ne bénéficient pas de cette dilution puisque les concentrations de ces composés sont plus importantes dans les eaux du massif calcaire que dans les eaux de surface du Rhône.

Ainsi, comprendre la singularité de cette ressource et l'associer intégralement à la gestion de la configuration d'exploitation du champ captant est essentielle. Ces éléments contrôlent l'amélioration ou

la dégradation de la qualité de l'eau distribuée. Des situations de maintenance, d'alerte, de pollution ou encore de déploiement de nouveaux ouvrages bénéficieront de cette approche au travers d'une gestion stratégique et dynamique du champ captant. Ce travail est nécessaire afin d'arbitrer sur une ou des configurations d'exploitation qui protège au mieux la ressource en eau de Comps.

À la Barthelasse, la situation diffère. Le système étant alimenté par une même masse d'eau le Rhône, la dilution par mélange joue un rôle beaucoup plus limité. L'atténuation observée repose donc essentiellement sur les processus naturels intervenant à l'interface nappe–rivière et au sein de l'aquifère.

Si l'analyse terrain permet de distinguer les effets de mélange et d'identifier les niveaux globaux d'atténuation, elle ne permet pas de caractériser précisément les mécanismes responsables de ces abattements. Ces constats justifient l'approfondissement expérimental des processus de sorption et de biodégradation au sein de la matrice sédimentaire, à travers les études en colonnes présentées dans le chapitre suivant.

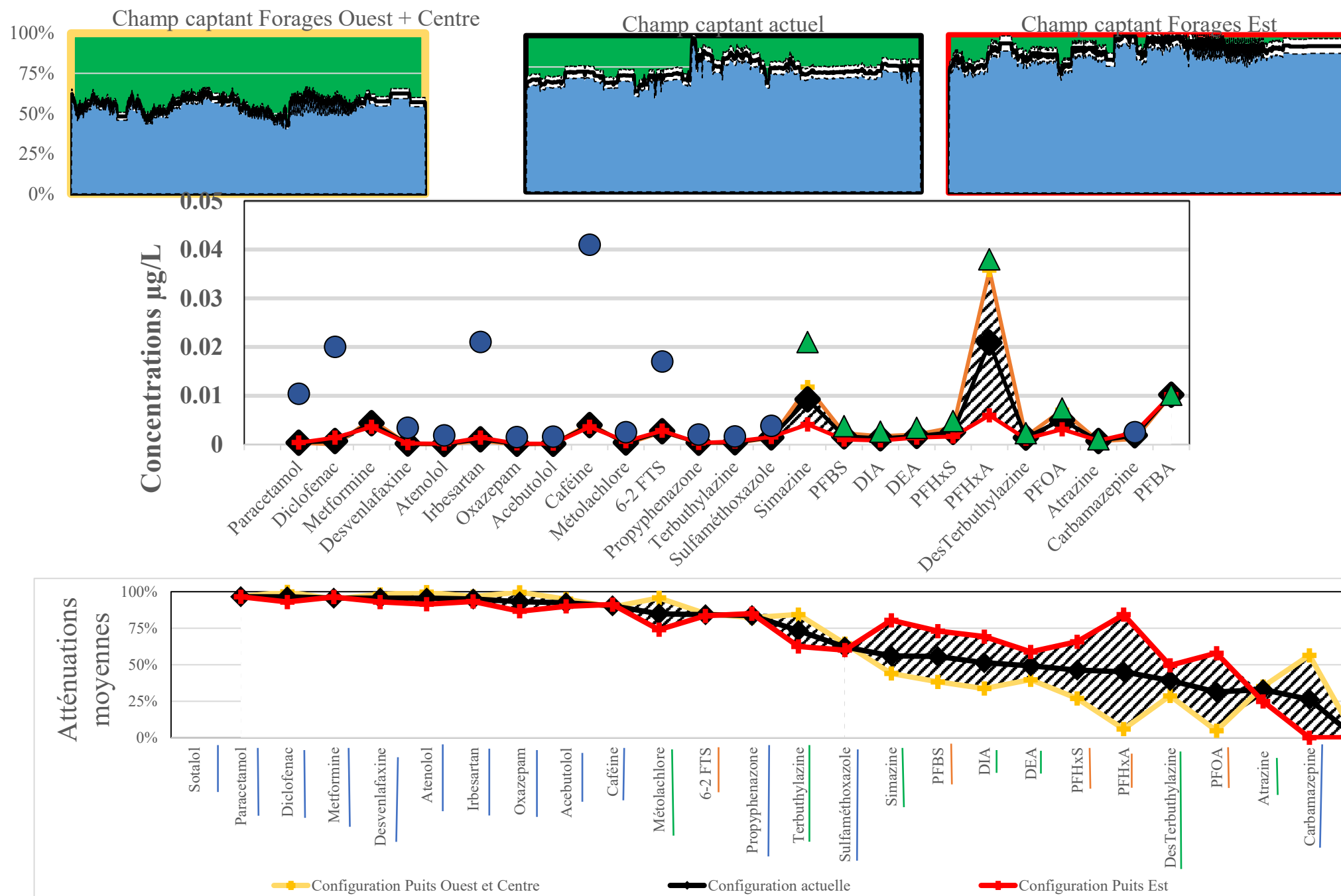


Figure 22 : Atténuations moyennes et concentrations moyennes calculées en sortie d'usine pour les composés pharmaceutiques (bleu), phytosanitaires (vert), industriels (orange) pour la configuration actuelle du champ captant (noir) et des configurations alternatives (rouge, les puits Est sont les plus exploités et jaune, les puits Ouest sur le site de Comps).

Chapitre 4: Détermination des processus dominants dans l'atténuation de composés organiques lors des filtrations sur berge.

Les aquifères alluviaux comme le champ captant de Comps et de la Barthelasse constitue des sites d'études pertinents pour évaluer l'efficacité in situ des mécanismes d'atténuations naturelles des berges. La charge des contaminants transportés par les eaux de surface, tel que le Rhône, est à la fois persistante et diversifiée. Son devenir jusqu'aux forages fournit des connaissances sur le rôle des mécanismes d'atténuation et leur efficacité. Les résultats présentés en chapitre 2 et 3 ont montré une diversité de comportements des composés à comprendre au regard :

- des caractéristiques des composés, groupes fonctionnels, propriétés physico-chimiques ;
- des caractéristiques du terrain traversé (pH, redox, bactéries...).

L'atténuation naturelle des contaminants organiques dans les aquifères alluviaux repose principalement sur deux mécanismes clés : la sorption et la biodégradation. Ces processus, souvent interdépendants, déterminent l'efficacité globale de l'autoépuration des berges.

La sorption, gouvernée par les interactions physico-chimiques entre les composés et la matrice sédimentaire (Schwarzenbach et al., 2003), peut réduire ou retarder la biodégradation en limitant la biodisponibilité des polluants (Weber et al., 1992). À l'inverse, la biodégradation, souvent cinétiquement limitée, dépend de la présence de micro-organismes adaptés et des conditions redox locales (Rittmann & McCarty, 2001). Aussi il est important de pouvoir évaluer leurs contributions relatives qui varient selon les composés (ex. : hydrophobie, polarité) et les caractéristiques du milieu (pH, teneur en matière organique, granulométrie) (Allen-King et al., 2002).

En fonction des conditions du milieu, les bactéries anaérobies peuvent également jouer un rôle essentiel et souvent sous-estimé dans la dégradation des contaminants organiques persistants, notamment les pharmaceutiques (antibiotiques, anti-inflammatoires) et les pesticides (herbicides, insecticides organochlorés). Leur action est particulièrement critique dans les environnements appauvris en oxygène, comme les sédiments profonds des berges ou les zones saturées des aquifères alluviaux, où les processus oxydatifs aérobie sont limités (Rittmann & McCarty, 2001). Ainsi ces paramètres, leurs variabilités, leurs synergies ou leurs antagonismes, déterminent l'efficacité du pouvoir auto épurateur des berges.

Pour les étudier, une approche expérimentale consiste à reproduire ces processus et les discriminer en laboratoire grâce à l'expérimentation sur colonnes.

Le principe d'une expérience en colonne consiste à faire circuler au travers d'une colonne remplie d'un substrat, représentatif du milieu étudié, une solution d'une composition spécifique, incluant des solutés d'intérêt, tel que des contaminants organiques représentatifs. Ces colonnes, généralement faites en verre acrylique, pour limiter les interactions avec les composés organiques, peuvent être de taille et de dimensions très variables.

Pour les étudier, une approche expérimentale consiste à reproduire ces processus et les discriminer en laboratoire grâce à l'expérimentation sur colonnes.

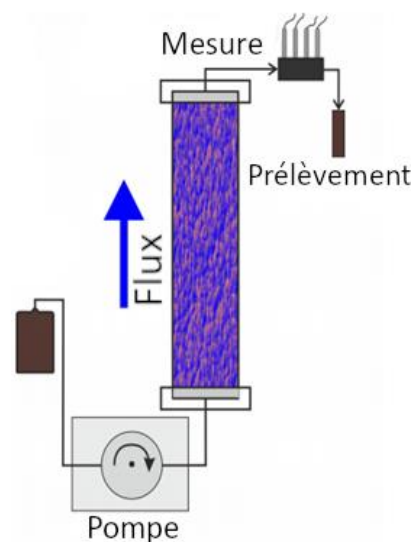


Figure 23 : Schéma de fonctionnement de l'expérience en

Le principe d'une expérience en colonne consiste à faire circuler au travers d'une colonne remplie d'un substrat, représentatif du milieu étudié, une solution d'une composition spécifique, incluant des solutés d'intérêt, tel que des contaminants organiques représentatifs. Ces colonnes, généralement faites en verre acrylique, pour limiter les interactions avec les composés organiques, peuvent être de taille et de dimensions très variables.

Pour simuler des conditions d'une nappe phréatique saturée, la colonne est classiquement montée en position verticale avec un sens d'écoulement ascendant. Les dimensions de la colonne ainsi que la vitesse d'écoulement sont adaptées pour être les plus représentatives des connaissances de terrain.

Étant donné que l'objectif de ces expériences est d'étudier des processus (dynamiques), l'injection commence avec un fluide « neutre » en équilibre hydrochimique avec le substrat, puis la solution contenant les solutés d'intérêt ainsi qu'un traceur strictement conservatif, qui servira de référence, est injecté à son tour. Pour cela, une pompe est installée en amont de colonne et un collecteur d'échantillons à l'aval. Cette configuration reproduit des conditions analogues de l'interface nappe rivière.

1. Matériels et Méthodes

Afin de discriminer les processus dominants impliqués dans l'atténuation des contaminants organiques lors de la filtration sur berge, trois conditions analytiques ont été testées :

1. Condition biotique oxygène (aérobie)

Simulation d'un environnement de recharge en contact avec l'atmosphère, caractérisé par une concentration en oxygène dissous voisine de l'équilibre atmosphérique ($\sim 9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

2. Condition biotique anoxique (anaérobie)

Simulation d'un environnement souterrain réduit, analogue aux zones saturées profondes ou aux sédiments riches en matière organique. Les solutions d'injection ont été maintenues sous flux continu d'azote afin d'assurer un environnement dépourvu d'oxygène dissous.

3. Condition abiotique oxygène (contrôle stérile)

Simulation d'un système dépourvu d'activité microbienne. Les sédiments ont été stérilisés par autoclavage et les solutions synthétiques filtrées stérilement. Cette condition permet d'isoler les mécanismes purement physico-chimiques.

Chaque condition a été réalisée en dupliquât ($n = 2$ colonnes par condition) afin d'assurer la reproductibilité expérimentale.

a. Substrat sédimentaire

1. Prélèvements et conditionnements des sédiments de berges

Sur le champ captant de Comps et de la Barthelasse, des échantillons de sédiments ont été prélevés, au droit de la berge du Rhône.

Les sédiments du lit du fleuve ont été prélevés à l'aide d'une tarière puis conditionnés en laboratoire comme suit :

- Pour les sédiments de berge de la Barthelasse, le sédiment hydraté a été dans un premier temps congelé à -30°C , puis lyophilisé.
- Pour les sédiments de berge de Comps, le sédiment hydraté a été séché par des passages successifs en étuves à 40°C .

Ces sédiments sont composés principalement de quartz, calcite, feldspath avec des minéraux argileux (chlorite, muscovite), typique des sédiments du Rhône (TEXIER, 2021), avec des teneurs en matière organique élevée.

