





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

Rapport final

**BRGM/RP-68315-FR**

Octobre 2018

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

**J.-B. Charlier, A. Vallet, G. Hévin, F. Moiroux**  
Avec la collaboration du SMIX Loue  
**V. Stefani & B. Knaebel**

## Vérificateur :

Nom : Bernard Ladouche

Fonction : Hydrogéochimiste

Date : 01/10/2018

Signature :



## Approbateur :

Nom : Manuel Parizot

Fonction : Directeur régional

Date : 10/10/2018

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 ; Massif du Jura

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

**Charlier J.-B., Vallet A., G. Hévin, F. Moiroux** (2018) – Projet QUARSTIC : QUALité des eaux et Réseau de Surveillance des rivières Comtoises. Rapport final. BRGM/RP-68315-FR, 165p.

© BRGM, 2018, 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 depuis 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 3.5 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 la synthèse des actions menées depuis le démarrage du réseau en 2015.

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 1 300 km<sup>2</sup>) par le suivi des teneurs et des flux de nutriments 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) valider les données physico-chimiques et réaliser une analyse qualitative des données; iv) tester la validité d'un suivi hydrochimique à haute résolution en continu par une sonde spectrométrique UV-visible permettant le suivi de certains paramètres hydrochimiques (NO<sub>3</sub>, COT, MES); v) apporter des préconisations pour l'optimisation et la pérennisation du réseau.

La mise en place du réseau en 2015 a permis d'initier depuis décembre 2015 des mesures physico-chimiques en continu (température, pH, conductivité électrique, turbidité, oxygène dissous), et des mesures hydrochimiques (prélèvements journaliers à bi-hebdomadaires) pour l'analyse des teneurs en nutriments (NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, N Kjeldahl, PO<sub>4</sub>, Ptot), carbone organique total (COT) et les matières en suspension (MES). En complément de ce suivi de base, une sonde à spectrométrie UV-Visible a été mise en place à la source de la Loue puis sur la Loue à Chenecey-Buillon pour tester la fiabilité d'un suivi hydrochimique (NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>, Ptot, COT, MES) en continu dans les eaux souterraines et de surface.

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 montrent que les eaux de la Loue dépassent de manière chronique les seuils naturels en azote et phosphore sur toutes les stations. L'analyse des principaux paramètres et la comparaison inter-sites montrent que les tronçons de rivière délimités au niveau des 5 stations ont des comportements variables dans l'espace et le temps, illustrant la variabilité des sources de contamination, ainsi que 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, avec des températures supérieures à 25°C de manière chronique en été sur le Doubs à Arçon et la Loue à Chenecey-Buillon. Les exportations les plus importantes en azote sont estimées sur les**

**sous-bassins aval à Chenecey-Buillon et l'impluvium de la source de la Loue (potentiellement sur-estimées du fait des apports issus des pertes du Doubs). Les flux conséquents en phosphore sont observés sur le Lison à Nans-Sous-Sainte-Anne en période estivale du fait de concentrations ponctuellement très élevées.**

Les tests de la sonde spectrométrique UV-visible (s::can©) montrent globalement de bonnes performances pour le suivi des nutriments, avec de très bonnes performances pour le suivi de  $\text{NO}_3$  et MES, et de relativement bonnes performances pour le suivi de COT, Ptot et  $\text{PO}_4$ . Le modèle de calibration développé au BRGM est plus performant que celui proposé par le constructeur qui se base sur des données probablement moins représentatives des spécificités des domaines karstiques. Le modèle développé dans le cadre de ce projet a permis de tester les formes d'azote et de phosphore non fournies par le constructeur et montre donc la plus-value de cette sonde et du modèle de calibration développé.

Pour répondre aux objectifs d'optimisation du réseau, trois aspects sont abordés dans ce rapport. Tout d'abord, l'optimisation du pas de temps de suivi, a été réalisée à partir de la quantification des incertitudes associées au sous-échantillonnage. Les erreurs associées à la détection des concentrations élevées et des flux annuels en fonction du pas de temps d'acquisition sont quantifiées et fournies dans un tableau de synthèse qui permettra de dimensionner le futur suivi et guider les interprétations en tenant compte des incertitudes liées au protocole.

Ensuite, des tests de conservation des échantillons ont été conduits sur les paramètres hydrochimiques en vue d'alléger la gestion du terrain et le nombre de passages pour le relevé des préleveurs. Les premiers résultats montrent la bonne conservation de  $\text{NO}_3$  et la relativement bonne conservation de COT contrairement aux autres paramètres qui s'avèrent alors les plus limitants en terme d'optimisation.

Enfin, un guide sous la forme d'un tableau multi-entrées est proposé à l'attention des gestionnaires pour orienter les choix de développement du réseau et sa pérennisation en fonction des questions scientifiques et techniques auxquelles ils souhaitent répondre : impacts du changement global, impact anthropique, réseau d'alerte ou de connaissances.

# Sommaire

<b>1. Description du projet .....</b>	<b>13</b>
1.1. PROBLEMATIQUE .....	13
1.2. OBJECTIFS .....	14
1.2.1. Objectif scientifique.....	14
1.2.2. Objectif opérationnel .....	14
1.2.3. Objectif du projet.....	15
<b>2. Acquisition des données .....</b>	<b>17</b>
2.1. LOCALISATION DES SITES .....	17
2.2. EQUIPEMENT ET MESURE.....	19
2.2.1. Suivi de base sur toutes les stations QUARSTIC .....	19
2.2.2. Test d'un suivi hydrochimique continu à l'aide d'une sonde spectrométrique UV-visible.....	20
2.2.3. Synthèse du matériel mis en place et des mesures effectuées .....	21
2.3. PROTOCOLE D'ACQUISITION DES DONNEES .....	22
2.4. ANALYSES CHIMIQUES.....	22
<b>3. Bancarisation et validation des données .....</b>	<b>25</b>
3.1. BASE DE DONNEES.....	25
3.1.1. Structure de la base.....	25
3.1.2. Synthèse du nombre de données .....	26
3.1.3. Présentation des exports pour validation et traitement des données.....	26
3.2. METHODE DE VALIDATION DES DONNEES .....	27
3.2.1. Stratégie de validation des données .....	27
3.2.2. Suivi physico-chimique automatique .....	28
<b>4. Résultats des suivis physico-chimiques et hydrochimiques.....</b>	<b>31</b>
4.1. PRESENTATION DES DONNEES .....	31
4.1.1. Données utilisées .....	31
4.1.2. Estimation des flux.....	32
4.2. SITUATION DES CYCLES HYDROLOGIQUES 2016-2018 EN REGARD DES DONNEES HISTORIQUES SUR LA LOUE A CHENECEY-BUILLON .....	33
4.3. SUIVI PHYSICO-CHIMIQUE.....	35
4.3.1. Température .....	35
4.3.2. Conductivité électrique.....	36

4.3.3. pH .....	36
4.3.4. Turbidité .....	36
4.3.5. Oxygène dissous .....	36
4.3.6. Synthèse .....	43
4.4. SUIVI HYDROCHIMIQUE .....	46
4.4.1. Azote – NO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> , NTK .....	46
4.4.2. Phosphore – PO <sub>4</sub> , P <sub>tot</sub> .....	53
4.4.3. COT .....	57
4.4.4. MES .....	57
4.4.5. Synthèse .....	61
<b>5. Evaluation du suivi hydrochimique à haute fréquence à l'aide d'une sonde spectrométrique .....</b>	<b>65</b>
5.1. PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS.....	65
5.1.1. De la nécessité d'un suivi hydrochimique haute-fréquence.....	65
5.1.2. Intérêt et questionnement lié à l'utilisation de sondes automatiques.....	65
5.1.3. Objectifs .....	66
5.2. SYNTHESE DES PERFORMANCES DU SPECTROMETRE EN DOMAINE KARSTIQUE.....	66
5.2.1. Paramètres proposés par le fabricant.....	66
5.2.2. Paramètres non proposés par le fabricant.....	67
<b>6. Préconisations pour l'optimisation du réseau et son développement sur les rivières comtoises .....</b>	<b>71</b>
6.1. OPTIMISATION DU SUIVI HYDROCHIMIQUE PAR LA QUANTIFICATION DES INCERTITUDES ASSOCIEES AU SUIVI DES CONCENTRATIONS ET A L'ESTIMATION DES FLUX POUR DIFFERENTS PAS DE TEMPS D'ECHANTILLONNAGE .....	71
6.1.1. Objectifs de la méthode.....	71
6.1.2. Présentation de la méthode.....	71
6.1.3. Incertitude sur les concentrations .....	75
6.1.4. Incertitude sur les flux de NO <sub>3</sub> -N .....	77
6.1.5. Incertitude sur les flux de PO <sub>4</sub> -P.....	79
6.1.6. Synthèse .....	81
6.2. OPTIMISATION DU SUIVI HYDROCHIMIQUE PAR UNE SURVEILLANCE ALLEGEE TENANT COMPTE DU TEMPS DE CONSERVATION DES ECHANTILLONS.....	84
6.3. OPTIMISATION DU SUIVI EN FONCTION DU DEVELOPPEMENT ET DE LA PERENISATION DU RESEAU .....	86
<b>7. Conclusion .....</b>	<b>89</b>
<b>8. Bibliographie.....</b>	<b>93</b>

## Liste des figures

Illustration 1 – Schéma hydrogéomorphologique des bassins karstiques du massif du Jura (Bichet et Campy, 2008) .....	13
Illustration 2 – Description des tâches du projet .....	16
Illustration 3 – Localisation des stations QUARSTIC sur le bassin de la Loue .....	17
Illustration 4 – Plan de situation des stations QUARSTIC .....	19
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).....	19
Illustration 6 – Installation de la sonde à spectrométrie UV-Vis (spectro::lyser, s::can, Measuring Systems), à la source de la Loue (photo BRGM©) .....	20
Illustration 7 – Matériel de suivi mis en place sur le réseau QUARSTIC et mesures effectuées	21
Illustration 8 – Inventaire des données effectuées en analyses (QUALIO) et par sonde automatiques (MS5 et SCAN) .....	21
Illustration 9 – Tâches couvertes par le protocole d’acquisition de données.....	22
Illustration 10 – Paramètres analysés par le laboratoire QUALIO (Besançon) ; méthode analytique et limites de quantification (LQ), limites de détection (LD) .....	23
Illustration 11 – Structure de la base de données QUARSTIC .....	25
Illustration 12 – Inventaire par station des données collectés (données correctes, incertaines et incorrectes) dans la base de données sur la période Décembre 2015 - Juin 2018 .....	26
Illustration 13 – Représentation schématique des exports réalisés dans la base de données QUARSTIC .....	27
Illustration 14 – 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).....	29
Illustration 15 – Filtrage automatique des données de conductivité électrique à Chenecey-Buillon en 2016 .....	29
Illustration 16 – Légende des données présentées pour les 5 stations QUARSTIC .....	32
Illustration 17 – Evolution des pluies mensuelles à Levier, des débits journaliers et des concentrations en NO <sub>3</sub> et PO <sub>4</sub> depuis 2002 à Chenecey-Buillon ; les données ante 2013 sont fournies par la ville de Besançon, les données post 2015 sont celles du réseau QUARSTIC .....	33
Illustration 18 – Evolution inter-annuelle de la pluie à Levier, des débits à Chenecey-Buillon et des concentrations et flux en nutriments à Chenecey-Buillon ; les données 2002-2013 sont fournies par la ville de Besançon (le nombre de données par an est compris entre 224 et 251) et les données 2016-2018 sont issues du réseau QUARSTIC.	34
Illustration 19 – Evolution de la température de l’eau de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16.....	37
Illustration 20 – Evolution de la conductivité électrique de l’eau de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16.....	38
Illustration 21 – Evolution du pH de l’eau de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16 .....	39
Illustration 22 – Evolution de la turbidité de l’eau de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16.....	40

Illustration 23 – Evolution du taux de saturation en oxygène de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16.....	41
Illustration 24 – Boîtes à moustaches par paramètre physico-chimique et par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) sur les données validées comme correctes ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans-Sous-Sainte-Anne ; CHE = Chenecey) ; les valeurs extrêmes sont représentées par des cercles.....	43
Illustration 25 – Percentiles des paramètres physico-chimiques par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) pour les données validées comme correctes ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans-Sous-Sainte-Anne ; CHE = Chenecey) .....	44
Illustration 26 – Evolution de la minéralisation de l'eau sur les stations QUARSTIC au cours de la crue du 25/02/2016 .....	46
Illustration 27 – Carte des flux d'azote (NO <sub>3</sub> -N) sur les sous-bassins de la Loue pour les deux cycles hydrologiques 2016-2017 (à gauche) et 2017-2018 (à droite) ; les flux annuels sont exprimés par unité de surface.....	48
Illustration 28 – Evolution de la concentration en NO <sub>3</sub> et des flux d'azote des nitrates sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16.....	49
Illustration 29 – Evolution de la concentration en NH <sub>4</sub> sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16.....	50
Illustration 30 – Evolution de la concentration en NTK sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16.....	51
Illustration 31 – Carte des flux de phosphore (PO <sub>4</sub> -P) sur les sous-bassins de la Loue pour les deux cycles hydrologiques 2016-2017 (à gauche) et 2017-2018 (à droite) ; les flux annuels sont exprimés par unité de surface.....	54
Illustration 32 – Evolution de la concentration en PO <sub>4</sub> et des flux de phosphore des phosphates PO <sub>4</sub> -P sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16.....	55
Illustration 33 – Evolution de la concentration en P <sub>tot</sub> sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16.....	56
Illustration 34 – Evolutions de la concentration en NO <sub>3</sub> et COT sur les stations QUARSTIC d'Arçon et de Vuillafans.....	57
Illustration 35 – Evolution de la concentration en COT sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16.....	59
Illustration 36 – Evolution de la concentration en MES sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16.....	60
Illustration 37 – Figure boîtes à moustaches par paramètre chimique et par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) pour les données validées comme correctes ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans-Sous-Sainte-Anne ; CHE = Chenecey-Buillon) ; les valeurs extrêmes sont représentées par des cercles.....	61
Illustration 38 – Percentiles des paramètres chimiques par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) pour les données validées comme correctes ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans-Sous-Sainte-Anne ; CHE = Chenecey-Buillon) .....	62
Illustration 39 – Synthèse des performances de la sonde spectrométrique sur les base des données 2016-2018.....	69
Illustration 40 – Deux exemples de dégradation des données journalières sur la chronique NO <sub>3</sub> à Chenecey-Buillon (cycle 2003-2004).....	72
Illustration 41 – Deux exemples de dégradation des données journalières sur la chronique PO <sub>4</sub> à Chenecey-Buillon (cycle 2006-2007).....	72

Illustration 42 – Représentation des fréquences cumulées des classes de concentration en NO <sub>3</sub> pour le cycle 2003-2004 avec un pas de temps de 14 jours ; la courbe de référence est en rouge.....	73
Illustration 43 – Schéma représentant les années prises en compte sur l'illustration 47 (le code couleur est respecté). .....	74
Illustration 44 – Schéma représentant les années prises en compte sur l'illustration 47 (le code couleur est respecté). .....	75
Illustration 45 – Courbes enveloppes de fréquences cumulées de NO <sub>3</sub> (en haut) et PO <sub>4</sub> (en bas) pour différents pas de temps $\Delta t$ ; pour deux cycles hydrologiques contrastés en terme de dynamique de NO <sub>3</sub> (année record en 2003-2004 – à gauche) et PO <sub>4</sub> (année record en 2006-2007 – à droite).....	76
Illustration 46 – Distribution des courbes de dégradation pour 2 pas de temps $\Delta t$ à 14j (à gauche) et 60j (à droite), pour les concentrations en NO <sub>3</sub> ( en haut) et PO <sub>4</sub> (en bas); la distribution des courbes est représentée à l'aide de boîtes à moustaches (en bleu) et intervalle de confiance à 90% (traits en magenta) pour les percentiles 25, 50, 75, 90, 95, 98 et 99 (un zoom est réalisé pour les 4 derniers percentiles); la courbe de référence est en rouge et la courbe enveloppe en pointillés noirs. ....	77
Illustration 47 – Sous-estimation moyenne des flux en fonction du nombre d'années de la série considérée pour des sous-échantillonnages à 30 et 120 jours (axe des abscisses expliqué Illustration 43). Les intervalles de confiance sont représentés par des points pour la limite supérieure et des ronds pour la limite inférieure. ....	78
Illustration 48 – Erreur sur les flux annuels créés par la dégradation de la série de référence en NO <sub>3</sub> . Les boîtes à moustaches indiquent les quartiles et les intervalles de confiance à 90% sont représentés par des traits roses pour la limite supérieure et des ronds roses pour la limite inférieure.....	79
Illustration 49 – Sous-estimation moyenne des flux en fonction du nombre d'années de la série considérée pour des sous-échantillonnages à 30 et 120 jours (axe des abscisses expliqué Illustration 43). Les intervalles de confiance sont représentés par des points pour la limite supérieure et des ronds pour la limite inférieure. ....	80
Illustration 50 – Erreur sur les flux annuels créés par la dégradation de la série de référence en PO <sub>4</sub> . Les boîtes à moustache indiquent les quartiles et les intervalles de confiance à 90% sont représentés par des traits roses pour la limite supérieure et des ronds roses pour la limite inférieure. ....	81
Illustration 51 – Récapitulatif des erreurs relatives (pourcentage) associées à l'estimation des percentiles 90 et 98 en nitrate et phosphate (par rapport à la série de référence entière 2002-2013) pour les différents pas de temps de 3 à 120 jours. ....	82
Illustration 52 – Récapitulatif des valeurs moyennes, minimales et maximales des erreurs relatives (pourcentage) associées à l'estimation des flux d'azote et de phosphore ; les valeurs en gras indiquent l'erreur à retenir pour l'estimation des flux annuels pour un pas de temps donné. ....	83
Illustration 53 – Récapitulatif des tests de conservation des échantillons à la station de la Loue à Chenecey-Buillon ; LQ = limite de quantification.....	85
Illustration 54 – Récapitulatif des tests de conservation des échantillons à la station de la source de la Loue à Ouhans.....	85
Illustration 55 – Tableau multi-entrées pour l'optimisation du réseau QUARSTIC en fonction des questions techniques et scientifiques et de la zone géographique .....	87
Illustration 56 – Coûts du matériel mis en place (données BRGM) .....	97
Illustration 57 – Coûts d'électrification des stations du réseau (données CD25).....	97
Illustration 58 – Coûts analytiques (données CD25).....	97

Illustration 59 – Coûts de gestion de terrain du réseau QUARSTIC (données SMIX Loue) .....	98
Illustration 60 – Fréquence d'échantillonnage des analyses du réseau QUARSTIC .....	101
Illustration 61 – 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) .....	105
Illustration 62 – Exemple de chronique de PO <sub>4</sub> 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 tiretés. ....	106
Illustration 63 – Evolution de NO <sub>3</sub> de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □= données incertaines .....	109
Illustration 64 – Evolution de NH <sub>4</sub> de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □= données incertaines .....	110
Illustration 65 – Evolution de NTK de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □= données incertaines .....	111
Illustration 66 – Evolution de Ptot de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □= données incertaines .....	112
Illustration 67 – Evolution de PO <sub>4</sub> de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □= données incertaines .....	113
Illustration 68 – Evolution des MES de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □= données incertaines .....	114
Illustration 69 – Evolution du COT de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □= données incertaines .....	115
<i>Illustration 70 – Photo et schéma de fonctionnement de la sonde du spectrolyser de S::CAN (modifié d'après catalogue scan eau usée) .....</i>	<i>121</i>
<i>Illustration 71 – Gamme de mesure pour le NO<sub>3</sub>-N, TOC et COD en fonction de la longueur du chemin optique (source manuel spectrolyser S ::CAN, 2011) .....</i>	<i>121</i>
<i>Illustration 72 – Conversion gamme NO<sub>3</sub>-N en NO<sub>3</sub> en fonction de la longueur du chemin optique .....</i>	<i>121</i>
<i>Illustration 73 – Correction multi-linéaire locale du modèle global usine en utilisant les résultats de plusieurs échantillons mesurés sur site (modifié d'après manuel spectrolyser S ::CAN, 2011) .....</i>	<i>123</i>
<i>Illustration 74 – Absorption de différents composés dans le spectre de 200 à 750 nm avec et sans compensation de la turbidité. L'axe gauche correspond à l'absorbance du spectre non compensé et l'axe droit correspond à l'absorbance du spectre compensé en turbidité (source : catalogue scan eau usée) .....</i>	<i>124</i>
<i>Illustration 75 – Intervalles de calibration et validation pour l'évaluation de la sonde spectrométrique .....</i>	<i>126</i>
<i>Illustration 76 – Description des indicateurs de performance .....</i>	<i>127</i>
<i>Illustration 77 – Qualification des performances des modèles .....</i>	<i>129</i>
<i>Illustration 78 – Qualification des capacités prédictives des modèles .....</i>	<i>129</i>
<i>Illustration 79 - ESO - Source de la Loue – NO<sub>3</sub> - Indicateurs des performances des modèles</i>	<i>130</i>
<i>Illustration 80 – ESO - Source de la Loue – NO<sub>3</sub> - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes .....</i>	<i>131</i>
<i>Illustration 81 - ESO - Source de la Loue – Azote Kjeldahl - Indicateurs des performances des modèles .....</i>	<i>132</i>
<i>Illustration 82 – ESO - Source de la Loue – Azote Kjeldahl - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes .....</i>	<i>133</i>

<i>Illustration 83 - ESO - Source de la Loue – PO<sub>4</sub> - Indicateurs des performances des modèles</i>	134
<i>Illustration 84 – ESO - Source de la Loue – PO<sub>4</sub> - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes</i>	135
<i>Illustration 85 – ESO - Source de la Loue – PO<sub>4</sub> - Meilleure calibration du spectromètre – moyenne horaire</i>	136
<i>Illustration 86 - ESO - Source de la Loue – Phosphore total - Indicateurs des performances des modèles</i>	137
<i>Illustration 87 – ESO - Source de la Loue – Phosphore total - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes</i>	138
<i>Illustration 88 – ESO - Source de la Loue – Phosphore total - Meilleure calibration du spectromètre – moyenne horaire</i>	139
<i>Illustration 89 - ESO - Source de la Loue – COT - Indicateurs des performances des modèles</i>	140
<i>Illustration 90 – ESO - Source de la Loue – COT - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes</i>	141
<i>Illustration 91 – ESO - Source de la Loue – COT - Meilleure calibration du spectromètre – moyenne horaire</i>	142
<i>Illustration 92 - ESO - Source de la Loue – MES - Indicateurs des performances des modèles</i>	143
<i>Illustration 93 – ESO - Source de la Loue – MES - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes</i>	144
<i>Illustration 94 - ESU – Chenecey-Buillon – NO<sub>3</sub> - Indicateurs des performances des modèles</i>	145
<i>Illustration 95 - ESU - Chenecey-Buillon - NO<sub>3</sub> - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes</i>	146
<i>Illustration 96 - ESU - Chenecey-Buillon - Azote Kjeldahl- Indicateurs des performances des modèles</i>	147
<i>Illustration 97 - ESU - Chenecey-Buillon - Azote Kjeldahl - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes</i>	148
<i>Illustration 98 - ESU - Chenecey-Buillon – PO<sub>4</sub> - Indicateurs des performances des modèles</i>	149
<i>Illustration 99 - ESU - Chenecey-Buillon - PO<sub>4</sub> - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes</i>	150
<i>Illustration 100 - ESU - Chenecey-Buillon – Phosphore total- Indicateurs des performances des modèles</i>	151
<i>Illustration 101 - ESU - Chenecey-Buillon - Phosphore total- Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes</i>	152
<i>Illustration 102 - ESU - Chenecey-Buillon - COT - Indicateurs des performances des modèles</i>	153
<i>Illustration 103 - ESU - Chenecey-Buillon - COT- Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes</i>	154
<i>Illustration 104 - ESU - Chenecey-Buillon – MES - Indicateurs des performances des modèles</i>	155
<i>Illustration 105 - ESU - Chenecey-Buillon - MES - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes</i>	156
<i>Illustration 106 – Tableau de synthèse des résultats de la calibration opérationnelle pour la station de Chenecey-Buillon</i>	159
<i>Illustration 107 – Calibration opérationnelle : résultats graphiques pour le NO<sub>3</sub></i>	160
<i>Illustration 108 – Calibration opérationnelle : résultats graphiques pour le PO<sub>4</sub></i>	161
<i>Illustration 109 – Calibration opérationnelle : résultats graphiques pour le COT</i>	162

*Illustration 110 – Synthèse des performances de la sonde spectrométrique*..... 163

## Liste des annexes

Annexe 1 Eléments financiers pour la mise en place du réseau QUARSTIC..... 95

Annexe 2 Fréquence d'échantillonnage des analyses ..... 99

Annexe 3 Etude du conditionnement et du protocole analytique sur les données hydrochimiques  
..... 103

Annexe 4 Evolution des paramètres hydrochimiques par station ..... 107

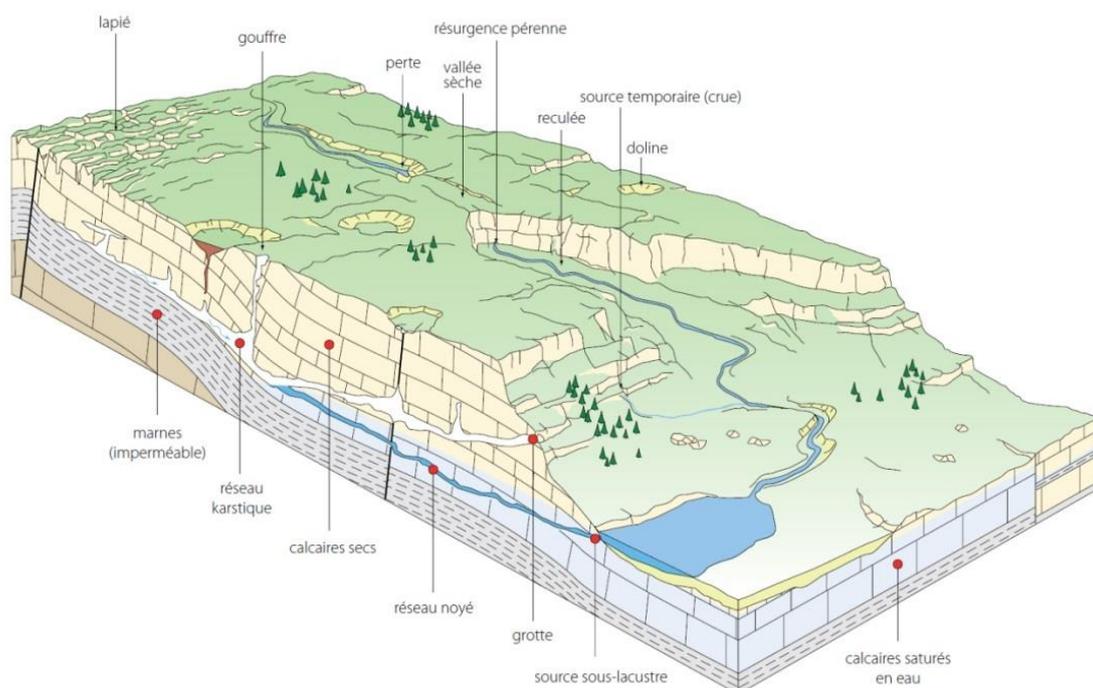
Annexe 5 Evaluation du suivi hydrochimique à haute fréquence à l'aide d'une sonde  
spectrométrique ..... 117

# 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 – aux potentiels halieutiques élevés - 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 également

caractérisées 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 en souterrain (de seulement quelques heures entre les zones d'infiltration préférentielles et l'exutoire) et des transferts plus lents au sein du massif calcaire 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. Potentiellement, 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, ainsi que des paramètres physico-chimiques, 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 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 Haut-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 ;
- **Valider les données** physico-chimiques et réaliser une **analyse qualitative** des données qui est par ailleurs diffusée via un **bulletin d'information<sup>1</sup> semestriel** ;
- **Tester la validité d'un suivi hydrochimique à haute résolution en continu par une sonde spectrométrique UV-visible** permettant le suivi à haute fréquence de certains paramètres (NO<sub>3</sub>, COT, MES, P<sub>tot</sub>, PO<sub>4</sub>) dans des conditions de transferts rapides lors des crues ;
- Faire des **préconisations pour l'optimisation et la pérennisation du réseau**, pour à terme : i) orienter le suivi des différents paramètres en fonction des besoins et objectifs (fréquence de prélèvement en fonction des incertitudes associées, types d'analyses, sites, etc.), ii) limiter le coût de gestion (analyse, matériel) en guidant le choix des modes de suivis les plus adéquats.

---

<sup>1</sup> Diffusion sur le site <http://www.eaudoubsloue.fr/>

Le projet d'une durée de 3.5 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
<b>Instrumentation</b>	Génie civil (plateforme)	CD25	CD25
	Equipement des stations avec sondes et préleveurs	BRGM	BRGM, SMIX Loue
	Raccordement ERDF	CD25	SMIX Loue
<b>Gestion et maintenance</b>	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 <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> , NTK, P <sub>tot</sub> , PO <sub>4</sub> , 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	
<b>Bancarisation et validation des données</b>	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		
<b>Optimisation du réseau</b>	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*

Les éléments financiers relatifs à la mise en place du réseau QUARSTIC, sa gestion, et les analyses sont présentés en Annexe 1.

## 2. Acquisition des données

### 2.1. LOCALISATION DES SITES

Les emplacements des sites de suivi du réseau ont été sélectionnés en fonction du contexte hydrogéologique et des emplacements des stations hydrométriques afin de pouvoir estimer des flux. 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 source de la Loue est également la 3ème source karstique de France en terme de débit moyen annuel.
- La **Loue à Vuillafans** qui permet de capter (en plus des sources de la Loue) les sources latérales qui drainent le faisceau salinois (Baume 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. est située à l'exutoire du bassin versant strictement karstique de la rivière de la Loue. La ville de Besançon possède un captage pour l'AEP quelques centaines de mètres en aval de la station hydrométrique.

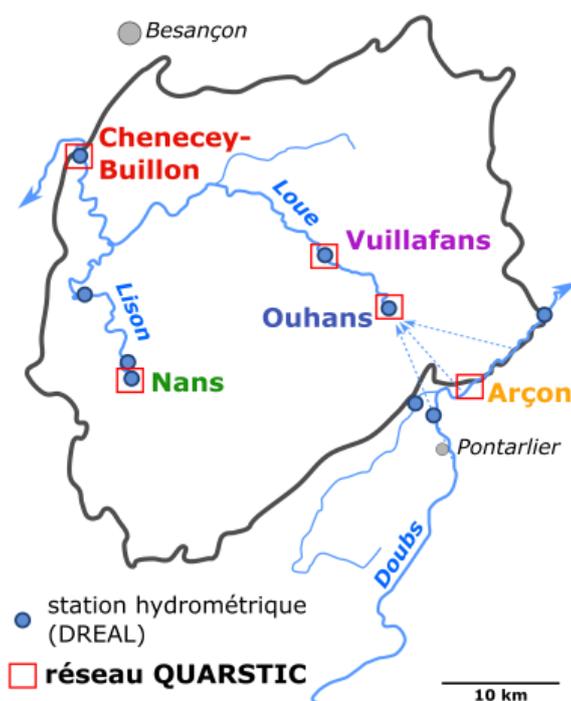
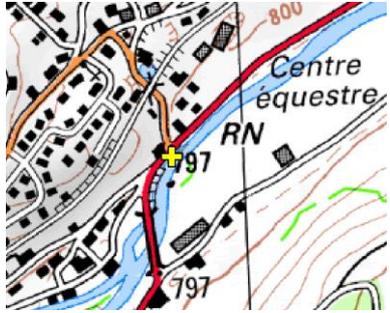
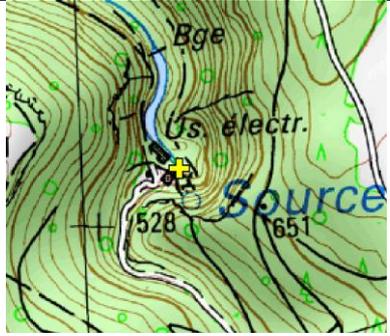
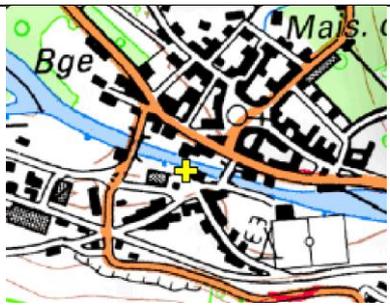


Illustration 3 – Localisation des stations QUARSTIC sur le bassin de la Loue

La localisation précise des stations est présentée en Illustration 4.

Station	Localisation sur fond SCAN25 IGN©	Installation (photos BRGM©)
Doubs à Arçon	 <p>250 m</p>	
Source de la Loue	 <p>250 m</p>	
Lison à Nans-sous-Sainte-Anne	 <p>250 m</p>	
Loue à Vuillafans	 <p>250 m</p>	

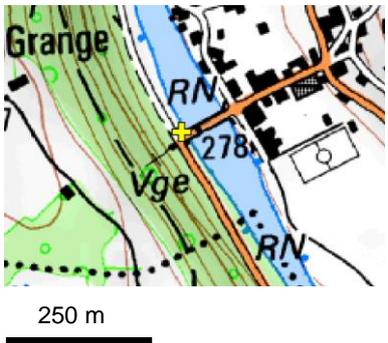
Station	Localisation sur fond SCAN25 IGN©	Installation (photos BRGM©)
Loue à Chenecey-Buillon		

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-paramètres 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 ( $\text{NO}_3$ , N Kjeldahl (NTK),  $\text{PO}_4$ , Ptot) et du carbone organique total (COT). Ce suivi journalier automatique est complété par des prélèvements manuels hebdomadaires pour l'analyse de  $\text{NH}_4$ , NTK (complémentaires aux analyses issus des échantillonneurs), et 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-Visible (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. Conçue initialement pour le suivi en continu des  $\text{NO}_3$ , 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  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PO}_4$  et Ptot en milieu saumâtre. Les sondes à spectrométrie UV sont préconisées par l'United States Environmental Protection Agency (EPA<sup>2</sup>) en remplacement des sondes électrochimiques lorsque le suivi chimique des eaux concerne un milieu carbonaté (les fortes teneurs en  $\text{HCO}_3$  pouvant interférer avec  $\text{NO}_3$ ). 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. Le test du spectromètre UV-Visible est détaillé dans le Chapitre 5.



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

<sup>2</sup> [http://cfpub.epa.gov/si/si\\_public\\_record\\_report.cfm?address=nhsr/&dirEntryId=212368](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 et l'inventaire de l'ensemble des données disponibles est présenté dans l'illustration 8. Une synthèse des fréquences d'échantillonnage des données analytiques est présentée en Annexe 2.

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 <sub>2</sub> diss., pH	15 minutes	Doubs à Arçon, Source de la Loue à la vasque, Loue à Vuillafans, Lison à Nans-Sous-Sainte-Anne, Loue à Chenecey	depuis décembre 2015
Hydro-chimique	Echantillonneur automatique (3700, ISCO)	NO <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub> , P total, NTK, COT	1 à 4 jours selon les périodes de hautes et basses eaux (flacons composites de 4 prélèvements dans les 2 cas)		
	Prélèvement manuel	MES, NH <sub>4</sub> , NTK	1 semaine		
Hydro-chimique	Sonde spectrométrique UV-Visible (spectro::lyser, s::can)	tests pour suivi NO <sub>3</sub> , COT, MES, NH <sub>4</sub> , PO <sub>4</sub> , Ptot	15 minutes	Source de la Loue à la vasque	de mai 2016 à mars 2017
				Loue à Chenecey	de avril 2017 à juin 2018

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

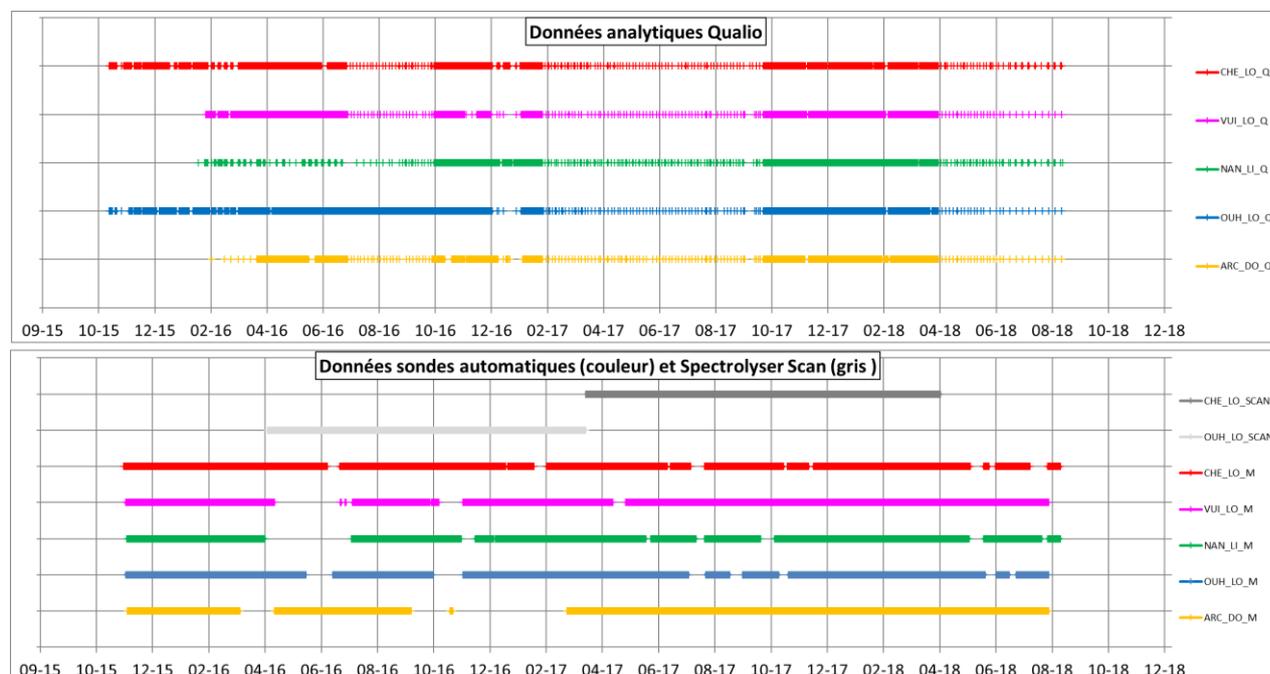


Illustration 8 – Inventaire des données effectuées en analyses (QUALIO) et par sonde automatiques (MS5 OTT et Spectrolyser s::can)

## 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 9).

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 9 – 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 (dans le cadre d'un marché d'analyses passé par le Département du Doubs), accrédité par le COFRAC et agréé par les Ministères des Solidarités et de la Santé ainsi que du Ministère de Transition l'Ecologie et Solidaire (<http://www.univ-fcomte.fr/chimie-environnement/qualio>).

L'illustration 10 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 8 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 pour l'accréditation des normes.

Paramètres			Méthode analytique					Temps de Conservation avant analyse pour accréditation (jour) (* à pH = 2)
Nom	Dénomination	Unité	Norme	Méthode	LQ	LD	Incertitude à 3 x LQ (%)	
Nitrate	NO <sub>3</sub>	mg/L	NF EN ISO 10304-1	Chromatographie ionique	0.50	0.167	9.74	7*
Ammonium	NH <sub>4</sub>	mg/L	NF T 90-015-2	Colorimétrie au bleu d'anophénol	0.01	0.003	19.82	14*
Azote Kjeldahl	NTK	mg(N)/L	NF EN 25663	Minéralisation, distillation	1 jusqu'en novembre 2017 puis 0.5	0.333	15.96	30*
Phosphate	PO <sub>4</sub>	mg/L	NF EN ISO 6878	Méthode interne Colorimétrie	0.02	0.007	11.15	30*
			NF EN ISO 10304-1	Chromatographie ionique (du 24/08/2016 au 08/11/2016)	0.02	0.007	6.7	30*
Phosphore total	Ptot	mg/L	NF EN ISO 6878	Méthode interne Colorimétrie	0.01	0.003	8.72	30*
			NF EN ISO 11885	ICP OES	0.02	0.007	11.87	30*
Carbone organique total	COT	mg(C)/L	NF EN 1484	Analyseur de carbone	0.10	0.033	15.43	7*
Matières en suspension	MES	mg/L	NF EN 872	Gravimétrie	2.00	0.667	12	2

*Illustration 10 – 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 du laboratoire QUALIO est tombé en panne, ce qui explique que les analyses de PO<sub>4</sub> et de Ptot 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 utilisée (NF EN ISO 6878). L'absence d'impact de ce changement de méthode sur les données a été contrôlé et est illustré en Annexe 3.



### 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 11) 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)

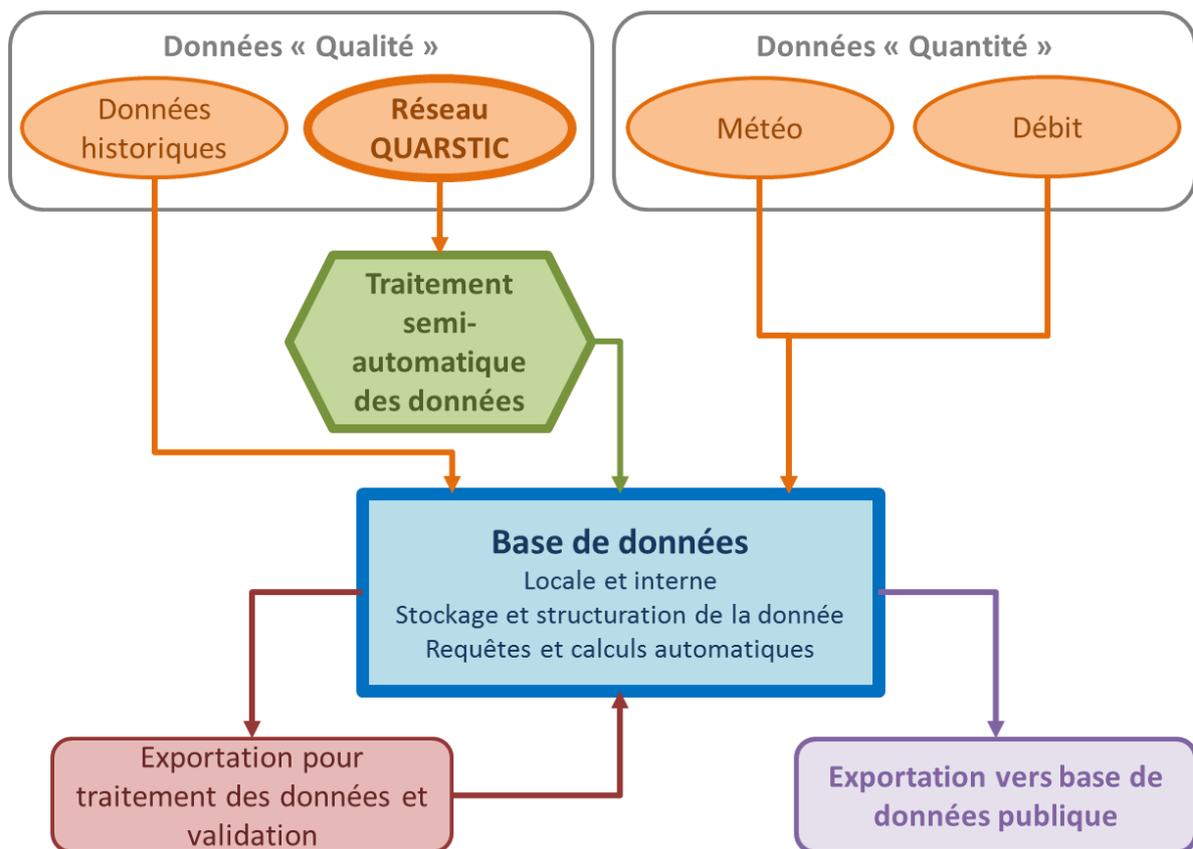


Illustration 11 – Structure de la base de données QUARSTIC

### 3.1.2. Synthèse du nombre de données

A la date du 30 juin 2018, la base de données interne QUARSTIC bancarise (sans distinction de niveau de qualification) 16 639 analyses chimiques, 1 929 050 mesures physico-chimiques automatiques et 69 429 mesures de spectres UV-Visible. (Illustration 12).

Type de mesure	Paramètre	Doubs à Arçon	Source de la Loue	Loue à Vuillafans	Loue à Chenecey	Lison à Nans-Sous-Sainte-Anne	Total
Analyse chimique	Nitrate	467	674	518	623	464	2746
	Ammonium	415	623	476	562	416	2492
	Azone Kjeldahl	480	691	525	636	477	2809
	Phosphate	459	667	509	618	460	2713
	Phosphore totale	459	667	509	619	460	2714
	Carbone organique totale	467	668	509	620	462	2726
	Matières en suspension	82	94	84	94	85	439
	<b>Total</b>	<b>2829</b>	<b>4084</b>	<b>3130</b>	<b>3772</b>	<b>2824</b>	<b>16 639</b>
Sonde automatique multi-paramètre	Conductivité	70 553	78 953	78 308	82 947	75 049	385 810
	Température	70 553	78 953	78 308	82 947	75 049	385 810
	Turbidité	70 553	78 953	78 308	82 947	75 049	385 810
	Oxygène dissous	70 553	78 953	78 308	82 947	75 049	385 810
	pH	70 553	78 953	78 308	82 947	75 049	385 810
	<b>Total</b>	<b>352 765</b>	<b>394 765</b>	<b>391 540</b>	<b>414 735</b>	<b>375 245</b>	<b>1 929 050</b>
Sonde UV-vis	longueurs d'onde	-	32 777	-	36 652	-	69 429
	[220 - 732.5 nm]						

Illustration 12 – Inventaire par station des données collectés (données correctes, incertaines et incorrectes) dans la base de données sur la période Décembre 2015 - Juin 2018

### 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 13 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 le spectromètre UV-Visible, réaliser le bulletin semestriel d'information, et alimenter la base de données publique.

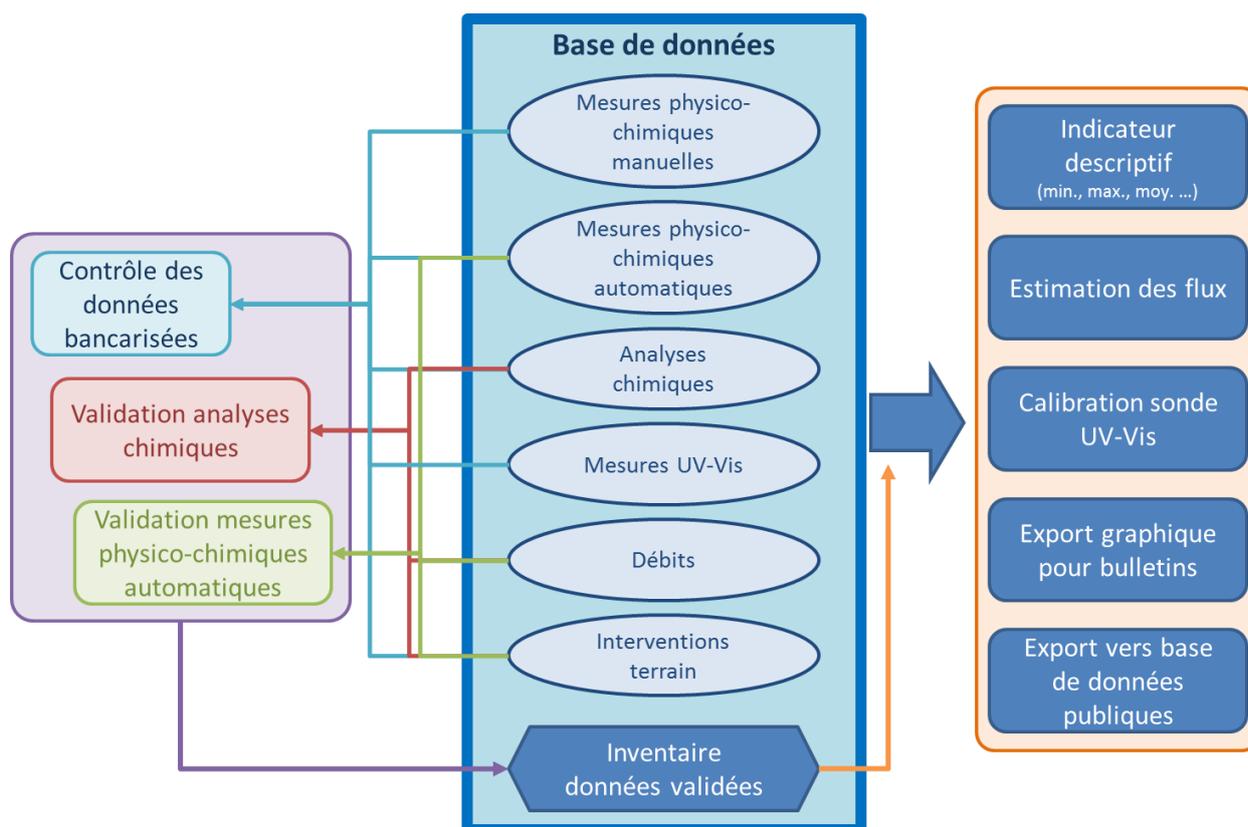


Illustration 13 – Représentation schématique des exports réalisés dans la base de données QUARSTIC

## 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 telles quelles ;
- Qualification incertaine : les données seront diffusées telles quelles 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 est conservé sur la base de données QUARSTIC.

#### 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 haute fréquence (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) est présentée en Section 6.2.

### 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 14 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 :

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

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 :

$$\text{Eq. 2} \quad Er_{x_2}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } \mu_{x_2}(t) \times (1 - n) \leq x(t) \leq \mu_{x_2}(t) \times (1 + n) \\ 1 & \text{sinon} \end{cases}$$

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

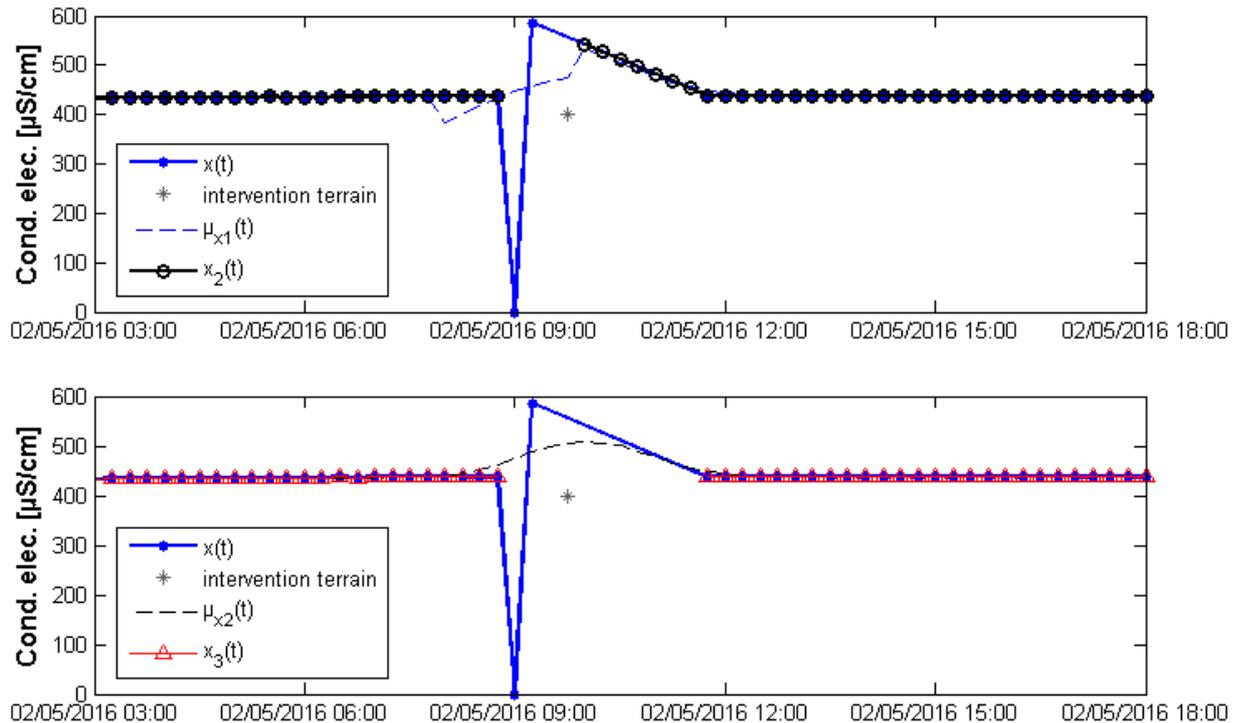


Illustration 14 – Exemple de filtrage automatique des données brutes (en bleu) sur la conductivité électrique à Chenecey-Buillon ; la première étape (en haut) filtre les pics isolés (en noir) et la seconde étape (en bas) filtre les valeurs aberrantes à partir de l'écart à la moyenne mobile (en rouge)

## b) Exemple de filtrage automatique des données

L'illustration 15 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.

