

Projet QUARSTIC : QUALité des eaux et Réseau de Surveillance des rivières Comtoises

Rapport de fin de 2ème année

BRGM/RP-66898-FR
mai 2017

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM AP15FRC025

J.-B. Charlier, A. Vallet
Avec la collaboration du SMIX Loue
V. Stefani

Vérificateur :

Nom : Bernard Ladouche
Fonction : Hydrogéochimiste
Date : 27/06/2017

Signature :



Approbateur :

Nom : Alain SAADA
Fonction : Directeur régional
Date : 18/09/2017

Signature :



Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Mots-clés : Réseau ; Qualité ; Pollution diffuse ; Karst ; Franche-Comté

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

Charlier J.-B., Vallet A., V. Stefani (2017) – Projet QUARSTIC : QUALité des eaux et Réseau de Surveillance des rivières Comtoises. Rapport de fin de 2ème année. BRGM/RP-66898-FR, 70p.

© BRGM, 2017, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Les rivières comtoises du massif du Jura sont l'objet d'une dégradation chronique de la qualité des eaux qui s'est manifestée notamment en 2010 par des épisodes de mortalités piscicoles. Pour mieux comprendre les transferts dans ces bassins karstiques fortement vulnérables aux pollutions, le Département du Doubs a sollicité le BRGM en partenariat avec le Syndicat Mixte de la Loue (SMIX Loue) en 2015 pour mettre en place un réseau de surveillance de la qualité des eaux : le réseau QUARSTIC (QUALité des eaux et Réseau de Surveillance des rivières Comtoises).

Ce programme de travail, d'une durée totale de 3 ans, est financé à 40% par le Département du Doubs, à 40% par l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, et à 20% par le BRGM dans le cadre de ses actions d'appui aux politiques publiques. Ce rapport fait le bilan du réseau pour la deuxième année du projet.

L'objectif du projet QUARSTIC est de rendre compte de l'état de la qualité des eaux de la Loue sur sa partie karstique (bassin versant de 1300 km²) par le suivi des flux hydriques, des nutriments et des matières en suspension sur 5 stations. Les objectifs spécifiques du projet sont de : i) mesurer les variations physico-chimiques des eaux en continu et à haute fréquence ; ii) constituer une base de données durable de ces paramètres qualité avec une diffusion de ces données à la fin du projet ; iii) réaliser un bulletin semestriel illustrant les évolutions observées les mois précédents ; iv) tester la validité d'une sonde spectrométrique UV-vis permettant le suivi de certains paramètres hydrochimiques (NO₃, COT, MES); v) faire des préconisations pour l'optimisation du réseau (fréquence de prélèvement, analyses, sites, etc.).

La mise en place du réseau en 2015 a permis d'initier depuis fin 2015-début 2016 des mesures physico-chimiques en continu (température, pH, conductivité électrique, turbidité, oxygène dissous), et des mesures chimiques (prélèvements journaliers à bi-hebdomadaires) pour l'analyse des teneurs en nutriments (NO₃, NH₄, N Kjeldahl, PO₄, Ptot), carbone organique total (COT) et les matières en suspension (MES). En complément de ce suivi de base, une sonde à spectrométrie UV-Vis a été mise en place à la source de la Loue pour tester la fiabilité d'un suivi hydrochimique (NO₃, NH₄, PO₄, Ptot, COT, MES) en continu.

La gestion des sites est assurée par le SMIX Loue et la bancarisation et la validation des données est assurée par le BRGM. Pour cela, le BRGM centralise et structure les données acquises et transmises par le SMIX Loue dans une base locale. Cette base de données permet de stocker des données hétérogènes, et traiter les données avant de les exporter après validation vers une base publique pour sa diffusion.

Les résultats des mesures et analyses réalisées sur le réseau sont présentés pour l'année 2016. L'analyse des principaux paramètres et la comparaison inter-sites montre que les tronçons de rivière délimités au niveau des 5 stations ont des comportements variables dans l'espace et le temps, illustrant la variabilité du fonctionnement hydrologique et écologique du bassin de la Loue. Les résultats marquants indiquent que la température est la plus élevée et la plus fluctuante de manière saisonnière sur les stations aval. L'évolution des concentrations en NO₃ est principalement annuelle sur l'ensemble des stations avec de plus fortes concentrations en automne-hiver qui atteignent 11 mg/L. Les périodes durant lesquelles les flux d'azote sont les plus importants sont les crues hivernales mais également les crues printanières durant les mois exceptionnellement pluvieux de mai-juin 2016. Le suivi des concentrations en PO₄ met en évidence une contamination par pics erratiques dépassant 0.2 mg/L tout au long de l'année avec une fréquence de dépassement accrue en automne. Les périodes durant lesquelles les

flux de phosphore sont significatifs sont les crues de novembre indiquant que l'essentiel des flux de l'année 2016 sont exportés durant ces épisodes particuliers.

Suite à des tests de fréquence d'échantillonnage conduits sur la première année de données, des premières préconisations sont faites pour optimiser le réseau de manière objective (quantification des erreurs) sur les fréquences d'échantillonnage des différents paramètres analysés.

Sommaire

1. Description du projet	9
1.1. PROBLEMATIQUE	9
1.2. OBJECTIFS	10
1.2.1. Objectif scientifique.....	10
1.2.2. Objectif opérationnel	10
1.2.3. Objectif du projet.....	11
2. Acquisition des données	13
2.1. LOCALISATION DES SITES	13
2.2. EQUIPEMENT ET MESURE.....	15
2.2.1. Suivi de base sur toutes les stations QUARSTIC	15
2.2.2. Test d'un suivi hydrochimique continu à l'aide d'une sonde spectrométrique UV-visible.....	16
2.2.3. Synthèse du matériel mis en place et des mesures effectuées	17
2.3. PROTOCOLE D'ACQUISITION DES DONNEES	17
2.4. ANALYSES CHIMIQUES.....	18
3. Bancarisation et validation des données	21
3.1. BASE DE DONNEES.....	21
3.1.1. Structure de la base.....	21
3.1.2. Synthèse du nombre de données	22
3.1.3. Présentation des exports pour validation et traitement des données.....	23
3.2. METHODE DE VALIDATION DES DONNEES	23
3.2.1. Stratégie de validation des données	23
3.2.2. Suivi physico-chimique automatique	24
4. Résultats des suivis sur l'année 2016.....	26
4.1. PRESENTATION DES DONNEES	26
4.2. SUIVI PHYSICO-CHIMIQUE.....	26
4.2.1. Température	26
4.2.2. Conductivité électrique.....	28
4.2.3. pH.....	29
4.2.4. Turbidité.....	30
4.2.5. Oxygène dissous	31
4.2.6. Synthèse & comparaison inter-sites	31

4.3. SUIVI CHIMIQUE	35
4.3.1. Azote	35
4.3.2. Phosphore	39
4.3.3. COT	42
4.3.4. MES	44
5. Premières préconisations pour l'optimisation du réseau	45
5.1. EVALUATION DE LA RESOLUTION TEMPORELLE OPTIMALE DES ECHANTILLONNEURS AUTOMATIQUES	45
5.2. PROPOSITIONS D'OPTIMISATION	47
5.2.1. Fréquence d'échantillonnage pour l'azote	47
5.2.2. Fréquence d'échantillonnage pour le phosphore	48
6. Conclusion	49
7. Bibliographie	51

Liste des figures

Illustration 1 – Schéma hydrogéomorphologique des bassins karstiques du massif du Jura (Bichet et Campy, 2008).....	9
Illustration 2 – Description des tâches du projet.....	12
Illustration 3 – Localisation des stations QUARSTIC sur le bassin de la Loue	13
Illustration 4 – Plan de situation des stations QUARSTIC.....	15
Illustration 5 – Instrumentation de base sur les stations QUARSTIC avec à gauche une sonde multi-paramètres (MS5 Hydrolab, OTT), et à droite un échantillonneur portable (3700, 24 flacons, ISCO).....	15
Illustration 6 – Installation de la sonde à spectrométrie UV-Vis (spectro::lyser, s::can, Measuring Systems), à la source de la Loue (photo BRGM©).....	16
Illustration 7 – Matériel de suivi mis en place sur le réseau QUARSTIC et mesures effectuées	17
Illustration 8 – Tâches couvertes par le protocole d'acquisition de données	17
Illustration 9 – Paramètres analysés par le laboratoire QUALIO (Besançon) ; méthode analytique et limites de quantification (LQ), limites de détection (LD)	18
Illustration 10 – Structure de la base de données QUARSTIC	21
Illustration 11 – Inventaire par station des données collectés dans la base de données sur la période Décembre 2015 - Février 2017	22
Illustration 12 – Représentation schématique des exports réalisés dans la base de données QUARSTIC.....	23
Illustration 13 – Exemple de filtrage automatique des données brutes (en bleu) sur la conductivité électrique à Chenecey-Buillon ; la première étape (en haut) filtre les pics isolés (en	

noir) et la seconde étape (en bas) filtre les valeurs aberrantes à partir de l'écart à la moyenne mobile (en rouge)	25
Illustration 14 – Filtrage automatique des données de conductivité électrique à Chenecey-Buillon en 2016	25
Illustration 15 – Evolution de la température de l'eau sur l'année 2016	27
Illustration 16 – Evolution de la conductivité électrique de l'eau sur l'année 2016	28
Illustration 17 – Evolution du pH de l'eau sur l'année 2016	29
Illustration 18 – Evolution de la turbidité de l'eau sur l'année 2016	30
Illustration 19 – Evolution du taux de saturation en oxygène sur l'année 2016	31
Illustration 20 – Figure boîtes à moustache par paramètre et par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans ; CHE = Chenecey) ; les valeurs extrêmes sont représentées par des cercles	32
Illustration 21 – Quartiles et valeurs adjacentes des paramètre par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans ; CHE = Chenecey)	33
Illustration 22 – Evolution de la minéralisation de l'eau sur les stations QUARSTIC au cours de la crue du 25/02/2016	35
Illustration 23 – Evolution de la concentration en NO ₃ et des flux d'azote des nitrates sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016	36
Illustration 24 – Evolution de la concentration en NH ₄ sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016	37
Illustration 25 – Evolution de la concentration en NTK sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016	38
Illustration 26 – Evolution de la concentration en PO ₄ et des flux de phosphore des phosphates sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016	40
Illustration 27 – Evolution de la concentration en P _{tot} sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016	41
Illustration 28 – Evolution de la concentration en COT sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016	42
Illustration 29 – Evolutions de la concentration en NO ₃ et COT sur les stations QUARSTIC d'Arçon et de Vuillafans au cours de l'été 2016	43
Illustration 30 – Evolution de la concentration en MES sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016	44
Illustration 31 – Evolution des concentration en NO ₃ (en haut) à Chenecey calculée pour différents pas de temps d'acquisition de 1 à 30 jours, et distribution des écarts de concentration correspondant en valeur absolues (milieu) et en écart relatif (en bas) pour la période de faibles concentrations au printemps-été (Période 1 à gauche) et la période de fortes concentrations automnales et hivernales (Période 2 à droite)	46
Illustration 32 – Evolution des concentration en PO ₄ (en haut) à Chenecey calculée pour différents pas de temps d'acquisition de 1 à 30 jours, et distribution des écarts de concentration correspondant en valeur absolues (milieu) et en écart relatif (en bas) pour la période de faibles concentrations au printemps-été (Période 1 à gauche) et la période de fortes concentrations automnales et hivernales (Période 2 à droite)	47
Illustration 33 – Test d'acidification des échantillons d'eau des stations QUARSTIC (CHE_LO : Loue à Chenecey-buillon et OUH_LO : Loue à la source de la Loue)	55

Illustration 34 – Exemple de chronique de PO ₄ à Nans sous Sainte-Anne indiquant les changements dans le protocole analytique (colorimétrie en rouge & chromatographie ionique en bleu) ; la limite de quantification (LQ) est indiquée en tirets.....	56
Illustration 35 – Evolution de NO ₃ sur l'année 2016	59
Illustration 36 – Evolution de NH ₄ sur l'année 2016	60
Illustration 37 – Evolution de NTK sur l'année 2016	61
Illustration 38 – Evolution de P _{tot} sur l'année 2016	62
Illustration 39 – Evolution de PO ₄ sur l'année 2016	63
Illustration 40 – Evolution des MES sur l'année 2016	64
Illustration 41 – Evolution du COT sur l'année 2016	65

Liste des annexes

Annexe 1 Etude du conditionnement et du protocole analytique sur les données hydrochimiques	53
Annexe 2 Evolution des paramètres chimiques par station en 2016	57

1. Description du projet

1.1. PROBLEMATIQUE

La dégradation de la qualité des eaux des rivières comtoises observée depuis plusieurs décennies s'est récemment traduite par des épisodes de mortalités piscicoles affectant les rivières – pourtant réputées halieutiques - de la Loue et du Doubs frontalier en 2010, ainsi que d'autres rivières comme le Dessoubre, l'Ain ou la Bienne (Conseil scientifique du comité de bassin Rhône-Méditerranée, 2012 ; Villeneuve et al., 2012 ; Vindimian, 2015). Cette dégradation se manifeste de manière chronique par des augmentations récurrentes de la minéralisation, de la température de l'eau (Mudry et al., 2015 ; Jeannin et al., 2016) et de proliférations algales (Villeneuve et al., 2012), associées dans le même temps à une diminution des débits estivaux (Lucas, 2016). Si la problématique semble globalement toucher l'ensemble du territoire des rivières comtoises, couvrant la moitié nord du massif du Jura, il existe une disparité sur les impacts entre bassins versants ainsi que le long du linéaire d'un même cours d'eau.

Bien que la pression anthropique en termes de population et d'activité agricole intensive y soit relativement modérée comparée à d'autres territoires français, **des contaminations en azote, phosphore ou encore pesticides sont observées sur certains tronçons de rivières**. Réduire l'exposition des populations et plus généralement de l'environnement aux pollutions diffuses nécessite de réduire les risques de dégradation de l'écosystème. Cela passe par une connaissance de l'origine de la pollution, par la caractérisation des voies de transfert, et par la maîtrise des flux polluants associés aux activités humaines.

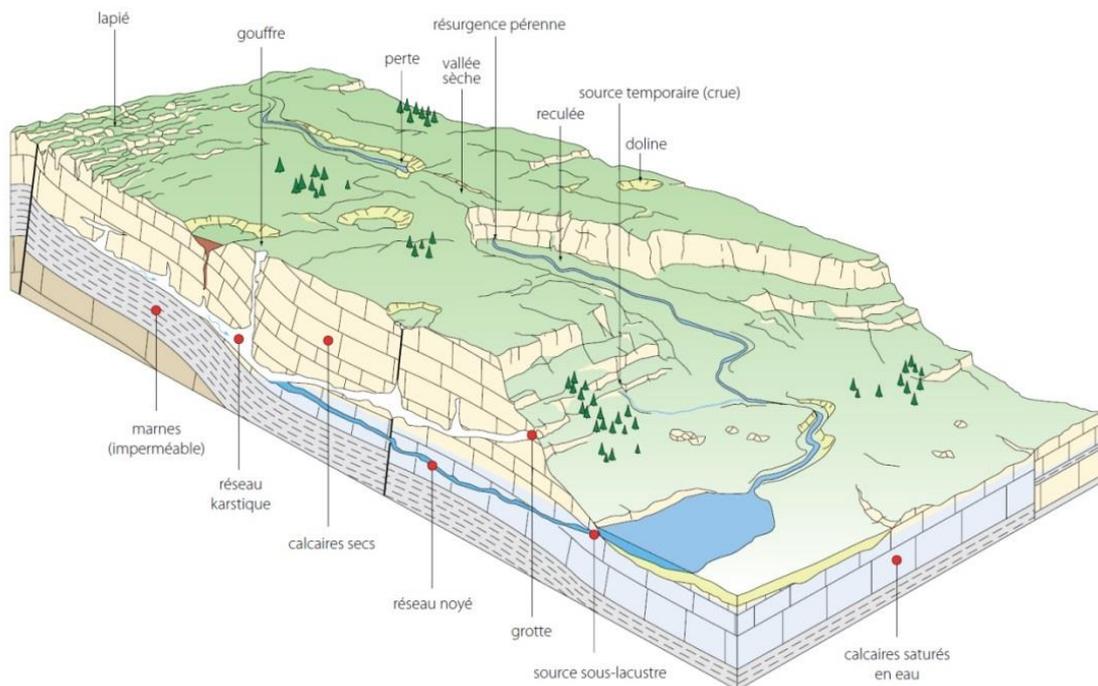


Illustration 1 – Schéma hydrogéomorphologique des bassins karstiques du massif du Jura (Bichet et Campy, 2008)

Les rivières comtoises ont la particularité d'être alimentées principalement par les sources karstiques qui drainent les plateaux du massif du Jura (Illustration 1). Elles sont caractérisées dans le même temps par des zones de pertes qui participent à la recharge des aquifères sous-jacent. Ces échanges Karst-Rivière rendent complexe la compréhension des processus de transferts à l'échelle du bassin (Dörfliger et al., 2004 ; Charlier et al., 2014). En effet, les aquifères karstiques sont des hydrosystèmes fortement hétérogènes caractérisés à la fois par des modalités des transferts rapides dans les réseaux de drain (de seulement quelques heures entre les zones d'infiltration préférentielles et l'exutoire) et des transferts plus lents au sein du massif fissuré.

1.2. OBJECTIFS

1.2.1. Objectif scientifique

Les propriétés hydrodynamiques de ces aquifères karstiques peuvent limiter fortement les processus de rétention, d'auto-épuration ou de dégradation des polluants infiltrés dans le milieu souterrain. **Il en découle des relations souvent peu explicites entre pressions anthropiques et conséquences environnementales.** Les références internationales concernant le devenir des polluants dans l'environnement et plus généralement de l'impact du changement global sur la qualité des eaux sont très mal renseignées pour les milieux karstiques, ce qui donne peu de visibilité sur l'impact environnemental des activités humaines dans les bassins Comtois.

Dans ce contexte, il est primordial de **mieux comprendre les sources de pollution, les voies de transfert et leur dynamique au cours du temps au sein des aquifères karstiques et en conséquence dans les rivières qui les drainent.** Ceci conditionne les programmes d'actions à mettre en place par les acteurs institutionnels et les gestionnaires dans le but de réduire le cas échéant les concentrations des polluants dans les eaux.

Pour atteindre cet objectif scientifique, il est nécessaire de suivre l'évolution de la qualité des eaux souterraines et de surface. La forte variabilité spatiale des contributions des systèmes karstiques aux écoulements en rivière implique un suivi en différents points d'un même bassin. Dans la mesure où ce réseau qualité doit permettre de quantifier les flux de nutriments notamment, il devient également pertinent de le coupler à un réseau hydrométrique pour pouvoir y quantifier les flux.

1.2.2. Objectif opérationnel

A la demande du Groupe Scientifique constitué en janvier 2013 lors de la Conférence Départementale de la Loue et des Rivières Comtoises co-présidée par le Préfet du Doubs et le Président du Conseil Départemental du Doubs (CD25), le BRGM a été sollicité pour proposer la mise en place d'un réseau de surveillance de la pollution des eaux. Cette demande a été formulée lors de la réunion du 4 mars 2014 du sous-groupe métrologie chargé de mettre en place des équipements métrologiques pour caractériser la nature et les flux de pollution dans la Loue. Les besoins exprimés sont les suivants :

- **Mettre en place un réseau de surveillance de la qualité des eaux** de surface et souterraine sur la rivière Loue en amont de Chenecey-Buillon afin de quantifier les flux de

pollution en azote (N), et phosphore (P) notamment. Les études et analyses ponctuelles ont vocation à s'appuyer sur les données extraites de la base. Le réseau est également un moyen de disposer d'un dispositif de prélèvements déjà en place pour organiser des campagnes, y compris en urgence, de recherche de molécules particulières (pesticides, polluants émergents,...).

- **Acquérir de la donnée en lien avec les pollutions suspectées d'après une première analyse des activités du bassin versant.** Le réseau se focalise donc dans un premier temps sur le suivi de l'azote et du phosphore, sachant qu'il a été dimensionné pour suivre d'autres types de contaminants comme les micropolluants. Le suivi en continu doit permettre avec le temps d'identifier des indicateurs simples pour suivre les évolutions de la qualité des eaux en réponse à la mise en œuvre de politiques publiques par exemple, ou les tendances hydrologiques (logique de réseau opérationnel au sens de la directive-cadre européenne sur l'eau (2000/60/CE, appelée DCE))

Dans ce cadre, **l'objectif opérationnel est alors d'obtenir rapidement un certain nombre d'éléments objectifs pour valider les premières hypothèses relatives à la contamination du milieu**, et orienter in fine les programmes de recherche en cours et à venir. Outre le suivi qui a pour but de collecter des données en vue d'améliorer la connaissance sur le transfert de contaminants dans les hydrosystèmes karstiques, ce type de réseau peut in fine servir de veille à l'évolution de la qualité des eaux.

1.2.3. Objectif du projet

L'objectif du projet QUARSTIC est de mettre en place un réseau de métrologie et suivre en continu la qualité des eaux souterraines et de surface sur le Doubs, la Loue, et le Lison, en se focalisant sur les nutriments. Les objectifs spécifiques du réseau sont de :

- **Mesurer les variations physico-chimiques des eaux** en continu et à haute fréquence afin de capter des dynamiques rapides non observables par un suivi classique à l'aide de préleveurs ;
- Constituer une **base de données durable de ces paramètres qualité** avec une diffusion de ces données à la fin du projet ;
- Réaliser un **bulletin d'information semestriel** illustrant les évolutions observées les mois précédents ;
- **Tester la validité d'une sonde spectrométrique UV-visible** permettant le suivi à haute fréquence de certains paramètres hydrochimiques (NO_3 , COT, MES, Ptot , PO_4) dans des conditions de transferts rapides lors des crues
- Faire des **préconisations pour l'optimisation et la pérennisation du réseau** (fréquence de prélèvement, analyses, sites, etc.) pour à terme, limiter le coût analytique d'un tel réseau en diminuant la fréquence des analyses réalisées en laboratoire.

Le projet d'une durée de 3 ans comprend quatre phases : instrumentation, gestion et maintenance des sites, bancarisation et validation des données, et optimisation du réseau. Ces phases et les tâches correspondantes sont listées dans l'illustration 2.