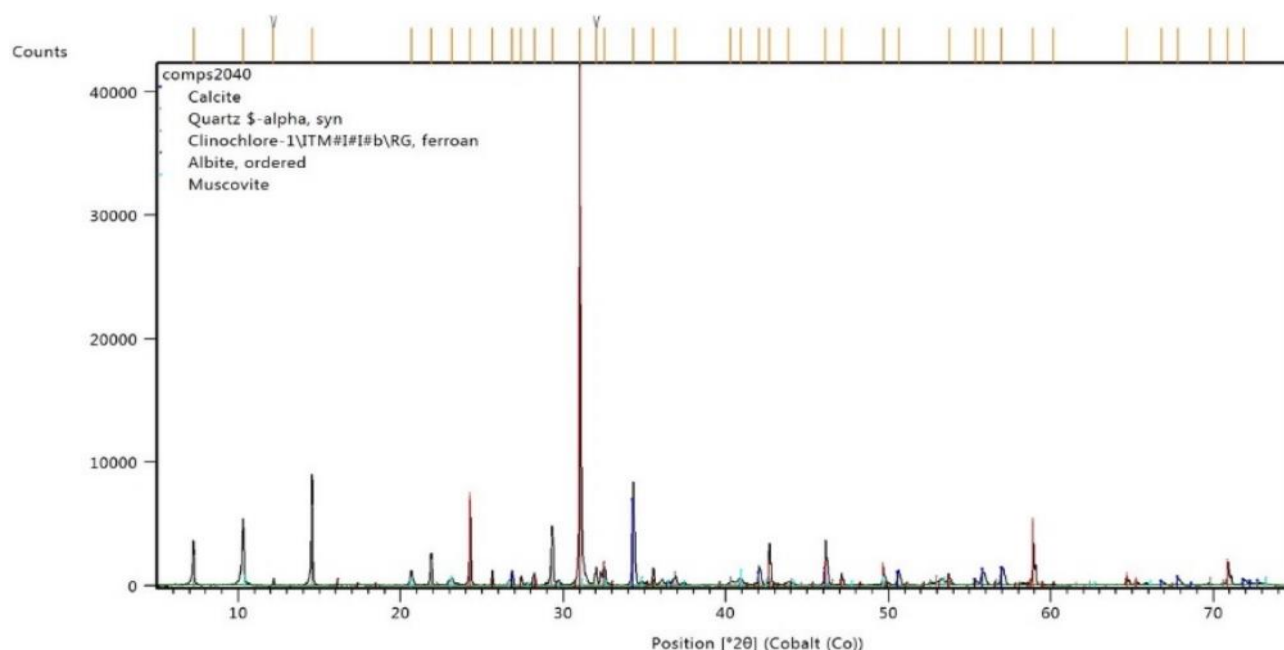


Figure 24 : Diffractogramme DRX de prélèvements de sédiments de berges de Comps

Pour mieux caractériser les processus d'atténuations en jeu, les sédiments sont tamisés à 80 μm afin de n'en retenir que la fraction fine, homogène et réactive. Cette granulométrie permet de cibler les particules argileuses et organiques, qui offrent une surface spécifique élevée améliorant le potentiel d'adsorption des contaminants et de leurs dégradations par l'activité microbienne.

À la fin du processus, seule la fraction retenue sous le tamis de 80 μm (c'est-à-dire les particules < 80 μm) est récupérée pour la préparation des colonnes. Cette fraction est ensuite stockée dans un environnement sec et à l'abri de la lumière avant leur utilisation sur colonne.

2. Sables quartzeux, remplissage et colmatage

Les expériences sur colonnes requièrent une vigilance importante sur le phénomène de colmatage, en particulier lorsque les matériaux de faible granulométrie sont exclusivement utilisés. Les gonflements des limons et/ou argiles, potentiellement présents dans la fraction fine, peuvent s'accompagner d'une augmentation des pressions, modifiant la structuration des éléments, avec l'apparition d'écoulements préférentiels, ou d'un colmatage complet de la colonne.

Pour limiter ces phénomènes, les sédiments de berges tamisés sont mélangés avec du sable quartzeux afin d'obtenir un composite homogène. Ce sable quartzeux présente l'intérêt :

- d'être chimiquement inerte et exempt de contaminants, après plusieurs étapes de lavage dans des bains de méthanol,
- d'apporter une structuration et une porosité suffisante, sans modifier significativement le comportement chimique de la fraction sédimentaire.

La composition du mélange de sédiments de berges/sables quartzeux, est établie à hauteur de 40 % et 60 %. Cette composition a été retenue en collaboration avec les partenaires du projet (EMMAH / CEREGE). Il s'agit d'un compromis visant à conserver la plus grande proportion des fines de

sédiments de berge (processus d'atténuation étudiés) et le minimum de sable quartzeux à introduire afin d'éviter tout colmatage et permettre la faisabilité du protocole expérimental.

b. Solution d'injection : Un proxy du Rhône

Pour reproduire les eaux de surface en contact avec la matrice sédimentaire, une solution d'eau synthétique est préparée en laboratoire visant à reconstituer la composition minéralogique moyenne de l'eau du Rhône (Chapitre 2). Les mesures de terrain ont permis de déterminer les concentrations cibles en éléments majeurs dominants tels que les chlorures (Cl^-), les sulfates (SO_4^{2-}) et les carbonates (exprimés sous forme d'alcalinité) ainsi que le pH et la conductivité ionique électrique.

	Sodium sulfate (Na_2SO_4) (Na_2SO_4)		Magnesium chloride (MgCl_2)		Calcium carbonate (CaCO_3)	
Masse molaire (g/mol)	142		95		100	
Elément	Sodium	Sulphate	Magnesium	Chlorure	Calcium	Carbonate
Masse molaire (g/mol)	23	96	24	71	40	60
Concentration moyenne de l'eau du Rhône (mg/l)	11	45	7	15	79	185
Concentration minimum du Rhône (mg/l)	9	37	6	13	57	131
Concentration maximum du Rhône (mg/l)	17	65	10	24	99	216

L'eau synthétique a fait l'objet de la composition minéralogique suivante :

	Sodium sulfate (Na_2SO_4)		Magnesium chloride (MgCl_2)		Calcium carbonate (CaCO_3)	
Quantité ajoutée (mg/l)	50		25		200	
Elément	Sodium	Sulfate	Magnésium	Chlorure	Calcium	Carbonate
Conc. (mg/l)	16	34	6	19	80	120

Tableau 2 : Référentiel et composition minéralogique de la solution d'injection

Enfin, l'alcalinité Titre Alcalimétrique Complet (T.A.C) et les concentrations en éléments majeurs sont mesurées afin de vérifier la conformité de la solution « Rhône synthétique ». On considère un seuil de tolérance de +/- 10% avec les concentrations réelles du Rhône.

Une fois validée, cette solution est répartie en deux lots :

- Un premier lot est conservé tel quel et stocké à 8°C, il s'agit de la solution neutre ;
- Le second lot est dopé en composés organiques pour une concentration ~100 ng/L et en bromures à 6.7 mg/L puis stocké à 8°C, il s'agit de la solution dopée.

Ces deux solutions seront successivement utilisées pour conditionner, « charger » et éluer la matrice sédimentaire.

Les composés organiques utilisés dans la solution de dopage sont ceux identifiés et suivis lors des campagnes de terrains (cf. tableau 3 ci-dessous).

Les concentrations des composés organiques de la solution dopée sont fixées à des concentrations 10 à 20 fois plus élevées que celles des eaux de surface du Rhône pour assurer qu'un signal résiduel de 1%, soit ~1 ng/L, sera bien détectable et quantifiable.

Tableau 3 : Tableau des contaminants organiques de la solution de dopage

Pharmaceutiques, hygiène et soin		Phytosanitaires	Perfluorés	
17BetaOestradiol	Propyphénazone	Atrazine	PFPeA (C5)	PFHxA (C6)
Acétaminophène	Hydrochlorothiazide	DIA	PFBA (C3)	ADONA (C7)
Acebutolol	Ibuprofene	Metolachlore	PFBS (C4)	PFMBA (C5)
Atenolol	Irbesartan	Simazine	HFPO-DA (C3)	PFNA (C8)
Carbamazepine	Sotalol	Terbuthylazine	NFDHA (C5)	PFHpA (C7)
Desvenlafaxine	Sulfamethoxazole	Terbuthylazine désethyl	PFMPA (C4)	
Diclofenac	Tramadol		PFEESA (C4)	

c. Préparation et installation des colonnes

Une fois la colonne installée à la verticale et prête à être remplie, la matrice solide sable quartzueux/sédiments est pesée sèche, puis humidifiée avec une quantité connue de solution synthétique neutre du Rhône.

La colonne de verre est ensuite chargée avec ce mélange (fractions fine + sédiments sables quartzueux + solution neutre) sur une section de 26 cm de hauteur. Une fois remplie, la colonne est ensuite scellée aux extrémités et connectée, grâce aux canules dédiées, en entrée à une pompe péristaltique puis en sortie à un collecteur d'échantillons.

Ces équipements sont finalement synchronisés pour assurer un écoulement de 2 ml/min proche des vitesses d'écoulement observées in situ (Poulain ., 2021).

Cette configuration prend en compte :

- les dimensions de la colonne (diamètre, hauteurs minimale et maximale)
- les contraintes de flux en entrée et sortie de colonne (pompe péristaltique, collecteur d'échantillons),
- les vitesses de transfert des eaux du Rhône sur les champs captant mesurées sur le terrain par les équipes de recherche (~1m/jour en moyenne),
- Un débit suffisant pour permettre le prélèvement de volume cible pour chaque échantillon analysé.

L'expérience d'injection se déroule suivant trois étapes distinctes, le conditionnement de la colonne, le transfert des contaminants suivi d'une période de désorption.

Afin d'assurer un suivi de l'évolution des concentrations en contaminants à une résolution suffisante, l'équivalent de onze volumes de pores (volume de vides de la matrice sédimentaire) est injecté comme suit :

- Étape de pré-conditionnement – 3 volumes de pores (Vp) : Injection de la solution de Rhône synthétique neutre (sans composés organiques ni traceur conservatif) pour :
 - Stabiliser les conditions d'écoulement,
 - Vérifier l'intégrité du système.
- Étape de contamination – 5 volumes de pores (Vp) : Injection de la solution du Rhône synthétique dopée contenant :

- Le mélange défini de composés organiques cibles,
- Le traceur conservatif (ion bromure, Br⁻) pour caractériser le transport conservatif des solutés.

Cette étape permet d'observer la réponse du milieu à l'introduction de contaminants.

C. Étape de désorption – 3 volumes de pores (V_p) : Injection finale d'eau synthétique neutre du Rhône (sans composés organiques) pour :

- Suivre le relargage des contaminants par la colonne.

Les fractions d'eau collectées tout au long de l'expérience sont ensuite analysées en respectant le protocole détaillé au chapitre 2.

d. Conditions expérimentales

Conformément à l'objectif de discriminer le rôle de l'activité biologique de celui de la sorption parmi les processus d'atténuation, ce protocole est dupliqué pour les conditions expérimentales suivantes :

1. Biotique Oxique (Condition aérobie)

- Simule un environnement de recharge naturelle avec de l'oxygène dissous disponible et des processus microbiens actifs.
- Colonne alimentée en continu avec de l'eau synthétique du Rhône à l'équilibre avec l'atmosphère. Les concentrations en oxygène dissous varient autour de 9 mg/L

2. Biotique Anoxique (Condition anaérobie)

- Simule un environnement en zone saturée réduit, comme les zones profondes des aquifères ou les sédiments riches en matière organique avec une faible diffusion d'oxygène. Cette configuration est analogue aux conditions au droit des forages près des berges et permet de considérer les processus de dégradation des bactéries anaérobies.
- La solution d'injection est dépourvue d'oxygène. La solution est maintenue sous flux d'azote sur l'intégralité de l'expérience.

3. Abiotique Oxique (Contrôle stérile)

- Simule un environnement sans activité bactérienne. Cette configuration permet de considérer uniquement les mécanismes de transport purement physico-chimiques et/ou de sorption.
- Le mélange de sédiments est stérilisé par autoclavage et l'eau synthétique filtrée de façon stérile

Chaque condition expérimentale est dupliquée par deux colonnes montées et suivies en parallèle. Un contrôle rigoureux de l'exposition à l'oxygène et de la température permet de garantir la stabilité des conditions physico chimique.

Les 3 conditions expérimentales sont testées sur les sédiments de berge du Rhône de Comps. Pour les sédiments de berge de la Barthelasse, seule la condition biotique oxique est évaluée et servira de point de comparaison.

Des expériences en batch ont montré que la dégradation physicochimique des molécules sur les 7 jours d'expérimentation est négligeable.

2. Résultats et interprétation

Les résultats analytiques sont présentés, composés par composés, dans les différentes conditions expérimentales testées (Fig. 2). Ces résultats sont exprimés en rapport de concentrations C/C_0 (%) en fonction du nombre d'équivalent de volumes de pores de solutions injectés V_p .

Pour chaque courbe de percée, les données sont représentées avec la légende suivante :

- conditions Biotique Oxique Colonne 1  et Colonne 2  ,
- conditions Abiotique Oxique Colonne 1  et Colonne 2 
- conditions Biotique Anoxique Colonne 1  et Colonne 2 
- signature Bromures des différentes conditions      

Les résultats sont synchronisés pour faire correspondre les deux points de référence suivant :

- le point d'injection de la solution du Rhône synthétique dopée à 3,2 volumes de pores,
- le point de lavage de colonne correspondant à l'arrêt de l'injection des molécules organiques cibles à 8,7 volumes de pores.

Ainsi, toutes les courbes de percées des ions bromures produisent des résultats similaires, assimilables au transport conservatif du composé X au sein de l'ensemble des colonnes.

Cette étape d'harmonisation permet de faciliter la comparaison avec :

- le transport des différents composés injectés simultanément,
- les colonnes en duplicata,
- les différentes conditions analytiques.

Les courbes de percée des molécules sont classées de gauche à droite par atténuation décroissante et de haut en bas par dispersion croissante entre les résultats obtenus dans les différentes conditions. Comme attendu, les courbes de percées des bromures sont très similaires traduisant avec une percée rapide après l'injection à 3 volumes de pores, la concentration injectée C_0 atteinte après 8 volumes de pores et un lessivage quasi total après 11 volumes de pores.