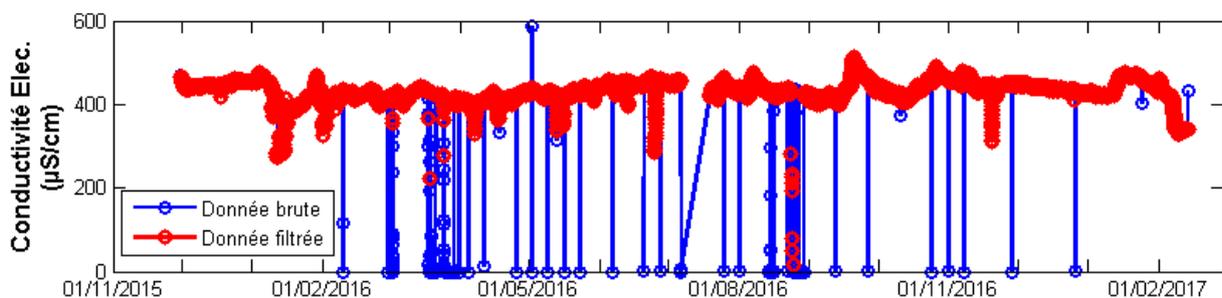


Illustration 15 – Filtrage automatique des données de conductivité électrique à Chenecey-Buillon en 2016



## 4. Résultats des suivis physico-chimiques et hydrochimiques

### 4.1. PRESENTATION DES DONNEES

#### 4.1.1. Données utilisées

##### a) *Données complémentaires au réseau QUARSTIC*

Les données QUARSTIC sont présentées avec les données hydrologiques collectées sur le bassin de la Loue :

- les données pluviométriques journalières fournies par Meteo France de la station de Levier [poste 25334001]
- les données de débit au droit des stations QUARSTIC, fournies par la DREAL Bourgogne-Franche-Comté :
  - Source de la Loue à Ouhans<sup>3</sup> : 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 Charlier et al., 2014 - 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-Sous-Sainte-Anne : 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].

##### b) *Représentation des données*

Dans ce chapitre, sont présentées les données acquises dans le cadre du réseau QUARSTIC entre novembre 2015 et août 2018. Les données qualifiées de correctes sont affichées selon le code couleur de l'illustration 16 pour le suivi physico-chimique et hydrochimique ; l'ensemble des données correctes et incertaines est présenté en Annexe 4. Les données incorrectes ne sont, quant à elles, pas présentées dans ce rapport. Seules les données correctes sont utilisées pour les calculs d'indicateurs statistiques et les bilans de matière (estimation des flux). Les concentrations inférieures à la limite de quantification ont été estimées par défaut à la moitié de la valeur de la limite de quantification pour chaque paramètre.

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.

---

<sup>3</sup> 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.

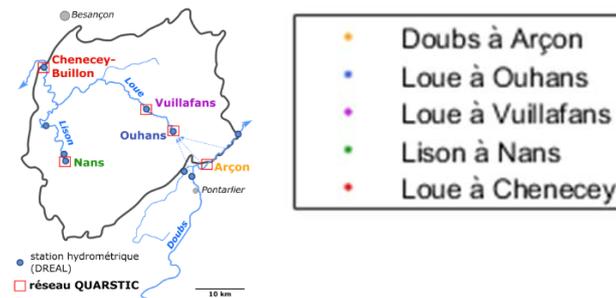


Illustration 16 – Légende des données présentées pour les 5 stations QUARSTIC

#### 4.1.2. Estimation des flux

Les flux journaliers, que ce soit en azote des nitrates  $\text{NO}_3\text{-N}$ , en phosphore des phosphates  $\text{PO}_4\text{-P}$  ou en phosphore total P sont estimés ainsi :

$$\text{Eq. 3} \quad \text{Flux}(t) = Q(t) \cdot \text{Conc.}(t)$$

Avec Q le débit moyen journalier, et Conc. la concentration journalière issue des prélèvements composites.

Sur les périodes d'échantillonnage non journalier ou les périodes de manque de données, les concentrations sont interpolées de manière linéaire. Il est à noter que des lacunes ou erreurs de débit à Chenecey-Buillon en avril 2016 nous ont amené à corriger les débits de cette station sur la base d'une corrélation linéaire avec les débits de Vuillafans. De même que pour le Lison à Nans-Sous-Sainte-Anne pour des données de mars-avril 2017, corrigées à partir de la station de Myon.

Les flux annuels sont estimés en sommant les flux journaliers pour chaque cycle hydrologique défini du 01 septembre au 31 août.

Les flux annuels par unité de surface sont estimés sur les 5 sous-bassins délimités par les stations du réseau selon les formules données ci-dessous :

- pour les sous-bassins situés en tête de bassin sur le Doubs à Arçon ARC, la Loue à Ouahans OUH, et le Lison à Nans-Sous-Sainte-Anne NAN, les flux annuels par unité de surface sont estimés ainsi :

$$\text{Eq. 4} \quad \text{sous-bassin ARC} : \text{Flux}_{\text{ARC\_an\_surface}} = \text{Flux}_{\text{ARC\_an}} / \text{Surface}_{\text{ARC}}$$

$$\text{Eq. 5} \quad \text{sous-bassin OUH} : \text{Flux}_{\text{OUH\_an\_surface}} = \text{Flux}_{\text{OUH\_an}} / \text{Surface}_{\text{OUH}}$$

$$\text{Eq. 6} \quad \text{sous-bassin NAN} : \text{Flux}_{\text{NAN\_an\_surface}} = \text{Flux}_{\text{NAN\_an}} / \text{Surface}_{\text{NAN}}$$

- pour les sous-bassins intermédiaires encadrés par deux stations entre Ouahans et Vuillafans OUH-VUI, ou trois stations entre Vuillafans, Nans-Sous-Sainte-Anne et Chenecey (VUI-NAN-CHE), les flux annuels par unité de surface sont estimés ainsi :

$$\text{Eq. 7} \quad \text{sous-bassin OUH-VUI} : \text{Flux}_{\text{OUH\_VUI\_an\_surface}} = (\text{Flux}_{\text{VUI\_an}} - \text{Flux}_{\text{OUH\_an}}) / (\text{Surface}_{\text{VUI}} - \text{Surface}_{\text{OUH}})$$

$$\text{Eq. 8} \quad \text{station CHE : } Flux_{VUI\_NAN\_CHE\_an\_surface} = (Flux_{CHE\_an} - Flux_{VUI\_an} - Flux_{NAN\_an}) / (Surface_{CHE} - Surface_{VUI} - Surface_{NAN})$$

La recharge de l'aquifère de la source de la Loue par les pertes du Doubs engendre une surestimation des flux sur la station OUH. Bien que le débit journalier des pertes atteigne plusieurs m<sup>3</sup>/s (Charlier et al., 2014), il est difficile de corriger le bilan annuel car la variabilité des flux issus des pertes est très forte au cours de l'année entre les hautes et basses eaux et les périodes de crue et d'étiage. Ceci doit donc être pris en compte dans l'interprétation des résultats.

Du fait de la consommation des nitrates liés à la production algale en période estivale au sein de certains tronçons de rivière (cf. Vuillafans et Arçon Section 4.4.3), les flux annuels de NO<sub>3</sub>-N du sous-bassin OUH-VUI encadré par Ouhans et Vuillafans sont négatifs. Une correction est apportée à la chronique de NO<sub>3</sub> de Vuillafans pour mieux illustrer la réalité des flux exportés par l'eau pour ce sous-bassin. Les concentrations à Vuillafans et à Ouhans étant très proches en hautes eaux avant les périodes estivales de consommation de NO<sub>3</sub> au sein de la rivière, nous avons attribué la concentration de Ouhans à la station de Vuillafans lors de ces périodes. Celles-ci sont identifiées grâce à l'augmentation de COT concomitante à la diminution de NO<sub>3</sub> (cf. Illustration 34 en Section 4.4.3). Il faut donc considérer que les flux exportés sur les 3 autres stations de rivière (Arçon, Nans-sous-Sainte-Anne et Chenecey-Buillon) pourraient potentiellement être sous-estimés en considérant que l'export par la chaîne trophique n'est pas quantifiable.

## 4.2. SITUATION DES CYCLES HYDROLOGIQUES 2016-2018 EN REGARD DES DONNEES HISTORIQUES SUR LA LOUE A CHENECEY-BUILLON

L'objectif est d'évaluer la représentativité des deux cycles hydrologiques complets 2016-2017 et 2017-2018 du réseau QUARSTIC en regard de l'évolution annuelle observée depuis les années 2000, date de l'acquisition journalière ou bi-hebdomadaire des nutriments dans les eaux à Chenecey-Buillon par la ville de Besançon (entre 2002 et 2013).

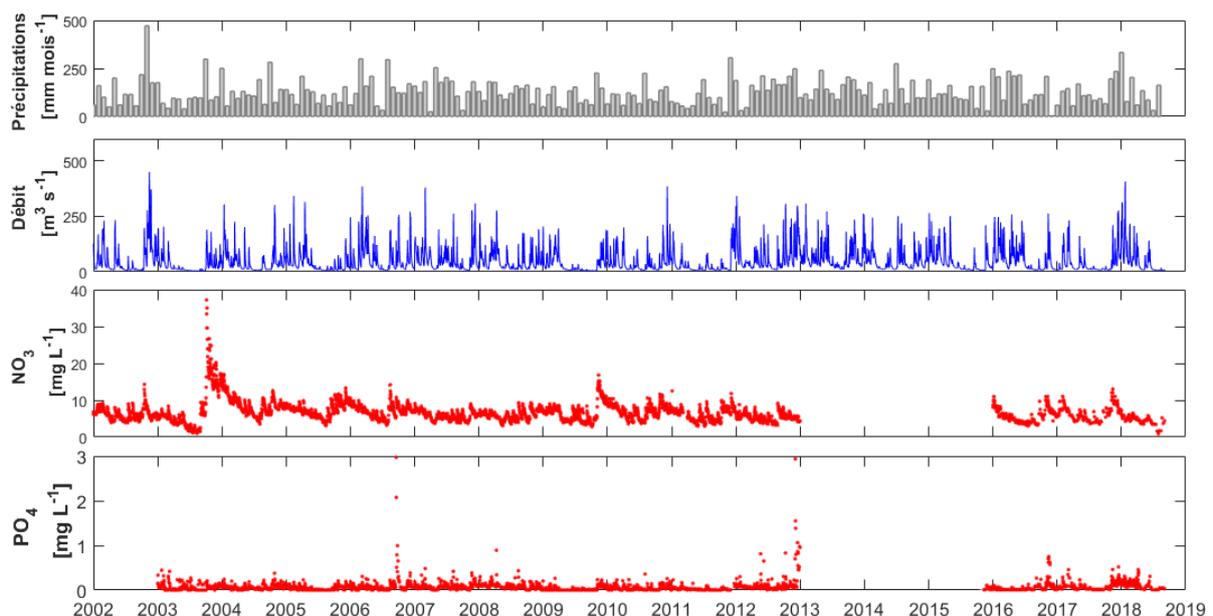


Illustration 17 – Evolution des pluies mensuelles à Levier, des débits journaliers et des concentrations en NO<sub>3</sub> et PO<sub>4</sub> depuis 2002 à Chenecey-Buillon ; les données ante 2013 sont fournies par la ville de Besançon, les données post 2015 sont celles du réseau QUARSTIC

Les données brutes sont présentées en Illustration 17 et mettent en évidence une année record pour les concentrations en  $\text{NO}_3$  lors du cycle 2003-2004 et des pics très élevés en  $\text{PO}_4$  lors des cycles 2006-2007 et 2012-2013.

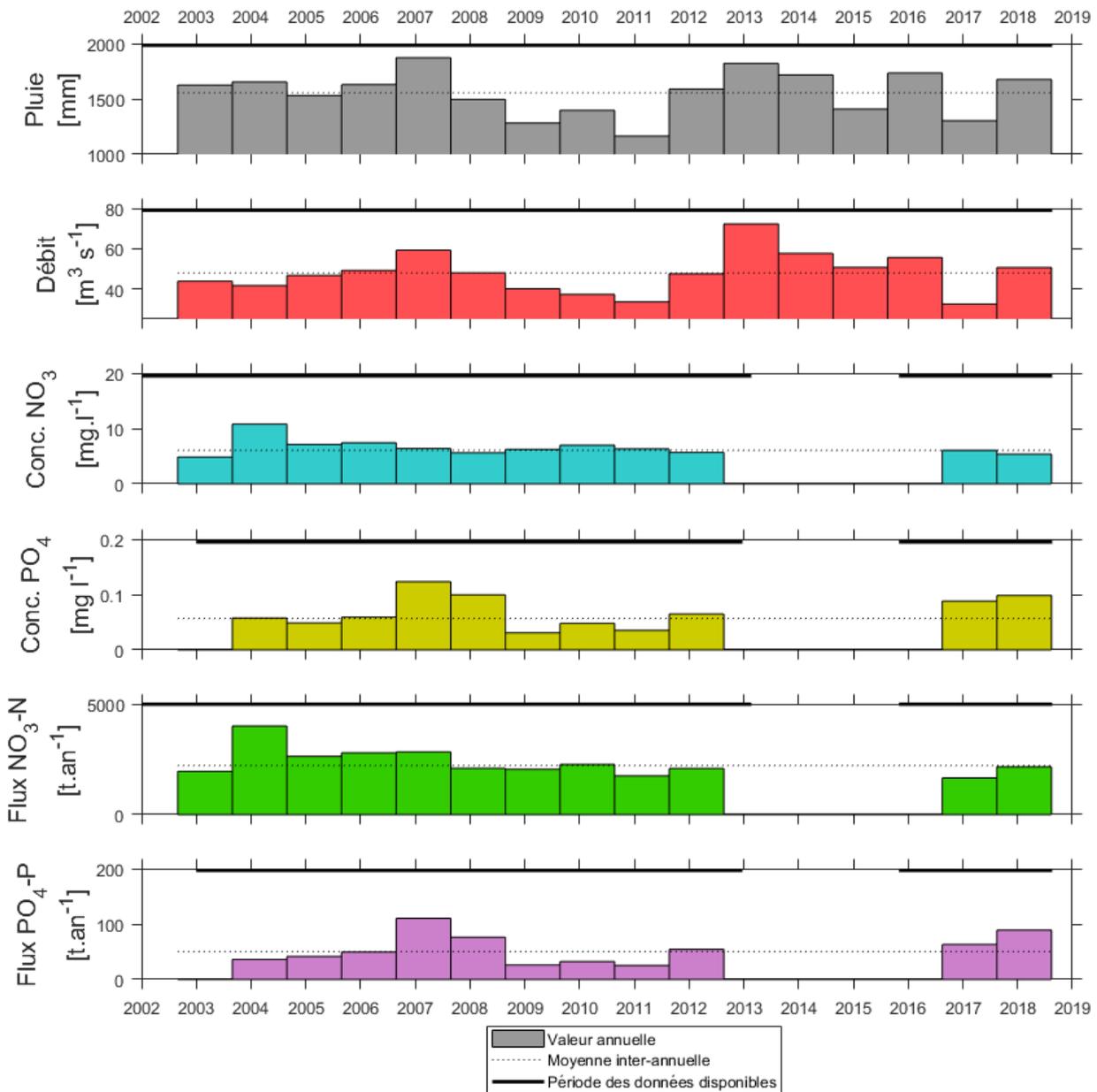


Illustration 18 – Evolution inter-annuelle de la pluie à Levier, des débits à Chenecey-Buillon et des concentrations et flux en nutriments à Chenecey-Buillon ; les données 2002-2013 sont fournies par la ville de Besançon (le nombre de données par an est compris entre 224 et 251) et les données 2016-2018 sont issues du réseau QUARSTIC.

L'illustration 18 présente les évolutions annuelles des mêmes variables (pluie, débit moyen, concentration moyenne en  $\text{NO}_3$  et  $\text{PO}_4$ ) ainsi que des flux de  $\text{NO}_3\text{-N}$  et  $\text{PO}_4\text{-P}$  à Chenecey-Buillon.

Sur chaque variable, est également représentée la moyenne inter-annuelle sur la période 2002-2018. On observe globalement :

- une succession de cycles hydrologiques humides (2006-2007 et 2013-2014) et secs (2009-2011, 2015 et 2017) qui s'imprime sur les débits moyens annuels ;
- des concentrations moyennes inter-annuelles en  $\text{NO}_3$  assez stables mis à part le cycle 2003-2004 pour lequel un record de concentration à 37 mg/L est observé (Illustration 17) ;
- des concentrations moyennes inter-annuelles en  $\text{PO}_4$  qui évoluent avec les pluies et les débits ;
- des flux en azote et phosphore qui suivent les grandes tendances des concentrations moyennes.

En regard des données de 2002 à 2018, le cycle hydrologique 2016-2017 de suivi de QUARSTIC se présente donc comme :

- une année sèche ;
- avec une concentration moyenne en  $\text{NO}_3$  et élevée en  $\text{PO}_4$  ;
- avec des flux d'azote faibles et des flux de phosphore moyens à élevés.

En regard des données de 2002 à 2018, le cycle hydrologique 2017-2018 de suivi de QUARSTIC se présente donc comme :

- une année de pluie moyenne à élevée ;
- avec une concentration moyenne en  $\text{NO}_3$  et élevée en  $\text{PO}_4$  ;
- avec des flux d'azote moyens et des flux de phosphore élevés.

Un contraste est donc attendu sur les concentrations en  $\text{PO}_4$  et les flux d'azote et de phosphore entre les deux cycles 2016-2017 et 2017-2018.

### **4.3. SUIVI PHYSICO-CHIMIQUE**

#### **4.3.1. Température**

L'évolution de la température de l'eau est présentée sur l'illustration 19. 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-Sous-Sainte-Anne 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.

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-Buillon 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 atteignant 24°C sur le Doubs à Arçon et dépassant 25°C pour un pas de temps de 15 minutes.

#### 4.3.2. Conductivité électrique

L'évolution de la conductivité électrique de l'eau (à 25°C) est présentée sur l'illustration 20. Les variations aux stations de la Loue et du Lison sont dans la même gamme de valeur et comprise entre 350 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 sont le résultat d'apports d'eau de pluie très peu minéralisée dans les ESO via les conduits karstiques très perméables, et/ou via le ruissellement de surface qui alimente les ESU. Des dilutions plus importantes sont observées à Arçon et Chenecey-Buillon.

#### 4.3.3. pH

L'évolution du pH de l'eau est présentée sur l'illustration 21. Les évolutions pour les ESU varient de manière journalière entre 7.5 et 8.5. Le pH des ESO de la source de la Loue est très stable autour de  $\text{pH}=7$  du fait de l'équilibre calco-carbonique au sein de l'aquifère karstique.

#### 4.3.4. Turbidité

L'évolution de la turbidité de l'eau est présentée sur l'illustration 22. La présence de turbidité est essentiellement liée à l'occurrence des crues. Pour autant, l'amplitude des pics de turbidité n'est pas forcément liée à l'intensité des débits de crue et varie fortement selon les stations et dans le temps pour une même station. Il est intéressant de noter que la turbidité des ESO à la source de la Loue n'est pas négligeable sans pour autant atteindre les niveaux de turbidité mesurés sur les autres tronçons de rivière. Cela indique que le transport particulaire est principalement dominé par les mécanismes de surface (érosion des versants, de berges, remobilisation au sein des cours d'eau, etc.)

Un pic très important supérieur à 1000 NTU enregistré à Chenecey-Buillon le 25 juin 2016 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. Un autre pic atteignant la saturation du capteur s'est produit à Arçon le 28 mai 2017 lors d'une petite crue. Ce pic de turbidité ne semble pas être dû à un défaut du capteur qui fonctionne correctement avant et après ce pic. Aucun élément ne permet de valider ou non cet enregistrement.

#### 4.3.5. Oxygène dissous

L'évolution de la concentration en oxygène dissous exprimée en taux de saturation (%) dans l'eau est présentée sur l'illustration 23. La moyenne journalière du taux de saturation des stations oscille autour de 100% pour les ESU et entre 60 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  $\text{O}_2$  le jour (valeurs > 100%) par la photosynthèse, et une perte en  $\text{O}_2$  la nuit (valeurs < 100%) par respiration et décomposition de la matière organique. En période de crue, on observe une légère diminution de la saturation en  $\text{O}_2$  pour les ESU lors de certains épisodes et au contraire une augmentation pour les ESO (source de la Loue).

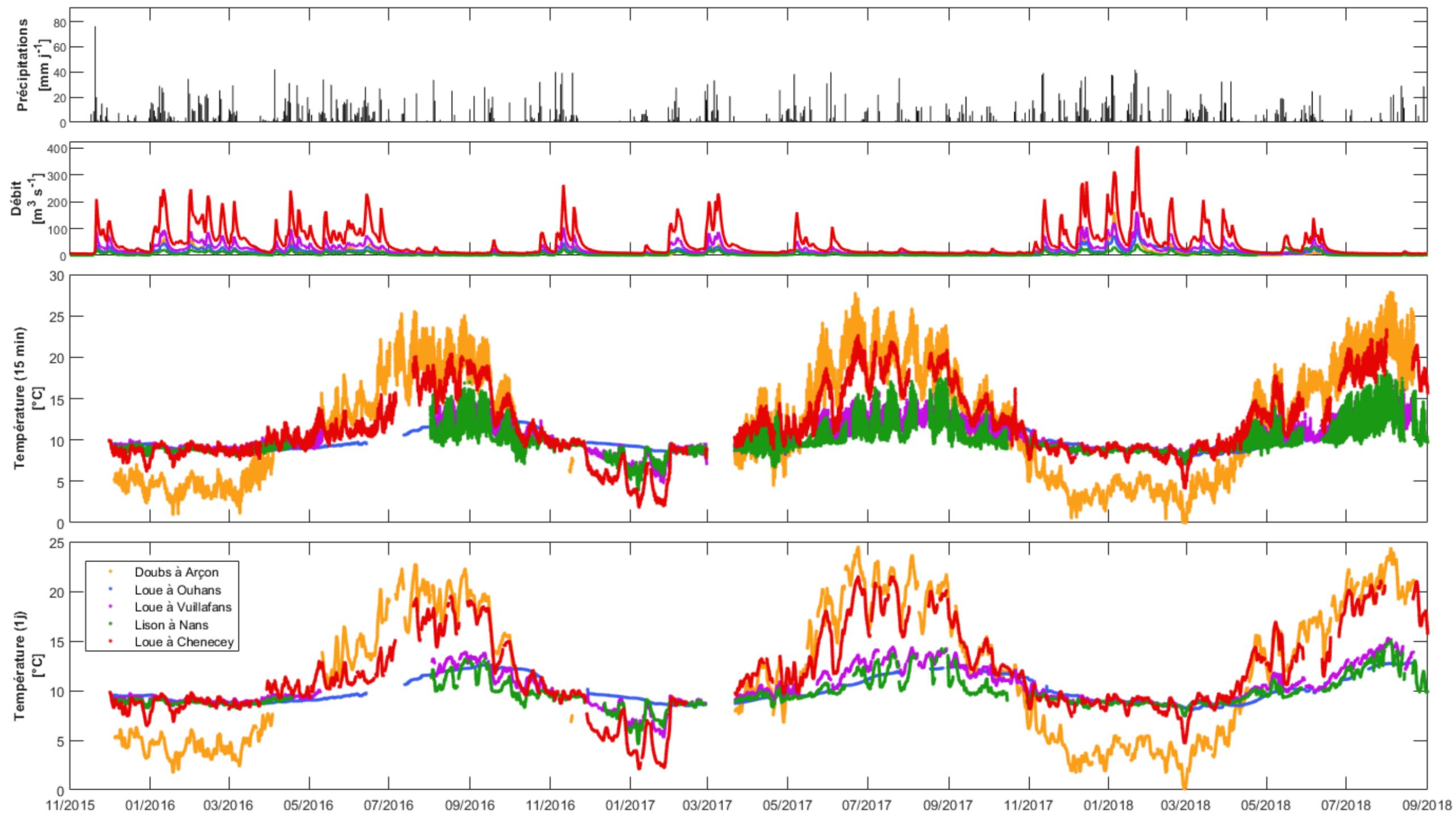


Illustration 19 – Evolution de la température de l'eau de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16

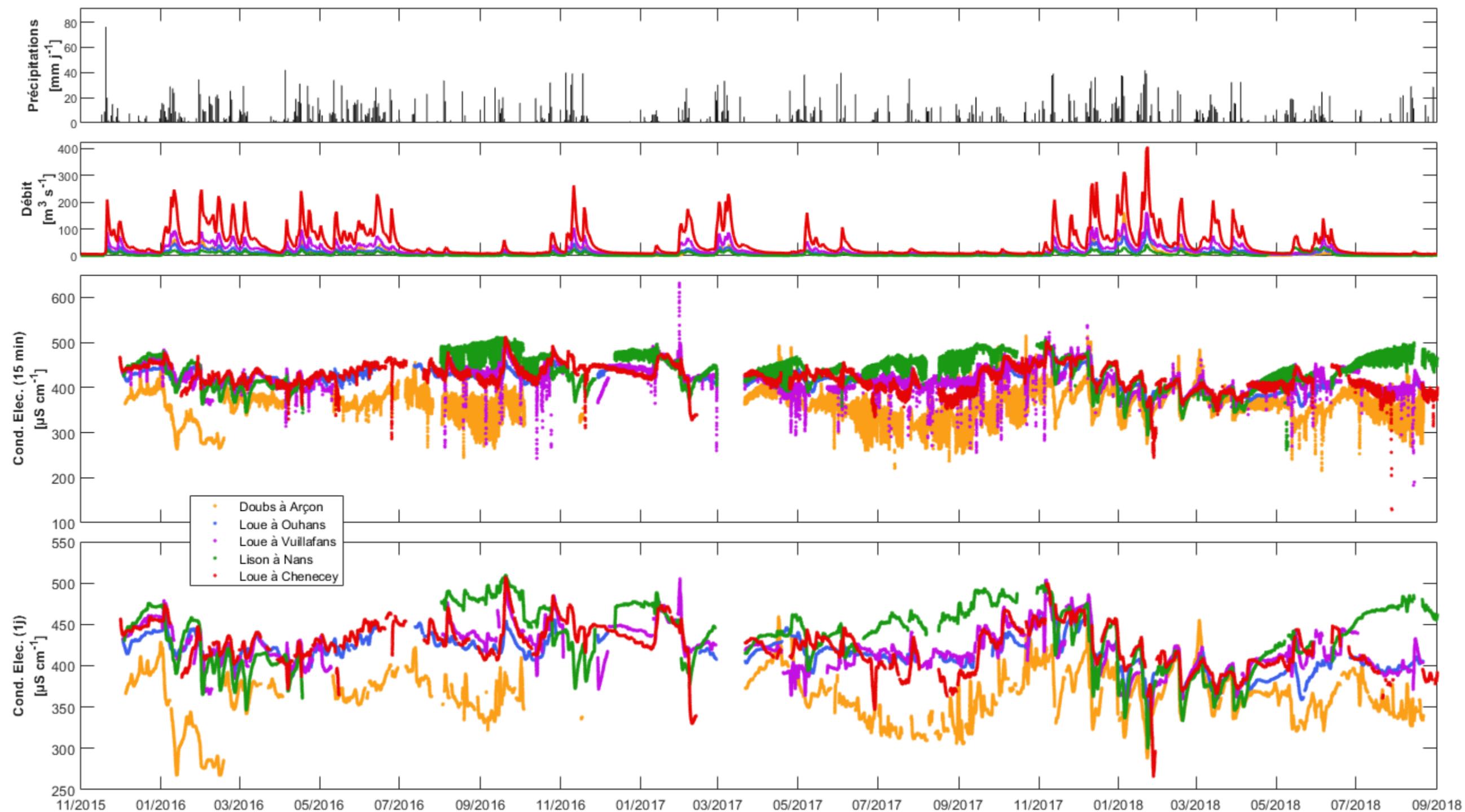


Illustration 20 – Evolution de la conductivité électrique de l'eau de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16

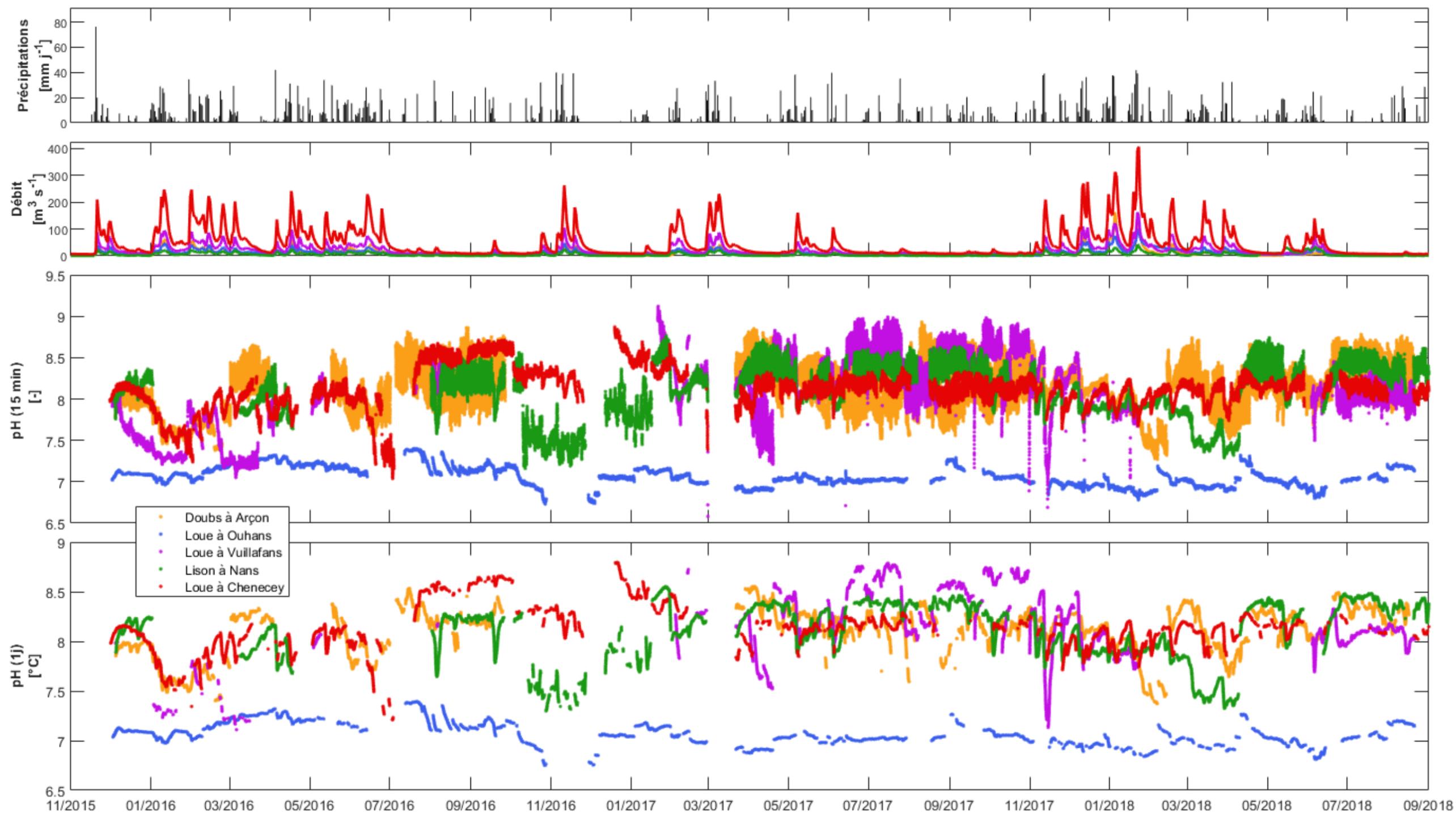


Illustration 21 – Evolution du pH de l'eau de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16

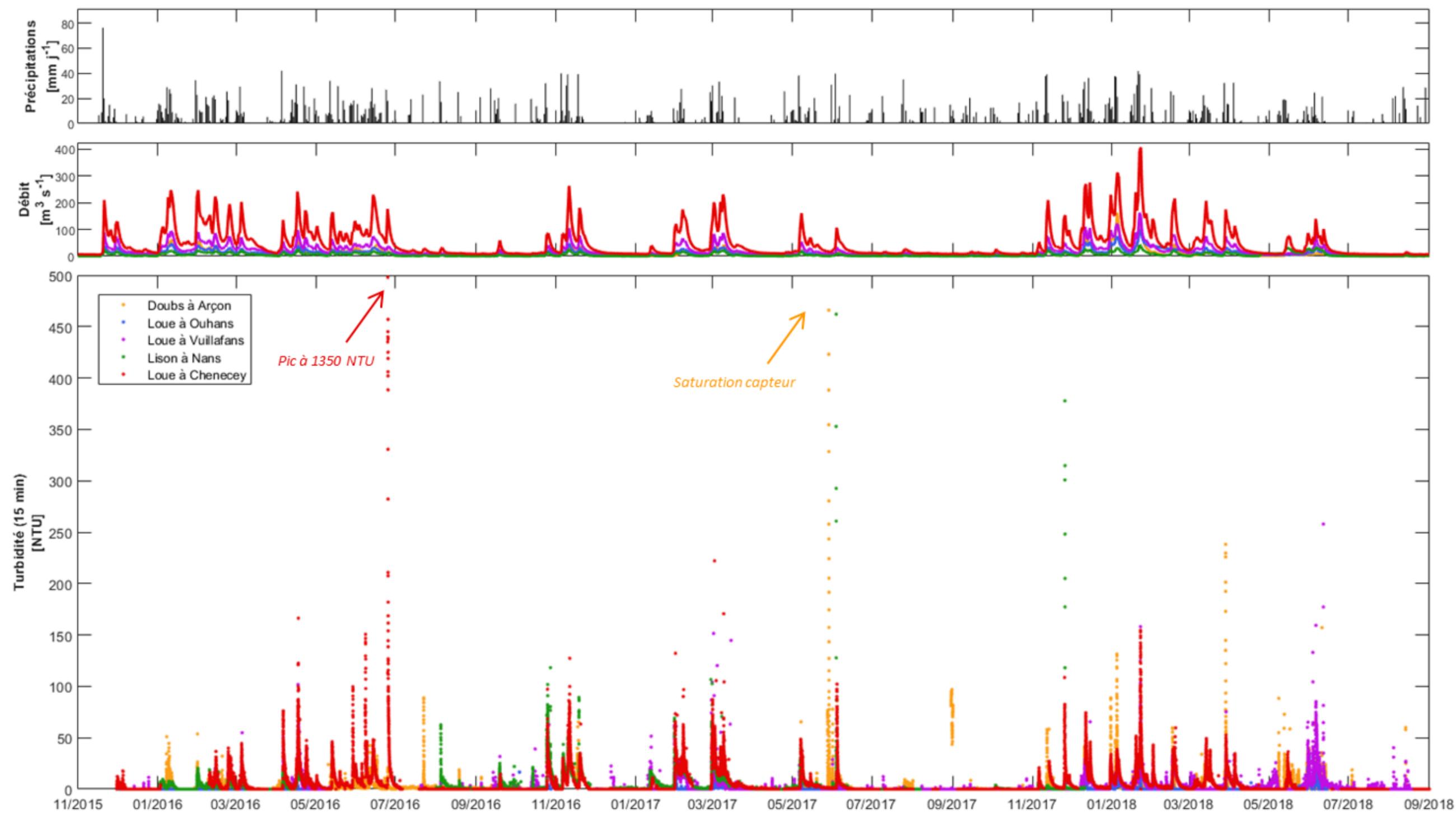


Illustration 22 – Evolution de la turbidité de l'eau de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16

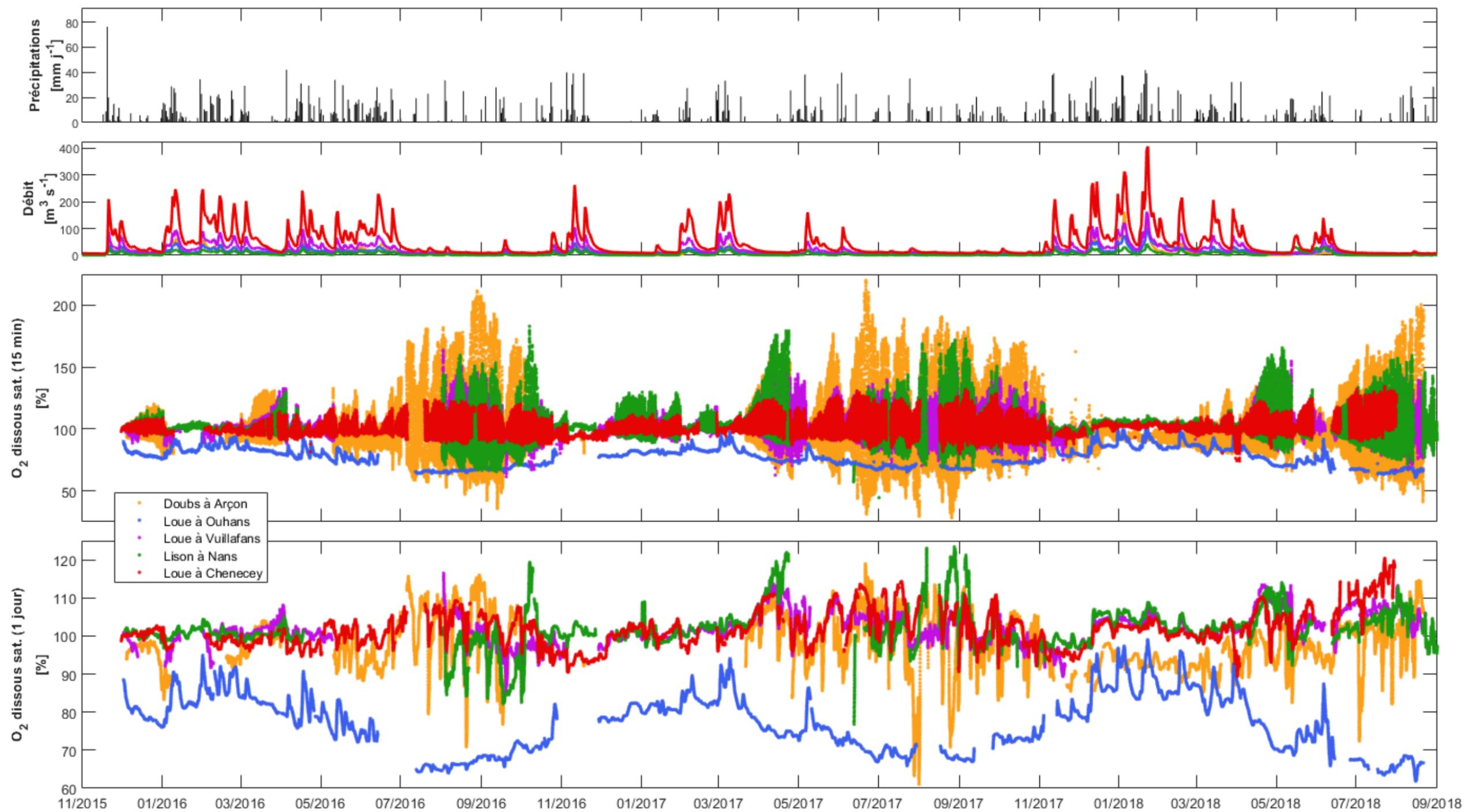


Illustration 23 – Evolution du taux de saturation en oxygène de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16



### 4.3.6. Synthèse

#### a) A l'échelle annuelle calendaire

Une synthèse des données physico-chimiques acquises en continu est donnée dans l'illustration 24 sous la forme de boîtes à moustaches pour chaque paramètre et chaque station (pour les données validées comme correctes). 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 représentées par des cercles individuels.

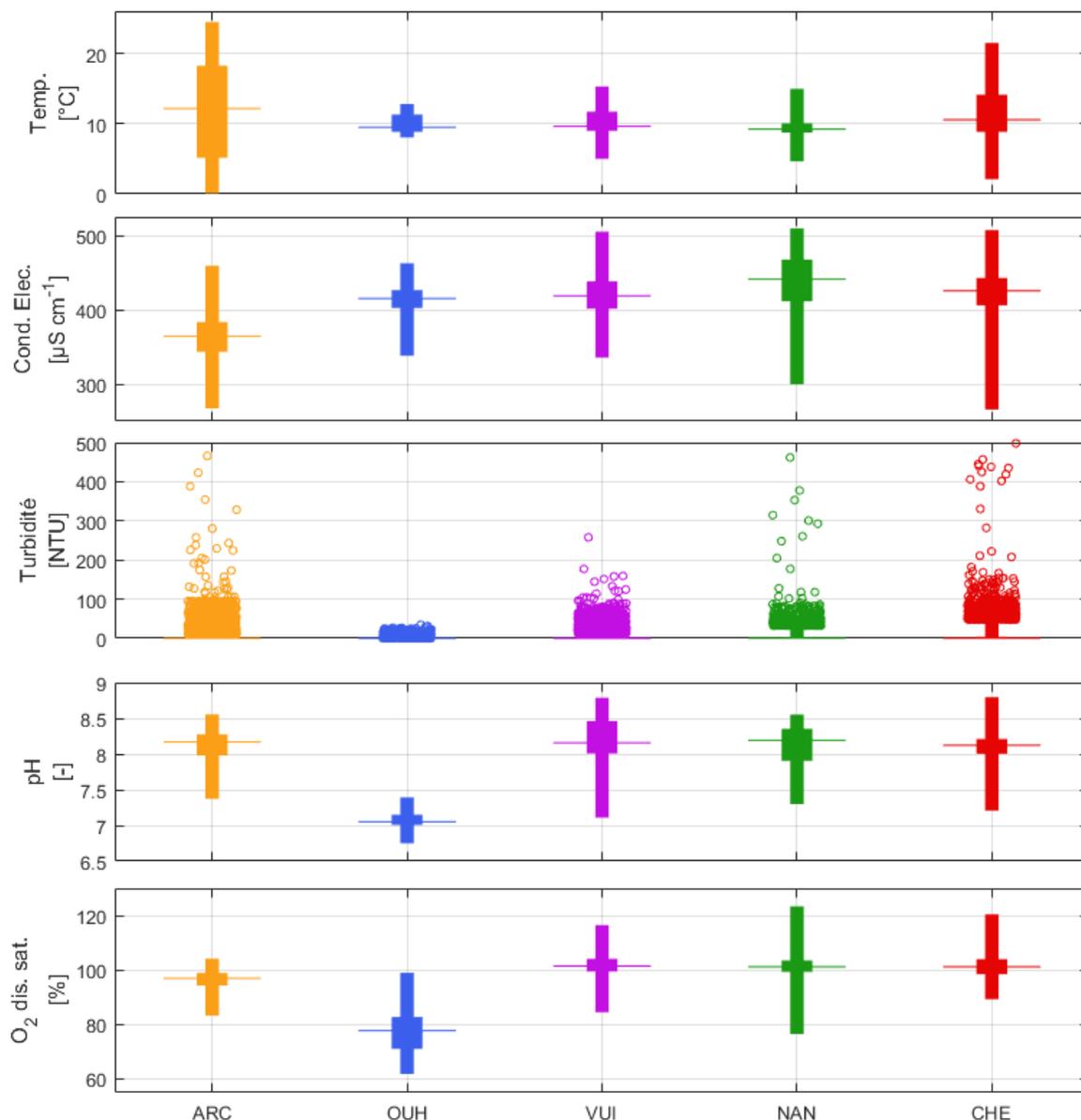


Illustration 24 – Boîtes à moustaches par paramètre physico-chimique et par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) sur les données validées comme correctes ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans-Sous-Sainte-Anne ; CHE = Chenecey) ; les valeurs extrêmes sont représentées par des cercles

Cette figure permet d'illustrer la variabilité de la distribution des mesures pour chaque paramètre et chacune des stations. En complément, l'illustration 25 présente les percentiles 10, 25, 50, 75 et 90 pour mieux caractériser la variabilité spatiale de la distribution de chaque paramètre.

Paramètre	Percentile	ARC	OUH	VUI	NAN	CHE
<b>Temp.</b> (°C)	perc. 10	3.61	8.6	8.53	8.45	7.73
	perc. 25	5.16	8.85	8.97	8.73	8.87
	perc. 50	12.34	9.49	9.64	9.23	10.62
	perc. 75	17.95	11.33	11.76	10.19	14.29
	perc. 90	20.98	12.2	13.32	12.09	18.27
<b>EC</b> (µS/cm)	perc. 10	317	387	387	384	387
	perc. 25	343	402	401	410	406
	perc. 50	366	415	419	442	425
	perc. 75	384	426	439	467	443
	perc. 90	401	440	457	484	456
<b>pH</b> (-)	perc. 10	7.68	6.92	7.35	7.6	7.84
	perc. 25	7.9	6.99	7.84	7.89	8.01
	perc. 50	8.1	7.05	8.12	8.14	8.12
	perc. 75	8.31	7.15	8.39	8.32	8.23
	perc. 90	8.52	7.22	8.64	8.46	8.46
<b>turb.</b> (NTU)	perc. 10	0	0	0	0	0
	perc. 25	0	0	0	0	0
	perc. 50	0	0	0	0.6	0.3
	perc. 75	0.9	0	0.9	2.9	4.3
	perc. 90	3	0.4	7.5	10.1	14.4
<b>LDO sat.</b> (%)	perc. 10	87.9	67.2	87.5	87.5	93.6
	perc. 25	89.9	70.8	95.3	95.4	96.6
	perc. 50	93	77.6	100.2	100.4	100.1
	perc. 75	101	82.7	105.7	105	105.2
	perc. 90	111.6	86.9	118.7	117.1	113.3

Illustration 25 – Percentiles des paramètres physico-chimiques par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) pour les données validées comme correctes ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans-Sous-Sainte-Anne ; 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-Buillon). Cela met en évidence le bénéfice apporté par **les ESO à l'amont** (Loue à Ouhans & Vuillafans et Lison à Nans-Sous-Sainte-Anne) dans la **régulation de la température des ESU**. Ces résultats

posent 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. Le percentile 90 du Doubs à Arçon est d'environ 21°C indiquant que les températures élevées sont récurrentes sur ce tronçon de rivière. Ceci est à mettre en lien avec le très faible débit estival sur ce tronçon de rivière.

- 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-Chaine qui sont moins minéralisées que celles provenant des plateaux.
- Une **turbidité de l'eau ponctuelle liée aux épisodes de crues**, avec de fortes valeurs extrêmes pour Chenecey-Buillon lors de 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 de l'origine des matières en suspension, et notamment d'une érosion physique et chimique des réservoirs souterrains (origine souterraine) qui semble secondaire par rapport à l'érosion des versants (origine pédologique) ou de berges.
- Un **pH** proche de 7 pour les ESO et de 8 à 8.5 pour les ESU.
- Une différence d'**oxygénation** entre ESU par rapport et ESO, avec des amplitudes de variation plus fortes pour les stations de rivière en étiage (Doubs à Arçon et Lison à Nans-Sous-Sainte-Anne). Cela pose la **question du rôle des débits estivaux sur le taux d'oxygénation des cours d'eau** qui est inversement proportionnel à la température. On note également une **situation déficitaire en oxygène sur le Doubs à Arçon** (perc. 50 < 100%) en regard des autres stations de rivière de la Loue aval (Vuillafans et Chenecey) et du Lison à Nans-sous-Sainte-Anne (perc. 50 ~ 100%).

### ***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 26 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.

La minéralisation des eaux présente une importante variabilité tant du point de vue temporelle que spatiale pour les principaux systèmes karstiques et les sous-bassins. Le minimum de minéralisation est observé après le pic de crue. Le déphasage marqué par les flèches sur l'illustration 26 indique une diversité des vitesses de transfert et de la contribution de chaque sous-bassin qui varient de plusieurs dizaines d'heures. En comparant les stations amont-aval sur la Loue (source de la Loue en bleu -> Vuillafans en violet -> Chenecey-Buillon en rouge), on observe des phénomènes 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).

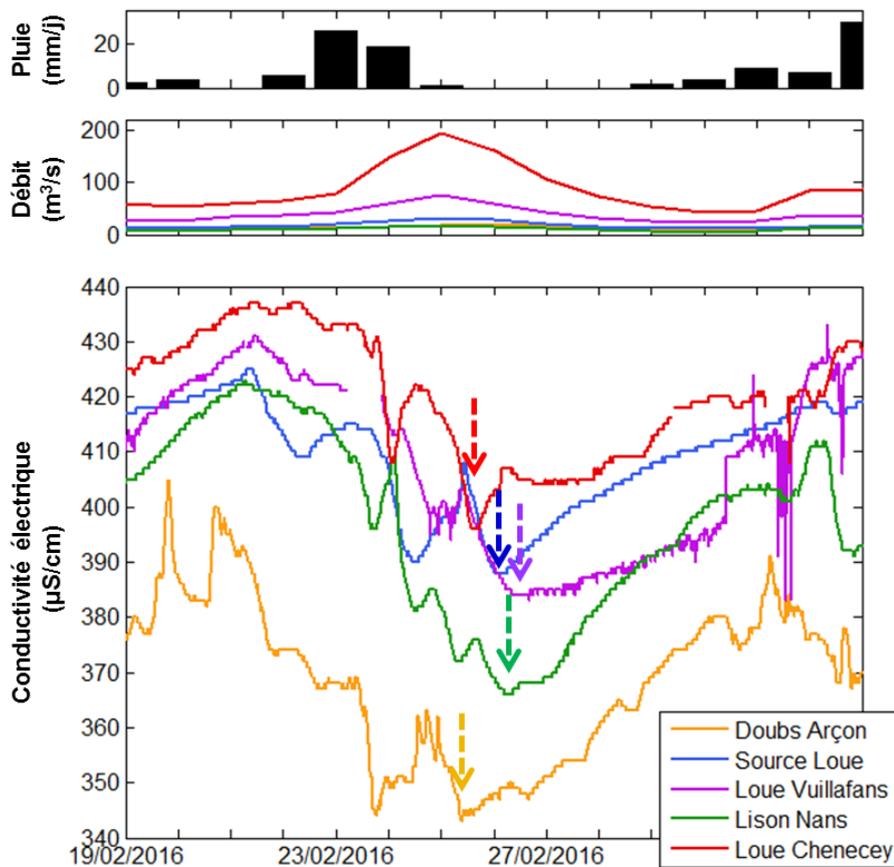


Illustration 26 – Evolution de la minéralisation de l'eau sur les stations QUARSTIC au cours de la crue du 25/02/2016

#### 4.4. SUIVI HYDROCHIMIQUE

Cette section présente une synthèse des paramètres azotés  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$ , NTK, phosphorés  $\text{P}_{\text{tot}}$  et  $\text{PO}_4$ , et les paramètres carbone organique (COT) et matières en suspension (MES) analysés dans les eaux sur le réseau QUARSTIC. L'évolution de ces données hydrochimiques pour chacune des stations est présentée en Annexe 4.