Phases du projet	Tâche	Responsable	Intervenants
Instrumentation	Génie civil (plateforme)	CD25	CD25
	Equipement des stations avec sondes et préleveurs	BRGM	BRGM, SMIX Loue
	Raccordement ERDF	SMIX Loue	SMIX Loue
Gestion et maintenance	Compagnonnage BRGM / SMIX Loue	BRGM	BRGM, SMIX Loue
	Maintenance	Année 1 : BRGM	BRGM, SMIX Loue
		Année 2 : SMIX Loue	SMIX Loue, BRGM
	Gestion des sites, calibration des équipements, récolte des données, conditionnement	SMIX Loue	SMIX Loue, BRGM
	Protocole d'échantillonnage pour analyses de NO ₃ , NH ₄ , NTK, Ptot, PO ₄ , COT, MES	CD25	QUALIO, SMIX Loue, BRGM
	Saisie et pré-traitement des données	SMIX Loue	SMIX Loue, BRGM
	Gestion de la sonde spectrométrique UV-visible	BRGM	BRGM
Bancarisation et validation des données	Création de la Base de données	BRGM	BRGM
	Développement / Traitement de données		
	Validation de la donnée et bancarisation		
	Test de la sonde spectrométrique UV-visible		
	Interprétation qualitative « niveau 1 »		
	Diffusion vers base de données publiques		
Optimisation du réseau	Préconisations pour optimiser l'acquisition des données et la gestion du réseau	BRGM	BRGM, SMIX Loue
	Préconisations pour optimiser les protocoles de suivi		BRGM, SMIX Loue, QUALIO

Illustration 2 – Description des tâches du projet

2. Acquisition des données

2.1. LOCALISATION DES SITES

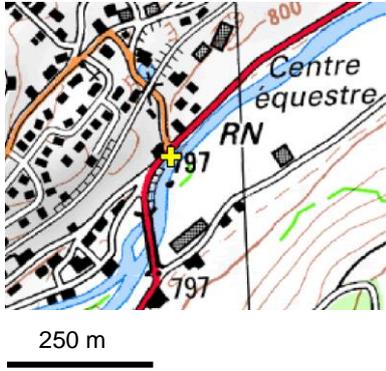
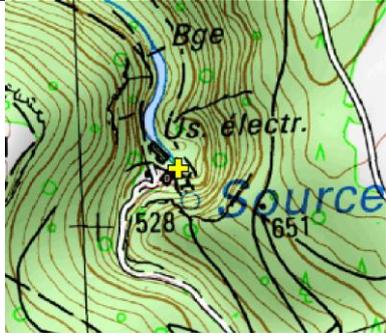
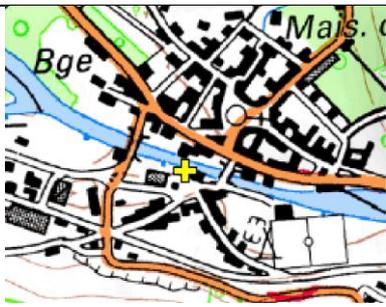
Les **5 sites du réseau QUARSTIC** (localisés sur l'illustration 3) sont les suivants :

- Le **Doubs à Arçon** sur le point amont de la zone des pertes entre Doubs et Ville-du-Pont qui alimente la source de la Loue. Ce point permet également de contrôler la tête de bassin du Doubs en aval de Pontarlier en vue d'élargir potentiellement le réseau à d'autres rivières karstiques comtoises dans l'avenir ;
- La **source de la Loue à la vasque** (station hydrométrique Loue vasque) qui totalise à elle seule 2/3 des débits des différentes arrivées d'eau de la zone d'émergence des sources de la Loue ;
- La **Loue à Vuillafans** qui permet de capter (en plus des sources de la Loue) les sources latérales qui drainent le faisceau salinois (Beume Archée, Grand Bief, Pontet, etc.) ;
- Le **Lison à Nans-sous-Sainte-Anne** qui totalise les arrivées d'eau de la source principale et de son trop-plein à la grotte Sarrazine ;
- La **Loue à Chenecey-Buillon** qui contrôle la partie « purement » karstique de la Loue. La ville de Besançon possède un captage pour l'AEP quelques centaines de mètres en aval de la station hydrométrique.



Illustration 3 – Localisation des stations QUARSTIC sur le bassin de la Loue

La localisation précise des stations est présentée en Illustration 4.

Station	Localisation sur fond SCAN25 IGN©	Installation (photos BRGM©)
Doubs à Arçon		
Source de la Loue		
Lison à Nans-sous-Sainte-Anne		
Loue à Vuillafans		

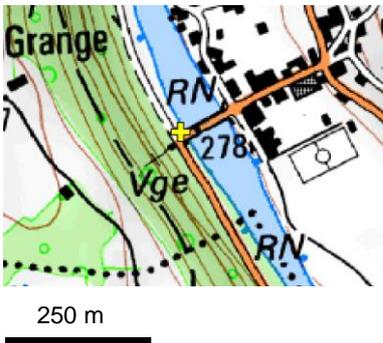
Station	Localisation sur fond SCAN25 IGN©	Installation (photos BRGM©)
Loue à Chenecey-Buillon		

Illustration 4 – Plan de situation des stations QUARSTIC

2.2. EQUIPEMENT ET MESURE

2.2.1. Suivi de base sur toutes les stations QUARSTIC

L'objectif du réseau est de suivre les paramètres physico-chimiques standards, les flux de nutriments, et les matières en suspension. Pour cela, le suivi de base couple un suivi à l'aide de sondes automatiques, avec un suivi ponctuel par préleveurs automatiques (Illustration 5).

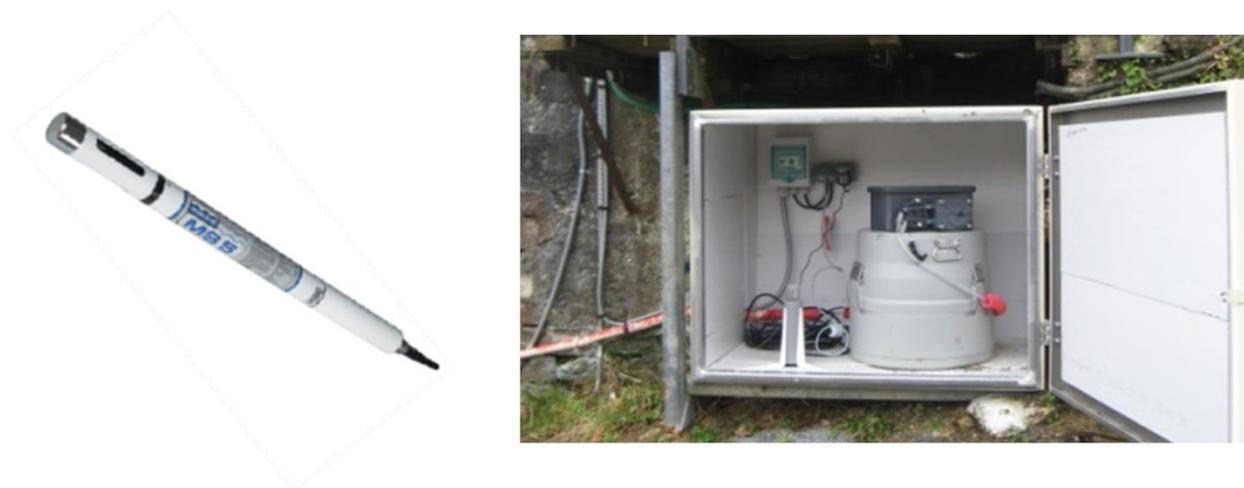


Illustration 5 – Instrumentation de base sur les stations QUARSTIC avec à gauche une sonde multi-paramètres (MS5 Hydrolab, OTT), et à droite un échantillonneur portable (3700, 24 flacons, ISCO).

L'équipement de chaque station comprend :

- une sonde multi-paramètres (MS5 Hydrolab, OTT) pour des mesures physico-chimiques en continu, à un pas de temps de 15 minutes. Les paramètres mesurés sont le niveau d'eau, la température, le pH, la conductivité électrique, la turbidité, et l'oxygène dissous.

Des mesures manuelles à l'aide d'une sonde multi-paramètre de terrain (MultiLine, WTW) sont effectuées ponctuellement pour la validation des données automatiques ;

- un échantillonneur (Echantillonneur portable 3700, 24 flacons, ISCO) pour des prélèvements d'eau (flacons composites journaliers à bi-hebdomadaires) pour l'analyse des teneurs en nutriments (NO_3 , NH_4 , N Kjeldahl, PO_4 , Ptot) et du carbone organique total (COT). Ce suivi journalier automatique est complété par des prélèvements manuels hebdomadaires pour l'analyse des matières en suspension (MES).

2.2.2. Test d'un suivi hydrochimique continu à l'aide d'une sonde spectrométrique UV-visible

En complément de ce suivi de base, opérationnel depuis fin 2015 sur les 5 stations, une sonde spectrométrique UV-Vis (spectro::lyser, s::can, Measuring Systems – cf. Illustration 6) a été mise en place pour une mesure du spectre (220-750 nm) à un pas de temps de 15 minutes. Conçu initialement pour le suivi en continu des NO_3 , COT et MES, des travaux récents (Etheridge et al. (2014) ont montré les bonnes performances de cette sonde pour un suivi continu d'autres paramètres tels que NH_4 , NO_2 , PO_4 et Ptot en milieu saumâtre. Les sondes à spectrométrie UV sont préconisées par l'United States Environmental Protection Agency (EPA¹) en remplacement des sondes électrochimiques lorsque le suivi chimique des eaux concerne un milieu carbonaté (les fortes teneurs en HCO_3 pouvant interférer avec NO_3). Afin de tester la fiabilité de cette sonde pour un suivi des eaux souterraines et des eaux de surface sur les bassins karstiques des rivières comtoises, la sonde a été installée dans un premier temps à la source de la Loue (eaux souterraine) du printemps 2016 au printemps 2017 puis à la station de la Loue à Chenecey-Buillon (eaux de surface) à partir du printemps 2017.



Illustration 6 – Installation de la sonde à spectrométrie UV-Vis (spectro::lyser, s::can, Measuring Systems), à la source de la Loue (photo BRGM©)

¹ http://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?address=nhsr&dirEntryId=212368

2.2.3. Synthèse du matériel mis en place et des mesures effectuées

Le matériel en place sur le réseau QUARSTIC est présenté dans l'illustration 7.

Type de suivi	Matériel	Paramètres mesurés	Période de mesure/échantillonnage	Stations	Date de mise en service
Physico-chimique	Sonde multiparamètres (MS5, OTT)	conductivité électrique, température, pression, turbidité, O ₂ diss., pH	15 minutes	Doubs à Arçon, Source de la Loue à la vasque, Loue à Vuillafans, Lison à Nans, Loue à Chenecey	Depuis décembre 2015
Hydro-chimique	Echantillonneur automatique (3700, ISCO)	NO ₃ , PO ₄ , P total, N Kjeldahl, NH ₄ , COT	1 à 4 jours (flacons composites de 4 prélèvements)		
	Prélèvement manuel	MES	1 semaine	Source de la Loue à la vasque Loue à Chenecey	De mai 2016 à mars 2017
Sonde spectrométrique UV-Vis (spectro::lyser, s::can)	Tests pour suivi NO ₃ , COT, MES, NH ₄ , PO ₄ , Ptot	15 minutes	depuis avril 2017		

Illustration 7 – Matériel de suivi mis en place sur le réseau QUARSTIC et mesures effectuées

2.3. PROTOCOLE D'ACQUISITION DES DONNEES

Un guide méthodologique sur les procédures de terrain à suivre dans le cadre du projet QUARSTIC a été rédigé par le BRGM en collaboration avec le SMIX Loue. Ce protocole couvre l'ensemble des tâches de l'acquisition des données par le SMIX Loue jusqu'à leur transmission au BRGM pour la validation et la bancarisation (Illustration 8 et rapport BRGM/RP-65874-FR).

Prélèvement d'échantillons	Méthode de prélèvement
	Conditionnement des échantillons
	Stockage des échantillons
Instrumentation	Programmation de l'instrumentation
	Maintenance de l'instrumentation
	Calibration des sondes
	Téléchargement des données
Organisation logistique	Maintenance des sites
	Organisation des tournées (fréquence, tâche à effectuer...)
	Fiche d'intervention terrain
	Normalisation des dénominations
Traitement informatique des données	Structuration des données (arborescence)
	Traitement des données numériques (programme Excel@...)
	Formatage des données pour bancarisation dans base de données BRGM

Illustration 8 – Tâches couvertes par le protocole d'acquisition de données

Ce protocole est accompagné d'un outil développé par le BRGM dans le cadre du projet sous la forme d'un programme Microsoft Excel®, qui automatise les tâches de manipulation et de traitement de données. Cet outil permet de minimiser le temps d'intervention et limiter les erreurs qui pourraient être introduites dans le prétraitement manuel des données. Ces données sont ensuite bancarisées dans la base de données BRGM (voir Chapitre 3). Ce protocole et le programme associé contribuent à la démarche qualité du BRGM et garantissent la fiabilité des données du réseau QUARSTIC et leur traçabilité.

2.4. ANALYSES CHIMIQUES

Les échantillons d'eau sont analysés par le laboratoire QUALIO à Besançon, accrédité par le COFRAC et agréé par les Ministères des Affaires sociales et de la Santé ainsi que du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie (<http://sciences.univ-comte.fr/pages/fr/menu3795/recherche/qualio-analyses-et-environnement-16867-15668.html>).

L'illustration 9 présente les méthodes analytiques pour chacun des paramètres, ainsi que les incertitudes et limites de détection et de quantification.

Les échantillons sont analysés au maximum 11 jours après la date du prélèvement. Ce délai est très acceptable compte tenu des contraintes du réseau de surveillance (relevés des stations hebdomadaires) et des temps de conservations préconisés.

Paramètres			Méthode analytique					Temps de Conservation avant analyse (jour) (* à pH = 2)
Nom	Dénomination	Unité	Norme	Méthode	LQ	LD	Incertitude à 3 x LQ (%)	
Nitrate	NO ₃	mg/L	NF EN ISO 10304-1	Chromatographie ionique	0.50	0.167	10.3	7*
Ammonium	NH ₄	mg/L	NF T 90-015-2	Colorimétrie au bleu d'anophénol	0.01	0.003	20.1	14*
Azote Kjeldahl	NTK	mg(N)/L	NF EN 25663	Minéralisation, distillation	1.00	0.333	14.4	30*
Phosphate	PO ₄	mg/L	NF EN ISO 6878	Méth. interne Colorimétrie	0.02	0.007	10.6	30*
			NF EN ISO 10304-1	Chromatographie ionique	0.02	0.007	6.7	30*
Phosphore totale	P _{tot}	mg/L	NF EN ISO 6878	Méth. interne Colorimétrie	0.01	0.003	9.1	30*
			NF EN ISO 11885	ICP OES	0.02	0.007	11.9	30*
Carbone organique totale	COT	mg(C)/L	NF EN 1484	Analyseur de carbone	0.10	0.033	15.5	7*
Matières en suspension	MES	mg/L	NF EN 872	Gravimétrie	2.00	0.667	12.8	2

Illustration 9 – Paramètres analysés par le laboratoire QUALIO (Besançon) ; méthode analytique et limites de quantification (LQ), limites de détection (LD)

Au cours de l'année 2016, un appareil de mesures de QUALIO est tombé en panne, ce qui explique que les analyses de phosphate et de phosphore total ont été respectivement réalisées en chromatographie ionique norme NF EN ISO 10304-1 (13.5% des analyses) et en ICP-OES norme NF EN ISO 11885 (15% des analyses) au lieu de la méthode de colorimétrie habituellement utilisé (NF EN ISO 6878). L'impact de ce changement de méthodes sur les données a été contrôlé comme illustré en Annexe 1.

3. Bancarisation et validation des données

3.1. BASE DE DONNEES

3.1.1. Structure de la base

Une base de données locale et interne (BD QUARSTIC) sous Microsoft Access© a été développée (Illustration 10 et rapport BRGM/RP-65874-FR) afin de :

- centraliser et structurer les données QUARSTIC ainsi que les données externes nécessaires à leur validation ;
- effectuer des calculs et croisements de données (calculs de flux, statistiques de base...);
- exporter des données croisées vers des logiciels de traitement de données (Matlab©, ArcGis©...) pour l'analyse et la validation des données;
- exporter les données dans un format standard compatible avec les bases de données nationales (ex. format SANDRE)

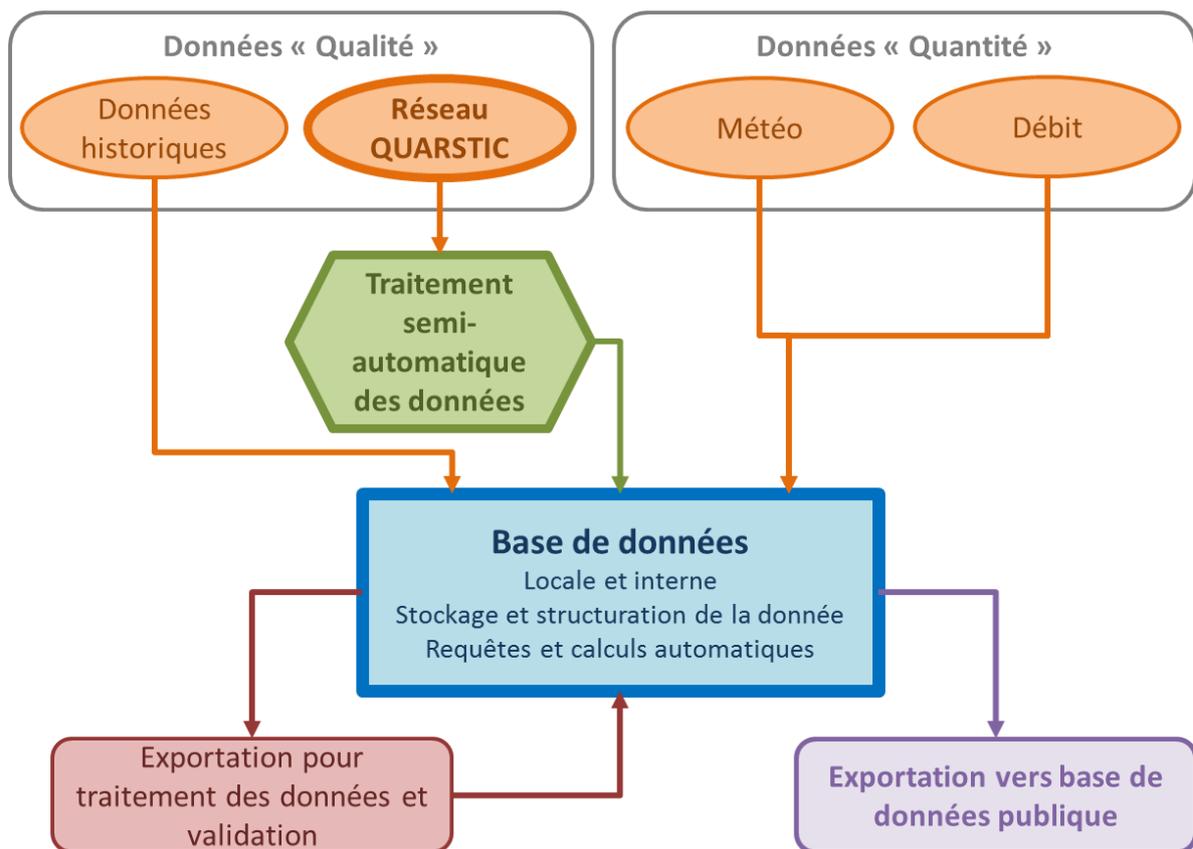


Illustration 10 – Structure de la base de données QUARSTIC

3.1.2. Synthèse du nombre de données

A la date du 1^{er} mars 2017, la base de données QUARSTIC bancarise 8464 analyses chimiques, 851 0115 mesures physico-chimiques automatiques, 811 mesures physico-chimiques manuelles et 23 938 mesures de spectres UV-vis. (Illustration 11).

Type de mesure	Paramètre	Doubs à Arçon	Loue à Chenecey	Lison à Nans	Source de la Loue	Loue à Vuillafans	Total
Analyse chimique	Nitrate	199	340	186	395	246	1366
	Ammonium	200	343	192	396	247	1378
	Azone Kjeldahl	200	336	183	394	237	1350
	Phosphate	200	343	192	397	247	1379
	Phosphore totale	200	344	192	397	247	1380
	Carbone organique totale	206	343	192	396	245	1382
	Matières en suspension	40	52	43	52	42	229
	Total	1245	2101	1180	2427	1511	8464
Sonde automatique multi-paramètre	Conductivité	25978	40841	32644	37733	33007	170203
	Température	25978	40841	32644	37733	33007	170203
	Turbidité	25978	40841	32644	37733	33007	170203
	Oxygène dissous	25978	40841	32644	37733	33007	170203
	pH	25978	40841	32644	37733	33007	170203
	Total	129890	204205	163220	188665	165035	851015
Sonde manuelle multi-paramètre	Conductivité	33	32	32	33	32	162
	Température	34	33	33	34	33	167
	Turbidité	33	33	32	34	33	165
	Oxygène dissous	31	30	30	30	31	152
	pH	33	33	32	34	33	165
	Total	164	161	159	165	162	811
Sonde UV-vis	longueurs d'onde [220 - 732.5 nm]	-	-	-	23938	-	23938

Illustration 11 – Inventaire par station des données collectés dans la base de données sur la période Décembre 2015 - Février 2017

3.1.3. Présentation des exports pour validation et traitement des données

La base de données QUARSTIC permet d'effectuer des requêtes croisées nécessaires à la validation et aux traitements des données. L'illustration 12 les synthétise en distinguant celles qui portent dans un premier temps sur le contrôle des données et leur validation, et dans un second temps sur l'export pour définir les indicateurs descriptifs, estimer les flux, calibrer la sonde UV-vis, réaliser le bulletin d'information, et alimenter la base de données publiques.