Persistence

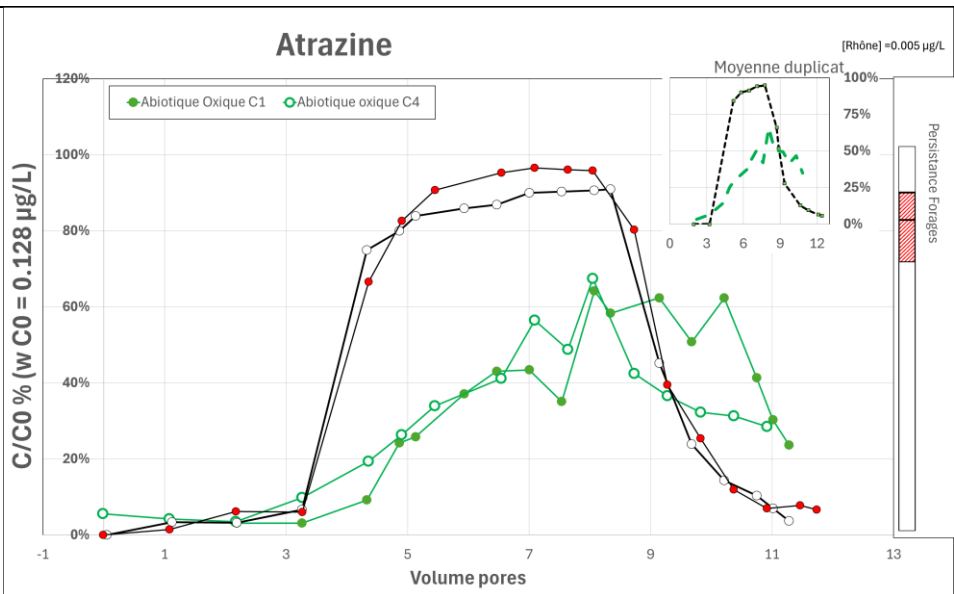
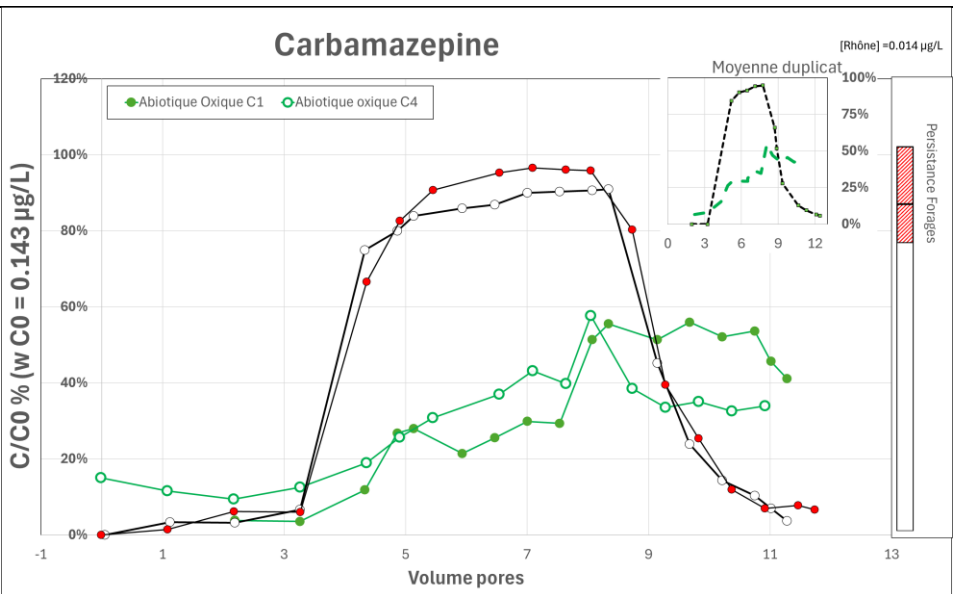
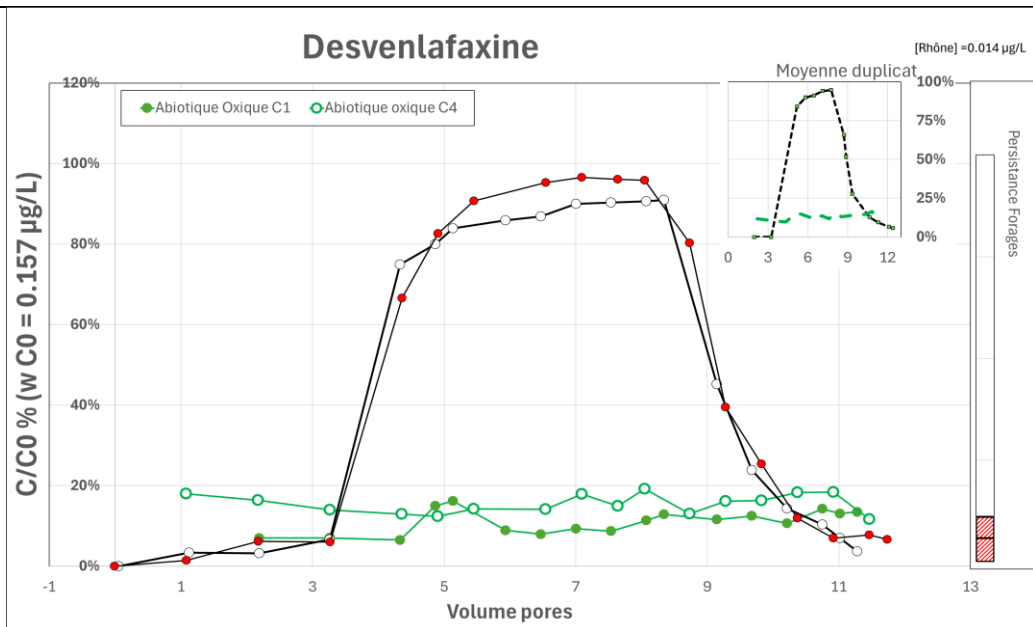
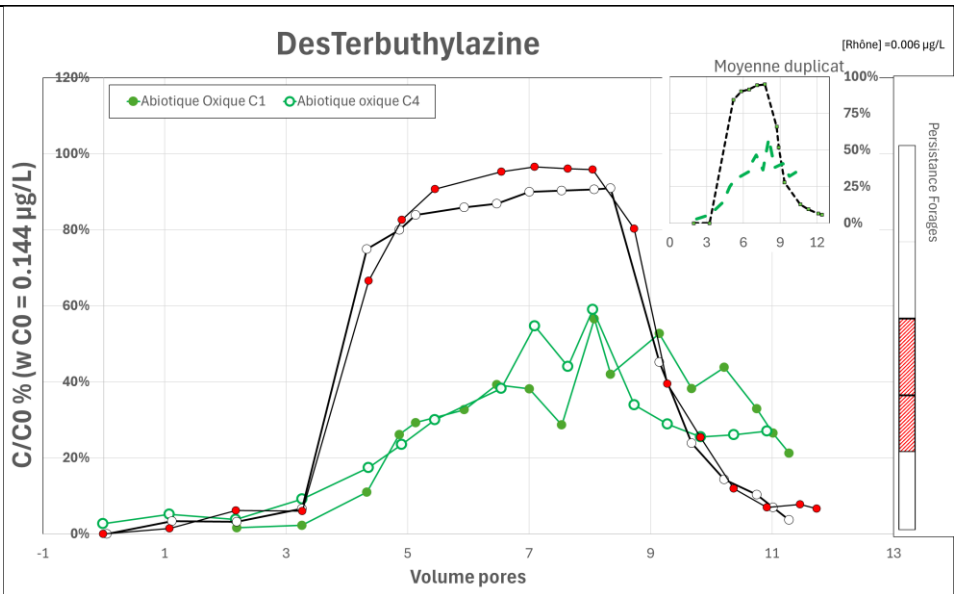
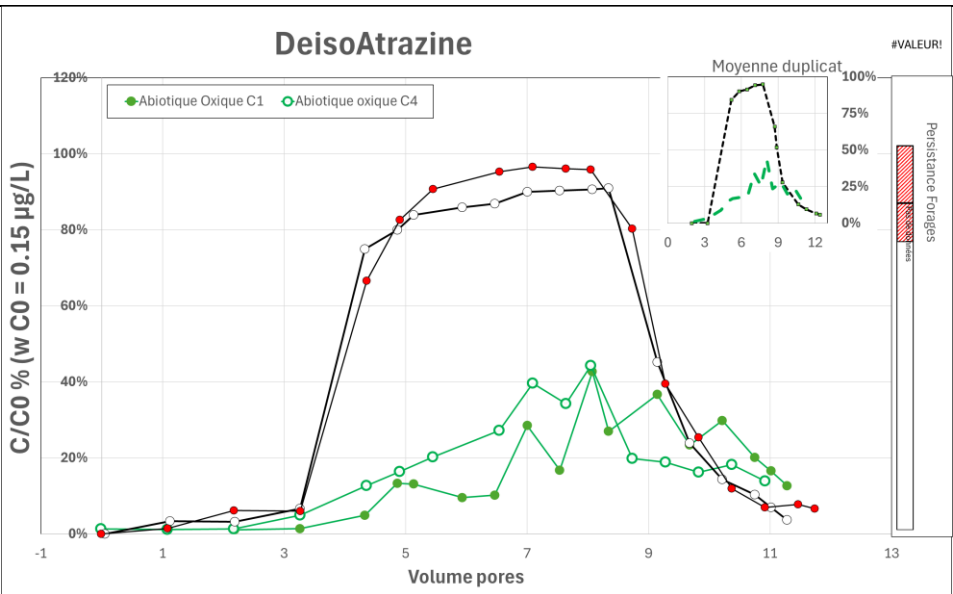
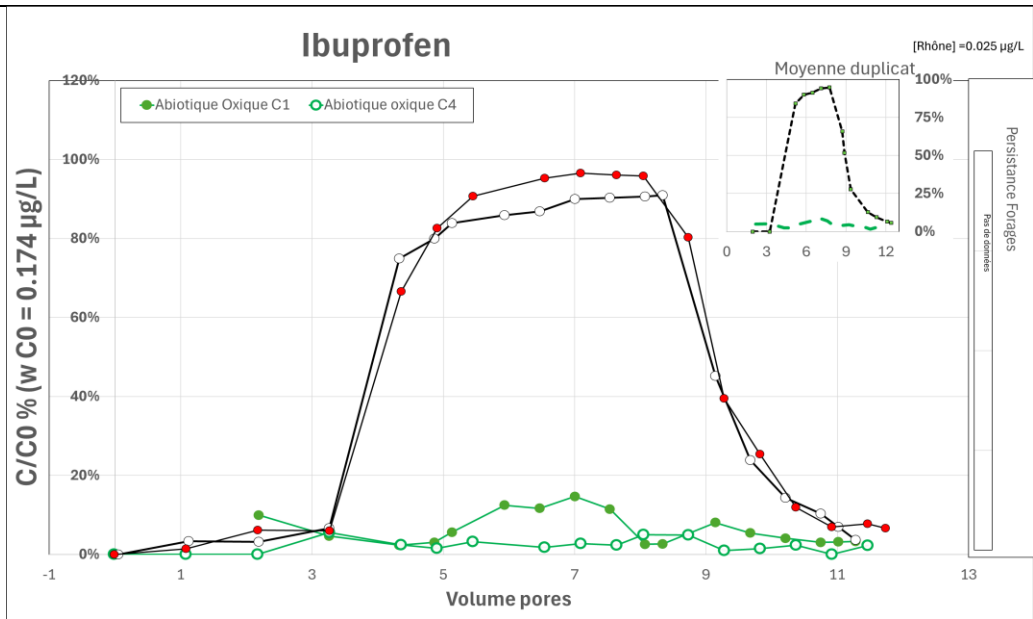
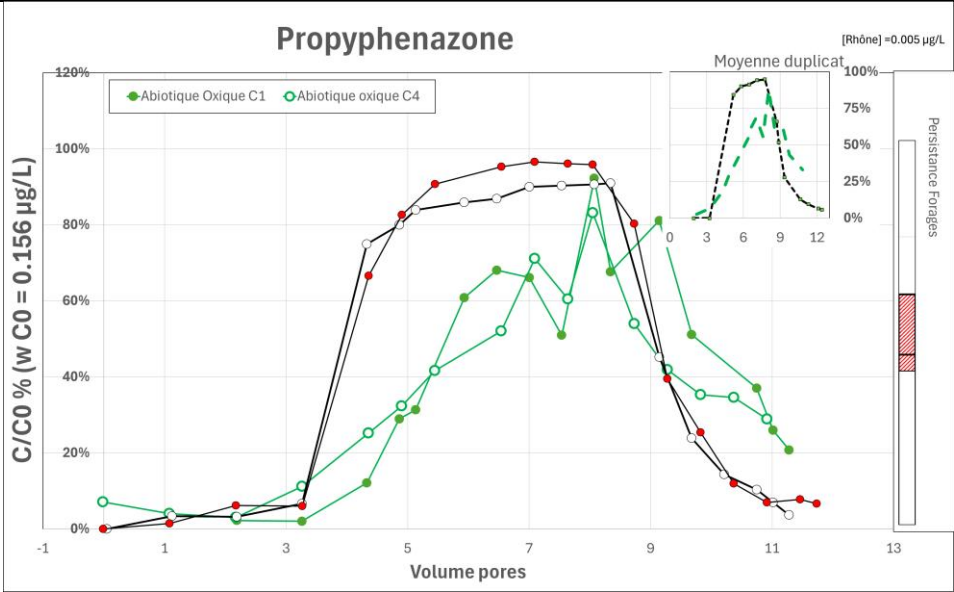
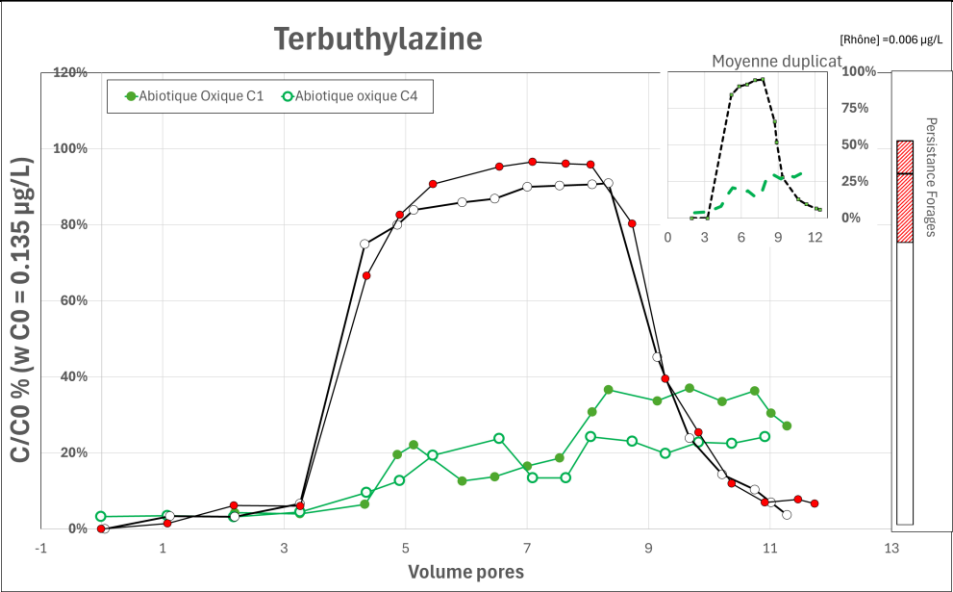
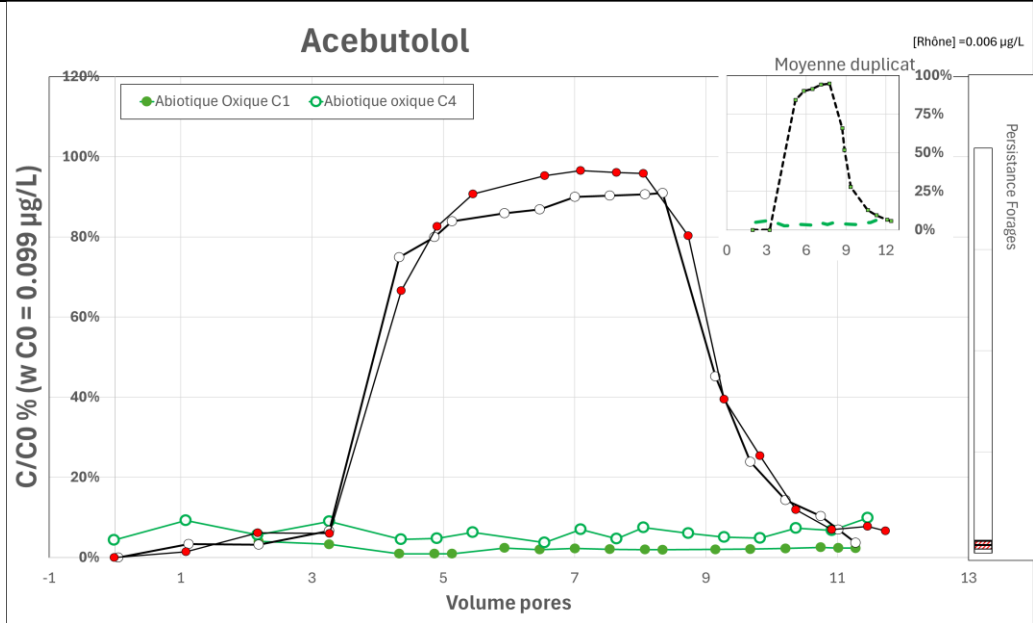