##### 4.4.1. Azote – $\text{NO}_3$ , $\text{NH}_4$ , NTK

###### a) Concentrations en $\text{NO}_3$

L'évolution des concentrations en nitrate ( $\text{NO}_3$ ) est présentée sur l'illustration 28. Si l'on se réfère aux classes d'aptitude à la biologie définies par le Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau (SEQ-Eau (V2) 2003), les 5 stations dépassent le seuil naturel de 2 mg/L et montrent donc une contamination chronique en azote. L'évolution suit un cycle annuel avec les concentrations journalières les plus élevées en automne-hiver et des pics atteignant 14 mg/L à Chenecey-Buillon. La diminution des concentrations au printemps s'observe pour les 5 stations du réseau, atteignant 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-Sous-Sainte-Anne où les concentrations augmentent 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. Cette dynamique illustre la mobilisation des  $\text{NO}_3$  liée aux lessivages des sols après les périodes estivales, et la sensibilité de ce paramètre aux conditions pluviométriques en automne-hiver.

### **b) Concentrations en $\text{NH}_4$**

L'évolution de l'ammonium ( $\text{NH}_4$ ) est présentée sur l'illustration 29. Le recul sur ce paramètre est limité du fait d'une chronique valide débutant en 2018. Les variations de concentration sont surtout marquées par quelques pics isolés compris entre 0.02 et 1 mg/L se produisant lors de pluies printanières et estivales. Le reste du temps, les concentrations mesurées sont sous la LQ (0.01 mg/L). En 2016-2017, un protocole défaillant sur le conditionnement in situ des prélèvements pour analyses de  $\text{NH}_4$  nous a conduit à invalider les données en raison de problèmes liés à la pré-acidification des flacons. Les concentrations sur cette période ne sont pas quantifiables (elles sont a minima sous-estimées), mais la détection de  $\text{NH}_4$  renseigne tout de même sur la présence de la substance dans les eaux. Ainsi, sur l'ensemble de la période 2016-2018, entre 35 et 85 % des analyses selon les stations indiquaient la présence de  $\text{NH}_4$  (valeurs > LQ). Entre 2 et 20% des analyses avaient une concentration d'au moins 0.1 mg/L, se produisant principalement en périodes de crues.

### **c) Concentrations en NTK**

L'évolution de l'azote Kjeldahl (NTK) est présentée sur l'illustration 30. Les variations de concentration sont surtout marquées par des pics compris entre 2 et 10 mg/L pour l'ensemble des stations. Ces pics ne sont pas toujours associés à un épisode de crue et ne sont pas toujours synchrones entre les stations. De fortes valeurs ont été mesurées à Chenecey-Buillon l'hiver 2016, avec un pic atteignant 80 mg/L en février. La présence de NTK est associée aux formes réduites de l'azote (somme de  $\text{NH}_4$  et de l'azote organique) et les pics traduisent donc la contamination régulière des eaux par les activités anthropiques.

### **d) Flux d'azote**

Les flux journaliers en azote des nitrates ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) sont présentés sur l'illustration 28. Les flux sont donc globalement plus importants à l'aval du bassin où les débits sont les plus élevés. Leur évolution est principalement contrôlée par les variations de débits car les concentrations varient dans une gamme restreinte (moyenne entre 3 et 5 mg/L pour les 5 stations). On observe donc des flux d'azote élevés (jusqu'à 40-55 t/j à Chenecey) en période hivernale lors des crues de janvier-février 2016, novembre 2016, mars 2017, et décembre 2017-janvier 2018. On note également des flux importants sur l'aval du bassin en mai 2016 et mars-avril 2018 (malgré de plus faibles concentrations) pour la station de Chenecey-Buillon du fait de crues printanières importantes.

Les flux annuels en azote des nitrates à Chenecey-Buillon ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) pour les deux cycles hydrologiques 2016-2017 et 2017-2018 sont respectivement de 1 660 et 2 160 tonnes. Ces valeurs sont proches de la moyenne inter-annuelle (i.e. 2 220 t/an) sur la base de la chronique de la ville de Besançon (Illustration 18).

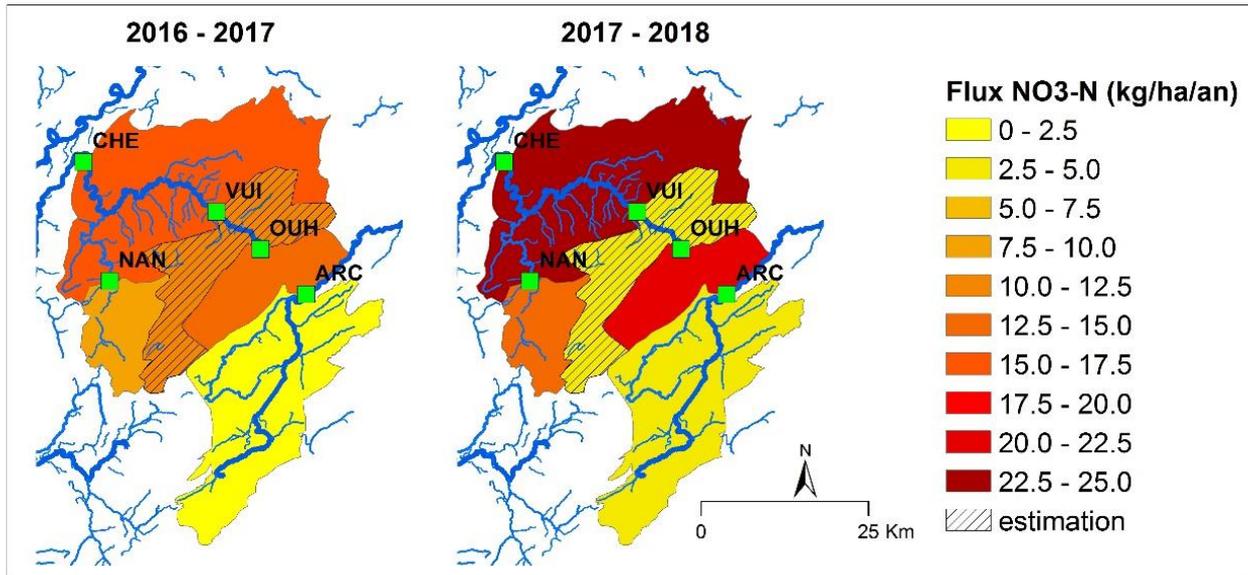


Illustration 27 – Carte des flux d'azote (NO<sub>3</sub>-N) sur les sous-bassins de la Loue pour les deux cycles hydrologiques 2016-2017 (à gauche) et 2017-2018 (à droite) ; les flux annuels sont exprimés par unité de surface

Pour comparer les différents sous-bassins hydrologiques délimités au niveau de chaque station du réseau, les flux annuels de NO<sub>3</sub>-N (auxquels ont été retranchés les apports des sous-bassins amont) sont normalisés par rapport à la surface du sous-bassin drainé. Ces flux présentés en Illustration 27 correspondent par conséquent à la masse d'azote qui est exportée chaque année par unité de surface et sont exprimés en kg/ha/an. **On observe que les sous-bassins exportent des flux compris entre 2 et 25 kg/ha/an, avec des flux plus faibles en altitude sur le Doubs à Arçon et des flux plus élevés à l'aval à Chenecey-Buillon. Cet écart est de l'ordre d'un facteur 7 à 10 selon les deux années.**

Il est également intéressant de noter l'écart des flux entre les deux cycles hydrologiques. Mis à part pour le sous-bassin Ouhans-Vuillafans dont les flux sont corrigés (correction liée à la consommation de NO<sub>3</sub> en période estivale, cf. Section 4.1.1), on note une augmentation d'en moyenne 1.5 des flux sur chaque sous-bassin entre les deux cycles 2016-2017 et 2017-2018 : avec des flux qui passent respectivement de 12 et 15 kg/ha/an à 20 et 25 kg/ha/an sur la Loue à Ouhans et à Chenecey-Buillon. Cette forte augmentation s'explique par le contexte hydrologique contrasté entre les deux cycles hydrologiques : un cycle 2016-2017 déficitaire en pluie comparé au cycle excédentaire 2017-2018 qui engendre une augmentation du débit moyen de 32 à 51 m<sup>3</sup>/s, soit un facteur d'environ 1.5 également. On a notamment observé un déficit de pluie lors de l'hiver 2016-2017 et des épisodes de crue importants avec la crue décennale du 21 janvier 2018.

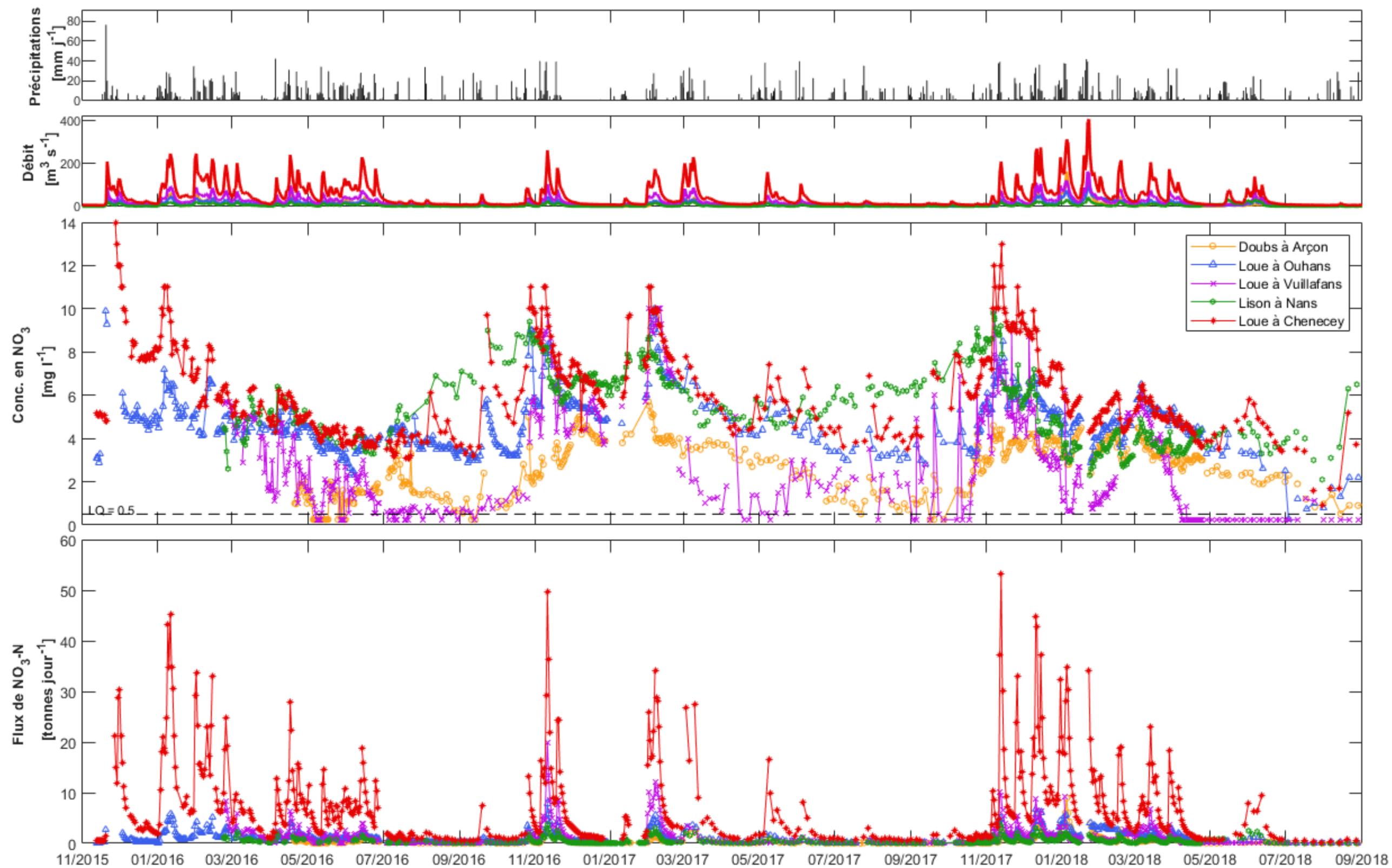


Illustration 28 – Evolution de la concentration en  $\text{NO}_3$  et des flux d'azote des nitrates sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16

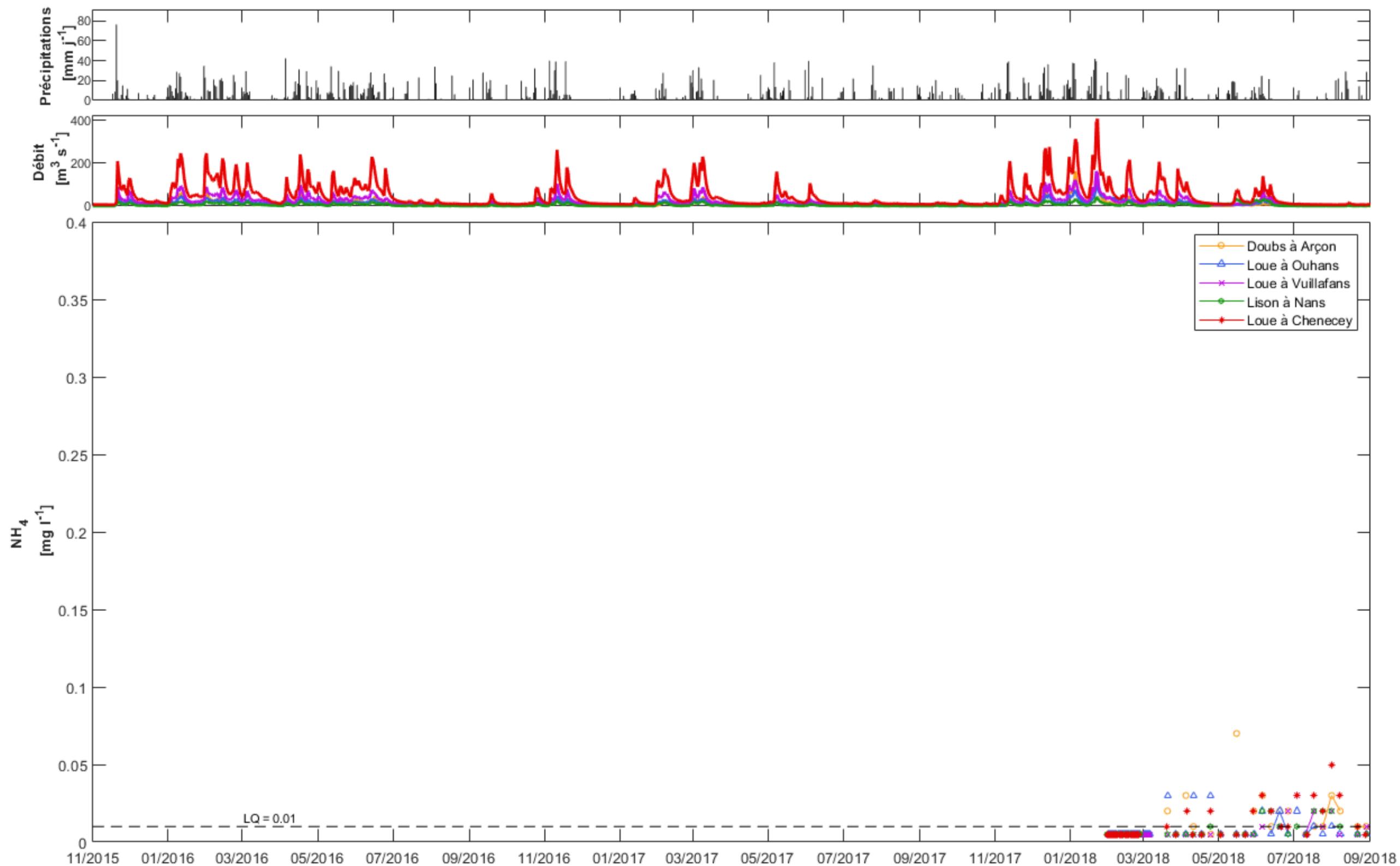


Illustration 29 – Evolution de la concentration en  $\text{NH}_4$  sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16

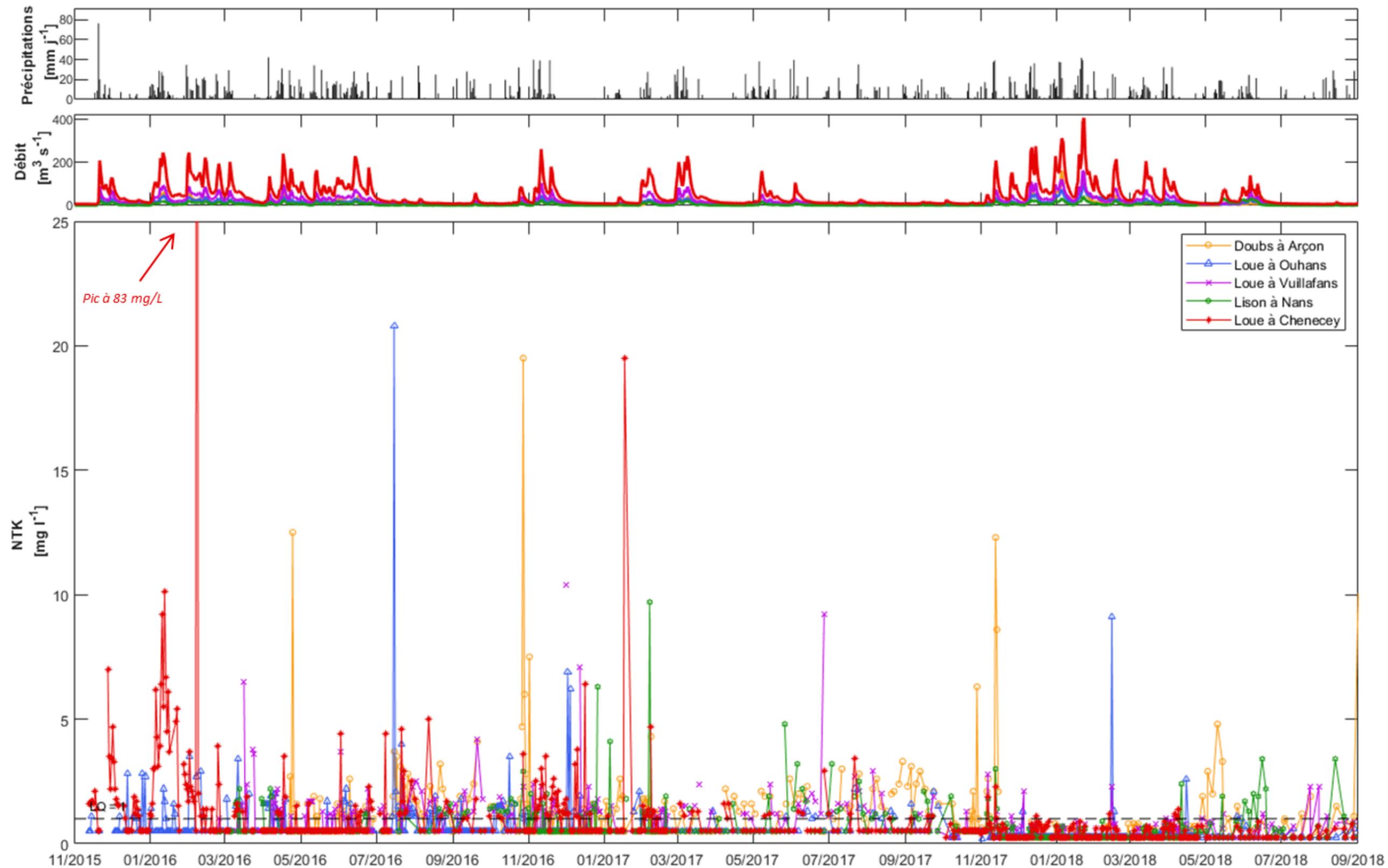


Illustration 30 – Evolution de la concentration en NTK sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16



#### 4.4.2. Phosphore – PO<sub>4</sub>, P<sub>tot</sub>

##### a) Concentrations en PO<sub>4</sub>

L'évolution des phosphates (PO<sub>4</sub>) est présentée sur l'illustration 32. Les concentrations les plus fortes apparaissent globalement en automne et printemps pour l'ensemble des stations, mais des pics sont également observés en période estivale (été 2017 et 2018), notamment à la station de Nans-Sous-Sainte-Anne.

Les fortes valeurs sont des pics journaliers dépassant fréquemment 0,1 mg/L (correspondant au seuil naturel SEQ-Eau pour la classe d'aptitude biologique), dépassant quelques fois par an 0.5 mg/L, et pouvant atteindre de très fortes valeurs autour de 2 et 2.5 mg/L à Nans-Sous-Sainte-Anne en juin 2018. L'amplitude des pics en phosphate n'est pas liée à celle des crues et de nombreux pics (supérieurs à 0.2 mg/L) apparaissent en période d'étiage estival suite à des épisodes de pluie trop faibles pour engendrer une crue. En dehors de ces périodes, les concentrations en PO<sub>4</sub> sont globalement très faibles (proches de la limite de quantification à 0,02 mg/L). Au vu de la dynamique relativement indépendante des périodes de lessivage, une origine domestique et industrielle (agro-alimentaire) est privilégiée pour expliquer l'apparition de ces pics.

##### b) Concentrations en P total

L'évolution du phosphore total (P<sub>tot</sub>) est présentée sur l'illustration 33. On observe globalement le même type d'évolution que pour le PO<sub>4</sub>, à la différence que des concentrations en P<sub>tot</sub> très élevées dépassant 1.0 mg/L sur plusieurs semaines et atteignant 2.9 mg/L sont observées en janvier 2016 à Chenecey-Buillon (seule station de rivière équipée à cette date). Ce pic non observé sur la phase dissoute (PO<sub>4</sub>) montre que l'essentiel des exportations s'est réalisée sur la phase particulaire ou colloïdale. Des origines liées à l'érosion des sols cultivés ou à une remobilisation des particules sédimentées dans le lit du cours d'eau pourraient alors être avancées pour expliquer ce phénomène.

##### c) Flux de phosphore

Les flux journaliers en phosphore des phosphates (PO<sub>4</sub>-P) sont présentés sur l'illustration 32. Les flux de PO<sub>4</sub>-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 et durant l'hiver 2017-2018 avec des pics de l'ordre de 2 à 5 t/j à Chenecey-Buillon 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. On note également des flux importants sur le Lison en juin 2018 (liés aux très fortes concentrations).

Les flux annuels en PO<sub>4</sub>-P à Chenecey-Buillon pour les deux cycles hydrologiques sont respectivement de 63 et 88 tonnes. Ces valeurs sont nettement supérieures à la moyenne inter-annuelle (i.e. 50 t/an) sur la base de la chronique de la ville de Besançon (Illustration 18).

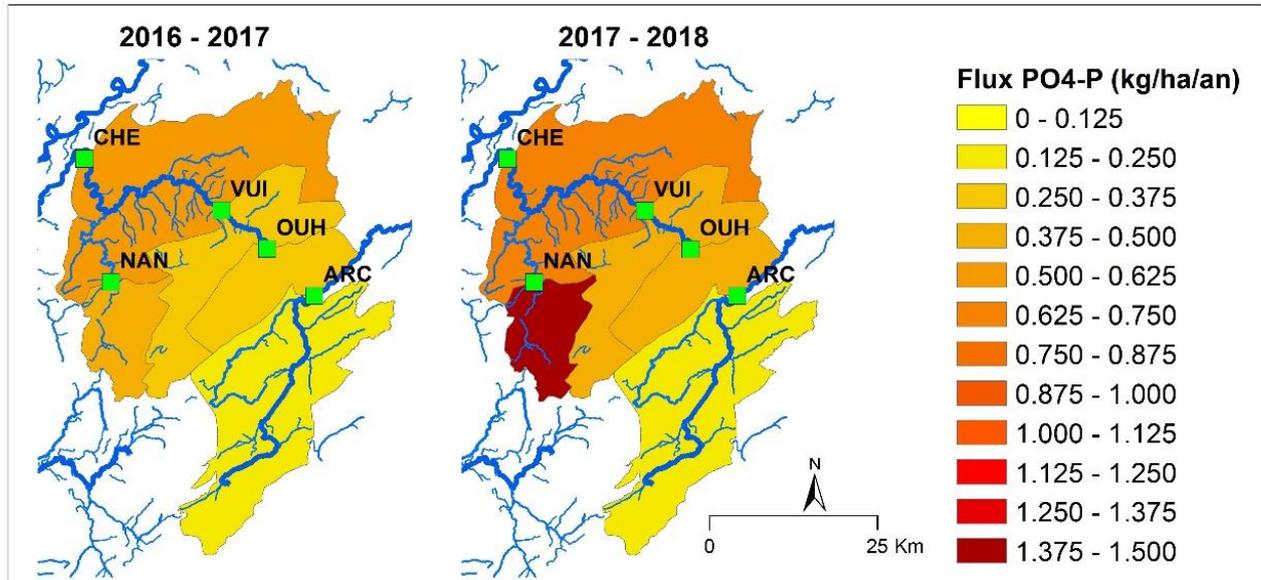


Illustration 31 – Carte des flux de phosphore (PO<sub>4</sub>-P) sur les sous-bassins de la Loue pour les deux cycles hydrologiques 2016-2017 (à gauche) et 2017-2018 (à droite) ; les flux annuels sont exprimés par unité de surface

Les flux de PO<sub>4</sub>-P par unité de surface sont présentés Illustration 31 et correspondent par conséquent à la masse de phosphore en phase dissoute qui est exportée chaque année. **On observe que les sous-bassins exportent des flux compris entre 0.1 et 1.5 kg/ha/an, avec des flux plus faibles en altitude sur le Doubs à Arçon, des flux jusqu'à 4 fois plus élevés à l'aval de la Loue, mais surtout très élevés sur le Lison à Nans-Sous-Sainte-Anne avec des flux annuels jusqu'à 10 fois supérieurs à ceux du Doubs en 2017-2018.**

On retrouve l'augmentation de flux entre les deux cycles hydrologiques, liés aux conditions hydrologiques et à une augmentation des débits moyens entre 2016-2017 et 2017-2018. **Mais ce sont les exportations anormalement élevées sur le Lison qui représentent le fait marquant de ces résultats.**

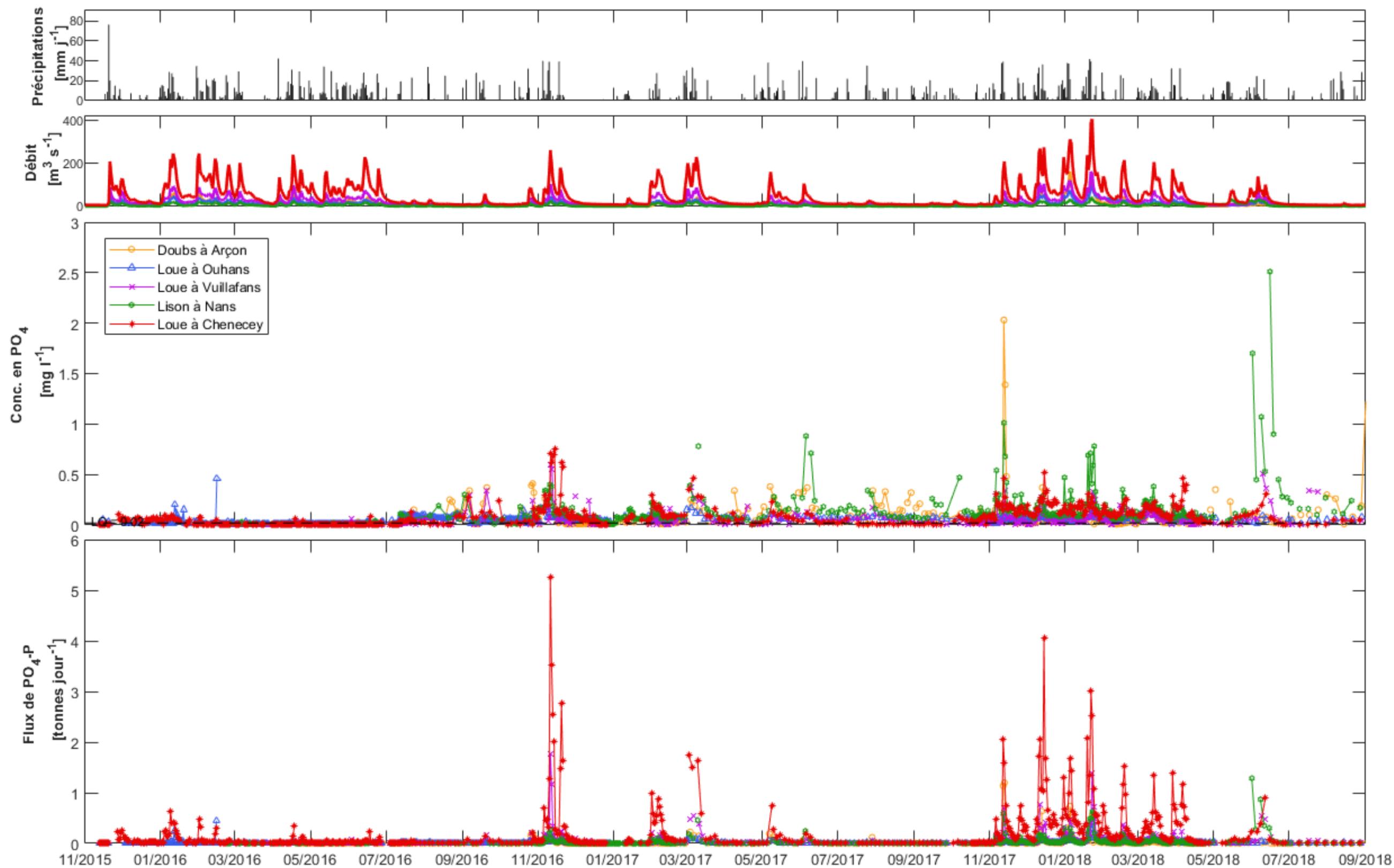


Illustration 32 – Evolution de la concentration en PO<sub>4</sub> et des flux de phosphore des phosphates PO<sub>4</sub>-P sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16

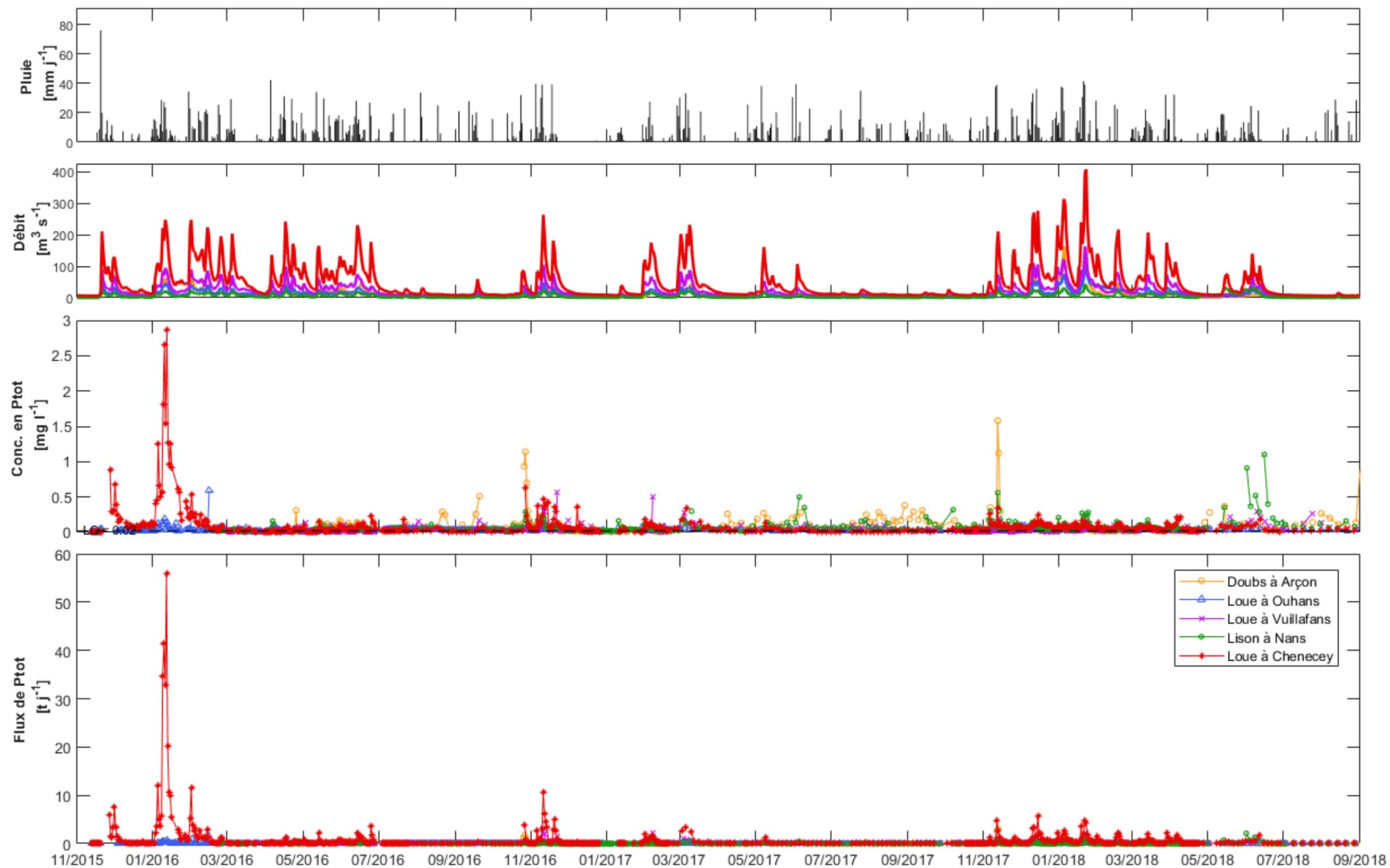


Illustration 33 – Evolution de la concentration en Ptot sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16

#### 4.4.3. COT

L'évolution du Carbone Organique Total (COT) est présentée sur l'illustration 35. Les valeurs minimales sont proches de 2 mg/L et on observe des pics isolés en automne-hiver de 10 à 25 mg/L pas toujours associés à des épisodes de crue. Lors des étiages estivaux, une augmentation continue du COT est globalement observée pour toutes les stations (Illustration 35), même si elle n'est pas observée en 2016 à la source de la Loue ou en 2017 à Chenecey-Buillon. D'après l'illustration 34, on observe à cette période pour Vuillafans et Arçon une diminution des  $\text{NO}_3$  à des concentrations inférieures à la LQ, 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  $\text{NO}_3$  sur certains tronçons de rivière.



Illustration 34 – Evolutions de la concentration en  $\text{NO}_3$  et COT sur les stations QUARSTIC d'Arçon et de Vuillafans

#### 4.4.4. MES

L'évolution des Matières En Suspension (MES) est présentée sur l'illustration 36. La présence de MES est associée aux épisodes de crues, avec des concentrations maximales proches de 70 mg/L sur la Loue en mai 2016, novembre 2016, mars 2017 et janvier 2018. Lors des étiages, les concentrations en MES deviennent inférieures au seuil de quantification.



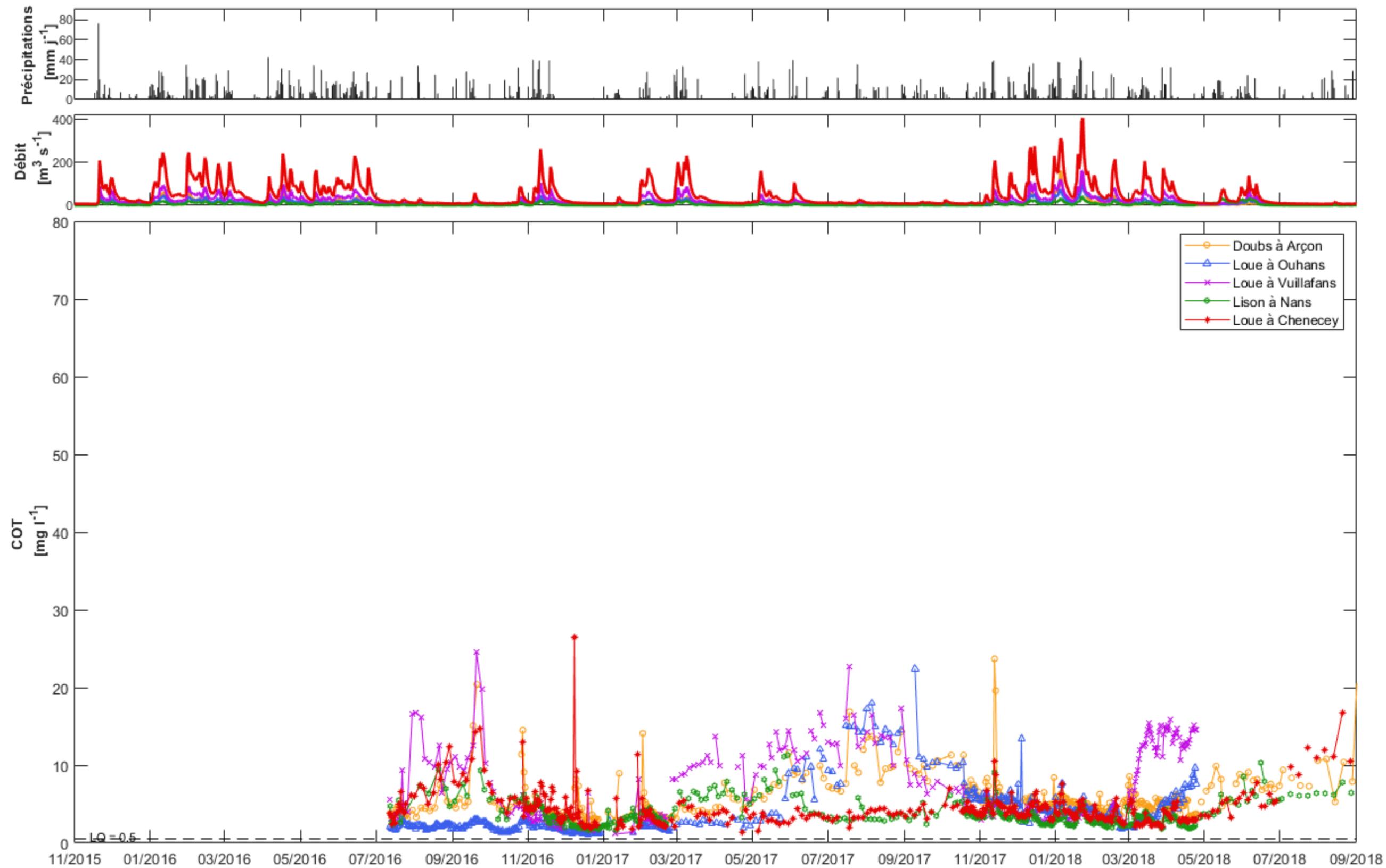


Illustration 35 – Evolution de la concentration en COT sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16

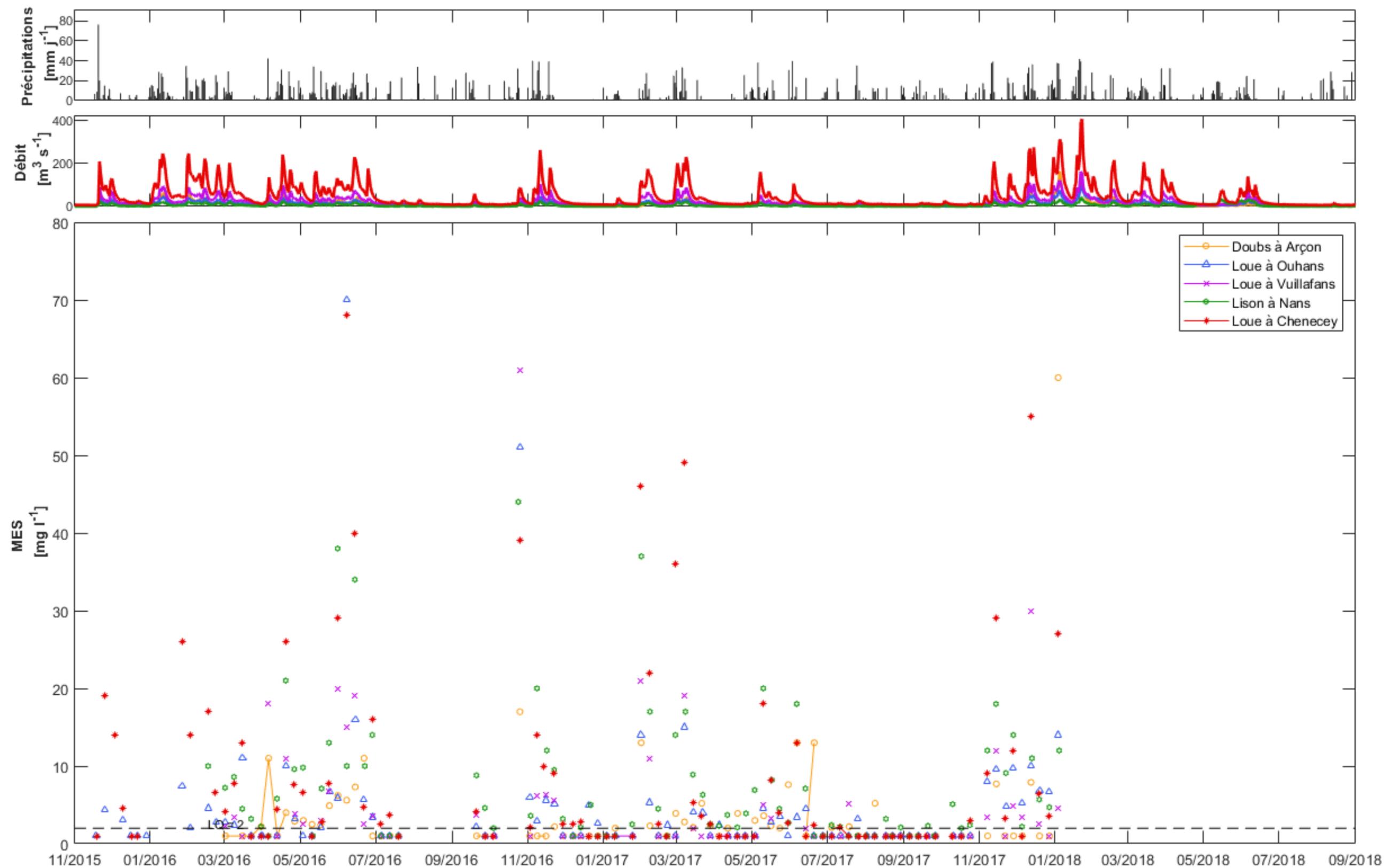


Illustration 36 – Evolution de la concentration en MES sur les stations QUARSTIC de novembre 2015 à août 2018 ; légende en Illustration 16

#### 4.4.5. Synthèse

Une synthèse des données hydrochimiques acquises est présentée dans l'illustration 37 sous la forme de boîtes à moustaches<sup>4</sup> pour chaque paramètre et chaque station pour les données validées comme correctes. En complément, l'illustration 38 présente les percentiles 10, 25, 50, 75 et 90 pour mieux distinguer la variabilité spatiale de la distribution de chaque paramètre.

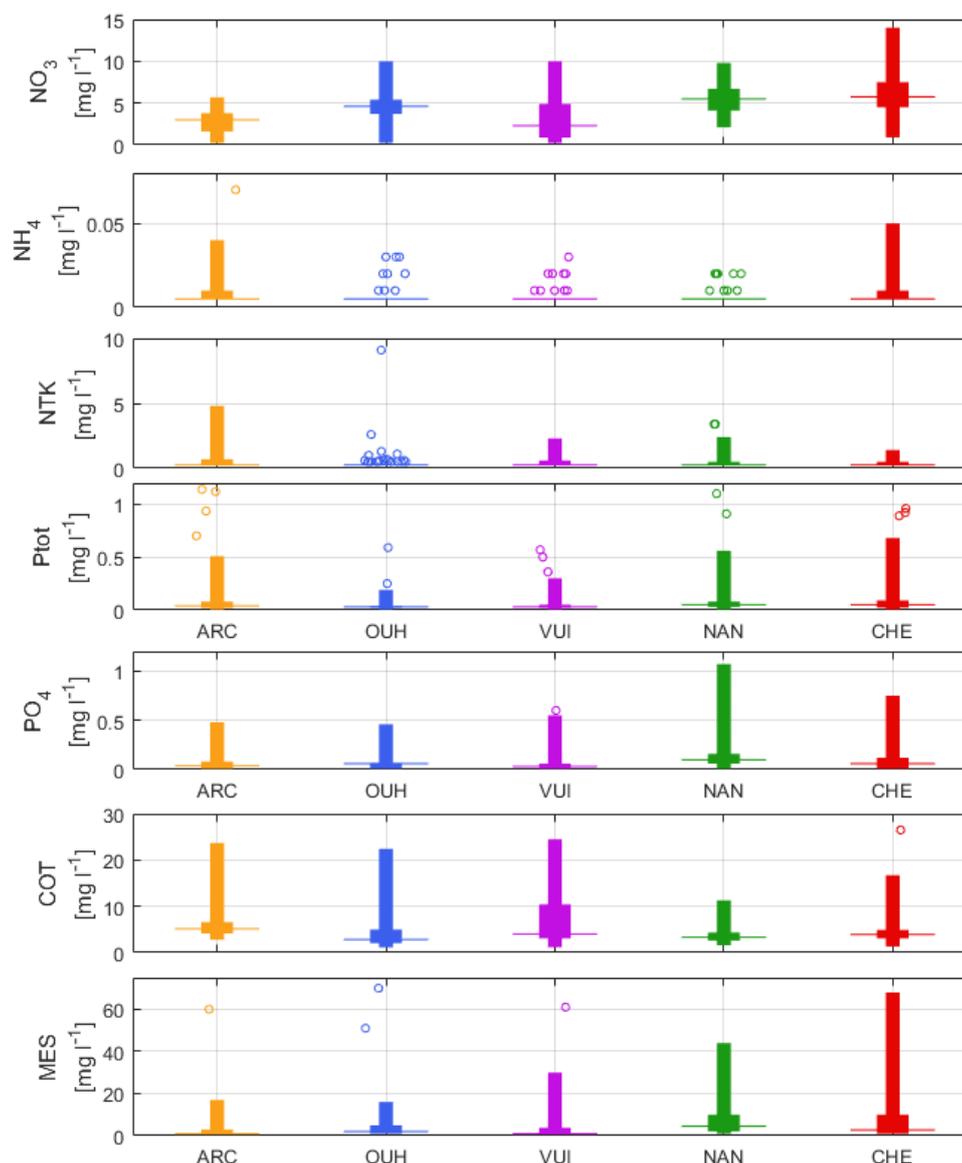


Illustration 37 – Figure boîtes à moustaches par paramètre chimique et par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) pour les données validées comme correctes ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans-Sous-Sainte-Anne ; CHE = Chenecey-Buillon) ; les valeurs extrêmes sont représentées par des cercles

<sup>4</sup> 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 représentées par des cercles individuels

Paramètre	Percentile	ARC	OUH	VUI	NAN	CHE
<b>NO<sub>3</sub></b> <b>(mg/L)</b>	perc. 10	1.00	3.30	0.25	3.40	3.90
	perc. 25	1.60	3.70	0.89	4.10	4.50
	perc. 50	3.00	4.60	2.30	5.50	5.75
	perc. 75	3.80	5.40	4.90	6.70	7.50
	perc. 90	4.10	6.50	6.00	8.10	9.30
<b>NH<sub>4</sub></b> <b>(mg/L)</b>	perc. 10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	perc. 25	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	perc. 50	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	perc. 75	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	perc. 90	0.03	0.02	0.01	0.01	0.03
<b>NTK</b> <b>(mg/L)</b>	perc. 10	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	perc. 25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	perc. 50	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	perc. 75	0.70	0.25	0.60	0.50	0.50
	perc. 90	1.00	0.50	0.90	0.81	0.70
<b>PO<sub>4</sub></b> <b>(mg/L)</b>	perc. 10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	perc. 25	0.01	0.01	0.01	0.06	0.01
	perc. 50	0.04	0.06	0.03	0.10	0.06
	perc. 75	0.08	0.07	0.06	0.16	0.12
	perc. 90	0.16	0.09	0.12	0.26	0.20
<b>Ptot</b> <b>(mg/L)</b>	perc. 10	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
	perc. 25	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
	perc. 50	0.04	0.03	0.03	0.05	0.05
	perc. 75	0.08	0.04	0.05	0.08	0.09
	perc. 90	0.14	0.05	0.09	0.14	0.18
<b>MES</b> <b>(mg/L)</b>	perc. 10	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	perc. 25	1.00	1.00	1.00	2.00	1.00
	perc. 50	1.00	2.05	1.00	4.50	2.75
	perc. 75	3.00	4.90	3.73	10.00	10.00
	perc. 90	7.76	9.73	13.20	18.00	27.20
<b>COT</b> <b>(mg/L)</b>	perc. 10	3.50	1.57	2.58	2.16	2.40
	perc. 25	4.16	2.03	3.08	2.58	3.07
	perc. 50	5.13	2.84	4.01	3.32	3.92
	perc. 75	6.59	4.98	10.40	4.36	4.90
	perc. 90	9.06	7.51	14.00	6.12	6.65

Illustration 38 – Percentiles des paramètres chimiques par site (ARC = Arçon ; OUH = Ouhans (Source de la Loue) pour les données validées comme correctes ; VUI = Vuillafans ; NAN = Nans-Sous-Sainte-Anne ; CHE = Chenecey-Buillon)

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

- Une **contamination chronique des eaux en NO<sub>3</sub> dont les valeurs moyennes** (de 3 à 5 mg/L) **dépassent le seuil naturel de 2 mg/L**. L'évolution est marquée par une **cyclicité annuelle des NO<sub>3</sub>**. Le suivi des concentrations en NO<sub>3</sub> dans les eaux met en évidence les tronçons les plus impactés : la Loue à sa source et à Chenecey-Buillon, ainsi que le Lison à Nans-Sous-Sainte-Anne 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 s'étendent des crues automnales aux crues printanières (plus de 6 mois/an). De fortes disparités existent lorsque que l'on estime les flux annuels par unité de surface pour chacun des sous-bassins, indiquant que **les exportations les plus importantes sont issues du sous-bassin aval à Chenecey-Buillon et de l'impluvium de la source de la Loue** (potentiellement sur-estimées du fait des apports issus des pertes du Doubs).
- Il y a peu de reculs sur les niveaux de contamination en NH<sub>4</sub> du fait de données valides à compter de 2018. Mais la **détection récurrente de NH<sub>4</sub>** depuis 2016 (à défaut de la quantification précise des concentrations) ainsi que celle de **pics de concentration importants en NTK (> 2 mg/L)** traduit une **contamination régulière des eaux par les activités anthropiques** (rejets, effluents, engrais...).
- Une **contamination en PO<sub>4</sub> et Ptot par pics erratiques dépassant fréquemment le seuil naturel de 0.1 mg/L (PO<sub>4</sub>)** 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 dépassant occasionnellement pour l'ensemble des différentes stations 0.5 mg/L de PO<sub>4</sub> et 0.25 mg/L de Ptot. Des valeurs supérieures pour Arçon et Nans-Sous-Sainte-Anne ont été ponctuellement observées ainsi qu'à Chenecey-Buillon. Les périodes durant lesquelles les flux de phosphore sont significatifs sont les crues d'automne-hiver indiquant que l'essentiel des flux de l'année sont exportés durant ces épisodes particuliers. **Des flux conséquents sont également observés à Nans-Sous-Sainte-Anne en période estivale du fait de concentrations ponctuellement très élevées.**
- La **présence de MES lors des crues dans les eaux de surface (ESU) comme dans les eaux souterraines (ESO)**. Si la présence de MES dans les ESU est liée très majoritairement à l'érosion de versants et de berges, l'apport de MES issues du karst peut ponctuellement augmenter l'importance du phénomène en rivière. Les apports des ESO peut atteindre plusieurs mg/L comme en témoigne les relevés à la source de la Loue.
- Une cyclicité dans l'évolution du COT liée à la saisonnalité de la production de matière organique dans le sol (pics en automne). S'y ajoute les **augmentations de COT liées à la production de biomasse** en période estivale sur les tronçons les plus exposés (tranche d'eau plus faible sur le Doubs à Arçon et sur la Loue à Vuillafans).