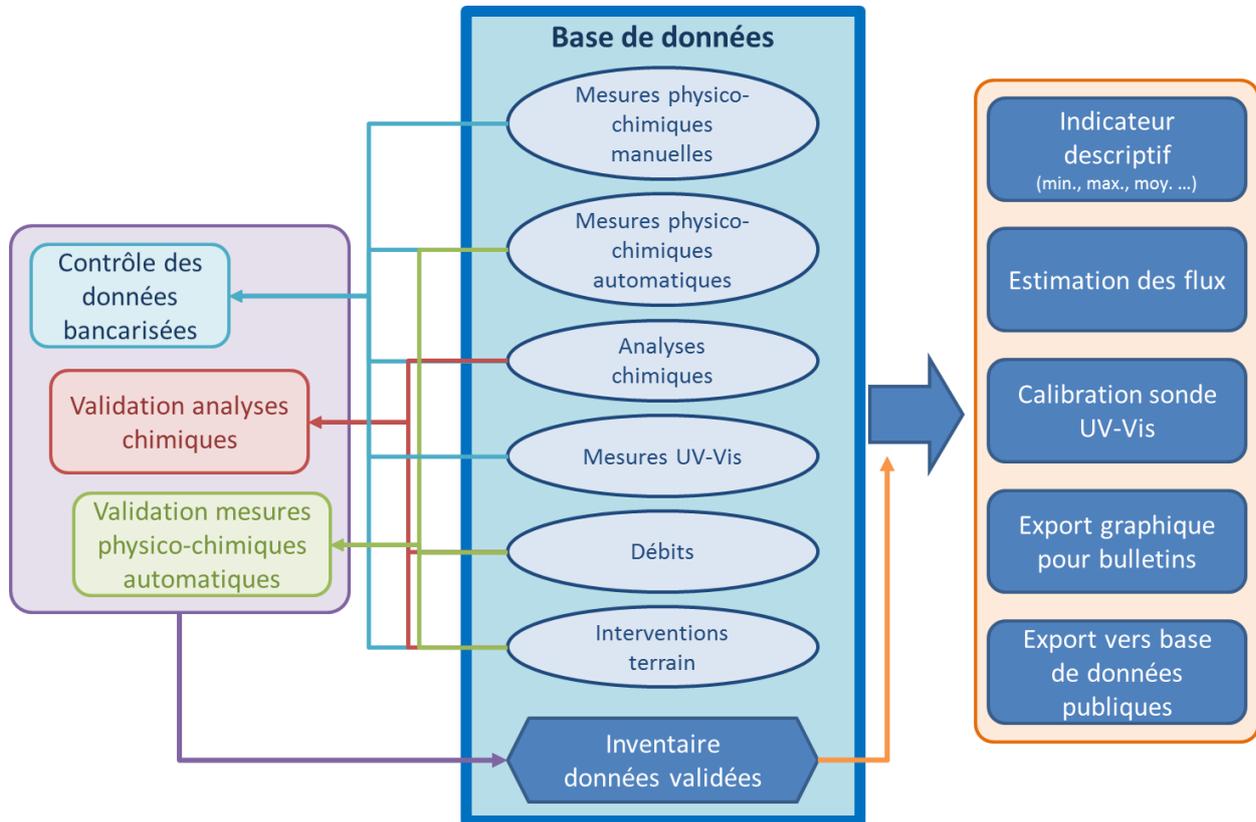


Illustration 12 – Représentation schématique des exports réalisés dans la base de données QUARSTIC

3.2. METHODE DE VALIDATION DES DONNEES

3.2.1. Stratégie de validation des données

a) Niveaux de qualification des données

La validation des données acquises dans le cadre du projet a pour objectif de les qualifier selon trois niveaux :

- Qualification correcte : les données seront diffusées tel quel ;
- Qualification incertaine : les données seront diffusées tel quel en tant que données incertaines ; ces données peuvent être requalifiées de correcte ou incorrecte à terme ;
- Qualification incorrecte : les données ne seront pas diffusées.

Quel que soit le niveau de qualification, l'ensemble des données sera conservé sur la base interne BRGM.

b) Méthodes de validation

Deux types de méthodes de validation sont réalisés sur les données du réseau QUARSTIC :

- **Contrôle automatique (pour les paramètres physico-chimiques uniquement)** : du fait de l'acquisition de paramètres en continu à hautes fréquences (15 minutes), le contrôle manuel des paramètres physico-chimiques est précédé par un premier contrôle automatique, permettant de filtrer une partie des données aberrantes sur de longues séries de données ;
- **Contrôle manuel des données atypiques pour tous les paramètres physico-chimiques et hydrochimiques** : ce contrôle visuel porte sur les temps de passage lors des interventions terrain (récolte des données, maintenance...), sur les dérives possibles en comparaison des données manuelles, sur le contrôle des données aberrantes liées aux dérives hebdomadaires, sur la modification des conditions in-situ (colmatage des crépines), pannes, etc. Une étude sur le conditionnement des échantillons prélevés automatiquement (influence de l'acidification sur la conservation des échantillons), ainsi qu'un test sur l'influence du protocole analytique sont présentés en Annexe 1.

3.2.2. Suivi physico-chimique automatique

a) Mise au point d'une fonction de validation pour un filtrage automatique

Une fonction de validation automatique de la donnée acquise en continu a été développée pour filtrer les données aberrantes des séries temporelles hautes fréquences (données des sondes automatiques MS5, OTT). Son fonctionnement basé sur la définition de seuil d'erreur est présenté sur l'illustration 13 et comprend les étapes suivantes :

- Détection sur la série brute $x(t)$ des périodes d'intervention sur la station sur une plage de +/- 1 heure
- Calcul de la moyenne mobile $\mu_{x_1}(t)$ de la série $x_1(t)$ correspondant à $x(t)$ filtrée des périodes d'intervention (avec un fenêtrage calibré pour chaque station et chaque variable)
- Filtrage des pics « solitaires » : définition d'une variable erreur Er_{x_1} comme suit :

$$Er_{x_1}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } \frac{\mu_{x_1}(t-1) + \mu_{x_1}(t+1)}{2} \times (1 - n) \leq x(t) \leq \frac{\mu_{x_1}(t-1) + \mu_{x_1}(t+1)}{2} \times (1 + n) \\ 1 & \text{sinon} \end{cases}$$

avec n le seuil défini pour chaque variable et chaque station

- Calcul de la moyenne mobile $\mu_{x_2}(t)$ de la série $x_2(t)$ correspondant à $x_1(t)$ filtrée des pics « solitaires » (avec le même fenêtrage que pour le calcul de $\mu_{x_1}(t)$)
- Filtrage à partir de l'écart à la "moyenne mobile": définition d'une variable erreur Er_{x_2} comme suit :

$$Er_{x_2}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } \mu_{x_2}(t) \times (1 - n) \leq x(t) \leq \mu_{x_2}(t) \times (1 + n) \\ 1 & \text{sinon} \end{cases}$$

- la série $x_3(t)$, correspondant à $x_2(t)$ filtrée à partir de l'écart à la « moyenne mobile », constitue la variable corrigée.

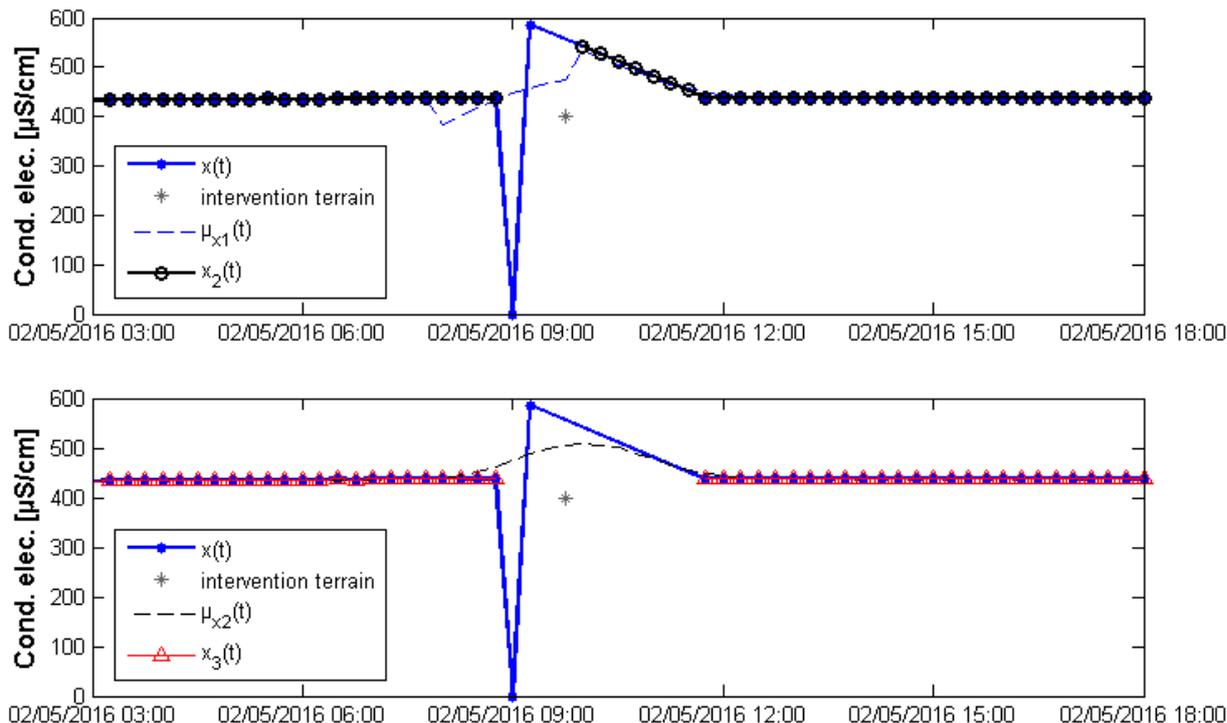


Illustration 13 – Exemple de filtrage automatique des données brutes (en bleu) sur la conductivité électrique à Chenecey-Buillon ; la première étape (en haut) filtre les pics isolés (en noir) et la seconde étape (en bas) filtre les valeurs aberrantes à partir de l'écart à la moyenne mobile (en rouge)

b) Exemple de filtrage automatique des données

L'illustration 14 présente le résultat de l'application de ces deux filtres pour retirer les valeurs aberrantes (pics isolés et valeurs trop écartées de la moyenne mobile) sur la chronique de conductivité électrique à Chenecey-Buillon en 2016. La courbe bleue présente les données brutes marquées par de nombreuses valeurs aberrantes (conductivité à 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) signifiant un retrait de la sonde lors des passages pour maintenance/relevé des données. Le résultat (en rouge) montre que les filtres appliqués permettent de filtrer la grande majorité de ces données.

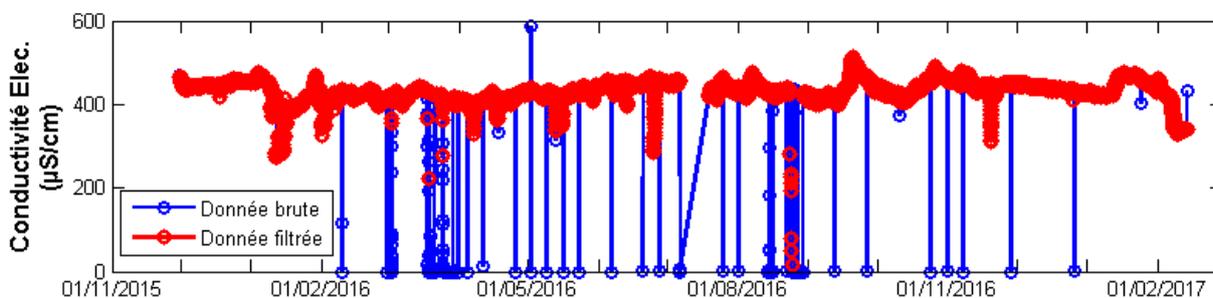


Illustration 14 – Filtrage automatique des données de conductivité électrique à Chenecey-Buillon en 2016

4. Résultats des suivis sur l'année 2016

4.1. PRESENTATION DES DONNEES

Dans ce chapitre, sont présentées les données acquises dans le cadre du réseau QUARSTIC pour l'année 2016 (sont également incluses les premières données obtenues fin 2015 lors de la phase d'instrumentation). Les données qualifiées de correcte ou incertaine sont affichées (seules les données incorrectes ne sont pas présentées)

Sur chacune des figures illustrant les variations physico-chimiques, sont représentées les évolutions au pas de temps d'acquisition – à 15 minutes – et la moyenne journalière pour une meilleure lisibilité des données sur une année. Pour les données chimiques, la totalité des données (journalières ou bi-hebdomadaires) est affichée.

Les données QUARSTIC sont présentées avec les données hydrologiques collectées sur le bassin de la Loue. Sont présentées les données pluviométriques journalières fournies par Météo France :

- Station de Levier [poste 25334001]

ainsi que les données de débit au droit des stations QUARSTIC, fournies par la DREAL Bourgogne-Franche-Comté :

- Source de la Loue à Ouhans² : débit estimé à partir de la relation débit-débit entre la station de la Loue à Mouthier (station EDF) et celle de la source de la Loue au canal [code Banque Hydro U2604060] (cf. relation dans le rapport BRGM/RP-63844-FR)
- Loue à Vuillafans : débit au droit de la station [code Banque Hydro U2604030]
- Loue à Chenecey-Buillon : débit au droit de la station [code Banque Hydro U2624010]
- Lison à Nans : débit au droit de la station [code Banque Hydro U2615820]
- Doubs à Arçon : débit estimé comme la somme des débits des deux stations du Doubs à Doubs [code Banque Hydro U2022020] et du Drugeon à Vuillecin [code Banque Hydro U2035025].

4.2. SUIVI PHYSICO-CHIMIQUE

4.2.1. Température

L'évolution de la température de l'eau en 2016 est présentée sur l'illustration 15. Globalement, on distingue un cycle annuel auquel se superpose des variations journalières visibles sur les mesures au pas de temps de 15 minutes. Les eaux souterraines (ESO) mesurées à la source de la Loue varient entre 8.5 et 12.5 °C. La température mesurée sur le Lison à Nans est fortement régulée par l'origine souterraine proche de la source du Lison (1 km en amont) mais des variations journalières de +/-5 °C sont visibles sur les données estivales au pas de temps de 15 minutes.

² La source de la Loue à la vasque a été récemment instrumentée pour des mesures de débit par la DREAL Bourgogne-Franche-Comté, mais les données n'étaient pas encore disponibles au moment de la rédaction de ce rapport.

Par ailleurs, l'évolution des eaux superficielles (ESU) de la Loue à Vuillafans est fortement régulée par les ESO, contrairement au Doubs à Arçon et à la Loue à Chenecey où les variations saisonnières ont plus d'amplitude que les ESO. Les minima sont observés en hiver entre janvier et mars, et les valeurs estivales peuvent dépasser 18 °C sur l'aval des rivières (Doubs à Arçon et Loue à Chenecey), avec des moyennes journalières à 22 °C sur le Doubs à Arçon et jusqu'à 25°C pour un pas de temps de 15 minutes.

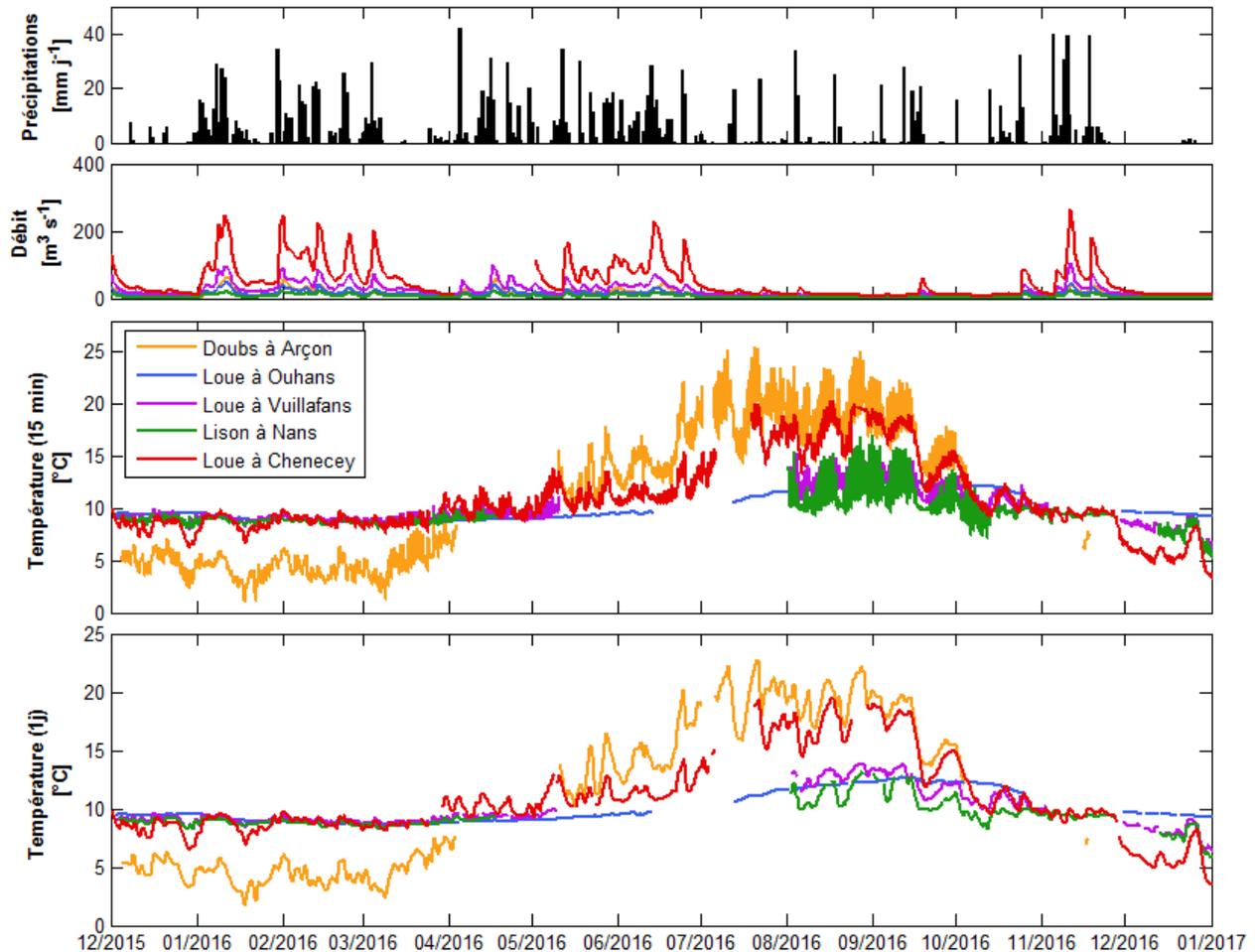


Illustration 15 – Evolution de la température de l'eau sur l'année 2016

4.2.2. Conductivité électrique

L'évolution de la conductivité électrique de l'eau (à 25°C) en 2016 est présentée sur l'illustration 16. Les évolutions sur les stations de la Loue et du Lison sont dans la même gamme de valeur entre globalement 400 et 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, indiquant une forte contribution des ESO aux ESU tout au long de l'année. La station du Doubs à Arçon est moins minéralisée, avec des valeurs entre 300 et 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, liée à la situation de son bassin d'alimentation plus en altitude. En effet, il existe un gradient altitudinal inversement proportionnel à la minéralisation des ESO et ESU du massif du Jura (cf. Calmels, 2007).

Les plus fortes variations se produisent lors des crues avec une forte dilution de la minéralisation de l'eau engendrant des baisses jusqu'à 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en quelques heures. Ces dilutions observées uniquement pour les ESU sont le résultat d'apports d'eau de pluie très peu minéralisées, traduisant la contribution ponctuelle du ruissellement de surface suite aux pluies.

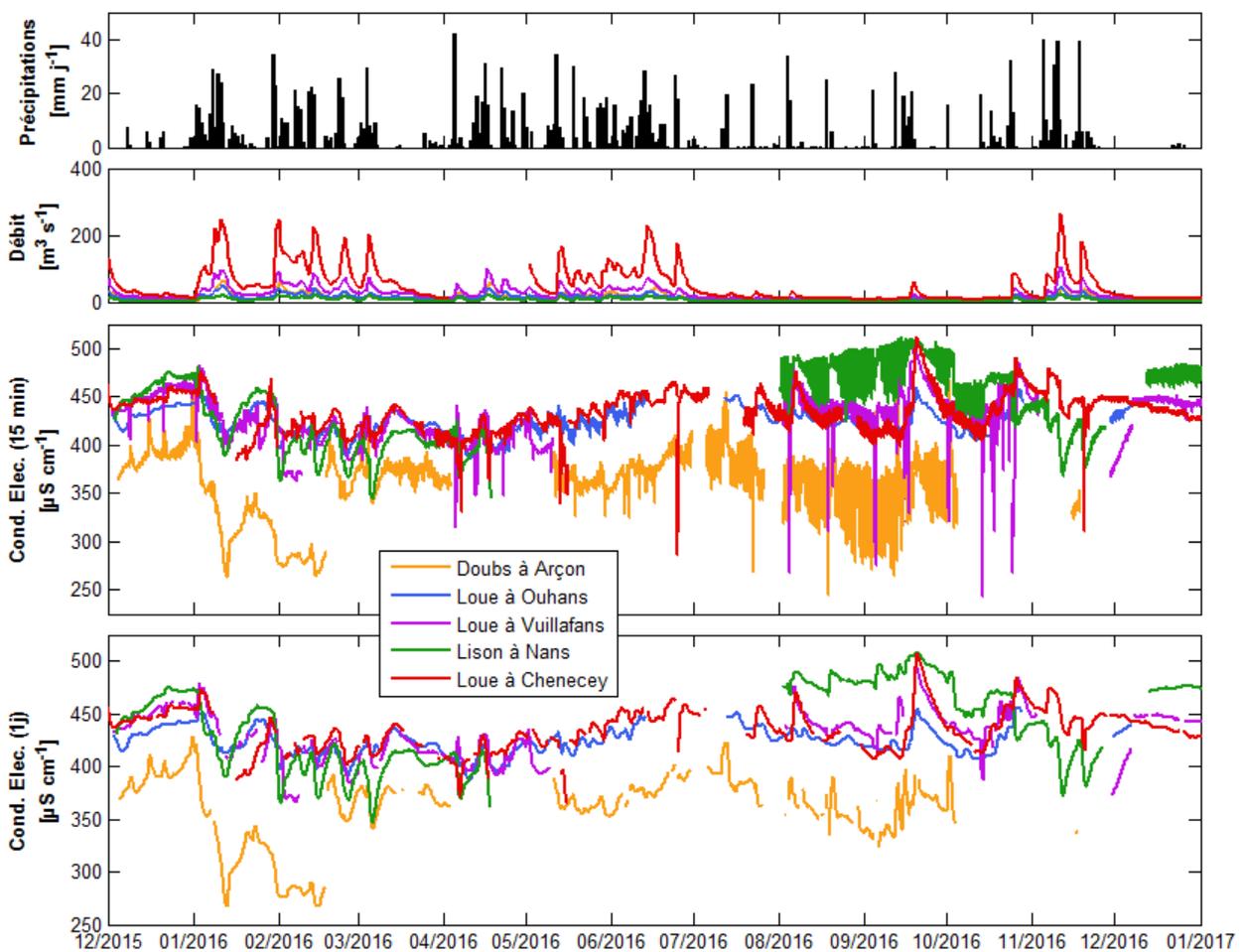


Illustration 16 – Evolution de la conductivité électrique de l'eau sur l'année 2016

4.2.3. pH

L'évolution du pH de l'eau en 2016 est présentée sur l'illustration 17. Les évolutions du pH pour les eaux de rivière varient entre 7.5 et 8.5 et autour de pH=7 pour les eaux de la source de la Loue. Le pH à Vuillafans à partir d'août 2016 semble élevé pour des eaux de surface indiquant une probable dérive de la mesure à partir d'août 2016.