A

B

C

Dispersion



A

B

C

Dispersion

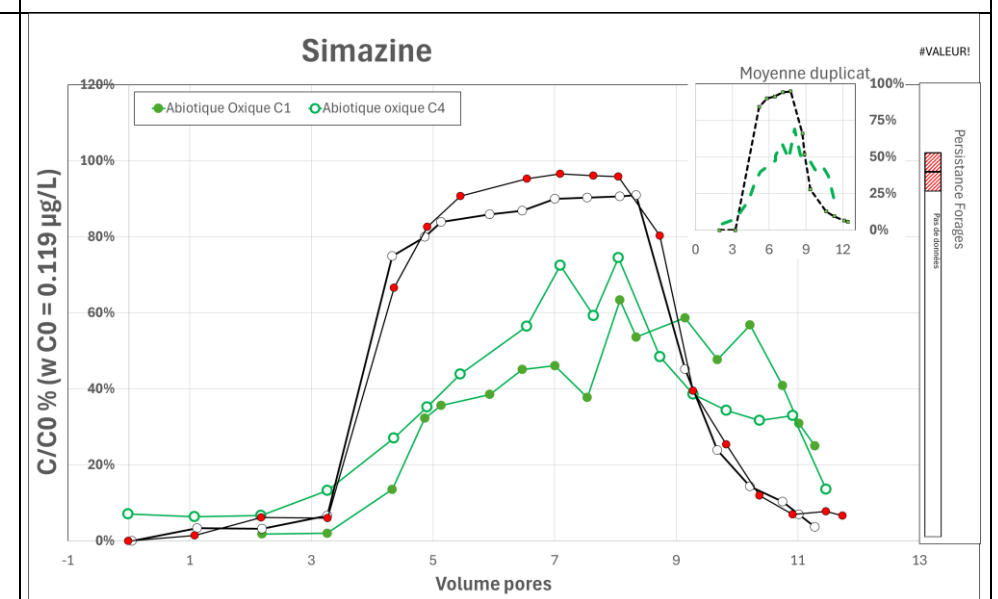
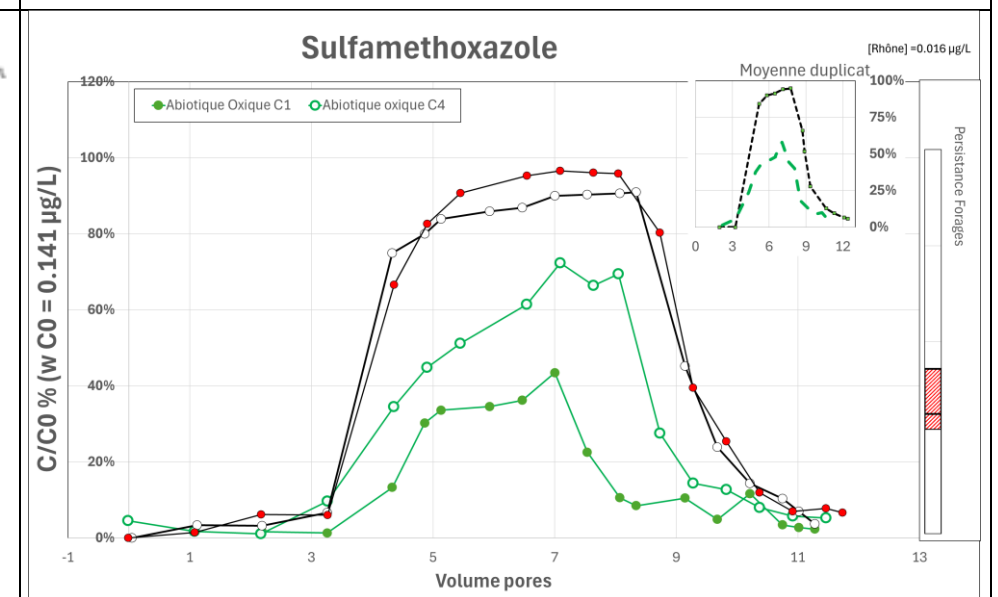
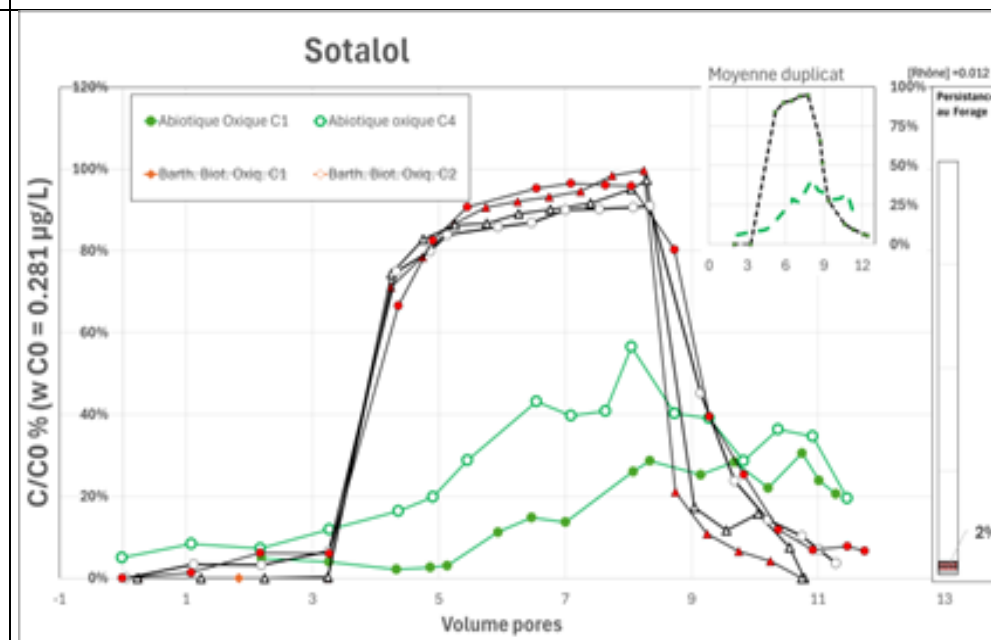
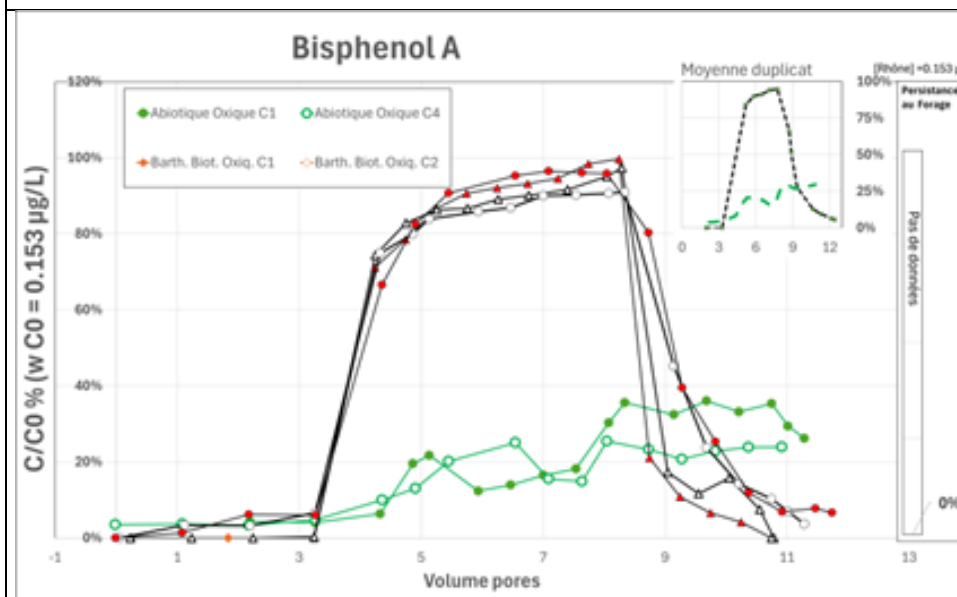
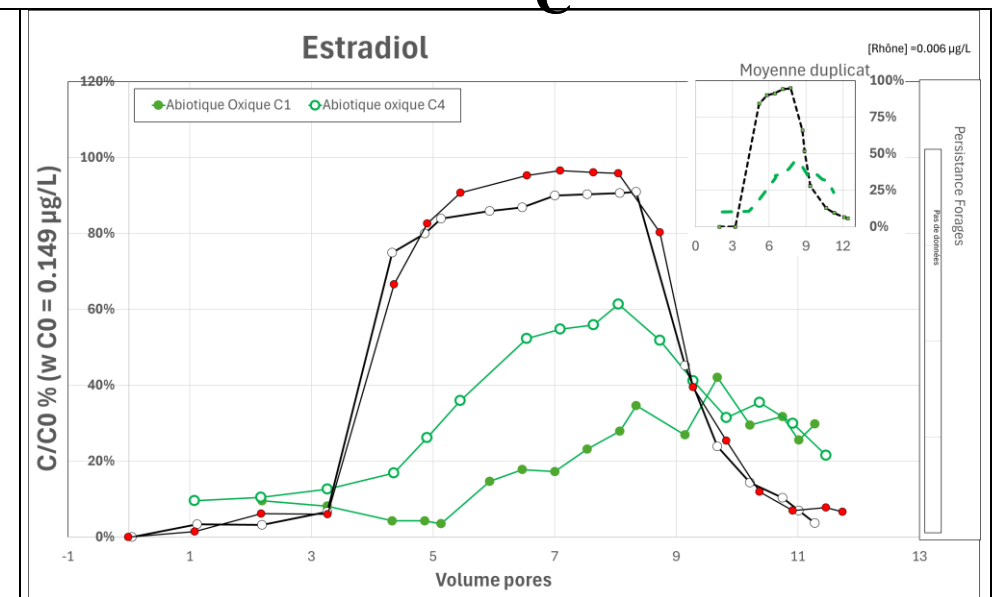
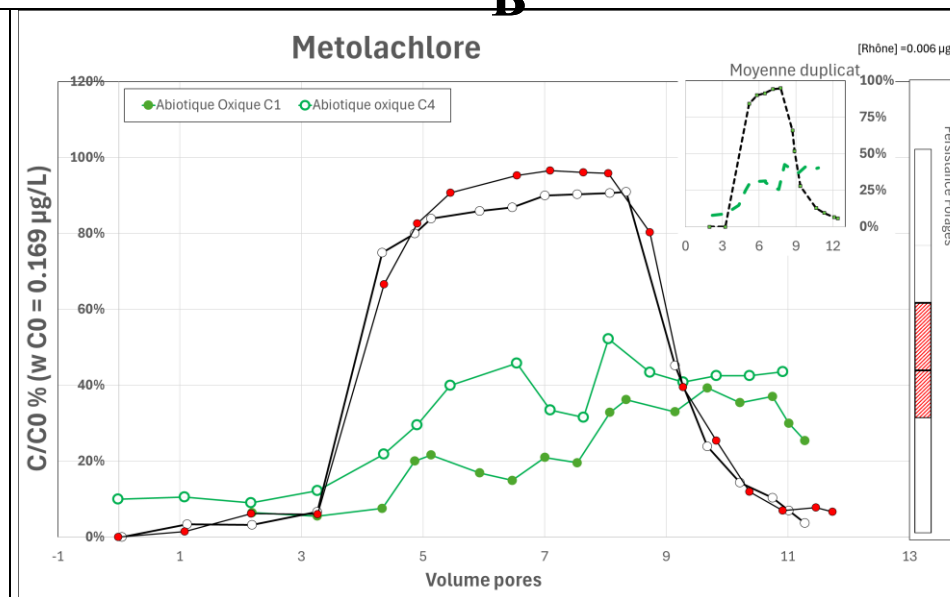
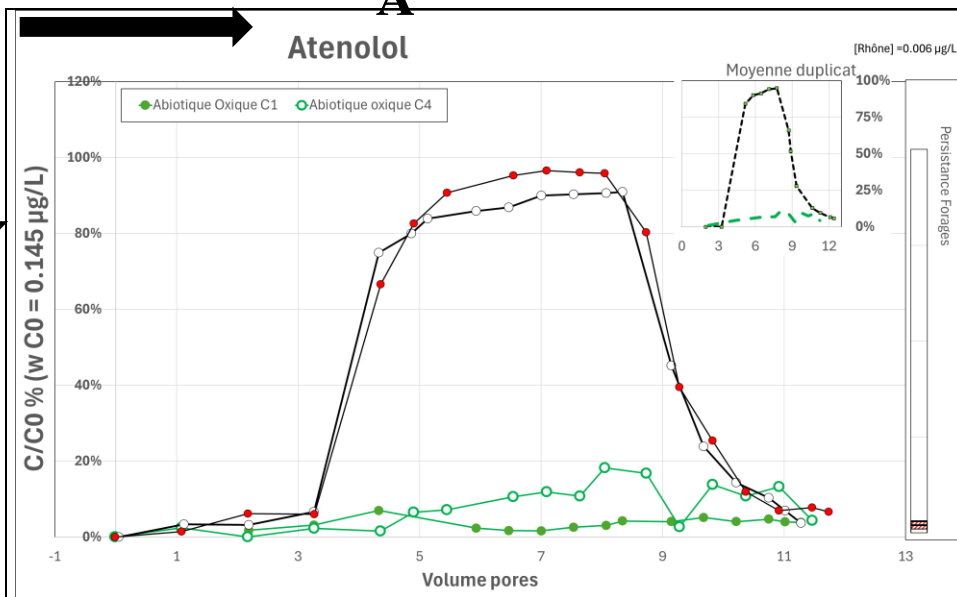