## 5. Evaluation du suivi hydrochimique à haute fréquence à l'aide d'une sonde spectrométrique

L'évaluation du suivi hydrochimique à haute fréquence à l'aide d'une sonde spectrométrique est détaillée en Annexe 5. Cette section présente une synthèse condensée des objectifs, méthodes et des résultats.

### 5.1. PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS

#### 5.1.1. De la nécessité d'un suivi hydrochimique haute-fréquence

Les méthodes conventionnelles de suivi chimique à haute fréquence sont coûteuses (nombreuses interventions sur site, analyses en laboratoires, maintenance et entretien des équipements) avec résolution temporelle limitée et ne permettent pas toujours un suivi optimal des aquifères karstiques et des cours d'eau qui en dépendent. **Les appareils de mesures automatiques permettant des suivis haute fréquence en continu peuvent alors constituer une alternative pertinente.**

Dans le but de réduire les coûts engendrés par le réseau de surveillance QUARSTIC et de permettre un suivi plus précis de l'évolution de la qualité des eaux de la Loue (essentiellement pour les nutriments, le COT et les MES), la réalisation d'un suivi à haute résolution en continu par une sonde automatique est envisagée.

#### 5.1.2. Intérêt et questionnement lié à l'utilisation de sondes automatiques

De nombreuses sondes électrochimiques (électrodes sélectives d'ions) sont disponibles sur le marché pour le suivi de nutriments. Cependant ces sondes demandent une maintenance et un entretien important (notamment étalonnage régulier pour éviter les dérives) et sont le plus fréquemment conçus pour un seul paramètre, multipliant ainsi les coûts et la maintenance.

**Le choix s'est alors porté sur l'utilisation d'un spectromètre UV-visible (s::can®), sonde dont l'efficacité et la précision se sont révélées très satisfaisantes pour la mesure de plusieurs paramètres hydrochimiques dont des nutriments dans le cadre de plusieurs études (Rieger et al, 2008 ; Bende-Michl et al, 2010 ; Huebsch et al, 2015 ; Tournebize et al, 2015). Cette sonde présente également l'avantage d'un entretien et d'une maintenance limitée.**

Une calibration d'usine globale pour plusieurs paramètres ( $\text{NO}_3$ , COT, turbidité et demande chimique en oxygène (DCO)) est programmée par défaut sur ce spectromètre par le fabricant sur la base d'un jeu de données d'analyses chimiques d'eau de surface. Cependant, le jeu de données utilisé n'est pas communiqué et n'est pas spécifique aux eaux du domaine karstique. La turbidité dans les eaux karstiques peut être en effet élevée après les périodes de recharge, et ce paramètre est connu pour perturber l'acquisition des données à l'aide de sondes optiques. La représentativité de la calibration globale programmée par défaut sur le spectromètre en domaine karstique est donc à tester.

Une correction locale est proposée par le fabricant et peut être appliquée aux résultats obtenus par la calibration globale usine à partir de mesures chimiques réalisées sur site. Cette correction locale permet d'améliorer les performances de la calibration globale. Néanmoins, cette correction uniquement basée sur un ajustement linéaire ne constitue pas une nouvelle calibration et est

toujours dépendante du jeu initial de données « globale ». **Les performances et la pertinence du modèle globale usine et de la correction locale en domaine karstique sont donc à évaluer.**

### 5.1.3. Objectifs

L'objectif de cette étude est de tester la validité et la fiabilité de ce spectromètre UV-Visible en milieu karstique, en contexte d'eau souterraine (Source de la Loue) et d'eau de surface (la Loue à Chenecey-Buillon) pour les paramètres proposés par défaut par le fabricant ( $\text{NO}_3$ , COT, Turbidité et DCO) ainsi que pour des paramètres non proposés (NTK, Ptot, MES,  $\text{PO}_4$ ).

Un modèle de calibration locale, appliqué directement aux spectres bruts mesurés par la sonde, a été développé dans le cadre de ce projet par le BRGM sur la base de la méthode de régression des moindres carrés partiels (PLSR : Partial least squares regression). Compte-tenu des eaux fortement turbides en milieu karstique, un prétraitement des données de spectre pour compenser l'influence de la turbidité a été mis en œuvre. Enfin les modèles PLSR pouvant être sensibles aux bruits (certaines longueurs ne présentent pas d'information pour estimer un paramètre donné), des méthodes de pré-sélection de variables sont également testées.

Le développement d'un modèle local a pour objectif d'évaluer :

- la pertinence de la calibration globale usine et de la correction locale, en comparant les résultats fournis à ceux obtenus par notre approche ;
- si la sélection des longueurs d'onde et la correction de l'influence de la turbidité améliorent les performances des modèles ;
- l'aptitude du modèle local à estimer des paramètres non programmés par défaut dans la sonde s::can.

Dans le but de tester la validité du spectromètre en milieu karstique, aussi bien en contexte d'eau souterraine (ESO) que d'eau de surface (ESU), le spectromètre a été installé sur 2 stations du réseau QUARSTIC la Source de la Loue à Ouhans et la Loue à Chenecey-Buillon pendant environ 1 an sur chacune des stations.

Pour chaque paramètre testé, les capacités prédictives (pour les ESO/ESU) et opérationnelles (ESU seulement) du modèle s::can et du modèle développé dans le cadre ce projet ont été évaluées en mettant en œuvre différents scénarios de calibration.

## 5.2. SYNTHÈSE DES PERFORMANCES DU SPECTROMÈTRE EN DOMAINE KARSTIQUE

### 5.2.1. Paramètres proposés par le fabricant

#### $\text{NO}_3$

Pour le suivi des  $\text{NO}_3$ , la sonde s::can s'avère être une méthode de suivi haute-fréquence fiable et robuste pour les ESO/ESU requérant peu de mesures de contrôle pour calibrer la sonde (mesures de contrôle hebdomadaires à mensuelles).

**La correction locale s::can, qui peut facilement être mise en œuvre sans connaissance spécifique, est pertinente pour ce paramètre malgré des simulations de concentrations**

**légèrement plus bruitées. Le spectromètre peut se substituer à un préleveur automatique pour le suivi des NO<sub>3</sub> à partir d'un pas de temps journalier à infra-journalier.**

### **COT**

Les sorties du modèle, bien qu'étant bruitées, reproduisent convenablement le signal moyen ainsi que les variations de base du COT. Cependant les variations de moyennes et de fortes amplitudes ne sont que partiellement simulées et quasiment systématiquement sous-estimées en ESO alors qu'elles sont généralement convenablement simulées en ESU. **Le modèle s::can corrigé localement ne parvient pas reproduire le signal moyen du COT et n'est pas pertinent sur les ESO/ESU testées.** La différence de performances entre ESO et ESU peut s'expliquer par les gammes de concentrations significativement différentes, avec respectivement des concentrations moyennes de 2.04 mg/l et 3.90 mg/l sur les périodes testées.

**La sonde spectrométrique peut être utilisée avec précaution pour un suivi hebdomadaire à mensuel des concentrations moyennes et des variations de base en ESO ainsi que des pics en ESU. Une utilisation à une fréquence journalière à infra-journalière est possible avec précaution pour le suivi des concentrations moyennes en ESO ainsi que des variations de base en ESU.**

Pour obtenir ces résultats, le spectromètre doit cependant être calibré sur une période d'au moins 6 mois, recoupant basses et hautes eaux, à une fréquence infra-hebdomadaire. Des mesures de contrôle manuelles devront ensuite être mises en œuvre à une fréquence au moins hebdomadaire.

### **5.2.2. Paramètres non proposés par le fabricant**

#### **Azote Kjeldahl**

En ESO, le modèle est très bruité et ne parvient pas à reproduire le signal moyen ainsi que les variations de base des concentrations. Les pics de faibles amplitudes sont noyés dans le bruit et les pics de fortes amplitudes ne sont pas correctement modélisés. En ESU, le changement de la limite de quantification durant la période de test (1 mg/l jusqu'en novembre 2017 puis 0.5 mg/l) biaise fortement la calibration et il n'est pas possible de commenter graphiquement les résultats.

**Les très nombreuses valeurs en dessous de la limite de quantification sur les périodes testées expliquent très probablement les mauvaises performances du modèle, la résolution analytique du laboratoire étant un facteur limitant. La sonde spectrométrique ne semble pas adaptée pour un suivi opérationnel de l'azote Kjeldahl en ESO et ESU, mais des travaux supplémentaires doivent être réalisés pour évaluer la méthode sur des données analytiques plus fiables.**

#### **PO<sub>4</sub>**

En ESO, le modèle est bruité et reproduit convenablement le signal moyen. Cependant la calibration du modèle ne parvient pas à modéliser les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude ne sont pas correctement simulés. La résolution numérique de 0.01 mg/l des analyses chimiques pour les faibles concentrations de PO<sub>4</sub> produit une répartition bruitée des concentrations par paliers qui peut expliquer potentiellement la sortie bruitée et les mauvaises performances du modèle. En ESU, Les sorties du modèle, légèrement bruitées à l'image des mesures de concentrations, reproduisent correctement le signal moyen ainsi que les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude sont partiellement simulés avec de

nombreuses sous ou surestimations. La différence entre ESO et ESU peut s'expliquer par les gammes de concentrations significativement différentes, avec respectivement des concentrations moyennes de 0.07 mg/l et 0.13 mg/l sur les périodes testées.

**La sonde spectrométrique ne semble pas adaptée pour un suivi opérationnel du PO<sub>4</sub> en ESO (lié aux trop faibles concentrations sur le cas d'étude) mais est pertinente en ESU pour un suivi hebdomadaire à mensuel. Une utilisation à une fréquence journalière est possible avec précaution en ESU pour le suivi des concentrations moyennes et des variations de base.**

Pour obtenir ces résultats, la calibration du spectromètre requiert a minima des mesures de contrôle hebdomadaires à mensuelles pour alimenter la calibration.

### **Phosphore total**

En ESU, les sorties du modèle sont bruitées et reproduisent convenablement le signal moyen ainsi que les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude sont partiellement simulés. La résolution numérique des analyses chimiques pour les faibles concentrations du phosphore total de 0.01 mg/l produit une répartition bruitée des concentrations par paliers qui peut expliquer potentiellement la sortie bruitée du modèle et les mauvaises performances. En ESO, les sorties du modèle, légèrement bruitées à l'image des mesures de concentrations, reproduisent correctement le signal moyen ainsi que les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude sont partiellement simulés avec de nombreuses sous ou surestimations. La différence entre ESO et ESU peut s'expliquer par les gammes de concentrations significativement différentes, avec respectivement des concentrations moyennes de 0.03 mg/l et 0.06 mg/l sur les périodes testées.

**La sonde spectrométrique peut être utilisée avec précaution pour un suivi hebdomadaire à mensuel des concentrations moyennes et des variations de base en ESO ; les performances étant limitées du fait des très faibles concentrations dans ce milieu. La sonde est néanmoins pertinente en ESU pour un suivi hebdomadaire à mensuel. Une utilisation à une fréquence journalière est possible avec précaution en ESU pour le suivi des concentrations moyennes et des variations de base.**

Bien que non évalué, Il est fort probable que la calibration des modèles pour le phosphore total requiert la même fréquence de contrôle, hebdomadaire à mensuelle, que pour le PO<sub>4</sub>.

### **MES**

Ce paramètre est non programmé sur la sonde s::can, mais la sortie turbidité du modèle global de la sonde SCAN, corrigée localement avec les concentrations en MES, a été utilisée pour comparaison.

En ESO et en ESU, les sorties du modèle, légèrement bruitées, reproduisent correctement le signal moyen ainsi que les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude sont généralement convenablement simulés en ESO (seulement 3 concentrations de contrôles) et correctement simulés en ESU. **Le modèle s::can corrigé localement ne parvient pas à reproduire le signal.**

**Le spectromètre est pertinent pour le suivi des MES à partir d'un pas de temps journalier en ESU. En ESO, les performances à cette fréquence devraient être réévaluées à la lumière**

**de nouvelles données de calibration présentant plus de fortes valeurs. A l'heure actuelle, la sonde s::can peut être utilisée pour le suivi des concentrations moyennes et des variations de base en ESO à cette fréquence.** Des mesures de contrôles à minima hebdomadaires devront être mises en œuvre dans un premier temps. Une diminution de la fréquence pourrait être envisagée ensuite selon les performances des modèles (à évaluer).

L'illustration suivante synthétise l'ensemble des résultats par paramètre.

*NOTE : Il est important de considérer que les résultats présentés peuvent être améliorés pour certains paramètres si la qualité du suivi (résolution analytique) est affinée. Sur d'autres sites plus enrichis en NTK ou PO<sub>4</sub> par exemple, il est probable que le suivi continu soit pertinent et que la calibration proposée dans cette étude soit plus performante.*

Paramètre	Capacité prédictive	Opérationnalité		Fréquence analytique pour la calibration en ESU
		- : non opérationnel + : concentrations moyennes ++ : et variations de base +++ : et amplitudes des pics		
		Suivi Infra-journalier à journalier	Suivi Hebdomadaire à mensuel	
NO <sub>3</sub>	ESO : Très bonne ESU : Très bonne	ESO : +++ ESU : +++	ESO : +++ ESU : +++	Mesures de contrôle hebdomadaires à mensuelles
Azote Kjeldahl	ESO : Nulle ESU : Limité	ESO : - ESU : -	ESO : - ESU : -	Non évaluée
PO <sub>4</sub>	ESO : nulle ESU : Bonne	ESO : - ESU : ++	ESO : + ESU : +++	Mesures de contrôle hebdomadaires à mensuelles
Phosphore total	ESO : Moyenne ESU : Bonne	ESO : + ESU : ++	ESO : ++ ESU : +++	Non évalué mais très probablement similaire à PO <sub>4</sub>
COT	ESO : Moyenne ESU : Bonne	ESO : + ESU : ++	ESO : ++ ESU : +++	Mesures de contrôle de 1 à 4 jours sur une période recoupant les basses eaux et hautes eaux puis hebdomadaires à mensuelles
MES	ESO : Bonne ESU : Très bonne	ESO : ++ ESU : +++	ESO : ++ ESU : +++	Non évaluée

Illustration 39 – Synthèse des performances de la sonde spectrométrique sur les base des données 2016-2018

D'après les statistiques historiques des concentrations en NO<sub>3</sub>, COT et turbidité de la station de Chenecey-Buillon (données de la ville de Besançon), la sonde spectrométrique a été équipée d'un chemin optique de 5 mm. Cependant en regard des gammes de concentration mesurées durant le projet QUARSTIC, significativement plus faibles que celles pouvant être attendues par

l'analyse des données historiques, un chemin optique de 35 mm pour le spectromètre semble plus adéquat et pourrait améliorer significativement les performances des modèles notamment pour les paramètres chimiques présentant de faibles concentrations.

## 6. Préconisations pour l'optimisation du réseau et son développement sur les rivières comtoises

### 6.1. OPTIMISATION DU SUIVI HYDROCHIMIQUE PAR LA QUANTIFICATION DES INCERTITUDES ASSOCIEES AU SUIVI DES CONCENTRATIONS ET A L'ESTIMATION DES FLUX POUR DIFFERENTS PAS DE TEMPS D'ECHANTILLONNAGE

#### 6.1.1. Objectifs de la méthode

Une des questions centrales dans la mise en place d'un réseau de surveillance est d'optimiser le pas de temps d'échantillonnage pour les analyses chimiques afin de limiter les coûts et la gestion des sites tout en gardant une précision suffisante dans le suivi des différents paramètres. Pour cela, il est nécessaire de connaître les incertitudes associées à l'estimation des dynamiques de concentrations (pics) et des flux (quantité de matière exportée par l'eau) pour différents pas d'échantillonnage.

Ainsi, en se basant sur des incertitudes quantifiées pour différents pas de temps, les gestionnaires pourront sélectionner le pas de temps d'acquisition des données de chaque paramètre en fonction de leur besoins (détection de niveaux d'alertes, estimation des flux annuels, caractérisation de la variabilité saisonnière, etc...).

Dans ce rapport, la méthode est appliquée au suivi des nutriments à travers une quantification des incertitudes sur les deux paramètres  $\text{NO}_3$  et  $\text{PO}_4$  qui présentent des dynamiques très contrastées (cf Section 4.4).

#### 6.1.2. Présentation de la méthode

##### a) *Dégradation des données de référence*

La méthode se base sur l'analyse d'une chronique de référence à pas de temps fin – en l'occurrence la chronique historique journalière ou bi-hebdomadaire de la Loue à Chenecey-Buillon (cf. les données 2002-2013 de l'illustration 17).

A partir de l'illustration 40, on observe logiquement que l'augmentation du pas de temps séparant 2 mesures ( $\Delta t$  de 3, 14 et 60j) entraîne une dégradation de la résolution temporelle et donc des dynamiques d'évolution des paramètres. Cette « dégradation » se traduit par une augmentation de l'incertitude lors de l'extrapolation linéaire entre les points, ce qui entache l'estimation des flux annuels d'une grande erreur.

Il est à noter ici que seul le cas d'un sous-échantillonnage constant (pas de temps fixe au cours du temps) est testé, et que le cas d'un sous-échantillonnage irrégulier amènerait de plus grandes incertitudes, plus difficilement quantifiables.

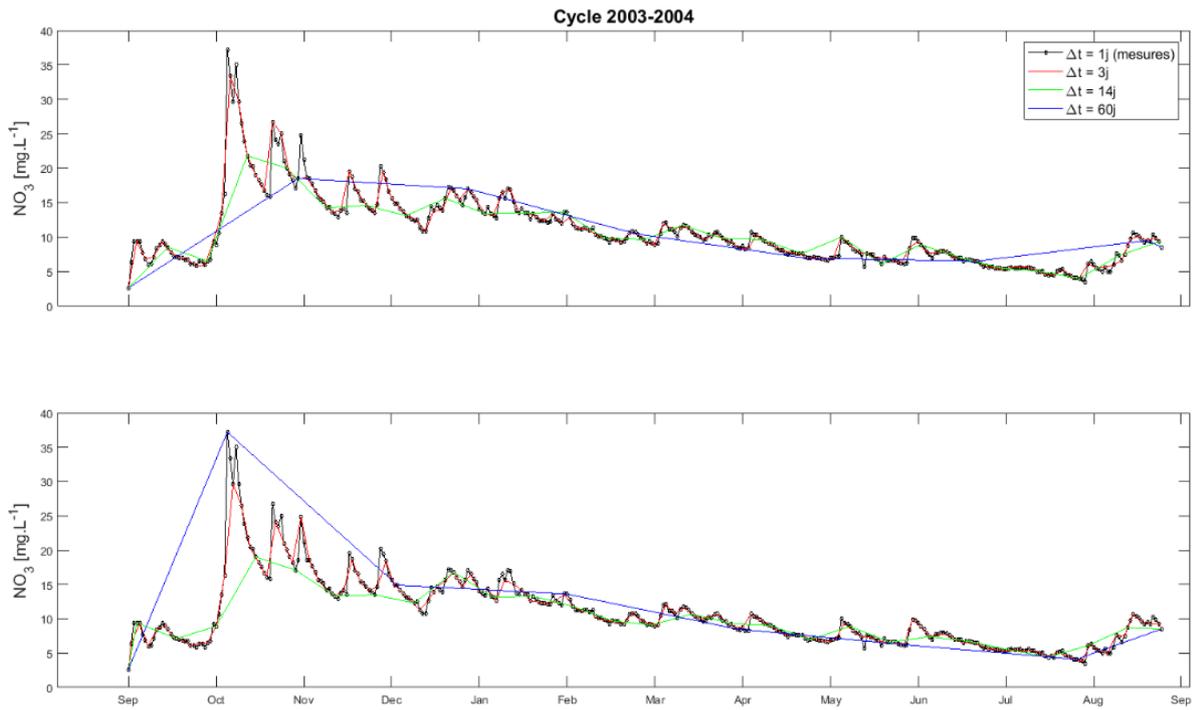


Illustration 40 – Deux exemples de dégradation des données journalières sur la chronique NO<sub>3</sub> à Chenecey-Buillon (cycle 2003-2004)

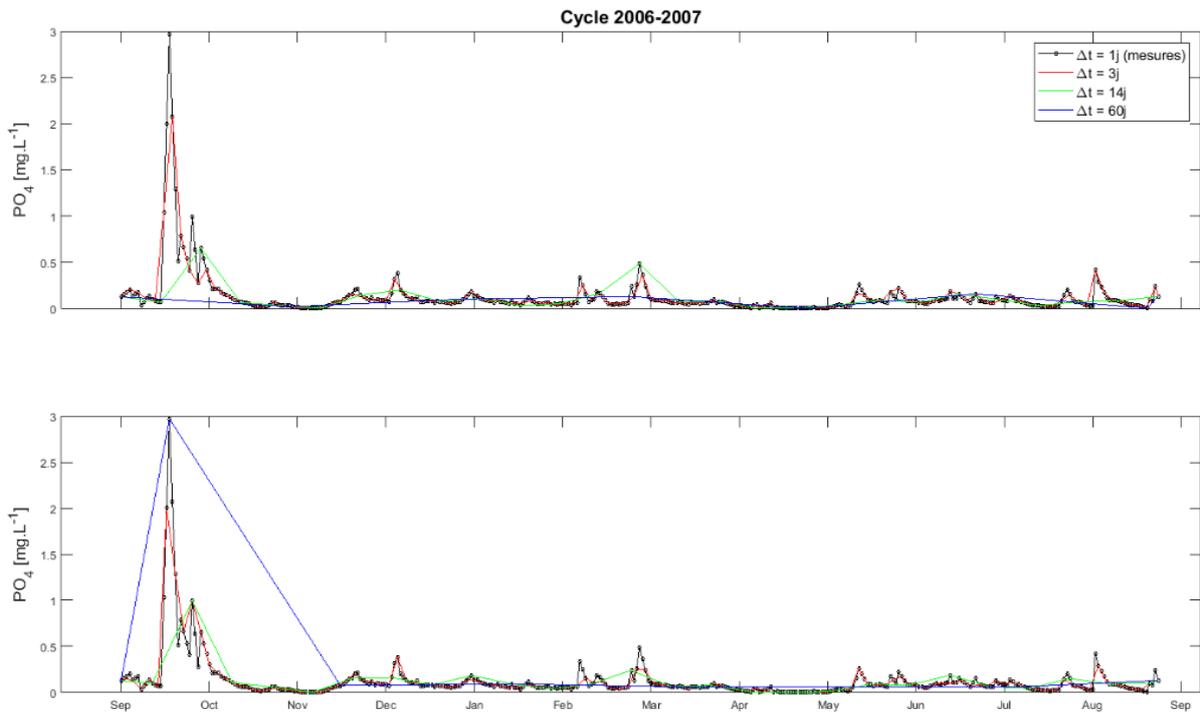


Illustration 41 – Deux exemples de dégradation des données journalières sur la chronique PO<sub>4</sub> à Chenecey-Buillon (cycle 2006-2007)

## b) Fréquences cumulées des concentrations

Afin d'estimer l'incertitude associée au suivi des concentrations, il est nécessaire d'analyser la variabilité des différentes courbes de dégradation. Pour cela, chaque courbe dégradée est interpolée linéairement au pas de temps de référence pour pouvoir comparer les courbes de pas de temps différents. Les fréquences cumulées des classes de concentration ont été utilisées pour comparer les différents scénarios de dégradation entre eux.

Ce type de représentation permet de comparer plusieurs jeux de données et d'estimer les fréquences induisant des écarts ou des similitudes. A partir de l'exemple de l'illustration 42 qui représente les fréquences cumulées des courbes de concentration en  $\text{NO}_3$  pour un pas de temps de 14 j (cycle 2003-2004), on observe un étalement des courbes autour de la courbe de référence (en rouge). La courbe enveloppe de l'ensemble des fréquences cumulées s'élargie avec les concentrations les plus fortes, indiquant une plus grande incertitude au suivi des pics de concentrations à ce pas de temps donné. Par exemple, pour une fréquence de 90%, la concentration est de 17 mg/L pour la courbe de référence mais la courbe enveloppe l'encadre entre les valeurs de 13 à 20 mg/L. Le pic de concentration à 37 mg/L (fréquence = 100%) pour la courbe de référence est sous-estimé jusqu'à 17 mg/L pour certaines courbes de dégradation.

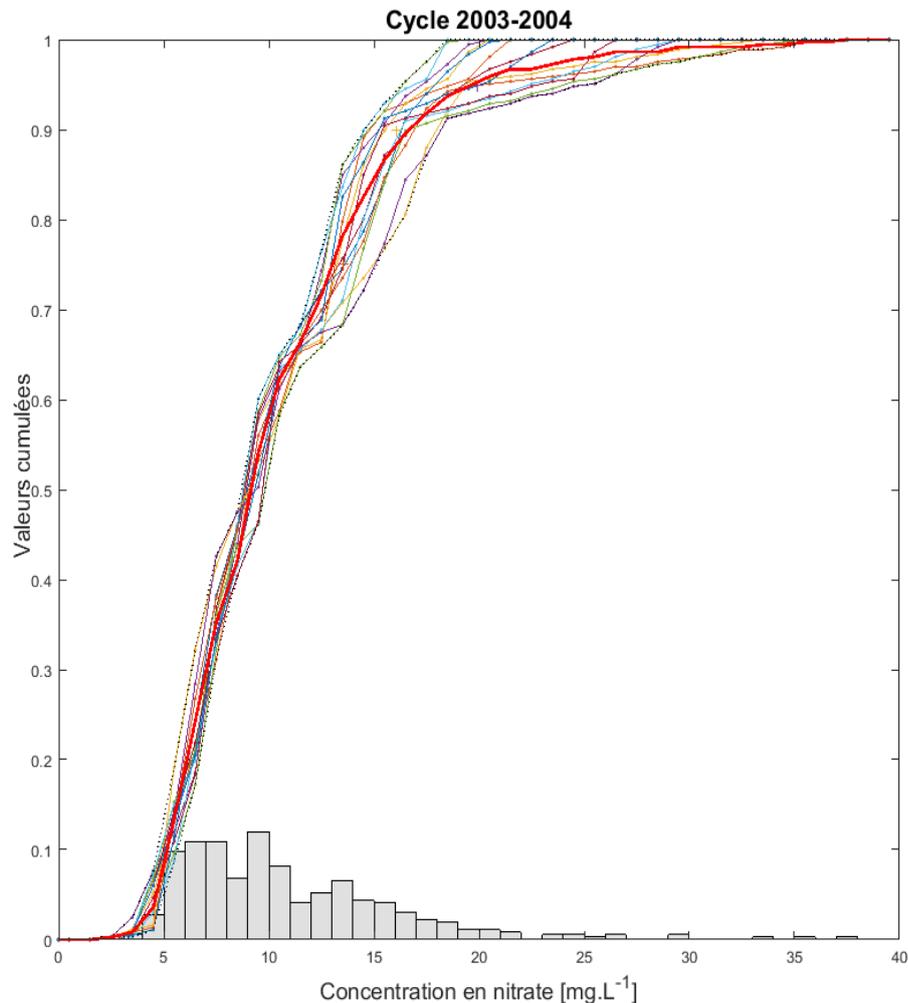


Illustration 42 – Représentation des fréquences cumulées des classes de concentration en  $\text{NO}_3$  pour le cycle 2003-2004 avec un pas de temps de 14 jours ; la courbe de référence est en rouge

### c) Incertitude liée à la taille de la série et à l'occurrence d'épisodes exceptionnels

Les flux annuels varient fortement d'année en année et les incertitudes associées à la taille de la série sont donc fluctuantes selon que des épisodes exceptionnels y sont intégrés. Afin de généraliser les intervalles de confiance et donc les erreurs, on va considérer différentes longueurs de séries entre 2002 et 2012 qui intègrent rapidement ou non le cycle exceptionnel en NO<sub>3</sub> (2003-2004). L'illustration 43 indique les différentes séries utilisées :

- Les séries bleues, qui contiennent de manière récurrente l'épisode
- Les séries rouges qui intègrent cet évènement au terme de 8 années
- Les séries vertes qui ne l'intègrent que pour la période la plus longue

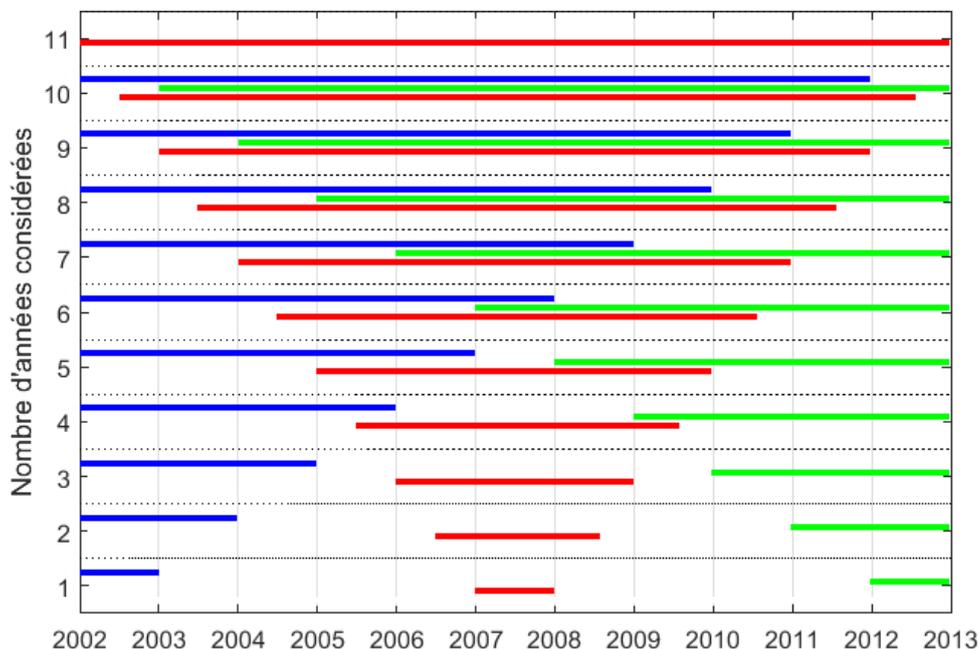


Illustration 43 – Schéma représentant les années prises en compte sur l'illustration 47 (le code couleur est respecté).

A l'image du pic de NO<sub>3</sub> en 2003, les concentrations en PO<sub>4</sub> présentent des pics en 2006 et 2013. L'illustration 43 indique les périodes qui ont été considérées pour intégrer ces épisodes exceptionnels (attention, les périodes débutent en 2003, non plus en 2002 comme pour les NO<sub>3</sub>) :

- Les séries bleues, qui intègrent tardivement ces épisodes
- Les séries rouges qui intègrent rapidement l'épisode de 2006 et tardivement celui de 2013
- Les séries vertes qui intègrent rapidement l'épisode de 2013 et tardivement celui de 2006

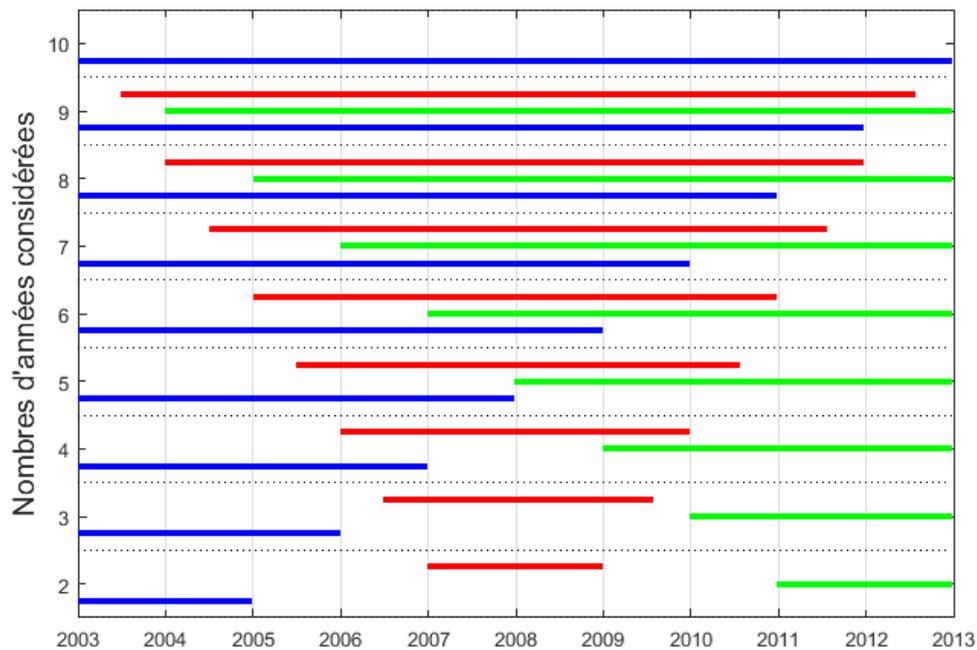


Illustration 44 – Schéma représentant les années prises en compte sur l'illustration 47 (le code couleur est respecté).

La distribution des erreurs pour chaque série va nous renseigner sur l'influence de la taille de la série. Comparer les 3 familles de séries va nous permettre de caractériser l'influence de la localisation (début, milieu, fin) d'un épisode exceptionnel au sein de la série complète.

#### d) Erreur sur l'estimation des flux annuels

Les flux annuels en azote et phosphore sont estimés comme indiqué dans la Section 4.1.1 sur la base des courbes de chimie dégradées et interpolées linéairement au pas de temps de référence pour être multipliées aux débits.

Ainsi sont calculés autant de flux annuels que de courbes de dégradation, permettant - à partir de l'analyse de leur distribution - de quantifier l'incertitude pour un pas de temps donné.

L'analyse de la distribution des incertitudes se base sur l'estimation des quartiles et de l'intervalle de confiance à 90%.

#### 6.1.3. Incertitude sur les concentrations

Deux exemples de l'influence de la dégradation des données sur les incertitudes associées au suivi des concentrations en  $\text{NO}_3$  et  $\text{PO}_4$  sont présentés Illustration 45. Le cycle hydrologique 2003-2004 à gauche comprend le pic de  $\text{NO}_3$  maximal sur la chronique historique à Chenecey-Buillon, et le cycle hydrologique 2006-2007 à droite est une année considérée comme record pour les concentrations en  $\text{PO}_4$  (cf Illustration 18).

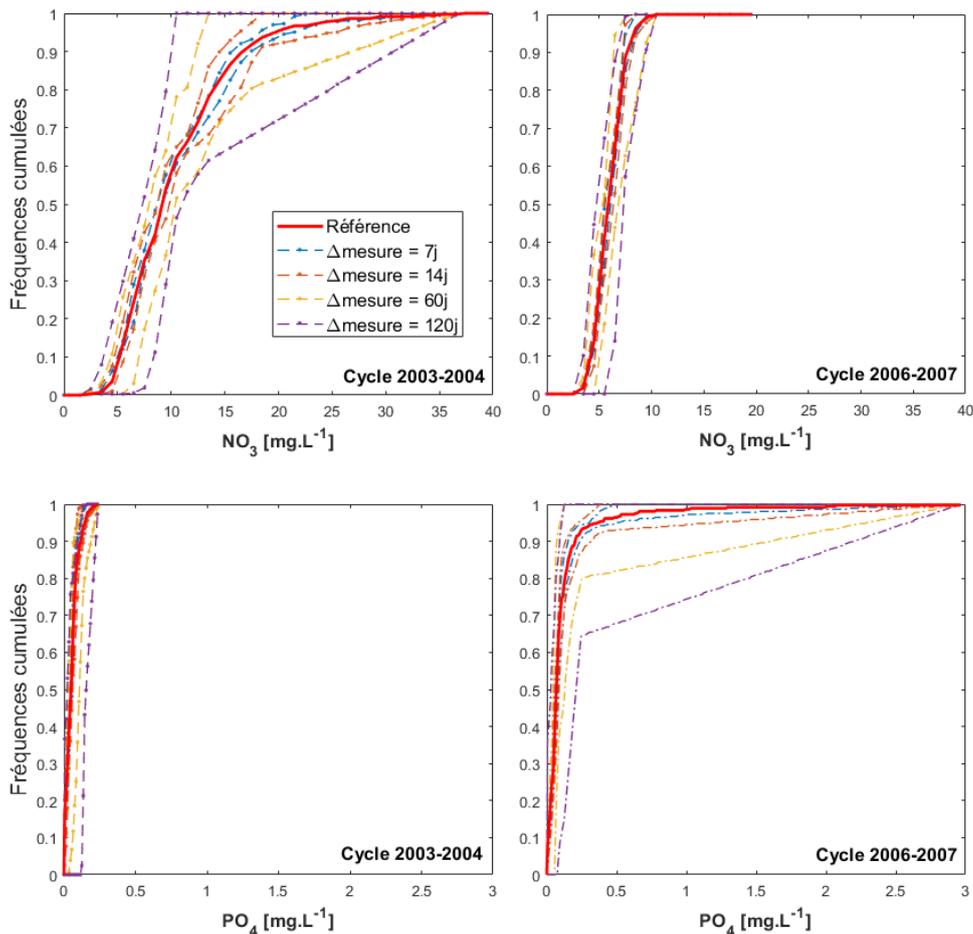


Illustration 45 – Courbes enveloppes de fréquences cumulées de  $\text{NO}_3$  (en haut) et  $\text{PO}_4$  (en bas) pour différents pas de temps  $\Delta t$  ; pour deux cycles hydrologiques contrastés en terme de dynamique de  $\text{NO}_3$  (année record en 2003-2004 – à gauche) et  $\text{PO}_4$  (année record en 2006-2007 – à droite)

On observe globalement que les courbes enveloppes s'élargissent avec l'augmentation du pas de temps, indiquant que l'incertitude sur le suivi de la dynamique des concentrations augmente. **La comparaison des deux cycles montre que l'incertitude augmente dans la détection des fortes valeurs et que cette incertitude est plus élevée lors d'un cycle avec de fortes concentrations.**

En considérant la série de référence en entier (2002-2013), il est possible de tracer les mêmes courbes enveloppes et de définir pour différentes fréquences cumulées la distribution des courbes de dégradation. C'est ce qui est représenté sur l'illustration 46 pour deux pas de temps d'acquisition à 14 et 60 jours pour les  $\text{NO}_3$  (en haut) et le  $\text{PO}_4$  (en bas). A partir de ces indicateurs statistiques tels que les boîtes à moustache et les intervalles de confiance pour une fréquence cumulée, il est alors possible de définir les erreurs associées pour le percentile correspondant. Un tableau de synthèse pour les percentiles 90 et 98 est présenté en Section 6.1.6.

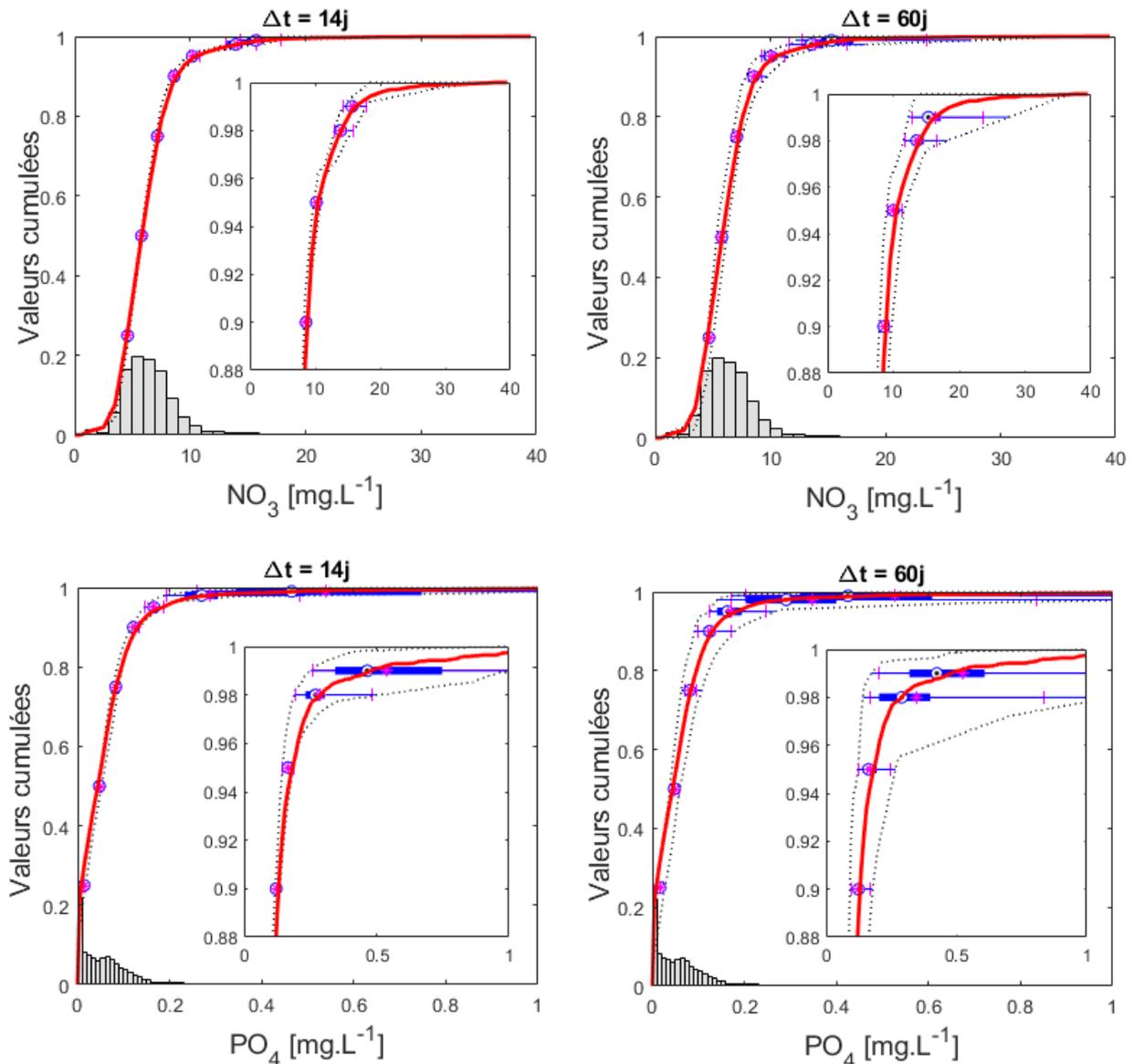
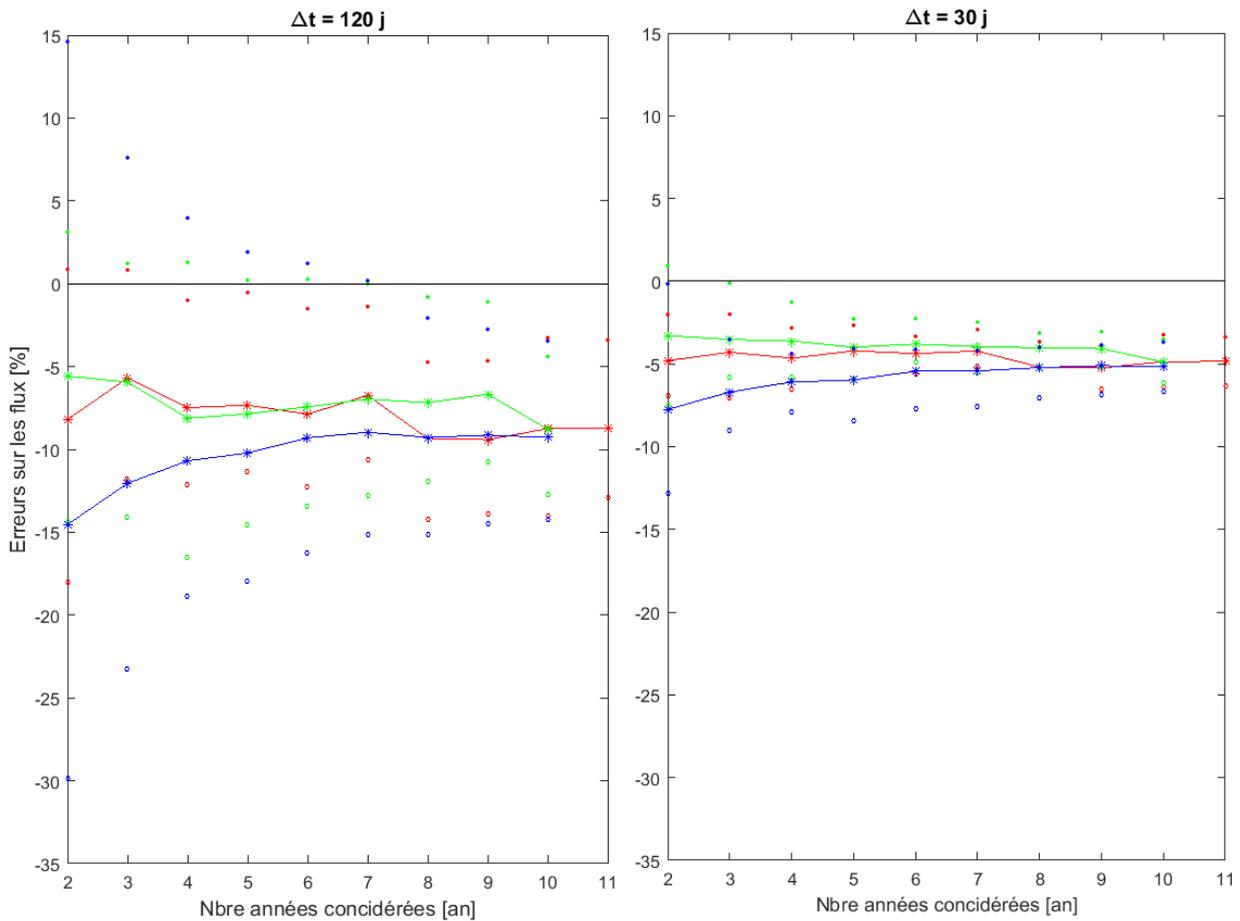


Illustration 46 – Distribution des courbes de dégradation pour 2 pas de temps  $\Delta t$  à 14j (à gauche) et 60j (à droite), pour les concentrations en  $\text{NO}_3$  (en haut) et  $\text{PO}_4$  (en bas); la distribution des courbes est représentée à l'aide de boîtes à moustaches (en bleu) et intervalle de confiance à 90% (traits en magenta) pour les percentiles 25, 50, 75, 90, 95, 98 et 99 (un zoom est réalisé pour les 4 derniers percentiles); la courbe de référence est en rouge et la courbe enveloppe en pointillés noirs.

#### 6.1.4. Incertitude sur les flux de $\text{NO}_3\text{-N}$

##### a) Influence de la taille de la série et de l'occurrence d'épisodes exceptionnels

L'illustration 47 présente les erreurs relatives de flux annuels pour les trois familles de séries décrites sur l'illustration 43, et pour deux cas de pas de temps de dégradation : 120 jours (à gauche), et 30 jours (à droite). Pour une longueur de série de 1 à 11 ans en abscisse, l'estimation des flux moyens (\*) est encadrée par un intervalle de confiance (point en limite supérieur et cercle en limite inférieure).



*Illustration 47 – Sous-estimation moyenne des flux en fonction du nombre d'années de la série considérée pour des sous-échantillonnages à 30 et 120 jours (axe des abscisses expliqué Illustration 43). Les intervalles de confiance sont représentés par des points pour la limite supérieure et des cercles pour la limite inférieure.*

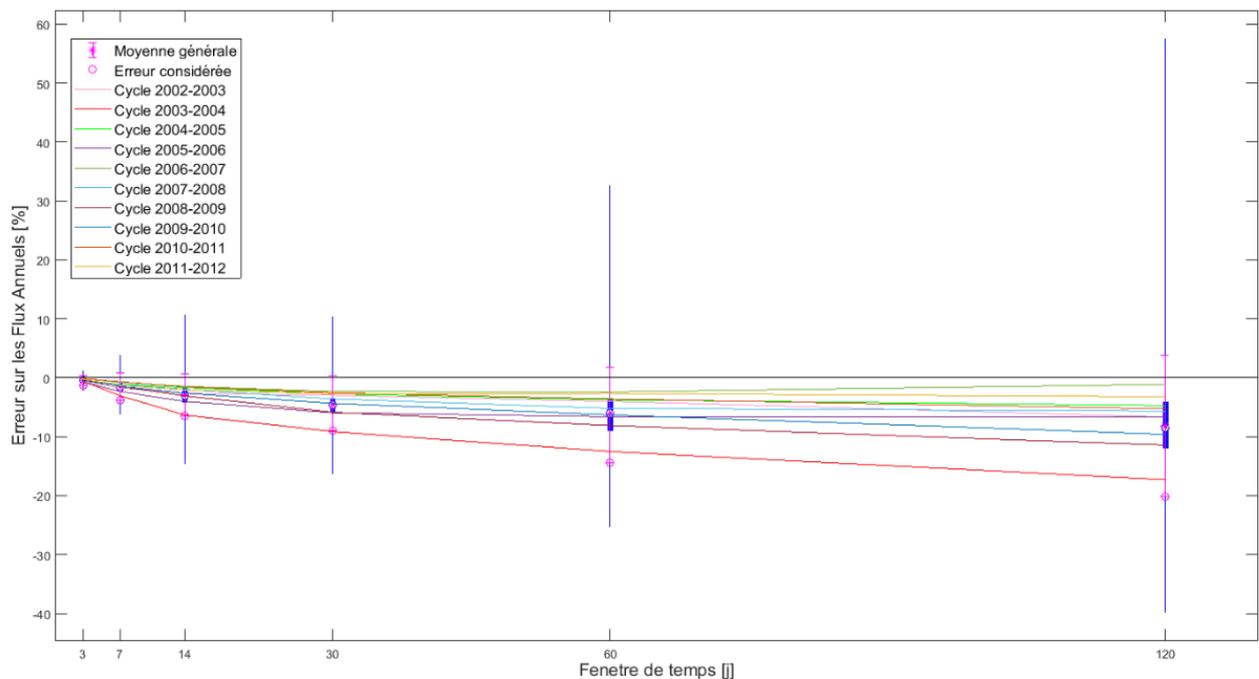
Globalement, les erreurs sont plus faibles pour un pas de temps de 30 jours, mais l'allure des courbes reste similaire dans les deux cas. L'intervalle de confiance diminue également avec la longueur de la série. Bien que dans tous les cas on observe une sous-estimation des flux quelle que soit la longueur de la série, deux sortes de séries sont observées sur l'illustration 47. On peut en effet remarquer que la courbe bleue est systématiquement en dessous des deux autres courbes, montrant que l'évènement exceptionnel du cycle de 2003 – 2004 va avoir tendance à accroître la sous-estimation moyenne des flux. De plus, on remarque que les trois courbes vont converger quand l'évènement de septembre 2003 est intégré à la série (au terme de 8 années considérées pour la courbe rouge et 10 pour la courbe verte). Ainsi, les pics exceptionnels vont avoir des effets non négligeables sur les estimations des flux et leurs erreurs, ce qui doit alors être pris en compte pour dimensionner les suivis et les calculs de flux moyens inter-annuels.

## **b) Quantification des erreurs associées à l'estimation des flux**

A partir de ces premiers résultats, l'incertitude sur l'estimation des flux va prendre en compte, le pas de temps de dégradation, la taille de la série et la localisation d'épisodes exceptionnels. L'illustration 48 présente les erreurs sur les flux annuels de  $\text{NO}_3\text{-N}$  pour les différents pas de temps de dégradation. A chaque pas de temps, les boîtes à moustaches illustrent la distribution des erreurs relatives par rapport à la référence de l'ensemble des courbes de dégradation

obtenues pour toutes les séries (bleu, rouge et verte). Les courbes indiquent l'erreur moyenne pour chaque cycle hydrologique.