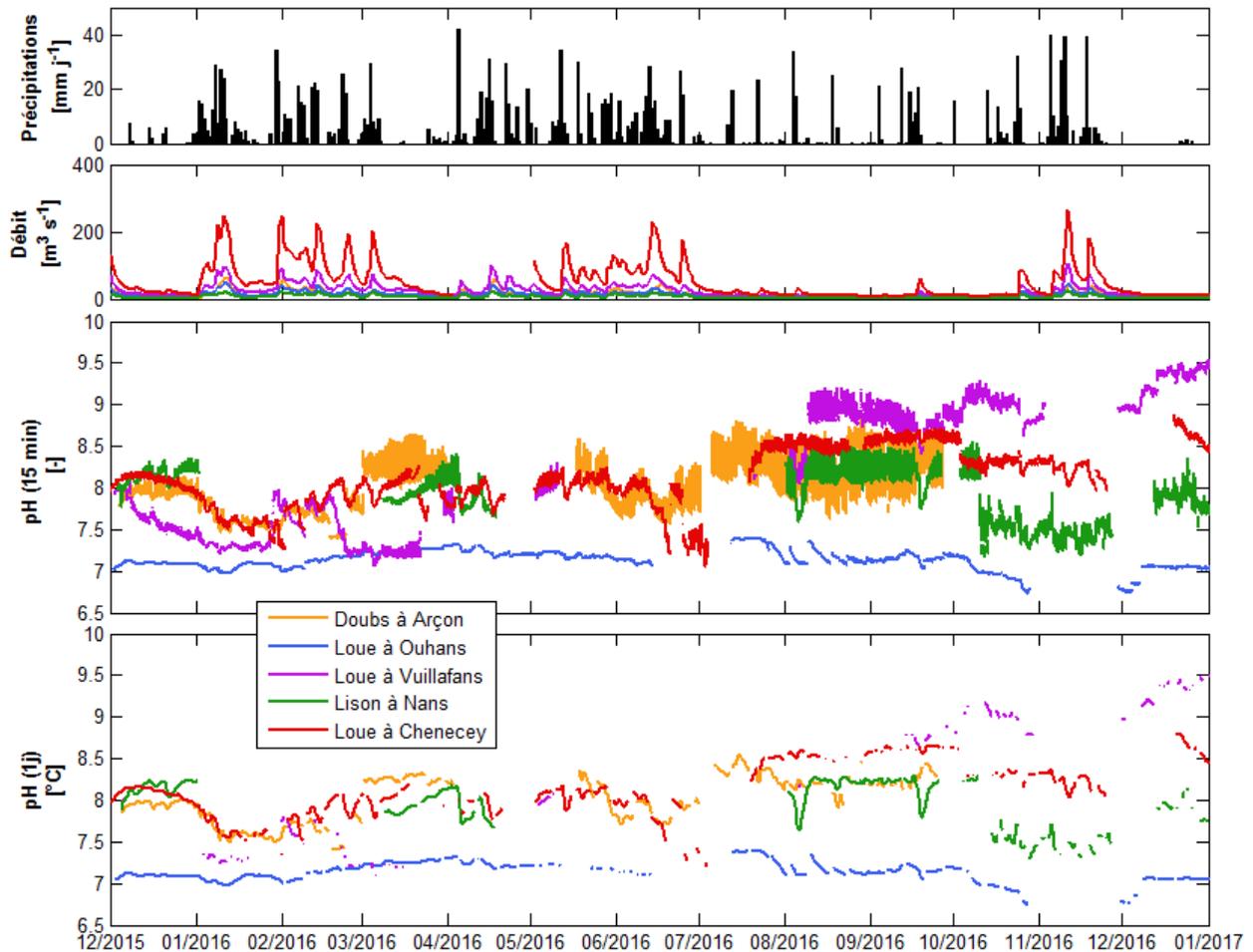


Illustration 17 – Evolution du pH de l'eau sur l'année 2016

4.2.4. Turbidité

L'évolution de la turbidité de l'eau en 2016 est présentée sur l'illustration 18. La présence de turbidité est essentiellement liée à l'apparition des crues. Pour autant, l'amplitude des pics de turbidité n'est pas forcément liée à celle des crues et varie fortement selon les stations et dans le temps pour une même station. Un pic très important à plus de 1000 NTU s'est produit à Chenecey-Buillon le 25 juin 2016 et est à mettre en relation avec les inondations de type torrentielle avec coulée de boue (et effondrements) survenues suite aux orages du 24 et 25 juin à Maisières-Notre-Dame.

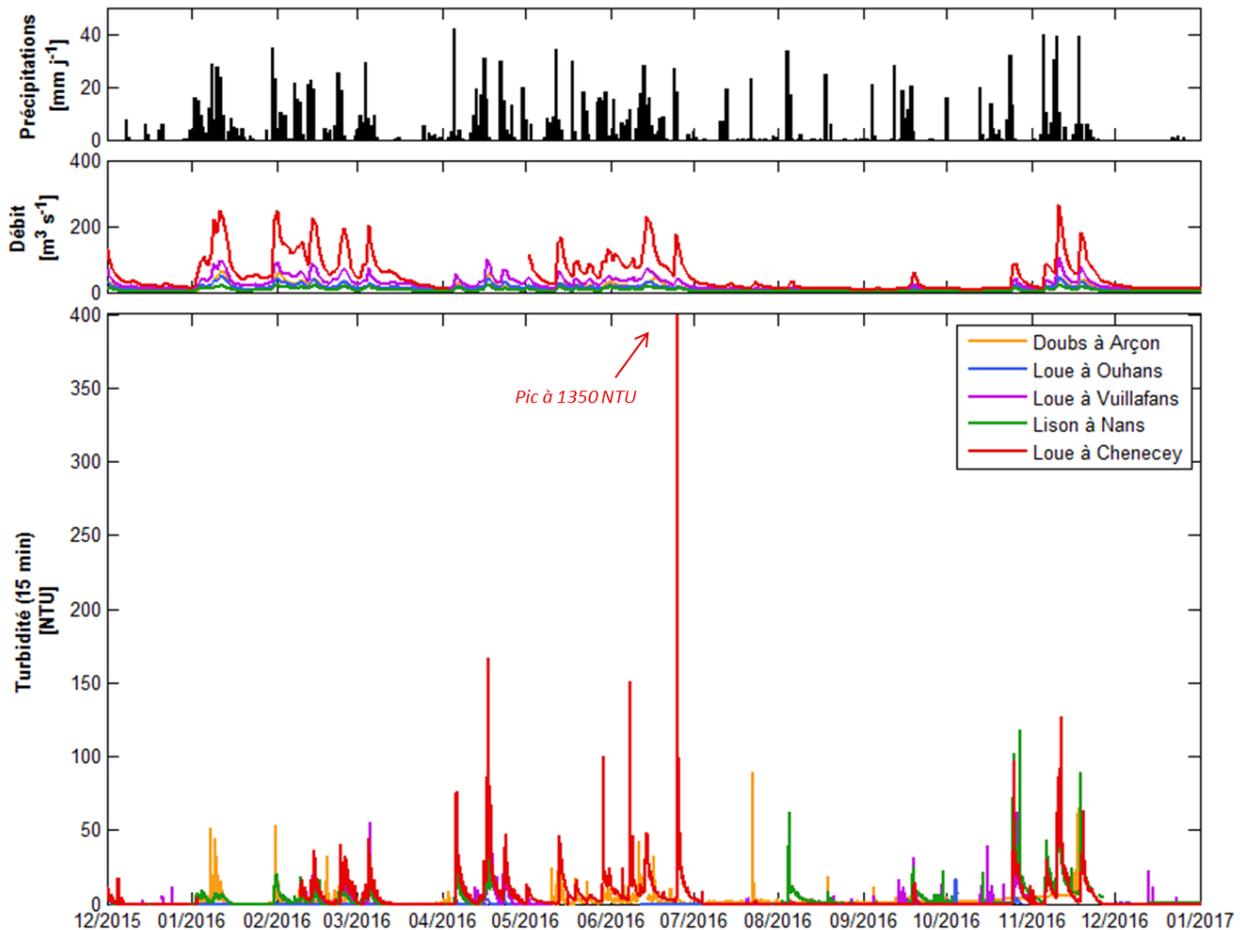


Illustration 18 – Evolution de la turbidité de l'eau sur l'année 2016

4.2.5. Oxygène dissous

L'évolution de la concentration en oxygène dissous exprimé en taux de saturation (%) dans l'eau en 2016 est présentée sur l'illustration 19. La moyenne journalière du taux de saturation des stations oscille autour de 100% pour les ESU et entre 65 et 90 pour les ESO (source de la Loue). Les variations diurnes (observables sur les données à 15 minutes) apparaissent principalement en étiage et peuvent être très fortes sur les tronçons de cours d'eau où l'on observe les plus fortes amplitudes thermiques infra-journalières (entre 50 et 200% sur le Doubs à Arçon). Elles se caractérisent par une production en O₂ le jour (valeurs > 100%) par assimilation chlorophyllienne, et une perte en O₂ la nuit (valeurs < 100%) par respiration et décomposition de la matière organique. En période de crue, on observe une légère diminution de la concentration en O₂ pour les ESU lors de certains épisodes et au contraire une augmentation pour les ESO (source de la Loue).

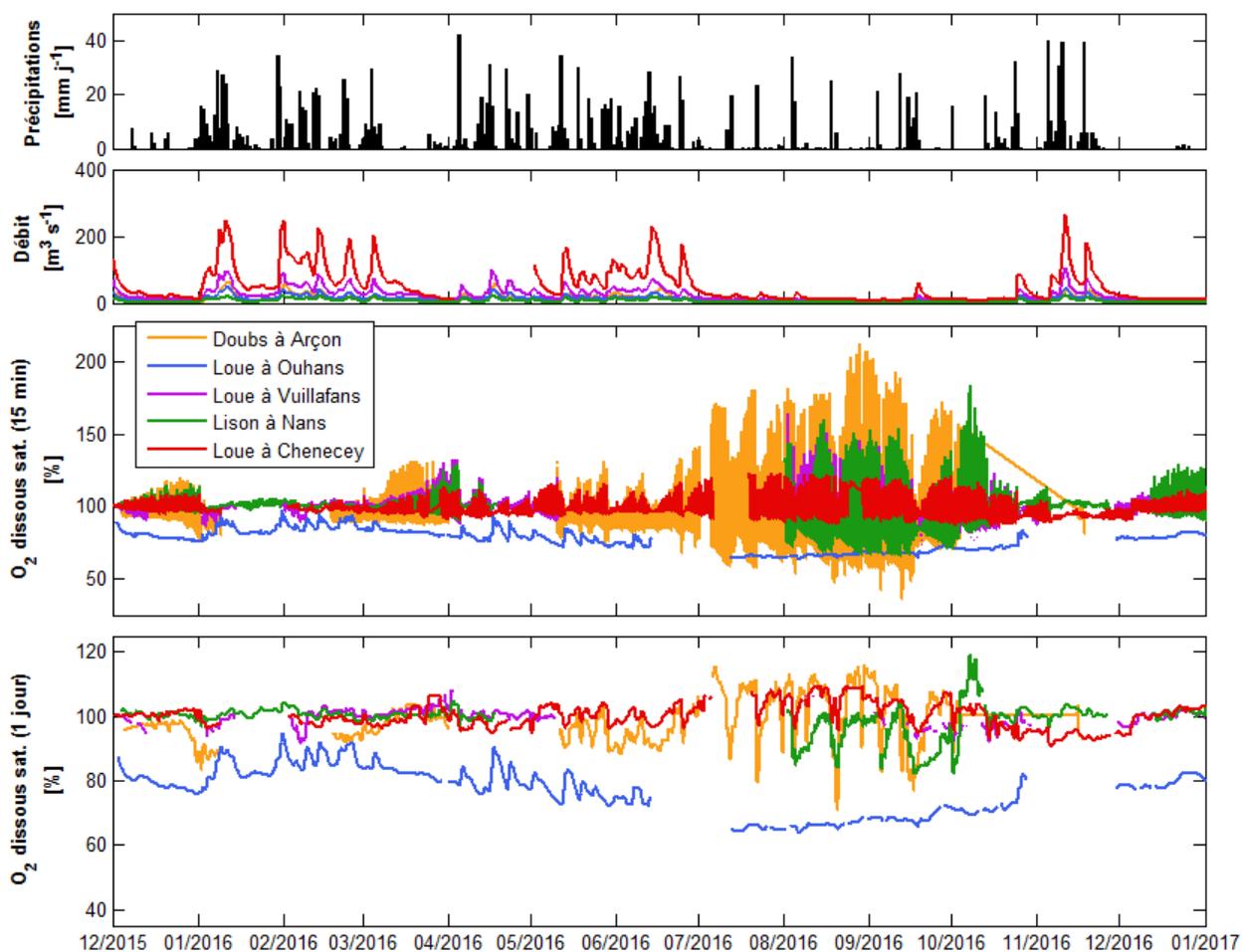


Illustration 19 – Evolution du taux de saturation en oxygène sur l'année 2016

4.2.6. Synthèse & comparaison inter-sites

a) A l'échelle annuelle calendaire

Une synthèse des données physico-chimiques acquises en continu est donnée dans l'illustration 20 sous la forme de boîtes à moustache pour chaque paramètre et chaque station. Pour chaque boîte, la barre horizontale représente la médiane, les bords inférieurs et

supérieurs de la boîte représentent respectivement le premier et troisième quartile, la barre verticale représente les valeurs adjacentes, et les valeurs extrêmes sont représentés par des cercles individuels.

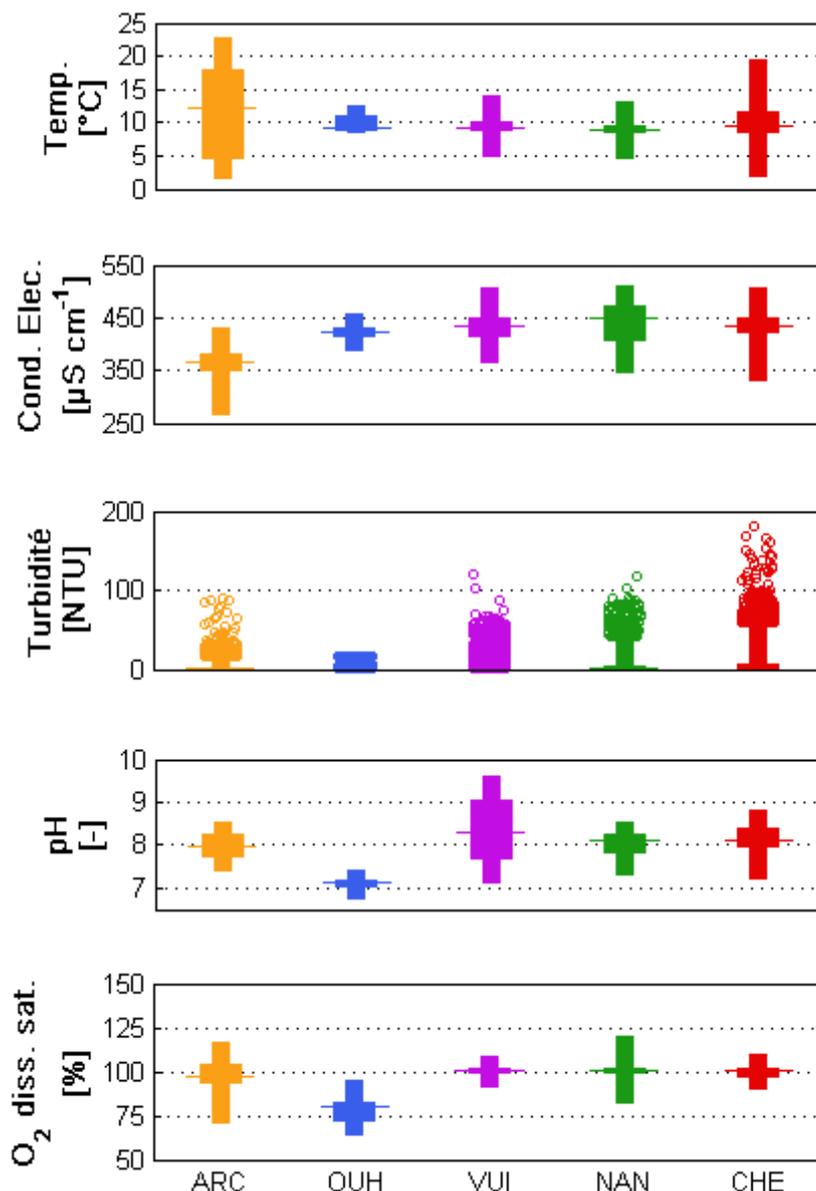


Illustration 20 – Figure boîtes à moustache par paramètre et par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans ; CHE = Chenecey) ; les valeurs extrêmes sont représentées par des cercles

Cette figure permet d'illustrer la variabilité de la distribution des mesures pour chaque paramètre et chacune des stations. En complément, l'illustration 21 présente les quartiles et valeurs adjacentes (extraite des boîtes à moustache de l'illustration 20) pour mieux caractériser la variabilité spatiale de la distribution de chaque paramètre.

		ARC	OUH	VUI	NAN	CHE
Temp. [°C]	Valeur adj. haute	22.72	12.57	13.87	13.19	19.5
	3ème quartile	17.86	11.03	9.99	9.43	11.52
	Médiane	12.101	9.28	9.13	8.9	9.59
	1er quartile	4.78	8.82	8.81	8.63	8.52
	Valeur adj. Basse	1.76	8.47	5.01	4.63	2.09
Cond. Elec. [µS/cm]	Valeur adj. haute	428	456	504	509	507
	3ème quartile	381	432	447	473	448
	Médiane	366	421	432	448	435
	1er quartile	349	415	416	409	422
	Valeur adj. Basse	267	387	365	346	330
Turbidité [NTU]	Valeur adj. haute	28.8	0	0	79.1	107.7
	3ème quartile	1.4	0	0	3.8	5.3
	Médiane	0.7	0	0	0.7	0
	1er quartile	0	0	0	0	0
	Valeur adj. Basse	0	0	0	0	0
pH [-]	Valeur adj. haute	8.53	7.39	9.6	8.5	8.7
	3ème quartile	8.23	7.19	9.04	8.22	8.4
	Médiane	7.98	7.12	8.31	8.1	8.12
	1er quartile	7.75	7.05	7.71	7.85	7.98
	Valeur adj. Basse	7.4	6.74	7.11	7.29	7.2
O2 diss. sat. [%]	Valeur adj. haute	116	95	108	119	109
	3ème quartile	103	82	101	101	102
	Médiane	97	79	100	100	100
	1er quartile	93	72	98	99	97
	Valeur adj. Basse	70	64	91	82	90

Illustration 21 – Quartiles et valeurs adjacentes des paramètres par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans ; CHE = Chenecey)

A partir de la comparaison de ces différents indicateurs nous observons :

- Des **amplitudes de variations journalières de température de plus en plus fortes sur les tronçons aval de rivière** (Doubs à Arçon et Loue à Chenecey). Cela met en évidence l'intérêt de la **régulation de la température des ESU par les ESO à l'amont** (Loue à Ouhans & Vuillafans et Lison à Nans), mais pose la question des **caractéristiques physiques des cours d'eau sur l'aval (seuils, berges, ripisylves)** et de leur rôle sur l'évolution saisonnière de la température de l'eau, avec notamment un fort réchauffement estival.
- Une **minéralisation (conductivité électrique) de l'eau plus faible sur le Doubs que sur la Loue et le Lison**, avec des amplitudes de variation plus fortes pour les ESU

comparé aux ESO (source de la Loue). Ces différences illustrent **des origines de l'eau différentes entre bassins versants** avec des eaux provenant de la Haute-Chaîne qui sont moins minéralisées que celles provenant des plateaux.

- Une **turbidité de l'eau cantonnée aux épisodes de crues**, avec de fortes valeurs extrêmes pour Chenecey-Buillon liée à l'épisode d'inondation de type torrentiel du 24-25 juin 2016 sur le bassin. Les écarts de niveau de turbidité entre les stations renvoient aux questions sur l'origine des matières en suspension, et notamment d'une érosion physique et chimique des réservoirs souterrains (origine souterraine), d'une érosion des versants (origine pédologique) ou d'une érosion de berges.
- Un **pH** autour de 7 pour les ESO et de 8 à 8.5 pour les ESU
- Une meilleure **oxygénation** des ESU que des ESO avec des amplitudes de variation plus fortes pour les stations de rivière en étiage (Doubs à Arçon et Lison à Nans). Cela pose la **question du rôle des débits estivaux sur le taux d'oxygénation des cours d'eau**.

b) A l'échelle d'un épisode marquant

L'évolution de la minéralisation au cours de la crue du 25 février 2016 est présentée sur l'illustration 22 pour illustrer les déphasages observés à l'échelle de l'épisode de crue. Les variations de la minéralisation sont le résultat de mélanges (apports/dilution) des différents sous-bassins. Les déphasages des pics entre stations donnent des renseignements sur la propagation des apports qu'ils proviennent des sources karstiques ou du ruissellement sur les versants.

On observe globalement une forte variabilité spatiale de l'évolution de la minéralisation entre les principaux systèmes karstiques et les sous-bassins. Le déphasage marqué par les flèches sur l'illustration 22 indique une diversité des vitesses de transfert et de la contribution de chaque sous-bassin qui varient de plusieurs dizaines d'heure. En comparant les stations amont-aval sur la Loue (source de la Loue en bleu -> Vuillafans en violet -> Chenecey en rouge), on observe des allures des pics de dilution qui se complexifient à l'aval lorsque s'additionnent les apports du ruissellement (pics resserrés) avec celles du karst (légèrement plus inertiels comme à la source de la Loue).

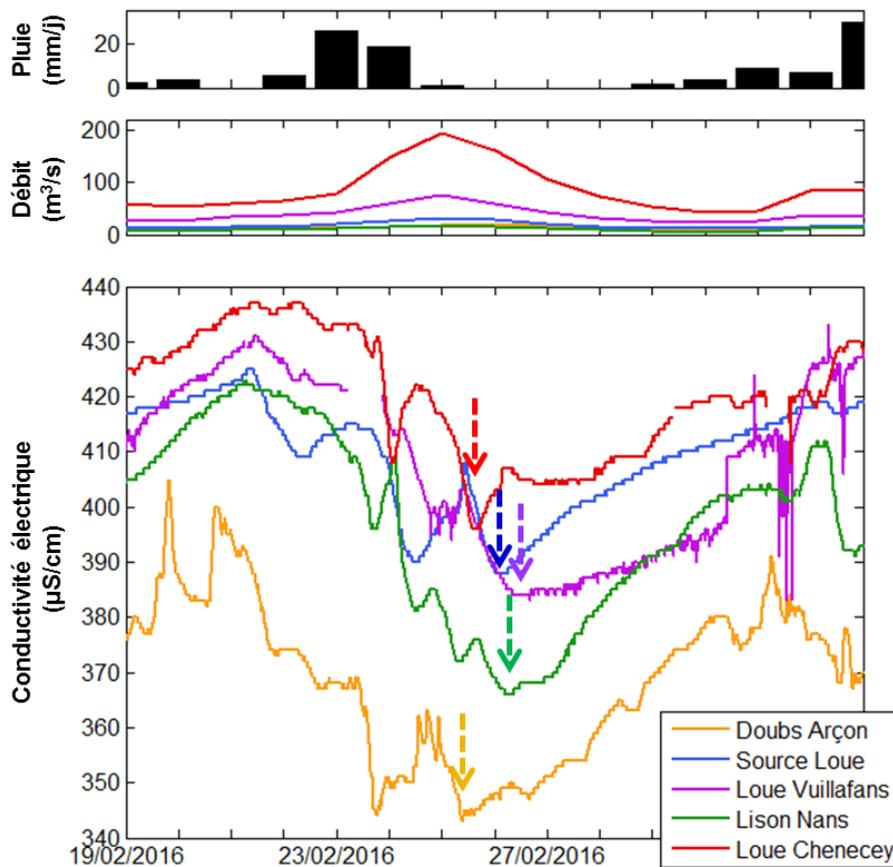


Illustration 22 – Evolution de la minéralisation de l'eau sur les stations QUARSTIC au cours de la crue du 25/02/2016

4.3. SUIVI CHIMIQUE

Cette section présente une synthèse des données chimiques analysées sur le réseau QUARSTIC pour 2016. L'évolution des paramètres chimiques NO_3 , NH_4 , NTK, Ptot, PO_4 , COT, MES pour chacune des stations est présentée en Annexe 2.