Figure 25 : Courbes de percée des composés pharmaceutiques et pesticides suivis en Conditions Abiotique Oxique

Les expériences réalisées en condition **abiotique oxygène** permettent d'isoler les processus strictement physico-chimiques d'atténuation, en l'absence d'activité microbienne. Les courbes de percée ainsi obtenues reflètent ainsi exclusivement les phénomènes d'adsorption entre les composés dissous et la matrice sédimentaire. Afin d'interpréter ces comportements, trois paramètres physico-chimiques sont considérés :

- Le coefficient de distribution K_d ($L \cdot kg^{-1}$) qui décrit l'affinité d'un composé pour la phase solide.
- Le $\log K_{ow}$ (coefficient de partage octanol/eau) caractérise l'hydrophobicité de la molécule.
- Le pK_a correspond à la constante d'acidité du composé et donc son état d'ionisation à pH 7.

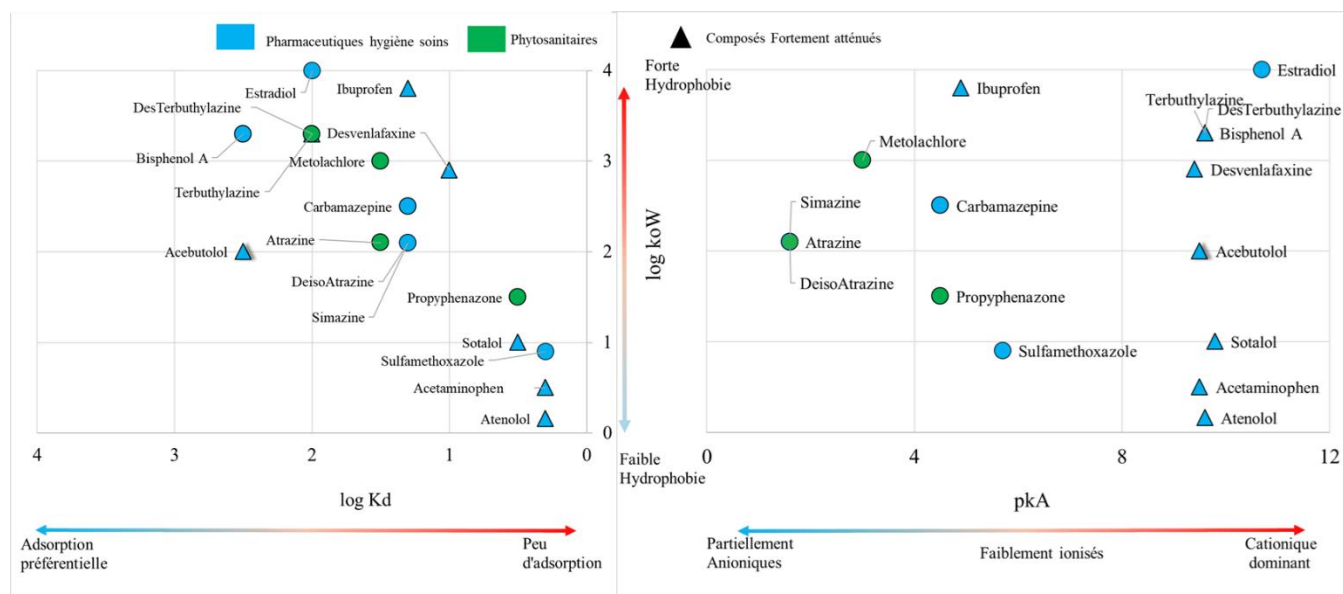


Figure 26 : Diagrammes $\log K_{ow}$ vs K_d vs pK_a des composés suivis (ChEMBL, PubCHEM)

Les persistances mesurées en sortie de colonne varient de 3 % à 75 %, traduisant des niveaux d'atténuation contrastés au sein de la matrice sédimentaire. Les mécanismes observés reflètent exclusivement des processus physico-chimiques, principalement l'adsorption solide/liquide.

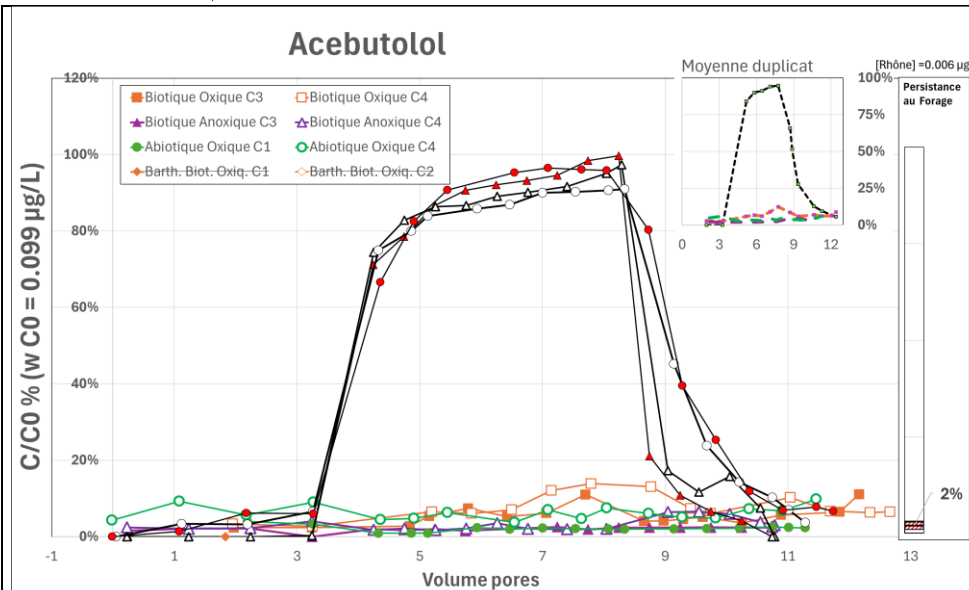
Une première catégorie regroupe les composés à atténuation forte ($C/C_0 \leq 15$ %), pour lesquels la fraction résiduelle reste très faible. Bien que détectable lors de la phase d'injection, leur restitution cumulée demeure limitée sur l'ensemble de l'expérimentation, indiquant une interaction marquée avec le substrat. Ce comportement concerne notamment l'acébutolol et l'aténolol, deux β -bloquants possédant des fonctions amines secondaires dont le pK_a élevé ($\approx 9-10$) favorise une forme protonée à pH neutre. Ces molécules se trouvent ainsi majoritairement sous forme cationique, ce qui favorise des interactions électrostatiques avec les surfaces minérales généralement chargées négativement ainsi qu'avec la matière organique du sédiment. L'ibuprofène, bien que faiblement acide et majoritairement anionique à pH neutre, présente quant à lui une hydrophobicité relativement élevée ($\log K_{ow}$ élevé) et une structure aromatique susceptible de favoriser des interactions hydrophobes avec la matière organique. Les mécanismes de sorption sur les argiles, les limons et la fraction organique apparaissent ainsi déterminants dans leur forte rétention. Ces observations montrent que l'hydrophobicité seule ne constitue pas un prédicteur suffisant de l'atténuation, celle-ci résultant d'un couplage entre hydrophobicité, ionisation et interactions spécifiques liées aux groupes fonctionnels.

Une seconde catégorie correspond aux composés présentant une atténuation intermédiaire (C/C_0 compris entre 20 et 40 %). Une fraction significative de la masse injectée traverse la colonne, traduisant un équilibre entre rétention et mobilité. Les triazines et leurs métabolites (terbuthylazine, des-

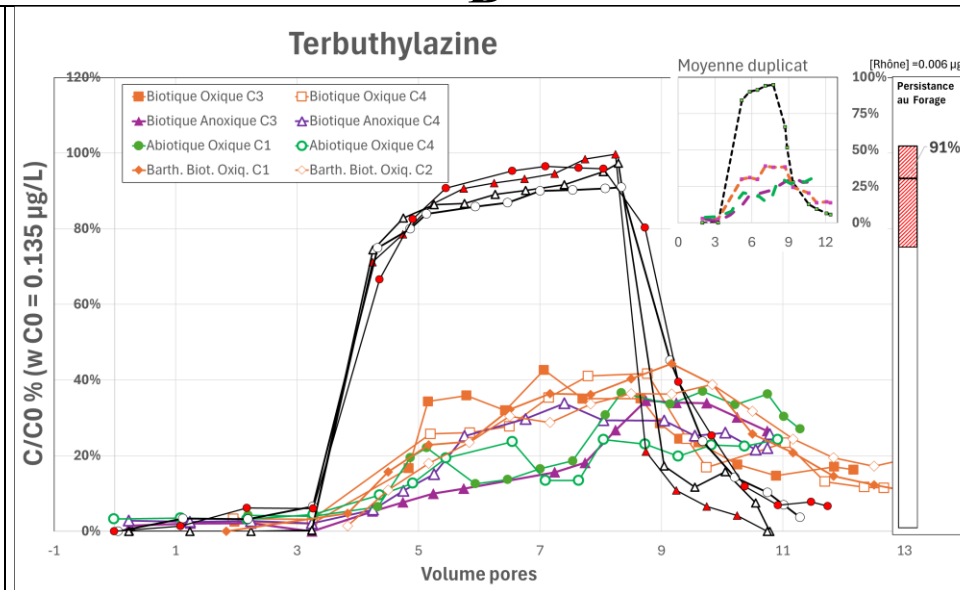
terbuthylazine), le métolachlore, le bisphénol A ou encore l'estradiol s'inscrivent dans cette dynamique. Ces molécules possèdent des structures aromatiques et des groupements fonctionnels modérément polaires (amines substituées, phénols ou amides) qui favorisent des interactions hydrophobes avec la matière organique. Leurs valeurs de log Kow modérées à élevées suggèrent une faible affinité pour la phase aqueuse, tandis que leurs coefficients de distribution intermédiaires indiquent que la sorption, bien que réelle, ne suffit pas à immobiliser la majorité de la masse injectée.

Enfin, la troisième catégorie regroupe les composés à atténuation faible ($C/C_0 \geq 45-70\%$), pour lesquels la majorité de la masse injectée est retrouvée en sortie de colonne. La carbamazépine, le sulfaméthoxazole, la propyphénazone ou encore l'atrazine illustrent ce comportement. Ces molécules présentent généralement des coefficients de distribution faibles à modérés, traduisant une affinité limitée pour la matrice sédimentaire étudiée. De plus, leur état d'ionisation à pH neutre est souvent neutre ou faiblement chargé, limitant les interactions électrostatiques avec les surfaces minérales. Leur hydrophobicité modérée et leur faible capacité d'adsorption favorisent ainsi leur mobilité dans la matrice poreuse.