De manière générale, on observe que les moyennes des cycles se situent toutes dans l'intervalle de confiance à 90%. La dégradation de la série va engendrer une minimisation des flux d'azote annuels avec des erreurs qui se montent à -20% pour un pas de temps de 120 jours. On observe que les erreurs sont très variables selon les cycles hydrologiques et que le cycle 2003-2004 (en rouge) est le cycle engendrant les plus fortes erreurs.



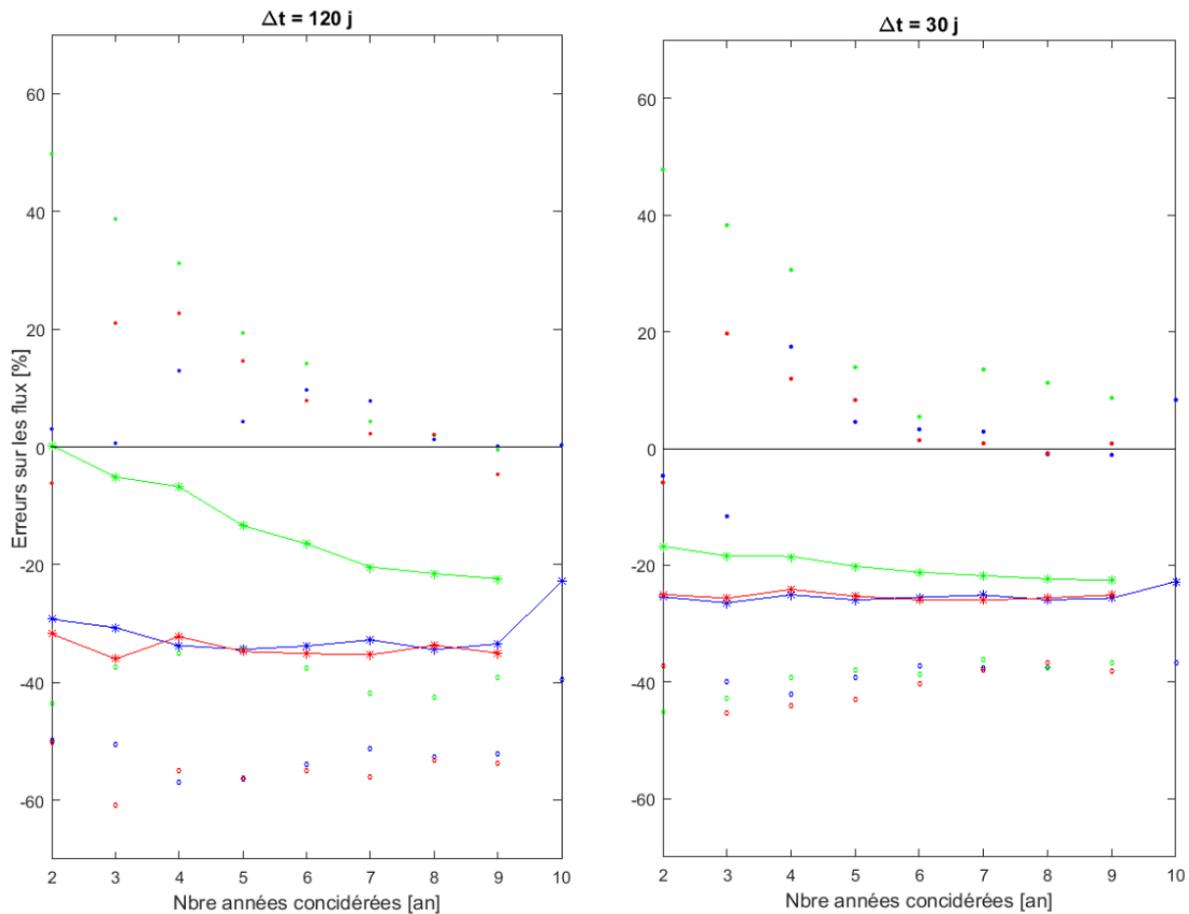
*Illustration 48 – Erreur sur les flux annuels créés par la dégradation de la série de référence en  $\text{NO}_3$ . Les boîtes à moustaches indiquent les quartiles et les intervalles de confiance à 90% sont représentés par des traits roses pour la limite supérieure et des ronds roses pour la limite inférieure.*

### 6.1.5. Incertitude sur les flux de $\text{PO}_4\text{-P}$

#### a) Influence de la taille de la série et de l'occurrence d'épisodes exceptionnels

L'illustration 49 présente les erreurs relatives de flux annuels pour les trois séries, et pour deux cas de dégradation : 120 jours (à gauche), et 30 jours (à droite). Les intervalles de confiance sont représentés par des points pour la limite supérieure et des ronds pour la limite inférieure.

De manière similaire aux flux d'azote, les erreurs des flux en phosphore sont plus faibles pour un pas de temps de 30 jours, et l'allure des courbes reste similaire dans les deux cas. Deux types de séries sont observées sur l'illustration 49. On peut en effet remarquer que la courbe verte est systématiquement au-dessus des deux autres courbes, montrant que l'évènement exceptionnel du cycle 2013 va avoir tendance à limiter la sous-estimation des flux. Les trois courbes vont converger au terme de 10 ans de séries indiquant que la localisation des épisodes exceptionnels influence fortement l'estimation des flux.



*Illustration 49 – Sous-estimation moyenne des flux en fonction du nombre d'années de la série considérée pour des sous-échantillonnages à 30 et 120 jours (axe des abscisses expliqué Illustration 43). Les intervalles de confiance sont représentés par des points pour la limite supérieure et des ronds pour la limite inférieure.*

## **b) Quantification des erreurs associées à l'estimation des flux**

L'illustration 50 présente les erreurs sur les flux annuels de PO<sub>4</sub>-P pour les différents pas de temps de dégradation. A chaque pas de temps, les boîtes à moustaches illustrent la distribution des erreurs relatives par rapport à la référence de l'ensemble des courbes de dégradation obtenues pour toutes les séries (bleu, rouge et verte). Les courbes indiquent l'erreur moyenne pour chaque cycle hydrologique.

De manière générale, on observe que les moyennes des cycles se situent toutes entre les percentiles 25 et 75. La dégradation de la série va engendrer une très forte minimisation des flux de phosphore annuel avec des erreurs supérieures à -50% pour un pas de temps de 120 jours.

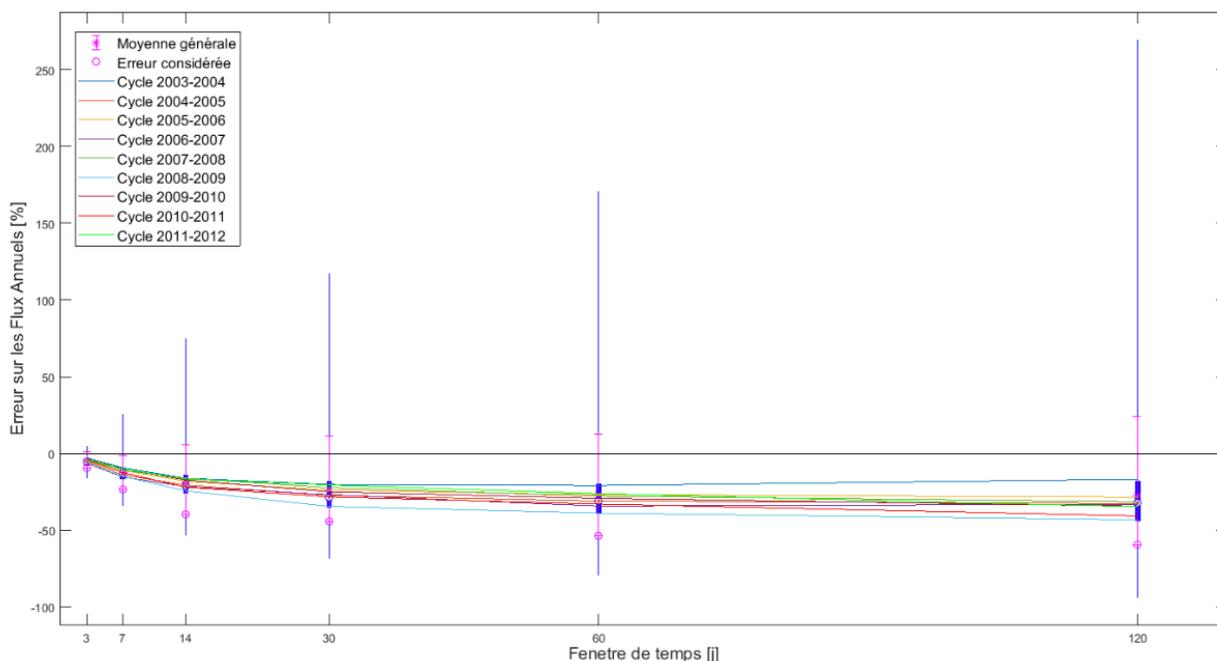


Illustration 50 – Erreur sur les flux annuels créés par la dégradation de la série de référence en  $PO_4$ . Les boîtes à moustache indiquent les quartiles et les intervalles de confiance à 90% sont représentés par des traits roses pour la limite supérieure et des ronds roses pour la limite inférieure.

### 6.1.6. Synthèse

Pour résumer les principaux résultats de cette analyse des incertitudes, nous pouvons retenir que :

- L'influence majeure est le pas de temps de dégradation : plus le pas de temps augmente et plus l'incertitude s'accroît que ce soit en terme de suivi des concentrations et en terme d'estimation des flux annuels
- La localisation d'épisodes exceptionnels (pic de  $NO_3$  en 2003 et pics de  $PO_4$  en 2006 et 2013) va également fortement jouer sur l'incertitude en minimisant les pics de concentration lors des suivis et en minimisant les flux calculés
- Dans une moindre mesure, la taille de la série sur laquelle vont être estimés les flux va également influencer l'incertitude lorsque l'épisode exceptionnel se situe en début de période

A partir de ces résultats, il est ainsi possible de guider le choix du pas de temps d'acquisition pour optimiser la détection des pics. Ainsi dans l'illustration 51 nous avons identifié les erreurs associées à l'estimation des percentiles 90 et 98 qui reflètent respectivement la détection des fortes valeurs et des pics les plus élevés pour les différents pas de temps de 3 à 120 jours. Les erreurs sont définies par l'intervalle de confiance à 90% dans les exemples de l'illustration 46.

Cela indique que les erreurs sur la détection des concentrations les plus élevées sont bien plus élevées dans le cas de  $PO_4$  et qu'elles augmentent significativement avec l'allongement du pas de temps. Un suivi ponctuel tous les 3 jours ne génère que peu d'erreurs (< 5%) sur la détection des percentiles 90 et 98 pour les concentrations en  $NO_3$  alors qu'il génère des erreurs qui

atteignent 10% pour le percentile 98 pour les concentrations en PO<sub>4</sub>. Un suivi à 60 jours permet de rester dans une erreur de 10% sur le percentile 90 pour les NO<sub>3</sub> mais engendre des erreurs de plus de 30% pour les PO<sub>4</sub>.

Ainsi, à partir de ce tableau, nous pouvons considérer que pour détecter les fortes valeurs de concentrations (correspondant aux percentiles 90) :

- avec une erreur inférieure à 5% : un suivi ponctuel au pas de temps de 7 jours est requis pour les NO<sub>3</sub> et un suivi journalier ou tous les 3 jours est requis pour le PO<sub>4</sub>.
- avec une erreur inférieure à 10% : un suivi ponctuel au pas de temps de 60 jours est requis pour les NO<sub>3</sub> et un suivi tous les 7 jours est requis pour le PO<sub>4</sub>.

Pas de temps de la dégradation [jour]	NO <sub>3</sub> Erreurs associées aux valeurs de percentiles 90 et 98 [%] par rapport à la référence		PO <sub>4</sub> Erreurs associées aux valeurs de percentiles 90 et 98 [%] par rapport à la référence	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
		NO <sub>3</sub> : Percentile 90 = 9.0 mg/L		PO <sub>4</sub> : Percentile 90 = 0.13 mg/L
3	-3%	-2%	-4%	0%
7	-6%	-2%	-1%	9%
14	-7%	-2%	-2%	12%
30	-7%	0%	-10%	22%
60	-10%	0%	-24%	31%
120	-14%	3%	-28%	43%

	NO <sub>3</sub> : Percentile 98 = 14.0 mg/L		PO <sub>4</sub> : Percentile 98 = 0.27 mg/L	
3	0%	1%	-7%	10%
7	-2%	6%	-7%	7%
14	-6%	13%	-29%	79%
30	-6%	9%	-23%	135%
60	-17%	19%	-94%	209%
120	-27%	40%	-94%	229%

Illustration 51 – Récapitulatif des erreurs relatives (pourcentage) associées à l'estimation des percentiles 90 et 98 en nitrate et phosphate (par rapport à la série de référence entière 2002-2013) pour les différents pas de temps de 3 à 120 jours.

Pour quantifier les erreurs sur les flux liées au pas de temps d'acquisition, nous avons identifié les erreurs moyennes par rapport à la référence (flux estimés à partir de la chronique journalière), ainsi que les erreurs minimales et maximales (limites supérieures et inférieures de l'intervalle de confiance à 90%). Ces valeurs sont présentées dans l'illustration 52 pour les flux en azote et phosphore. Les erreurs moyennes sont toutes négatives confirmant la sous-estimation des flux

lors de la dégradation de la chronique. Les valeurs maximales sont positives indiquant que dans certains cas la dégradation des chroniques peut engendrer une légère surestimation des flux. Mais dans l'ensemble les erreurs les plus importantes sont celles des valeurs minimales qui reflètent le pourcentage d'erreur que l'on doit retenir pour un pas de temps de dégradation donné. Ces valeurs sont notées en gras.

Cela confirme que les erreurs sur les flux augmentent avec le pas de temps. Un suivi tous les 3 jours ne génère que peu d'erreurs sur les flux en azote (<1.5%) mais déjà 10% d'erreur sur les flux en phosphore. Un suivi trimestriel (120 jours) engendre des erreurs de respectivement 20% et 60% sur les flux en azote et phosphore.

Pas de temps de la dégradation [jour]	NO <sub>3</sub> -N			PO <sub>4</sub> -P		
	Erreurs associées à l'estimation des flux annuels			Erreurs associées à l'estimation des flux annuels		
	[%] par rapport à la référence			[%] par rapport à la référence		
	Moyenne	Minimum	Maximum	Moyenne	Minimum	Maximum
3	-0.4	<b>-1.4</b>	0.4	-5.2	<b>-9.6</b>	0.6
7	-1.6	<b>-3.8</b>	0.8	-12.6	<b>-23.7</b>	-1.3
14	-2.9	<b>-6.5</b>	0.7	-19.1	<b>-39.5</b>	5.6
30	-4.6	<b>-8.9</b>	0.4	-24.0	<b>-44.4</b>	11.2
60	-6.2	<b>-14.4</b>	1.7	-27.0	<b>-53.5</b>	12.4
120	-8.1	<b>-20.2</b>	3.7	-27.4	<b>-59.5</b>	24.0

*Illustration 52 – Récapitulatif des valeurs moyennes, minimales et maximales des erreurs relatives (pourcentage) associées à l'estimation des flux d'azote et de phosphore ; les valeurs en gras indiquent l'erreur à retenir pour l'estimation des flux annuels pour un pas de temps donné.*

Ainsi, à partir de ce tableau, nous pouvons considérer que pour estimer des flux d'azote et phosphore :

- avec une erreur inférieure à 5% : un suivi ponctuel au pas de temps de 7 jours est requis pour les NO<sub>3</sub> et un suivi journalier ou tous les 2 jours est requis pour le PO<sub>4</sub>.
- avec une erreur inférieure à 10% : un suivi ponctuel au pas de temps de 30 jours est requis pour les NO<sub>3</sub> et un suivi tous les 3 jours est requis pour le PO<sub>4</sub>.

**Ces résultats obtenus en considérant un échantillonnage ponctuel peuvent être compensés par l'analyse de flacons composites – constitués de plusieurs prélèvements pour une seule analyse. Cette solution est donc à privilégier quand elle est possible. L'utilisation d'une sonde spectrométrique pour des mesures en continu est également une alternative pertinente.**

## 6.2. OPTIMISATION DU SUIVI HYDROCHIMIQUE PAR UNE SURVEILLANCE ALLEGEE TENANT COMPTE DU TEMPS DE CONSERVATION DES ECHANTILLONS

Une des options d'optimisation du réseau est d'alléger la surveillance in situ contrainte par le temps de conservation des échantillons prélevés. Le respect des délais d'analyse après prélèvement (cf. normes ISO de l'illustration 10) nécessite une tournée hebdomadaire des stations QUARSTIC par le SMIX pour respecter les délais liés au NO<sub>3</sub> et au COT. Au vu des contraintes de gestion du réseau que cela implique en terme de main d'œuvre et de coût, il a été convenu de réaliser un test de conservation des échantillons sur plusieurs semaines. Ce test n'a pas vocation à remettre en cause la validité des normes mais à donner plus de souplesse au fonctionnement du réseau en vue de sa pérennité.

Le protocole est le suivant : un échantillon est prélevé par échantillonneur automatique dans les mêmes conditions qu'en routine, puis une fraction de cet échantillon est analysée chaque semaine pendant la durée du test (le stockage de l'échantillon étant réalisée dans le préleveur pour respecter un mode de fonctionnement opérationnel).

Le test a été conduit sur les deux stations de la source de la Loue et de la Loue à Chenecey-Buillon pour évaluer la méthode sur des eaux souterraines et de surface. Le test a été conduit sur deux périodes en fin d'hiver et au printemps pour évaluer le comportement dans des conditions hydrologiques et de température différentes sur 5 et 6 semaines, respectivement). Les résultats sont présentés respectivement dans les Tableaux de l' Illustration 53 et Illustration 54.

Chenecey-Buillon – prélèvement le 26/03/2018								
Paramètre	Incertitude analytique	Semaine 14	Semaine 15	Semaine 16	Semaine 17	Semaine 18		Interprétation
NO <sub>3</sub> (mg/L)	10%	n. d.	4.66	4.80	4.90	4.80	/	Pas d'évolution significative
NTK (mg/L)	16%	< LQ	/	Substance non quantifiée lors de l'essai (sous la LQ)				
PO <sub>4</sub> (mg/L)	11%	0.06	0.08	0.15	0.08	0.03	/	Evolution significative à partir de la 3 <sup>ème</sup> semaine
Ptot (mg/L)	9%	0.03	0.02	0.06	0.04	0.02	/	Evolution significative à partir de la 3 <sup>ème</sup> semaine
COT (mg/L)	11%	1.56	1.50	1.75	1.36	1.55	/	Evolution significative à partir de la 4 <sup>ème</sup> semaine
Chenecey-Buillon – prélèvement le 21/05/2018								
Paramètre	Incertitude analytique	Semaine 22	Semaine 23	Semaine 24	Semaine 25	Semaine 26	Semaine 27	Interprétation
NO <sub>3</sub> (mg/L)	10%	4.9	4.9	5.1	5	5.1	5.1	Pas d'évolution significative
NTK (mg/L)	16%	0.7	< LQ	Evolution significative à partir de la 2 <sup>ème</sup> semaine (sous la LQ)				
PO <sub>4</sub> (mg/L)	11%	0.09	0.03	0.07	< LQ	0.05	0.09	Evolution significative à partir de la 2 <sup>ème</sup> semaine (sous la LQ en 4 <sup>ème</sup> semaine)
Ptot (mg/L)	9%	0.06	0.03	0.03	< LQ	0.02	0.03	Evolution significative à partir de la 2 <sup>ème</sup> semaine (sous la LQ en 4 <sup>ème</sup> semaine)

COT (mg/L)	11%	4.15	2.33	2.39	1.88	2.25	2.4	Evolution significative à partir de la 2ème semaine
------------	-----	------	------	------	------	------	-----	---

Illustration 53 – Récapitulatif des tests de conservation des échantillons à la station de la Loue à Chenecey-Buillon ; LQ = limite de quantification

Ouhans – prélèvement le 26/03/2018								
Paramètre	Incertitude analytique	Semaine 14	Semaine 15	Semaine 16	Semaine 17	Semaine 18		Interprétation
NO <sub>3</sub> (mg/L)	10%	n. d.	5.14	5.3	5.4	5.2	/	Pas d'évolution significative
NTK (mg/L)	16%	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	/	Pas d'évolution significative
PO <sub>4</sub> (mg/L)	11%	0.08	0.09	0.08	0.07	0.04	/	Evolution significative à partir de la 5ème semaine
Ptot (mg/L)	9%	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	/	Evolution significative à partir de la 4ème semaine mais valeurs faibles ne permettant pas de conclure de manière certaine
COT (mg/L)	11%	1.55	1.39	1.25	1.25	1.34	/	Pas d'évolution significative
Ouhans – prélèvement le 21/05/2018								
Paramètre	Incertitude analytique	Semaine 22	Semaine 23	Semaine 24	Semaine 25	Semaine 26	Semaine 27	Interprétation
NO <sub>3</sub> (mg/L)	10%	4.5	4.4	4.6	4	4.5	4.5	Pas d'évolution significative
NTK (mg/L)	16%	0.25	0.25	0.6	0.25	0.25	0.25	Evolution significative à la 3ème semaine
PO <sub>4</sub> (mg/L)	11%	0.06	0.03	0.07	0.03	0.06	0.07	Evolution significative à la 2ème semaine
Ptot (mg/L)	9%	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	Evolution significative à la 2ème semaine mais valeurs faibles ne permettant pas de conclure de manière certaine
COT (mg/L)	11%	2.35	2.15	2.05	2.02	1.96	2.01	Evolution significative à partir de la 5ème semaine

Illustration 54 – Récapitulatif des tests de conservation des échantillons à la station de la source de la Loue à Ouhans

Les résultats sont synthétisés ci-dessous pour chaque paramètre :

- NO<sub>3</sub> : la conservation est bonne sur 5 et 6 semaines pour les deux stations.
- NTK : une évolution significative est observée à partir de la 2<sup>ème</sup> semaine lors du second test printanier, alors que la conservation apparaît bonne sur l'ensemble du premier test hivernal.
- PO<sub>4</sub> : une évolution significative est observée à partir de la 3<sup>ème</sup> semaine sur le test hivernal et à partir de la 2<sup>ème</sup> semaine sur le second test.
- Ptot : une évolution significative est observée dans les deux cas. Bien qu'elle soit sujette à analyses complémentaires dans le cas d'Ouhans où des valeurs faibles sont mesurées, elles semblent confirmées sur les deux tests à Chenecey-Buillon.

- COT : à part le second test à Chenecey-Buillon, on observe une assez bonne conservation de l'échantillon sur 4 semaines.

Bien que ces tests appellent à être reconduits en période estivale pour étendre l'analyse et à être validés sur les périodes hivernales et printanières, nous observons une conservation qui semble être bonne pour NO<sub>3</sub>, valide pour le COT sur quelques semaines et faible dans la durée pour les autres paramètres. **En conclusion, dans le cas d'un suivi multi-paramètres, il semble envisageable d'étendre le suivi des préleveurs à 15 jours maximum après une nouvelle série de test pour valider ces premiers résultats. Un suivi NO<sub>3</sub> et COT pourrait être étendu à plusieurs semaines.**

### 6.3. OPTIMISATION DU SUIVI EN FONCTION DU DEVELOPPEMENT ET DE LA PERENISATION DU RESEAU

L'optimisation du réseau de surveillance doit être adaptée à ses objectifs techniques (quels paramètres doit-on quantifier ? quelle résolution pour le suivi des différentes variables ? ...) et donc être réfléchi en fonction des objectifs scientifiques (quelles variables mesurer, à quel endroit, sur quelle période ? ...)

**Pour répondre aux propositions d'optimisation du réseau QUARSTIC, il revient aux gestionnaires d'en définir la raison d'être et de cibler son objectif principal à moyen terme.** Pour guider le choix, nous proposons dans ce tableau multi-entrées (Illustration 55) différentes questions scientifiques et techniques :

- **Changement global** (climatique vs. anthropique) : dans le but de mieux comprendre et quantifier la part du réchauffement climatique et des activités agricoles et domestiques sur l'évolution de la qualité des eaux. La question fait appel à la caractérisation des tendances et nécessite un suivi régulier et sur le long terme (> 25 ans) du bruit de fond des paramètres chimiques.
- **Impact anthropique / suivi qualité** : dans le but de faire le lien entre activités agricoles, rejets domestiques (eaux usées, STEP) et la qualité des eaux en terme de bilan des nutriments et de niveau de contamination. La question fait appel à la caractérisation de dynamiques et des flux avec une relativement faible incertitude sur du moyen terme (5-10 ans).
- **Réseau d'alerte**. L'objectif fait appel à la détection en temps réel de pics de concentrations élevés.
- **Réseau de connaissance** : dans le but de caractériser des processus hydrologiques, de contamination. Cela nécessite des approches spatiales et temporelles fines sur des périodes court-moyen terme (quelques années), sans nécessité toutefois de maintenir le réseau opérationnel sur le long terme.

		Objectif scientifiques / techniques			
		Changement global (climatique vs. anthropique)	Impact anthropique / suivi qualité	Réseau d'alerte	Réseau de connaissance
Optimisation du réseau	Implications en terme de suivi	Long terme (> 25 ans)	Moyen terme (> 5 ans)	Selon les besoins	Court terme (qq années)
		Requiert une bonne estimation des flux annuels (<10% d'erreur) aux principaux exutoires	Requiert une estimation précise du suivi des concentrations et des flux annuels (<5% d'erreur) en plusieurs points de la zone d'étude	Requiert un suivi à hautes fréquences (1h) aux sites stratégiques	Requiert un suivi à hautes fréquences (1h) en plusieurs points de la zone d'étude
	Paramètres chimiques (à titre indicatif, non exhaustif)	NO <sub>3</sub> = 30 j PO <sub>4</sub> = 7 j + TAC	NO <sub>3</sub> = 7 j PO <sub>4</sub> = 3 j ou Spectromètre (NO <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub> ,...)  + NH <sub>4</sub> , NTK, COT	Spectromètre (NO <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub> ,...) + analyses ponctuelles	Spectromètre (NO <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub> ,...) + analyses ponctuelles + NH <sub>4</sub> , NTK, COT
	Paramètres physico-chimiques	Conductivité électrique, température	Conductivité électrique, température, turbidité, oxygène diss.	Conductivité électrique, température, turbidité, oxygène diss.	Minéralisation, température, turbidité, oxygène diss.
Zone géographique	Bassin de la Loue sur sa partie karstique (amont de Chenecey-Buillon)	Station qualité à la source de la Loue et à Chenecey-Buillon	Stations qualité pour chaque station hydrométrique	Station qualité à hautes fréquences à Chenecey-Buillon	Station qualité à hautes fréquences pour plusieurs stations hydrométriques
	Vallée du Doubs sur sa partie karstique	Station sur chaque source majeure et/ou grand cours d'eau (Doubs, Loue, Dessoubre, Cusancin....)	Station qualité pour les stations hydrométriques des exutoires et sources principales	Station qualité à hautes fréquences à l'exutoire des bassins	Station qualité à hautes fréquences pour les stations hydrométriques à l'exutoire des bassins et sources majeures
	Rivières comtoises (Doubs, Loue, Bienne, Ain...)	Station sur chaque source majeure et/ou grand cours d'eau (Doubs, Loue, Dessoubre, Bienne, Ain....)	Station qualité pour les stations hydrométriques des exutoires et sources principales	Station qualité à hautes fréquences à l'exutoire des bassins	Station qualité à hautes fréquences pour les stations hydrométriques de sites pilotes

Illustration 55 – Tableau multi-entrées pour l'optimisation du réseau QUARSTIC en fonction des questions techniques et scientifiques et de la zone géographique

Chacune de ces questions renvoie à un type de suivi avec un choix de paramètres à analyser/mesurer et un mode de suivi adapté en fonction de la fréquence souhaitée.

- **Les paramètres sont à définir au cas par cas**, mais il est évident que les suivis long terme requièrent l'analyse de paramètres bien ciblés pour ne pas multiplier les coûts de gestion.
- **L'alternative d'un suivi par sonde spectrométrique plutôt que par échantillonneur** est à privilégier dès que le suivi nécessite un pas de temps inférieur à quelques jours.

Plusieurs zones géographiques pour l'étendue du réseau sont envisagées, à savoir :

- **Le bassin de la Loue** sur sa partie karstique (en amont de Chenecey-Buillon)
- **Le territoire karstique de la vallée du Doubs** (incluant la Loue, le Dessoubre, le Cusançin...)
- **Les rivières comtoises** au sens large incluant les bassins du Doubs, de la Loue, de la Bienne, de l'Ain sur les départements du Doubs et du Jura

Les préconisations tiennent compte des spécificités du territoire comtois, à savoir :

- un milieu karstique favorisant les transferts rapides de contaminants en souterrain, via les phases dissoutes et particulaires.
- des activités anthropiques liées aux pratiques agricoles dominées par l'élevage et les cultures de plein champs, ainsi que par les rejets domestiques.
- une forte sensibilité aux périodes de sécheresse liée probablement aux faibles réserves des aquifères karstiques.

## 7. Conclusion

Ce rapport présente les résultats des 3.5 ans du projet QUARSTIC (QUALité des eaux et Réseau de Surveillance des rivières Comtoises) depuis sa mise en place en 2015. 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 km<sup>2</sup>) par le suivi des nutriments 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 (à l'aide d'échantillonneurs automatiques pour des prélèvements journaliers à bi-hebdomadaires) : NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, N Kjeldahl, PO<sub>4</sub>, Ptot, COT, MES (ponctuellement). Sur un des sites (source de la Loue, puis Chenecey-Buillon), une sonde à spectrométrie UV-Visible (s::can) a été mise en place pour tester la performance de ce type de suivi hydrochimique automatique, afin de capter des dynamiques rapides des paramètres NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, 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 (16 639 analyses chimiques, 1 929 050 mesures physico-chimiques automatiques et 69 429 mesures de spectres UV-Visible), 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 qui ont été produites dans le cadre de ce projet.

Une synthèse des résultats des mesures et analyses réalisées sur le réseau est présentée dans ce rapport. Tout d'abord, **les données montrent que les eaux de la Loue dépassent de manière chronique les seuils naturels<sup>5</sup> en azote et phosphore sur toutes les stations**, confirmant une contamination des eaux, qu'elles soient souterraines ou de surface. **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. Ainsi, le Doubs à Arçon et la Loue à Chenecey-Buillon présentent des températures supérieures à 25°C de manière chronique en été.

D'autre part, les dynamiques de NO<sub>3</sub>, montrant globalement une cyclicité annuelle sur les 5 stations, varient néanmoins localement. On observe par exemple une diminution des concentrations en NO<sub>3</sub> en été sur les tronçons de Vuillafans et d'Arçon liée à l'activité biologique de la rivière, ce qui est cohérent avec le développement algal qui y est observé par ailleurs. Une augmentation plus précoce en été pour le Lison à Nans-Sous-Sainte-Anne est également

---

<sup>5</sup> Correspondant à des eaux drainant un bassin indemne de toutes activités anthropiques

observée. **L'analyse des flux annuels d'azote et de phosphore exportés par les 5 sous-bassins délimités par les stations du réseau montre une variabilité spatiale et temporelle entre les deux cycles hydrologiques 2016-2017 et 2017-2018.** Les exportations les plus importantes en azote sont estimées sur les sous-bassins aval à Chenecey-Buillon et l'impluvium de la source de la Loue (potentiellement sur-estimées du fait des apports issus des pertes du Doubs), ce qui est à mettre en lien avec une intensification des pratiques agricoles sur ces secteurs. Les flux conséquents en phosphore sont observés sur le Lison à Nans-Sous-Sainte-Anne en période estivale du fait de concentrations ponctuellement très élevées. **Ces résultats illustrent la variabilité spatiale des sources de contamination, ainsi que du fonctionnement hydrologique et écologique du bassin de la Loue et justifient ce suivi multi-sites sur les différents sous-bassins.** Ils permettent de prioriser les zones de suivi et de guider les actions en vue de rétablir la qualité des eaux de manière durable.

L'évaluation des **performances d'un suivi hydrochimique à haute résolution en continu par une sonde automatique Spectrolyser (s::can)** a deux objectifs : i) celui de capter des variations hautes fréquences des paramètres chimiques du fait d'un environnement karstique qui favorise les transferts rapides, et ii) celui d'optimiser le suivi hydrochimique en limitant les coûts de gestion du réseau. Un modèle de calibration a été développé par le BRGM et comparé à la calibration fournie par le constructeur. Ce matériel a été testé sur des eaux souterraines et de rivière (plus turbides) selon deux stratégies de calibration pour définir les capacités prédictives des modèles de calibration et d'évaluer son utilisation en mode opérationnel. **Les résultats montrent globalement de bonnes performances de la sonde pour le suivi des nutriments, avec de très bonnes performances pour le suivi de NO<sub>3</sub> et MES, et de relativement bonnes performances pour le suivi de COT, P<sub>tot</sub> et PO<sub>4</sub>.** Il est à noter que le modèle développé est plus performant que celui proposé par le constructeur qui se base sur des données probablement moins représentatives des spécificités des domaines karstiques. Enfin, **ce modèle a permis de tester les formes d'azote et de phosphore non fournies par le constructeur et montre donc la plus-value de cette sonde et du modèle de calibration développé.**

Pour répondre aux objectifs d'optimisation du réseau, trois aspects ont été abordés dans ce rapport.

La question de **l'optimisation du pas de temps de suivi, a été traitée à partir de la quantification des incertitudes associées au sous-échantillonnage.** A partir des chroniques historiques de NO<sub>3</sub> et PO<sub>4</sub> à Chenecey-Buillon (qui montrent des dynamiques contrastées : saisonnalité *versus* pics ponctuels), les erreurs associées à la détection des concentrations élevées et des flux annuels ont été quantifiées en fonction du pas de temps d'acquisition. Un tableau de synthèse fourni dans ce rapport indique les erreurs à considérer par les futurs gestionnaires en fonction du pas de temps sélectionné. Cela permettra de guider les interprétations en tenant compte des incertitudes liées au protocole de suivi.

Des **tests de conservation des échantillons ont été conduits sur les paramètres hydrochimiques NO<sub>3</sub>, NTK, PO<sub>4</sub>, P<sub>tot</sub> et COT en vue d'alléger la gestion du travail sur le terrain et le nombre de passages relever des préleveurs.** Bien que des tests complémentaires soient préconisés pour affiner les conclusions d'optimisation du suivi du réseau en terme de récolte des données, **les résultats montrent la bonne conservation de NO<sub>3</sub> et la relativement bonne conservation de COT sur plusieurs semaines, les autres paramètres nécessitant un suivi plus fréquent d'au moins 15 jours.** Ce sont ces derniers paramètres qui s'avèrent les plus limitant en terme d'optimisation du réseau.

Enfin, nous proposons **un guide à l'attention des gestionnaires pour orienter les choix de développement du réseau et de sa pérennisation** en fonction des questions scientifiques et techniques auxquelles ils souhaitent répondre : impacts du changement global, impacts anthropiques, réseau d'alerte ou de connaissances. Un tableau multi-entrée détaillant les types de suivi et les points de mesure à privilégier sont présentés pour 3 extensions potentielles du réseau à l'échelle du bassin de la Loue, de la vallée karstique du Doubs, et du territoire des rivières comtoises.



## 8. Bibliographie

- Bende-Michl, U. & Hairsine, P. B.**, 2010. A systematic approach to choosing an automated nutrient analyser for river monitoring. *J. Environ. Monit.* 12, 127–134. doi: 10.1039/b910156j
- 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.
- 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.
- Grayson, R. P. & Holden, J.**, 2016. Improved automation of dissolved organic carbon sampling for organic-rich surface waters. *Science of the Total Environment*. 543, 44–51. doi :10.1016/j.scitotenv.2015.10.14
- Huebsch, M., Grimmeisen, F., Zemmann, M., Fenton, O., Richards, K. G., Jordan, P., Sawarieh, A., Blum, P., Goldscheider, N.**, 2015. Technical Note: Field experiences using UV/VIS sensors for high-resolution monitoring of nitrate in groundwater. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 19. 1589-1598. doi:/10.5194/hess-19-1589-2015.
- 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.
- Langergraber, G., Fleischmann, N., Hofstädter, F.**, 2002. A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater. *Aut-MoNet. Session 1*, 25–32
- Leardi, R.**, 2000. Application of genetic algorithm–PLS for feature selection in spectral data sets. *J. Chemom.* 14. 643–655
- Leardi, R. & Lupiáñez González, A.**, 1998. Genetic algorithms applied to feature selection in PLS regression: how and when to use them. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 41. 195–207
- Leardi, R. & Nørgaard, L.**, 2004. Sequential application of backward interval partial least squares and genetic algorithms for the selection of relevant spectral regions. *J. Chemom.* 18. 486–497. doi: 10.1002/cem.893

**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.

**Perfler, R., Staubmann, K., Hofstädter, F.**, 2002. Real time monitoring and control of carstic drinking water sources. Proceedings of the XXII Nordic Hydrological Conference 2002, Røros, Norway

**Rieger, L., Langergraber, G., Thomann, M., Fleischmann, N., Siegrist, H.**, 2004. Spectral in-situ analysis of NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, COD, DOC and TSS in the effluent of a WWTP. AutMoNet. Session 1. 29–36

**Rieger, L., Langergraber, G., Siegrist, H.**, 2006. Uncertainties of spectral in-situ measurements in wastewater using different calibration approaches. Water Science & Technology. 53 (12). 187-197. doi: 10.2166/wst.2006.421

**Rieger, L., Langergraber, G., Kaelin, D., Siegrist, H., Vanrolleghem, P. A.**, 2008. Long-term evaluation of a spectral sensor for nitrite and nitrate. Water Science & Technology. 57 (10). 1563–1569. doi: 10.2166/wst.2008.146

**Seq-Eau (V2)** (2003). Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau. MEDD and Agences de l'eau, 40

**Tournebize, J., Chaumont, C., Fesneau, C., Guenne, A., Vincent, B., Garnier, J., Mander, Ü.**, 2015. Long-term nitrate removal in a buffering pond-reservoir system receiving water from an agricultural drained catchment. Ecological Engineering. 80. 32–45. doi: 10.1016/j.ecoleng.2014.11.051

**Van den Broeke, J.**, 2007. On-line and In-situ UV/Vis Spectroscopy. AWE International. 55–59

**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**

# **Eléments financiers pour la mise en place du réseau QUARSTIC**



Matériel				
Type matériel	C.U. brut (HT) HFG	C.U. (HT)	Nb sites	TOTAL (HT)
Sonde DS5 Hydrolab OTT (P, Temp., CE, Turb., pH, O2diss.)	8757	9457.56	5	47 288 €
Alimentation secteur + batteries	400	432	5	2 160 €
Consommables (solutions étalon, etc.)	400	432	5	2 160 €
Logiciel Hydras 3	514	555.12	1	555 €
Option maintenance annuelle OTT	386	416.88	5	2 084 €
			<b>TOTAL</b>	<b>54 247 €</b>
Sonde Spectro-Lyser S::CAN	19941.3	21536.604	1	21 537 €
Consommables (solutions étalon, etc.)	1000	1080	1	1 080 €
			<b>TOTAL</b>	<b>22 617 €</b>
Preleveur SIGMA 24 flacons	3584	3870.72	5	19 354 €
Transformateur pour branchement sur secteur	307	331.56	5	1 658 €
Consommables	250	270	5	1 350 €
			<b>TOTAL</b>	<b>22 361 €</b>
Ordinateur portable terrain	2800	3024	1	3 024 €
Sonde manuelle Conductivité, pH, Eh, O2	700	756	1	756 €
Sonde manuelle turbidité	1000	1080	1	1 080 €
Consommables (piles, solutions étalon, etc.)	500	540	1	540 €
			<b>TOTAL</b>	<b>5 400 €</b>
			<b>TOTAL</b>	<b>104 625 €</b>

Illustration 56 – Coûts du matériel mis en place (données BRGM)

ELECTRIFICATION DU RESEAU QUARSTIC	COÛT TOTAL TTC
ELECTRIFICATION VUILLAFANS, ARCON, NAN	5 803.20 €
ELECTRIFICATION CHENECEY-BUILLON	1 450.80 €
RACCORDEMENT RESEAU NANS SOUS SAINT	533.52 €
<b>COÛT TOTAL ELECTRIFICATION DU RESEAU</b>	<b>7 787.52 €</b>

Illustration 57 – Coûts d'électrification des stations du réseau (données CD25)

	coûts analyses
année 2015	7 400,86 €
année 2016	90 071,37 €
année 2017	60 081,98 €
année 2018	61 801,14 €
<b>Total projet QUARSTIC</b>	<b>219 355,35 €</b>

Illustration 58 – Coûts analytiques (données CD25)

CATEGORIE	SOUS CATEGORIE	DESCRIPTION	COÛT TOTAL TTC
Gestion sondes de mesures et préleveurs	Flaconnage préleveur	Kit 24 flacons supplémentaires pour préleveur ISCO	639.36 €
Gestion sondes de mesures et préleveurs	Remplacements capteurs	Solution calibration turbidité HACHLCW813	321.14 €
Gestion sondes de mesures et préleveurs	Sonde manuelle	Kit Sonde manuelle AP2000	4 788.00 €
Gestion sondes de mesures et préleveurs	Solution de calibrations et pièces capteurs	Solutions calibration pH/turbidité/conductivité	565.72 €
Gestion sondes de mesures et préleveurs	Remplacements capteurs	Fourniture et remplacement d'un capteur turbidité	2 112.00 €
Gestion sondes de mesures et préleveurs	Solution de calibrations et pièces capteurs	Solutions calibration pH/turbidité/conductivité	471.65 €
Gestion sondes de mesures et préleveurs	Tuyaux préleveurs	Fourniture 40 m tuyau Tricoclair	77.76 €
Gestion sondes de mesures et préleveurs	Solution de calibrations et pièces capteurs	Embout pour capteur LDO Kit de maintenance pH pour série 4 et 5 pour élect. de réf. Intégrée X10 ET X15	2 358.00 €
Matériel de laboratoire	Matériel de laboratoire	Pulvérisateur à main	9.13 €
Matériel de laboratoire	Matériel de laboratoire	Pissette	21.89 €
Matériel de laboratoire	Matériel de laboratoire	Flaconnage	35.76 €
Matériel de laboratoire	Matériel de laboratoire	Déshumificateur	13.59 €
Gestion sondes de mesures et préleveurs	Tuyaux préleveurs	Fourniture 50 m tuyau Tricoclair	82.80 €
Gestion sondes de mesures et préleveurs	Tuyaux préleveurs	Fourniture 50 m tuyau Tricoclair	82.80 €
Gestion sondes de mesures et préleveurs	Remplacements capteurs	Fourniture et remplacement d'un capteur pH	650.00 €
Matériel de laboratoire	Matériel de laboratoire	Gants, blouse, Lunette	169.99 €
Gestion des stations QUARSTIC	Matériel divers maintenance des stations	Brosse	39.10 €
Matériel de laboratoire	Matériel de laboratoire	Glacières	150.60 €
Gestion des stations QUARSTIC	Matériel divers maintenance des stations	Outils divers	92.05 €
Gestion des stations QUARSTIC	Matériel divers maintenance des stations	Outils divers	105.59 €
Matériel de laboratoire	Matériel de laboratoire	Réfrigérateur	239.00 €
		<b>TOTAL Gestion sondes de mesures et préleveurs</b>	<b>12 149.23 €</b>
		<b>TOTAL Gestion des stations QUARSTIC</b>	<b>236.74 €</b>
		<b>TOTAL Matériel de laboratoire</b>	<b>639.96 €</b>
		<b>TOTAL Gestion de terrain du réseau QUARSTIC</b>	<b>13 025.93 €</b>

Illustration 59 – Coûts de gestion de terrain du réseau QUARSTIC (données SMIX Loue)

## **Annexe 2**

# **Fréquence d'échantillonnage des analyses**



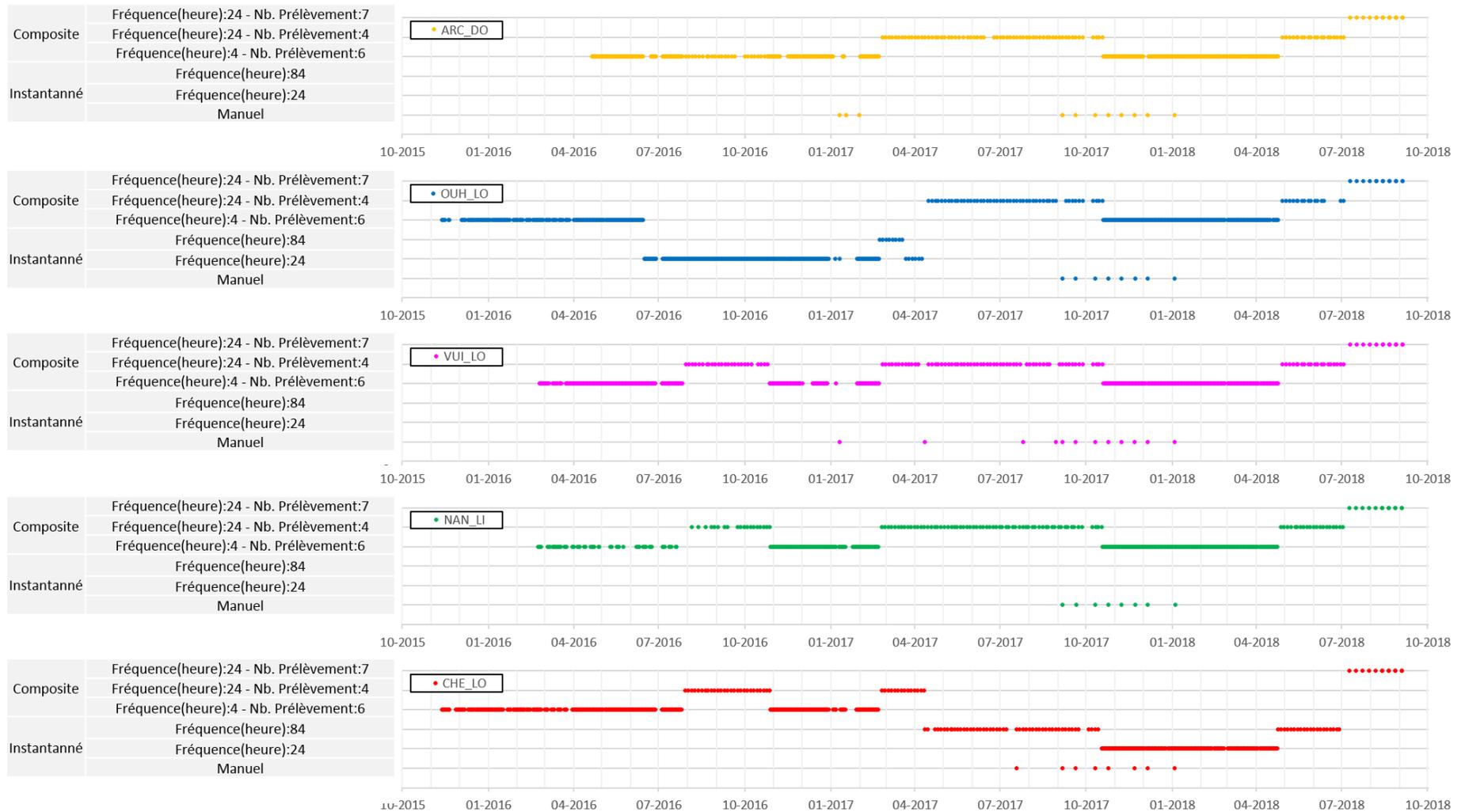


Illustration 60 – Fréquence d'échantillonnage des analyses du réseau QUARSTIC



## **Annexe 3**

# **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 10, 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-Buillon), sur une eau souterraine (Source de la Loue), et sur de l'eau distillée (échantillon témoin)

L'illustration 61 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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.

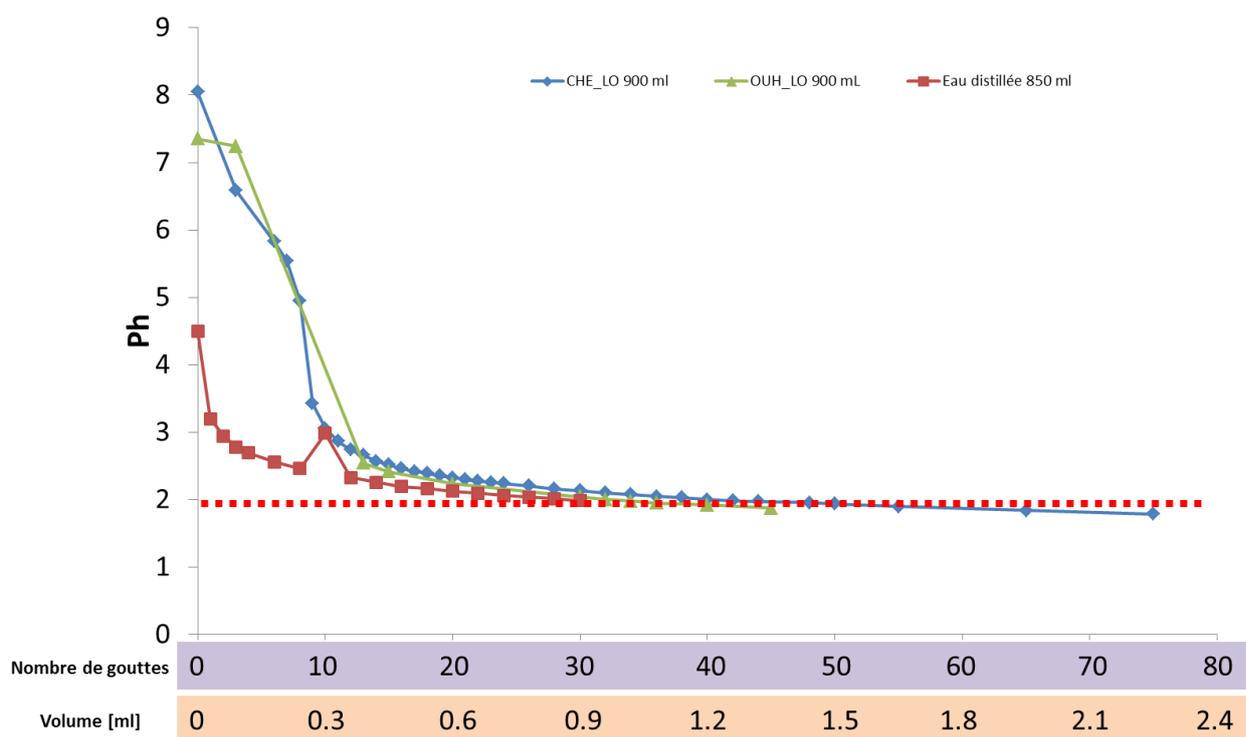


Illustration 61 – Test d'acidification des échantillons d'eau des stations QUARSTIC (CHE\_LO : Loue à Chenecey-buillon et OUH\_LO : Loue à la source de la Loue)

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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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  $\text{NH}_4$  et COT antérieures au 12/07/2016. Pour le  $\text{NH}_4$ , toutes les données sont classées comme incorrectes du fait de l'impossibilité de quantifier précisément les concentrations. Pour le COT, les analyses issues d'échantillons ayant été stockés moins de 2 jours dans les préleveurs (faible temps de stockage n'impliquant pas de modifications significatives des concentrations) sont classées comme incertaines, et les analyses issues d'échantillons ayant séjourné plus de 2 jours sont classées comme incorrectes.

### 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  $\text{PO}_4$  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 62 présente la chronique de  $\text{PO}_4$  à Nans-Sous-Sainte-Anne 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.