4.3.1. Azote

a) Concentrations en nitrates, ammonium et azote Kjeldahl

L'évolution des concentrations en nitrates (NO_3) en 2016 est présentée sur l'illustration 23. L'évolution suit un cycle annuel avec les concentrations journalières les plus élevées en automne-hiver et des pics qui atteignent 11 mg/L à Chenecey-Buillon. La diminution des concentrations au printemps s'observe pour les 5 stations du réseau, allant jusqu'à atteindre la limite de quantification (LQ = 0,5 mg/L) pour les stations d'Arçon et Vuillafans. Elle se poursuit durant l'été sauf pour la station de Nans où on observe une augmentation des concentrations dès le mois de juillet induisant des valeurs supérieures aux autres stations jusqu'en octobre. Pour les autres stations l'augmentation débute lors des crues de reprise automnale (septembre et octobre) pour atteindre un maximum en novembre.

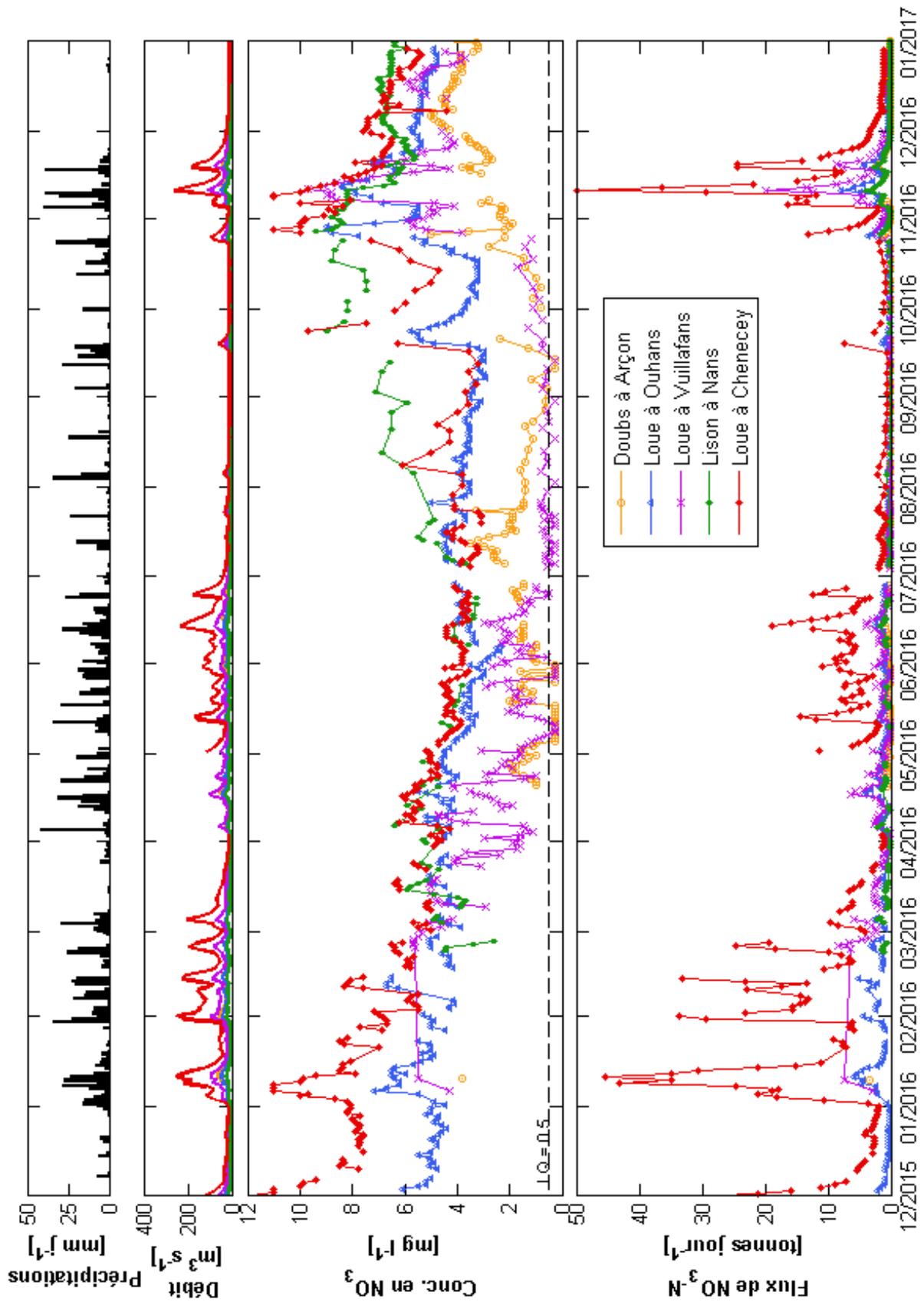


Illustration 23 – Evolution de la concentration en NO₃ et des flux d’azote des nitrates sur les stations QUARSTIC au cours de l’année 2016

L'évolution de l'ammonium (NH_4) en 2016 est présentée sur l'illustration 24. Le recul sur ce paramètre est limité du fait d'une chronique débutant lors de l'été de 2016. Les variations de concentration sont surtout marquées par quelques pics isolés compris entre 0.02 et 1 mg/L se produisant lors de pluies. A part en novembre 2016 où toutes les stations (sauf la source de la Loue) marquent un pic synchrone, les pics sont localisés à une seule station. Le reste du temps, les concentrations mesurées sont sous la LQ (0.01 mg/L).

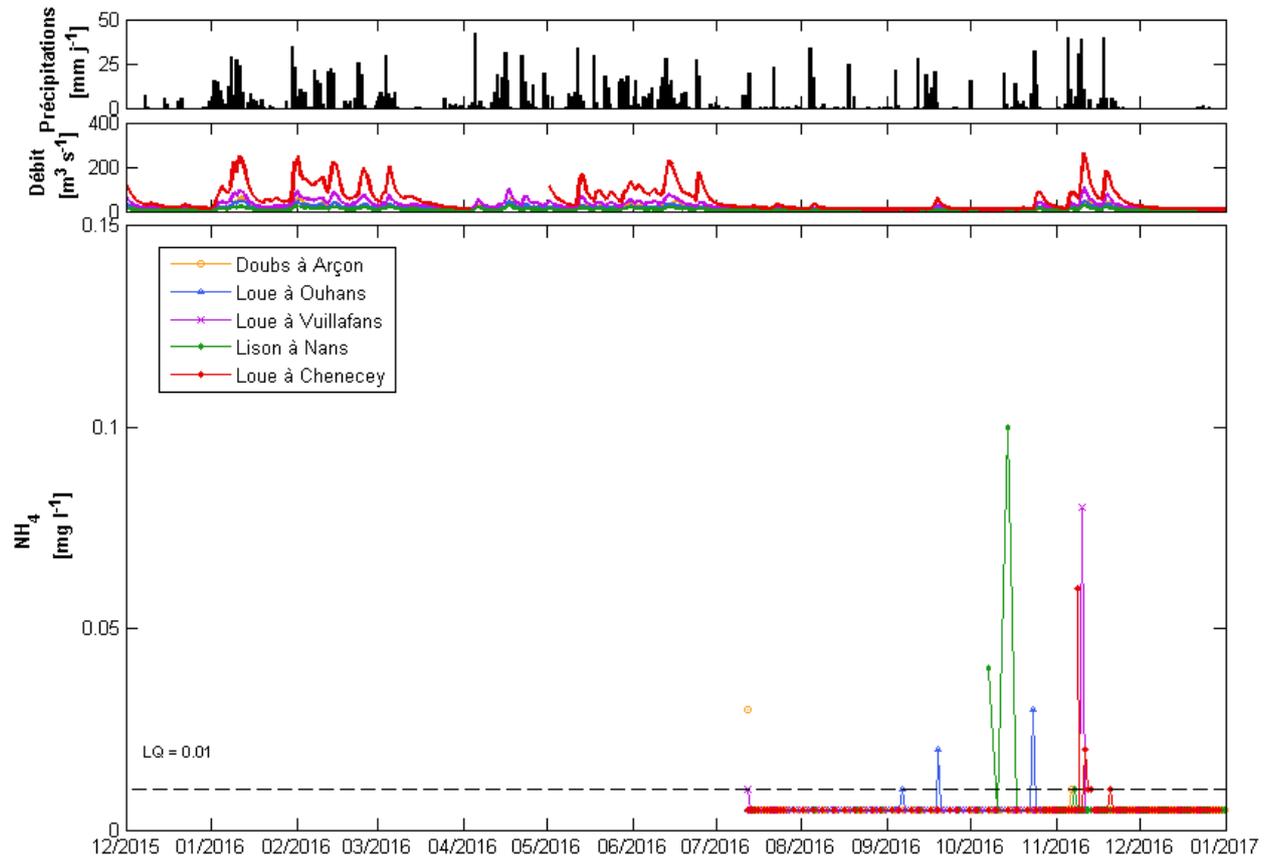


Illustration 24 – Evolution de la concentration en NH_4 sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016

L'évolution de l'azote Kjeldahl (NTK) en 2016 est présentée sur l'illustration 25. Les variations de concentration sont surtout marquées par de nombreux pics isolés compris entre 2 et 10 mg/L pour l'ensemble des stations, et quelques pics autour de 20 mg/L pour le Doubs à Arçon et la source de la Loue. Ces pics ne sont pas toujours associés à un épisode de crue (ex. du 15 juillet et des 01-02 décembre 2016) et ne sont pas toujours synchrones entre les stations. Concernant Chenecey, une succession de valeurs supérieures à la LQ (1 mg(N)/L) sont observables lors des crues hivernales (janvier et novembre 2016).

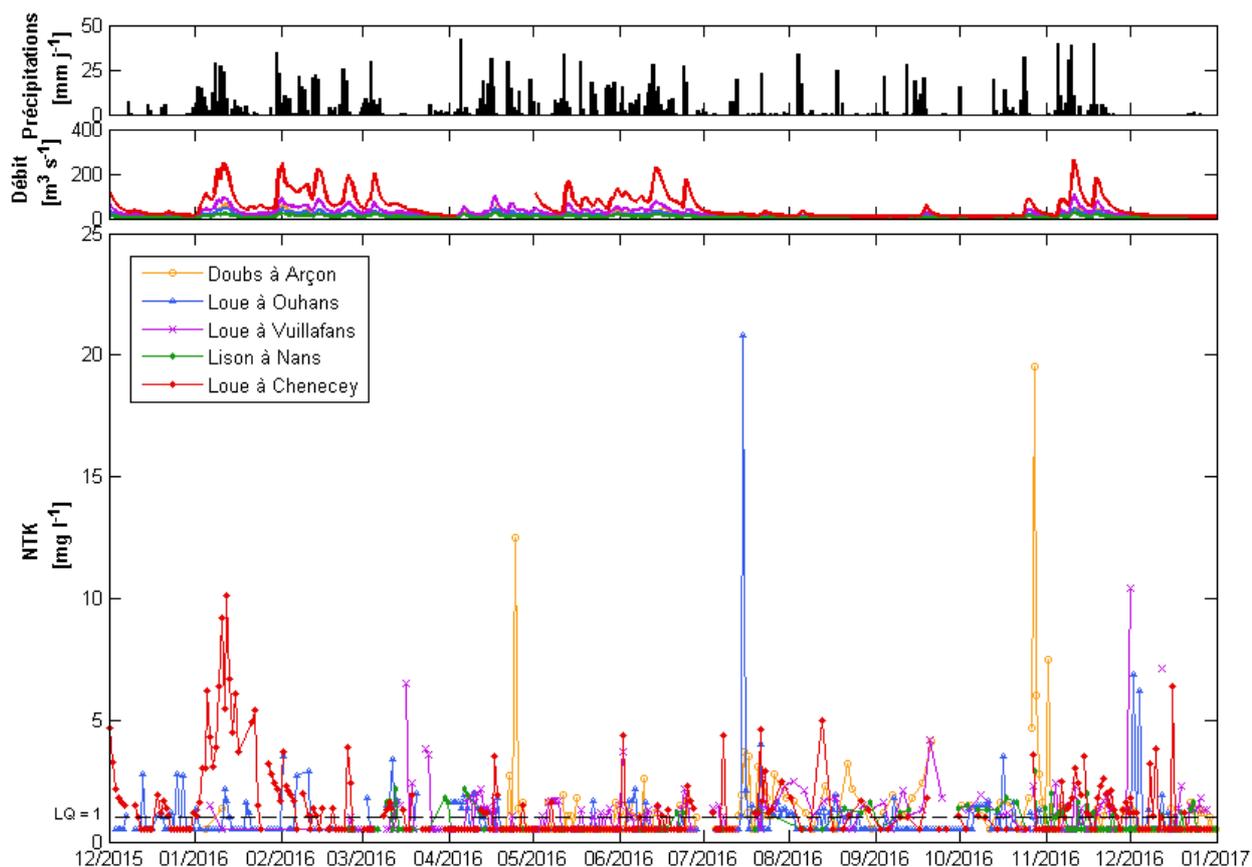


Illustration 25 – Evolution de la concentration en NTK sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016

b) Flux d'azote des nitrates

Les flux journaliers en azote des nitrates ($\text{NO}_3\text{-N}$) sont présentés sur l'illustration 23. Ils sont estimés à partir des concentrations mesurées en NO_3 sur le réseau QUARSTIC et les débits fournis par la DREAL Franche-Comté. Ils sont donc globalement plus importants à l'aval du bassin où l'on mesure les débits les plus élevés. L'évolution des flux est principalement contrôlée par les variations de débits car les concentrations varient dans une gamme restreinte. On observe donc des flux d'azote élevés (jusqu'à 40-50 t/j à Chenecey) en période hivernale lors des crues de janvier-février, puis novembre 2016. On note également des flux importants sur l'aval du bassin en mai 2016 (malgré les plus faibles concentrations) pour la station de Chenecey du fait de crues printanières importantes. Une estimation approximative³ du bilan total de $\text{NO}_3\text{-N}$ exporté à Chenecey-Buillon donne une valeur d'environ 2000 t/an en 2016 sur l'année calendaire (le cycle hydrologique sept. 2016 – aout 2017 n'étant pas encore terminé).

Le suivi des concentrations en NO_3 dans les eaux sur 2016 met en évidence les tronçons les plus impactés : la Loue à sa source et à Chenecey, ainsi que le Lison à Nans durant les basses eaux estivales, et l'ensemble du linéaire de la Loue et du Lison en hautes eaux hivernales. Bien que les concentrations les plus élevées s'observent en automne-hiver, les périodes durant lesquelles les flux d'azote sont les plus importants sont les crues hivernales mais également les

³ chronique de débit à Chenecey-Buillon non complète en avril 2016 (données DREAL BFC)

crues printanières durant les mois exceptionnellement humides de mai-juin 2016 (débits mensuels 2 à 3 fois supérieurs à la normale).

4.3.2. Phosphore

a) *Concentrations en phosphates et phosphore total*

L'évolution des phosphates (PO_4) en 2016 est présentée sur l'illustration 26. Les concentrations les plus fortes en 2016 apparaissent en fin d'été-automne sous la forme de pics journaliers dépassant fréquemment 0,2 mg/L, dépassant 0,4 mg/L à Vuillafans et Chenecey, et pouvant atteindre 0,75 mg/L à Chenecey. L'amplitude des pics en phosphate n'est pas liée à celle des crues et de nombreux pics apparaissent en période d'étiage estivale suite à des épisodes de pluie trop faibles pour engendrer une crue. En dehors de ces périodes, les concentrations en PO_4 sont globalement très faibles (proches de la limite de quantification à 0,02 mg/L), avec l'apparition de pics inférieurs à 0,1 mg/L.

L'évolution du phosphore total (Ptot) en 2016 est présentée sur l'illustration 27. On observe globalement le même type d'évolution que pour le PO_4 , à la différence que des concentrations en Ptot très élevées dépassant 1.0 mg/L sur plusieurs semaines et atteignant 2.9 mg/L sont observées en janvier 2016 à Chenecey.

a) *Flux de phosphore des phosphates*

Les flux journaliers de phosphore des phosphates ($\text{PO}_4\text{-P}$) sont présentés sur l'illustration 26. Ils ont été estimés à partir des concentrations mesurées en PO_4 sur le réseau QUARSTIC et les débits fournis par la DREAL Franche-Comté. Les flux de $\text{PO}_4\text{-P}$ deviennent élevés lorsque l'on observe de fortes concentrations au moment des épisodes de crue. C'est ce qui se produit en novembre 2016 avec des pics de l'ordre de 5 t/j à Chenecey à l'aval du bassin où les flux sont les plus élevés. Le reste de l'année, les fortes concentrations observées durant l'étiage n'engendrent pas de flux conséquents pour l'ensemble des stations. Une estimation approximative⁴ du bilan total de $\text{PO}_4\text{-P}$ exporté à Chenecey-Buillon sur 2016 donne une valeur d'environ 33 t/an en 2016 (année calendaire, le cycle hydrologique sept. 2016 – aout 2017 n'étant pas encore terminé).

Le suivi en 2016 des concentrations en PO_4 dans les eaux met en évidence une contamination par pics erratiques tout au long de l'année et des évolutions temporellement plus structurées en automne. L'apparition des pics varie selon les tronçons, mais dans des gammes de concentration atteignant entre 0.2 et 0.8 mg/L pour l'ensemble des différentes stations. Les périodes durant lesquelles les flux de phosphore sont significatifs sont les crues de novembre indiquant que l'essentiel des flux de l'année 2016 sont exportés durant ces épisodes particuliers.

⁴ chronique de débit à Chenecey-Buillon non complète en avril 2016 (données DREAL BFC)

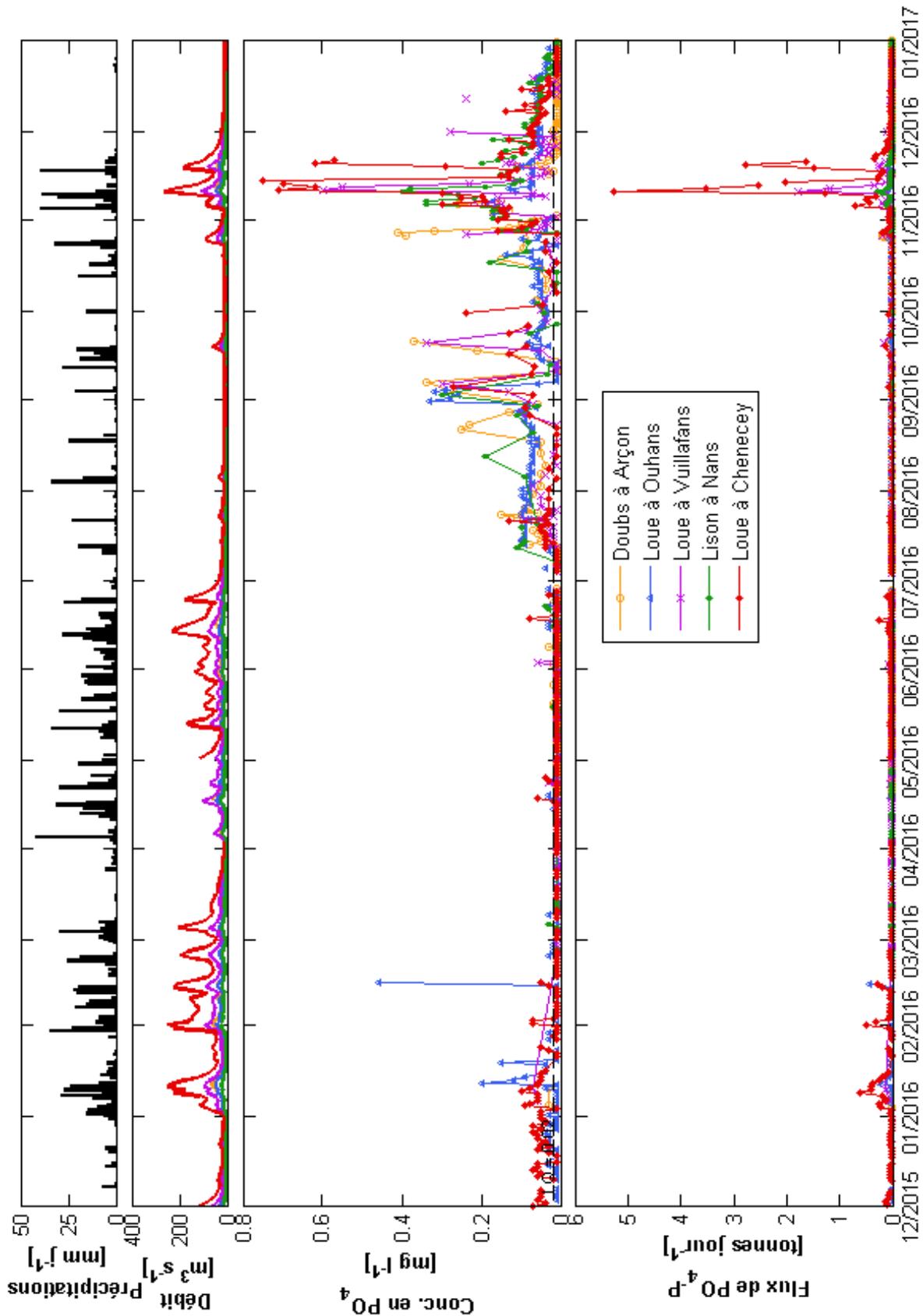


Illustration 26 – Evolution de la concentration en PO_4 et des flux de phosphore des phosphates sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016