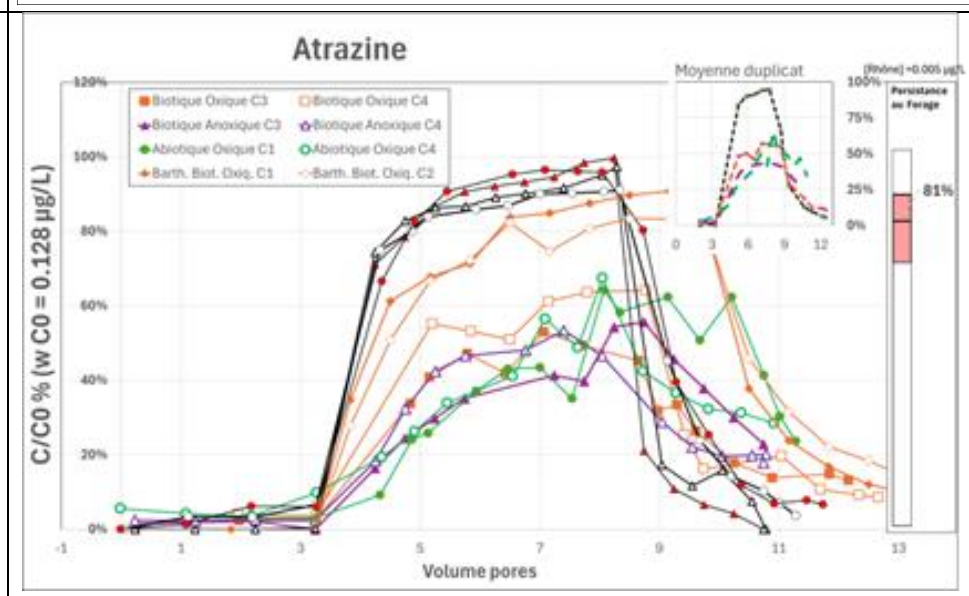
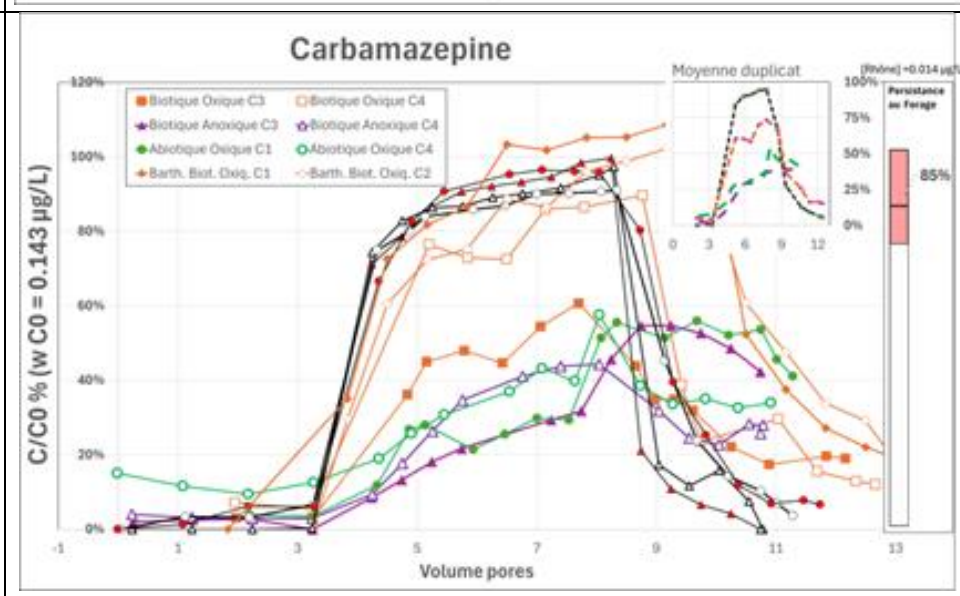
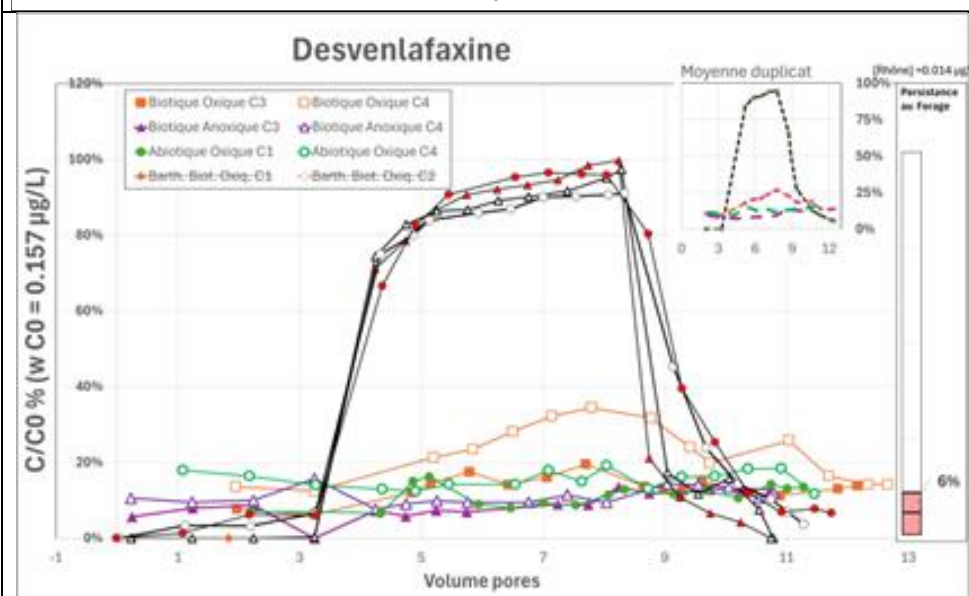
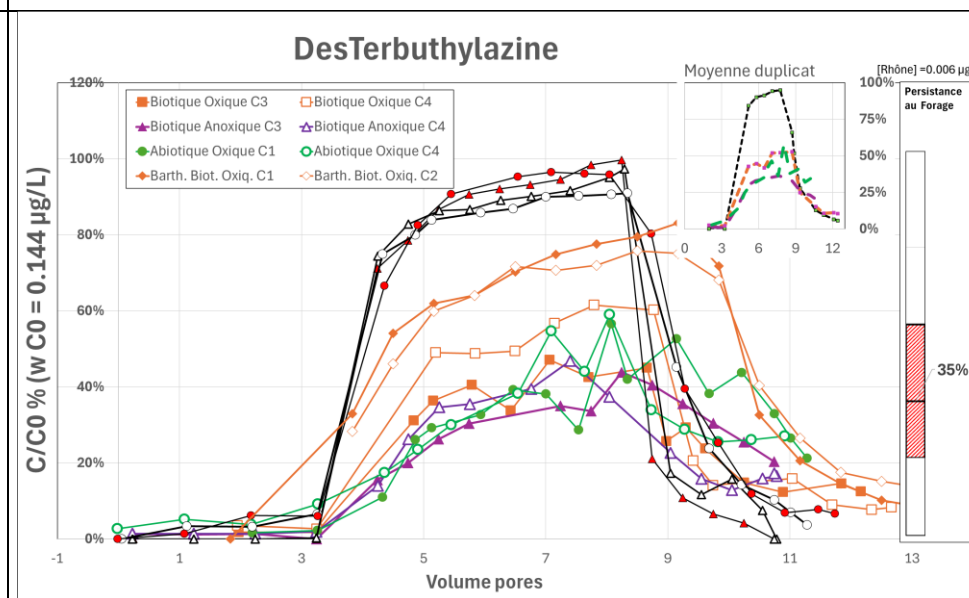
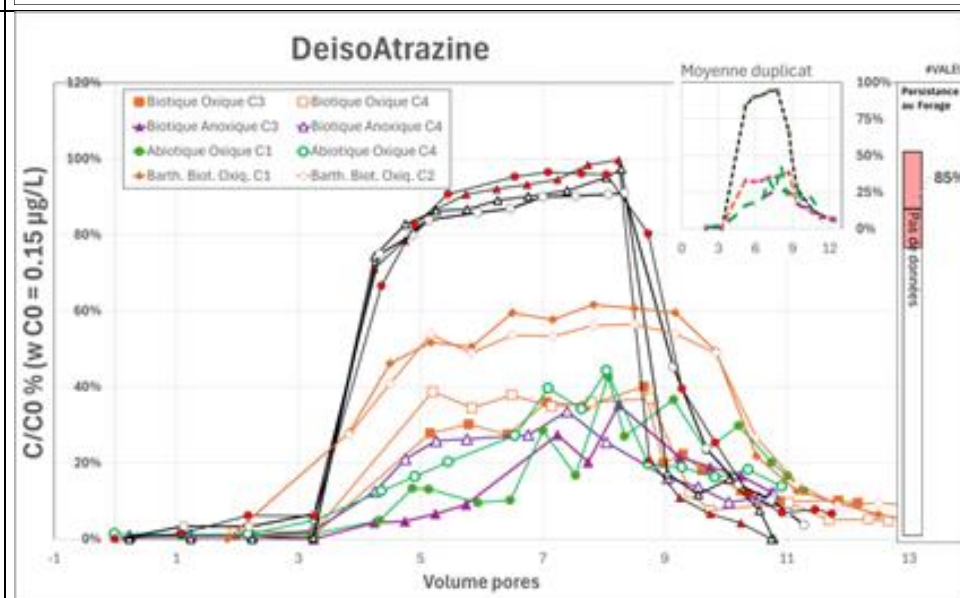
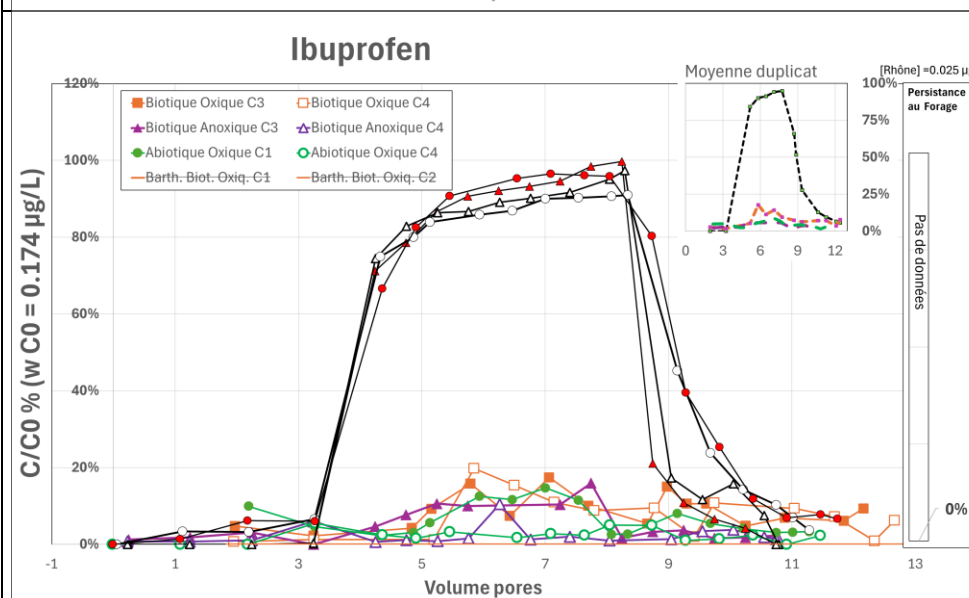
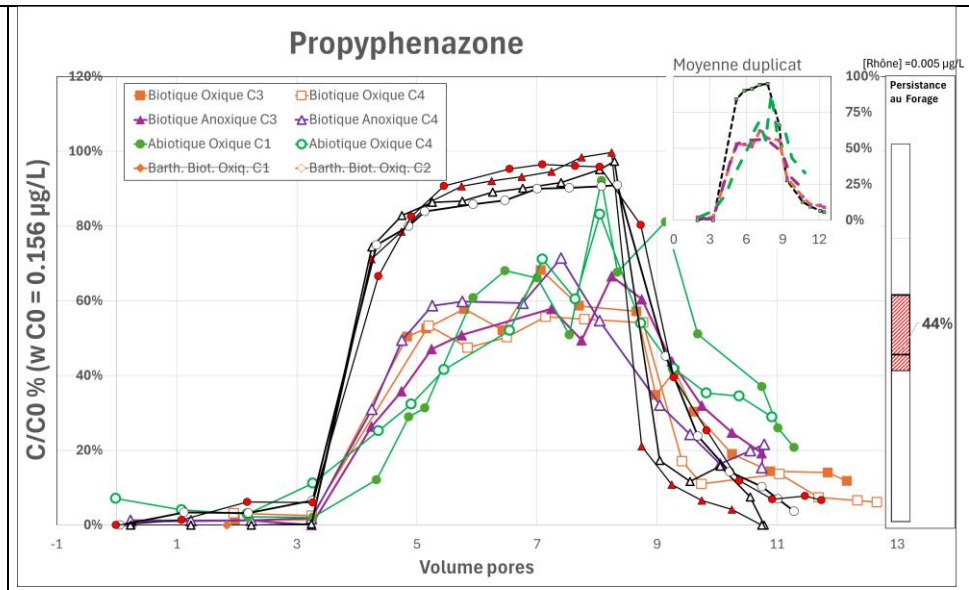
A