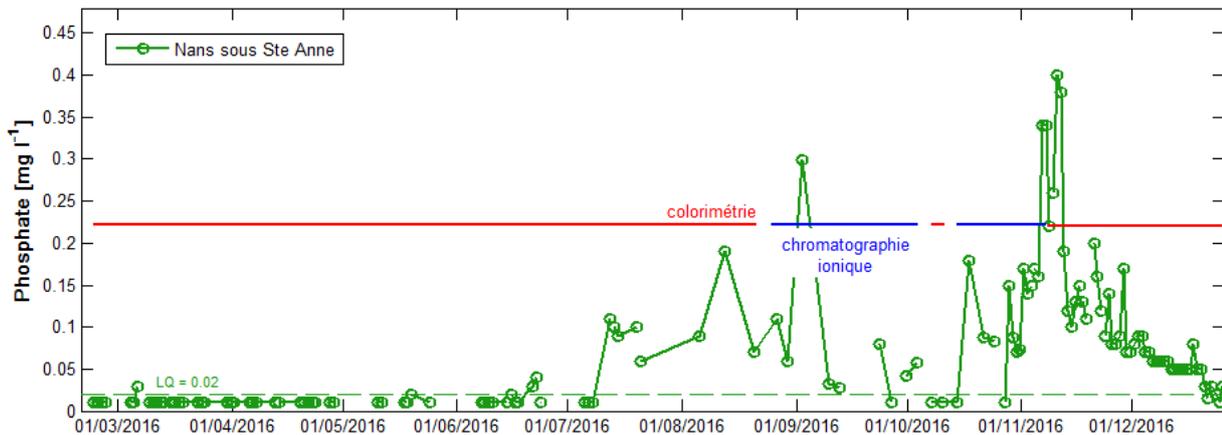


Illustration 62 – Exemple de chronique de  $\text{PO}_4$  à Nans-sous-Sainte-Anne indiquant les changements dans le protocole analytique (colorimétrie en rouge & chromatographie ionique en bleu) ; la limite de quantification (LQ) est indiquée en tirets.

## **Annexe 4**

# **Evolution des paramètres hydrochimiques par station**



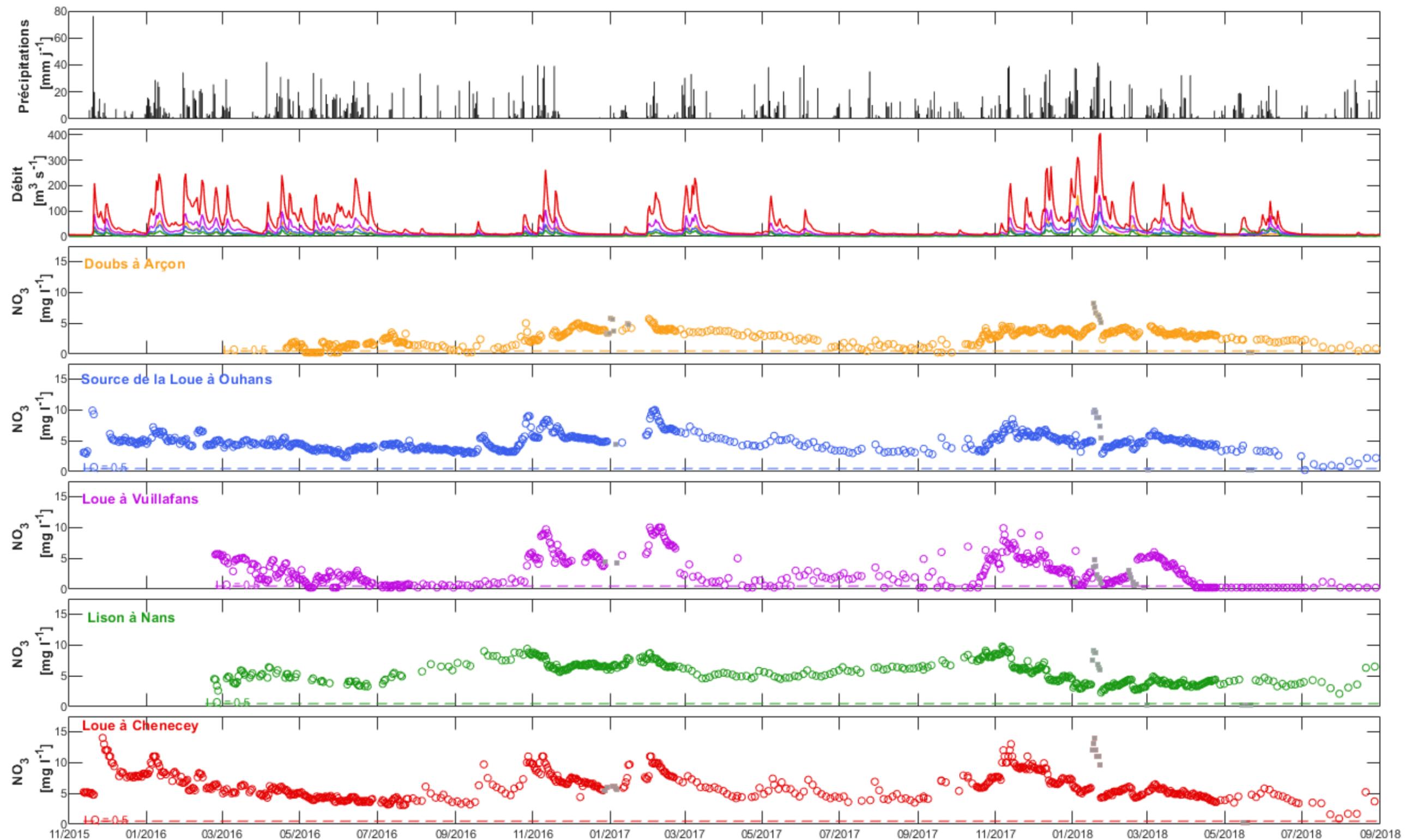


Illustration 63 – Evolution de NO<sub>3</sub> de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □ = données incertaines

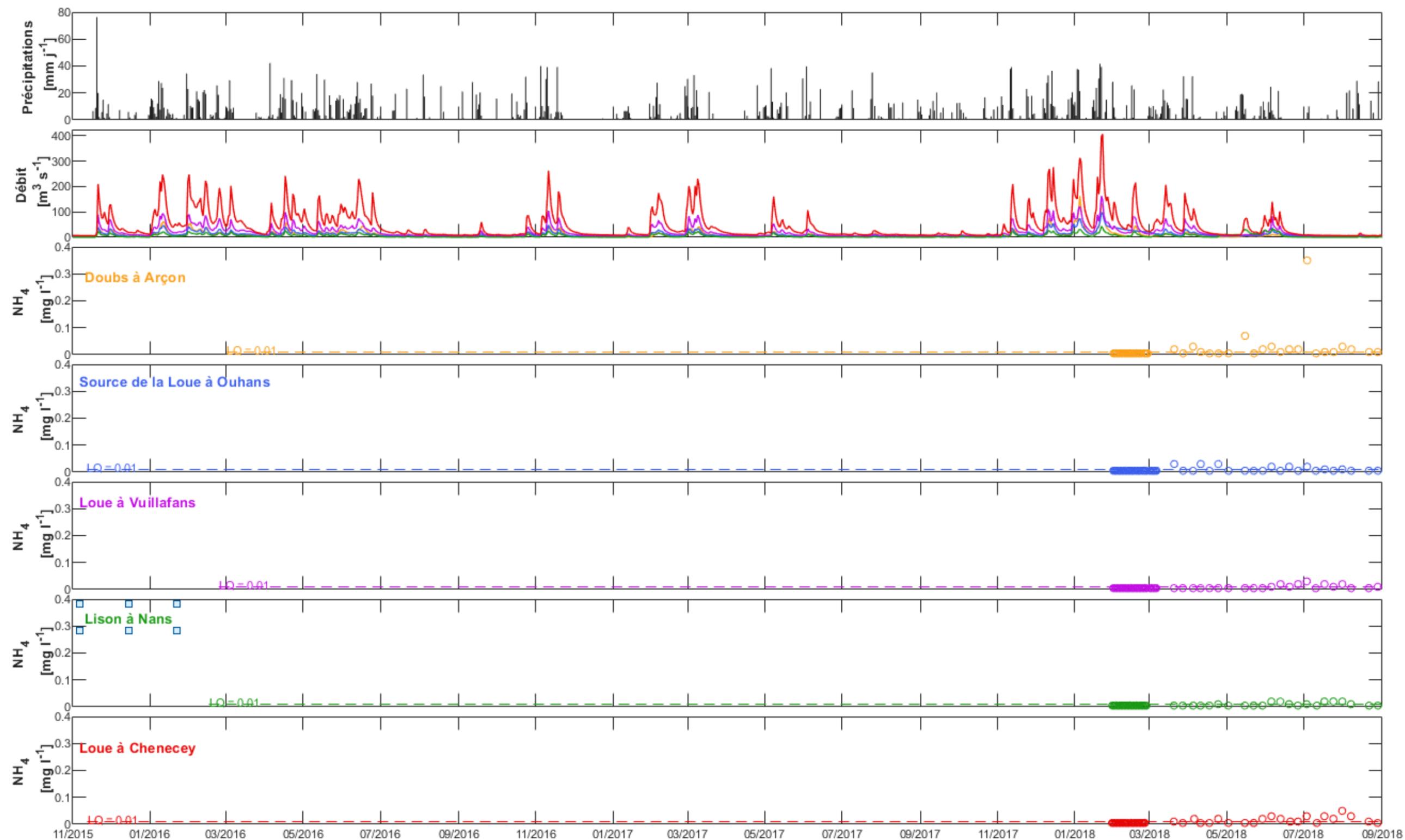


Illustration 64 – Evolution de  $\text{NH}_4$  de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □ = données incertaines

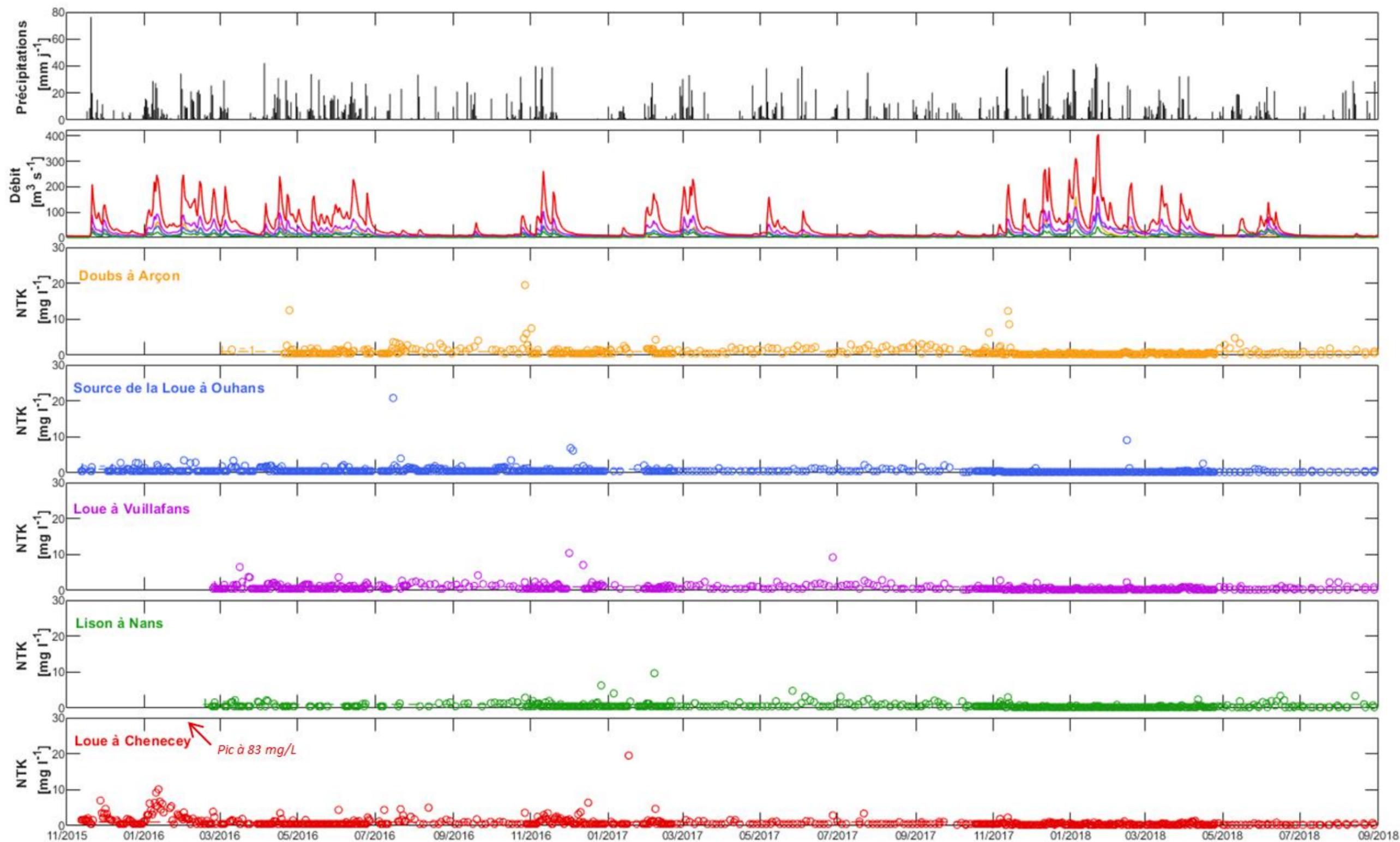


Illustration 65 – Evolution de NTK de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □ = données incertaines

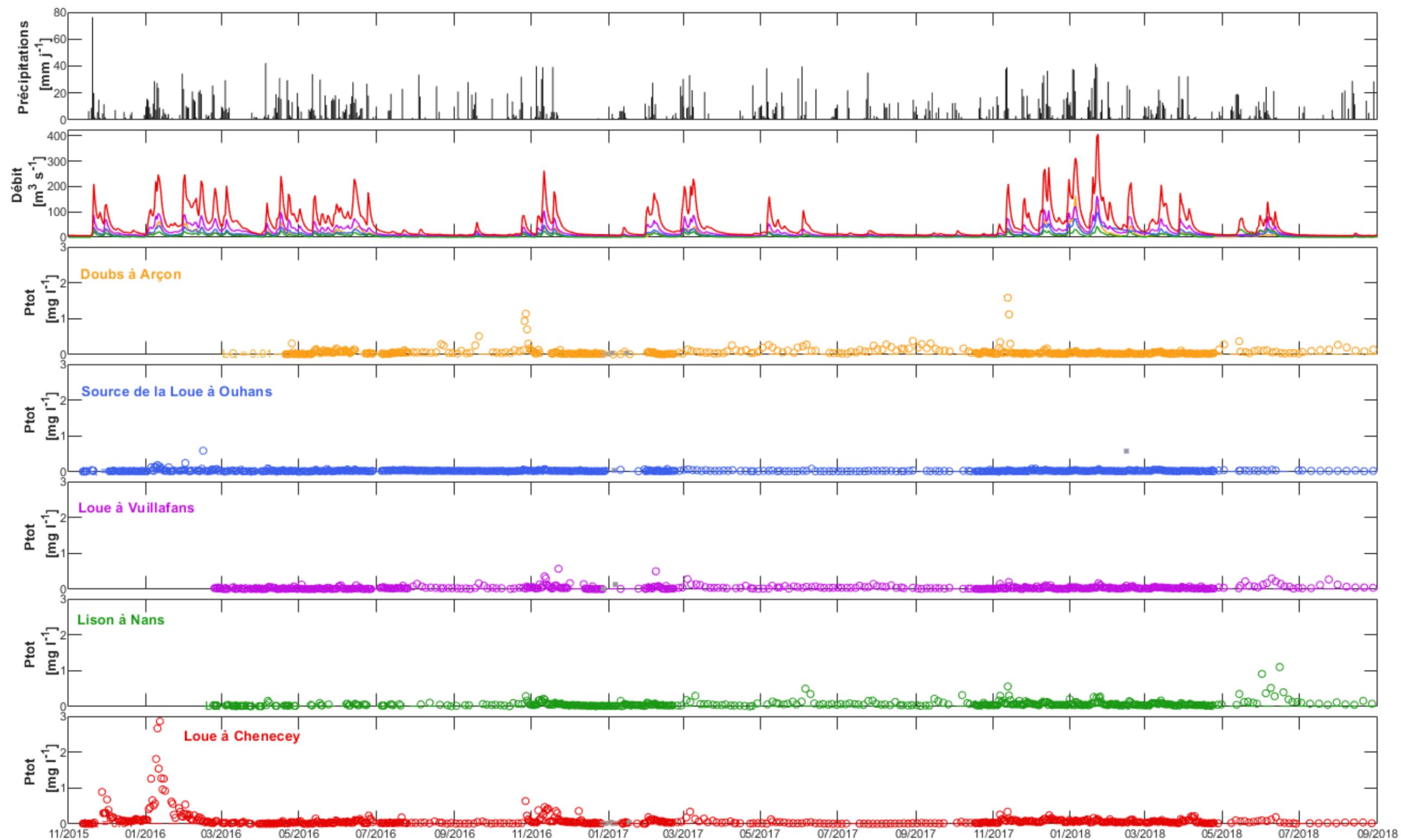


Illustration 66 – Evolution de Ptot de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □ = données incertaines

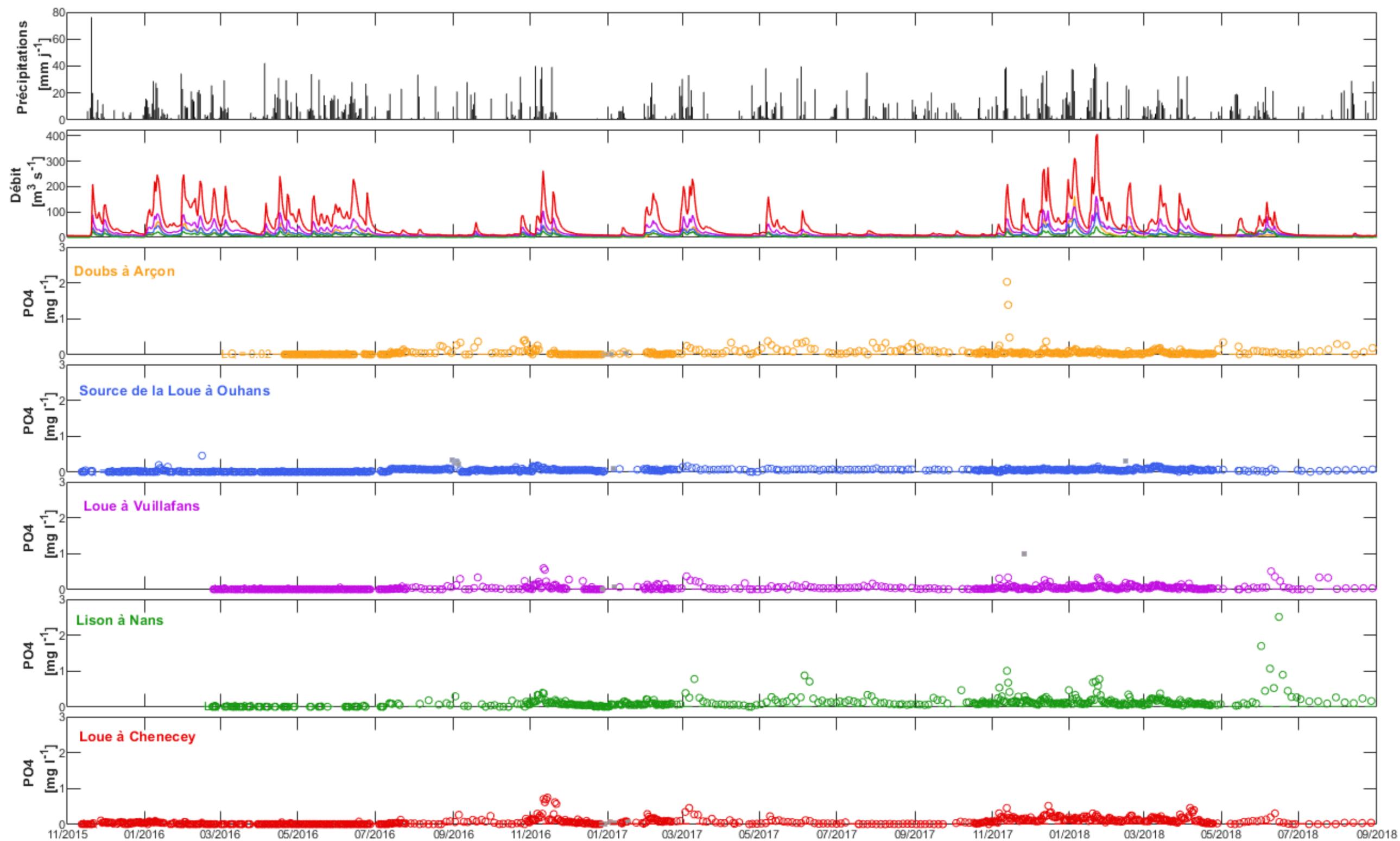


Illustration 67 – Evolution de  $\text{PO}_4$  de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □ = données incertaines

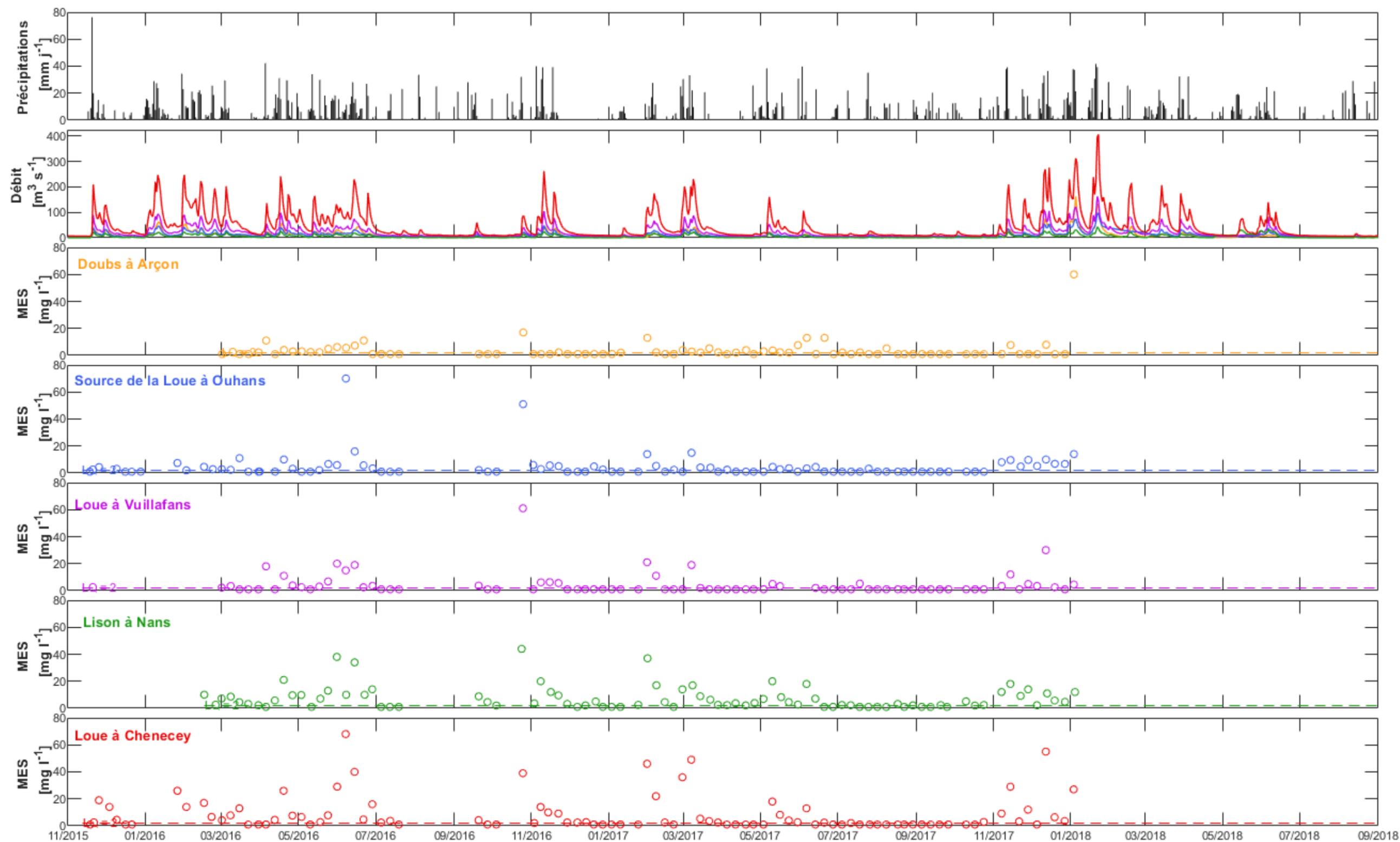


Illustration 68 – Evolution des MES de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □ = données incertaines

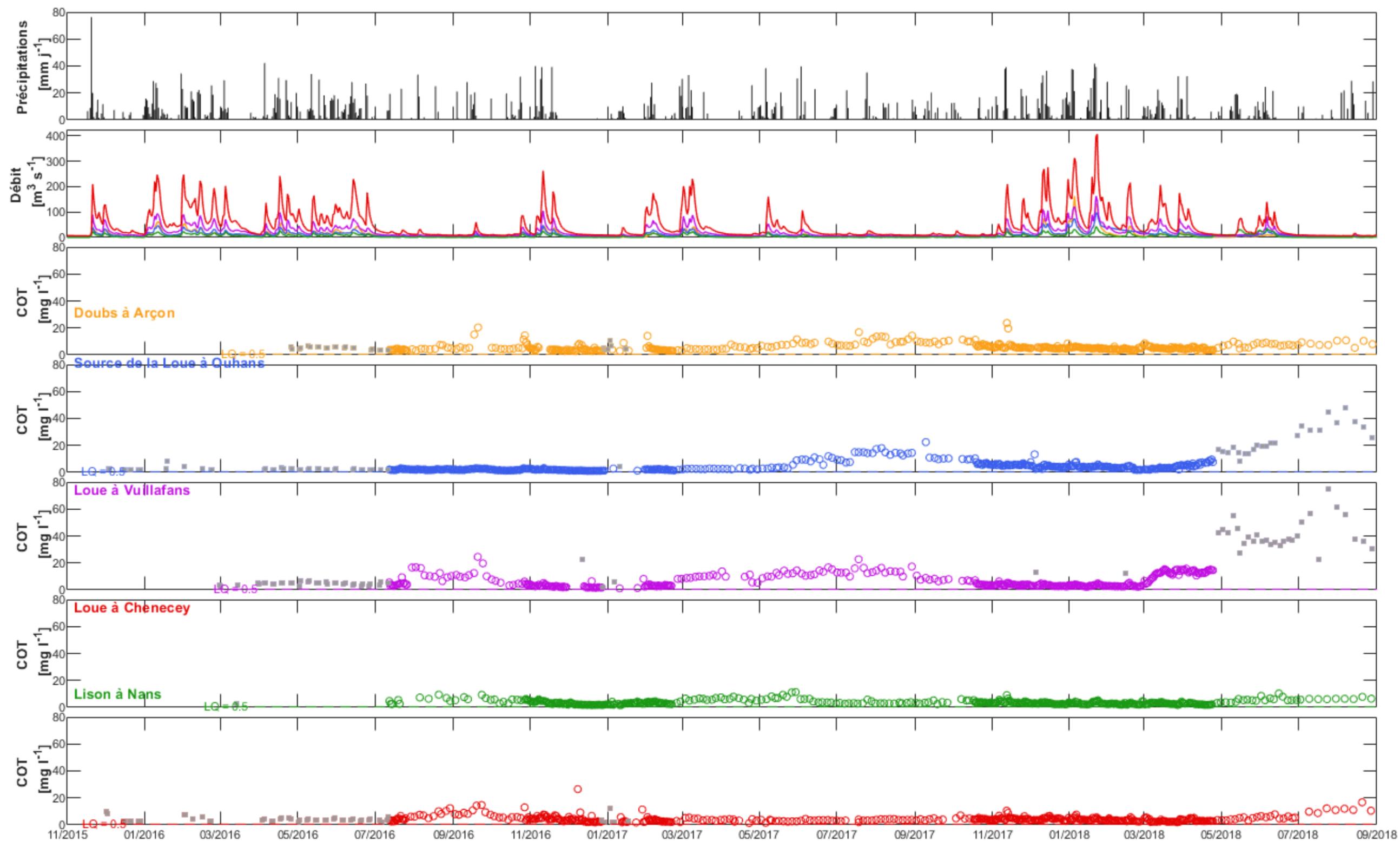


Illustration 69 – Evolution du COT de novembre 2015 à août 2018 ; o = données validées, □ = données incertaines



## **Annexe 5**

# **Evaluation du suivi hydrochimique à haute fréquence à l'aide d'une sonde spectrométrique**



## 1- PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS

### 1.1- De la nécessité d'un suivi hydrochimique haute-fréquence

Les méthodes conventionnelles de suivi chimique à haute fréquence sont coûteuses (nombreuses interventions sur site, analyses en laboratoires, maintenance et entretien des équipements) avec une résolution temporelle limitée, et ne permettent pas toujours un suivi optimal des aquifères karstiques et des cours d'eau qui en dépendent. **Les appareils de mesures automatiques permettant des suivis haute fréquence en continu peuvent alors constituer une alternative pertinente.**

Dans le but de réduire les coûts engendrés par le réseau de surveillance QUARSTIC et de permettre un suivi plus précis de l'évolution de la qualité des eaux de la Loue (essentiellement pour les nutriments, le COT et les MES), la réalisation d'un suivi à haute résolution en continu par une sonde automatique est envisagée.

### 1.2- Intérêt et questionnement liés à l'utilisation de sondes automatiques

De nombreuses sondes électrochimiques (électrodes sélectives d'ions) sont disponibles sur le marché pour le suivi de nutriments. Cependant ces sondes demandent une maintenance et un entretien important (notamment étalonnage régulier pour éviter les dérives) et sont le plus fréquemment conçus pour un seul paramètre, multipliant ainsi les coûts et la maintenance.

**Le choix s'est alors porté sur l'utilisation d'un spectromètre UV-visible (s::can®),** sonde dont l'efficacité et la précision se sont révélées très satisfaisantes pour la mesure de plusieurs paramètres hydrochimiques dont des nutriments dans le cadre de plusieurs études (Rieger et al, 2008 ; Bende-Michl et al, 2010 ; Huebsch et al, 2015 ; Tournebize et al, 2015). Cette sonde présente également l'avantage d'un entretien et d'une maintenance limitée.

Une calibration d'usine globale pour plusieurs paramètres (NO<sub>3</sub>, COT, turbidité et demande chimique en oxygène (DCO)) est programmée par défaut sur ce spectromètre par le fabricant sur la base d'un jeu de données d'analyses chimiques d'eau de surface. Cependant, le jeu de données utilisé n'est pas communiqué et n'est pas spécifique aux eaux du domaine karstique. La turbidité dans les eaux karstiques peut être en effet élevée après les périodes de recharge, et ce paramètre est connu pour perturber l'acquisition des données à l'aide de sondes optiques. La représentativité de la calibration globale programmée par défaut sur le spectromètre en domaine karstique est donc à tester.

Une correction locale est proposée par le fabricant et peut être appliquée aux résultats obtenus par la calibration globale usine à partir de mesures chimiques réalisées sur site. Cette correction locale permet d'améliorer les performances de la calibration globale. Néanmoins, cette correction uniquement basée sur un ajustement linéaire ne constitue pas une nouvelle calibration et est toujours dépendante du jeu initial de données « globale ». **Les performances et la pertinence du modèle globale usine et de la correction locale en domaine karstique sont donc à évaluer.**

Plusieurs études ont développé des méthodes de calibration spécifique et locale du spectromètre s::can® dans différents environnements (Rieger et al., 2004; Etheridge et al., 2014; Grayson et Holden, 2016; Van den Broeke, 2007), mais peu d'entre elles ont été réalisées en domaine karstique (Huebsch et al., 2015; Perfler et al., 2002). En outre, certaines études se sont

intéressées à la calibration de paramètres non estimés par le fabricant, tels que NTK, NH<sub>4</sub>, MES, COT, PO<sub>4</sub> et Ptot (Etheridge et al., 2014).

### 1.3- Objectifs

L'objectif de cette étude est de tester la validité et la fiabilité de ce spectromètre UV-Visible en milieu karstique, en contexte d'eau souterraine (Source de la Loue) et d'eau de surface (la Loue à Chenecey-Buillon) pour les paramètres proposés par défaut par le fabricant (NO<sub>3</sub>, COT, Turbidité et DCO) ainsi que pour des paramètres non proposés (NTK, Ptot, MES, PO<sub>4</sub>).

Un modèle de calibration locale, appliqué directement aux spectres bruts mesurés par la sonde, a été développé par le BRGM sur la base de la méthode de régression des moindres carrés partiels (PLSR : Partial least squares regression). Compte-tenu des eaux fortement turbides en milieu karstique, un prétraitement des données de spectre pour compenser l'influence de la turbidité a été mis en œuvre. Enfin, les modèles PLSR pouvant être sensibles aux bruits (certaines longueurs d'onde ne présentent pas d'information pour estimer un paramètre donné), des méthodes de pré-sélection de variables sont également testées.

Le développement d'un modèle local a pour objectif d'évaluer :

- la pertinence de la calibration globale usine et de la correction locale, en comparant les résultats fournis à ceux obtenus par notre approche ;
- si la sélection des longueurs d'onde et la correction de l'influence de la turbidité améliorent les performances des modèles ;
- l'aptitude du modèle développé dans le cadre du projet à estimer des paramètres non programmés par défaut dans la sonde s::can.

## 2- PRESENTATION DE LA SONDE SPECTROMETRIQUE SPECTRO-LYSER (S::CAN©)

Les caractéristiques de la sonde présentée dans cette section correspondent au modèle installé dans le cadre du réseau QUARSTIC, le spectro::lyser™ de s::can©.

### 2.1- Description de la sonde

Le spectro::lyser™ est un spectrophotomètre UV-Visible submersible qui mesure un spectre d'absorption dans l'eau entre 220 et 732,5 nm avec un intervalle de 2,5 nm soit un spectre composé de 206 variables (*Illustration 70*).

La signature spectrale brute d'une mesure dans l'eau peut être convertie, par l'intermédiaire d'un modèle mathématique, en concentration de certains nutriments (NO<sub>3</sub> par défaut) ainsi qu'en turbidité, carbone organique totale (COT) et demande chimique en oxygène (DCO). Un cycle de mesure dure entre 20 et 60 secondes, permettant une fréquence élevée de mesures et la détection de changements rapides de la chimie de l'eau. Un système d'auto-nettoyage permet l'installation de l'instrument dans des eaux turbides avec une concentration de matière en suspension importante avec peu d'entretien.

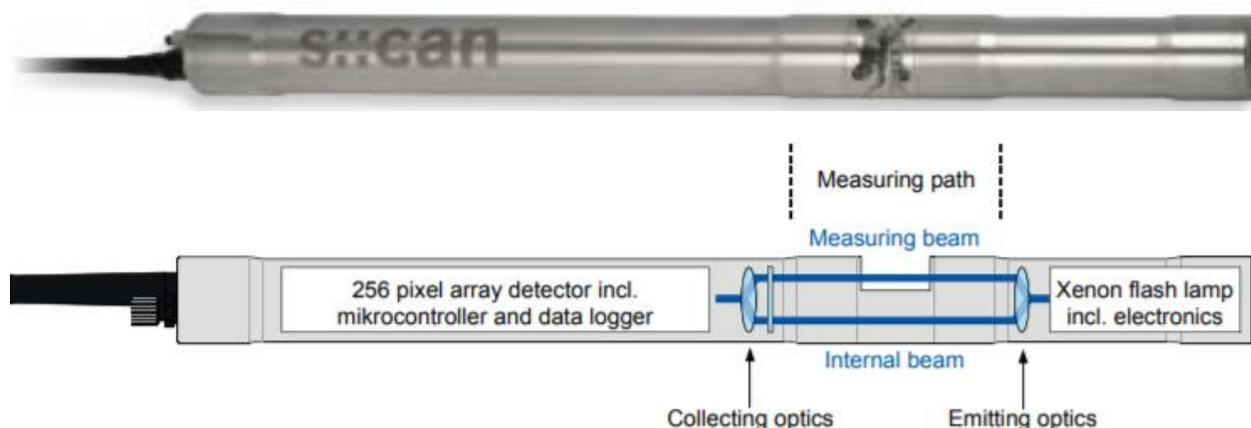


Illustration 70 – Photo et schéma de fonctionnement de la sonde du spectromètre de s::can (modifié d'après catalogue scan eau usée)

La sensibilité de la sonde peut être adaptée au contexte environnemental (*Illustration 71* et *Illustration 72*), en choisissant une longueur de trajet optique adaptée permettant ainsi de faire des mesures dans des eaux naturelles comme dans des rejets concentrés de stations d'épuration (Rieger et al., 2004). La longueur du trajet optique peut ainsi être choisie entre 0.5 et 100 mm. Dans le cas d'eaux naturelles normalement peu chargées et dont les concentrations varient peu, une longueur de chemin optique de 35mm est conseillée (Huebsch et al, 2015). Le spectromètre est couplé sur site à un microprocesseur contenu dans un boîtier à écran tactile (con::cube). Grâce aux calibrations globales programmées par défaut dans l'appareil, le spectromètre permet la mesure directe de plusieurs paramètres, présélectionnés par le fournisseur, à partir des spectres d'absorbance mesurés sur site.

Longueur trajet optique	Précision <sup>1)</sup> pour NO <sub>3</sub> -N [mg/l]	Précision <sup>1)</sup> pour TOC [mg/l]	Précision <sup>1)</sup> pour COD [mg/l]
100 mm	pour 0 - 3 mg/l +/- (2% + 0.01 mg/l)	pour 0 - 20 mg/l +/- (2% + 0.1 mg/l)	
35 mm	pour 0 - 9 mg/l +/- (2% + 0.03 mg/l)	pour 0 - 50 mg/l +/- (2% + 0.3 mg/l)	
5 mm	pour 0 - 60 mg/l +/- (2% + 0.2 mg/l)	pour 0 - 350 mg/l +/- (2% + 2 mg/l)	pour 0 - 750 mg/l +/- (2% + 2 mg/l)
2 mm	pour 0 - 150 mg/l +/- (2% + 0.5 mg/l)		pour 0 - 1800 mg/l +/- (2% + 5 mg/l)

Illustration 71 – Gamme de mesure pour le NO<sub>3</sub>-N, TOC et COD en fonction de la longueur du chemin optique (source manuel spectromètre S ::CAN, 2011)

Longueur trajet optique	NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	NO <sub>3</sub> (mol/l)	NO <sub>3</sub> (mg/l)
	Max	Max	Max
100 mm	3	0.00021418	13.28
35 mm	9	0.00064254	39.84
5 mm	60	0.00428357	265.6
2 mm	150	0.01070893	664

Illustration 72 – Conversion gamme NO<sub>3</sub>-N en NO<sub>3</sub> en fonction de la longueur du chemin optique

D'après les statistiques historiques des concentrations en NO<sub>3</sub>, COT et turbidité de la station de Chenecey-Buillon (cf Illustration 38 et Illustration 24), la sonde spectrolyser a été équipée d'un chemin optique de 5 mm.

## 2.2- Modèle de calibration globale usine

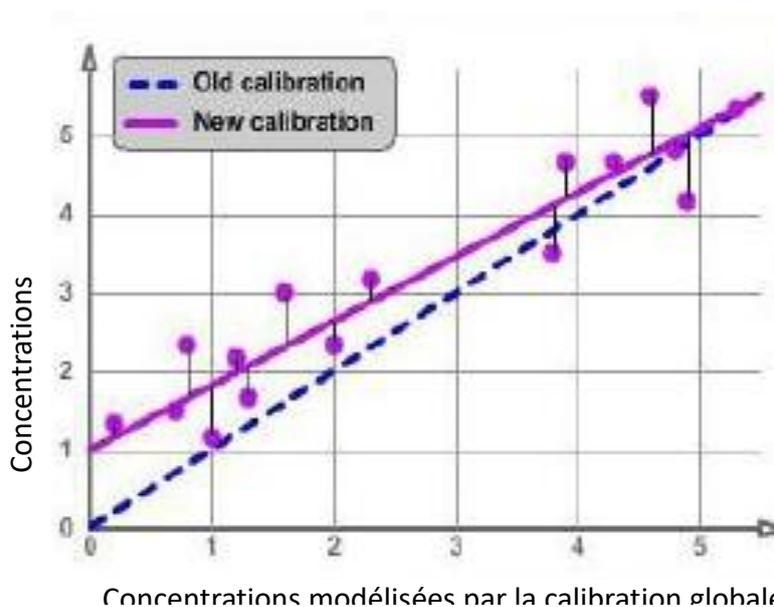
Une calibration globale du spectromètre UV-Visible est proposée par défaut par le fabricant (Van den Broeke, 2007) sur la base d'un modèle de régression des moindres carrés partiels (voir section 0 pour plus de détails sur la méthode PLSR) et un jeu de données de spectres et d'analyses chimiques mesurées dans différentes eaux de surface (rivières, lacs, etc., référence du jeu de données s::can : RIV000NV20T). Cette calibration globale usine permet de convertir automatiquement les données de spectres d'absorbance en concentration chimique pour les paramètres fournis par défaut par le fabricant sans mesures in-situ.

La calibration globale programmée par défaut a été établie à partir de données représentant une moyenne des différents types d'eau de surface. Le fournisseur ne communiquant pas l'échantillon de données utilisé, il n'est pas possible de savoir si ce dernier est représentatif des milieux karstiques et donc si la calibration globale est adaptée à ce type de milieu.

## 2.3- Correction locale du modèle de calibration globale usine

Une correction locale du modèle d'usine global est recommandée par le fabricant et peut être effectuée afin d'améliorer les performances du modèle. Cette correction nécessite des mesures sur site synchrones d'analyses physico-chimiques et de mesures spectrales par le spectromètre. La calibration locale proposée par le fabricant consiste uniquement en un ajustement linéaire entre les concentrations des paramètres estimées par le modèle global et les mesures physico-chimiques réalisées sur site (sondes MS5 et analyses chimiques d'échantillon d'eau manuels ou automatiques). L'ajustement linéaire consiste à minimiser les erreurs entre les données mesurées localement sur site et les résultats obtenus par le modèle global (*Illustration 73*). Il est important de noter que la correction locale ne consiste pas à réaliser un nouveau modèle de calibration basé sur des mesures in-situ. Cette correction est toujours dépendante du jeu de données global des eaux de surfaces sur lequel a été calibré le modèle global. Ainsi, dans le cas où le jeu de données utilisé pour calibrer le modèle global n'est pas représentatif des eaux en domaine karstique, se pose la question de la validité de la correction locale pour s'affranchir de ce biais initial.

La correction proposée par s::can consiste en une correction linéaire où la pente (a) et l'ordonnée à l'origine (b) de la relation linéaire  $y = ax + b$  entre les sorties du modèle global (y) et les concentrations mesurées in-situ (x) peuvent être ajustés selon trois modes : par décalage (ordonnée à l'origine seulement, 1 mesure in-situ), linéaire (pente et ordonnée à l'origine, 2 mesures in-situ) et multi-linéaire (pente et ordonnée à l'origine avec plus de 2 mesures in-situ). La correction multi-linéaire (*Illustration 73*), la plus rigoureuse et significative, a été mise en œuvre dans le cadre du projet QUARSTIC et est référencée dans la suite du rapport comme correction locale.



*Illustration 73 – Correction multi-linéaire locale du modèle global usine en utilisant les résultats de plusieurs échantillons mesurés sur site (modifié d'après manuel spectromètre S ::CAN, 2011)*

### 3- DEVELOPPEMENT D'UN MODELE DE CALIBRATION LOCALE

#### 3.1- Modèle de calibration locale

Le modèle de calibration local développé dans cette étude est basé sur la régression des moindres carrés partiels (PLSR), qui est une méthode statistique combinant régression linéaire et analyse en composantes principales. Sommairement, le modèle PLSR recherche un nouvel espace mathématique, dans lequel sont projetées les variables observées X et les variables prédites Y, qui maximise la corrélation entre les nouvelles coordonnées des matrices X et Y. Le modèle PLSR est particulièrement adapté au matrice X ayant plus de variables que d'observations ainsi qu'aux matrices ayant des variables présentant une multicollinéarité. Dans de tels cas, les modèles de régression standard ne conviennent pas. C'est pourquoi la méthode PLSR est couramment utilisée en spectrométrie (Leardi, R. et Lupiáñez González, 1998; Rieger et al., 2004 ; 2006 ; 2008; Etheridge et al., 2014).

#### 3.2- Compensation de l'influence de la turbidité sur la mesure spectrale

La turbidité de l'eau due aux MES absorbe, diffuse ou réfléchit la lumière. Par conséquent la turbidité influence la mesure spectrale, particulièrement sur la partie visible (*Illustration 74*). Il peut être nécessaire de compenser l'influence de la turbidité sur la mesure spectrale pour l'estimation fiable de certaines substances dissoutes, telles que les nutriments (Langergraber et al., 2002, Van den Broeke, 2007). La turbidité affecte principalement les eaux de surface. Cependant, les eaux des hydrosystèmes karstiques sont bien connues pour être largement affectées par la turbidité, en particulier lors des périodes de crue. Deux méthodes de compensation de la turbidité ont donc été testées pour cette étude:

- Correction de la diffusion multiple (MSC, algorithme d'Andrea Candolfi, co-copyright © 1997 pour ChemoAC, FABI, Vrije Universiteit Brussel).
- Première dérivée des spectres bruts (nommé Dérivé 1 dans la suite du rapport), qui a été mise en œuvre avec succès par Etheridge et al (2014).

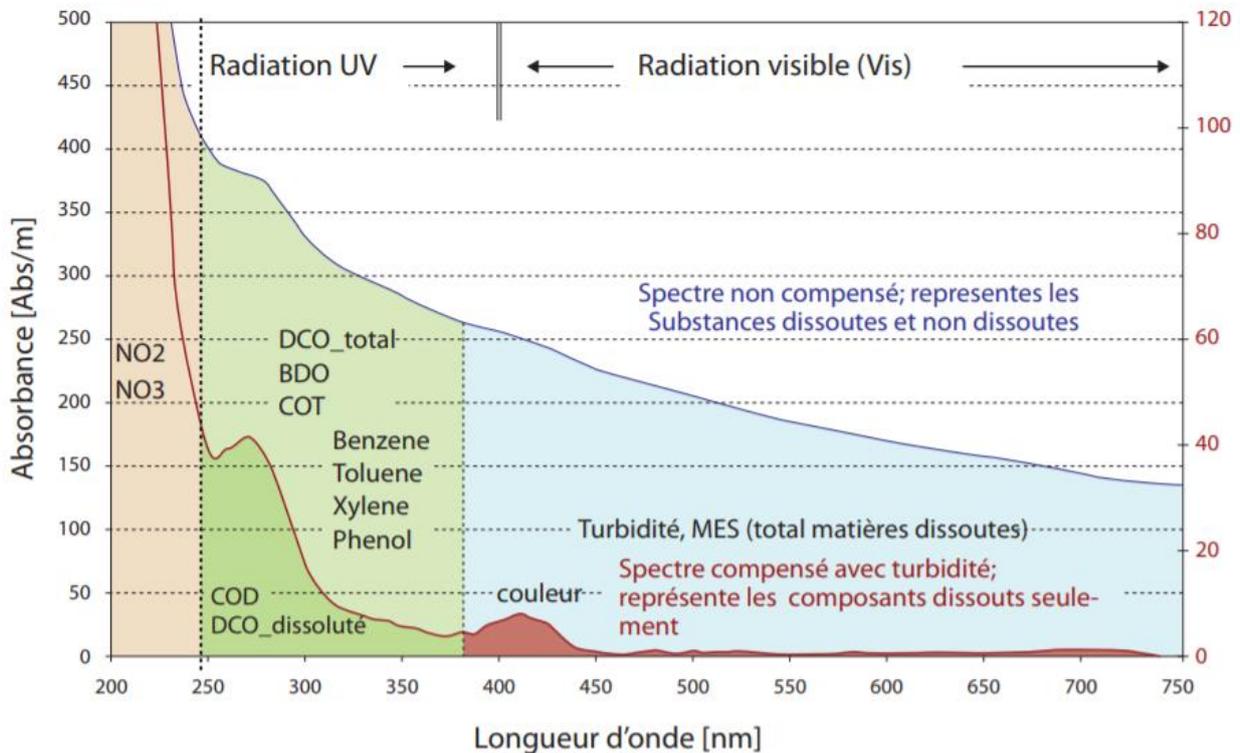


Illustration 74 – Absorption de différents composés dans le spectre de 200 à 750 nm avec et sans compensation de la turbidité. L'axe gauche correspond à l'absorbance du spectre non compensé et l'axe droit correspond à l'absorbance du spectre compensé en turbidité (source : catalogue scan eau usée).

### 3.3- Sélection de variables d'un modèle PLSR

Le modèle PLSR était initialement considéré comme presque insensible au bruit et, de ce fait, il était communément admis qu'aucune sélection de variables n'était requise (Leardi et al., 2004). De nos jours, il est largement reconnu qu'une sélection de variables peut être très bénéfique lorsque seules les variables spectrales ayant une information prédictive sont prises en compte pour le modèle. La sélection de variables permet d'améliorer la capacité prédictive du modèle (évite le sur-apprentissage du modèle sur du bruit) et de produire un modèle plus robuste.

Pour cette étude, l'algorithme backward interval PLS (BI-PLS, Norgaard et al., 2000, Leardi and Norgaard, 2005) ainsi que l'algorithme Genetic algorithms (GA-PLS, Leardi et Lupiáñez González., 1998, Leardi, 2000) ont été mis en œuvre pour effectuer la sélection de variables. Ces algorithmes ont été spécialement conçus pour les données spectrales. L'algorithme BI-PLS demande un effort de calcul limité contrairement au modèle GA-PLS qui est plus complexe.

## 4- STRATEGIE DE CALIBRATION

### 4.1- Méthodes de calibration

#### a) Deux types de calibration

Pour calibrer le modèle les données ont été séparées en deux jeux de données :

- **Données pour la calibration** : données utilisées pour calibrer les paramètres du modèle en fonction des mesures in-situ ;
- **Données pour la validation** : données non utilisées pour calibrer les paramètres du modèle qui permettent de contrôler les performances du modèle sur des données indépendantes non connues par le modèle.

Pour cette étude deux méthodes de calibration de la sonde s::can ont été mises en œuvre avec deux objectifs différents :

- **Calibration prédictive** : la calibration et la validation du modèle s'effectue sur des intervalles de temps indépendants, c'est-à-dire que les données sur l'intervalle de validation ne dépendent pas et ne sont pas influencées par les fluctuations des données de l'intervalle de calibration. Cette calibration a pour objectif d'évaluer les performances et le potentiel prédictif d'un modèle. Dans le cadre du projet QUARSTIC elle permettra d'identifier le modèle le plus performant avec le meilleur potentiel prédictif pour chaque paramètre;
- **Calibration opérationnelle** : cette calibration simule une surveillance opérationnelle de la qualité de l'eau par une sonde spectrométrique qui aurait été préalablement calibrée sur un intervalle de temps défini et qui serait ensuite régulièrement alimentée par de nouvelles analyses ponctuelles afin de contrôler et d'améliorer continuellement les performances de la calibration du spectromètre. Pour ce faire les données sont également divisées en jeu de données de calibration et en jeu de données de validation mais pas forcément sur des intervalles indépendants. Plusieurs scénarii ont été testés afin d'évaluer l'influence du nombre de données sur les performances du modèle. **Cette tache permettra d'alimenter la réflexion sur l'optimisation du réseau.**

#### b) Calibration prédictive

La calibration prédictive a été effectuée pour les paramètres suivants : NO<sub>3</sub>, NTK, PO<sub>4</sub>, Ptot, COT et MES. Compte-tenu de l'intervalle de temps limité à une année pour chaque site et des dynamiques différentes des concentrations en nutriment dans l'eau pendant les périodes de basses et hautes eaux, chaque année a été divisée en 4 intervalles de temps indépendants alternativement assignés pour la calibration et la validation. La séparation des intervalles de données est basée sur le nombre de données disponibles (fréquences variables entre 1 et 4 jours) et non sur des périodes de temps égales afin d'assurer une répartition égale des données sur l'intervalle de calibration et de validation. Ils sont détaillés en *Illustration 75*.