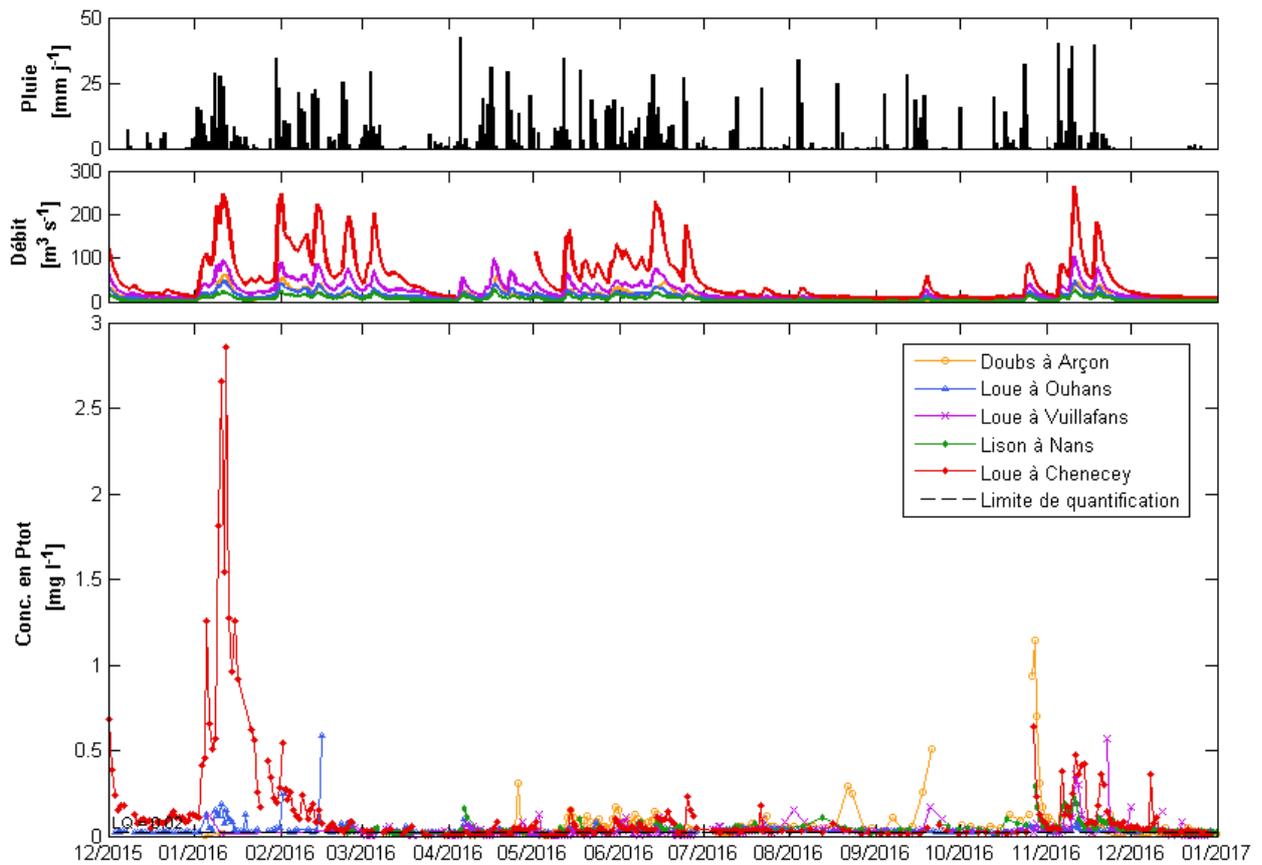


Illustration 27 – Evolution de la concentration en Ptot sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016

4.3.3. COT

L'évolution du Carbone Organique Total (COT) en 2016 est présentée sur l'illustration 28. Les valeurs minimales se situent autour de 2 mg/L et on observe des pics isolés en automne-hiver de 10 à 25 mg/L non associés à des épisodes de crue. Lors de l'étiage estival entre août et octobre 2016, une augmentation pluri-mensuelle du COT de 5 à 10 mg/L est observée pour toutes les stations situées en rivière (seule la source de la Loue ne présente pas cette augmentation). D'après l'illustration 29, on observe à cette période pour Vuillafans et Arçon une diminution des NO_3 sous la LQ, sans pour autant observer au même moment une évolution significative de NTK et NH_4 (cf Illustration 25 et Illustration 24). Cela indique une absence d'augmentation de l'azote organique (NTK- NH_4), nous permettant d'émettre l'hypothèse que l'augmentation de COT à cette période est associée à la production de biomasse engendrant une consommation des NO_3 sur certains tronçons de rivière.

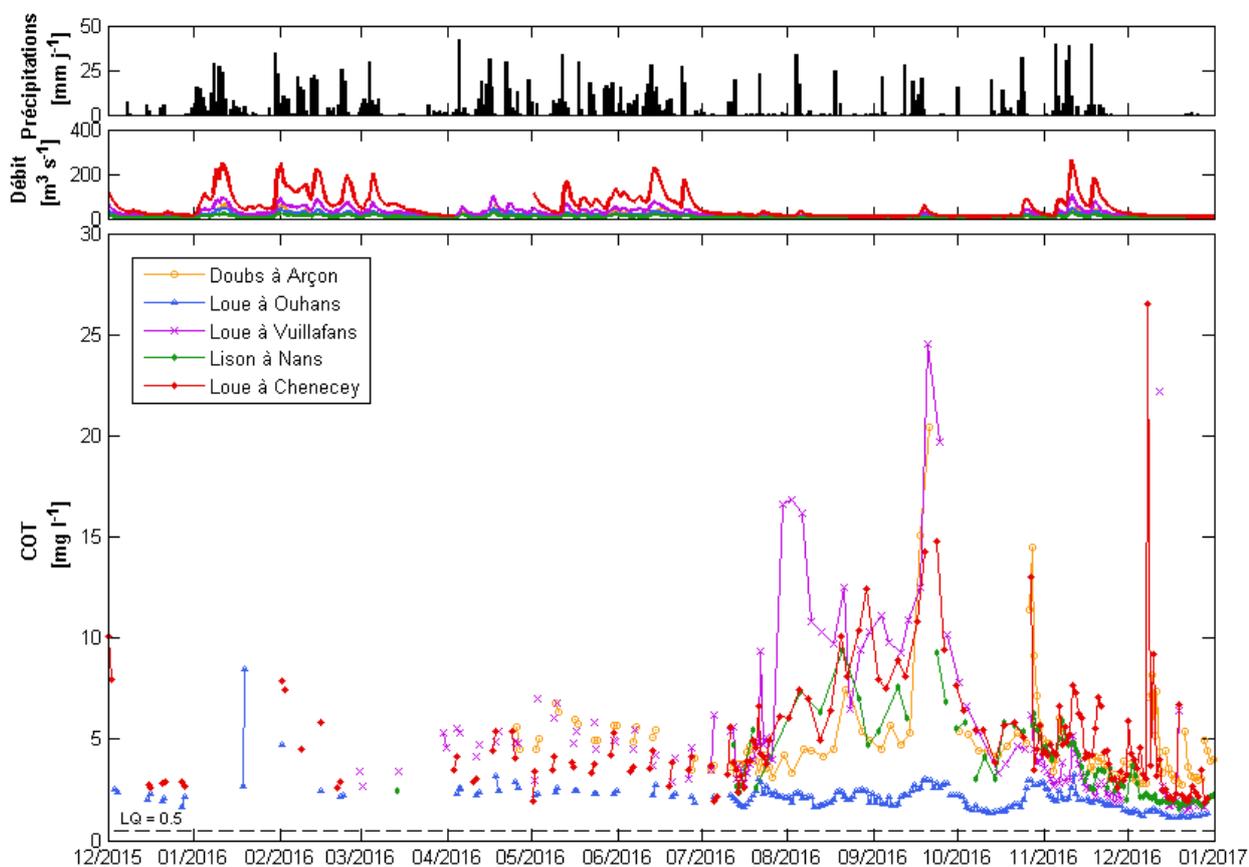


Illustration 28 – Evolution de la concentration en COT sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016

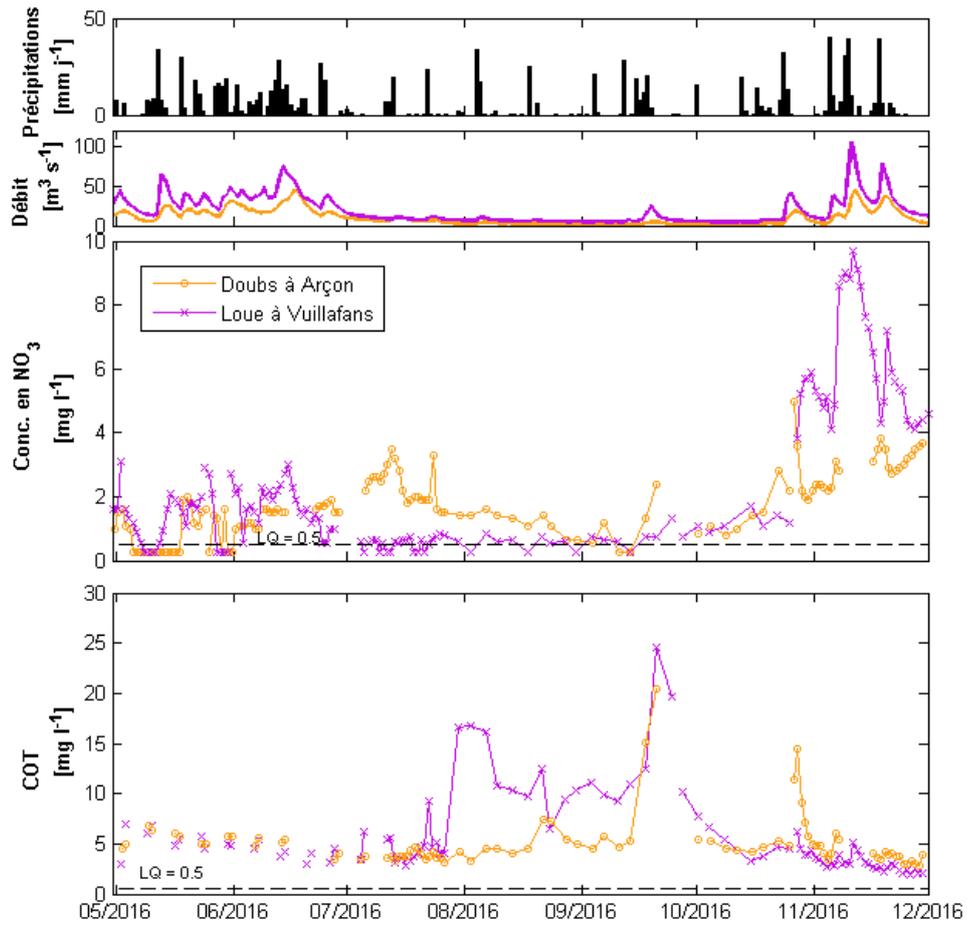


Illustration 29 – Evolutions de la concentration en NO₃ et COT sur les stations QUARSTIC d'Arçon et de Vuillafans au cours de l'été 2016

4.3.4. MES

L'évolution des Matières En Suspension (MES) en 2016 est présentée sur l'illustration 30. La présence de MES est associée aux épisodes de crues, avec les valeurs les plus fortes qui atteignent près de 70 mg/L sur la Loue en mai 2016 à la source de la Loue et à Chenecey. Lors des étiages, les MES passent sous le seuil de quantification.

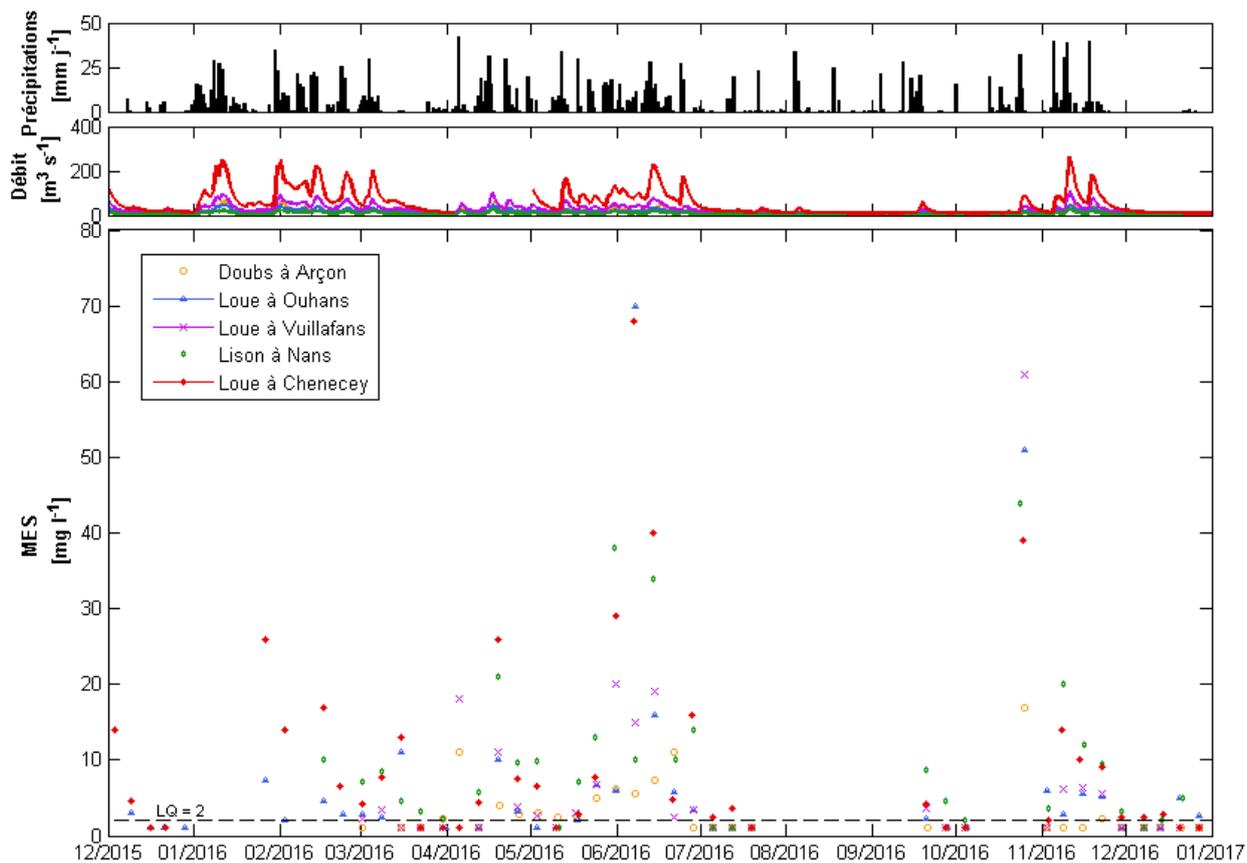


Illustration 30 – Evolution de la concentration en MES sur les stations QUARSTIC au cours de l'année 2016

5. Premières préconisations pour l'optimisation du réseau

5.1. EVALUATION DE LA RESOLUTION TEMPORELLE OPTIMALE DES ECHANTILLONNEURS AUTOMATIQUES

Pour optimiser le pas de temps d'acquisition des échantillonneurs automatiques afin de capter au mieux les variations de concentration pour un minimum d'analyses, nous avons réalisé l'étude suivante. Elle consiste à quantifier les écarts de concentration à un référentiel, générés par une augmentation du pas de temps d'acquisition.

A partir du pas de temps journalier (celui pour lequel nous avons des mesures en continu), nous avons calculé pour chaque jour l'écart avec la valeur interpolée pour chaque chronique de 2, 3, 4, 7, 15 et 30 jours. Le test est réalisé pour Chenecey-Buillon pour 2 paramètres qui présentent des variations temporelles très différentes : les NO_3 avec une évolution dominée par un cycle annuel et les PO_4 avec une évolution par pics erratiques. Les résultats sont présentés sur les Illustration 31 et Illustration 32 avec un code couleur du vert vers le rouge indiquant une augmentation du pas de temps de 2 à 30 jours.

Concernant le NO_3 l'illustration 31 présente, sous la forme de boîtes à moustaches, la distribution des écarts absolus et relatifs au pas de temps journalier pour 2 périodes de basses concentrations printanières et estivales (Période 1 à gauche) et de concentrations élevées automnales et hivernales (Période 2 à droite). Bien que les écarts augmentent avec l'augmentation du pas de temps d'acquisition, on observe un impact très différent selon les deux périodes. Les écarts restent faibles pour les NO_3 lors des périodes printemps-été lorsque les concentrations sont les plus faibles et sans grandes fluctuations. Ces écarts restent inférieurs à +/-20% pour un pas de temps inférieur ou égal à 7 jour, atteignant +/-30% pour un pas de temps de 30 j. Lors des périodes de fortes concentrations en automne-hiver, les écarts peuvent être beaucoup plus importants. Ainsi, les écarts sur les concentrations journalières lors des pics automnaux peuvent dépasser 25% dès que le pas de temps est supérieur ou égal à 4 jours. Ils atteignent +/-50 à 65% pour un pas de temps de 30 jours.

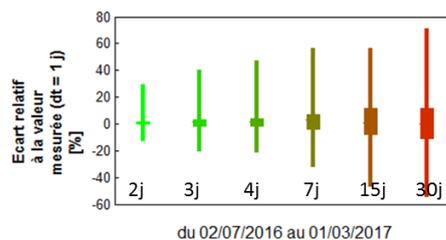
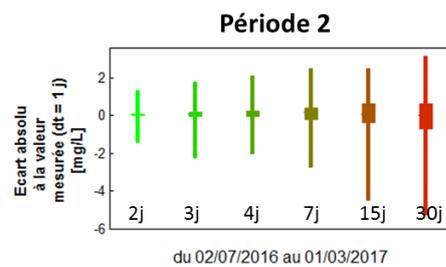
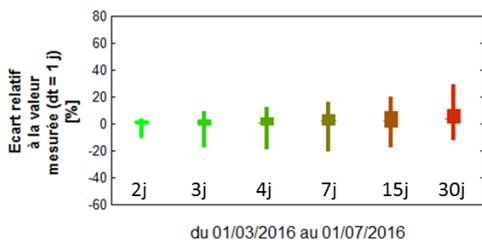
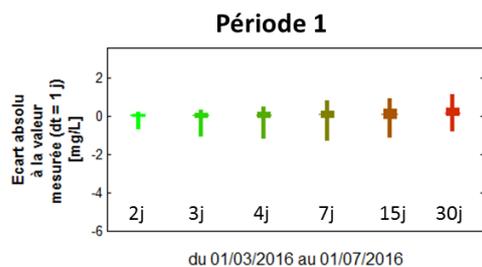
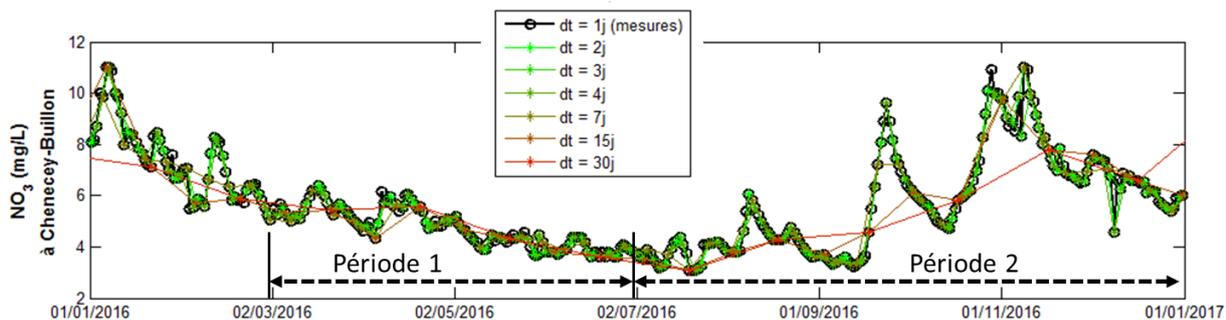


Illustration 31 – Evolution des concentration en NO_3 (en haut) à Chenecey calculée pour différents pas de temps d'acquisition de 1 à 30 jours, et distribution des écarts de concentration correspondant en valeur absolues (milieu) et en écart relatif (en bas) pour la période de faibles concentrations au printemps-été (Période 1 à gauche) et la période de fortes concentrations automnales et hivernales (Période 2 à droite)

Concernant le PO_4 , l'illustration 32 présente la distribution des écarts selon la même représentation. On observe toujours une influence des 2 périodes printanières-estivales et automnales-hivernales sur les écarts mais contrairement au NO_3 , les écarts pour le PO_4 peuvent être très élevés (supérieurs à 100%) dès que l'on passe à un pas de temps de 2 jours du fait de variations temporelles en pics isolés, observés sur une seule journée. Le suivi du phosphore est donc une question complexe du fait de la typologie des pics observés sur le bassin quel que soit la période de l'année.