B



C



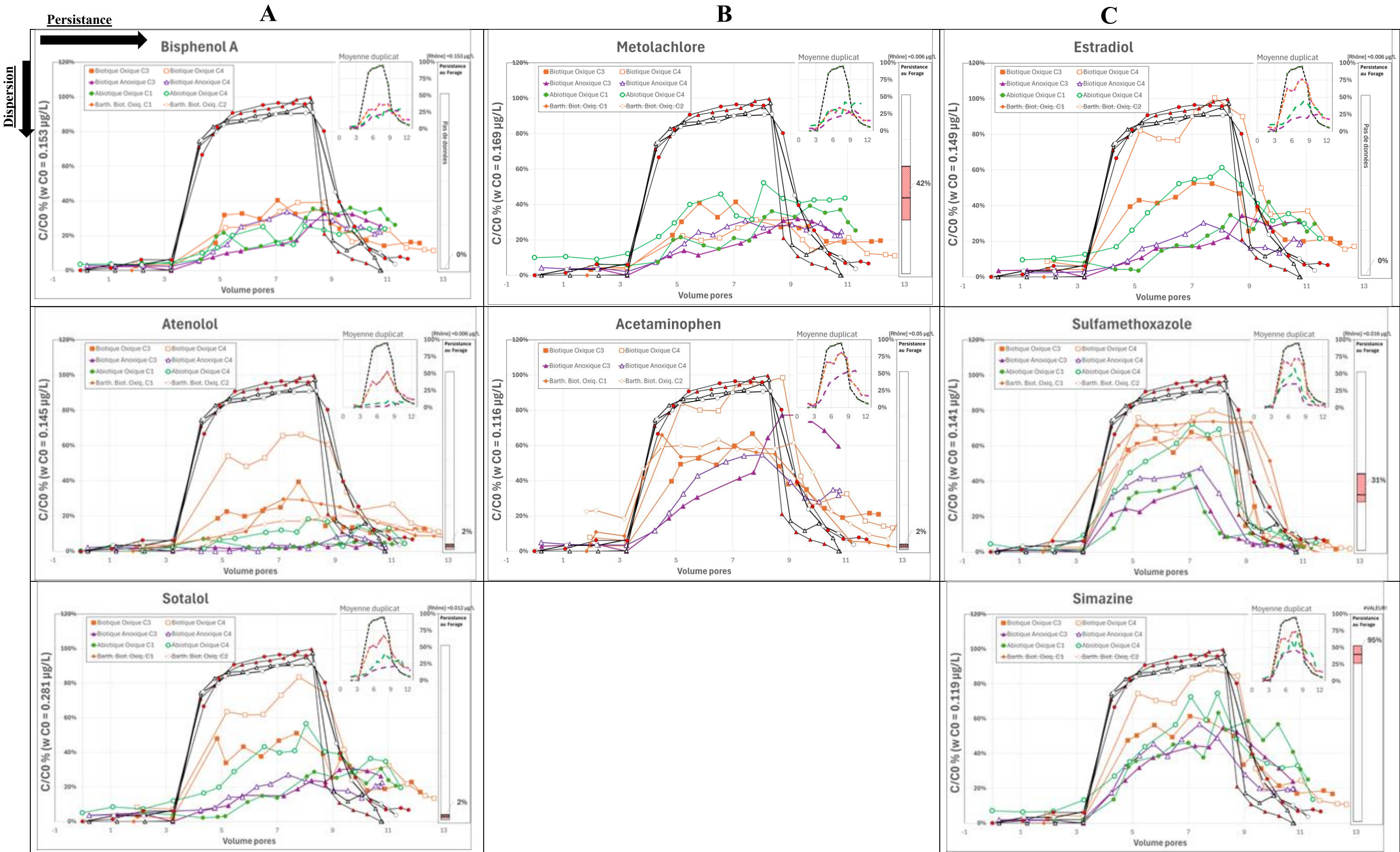


Figure 27 : Courbes de percée des composés pharmaceutiques et pesticides suivis en Conditions Biotique oxique et anoxique

Les expériences réalisées en conditions biotiques permettent d'évaluer l'influence de l'activité microbienne sur le devenir des composés lors de leur transit dans la matrice sédimentaire. Contrairement aux essais abiotiques, où l'atténuation est exclusivement contrôlée par les processus physico-chimiques d'adsorption, les conditions biotiques intègrent des processus biologiques susceptibles de modifier les comportements des composés. La comparaison des courbes de percée obtenues en conditions **biotique oxique** et **biotique anoxique** met en évidence des réponses contrastées selon les molécules étudiées.

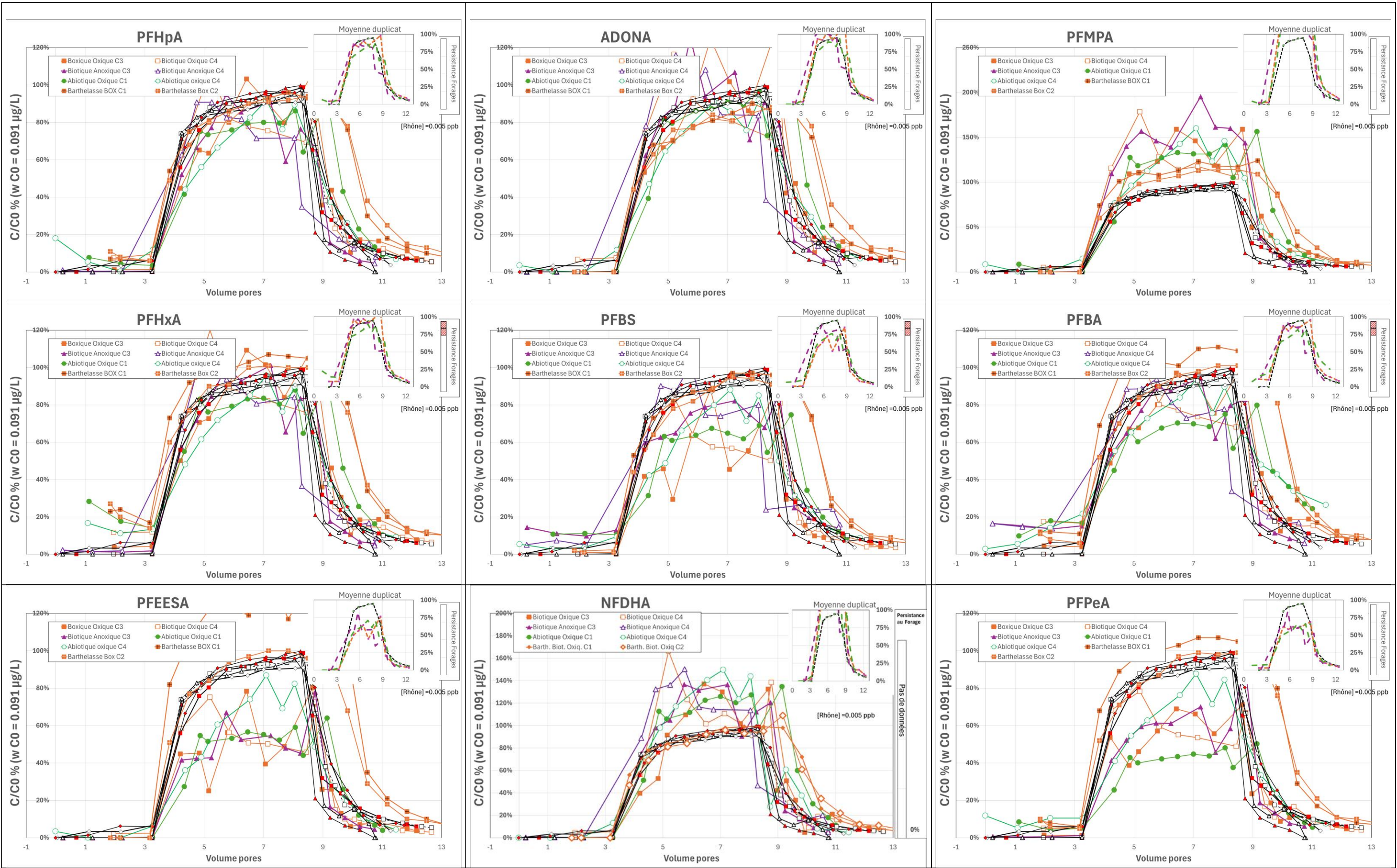
Pour certains composés, les profils observés restent proches de ceux mesurés en **condition abiotique**, indiquant que les mécanismes d'adsorption identifiés précédemment demeurent dominants. C'est notamment le cas de composés tels que l'ibuprofène, l'acebutolol, le métolachlore la desvenlafaxine, le bisphénol A ou encore les triazines. La présence de biomasse est ici sans effet sur le comportement des contaminants. La matrice sédimentaire apparaît suffisante pour contrôler majoritairement le transport.

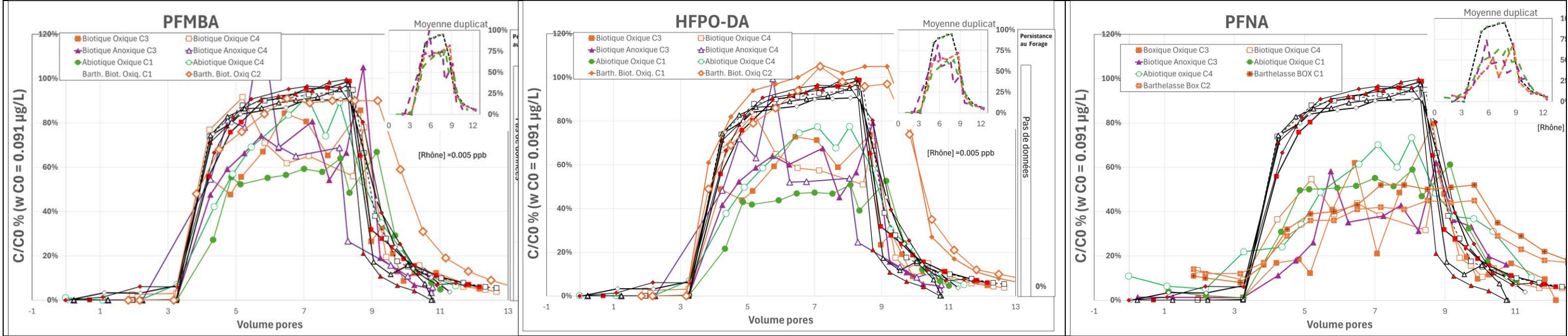
À l'inverse, l'aténolol la carbamazépine, le sulfaméthoxazole ou encore l'estradiol présentent des comportements contrastés uniquement dans des conditions **biotique oxique**, avec des courbes de percées proches d'un profil conservatif. Ce phénomène s'observe également pour les courbes de percées **biotique oxique Barthelasse**.

Ces variations pourraient traduire une influence indirecte de l'activité microbienne sur les propriétés du milieu poreux. Le développement de biofilms peut en effet modifier la surface spécifique disponible, la charge des surfaces ou encore des conditions redox, ce qui peut perturber les équilibres de sorption et modifier le transport de ces solutés (Orgogozo et al., 2013. Kone et al., 2021)

Dans l'ensemble, ces résultats mettent en évidence le rôle déterminant des propriétés physico-chimiques des composés dans le contrôle de leur mobilité au sein de la matrice sédimentaire. En conditions abiotiques, l'atténuation est principalement gouvernée par les phénomènes d'adsorption solide/liquide, dont l'intensité dépend notamment de l'hydrophobicité des molécules ($\log K_{ow}$), de leur état d'ionisation (pK_a) et de leur affinité pour la phase solide (K_d). Les composés les plus hydrophobes ou présentant une forme cationique dominante montrent ainsi une rétention importante liée aux interactions avec la matière organique et les surfaces minérales, tandis que les molécules plus hydrophiles et/ou faible pK_a présentent un comportement proche d'un transport conservatif.

L'introduction d'une activité microbienne ne semble pas modifier significativement le comportement de la majorité des composés, pour lesquels les mécanismes physico-chimiques identifiés en conditions abiotiques restent dominants. Toutefois, certaines molécules présentent des différences de comportement en conditions biotiques oxiques, suggérant que l'activité microbienne peut, dans certains cas, modifier indirectement les processus de sorption ou les propriétés du milieu poreux.





Les courbes de percée obtenues pour les composés perfluorés mettent en évidence un comportement globalement proche d'un transport conservatif au sein de la matrice sédimentaire étudiée. La majorité des composés présente une apparition rapide en sortie de colonne après le début de l'injection de la solution dopée et atteint rapidement des plateaux de concentration élevés ($C/C_0 \approx 0,8-1$). Ce comportement traduit une interaction globalement limitée entre ces composés et la matrice sédimentaire.

Ce comportement s'explique par les propriétés des PFAS, une chaîne perfluoroalkyle plus ou moins longue associée à un groupe fonctionnel terminal acide, le plus souvent carboxylate ($-\text{COO}^-$) ou sulfonate ($-\text{SO}_3^-$). À pH neutre, ces fonctions sont quasi totalement ionisées, conférant aux molécules une charge négative et une forte hydrophilie. Dans ces conditions, les interactions électrostatiques avec les surfaces minérales du substrat restent faibles, ce qui limite les processus d'adsorption.

Les PFAS à chaîne courte (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFBS) présentent ainsi des profils de percée très proches de celui du traceur conservatif, confirmant leur forte mobilité dans les milieux poreux. À l'inverse, certains composés à chaîne plus longue, tels que PFNA ou certains substitués fluorés (ex. PFEEA ou ADONA), présentent des plateaux légèrement plus faibles et une distribution plus importante des courbes, suggérant une rétention partielle au sein de la matrice sédimentaire. Cette légère atténuation peut être liée à l'augmentation de l'hydrophobicité associée à la longueur de la chaîne perfluorée qui favorise leur rétention et à des interactions plus marquées avec la matière organique présente dans le sédiment.

La comparaison des résultats obtenus entre conditions abiotiques et biotiques ne met pas en évidence d'influence significative de l'activité microbienne sur le devenir de ces composés. Les profils de percée restent similaires entre conditions oxiques et anoxiques, indiquant que les processus biologiques jouent un rôle négligeable dans l'atténuation des PFAS dans les conditions expérimentales étudiées.

Dans l'ensemble, ces résultats confirment que le transport des PFAS dans les systèmes nappe-rivière est principalement contrôlé par les processus hydrodynamiques (advection et dispersion) plutôt que par des mécanismes d'atténuation naturels.

3. Intercomparaison Colonnes / Terrain

Les persistances mesurées en colonnes sont comparées aux valeurs observées sur le terrain (site de Comps) permettant d'évaluer la représentativité des essais expérimentaux vis-à-vis des conditions réelles. Les différences intrinsèques entre les conditions de terrain et les conditions expérimentales, n'impliquent pas une comparaison directe mais d'apprécier une cohérence globale des processus d'atténuation entre les deux conditions. Les molécules fortement retenues en colonne (acebutolol, ibuprofène, aténolol, desvenlafaxine) présentent également de faibles persistances médianes sur le terrain, ce qui est cohérent avec le fait que la sorption identifiée expérimentalement constitue un bon indicateur du comportement réel en filtration sur berge.