Pour chaque paramètre les 7 modèles suivants ont été testés :

- Modèle sans sélection de variables : sur les données de spectre brut, de spectre compensé de la turbidité par la méthode MSC et par la méthode de la dérivé première ;

- Modèle avec sélection de variables BI-PLS sur les données de Spectre brut, de spectre compensé de la turbidité par la méthode MSC et par la méthode de la dérivé première ;
- Modèle avec sélection de variables GA-PLS sur les données de spectre ayant données les meilleures performances avec les modèles sans sélection de variables et sélection de variables BI-PLS.

Site	Intervalle calibration 1	Intervalle validation 1	Intervalle calibration 2	Intervalle validation 2
Source de la Loue	15-Juin-2016 17-Aout-2016	18-Aout-2016 15-October-2016	16-October-2016 12-Décembre-2016	13-Décembre-2016 08-Avril-2017
Chenecey-Buillon	11-Avril-2017 24-October-2017	24-October-2017 19-Décembre-2017	20-Décembre-2017 09-Février-2018	10-Février-2018 24-Avril-2018

*Illustration 75 – Intervalles de calibration et validation pour l'évaluation de la sonde spectrométrique*

Le meilleur modèle est sélectionné en fonction des indicateurs de performances (voir section 0) ainsi qu'en fonction de sa simplicité de mise en œuvre (en terme de complexité de calcul et de traitement des données). A performances équivalentes, les règles suivantes ont été appliquées pour sélectionner le meilleur modèle:

- **Nombre de composantes** : les modèles PLSR avec un faible nombre de composante seront privilégiés
- **Compensation de la turbidité** : pour un modèle du même type, le modèle sur le spectre brut sera privilégié à un modèle sur le spectre compensé de la turbidité (MSC ou dérivé première);
- **Sélection de variables** :
  - un modèle sans sélection de variables sera privilégié à un modèle avec sélection de variables ;
  - la sélection de variables bi-PLS sera privilégiée par rapport la sélection de variables GA-PLS.

### **c) Calibration opérationnelle**

La calibration opérationnelle a été effectuée pour NO<sub>3</sub>, Ptot et COT sur la station de Chenecey-Buillon. Le meilleur modèle sélectionné à l'issu de la calibration prédictive a été mis en œuvre pour chacun de ces paramètres.

Plusieurs scénarios opérationnels ont été simulés, ci-dessous par ordre décroissant en terme de nombre de données nécessaires pour la calibration :

- Les six premiers mois de données à un pas de temps journalier sont assignés à la calibration puis sur les 6 mois suivants :
  - Contrôle hebdomadaire assigné à la calibration (Scénario 1)
  - Contrôle bimensuel assigné à la calibration (Scénario 2)
  - Contrôle mensuel assigné à la calibration (Scénario 3)
- Contrôle à pas de temps régulier sur une année:
  - Contrôle hebdomadaire assigné à la calibration (Scénario 4)
  - Contrôle bimensuel assigné à la calibration (Scénario 5)

- Contrôle mensuel assigné à la calibration (Scénario 6)

#### 4.2- Indicateurs de performance

Cinq critères ont été utilisés pour évaluer les performances des modèles sur les données de calibration et de validation (*Illustration 76*) :

- Le coefficient de détermination ( $R^2$ )
- l'erreur quadratique moyenne (RMSE)
- le critère de Nash–Sutcliffe (qui favorise la simulation des fortes valeurs)
- Le critère de Nash–Sutcliffe sur le logarithme des données (pour donner plus de poids aux faibles valeurs)
- Le critère de Kling-Gupta KGE

Indicateur de performances	Modélisation incorrect	Modélisation parfaite	Principe	Intérêt / Inconvénient
$R^2$	0 (pas de corrélation)	1 (corrélation parfaite)	Caractérise la dispersion entre les données observées et simulées	Sous-estimation ou sur-estimation non prise en compte
RMSE	$+\infty$	0	Erreur quadratique moyenne entre les valeurs observées et simulées	Influences des valeurs fortes prédominantes par rapport aux valeurs faibles
Nash–Sutcliffe	$-\infty$	1	Un moins la somme des différences au carré entre les données observées et simulées normalisé par la variance des données observées	Influences des valeurs fortes prédominantes par rapport aux valeurs faibles
Nash–Sutcliffe sur logarithme des valeurs	$-\infty$	1	Principe identique que Nash–Sutcliffe mais sur le logarithme des données observées et simulées	Influences des valeurs faibles prédominantes par rapport aux valeurs fortes
KGE	0	1	Modification du critère de Nash–Sutcliffe par décomposition (rapport des variances, erreur de bilan normée, coefficient de corrélation)	Combinaison de 3 variables à reproduire la moyenne et la variance des données

*Illustration 76 – Description des indicateurs de performance*

## 5- ACQUISITION DES DONNEES

### 5.1- Sélection des sites ESU et ESO

Dans le but de tester la validité du spectromètre en milieu karstique, aussi bien en contexte d'eau souterraine que d'eau de surface, 2 stations du réseau QUARSTIC ont été sélectionnées (cf carte de l'illustration 4) :

- la **Source de la Loue** à Ouhans : le spectromètre a été installé du 3 mai 2016 au 10 avril 2017 ;
- la **Loue à Chenecey-Buillon** : le spectromètre est installé à Chenecey-Buillon depuis le 10 avril 2017.

### 5.2 Mesures collectées

Le pas de temps des mesures du spectromètre a été fixé à 15 minutes. Le système d'auto-nettoyage automatique a été programmé pour s'activer toutes les 5 minutes, pour un temps de nettoyage de 30 secondes avec un minimum de 10 secondes entre le nettoyage et la mesure, pour éviter toute influence du nettoyage sur la mesure.

Un échantillonneur d'eau automatique a réalisé des prélèvements à une fréquence de 1 à 4 jours sur la même période pour comparer les mesures du spectromètre et les analyses en laboratoire ( $\text{NO}_3$ , NTK,  $\text{PO}_4$ , Ptot, COT). La fenêtre optique du spectromètre était placée directement à l'entrée de l'échantillonneur d'eau. Des échantillons d'eau manuels ont été effectués à une fréquence hebdomadaire pour les analyses en MES.

Les données incorrectes ont été écartées pour la calibration des modèles et seulement les données qualifiées de correctes et incertaines ont été utilisées. Les concentrations inférieures à la limite de quantification ont été estimées par défaut à la moitié de la valeur de la limite de quantification pour chaque paramètre.

## 6- RESULTATS DE LA CALIBRATION PREDICTIVE

Les résultats pour chaque paramètre sont présentés sous forme d'un tableau de performances et d'un graphique avec les données modélisées par le modèle retenu. Pour chaque tableau les 5 indicateurs de performance sont présentés sur l'intervalle de calibration (Cal) et validation (Val). Un code couleur graduel, appliqué par indicateur et par intervalle (correspondant aux colonnes des tableaux) permet de visualiser rapidement les moins bonnes performances (rouge) et les meilleurs (bleu) ainsi que les performances intermédiaires (blanc). Une couleur rouge ne signifie pas forcément une mauvaise performance d'un modèle pour un indicateur et un intervalle donnée mais signifie que le modèle présente les moins bonnes performances par rapport aux autres modèles testés. Pour chaque paramètre le meilleur modèle **est indiqué par un astérisque et est souligné en gras en couleur violette** (à performances équivalentes le modèle le plus simple est retenu). Lorsqu'un modèle plus simple présente des performances légèrement dégradées (mais non significativement) et constitue une alternative viable au meilleur modèle, celui-ci est indiqué **par un astérisque et est souligné en gras en couleur verte**. La moyenne des indicateurs de performances  $R^2$ , Nash-Sutcliffe, Nash-Sutcliffe log et KGE, qui tendent tous vers 1 pour un modèle qui reproduit parfaitement les données observées, est calculé pour chaque modèle sur l'intervalle de calibration (Moy. Cal) et validation (Moy. Val). La moyenne de ces indicateurs

constitue un indicateur synthétique pour comparer simplement les modèles entre eux. L'indicateur RMSE n'a pas été intégré au calcul de la moyenne car il est dépendant de l'unité de mesure et de l'amplitude des valeurs mesurées, son influence sur la moyenne n'est donc pas égale d'un paramètre à l'autre.

Afin de décrire les performances des modèles, la nomenclature présentée dans l' *Illustration 77* a été mise en œuvre. La capacité prédictive des modèles a été évaluée en croisant l'analyse des performances sur l'intervalle de validation et une analyse graphique visuelle des résultats des modèles (*Illustration 78*).

Moyenne des indicateurs de performance	Qualificatif de la performance du modèle
< 0	Médiocre
> 0 et <0.25	Faible
< 0.25 et < 0.5	Modérée
> 0.5 et <0.75	Elevée
> 0.75	Très élevée
>0.95	Excellente

*Illustration 77 – Qualification des performances des modèles*

		Analyse graphique visuelle				
		Ne reproduit pas le signal	Reproduit le signal moyen	Reproduit les variations de base	Reproduit partiellement les pics	Reproduit correctement les pics
Moyennes des indicateurs de performance sur intervalle de validation seulement	< 0	Nulle	Limitée	Moyenne	Bonne	
	> 0 et <0.25					
	< 0.25 et < 0.5					
	> 0.5 et <0.75					
	> 0.75					Très bonne
	>0.95					

*Illustration 78 – Qualification des capacités prédictives des modèles*

## 6.1- Eaux souterraines : Source de la Loue

a)  $NO_3$ 

## Analyse des performances (Illustration 79)

L'ensemble des modèles basés sur le spectre brut et la dérivé première du spectre montre des performances équivalentes qui sont excellentes autant sur l'intervalle de calibration que de validation. Ces modèles présentent une très bonne capacité prédictive. La compensation du spectre MSC est non pertinente. Le modèle corrigé localement de s::can présentant des performances équivalentes (très légèrement en retrait).

## Analyse graphique (Illustration 80)

La modélisation locale BRGM reproduit fidèlement le signal de base ainsi que les pics de concentrations de moyenne et de forte amplitude. Malgré une sortie modèle plus bruitée, le modèle s::can corrigé localement constitue une très bonne alternative par sa simplicité de mise en œuvre.

- **Meilleur modèle** : Spectre compensé Dérivé 1 sans sélection de variable
- **Modèle alternatif** : Spectre brut sans sélection de variables et correction locale s::can
- **Performances** : Excellentes (cal et val)
- **Capacité prédictive** : Très bonne

Modèle : 113 valeurs pour cal. et 114 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	<b>Spectre brut*</b>	<b>3</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.13</b>	<b>0.22</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.95</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>
	Spectre compensé MSC	5	0.88	0.89	0.49	0.82	0.88	0.78	0.83	0.71	0.91	0.72	0.88	0.78
	<b>Spectre compensé Dérivé 1*</b>	<b>1</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.13</b>	<b>0.21</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.95</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut*	6	1	0.99	0.09	0.23	1	0.98	0.99	0.98	1	0.97	1.00	0.98
	Spectre compensé MSC	3	0.58	0.95	0.92	0.97	0.58	0.7	0.44	0.56	0.67	0.53	0.57	0.68
	Spectre compensé Dérivé 1	4	1	0.99	0.09	0.23	1	0.98	0.99	0.98	1	0.97	1.00	0.98
Sélection de variables GA-PLS	Spectre brut	3	0.99	0.99	0.11	0.22	0.99	0.98	0.99	0.98	1	0.96	0.99	0.98
	Spectre compensé Dérivé 1	1	1	0.98	0.1	0.24	1	0.98	0.99	0.98	1	0.96	1.00	0.98
Modèle s::can	<b>Correction locale*</b>		<b>0.97</b>	<b>0.97</b>	<b>0.23</b>	<b>0.34</b>	<b>0.97</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.98</b>	<b>0.95</b>	0.97	0.96
	Modèle global		0.97	0.97	0.51	0.62	0.86	0.87	0.8	0.81	0.76	0.79	0.99	0.98

Illustration 79 - ESO - Source de la Loue –  $NO_3$  - Indicateurs des performances des modèles

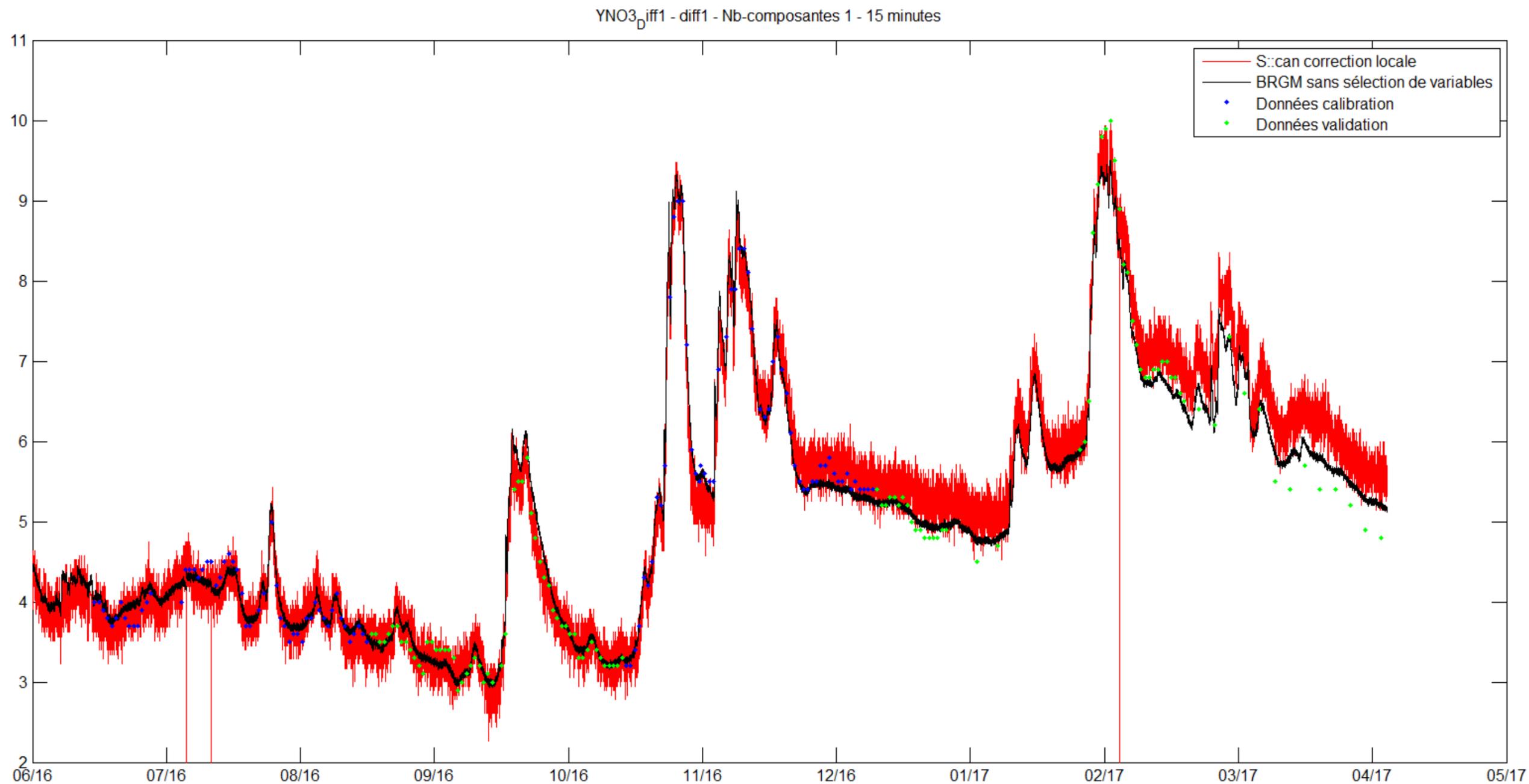


Illustration 80 – ESO - Source de la Loue – NO<sub>3</sub> - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes

## b) Azote Kjeldahl

## Analyse des performances (Illustration 81)

Les performances des modèles sans sélection de variables sur le spectre brut et la dérivé première sont faibles à modérées sur les données de calibration et médiocres sur les données de validation. La sélection de variables permet d'améliorer les performances sur l'intervalle de validation qui restent tout de même médiocres au détriment de l'intervalle de calibration où les performances chutent drastiquement. La compensation du spectre MSC n'améliore pas les performances. La sélection de variables ainsi que la compensation du spectre MSC sont donc non pertinentes pour ce paramètre.

## Analyse graphique (Illustration 82)

Le modèle est très bruité et ne parvient pas à reproduire le signal moyen ainsi que les variations de base des concentrations. Les pics de faibles amplitudes sont noyés dans le bruit et les pics de fortes amplitudes ne sont pas correctement modélisés. Les très nombreuses valeurs en dessous de la limite de quantification (1 mg/L sur intervalle de calibration et validation) expliquent très probablement les mauvaises performances du modèle, la résolution analytique du laboratoire étant un facteur limitant.

- **Meilleur modèle** : Spectre compensé Dérivé 1 sans sélection de variables
- **Modèle retenu** : Néant
- **Performances** : Elevée (cal) et médiocres (val)
- **Capacité prédictive** : Nulle

Modèle: 115 valeurs pour cal. et 116 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	Spectre brut	10	0.68	0	0.55	0.92	0.67	-5.74	-1.24	-4.59	0.68	-0.52	0.20	-2.71
	Spectre compensé MSC	10	0.54	0.01	0.66	0.84	0.53	-4.52	-0.68	-5.41	0.57	-0.42	0.24	-2.58
	<b>Spectre compensé Dérivé 1*</b>	<b>10</b>	<b>0.81</b>	<b>0.01</b>	<b>0.42</b>	<b>0.91</b>	<b>0.8</b>	<b>-6.1</b>	<b>-0.3</b>	<b>-5.16</b>	<b>0.83</b>	<b>-0.6</b>	<b>0.54</b>	<b>-2.96</b>
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut	2	0.03	0.02	0.92	0.45	0.03	-0.6	-0.17	-1.25	-0.15	-0.16	-0.06	-0.50
	Spectre compensé MSC	2	0.01	0	0.93	0.41	0.01	-0.35	-0.18	-0.89	-0.28	-0.41	-0.11	-0.41
	Spectre compensé Dérivé 1	2	0.1	0	0.89	0.44	0.1	-0.56	-0.35	-1.04	-0.08	-0.07	-0.06	-0.42
Sélection de variables GA-PLS	Spectre brut	2	0.03	0.02	0.92	0.45	0.03	-0.59	-0.19	-1.23	-0.15	-0.15	-0.07	-0.49
	Spectre compensé Dérivé 1	5	0.11	0.04	0.88	0.54	0.11	-1.36	-0.23	-1.9	0.06	0.03	0.01	-0.79
Modèle s::can	Correction locale	Non disponible												
	Modèle global	Non disponible												

Illustration 81 - ESO - Source de la Loue – Azote Kjeldahl - Indicateurs des performances des modèles

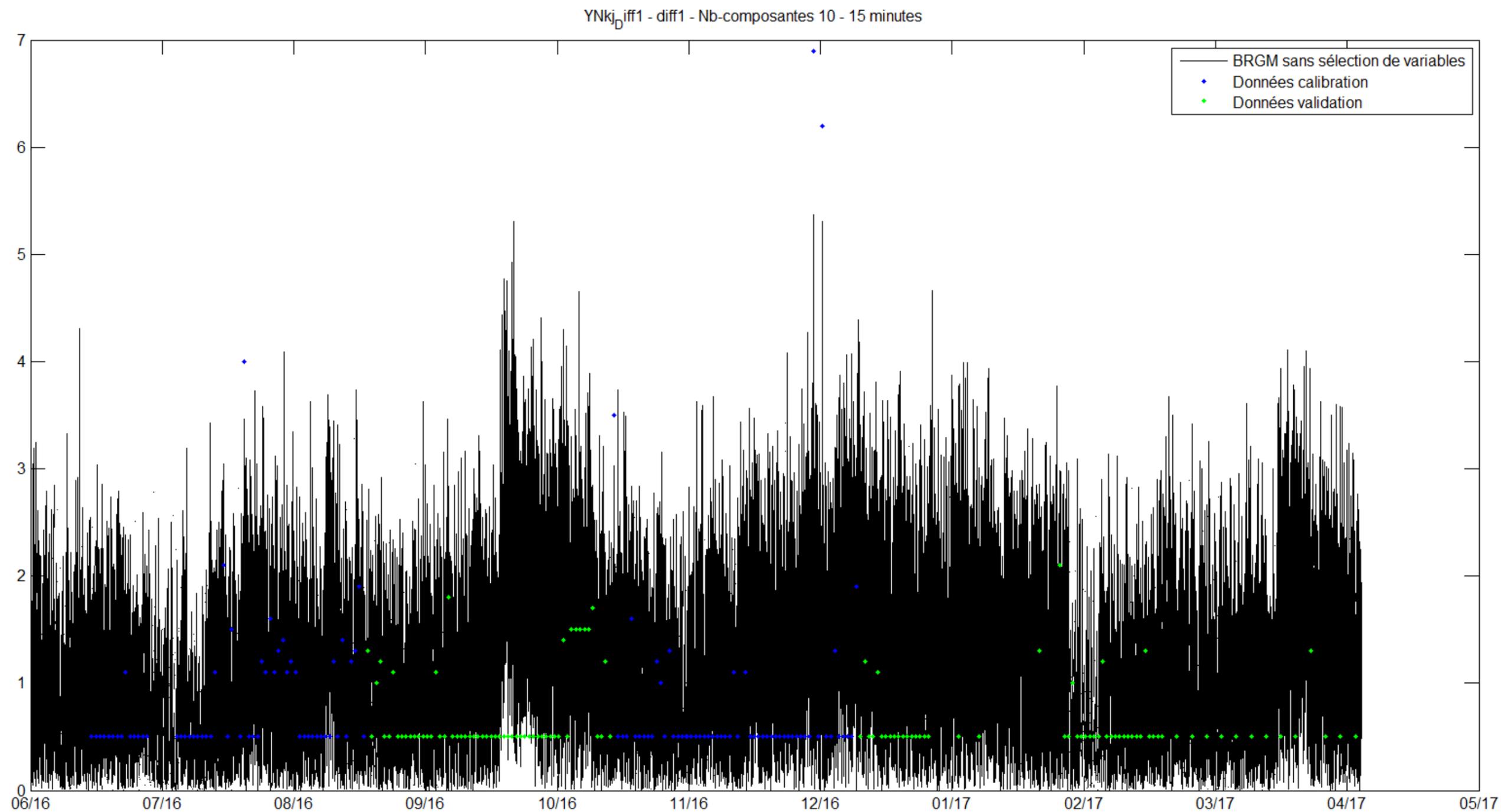


Illustration 82 – ESO - Source de la Loue – Azote Kjeldahl - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes

c) PO<sub>4</sub>

## Analyse des performances (Illustration 83)

Les performances des modèles sans sélection de variables sur le spectre brut et la dérivé première du spectre sont élevées sur les données de calibration et médiocres sur les données de validation. La sélection de variables et la compensation du spectre MSC n'améliore pas les performances des modèles et sont donc non pertinentes.

## Analyse graphique (Illustration 84 et Illustration 85)

Le modèle est bruité et reproduit convenablement le signal moyen. Cependant la calibration du modèle ne parvient pas à modéliser les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude ne sont pas correctement simulés. La résolution numérique de 0.01 des analyses chimiques pour les faibles concentrations de PO<sub>4</sub> produit une répartition bruitée des concentrations par paliers qui peut expliquer potentiellement la sortie bruitée et les mauvaises performances du modèle. La moyenne horaire des sorties des modèles permet une modélisation moins bruitée du signal moyen.

- **Meilleur modèle** : Spectre compensé Dérivé 1 sans sélection de variables
- **Modèle alternatif** : Spectre brut sans sélection de variables
- **Performances** : Elevée (cal) et médiocres (val)
- **Capacité prédictive** : Nulle

Modèle: 116 valeurs pour cal. et 117 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	Spectre brut*	6	0.6	0.01	0.02	0.06	0.6	-0.07	0.62	-0.25	0.69	-0.16	0.63	-0.12
	Spectre compensé MSC	5	0.49	0	0.03	0.06	0.49	-0.03	0.47	-0.15	0.54	-0.34	0.50	-0.13
	Spectre compensé Dérivé 1*	4	0.69	0.03	0.02	0.06	0.68	-0.02	0.57	-0.24	0.73	-0.09	0.67	-0.08
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut	5	0.41	0.01	0.03	0.06	0.41	-0.13	0.38	-0.54	0.49	-0.13	0.42	-0.20
	Spectre compensé MSC	4	0.27	0.1	0.03	0.06	0.27	-0.21	0.13	-0.24	0.32	-0.55	0.25	-0.22
	Spectre compensé Dérivé 1	7	0.55	0.03	0.02	0.06	0.55	-0.27	0.45	-0.36	0.63	-0.36	0.54	-0.24
Sélection de variables GA-PLS	Spectre compensé Dérivé 1	3	0.57	0	0.24	0.06	0.57	-0.09	0.53	-0.18	0.64	-0.29	0.58	-0.14
Modèle s::can	Correction locale	Non disponible												
	Modèle global													

Illustration 83 - ESO - Source de la Loue –PO<sub>4</sub> - Indicateurs des performances des modèles

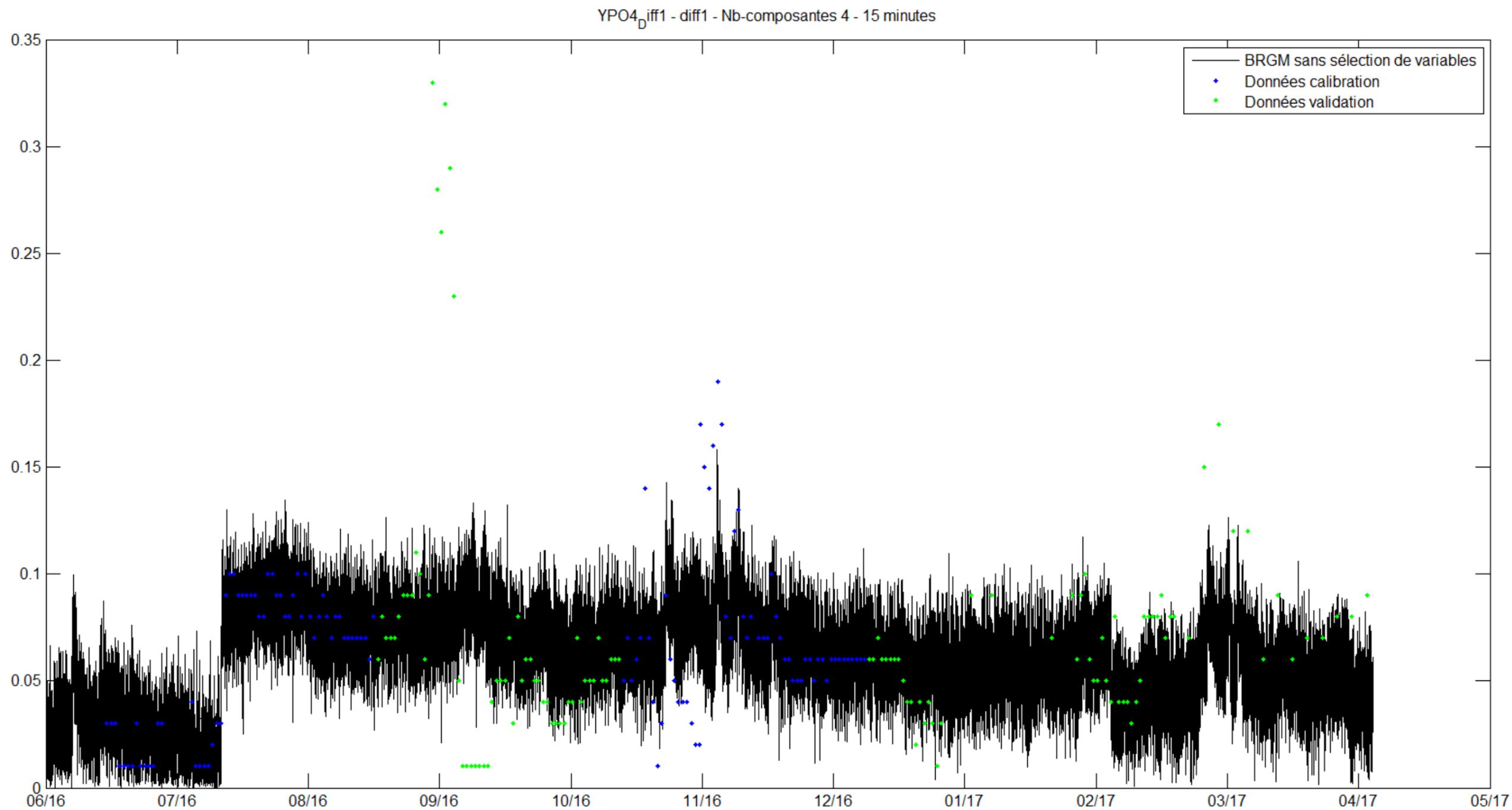


Illustration 84 – ESO - Source de la Loue – PO<sub>4</sub> - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes

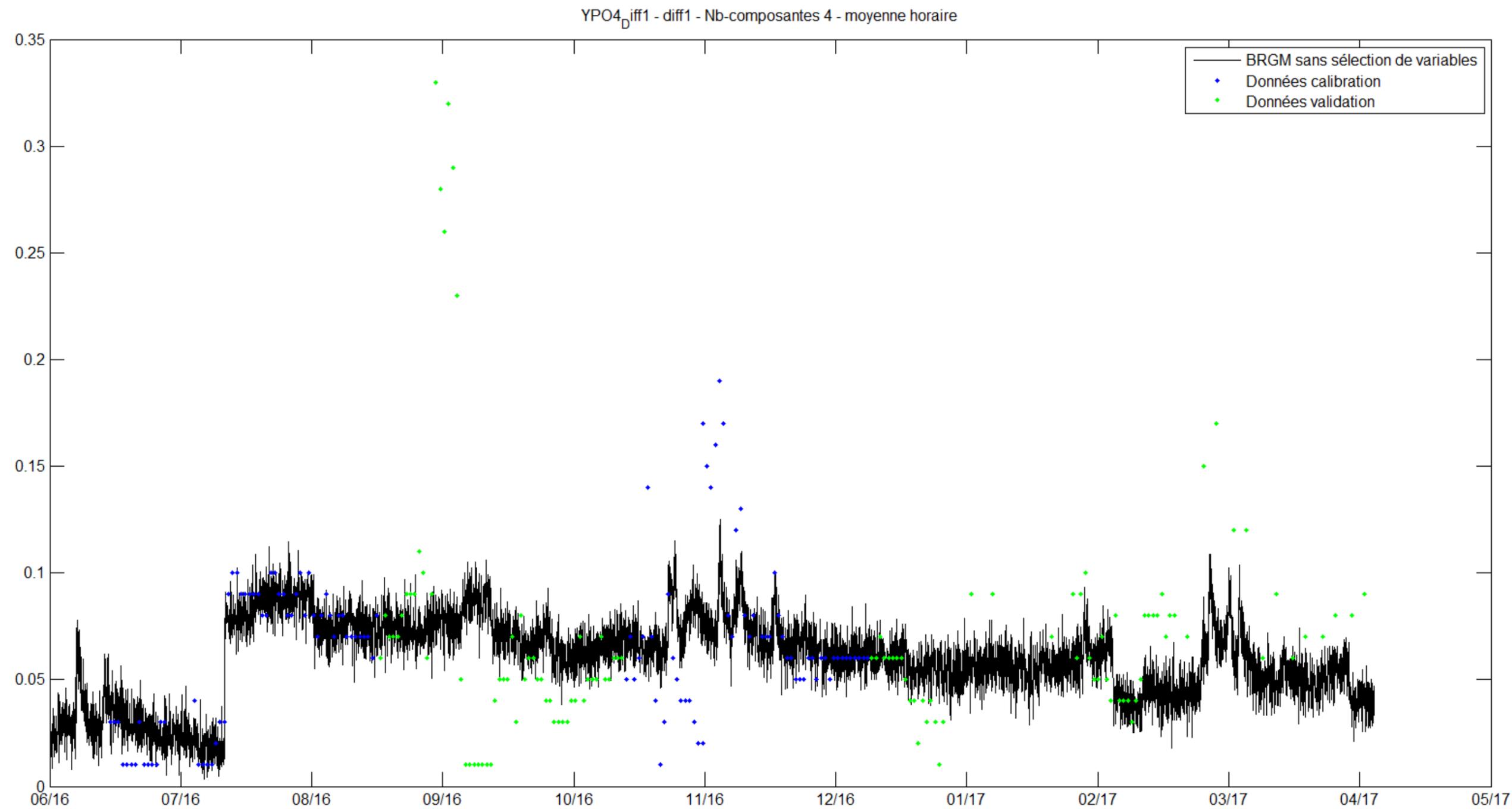


Illustration 85 – ESO - Source de la Loue – PO<sub>4</sub> - Meilleure calibration du spectromètre – moyenne horaire

## d) Phosphore total

## Analyse des performances (Illustration 86)

Les modèles sans sélection de variables montrent performances élevées sur l'intervalle de calibration et faibles à médiocres sur l'intervalle de validation. La sélection de variables GA-PLS sur le spectre brut permet d'améliorer sensiblement les performances sur l'intervalle de calibration (performances très élevées) et sur l'intervalle de validation (performances faibles).

## Analyse graphique (Illustration 87 et Illustration 88)

Les sorties du modèle sont bruitées et reproduisent convenablement le signal moyen ainsi que les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude sont partiellement simulés. La résolution numérique des analyses chimiques pour les faibles concentrations du phosphore total de 0.01 produit une répartition bruitée des concentrations par paliers qui peut expliquer potentiellement la sortie bruitée du modèle et les mauvaises performances. La moyenne horaire des sorties des modèles permet une modélisation moins bruitée de la chronique de concentration du phosphore total.

- **Meilleur modèle** : Spectre brut avec sélection de variables GA-PLS
- **Modèle alternatif** : néant
- **Performances** : Elevées (cal) et faibles (val)
- **Capacité prédictive** : Moyenne

Modèle : 116 valeurs pour cal. et 117 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	Spectre brut	5	0.63	0.11	0.01	0.01	0.63	0.04	0.57	-0.03	0.71	0.17	0.64	0.07
	Spectre compensé MSC	6	0.65	0.05	0.01	0.01	0.65	-0.07	0.56	-0.23	0.72	-0.04	0.64	-0.07
	Spectre compensé Dérivé 1	3	0.59	0.1	0.01	0.01	0.59	0.01	0.57	-0.06	0.67	0.02	0.60	0.02
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut	5	0.38	0.01	0.01	0.01	0.38	-0.3	0.3	-0.48	0.46	-0.24	0.38	-0.25
	Spectre compensé MSC	Non concluant												
	Spectre compensé Dérivé 1*	10	0.78	0.14	0	0.01	0.78	-0.06	0.74	-0.17	0.83	0.3	0.78	0.05
Sélection de variables GA-PLS	<u>Spectre brut*</u>	6	0.78	0.18	0	0.01	0.78	0.05	0.74	-0.03	0.84	0.35	0.78	0.14
	Spectre compensé Dérivé 1	2	0.62	0.07	0.01	0.01	0.62	0.01	0.6	-0.03	0.7	0.1	0.63	0.04
Modèle s::can	Correction locale	Non disponible												
	Modèle global	Non disponible												

Illustration 86 - ESO - Source de la Loue – Phosphore total - Indicateurs des performances des modèles

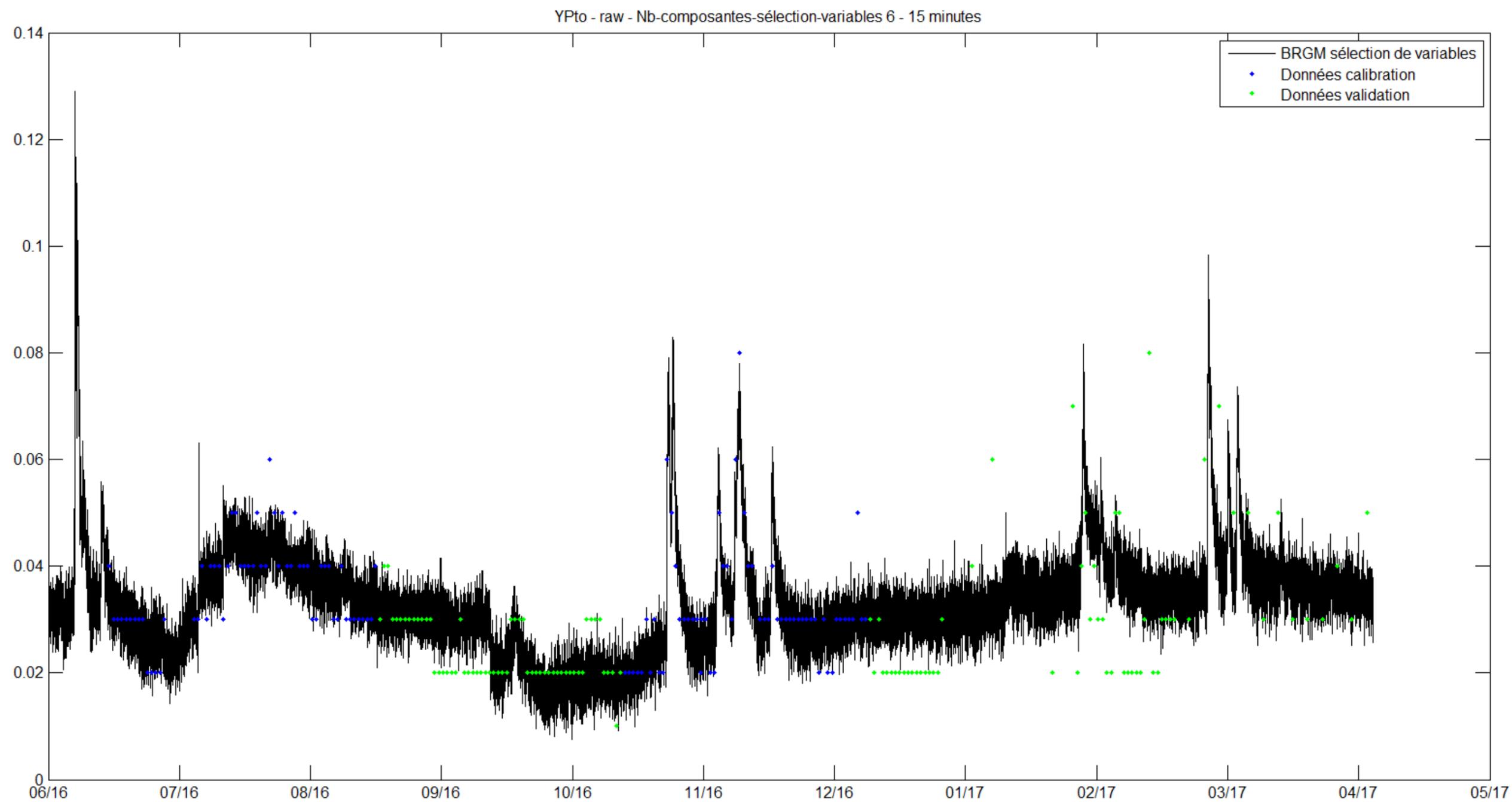


Illustration 87 – ESO - Source de la Loue – Phosphore total - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes

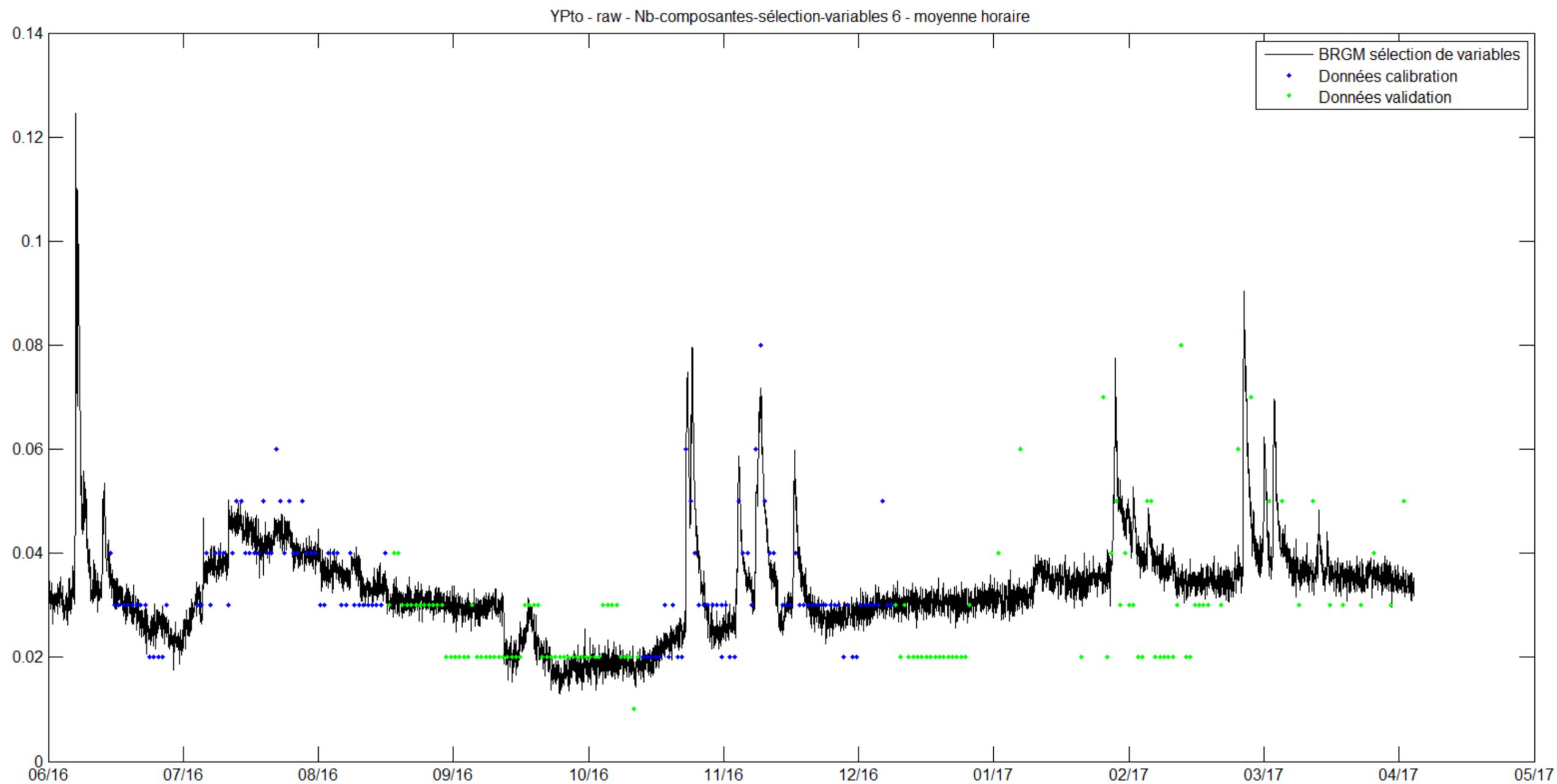


Illustration 88 – ESO - Source de la Loue – Phosphore total - Meilleure calibration du spectromètre – moyenne horaire

## e) COT

## Analyse des performances (Illustration 89)

Les modèles sans sélection de variables montrent des performances très élevées à élevées sur l'intervalle de calibration et faibles à médiocres sur l'intervalle de validation. La compensation du spectre MSC n'améliore pas les performances et est donc non pertinente. Le modèle avec sélection de variables GA-PLS sur la dérivée première du spectre permet d'améliorer sensiblement les performances sur l'intervalle de validation (performances modérées) avec des performances similaires sur l'intervalle de calibration (performances très élevées).

- **Meilleur modèle** : Spectre compensé Dérivé 1 avec sélection de variables GA-PLS
- **Modèle alternatif** : néant
- **Performances** : Très élevées (cal) et modérées (val)
- **Capacité prédictive** : Moyenne

## Analyse graphique (Illustration 90 et Illustration 91)

Les sorties du modèle, bien que présentant un bruit important, reproduisent convenablement le signal moyen ainsi que les variations de base sauf sur le dernier intervalle de validation. Cependant les pics et creux de moyenne et de forte amplitude ne sont que partiellement simulés et quasiment systématiquement sous-estimés. La moyenne horaire des sorties des modèles, malgré un signal moins bruité, amplifie ces disparités de modélisation. Le modèle s::can corrigé localement ne parvient pas reproduire le signal moyen du COT.