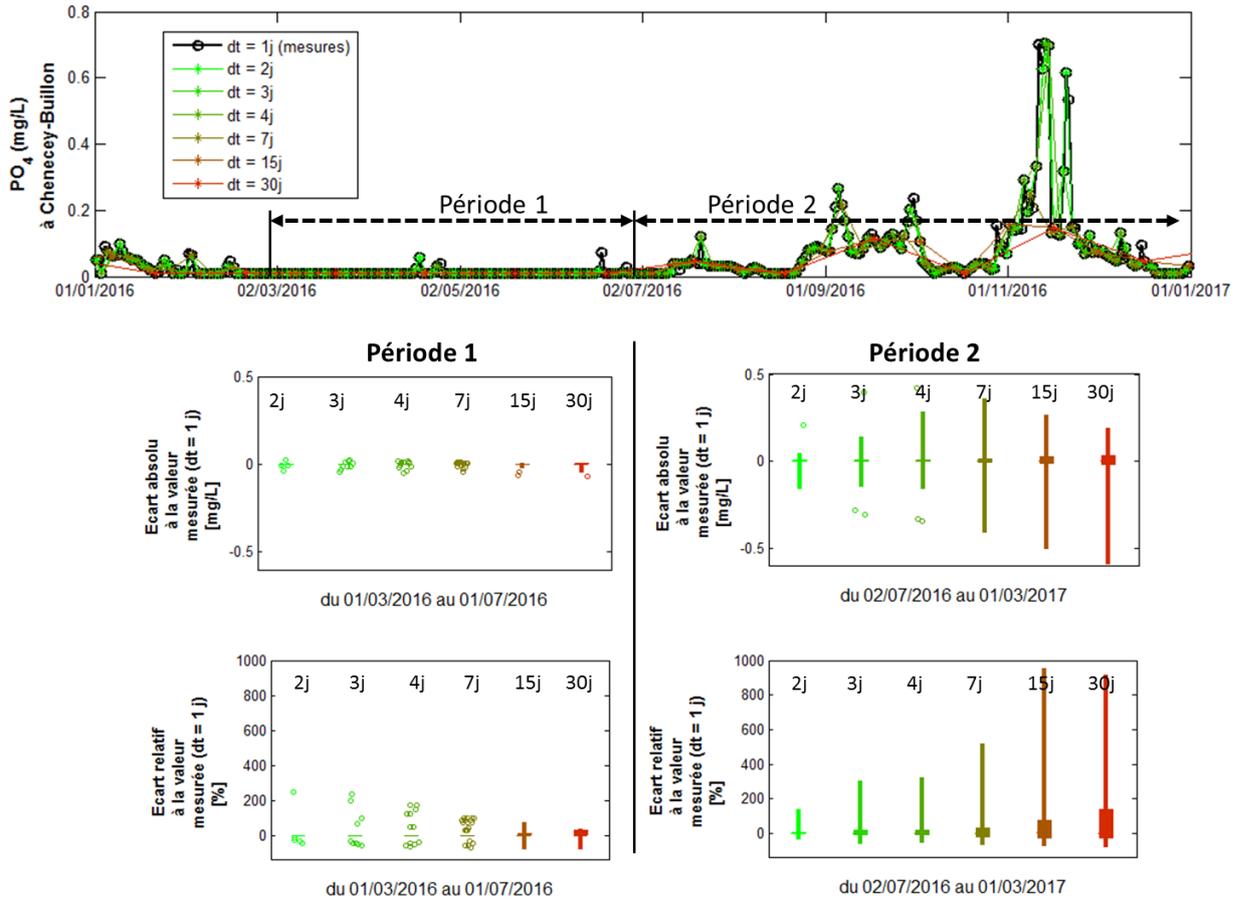


Illustration 32 – Evolution des concentration en PO_4 (en haut) à Chenecey calculée pour différents pas de temps d'acquisition de 1 à 30 jours, et distribution des écarts de concentration correspondant en valeur absolues (milieu) et en écart relatif (en bas) pour la période de faibles concentrations au printemps-été (Période 1 à gauche) et la période de fortes concentrations automnales et hivernales (Période 2 à droite)

5.2. PROPOSITIONS D'OPTIMISATION

5.2.1. Fréquence d'échantillonnage pour l'azote

Pour le suivi des NO_3 , suite aux résultats des tests réalisés dans la section précédente, deux stratégies d'échantillonnage peuvent être distinguées selon que l'on se situe en périodes de basses concentrations au printemps et en été, ou en période de concentrations élevées en automne-hiver. Deux types de suivi peuvent être préconisés :

- Au printemps-été, un suivi à 4 jours voir à 7 jours permet de rester sous un écart de 25% à la valeur moyenne journalière
- A l'automne-hiver, un pas de temps de 3 jours maximum est nécessaire pour ne pas induire d'écart supérieur à 25% à la valeur moyenne journalière

Pour le suivi de NH_4 et NTK, il existe peu d'alternative à un allègement de la fréquence d'échantillonnage. Bien que l'apparition des pics soit beaucoup plus fréquente pour le NTK, leurs dynamiques sont très proches de celle du PO_4 avec des pics localisés et isolés (sur une journée) sans que leur apparition semble suivre une influence saisonnière. Ainsi, nous

préconisons un suivi haute fréquence à 1 ou 2 jours (avec échantillons composites) tout au long de l'année pour capter les principaux pics.

5.2.2. Fréquence d'échantillonnage pour le phosphore

Pour le suivi du PO_4 et P_{tot} , l'optimisation est rendue difficile du fait de la dynamique des pics journaliers. L'erreur est maximisée en période d'automne-hiver mais elles sont déjà très élevées en période printemps-été. Mis à part un suivi journalier ou à 2 jours avec échantillons composites, il est difficile d'optimiser le suivi du phosphore.

Pour tout de même optimiser la fréquence d'échantillonnage en fonction de la saison, une alternative au suivi haute fréquence en continu du phosphore est par exemple de maintenir un suivi hautes fréquences uniquement lors des crues d'automne-hiver qui induisent l'essentiel des flux exportés et de le réduire en basses eaux lorsque les flux sont les plus faibles. Cela permet - malgré une sous-estimation des concentrations au printemps-été - de maintenir une estimation relativement acceptable des flux annuels principalement produits en périodes de hautes eaux.

6. Conclusion

Ce rapport fait le bilan de la deuxième année du projet QUARSTIC (QUALité des eaux et Réseau de Surveillance des rivières Comtoises) débuté en 2015 (le projet étant prévu sur une durée totale de 3 ans jusqu'en 2018). Le réseau QUARSTIC, qui associe le Syndicat Mixte de la Loue (SMIX Loue) pour la gestion du réseau et le BRGM pour la validation et la bancarisation des données, a pour but de **rendre compte de l'état de la qualité des eaux de la Loue sur sa partie karstique (bassin versant de 1300 km²) par le suivi des flux de nutriments, et des matières en suspension en 5 points** : Le Doubs à Arçon, la source de la Loue à la vasque, le Lison à Nans-sous-Sainte-Anne, la Loue à Vuillafans et à Chenecey-Buillon.

Depuis décembre 2015, sont mesurés sur chaque station les paramètres physico-chimiques en continu, ainsi que les paramètres chimiques suivants (échantillonneur automatique pour des prélèvements journaliers à bi-hebdomadaires) : NO₃, NH₄, N Kjeldahl, PO₄, Ptot, COT, MES (ponctuellement). Sur un des sites (source de la Loue, puis Chenecey), une sonde à spectrométrie UV-Vis a été mise en place pour tester la performance de ce type de suivi hydrochimique afin de capter des dynamiques rapides des paramètres NO₃, NH₄, PO₄, Ptot, COT, MES.

Le BRGM est responsable de la bancarisation et de la validation des données qui sont fournies par le SMIX Loue. Il centralise et structure les données acquises et transmises par le SMIX Loue dans une base de données locale. La **bancarisation des données** a pour but d'intégrer un nombre conséquent de données hétérogènes (1 M de données/an), de garantir l'intégrité et la cohérence de ces données et d'éviter les redondances. Cette base de données permet de traiter les données et de les exporter après validation vers une base publique pour sa diffusion. La **tâche de validation comprend plusieurs protocoles spécifiques** aux mesures continues et hautes fréquences mesurées sur le réseau. Une automatisation d'une partie de la validation des données a été mise en place pour traiter de grandes quantités de données.

Les résultats des mesures et analyses réalisées sur le réseau sont présentés pour l'année 2016. **L'analyse des principaux paramètres et la comparaison inter-sites montre que les tronçons de rivière délimités au niveau des 5 stations ont des comportements variables dans le temps.** Par exemple, les tronçons aval de rivières sont ceux pour lesquels la température est la plus fluctuante de manière saisonnière et journalière, avec les températures les plus élevées. D'autre part, les dynamiques de NO₃, montrant globalement une cyclicité annuelle sur les 5 stations, varient néanmoins ponctuellement, avec par exemple une diminution des NO₃ en été sur les tronçons de Vuillafans et d'Arçon et une augmentation plus précoce en été pour le Lison à Nans. **Ces résultats illustrent la variabilité spatiale du fonctionnement hydrologique et écologique du bassin de la Loue et justifie ce suivi multi-sites sur les différents sous-bassins.**

De cette première année de mesure, des tests de fréquence d'échantillonnage ont permis de faire des **premières préconisations en vue d'optimiser de manière objective (quantification des erreurs) la fréquence d'échantillonnage** et d'analyse des différents paramètres analysés.

Les perspectives pour 2017-2018 portent sur :

- La suite de la bancarisation des données dans la base locale QUARSTIC, et le début de la bancarisation des données en format standard SANDRE sur une base de données publique ;

- La validation des données acquises depuis décembre 2016 ; cette phase comprend l'intégration des différentes données connexes hydrologiques ;
- La finalisation du test de la sonde Spectrométrie UV-Visible à la source de la Loue et à Chenecey ;
- une interprétation qualitative des données suite à l'acquisition d'un premier cycle hydrologique complet (sept. 2016-août 2017) ;
- une préconisation pour l'optimisation du réseau en termes de type/fréquence de suivi en intégrant le potentiel d'un suivi de certains paramètres chimiques à l'aide la sonde Spectrométrie UV-Visible.

7. Bibliographie

Calmels D., 2007. Altération chimique des carbonates - Influence des sources d'acidité sur les bilans globaux, Thèse de Doctorat, Université Paris 7, 255p.

Charlier J.-B., Desprats J.-F., Ladouche B., 2014. Appui au SCHAPI 2014 – Module 1 – Rôle et contribution des eaux souterraines d'origine karstique dans les crues de la Loue à Chenecey-Buillon, Rapport BRGM/RP-63844-FR, 109p.

Charlier, J.-B., B. Ladouche, R. Moussa, J.-F. Desprats. 2015. Hydrogeological behaviour of a large karstic basin in the Jura Mountain: seeing springs and losses from stream flow modelling. Aqua2015, 42nd IAH congress, Rome, Italy, 13-18 Sept. 2015, Communication.

Charlier J.-B., Vallet A. (2016) – Projet QUARSTIC : QUALité des eaux et Réseau de Surveillance des rivières Comtoises. Rapport de fin de 1ère année. BRGM/RP-65874-FR, 25p.

Conseil scientifique du comité de bassin Rhône-Méditerranée, 2012. Avis sur l'état de la rivière Loue, Rapport, 42p.

Dörfliger N., Pinault J.-L., Petit V., Jauffret D., 2004. Systèmes karstiques et crues du Doubs. Méthodologie de détermination de la contribution des systèmes karstiques aux écoulements de surface, lors de crues et des étiages. BRGM/RP-53063-FR, 182p.

Etheridge J. R., Birgand François, Osborne J. A., Osburn C. L., Burchell II M. R., and Irving J., 2014. Using in situ ultraviolet-visual spectroscopy to measure nitrogen, carbon, phosphorus, and suspended solids concentrations at a high frequency in a brackish tidal marsh. *Limnol. Oceanogr.: Methods* 12: 10-22. DOI 10.4319/lom.2014.12.10.

Jeannin P.-Y., Hessenauer M., Malard A., and Chapuis V., 2016. Impact of global change on karst groundwater mineralization in the Jura Mountains. *Science of the Total Environment* 541: 1208–1221. DOI:10.1016/j.scitotenv.2015.10.008.

Lucas E., 2016. Etude de l'impact climatique sur l'évolution de la qualité des eaux des rivières comtoises. Projet industriel de fin d'étude. Ecole Polytechnique universitaire de Montpellier. 34p.

Mudry J., F. Degiorgi, E. Lucot, and Badot P.-M., 2015. Middle Term Evolution of Water Chemistry in a Karst River: Example from the Loue River (Jura Mountains, Eastern France). In Andreo B. et al. (Eds), *Hydrogeological and Environmental Investigations in Karst Systems*. Springer Berlin Heidelberg, p 147-151. DOI 10.1007/978-3-642-17435-3_17.

Villeneuve A., Humbert J.F., Berrebi R., Devaux A., Gaudin P., Pozet F., Massei N., Mudry J., Trevisan D., Lacroix G., Bornette G., Verneaux V., 2012. Rapport d'expertise sur les mortalités de poissons et les efflorescences de cyanobactéries de la Loue - Étude du fonctionnement de la Loue et de son Bassin Versant. Rapport Onema et Bioméco, 32 p

Vindimian E ., 2015. Avis sur le diagnostic des causes des perturbations de la Loue et des rivières comtoises. Rapport d'étape n°008106-02, 31p.

Annexe 1

Etude du conditionnement et du protocole analytique sur les données hydrochimiques

a) Conservation des échantillons et influence de l'acidification

Le conditionnement des échantillons prélevés et les analyses chimiques sont gérés par le laboratoire QUALIO. Afin de conserver les échantillons avant analyse sur les durées de conditionnement prévus en Illustration 9, il est nécessaire d'acidifier les échantillons à pH = 2. Cette pré-acidification des flacons permet de stabiliser les échantillons prélevés en éliminant toute activité microbiologique susceptible de modifier les concentrations en nutriments et en carbone organique lors du stockage de l'échantillon (sur site et au laboratoire) avant analyse.

Un test proposé par le BRGM en collaboration avec le SMIX a porté sur l'estimation de la quantité d'acide nécessaire à la pré-acidification des échantillons du réseau QUARSTIC pour abaisser le pH de l'eau des flacons à pH = 2. Le test est conduit sur une eau de surface (Loue à Chenecey), sur une eau souterraine (Source de la Loue), et sur de l'eau distillée (échantillon témoin)

L'illustration 33 présente les résultats du test pour acidifier 1L d'eau, ce qui correspond au volume d'un flacon dans le préleveur. On observe qu'il est nécessaire de pré-acidifier les flacons avec au moins 1 mL de H₂SO₄ (95-97%), soit environ 30 gouttes, pour faire baisser le pH à une valeur de pH=2 pour les eaux de la Loue. La comparaison avec le témoin (eau distillée) montre un résultat similaire même si les eaux de la Loue sont fortement chargées en bicarbonates connus pour posséder un pouvoir tampon.

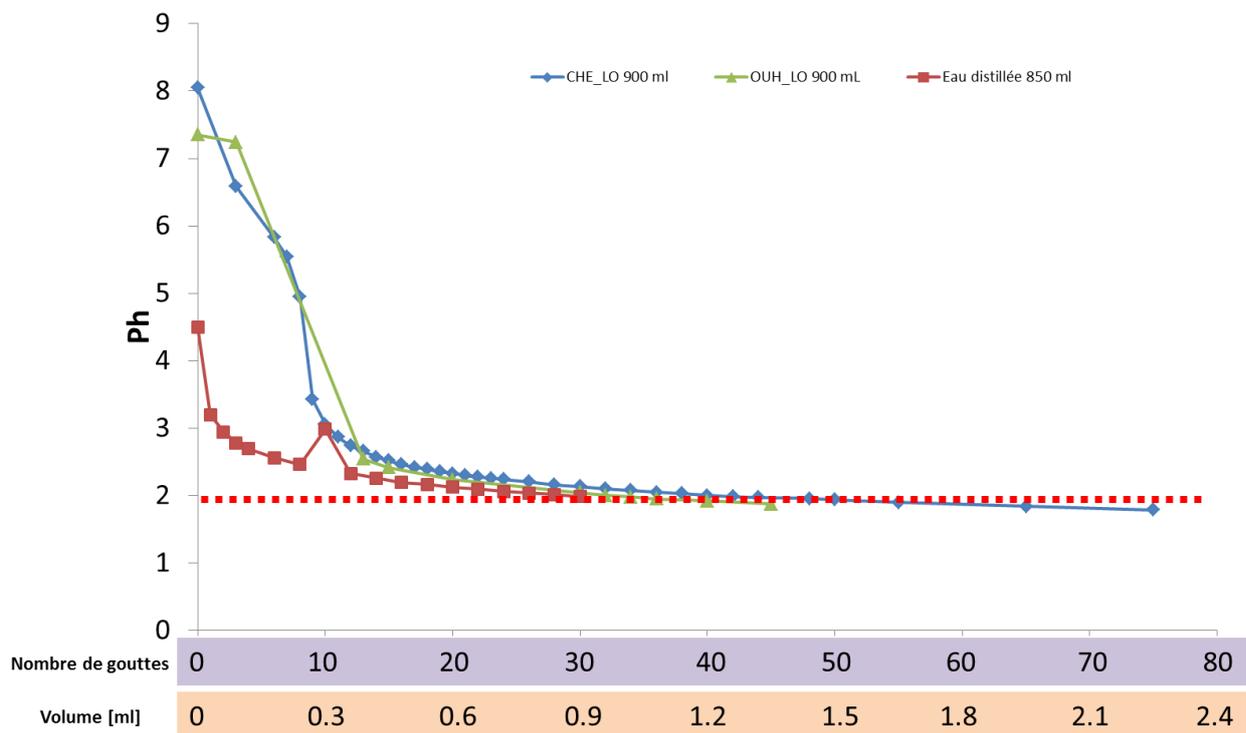


Illustration 33 – Test d'acidification des échantillons d'eau des stations QUARSTIC (CHE_LO : Loue à Chenecey-buillon et OUH_LO : Loue à la source de la Loue)

Le contrôle des données et les tests effectués ont permis de proposer le protocole suivant, mis en place début Juillet 2016 : ajout de 2 mL d'acide H₂SO₄ 95-97% par flacons, suite à des incertitudes liées à une pré-acidification non suffisante des flacons jusque-là.

De ces résultats, une correction automatique a été mise en place dans la base de données pour toutes les données NH_4 et COT antérieures au 12/07/2016 déclassant en donnée incertaine les échantillons ayant été stockés moins de 2 jours dans les préleveurs (faible temps de stockage n'impliquant pas de modifications significatives des concentrations), et en donnée incorrecte les échantillons ayant séjourné plus de 2 jours.

b) Test de l'influence du protocole analytique

Suite à une panne de matériel obligeant QUALIO à modifier temporairement le protocole analytique (colorimétrie) pour le PO_4 et le Ptot (respectivement chromatographie ionique et ICP-OES), nous avons évalué l'impact de ce changement de méthodes sur les résultats d'analyse. L'illustration 34 présente la chronique de PO_4 à Nans sous Sainte-Anne indiquant les changements dans le protocole analytique (colorimétrie en rouge & chromatographie ionique en bleu). On n'observe aucun biais lié à la méthode d'analyse sur la période automnale durant laquelle des pics sont observés pour chacune des méthodes.

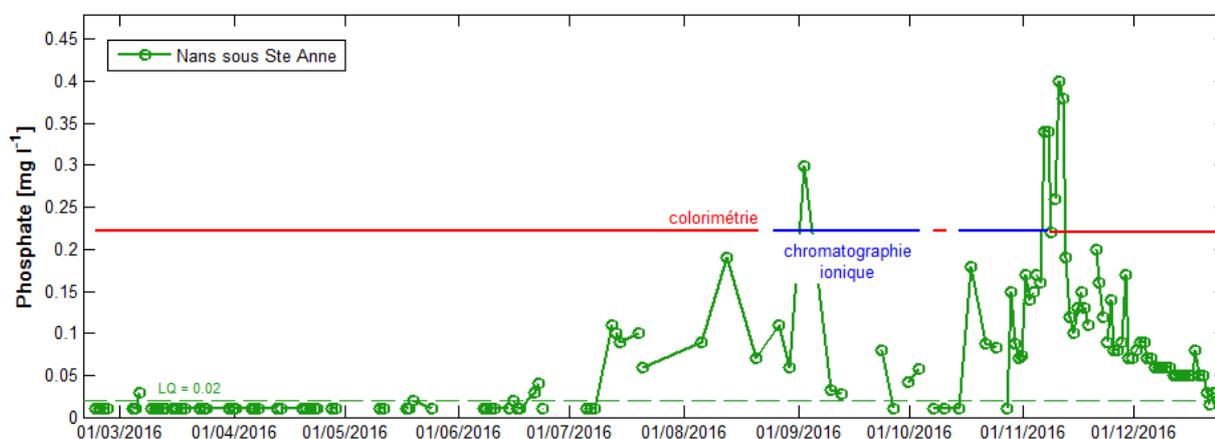


Illustration 34 – Exemple de chronique de PO_4 à Nans sous Sainte-Anne indiquant les changements dans le protocole analytique (colorimétrie en rouge & chromatographie ionique en bleu) ; la limite de quantification (LQ) est indiquée en tirets.