Les composés sur le champ captant de Comps et originaires du massif calcaire, apparaissent comme les plus mobiles (atrazine, simazine, carbamazépine, terbuthylazine). Pour ces composés les persistances observées sur le terrain sont souvent supérieures à celles mesurées en colonne. En effet, ces molécules originaires du massif calcaire, ne traversent pas de zones réactives similaires à l'interface eau/sol que représentent les berges et les colonnes, limitant ainsi l'expression des mécanismes de rétention à cette interface. À l'inverse, certains composés tels que l'acétaminophène montrent une atténuation plus marquée sur le terrain, suggérant une biodégradation naturelle plus efficace que celle reproduite en laboratoire.

Dans l'ensemble, les résultats des colonnes apparaissent assez bien représenter les mécanismes structurants d'atténuation, tout en simplifiant les conditions hydrodynamiques complexes du terrain. Les propriétés physico-chimiques intrinsèques des composés, en particulier leur état d'ionisation en premier lieu et leur affinité de sorption, déterminent la hiérarchie initiale de mobilité observée dans les expériences en colonnes.

Persistence Composés Colonnes vs Terrain (Comps)

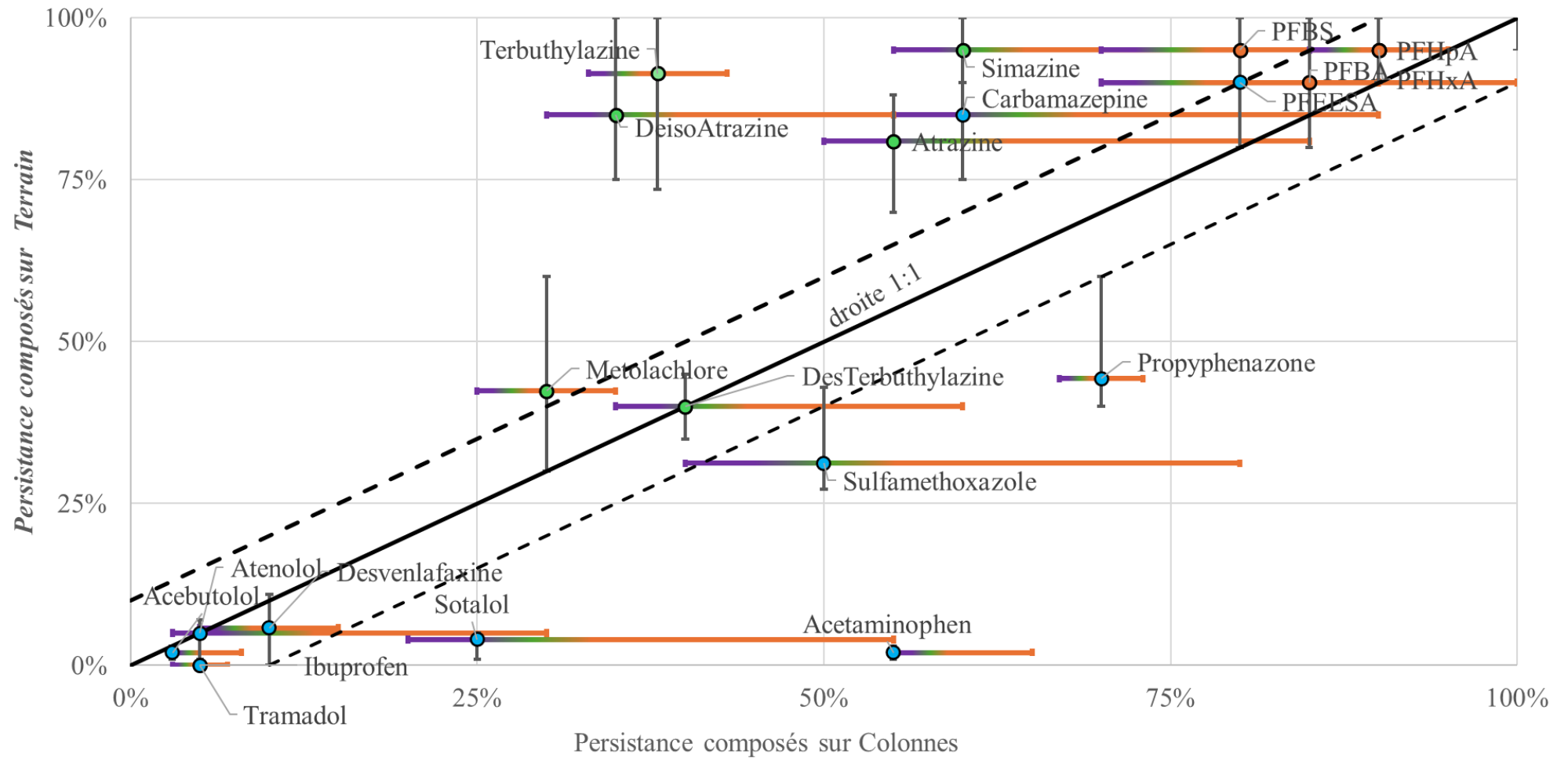


Figure 29 : Diagrammes comparaison persistances Terrains vs Colonnes des composés suivis

Conclusion

Cette étude apporte des éléments de compréhension des processus de transfert et d'atténuation des contaminants organiques dans les nappes alluviales d'accompagnement du Rhône, à partir d'une approche multi-site et multi-échelle appliquée aux champs captant de Comps et de la Barthelasse. L'intégration d'observations de terrain, d'analyses géochimiques et isotopiques, de modèles de mélange hydrogéochimiques et d'expérimentations en laboratoire sur colonnes a permis de caractériser conjointement les mécanismes contrôlant l'origine des eaux pompées, l'exposition de la ressource aux contaminants et les processus naturels responsables de leur atténuation.

Les résultats obtenus à l'échelle des champs captant confirment l'origine des eaux pompées avec une contribution majoritairement du Rhône ainsi que des contributions secondaires spécifiques aux contextes hydrogéologiques locaux, le massif calcaire pour le site de Comps et ceux du bras mort du Rhône pour la Barthelasse. Dans ce contexte, les modèles de mélange et le suivi des traceurs géochimiques constituent des outils particulièrement pertinents pour caractériser la contribution de ces sources secondaires, en particulier sur le champ captant de Comps, les processus de mélange jouent un rôle déterminant et les temps de résidences.

L'analyse des concentrations en contaminants organiques met en évidence une exposition continue de la ressource aux composés transportés par les eaux du Rhône. Toutefois les concentrations observées dans les eaux souterraines apparaissent généralement inférieures ou équivalentes à celles mesurées dans les eaux de surface. Ces observations permettent d'identifier l'effet combiné des processus de dilution liés aux phénomènes de mélange, si présents, ainsi que des mécanismes d'atténuation intervenant à l'interface nappe-rivière.

Hors des processus de dilution lié au mélange, l'inter-comparaison des deux champs captant met en évidence une cohérence des processus d'atténuations que ce soit in situ ou en laboratoire.

Les études de terrain mettent en évidence, l'influence déterminante de la configuration hydrogéologique locale. Sur le champ captant de Comps, l'existence d'une contribution significative des eaux du massif calcaire en bordure ouest entraîne un effet de dilution important qui participe directement à l'abattement des concentrations observées dans les eaux captées. À l'inverse, sur le site de Comps en bordure est et de la Barthelasse, les eaux pompées proviennent quasi exclusivement du Rhône. Dans cette dernière configuration hydrologique, les processus de dilution jouent un rôle négligeable et l'atténuation potentielle des composés repose principalement sur les interactions avec les formations sédimentaires lors du transfert entre le fleuve et les captages.

Une distance plus importante entre le Rhône et les forages ainsi que la présence d'un casier girardon ne mettent pas en évidence d'abattement supplémentaire significatif des concentrations en contaminants organiques. Les processus d'atténuation dominants interviendraient principalement dans les premiers mètres de la zone de filtration sur berge, tandis que les distances de transfert supplémentaires au sein de l'aquifère semblent avoir un effet limité sur leur devenir.

Dans ce contexte, les expérimentations réalisées sur colonnes constituent un complément pertinent aux observations de terrain, en permettant de discriminer les mécanismes physico-chimiques des mécanismes biologiques impliqués dans l'atténuation des contaminants organiques. Les résultats confirment que la sorption sur la matrice sédimentaire constitue un mécanisme central dans le contrôle de la mobilité des contaminants.

La hiérarchie de mobilité observée expérimentalement se retrouve globalement à l'échelle du terrain, ce qui souligne l'intérêt de ce type d'approche expérimentale pour anticiper le comportement de nouvelles molécules dans les systèmes nappe-rivière.

Dans l'ensemble, cette étude met en évidence que le devenir des contaminants dans les nappes alluviales d'accompagnement résulte d'une combinaison de processus hydrodynamiques et biogéochimiques dont l'importance relative dépend à la fois des propriétés intrinsèques des molécules et du fonctionnement hydrogéologique des systèmes. L'approche inter-site mise en œuvre permet ainsi d'identifier des mécanismes génériques tout en soulignant l'importance des spécificités locales dans le contrôle de la qualité des eaux captées.

Références

- Delsman, Joost & Oude Essink, Gualbert & Beven, Keith & Stuyfzand, Pieter. (2013). Uncertainty estimation of end member mixing using generalized likelihood uncertainty estimation (GLUE), applied in a lowland catchment. *Water Resources Research*. 49. 4792– 4806. 10.1002/wrcr.20341.
- D'Alessio, Matteo & Yoneyama, Bunnie & Ray, Chittaranjan. (2014). Fate of selected pharmaceutically active compounds during simulated riverbank filtration. *The Science of the total environment*. 505C. 615-622. 10.1016/j.scitotenv.2014.10.032.
- Hooper, R. P. (2003), Diagnostic tools for mixing models of stream water chemistry, *Water Resour. Res.*, 39, 1055, doi:10.1029/2002WR001528, 3. Huss, M. (2011), Present and future contribution of glacier storage change to runoff from macroscale drainage basins in Europe, *Water Resour. Res.*, 47, W07511, doi:10.1029/2010WR010299.
- Hiscock, Kevin & Grischek, Thomas. (2001). Attenuation of groundwater pollution by bank filtration. *Journal of Hydrology*. 266. 139-144. 10.1016/S0022-1694(02)00158-0.
- Investigating the applicability of end-member mixing analysis (EMMA) across scale: A study of eight small, nested catchments in a temperate forested watershed, *Water Resour. Res.*, 42, W08434, doi:10.1029/2005WR004419.
- Ladouche, Bernard & Aquilina, Luc & Dörfliger, Nathalie. (2009).
- Jean-Baptiste, Julien Exposition d'une nappe d'accompagnement aux contaminants organiques et au changement climatique : Une approche par l'isotopie et la géochimie. *Hydrologie*. Université de Nîmes, 2020. Français. (NNT : 2020NIME0003).
- Jean-Baptiste, Julien & Salle, Corinne & Verdoux, Patrick. (2020). Use of mixing models to explain groundwater quality time and space variation in a narrowed fluctuating alluvial aquifer. *Applied Geochemistry*. 121. 104700. 10.1016/j.apgeochem.2020.104700.
- Jean-Baptiste, Julien & Salle, Corinne & Verdoux, Patrick. (2020). Water stable isotopes and volumetric discharge rates to monitor the Rhône water's seasonal origin. *Heliyon*. 6. e04376. 10.1016/j.heliyon.2020.e04376.
- Ladouche, Bernard & Aquilina, Luc & Dörfliger, Nathalie. (2009). Chemical and isotopic investigation of rainwater in Southern France (1996–2002): Potential use as input signal for karst functioning investigation. *Journal of Hydrology*. 367. 150-164. 10.1016/j.jhydrol.2009.01.012
- Lopez, Benjamin & Ollivier, Patrick & Togola, Anne & Baran, Nicole & Ghestem, Jean-Philippe. (2015). Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *The Science of the total environment*. 518-519C. 562-573. 10.1016/j.scitotenv.2015.01.110.
- Margat, J. (2006) Exploitation des eaux souterraines. In : *Aquifères et eaux souterraines en France*. Sous la direction de J.C. Roux. Association Internationale des Hydrogéologues et BRGM, Orléans, France, pp.840-847
- Orgogozo, L., F. Golfier, M. A. Bue's, M. Quintard, and T. Kone (2013), A double-medium theory for groundwater contaminant transport in biofilm-coated porous media, *Adv. Water Resour.*, 62, 266–279.
- Plagnes, V. (1994) Identification des origines des eaux souterraines sur le champ de captage de C (Gard) par dosage d'éléments en trace et d'isotopes Penna, Daniele & Stenni, B. & Anda, M. & Wrede, Sirpa & Bogaard, T. & Gobbi, A. & Borga,
- BRGM (2020), Notice carte géologique Nîmes 0965N,

Schaffer, Mario & Licha, Tobias. (2015). Review: A framework for assessing the retardation of organic molecules in groundwater: Implications of the species distribution for the sorption influenced transport.. Science of The Total Environment. 524–525. 187–194. 10.1016/j.scitotenv.2015.04.00

T. Kone, F. Golfier, L. Orgogozo, C. Oltean, E. Lefèvre, et al.. Impact of biofilm-induced heterogeneities on solute transport in porous media. Water Resources Research, 2014, 50 (11), pp.9103-9119.

Texier, Jérôme & Gonçalves, Julio & Stieglitz, Thomas & Vallet-coulomb, Christine & Labille, Jerome & Marc, Vincent & Poulain, Angelique & Dussouillez, Philippe. (2024). Groundwater-surface water exchanges in an alluvial plain in southern France subjected to pumping: A coupled multitracer and modeling approach. Journal of Hydrology: Regional Studies. 56. 101995. 10.1016/j.ejrh.2024.101995.

Wang, N. et al., 2011. Aerobic biotransformation of 6:2 fluorotelomer sulfonate in activated sludge. Science of the Total Environment.

Zhang, S. et al., 2016. Biotransformation of fluorotelomer sulfonates in sediment microcosms. Environmental Science & Technology.