Annexe 2

Evolution des paramètres chimiques par station en 2016

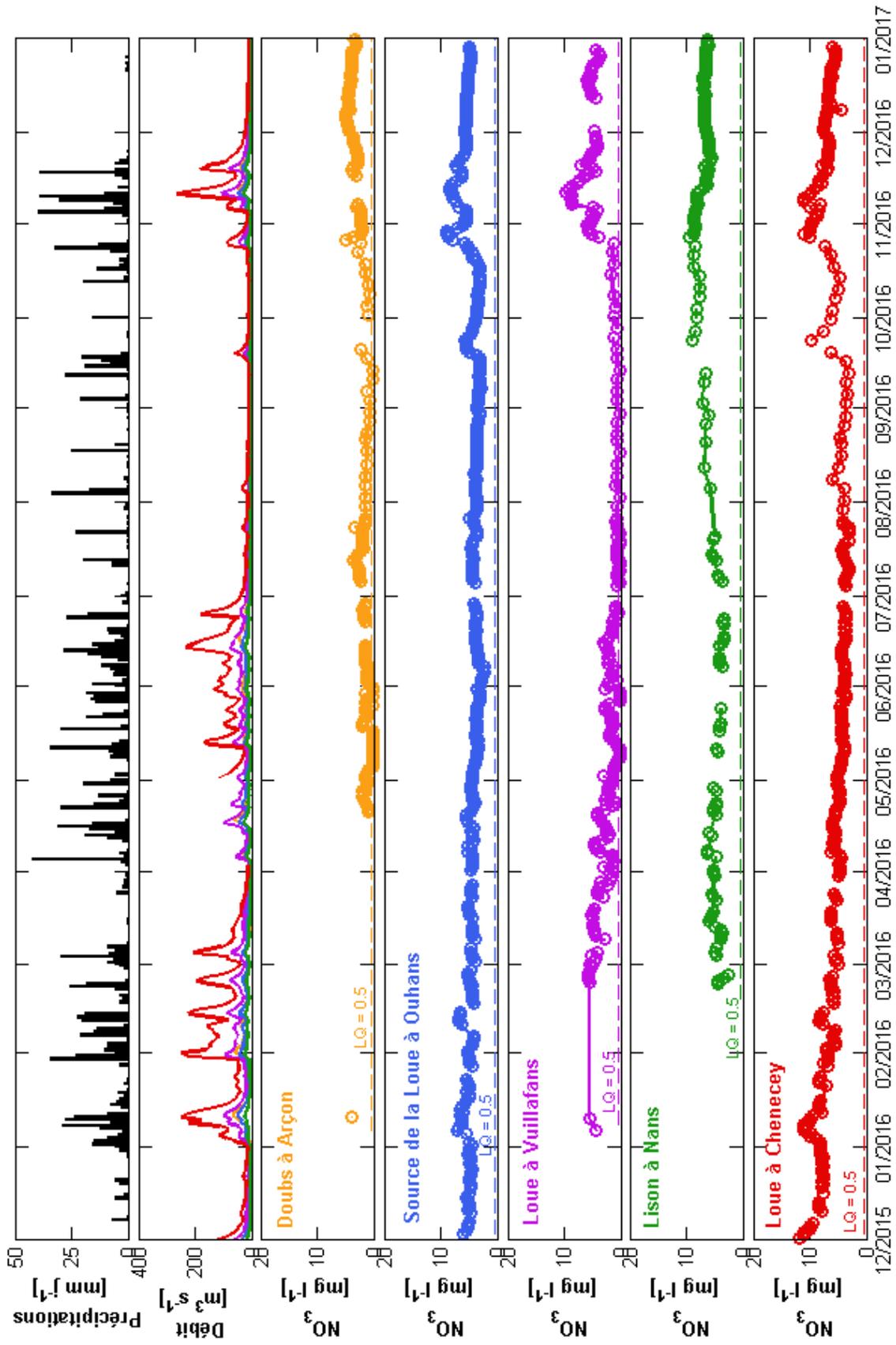


Illustration 35 – Evolution de NO_3 sur l'année 2016

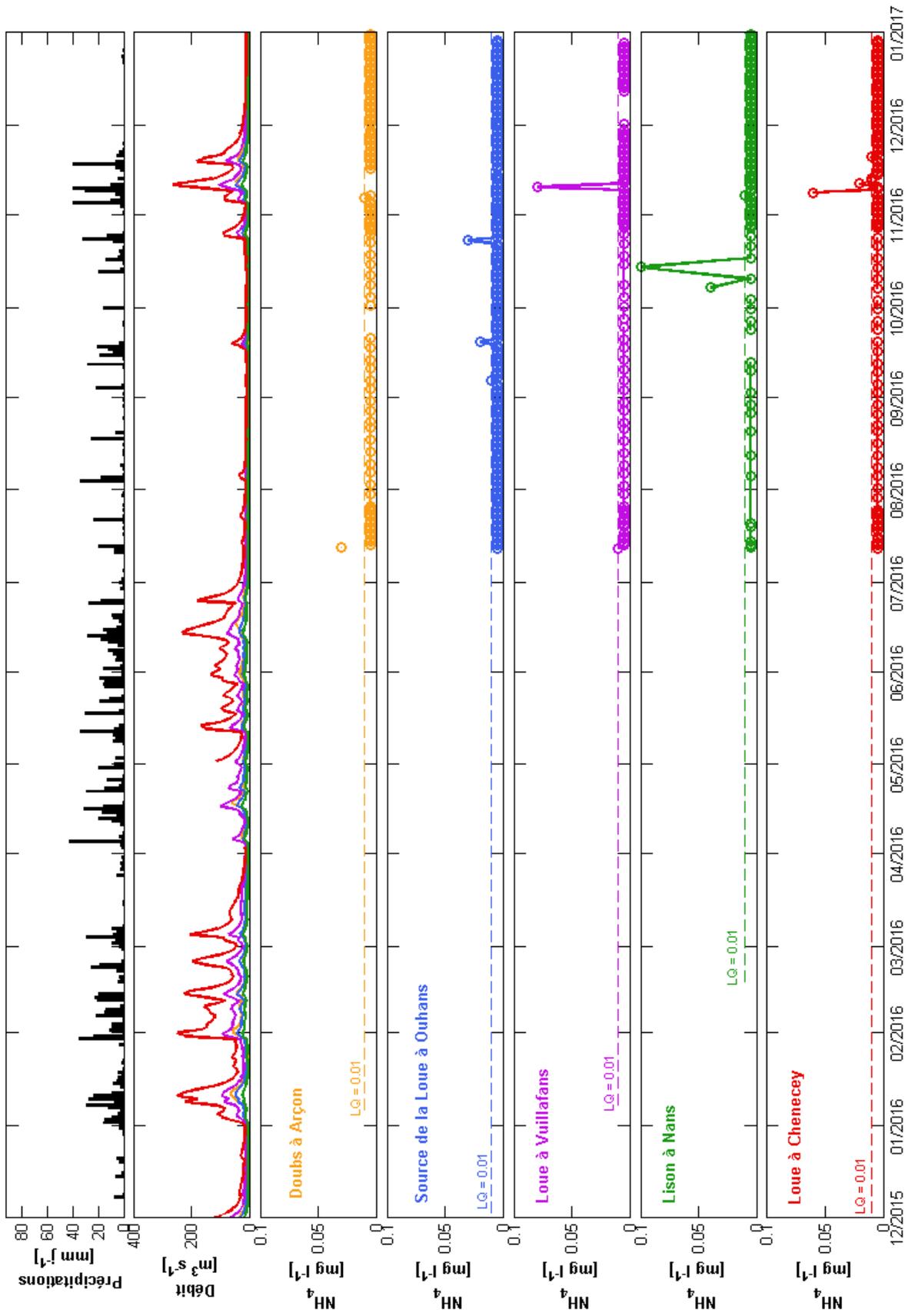


Illustration 36 – Evolution de NH_4 sur l'année 2016

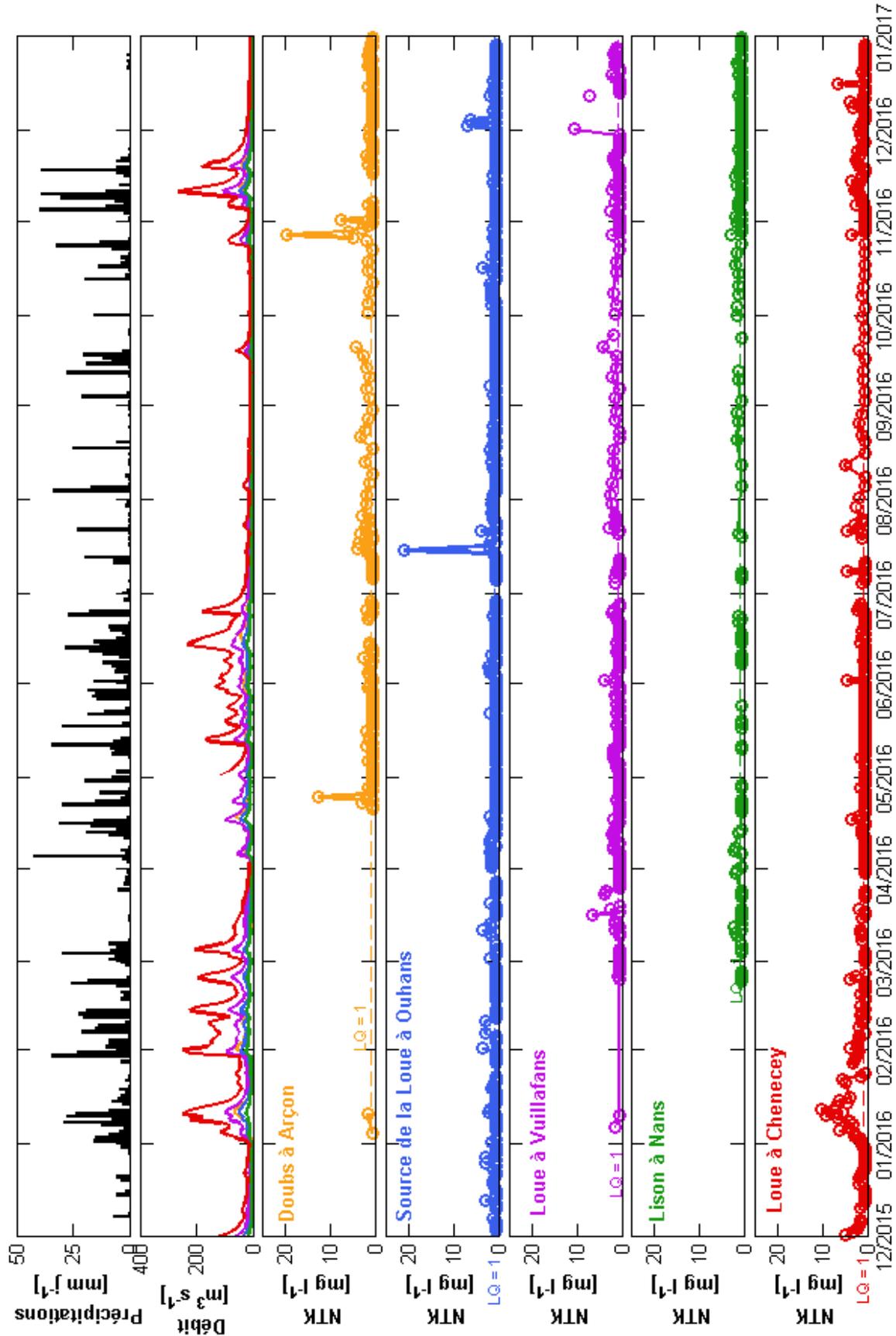


Illustration 37 – Evolution de NTK sur l'année 2016

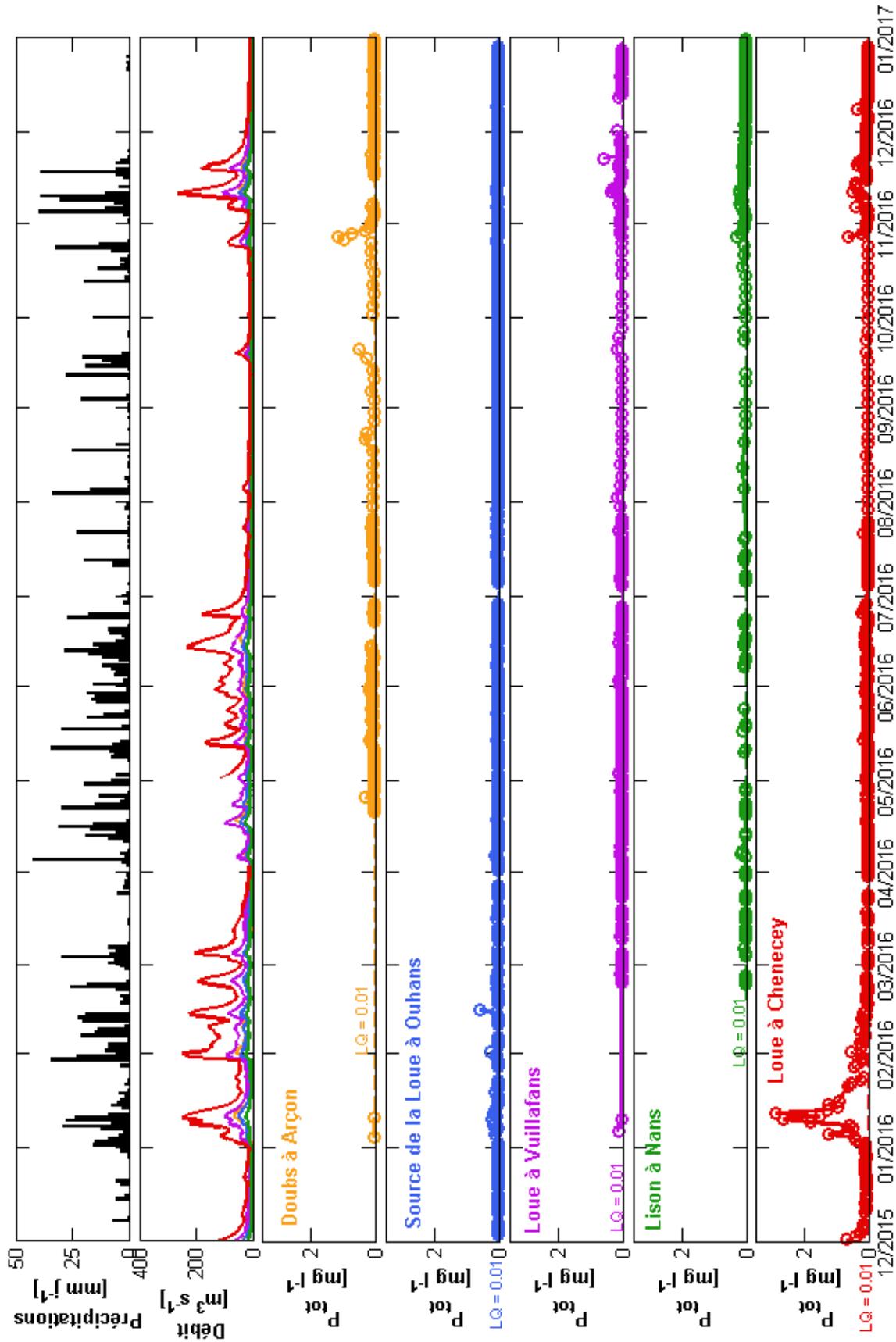


Illustration 38 – Evolution de P_{tot} sur l'année 2016

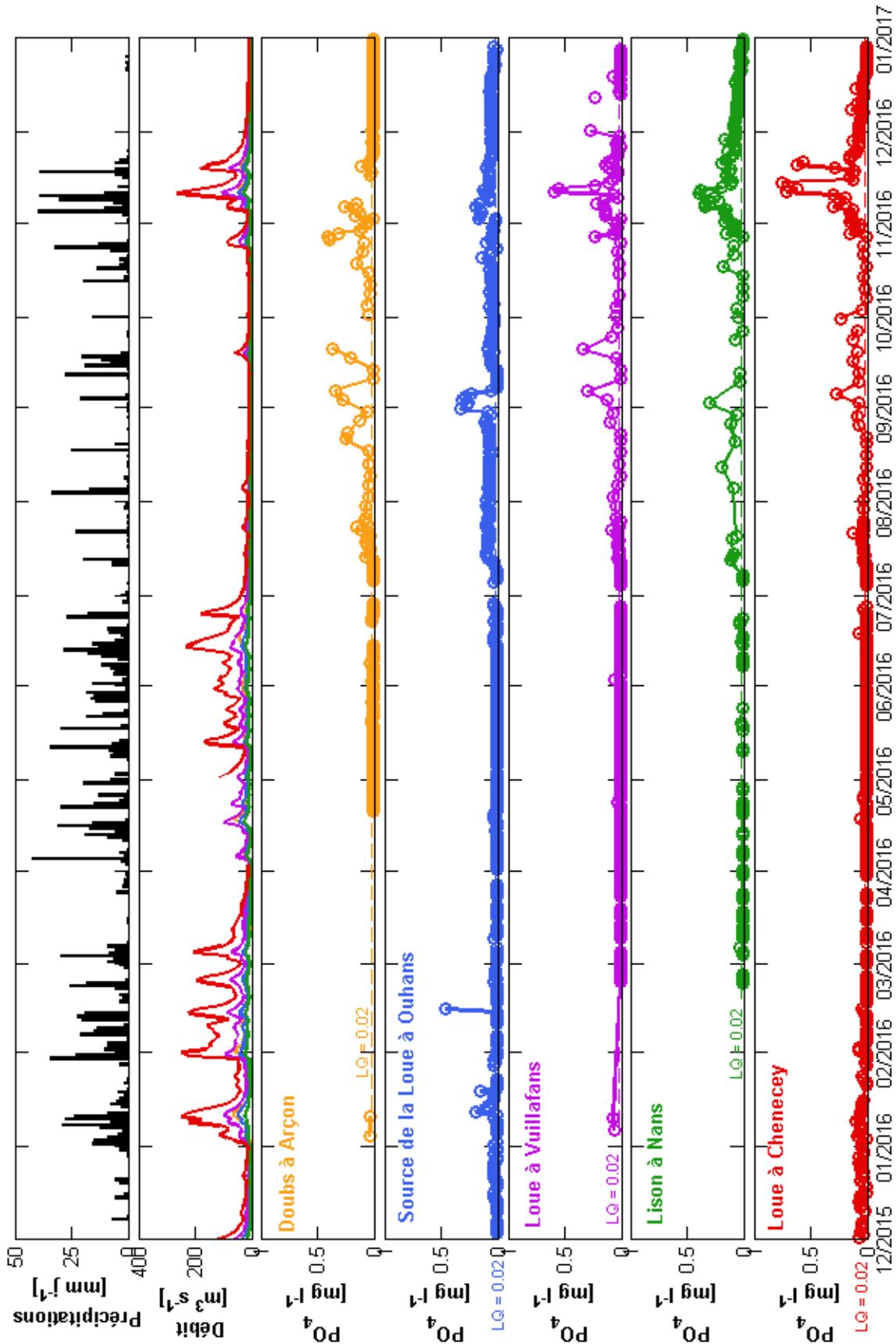


Illustration 39 – Evolution de PO₄ sur l'année 2016

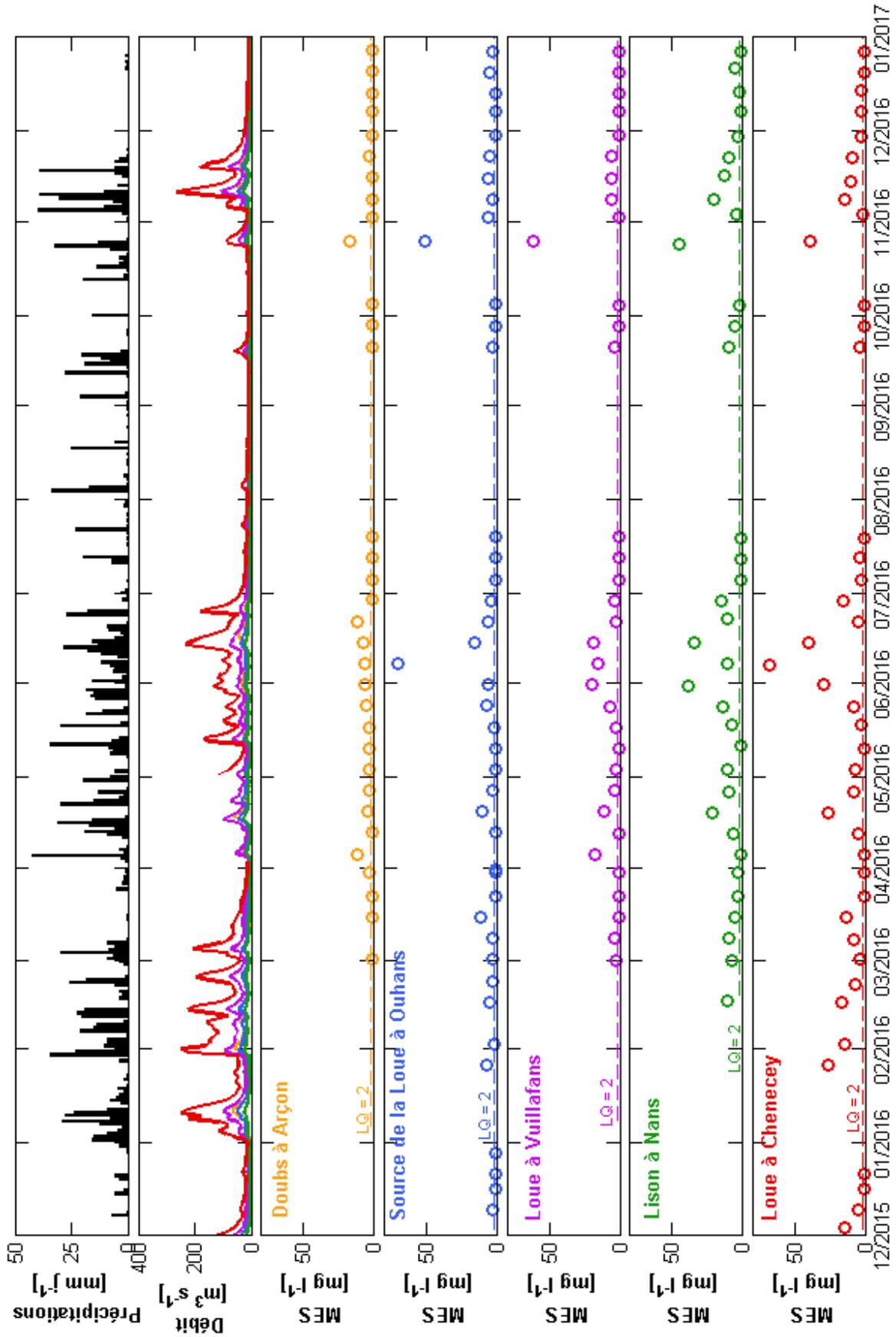


Illustration 40 – Evolution des MES sur l'année 2016

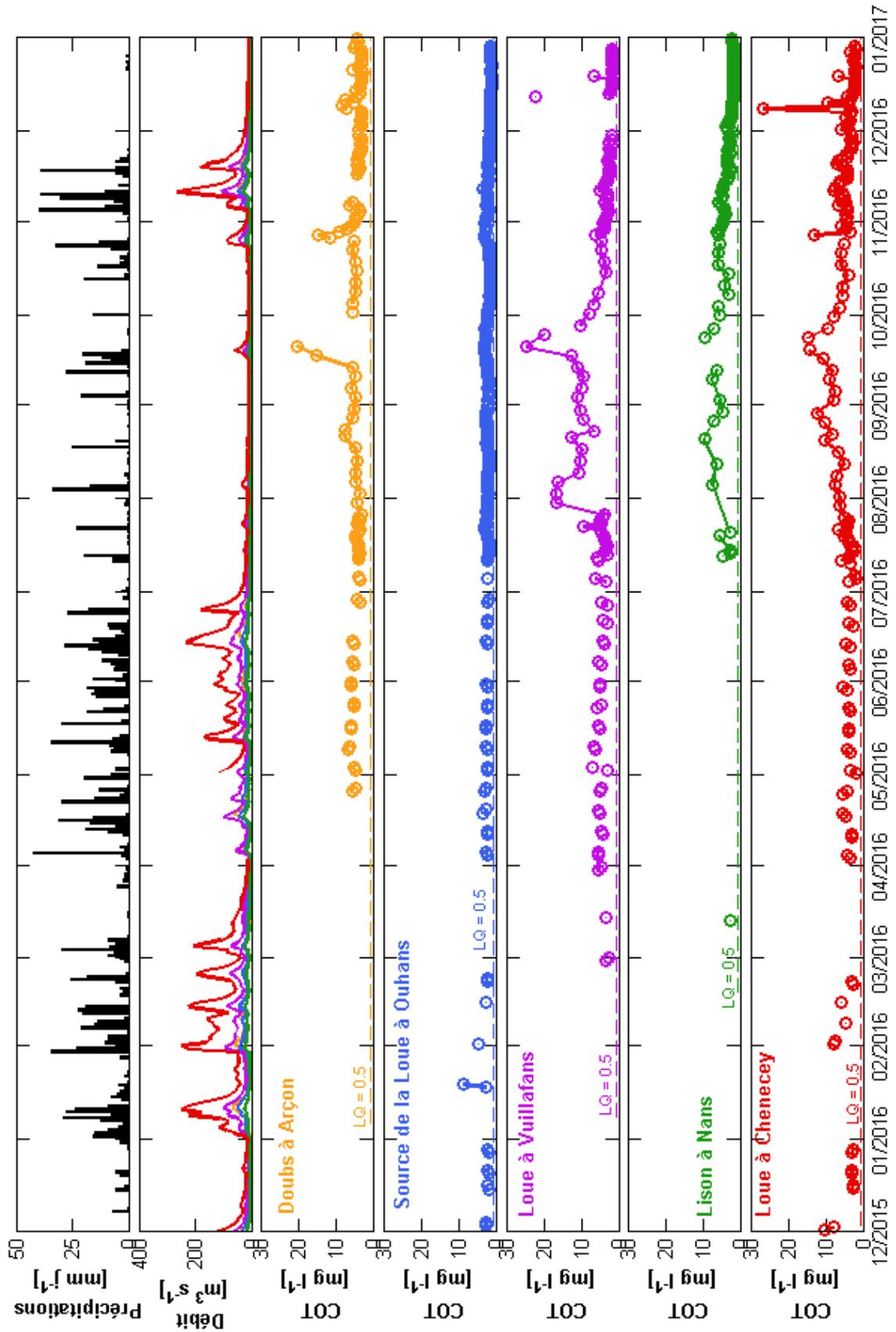


Illustration 41 – Evolution du COT sur l'année 2016



Géosciences pour une Terre durable

brgm

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

Direction régionale Bourgogne – Franche-Comté
Parc technologique
27 rue Louis de Broglie
21000 – Dijon – France
Tél. : 03 80 72 90 40