Modèle :108 valeurs pour cal. et 109 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	Spectre brut	5	0.71	0.12	0.23	0.6	0.71	-0.09	0.74	0	0.78	0.2	0.73	0.06
	Spectre compensé MSC	7	0.75	0.05	0.22	0.66	0.75	-0.33	0.74	-0.49	0.81	0.14	0.76	-0.16
	Spectre compensé Dérivé	4	0.8	0.19	0.19	0.55	0.8	0.07	0.81	0.2	0.85	0.26	0.82	0.18
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut	6	0.66	0.13	0.25	0.61	0.66	-0.13	0.69	-0.07	0.74	0.22	0.69	0.04
	Spectre compensé MSC	Non concluant												
	Spectre compensé Dérivé 1	4	0.68	0.06	0.24	0.65	0.68	-0.28	0.7	-0.29	0.75	0.21	0.70	-0.08
Sélection de variables GA-PLS	<u>Spectre compensé Dérivé 1*</u>	<u>3</u>	<u>0.77</u>	<u>0.27</u>	<u>0.21</u>	<u>0.53</u>	<u>0.77</u>	<u>0.15</u>	<u>0.79</u>	<u>0.29</u>	<u>0.83</u>	<u>0.33</u>	<u>0.79</u>	<u>0.26</u>
Modèle s::can	Correction locale		0.22	0.15	0.38	0.54	0.22	0.12	0.18	0.13	0.24	0.01	0.21	0.10
	Modèle global		0.22	0.15	8.51	8.08	-390.08	-198.55	-59.5	-32.08	-3.49	-3.03	-113.21	-58.38

Illustration 89 - ESO - Source de la Loue – COT - Indicateurs des performances des modèles

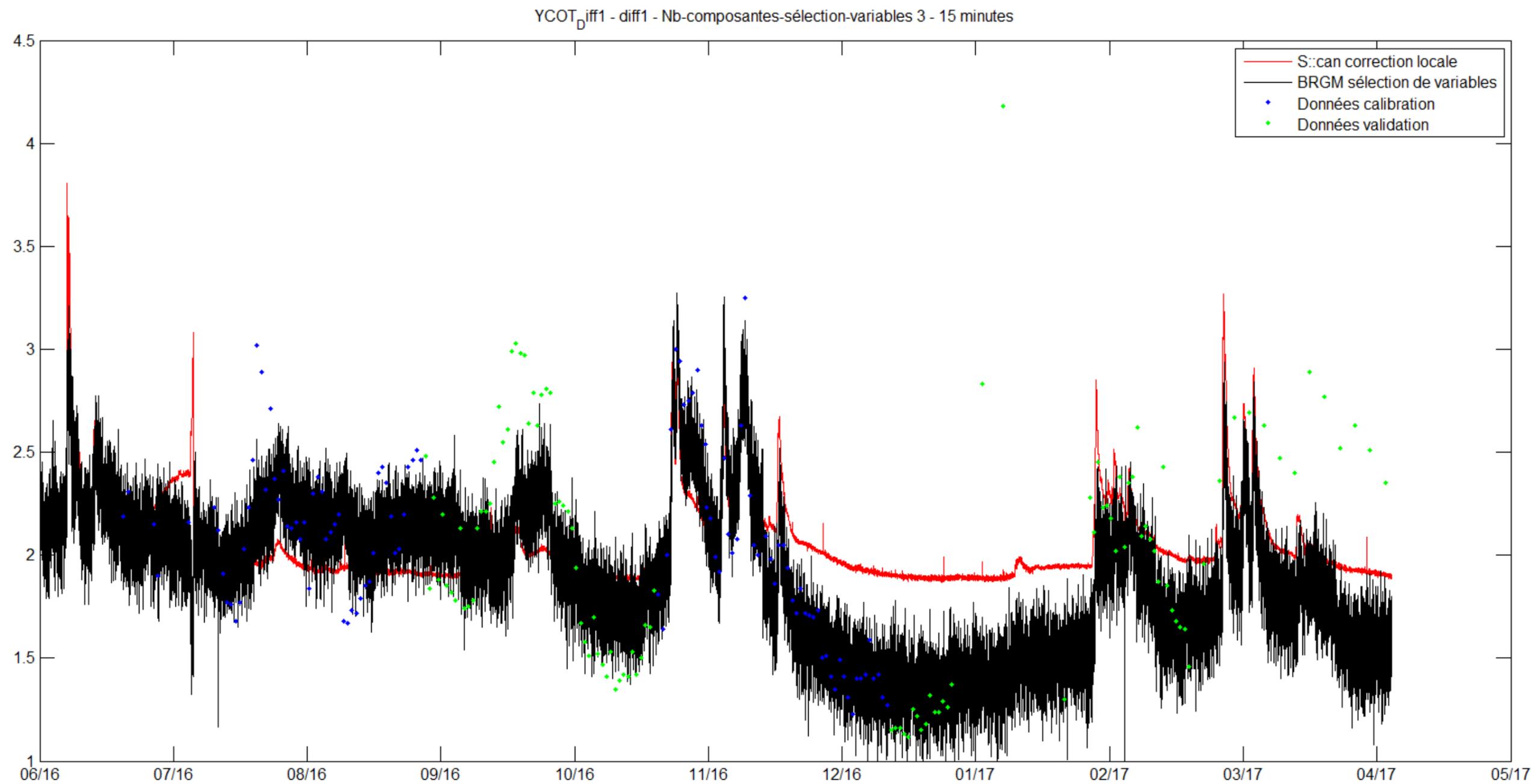
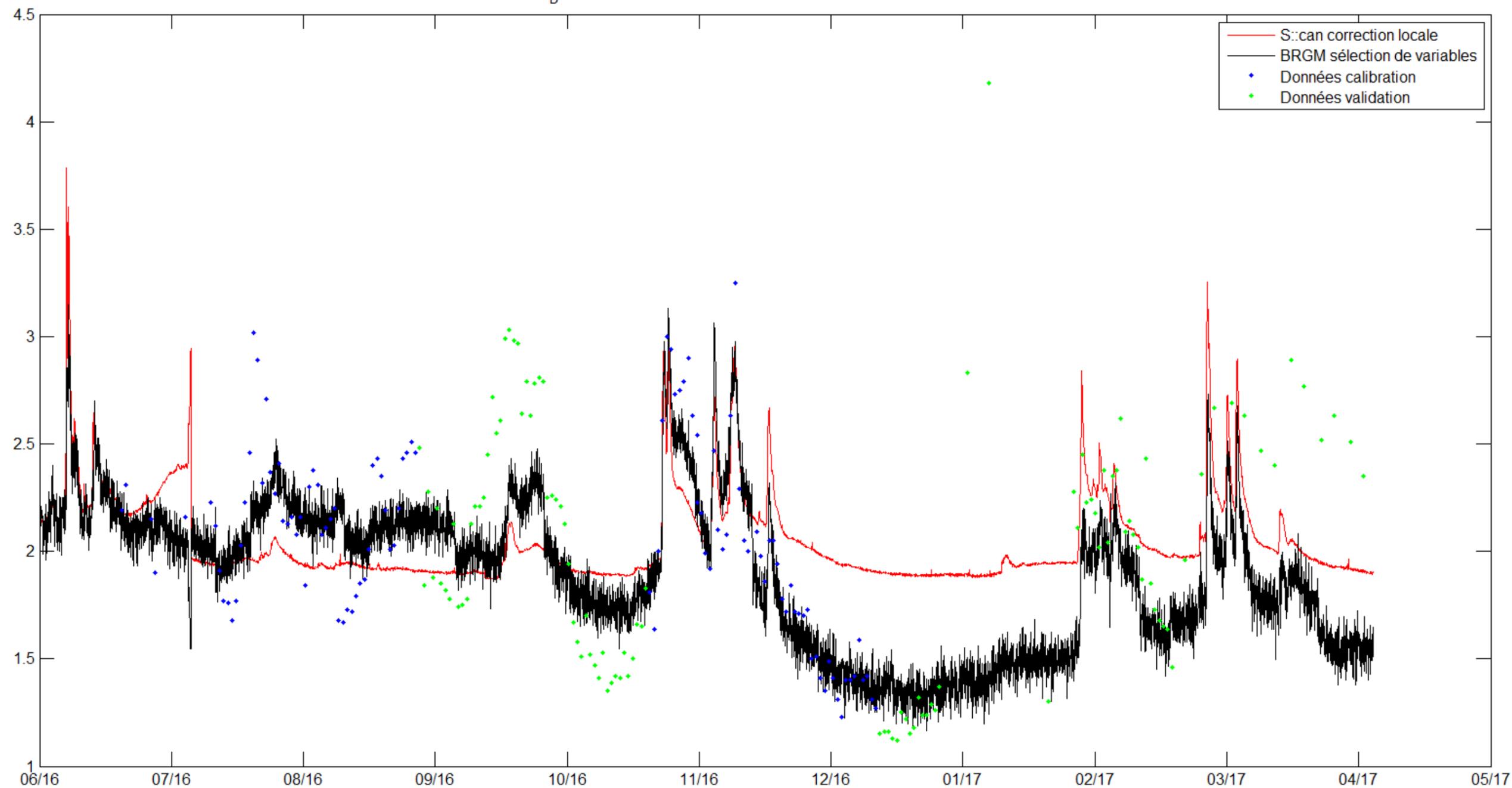


Illustration 90 – ESO - Source de la Loue – COT - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes

YCOT<sub>D</sub>iff1 - diff1 - Nb-composantes-sélection-variables 3 - moyenne horaire*Illustration 91 – ESO - Source de la Loue – COT - Meilleure calibration du spectromètre – moyenne horaire*

## f) MES

Remarque: Paramètre non programmé sur la sonde s::can, utilisation de la sortie turbidité du modèle global de la sonde SCAN corrigée localement avec les concentrations en MES pour comparaison

Analyse des performances (Illustration 92)	Analyse graphique (Illustration 93)
Le modèle sans sélection de variables montre des performances élevées sur l'intervalle de calibration et de validation. La sélection de variables n'améliore pas les performances et est donc non pertinente.	Les sorties du modèle, légèrement bruitées, reproduisent correctement le signal moyen ainsi que les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude sont généralement convenablement simulés. Ce résultat est à prendre avec précaution, car seulement 3 concentrations de contrôle type « pic » sont présentes donc la valeur extrême à 51 mg/l du 25 octobre 2016 qui n'est pas correctement simulé par le modèle (probablement car aucune donnée de cette amplitude n'est présente sur l'intervalle de calibration). Le modèle s::can corrigé localement ne parvient pas à reproduire le signal.
<p>→ <b>Meilleur modèle</b> : Spectre compensé Dérivé 1 avec sélection de variables GA-PLS</p> <p>→ <b>Modèle alternatif</b> : néant</p> <p>→ <b>Performances</b> : Elevées (cal et val)</p> <p>→ <b>Capacité prédictive</b> : Bonne</p>	

Modèle : 15 valeurs pour cal. et 16 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	Spectre brut*	5	0.85	0.81	1.33	9.21	0.85	0.47	-0.10	0.73	0.86	0.27	0.62	0.57
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut	2	0.69	0.50	2.03	10.44	0.67	0.29	0.25	-0.29	0.65	0.16	0.56	0.16
Sélection de variables GA-PLS	Spectre brut	Non concluant												
Modèle s::can	Correction locale		0.09	0.91	3.20	11.06	0.09	0.15	-0.13	0.37	0.02	-0.01	0.02	0.35
	Modèle global		0.09	0.91	95.23	92.78	-798.94	-59.00	-20.81	-10.13	-29.96	-13.18	-212.40	-20.35

Illustration 92 - ESO - Source de la Loue – MES - Indicateurs des performances des modèles

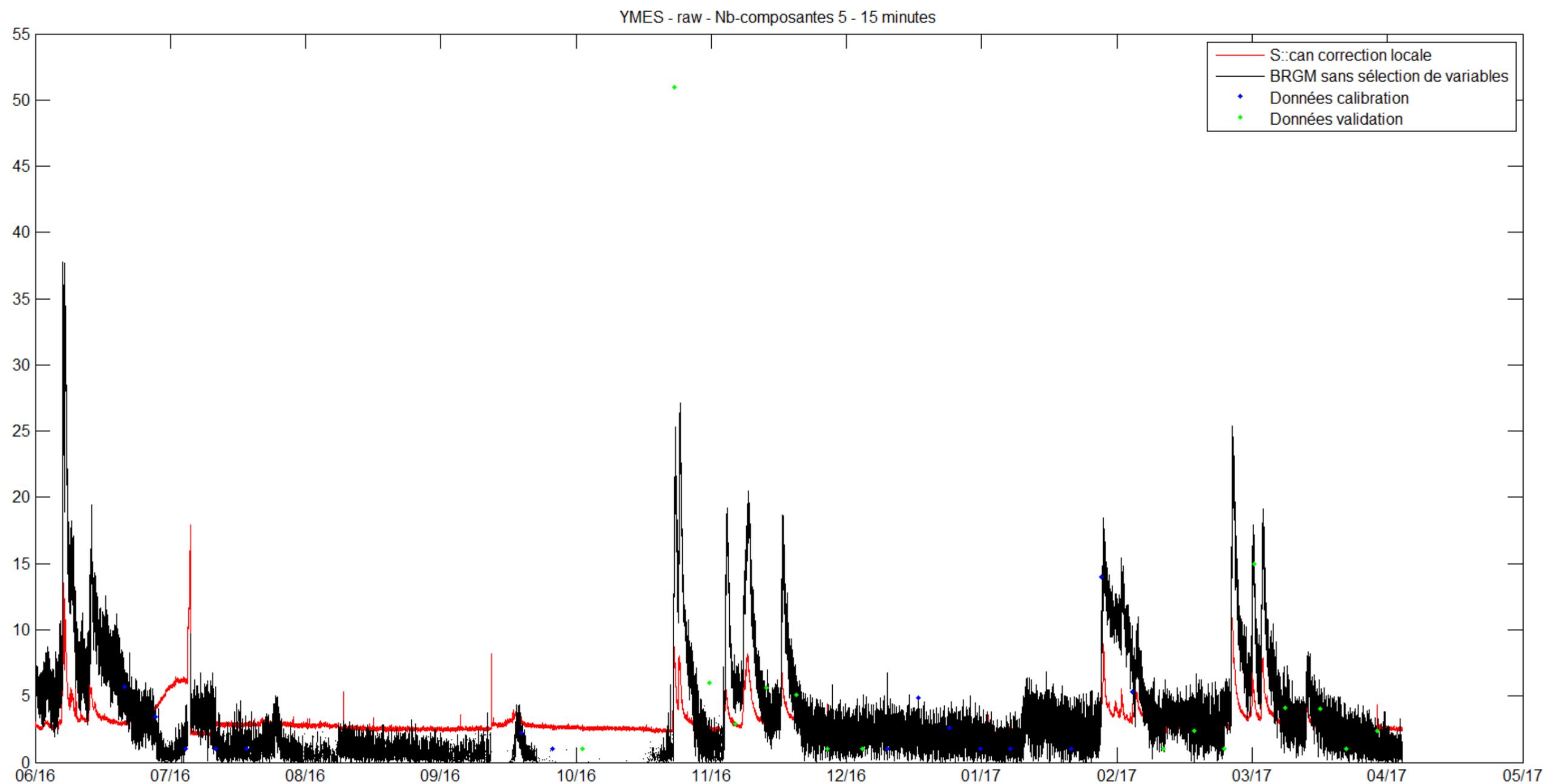


Illustration 93 – ESO - Source de la Loue – MES - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes

## 6.2- Eaux de surface : Chenecey-Buillon

La sonde s::can produit des mesures aberrantes (pics extrêmes) pour toutes les paramètres en décembre 2017. Ce pic a été laissé volontairement afin d'illustrer la nécessité d'un post-traitement des données s::can avant de réaliser une calibration. Ces mesures aberrantes n'influencent cependant pas les performances des modèles car aucune mesure chimique n'a été réalisé sur cet intervalle.

### a) NO<sub>3</sub>

#### Analyse des performances (Illustration 94)

L'ensemble des modèles basés sur le spectre brut et la dérivé première du spectre montre des performances équivalentes qui sont excellentes autant sur l'intervalle de calibration que de validation. Ces modèles présentent une très bonne capacité prédictive. La compensation du spectre MSC n'améliore pas les performances du modèle et est donc non pertinente. Le modèle corrigé localement de s::can, bien que présentant des performances légèrement en retrait (performances très élevée).

#### Analyse graphique (Illustration 95)

La modélisation locale BRGM reproduit fidèlement le signal de base ainsi que les pics de concentrations de moyennes et de forte amplitude. Malgré une sortie modèle légèrement plus bruitée, le modèle s::can corrigé localement constitue une très bonne alternative par sa simplicité de mise en œuvre.

- **Meilleur modèle** : Spectre compensé Dérivé 1 sans sélection de variables
- **Modèle alternatif** : Spectre brut sans sélection de variables et correction locale s::can
- **Performances** : Excellentes (cal) et très élevées (val)
- **Capacité prédictive** : Très bonne

Modèle: 100 valeurs pour cal. et 101 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	<u>Spectre brut*</u>	5	0.99	0.99	0.12	0.4	0.99	0.97	0.99	0.98	0.99	0.88	0.99	0.95
	Spectre compensé MSC	5	0.92	0.71	0.31	1.44	0.92	0.62	0.92	0.7	0.94	0.63	0.93	0.66
	<u>Spectre compensé Dérivé 1*</u>	4	0.99	0.99	0.1	0.38	0.99	0.97	0.99	0.98	0.99	0.89	0.99	0.96
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut	3	0.98	0.99	0.17	0.33	0.98	0.98	0.97	0.99	0.98	0.92	0.98	0.97
	Spectre compensé MSC	5	0.89	0.68	0.37	1.51	0.89	0.59	0.87	0.64	0.92	0.62	0.89	0.63
	Spectre compensé Dérivé 1	3	0.99	0.98	0.1	0.43	0.99	0.97	0.99	0.98	0.99	0.89	0.99	0.95
Sélection de variables GA-PLS	Spectre compensé Dérivé 1	5	0.99	0.99	0.11	0.37	0.99	0.98	0.99	0.98	0.99	0.91	0.99	0.96
Modèle s::can	<u>Correction locale*</u>		0.93	0.96	0.3	0.49	0.93	0.96	0.92	0.97	0.95	0.9	0.93	0.95
	Modèle global		0.93	0.96	0.34	0.65	0.91	0.92	0.9	0.94	0.84	0.79	0.89	0.91

Illustration 94 - ESU – Chenecey-Buillon – NO<sub>3</sub> - Indicateurs des performances des modèles

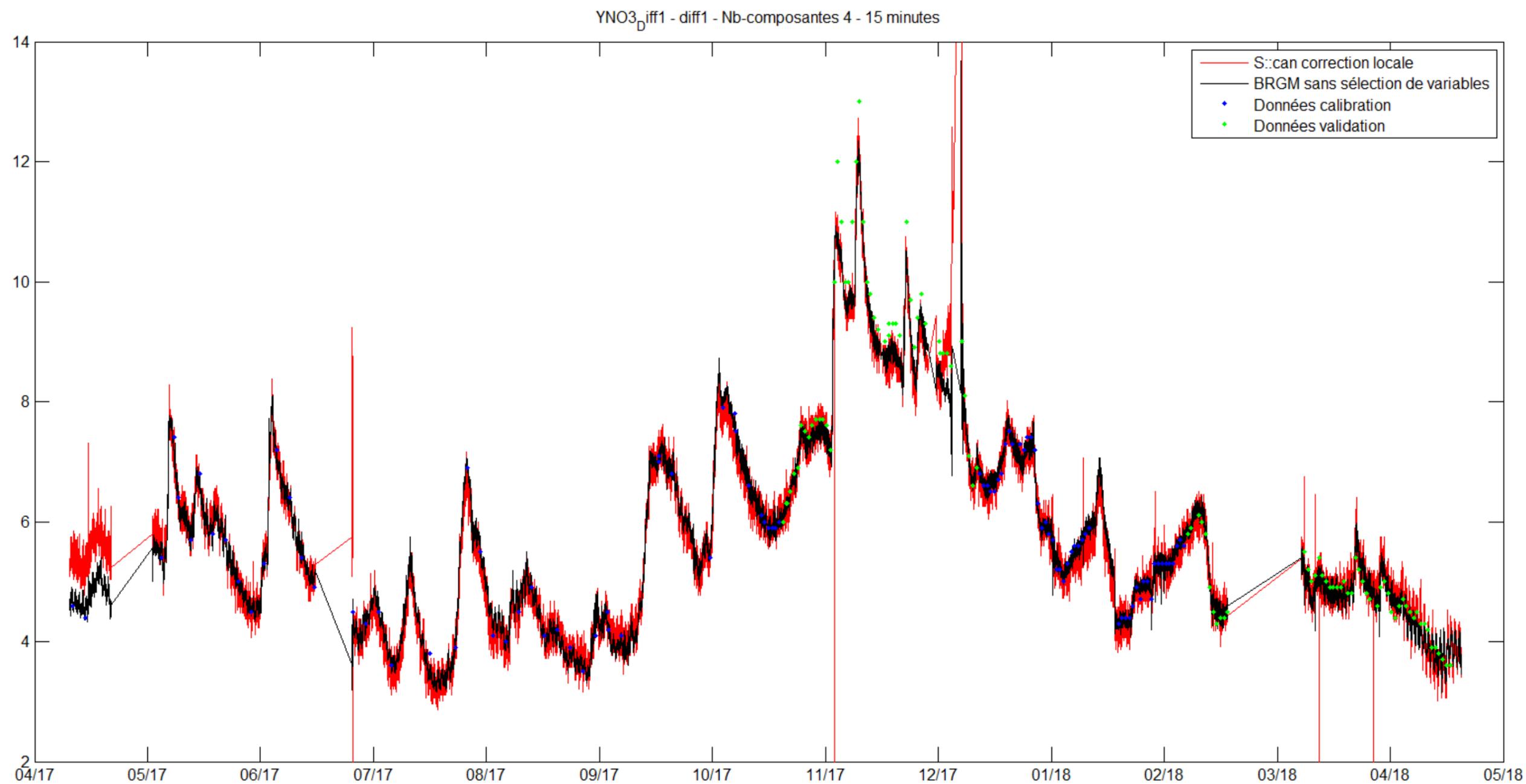


Illustration 95 - ESU - Chenecey-Buillon - NO<sub>3</sub> - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes

## b) Azote Kjeldahl

## Analyse des performances (Illustration 96)

Les performances des modèles sans sélection de variables sur le spectre brut et la dérivé première sont élevées sur les données de calibration et médiocres sur les données de validation. La sélection de variables ainsi que la compensation du spectre MSC n'améliorent pas les performances des modèles et sont donc non pertinentes pour ce paramètre.

## Analyse graphique (Illustration 97)

Les très nombreuses concentrations en dessous de la limite de quantification expliquent très probablement les mauvaises performances des modèles, la résolution analytique du laboratoire étant un facteur limitant. Le changement de la limite de quantification durant la période de test (1 mg/L jusqu'en novembre 2017 puis 0.5 mg/l) biaise fortement la calibration et il n'est pas possible de commenter graphiquement les résultats.

- **Meilleur modèle** : Spectre brut sans sélection de variables
- **Modèle alternatif** : Néant
- **Performances** : Modérées (cal) et médiocres (val)
- **Capacité prédictive** : Limitée

Modèle : 108 valeurs pour cal. et 109 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	Spectre brut*	6	0.63	0.07	0.22	0.45	0.63	-0.68	0.42	-0.47	0.71	0.24	0.59	-0.21
	Spectre compensé MSC	5	0.35	0.06	0.29	0.38	0.35	-0.23	0.08	-0.66	0.42	0.19	0.30	-0.16
	Spectre compensé Dérivé 1	3	0.54	0.04	0.24	0.44	0.54	-0.62	0.31	-0.41	0.63	0.19	0.51	-0.20
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut	5	0.51	0.03	0.25	0.64	0.51	-2.48	0.23	-0.68	0.6	-0.12	0.46	-0.81
	Spectre compensé MSC	3	0.13	0.03	0.34	0.35	0.13	-0.04	0.07	-0.29	0.09	-0.09	0.10	-0.10
	Spectre compensé Dérivé 1	3	0.51	0.02	0.25	0.59	0.51	-1.95	0.27	-0.48	0.59	-0.02	0.47	-0.61
Sélection de variables GA-PLS	Spectre brut	Non concluant												
	Spectre compensé Dérivé 1	3	0.58	0.04	0.23	0.47	0.58	-0.88	0.32	-0.66	0.66	0.17	0.53	-0.33
Modèle s::can	Correction locale	Non disponible												
	Modèle global	Non disponible												

Illustration 96 - ESU - Chenecey-Buillon - Azote Kjeldahl- Indicateurs des performances des modèles

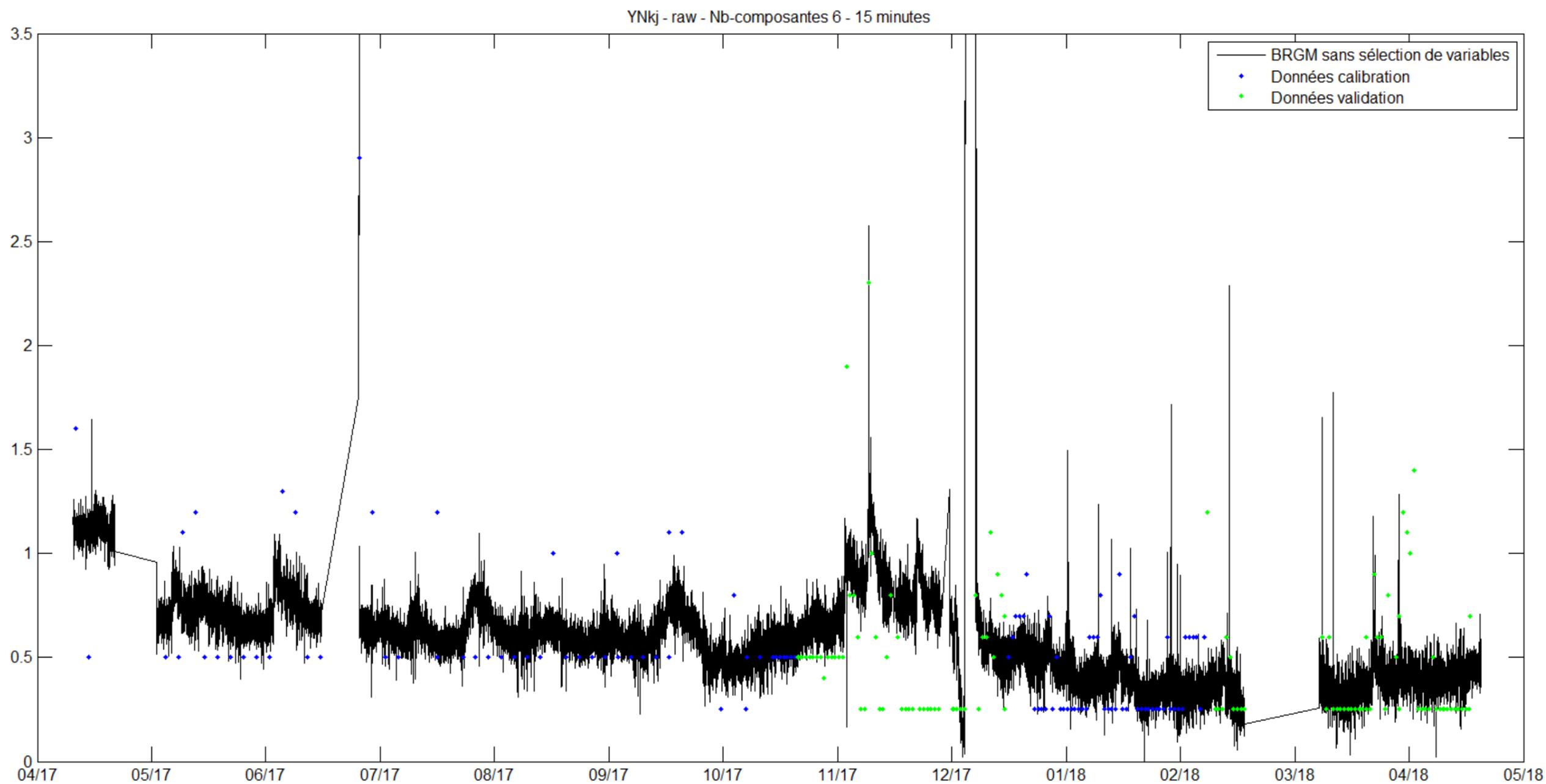


Illustration 97 - ESU - Chenecey-Buillon - Azote Kjeldahl - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes

c) PO<sub>4</sub>

## Analyse des performances (Illustration 98)

Les modèles basés sur le spectre brut et la dérivé première du spectre sans sélection de variables montrent des performances très élevées sur l'intervalle de calibration et faibles sur l'intervalle de validation. La compensation du spectre MSC n'améliore pas les performances et est donc non pertinente. La sélection de variables GA-PLS (et dans une moindre mesure la BI-PLS) sur la dérivé première du spectre permet d'améliorer sensiblement les performances sur l'intervalle de validation (performances modérées) avec des performances similaires sur l'intervalle de calibration (performances très élevées).

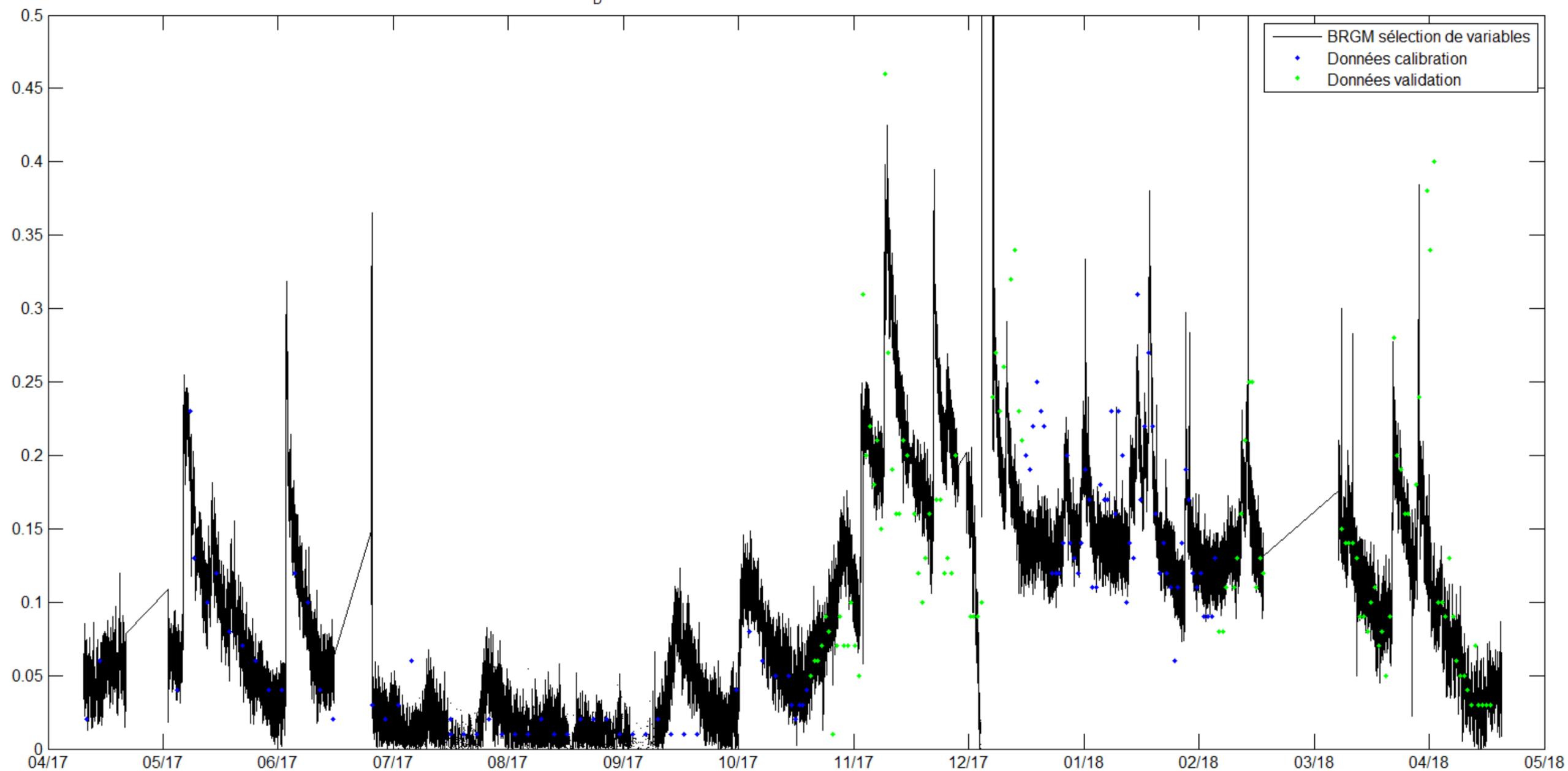
## Analyse graphique (Illustration 99)

Les sorties du modèle, légèrement bruitées à l'image des mesures de concentrations, reproduisent correctement le signal moyen ainsi que les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude sont partiellement simulés avec de nombreuses sous ou surestimations.

- **Meilleur modèle** : Spectre compensé Dérivé 1 avec sélection de variables GA-PLS
- **Modèle alternatif** : Néant
- **Performances** : Très élevées (cal) et modérées (val)
- **Capacité prédictive** : Bonne

Modèle : 102 valeurs pour cal. et 103 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	Spectre brut	6	0.84	0.22	0.03	0.09	0.84	0.17	0.55	0.09	0.85	0.38	0.77	0.22
	Spectre compensé MSC	5	0.75	0.18	0.04	0.09	0.74	0.12	0.7	0.1	0.74	0.21	0.73	0.15
	Spectre compensé Dérivé 1	8	0.94	0.2	0.02	0.1	0.94	0	0.74	0.11	0.94	0.42	0.89	0.18
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut	4	0.69	0.21	0.04	0.09	0.69	0.2	0.58	0.22	0.74	0.22	0.68	0.21
	Spectre compensé MSC	6	0.79	0.05	0.03	0.1	0.79	-0.14	0.27	-0.04	0.81	0.1	0.66	-0.01
	Spectre compensé Dérivé 1	2	0.69	0.36	0.04	0.08	0.69	0.3	0.65	0.46	0.73	0.28	0.69	0.35
Sélection de variables GA-PLS	<b>Spectre compensé Dérivé 1*</b>	<b>4</b>	<b>0.81</b>	<b>0.26</b>	<b>0.03</b>	<b>0.1</b>	<b>0.81</b>	<b>0.05</b>	<b>0.61</b>	<b>0.51</b>	<b>0.83</b>	<b>0.5</b>	<b>0.76</b>	<b>0.33</b>
Modèle s::can	Correction locale	Non disponible												
	Modèle global	Non disponible												

Illustration 98 - ESU - Chenecey-Buillon – PO<sub>4</sub> - Indicateurs des performances des modèles

YPO<sub>4</sub> iff1 - diff1 - Nb-composantes-sélection-variables 4 - 15 minutes*Illustration 99 - ESU - Chenecey-Buillon - PO<sub>4</sub> - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes*

## d) Phosphore total

## Analyse des performances (Illustration 100)

Les modèles basés sur le spectre brut et la dérivé première du spectre sans sélection de variables montrent des performances très élevées sur l'intervalle de calibration et faibles sur l'intervalle de validation. La compensation du spectre MSC n'améliore pas les performances et est donc non pertinente. La sélection de variables GA-PLS (et dans une moindre mesure la BI-PLS) sur la dérivé première du spectre permet d'améliorer sensiblement les performances sur l'intervalle de validation (performances modérées) avec une légère dégradation des performances sur l'intervalle de calibration (performances élevées).

## Analyse graphique (Illustration 101)

Les sorties du modèle, légèrement bruitées à l'image des mesures de concentrations, reproduisent correctement le signal moyen ainsi que les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude sont partiellement simulés avec de nombreuses sous ou surestimations.

- **Meilleur modèle** : Spectre compensé Dérivé 1 avec sélection de variables GA-PLS
- **Modèle alternatif** : Spectre compensé Dérivé 1 sans sélection de variables
- **Performances** : Elevées (cal) et Modérées (val)
- **Capacité prédictive** : Bonne

Modèle : 102 valeurs pour cal. et 103 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	Spectre brut	7	0.85	0.2	0.01	0.05	0.85	0.14	0.72	-0.18	0.89	0.36	0.83	0.13
	Spectre compensé MSC	5	0.69	0.18	0.02	0.05	0.69	0.11	0.53	-0.48	0.73	0.2	0.66	0.00
	<b>Spectre compensé Dérivé 1*</b>	<b>6</b>	<b>0.89</b>	<b>0.18</b>	<b>0.01</b>	<b>0.06</b>	<b>0.89</b>	<b>0.05</b>	<b>0.41</b>	<b>0.35</b>	<b>0.92</b>	<b>0.39</b>	<b>0.78</b>	<b>0.24</b>
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut	3	0.67	0.12	0.02	0.05	0.67	0.1	0.61	0.07	0.72	0.08	0.67	0.09
	Spectre compensé MSC	6	0.74	0.03	0.02	0.06	0.74	-0.21	0.63	-0.39	0.76	0.03	0.72	-0.14
	Spectre compensé Dérivé 1	2	0.66	0.33	0.02	0.05	0.66	0.26	0.62	0.44	0.72	0.22	0.67	0.32
Sélection de variables GA-PLS	<b>Spectre compensé Dérivé 1*</b>	<b>4</b>	<b>0.76</b>	<b>0.27</b>	<b>0.02</b>	<b>0.05</b>	<b>0.76</b>	<b>0.2</b>	<b>0.53</b>	<b>0.57</b>	<b>0.79</b>	<b>0.46</b>	<b>0.71</b>	<b>0.37</b>
Modèle s::can	Correction locale	Non disponible												
	Modèle global													

Illustration 100 - ESU - Chenecey-Buillon – Phosphore total- Indicateurs des performances des modèles

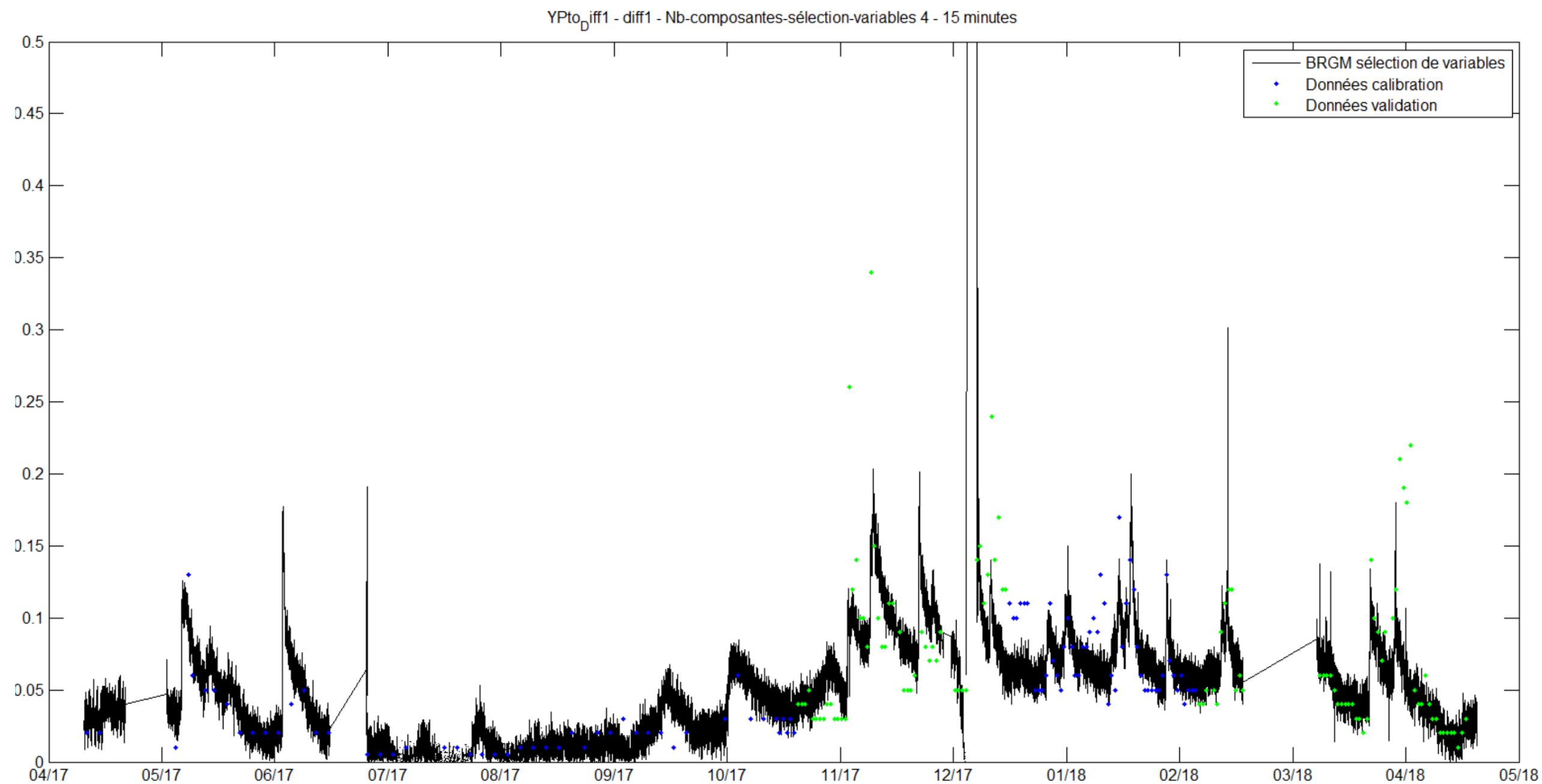


Illustration 101 - ESU - Chenecey-Buillon - Phosphore total- Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes

## e) COT

## Analyse des performances (Illustration 92)

)

Les modèles basés sur le spectre brut et la dérivé première du spectre sans sélection de variables montrent des performances très élevées sur l'intervalle de calibration et modérées à faibles sur l'intervalle de validation. La compensation du spectre MSC n'améliore pas les performances et est donc non pertinente. Les modèles avec sélection de variables permettent en général d'améliorer sensiblement les performances sur l'intervalle de validation (performances faibles à modérées) mais au détriment des performances sur l'intervalle de calibration (performances élevées).

- **Meilleur modèle** : Spectre brut sans sélection de variables
- **Modèle alternatif** : Néant
- **Performances** : Elevées (cal) et Modérées (val)
- **Capacité prédictive** : Bonne

## Analyse graphique (Illustration 103)

Les sorties du modèle, légèrement bruitées, reproduisent convenablement le signal moyen ainsi que les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude sont généralement convenablement simulés malgré des sous et surestimations constatées. Le modèle s::can corrigé localement ne parvient pas reproduire les variations de base du COT.

Modèle : 102 valeurs pour cal. et 103 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	Spectre brut*	8	0.77	0.35	0.45	1.1	0.77	0.31	0.75	0.29	0.83	0.48	0.78	0.36
	Spectre compensé MSC	6	0.63	0.22	0.57	1.2	0.63	0.18	0.66	0.24	0.71	0.37	0.66	0.25
	Spectre compensé Dérivé 1	7	0.82	0.21	0.4	1.33	0.82	-0.01	0.78	-0.09	0.87	0.43	0.82	0.14
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut	4	0.48	0.5	0.68	0.98	0.48	0.46	0.42	0.42	0.57	0.42	0.49	0.45
	Spectre compensé MSC	4	0.34	0.17	0.76	1.21	0.34	0.17	0.34	0.15	0.41	0.14	0.36	0.16
	Spectre compensé Dérivé 1	3	0.43	0.41	0.71	1.03	0.43	0.4	0.34	0.4	0.51	0.43	0.43	0.41
Sélection de variables GA-PLS	Spectre brut	4	0.65	0.3	0.56	1.11	0.65	0.3	0.63	0.27	0.72	0.36	0.66	0.31
	Spectre compensé Dérivé 1	8	0.59	0.46	0.6	0.98	0.59	0.45	0.53	0.25	0.67	0.49	0.60	0.41
Modèle s::can	Correction locale		0.01	0.1	0.94	1.31	0.01	0.02	0	0.02	-0.28	-0.17	-0.06	-0.01
	Modèle global		0.01	0.1	19.31	18.74	-420.2	-198.98	-49.73	-32.86	-8.68	-4.66	-119.65	-59.10

Illustration 102 - ESU - Chenecey-Buillon - COT - Indicateurs des performances des modèles

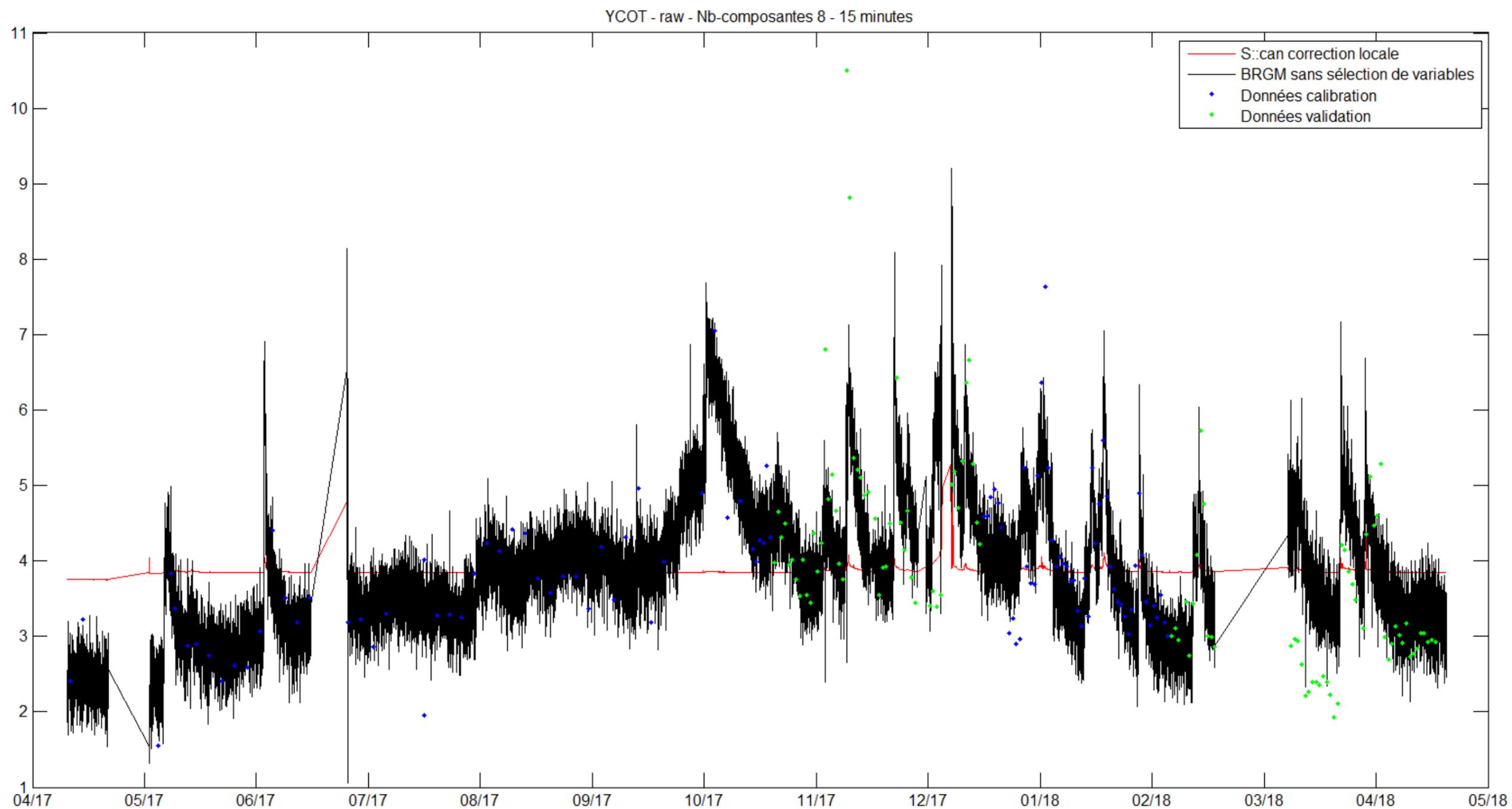


Illustration 103 - ESU - Chenecey-Buillon - COT- Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes

## f) MES

**Remarque: Paramètre non programmé sur la sonde s::can, utilisation de la sortie turbidité du modèle global de la sonde SCAN corrigée localement avec les concentrations en MES pour comparaison**

Analyse des performances (Illustration 104)	Analyse graphique (Illustration 95)
Le modèle sans sélection de variables montre des performances excellentes sur l'intervalle de calibration et très élevées sur l'intervalle de validation. La sélection de variables n'améliore pas les performances et est donc non pertinente.	Les sorties du modèle reproduisent correctement le signal moyen ainsi que les variations de base. Les pics de moyenne et de forte amplitude sont correctement simulés. Le modèle S::CAN corrigé localement ne parvient pas à reproduire le signal.
<ul style="list-style-type: none"> <li>→ <b>Meilleur modèle</b> : Spectre brut sans sélection de variables</li> <li>→ <b>Modèle alternatif</b> : Néant</li> <li>→ <b>Performances</b> : Excellentes (cal) et très élevées (val)</li> <li>→ <b>Capacité prédictive</b> : Très bonne</li> </ul>	

Modèle : 16 valeurs pour cal. et 17 valeurs pour val.		Composante	R <sup>2</sup> Cal	R <sup>2</sup> Val	RMSE Cal	RMSE Val	Nash Cal	Nash Val	Nash-log Cal	Nash-log Val	KGE Cal	KGE Val	Moy. Cal	Moy. Val
Sans sélection de variables	Spectre brut*	6	0.99	0.91	0.41	8.13	0.99	0.69	0.89	0.55	1.00	0.42	0.99	0.91
Sélection de variables BI-PLS	Spectre brut	2	0.90	0.86	1.77	11.30	0.88	0.42	0.48	0.29	0.82	0.17	0.90	0.86
Sélection de variables GA-PLS	Spectre brut		Non concluant											
Modèle s::can	Correction locale		0.03	0.45	4.83	14.87	0.03	-0.08	-0.28	0.03	-0.16	-0.16	0.03	0.45
	Modèle global		0.03	0.45	156.03	165.79	-1008.57	-133.41	-19.15	-8.33	-41.16	-14.09	0.03	0.45

Illustration 104 - ESU - Chenecey-Buillon – MES - Indicateurs des performances des modèles

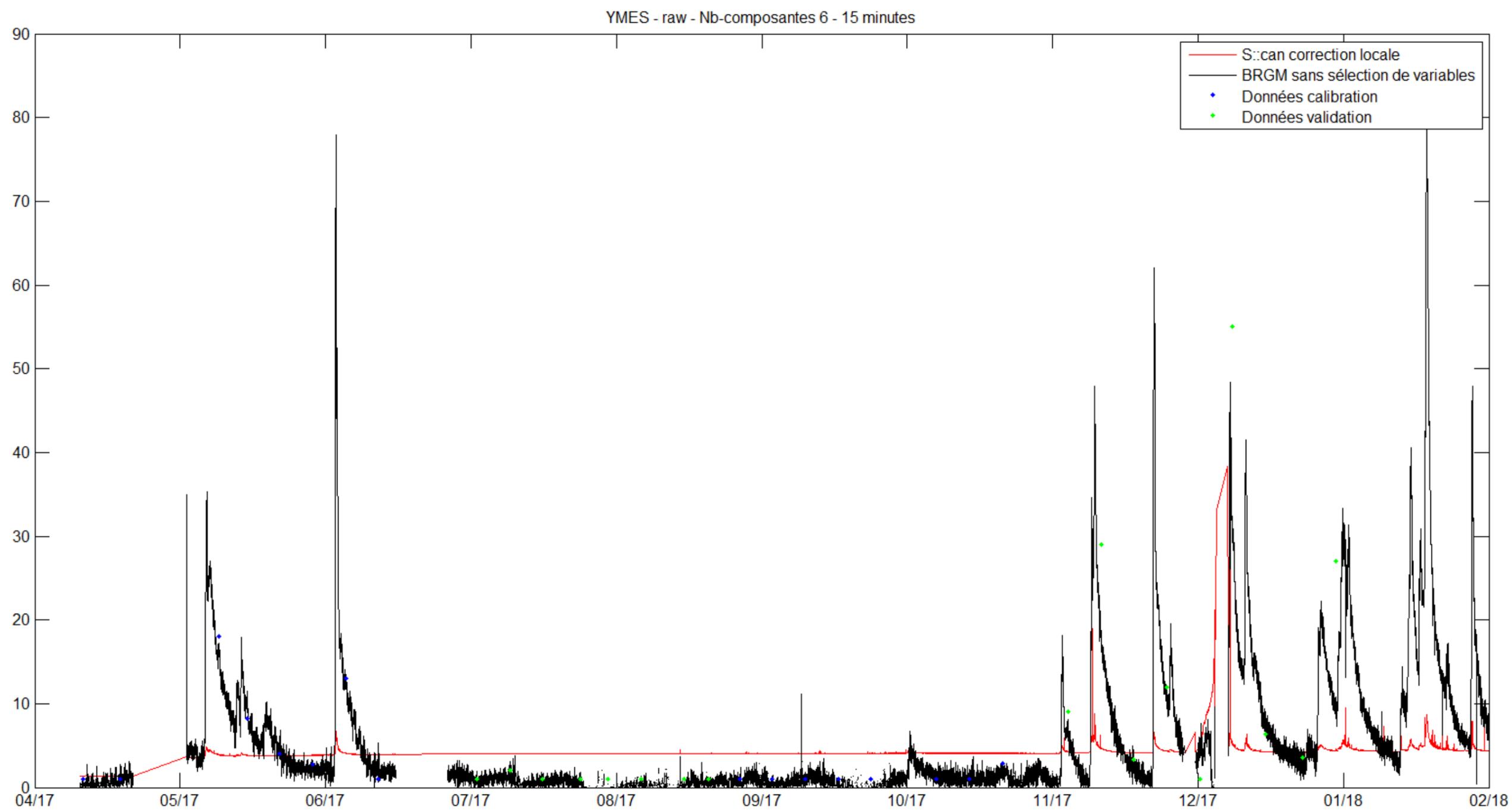


Illustration 105 - ESU - Chenecey-Buillon - MES - Meilleure calibration du spectromètre – fréquence 15 minutes

## 7- RESULTATS DE LA CALIBRATION OPERATIONNELLE A CHENECEY-BUILLON

La calibration opérationnelle a été réalisée pour les ESU à Chenecey-Buillon afin de tester l'influence de la répartition et du nombre des données de calibration sur les performances du modèle Spectre-Concentration. Cette calibration s'insère dans le cadre de la tâche du projet QUARSTIC sur les « Préconisations pour l'optimisation du réseau et son développement sur les rivières comtoises » (voir Chapitre 6). La calibration opérationnelle a été réalisée sur les  $\text{NO}_3$ ,  $\text{PO}_4$  et COT en considérant 6 scénarii opérationnels différents. La calibration opérationnelle n'a pas été testée sur NTK compte tenu de la capacité prédictive limitée des modèles pour ce paramètre (voir section précédente). Le phosphore total présentant une dynamique très similaire au  $\text{PO}_4$  n'a également pas été testé. Enfin la fréquence hebdomadaire des analyses en MES sur le projet QUARSTIC présente un intérêt limité pour le test des différents scénarios de calibration opérationnelle et ce paramètre n'a donc pas été testé.

### 7.1- $\text{NO}_3$ (Illustration 96 et 97)

Les performances du modèle BRGM sont peu affectées par les différents scénarios de la calibration opérationnelle. La sonde SCAN permet, même avec un nombre réduit de valeurs pour la calibration (Scénario 6), de produire un modèle robuste et fiable avec d'excellentes performances. La correction locale du modèle scan produit également une modélisation fidèle des dynamiques de concentration des  $\text{NO}_3$  quel que soit le scénario. Le bruit des sorties modèles est sensiblement similaire sur les 6 scénarios de calibration, le modèle SCAN étant toujours plus bruité que le modèle développé dans le projet QUARSTIC.

La sonde SCAN permet une modélisation fidèle et correcte des dynamiques de concentration en  $\text{NO}_3$  et ce même avec un nombre très limité de données pour la calibration permettant un effort analytique minime pour son installation et sa calibration sur un autre site.

### 7.2 $\text{PO}_4$ (Illustration 96 et 98)

Les résultats de la calibration opérationnelle sont quelque peu surprenants au premier abord. En effet, les scénarios 4 à 6 produisent de meilleures performances que les scénarios 1 à 3. Ce résultat est contre intuitif car ce sont les scénarios avec un nombre limité de données de calibration qui produisent de meilleurs performances.

Cependant en analysant les graphiques, les 6 premiers mois de données présentent de très faibles concentrations avec peu de variations (basses eaux). Par conséquent ces écarts de performances s'expliquent très probablement par un sur-apprentissage du modèle PLSR du signal des faibles concentrations qui produit un modèle peu prédictif lors des hautes-eaux marquée par des concentrations et variations plus marquées. La calibration avec des fréquences régulières permet une répartition homogène des données de calibration sur les dynamiques basses-eaux et hautes-eaux et ainsi de produire un modèle avec de meilleures capacités prédictives. Cette dernière calibration néanmoins produit des sorties modèles plus bruitées qui peuvent expliquer en partie les meilleures performances.

### 7.3- COT (Illustration 96 et 99)

Les performances du modèle développées dans le cadre du projet QUARSTIC sont significativement meilleures pour les 3 premiers scénarios présentant de nombreuses données

de calibration sur les 6 premiers mois. Cette période peut être suivi de mesures de contrôle hebdomadaires à bimensuels, les performances n'étant pas significativement différentes. Le modèle s::can corrigé localement ne parvient pas reproduire le signal moyen et les variations base du COT et n'est pas pertinent sur les ESO/ESU testées.

SCENARIO	Indicateurs de performance	<b>NO<sub>3</sub></b>							<b>PO<sub>4</sub></b>							<b>COT</b>						
		SCAN		Modèle BRGM - Dérivé 1 du spectre					SCAN		Modèle BRGM - Dérivé 1 du spectre					SCAN		Modèle BRGM - Spectre brut				
		Cal	Val	Cal	Val	Comp.	Moyenne Val hors RMSE	Rang	Cal	Val	Cal	Val	Comp.	Moyenne Val hors RMSE	Rang	Cal	Val	Cal	Val	Comp.	Moyenne Val hors RMSE	Rang
<b>Scénario 1 :</b> Calibration de 1 à 4 jours sur 6 mois puis avec mesures de contrôle tous les 7 jours	R2	0.97	0.96	0.99	0.99	2	Calibration:	2	<b>NON DISPONIBLE</b>	0.84	0.34	3	Calibration:	4	0.06	0.14	0.86	0.41	8	Calibration:	<u>1</u>	
	RMSE	0.26	0.42	0.14	0.23		81 valeurs			0.03	0.08		82 valeurs		0.80	1.22	0.31	1.03		82 valeurs		
	Nash	0.97	0.96	0.99	0.99		Validation:			0.84	0.23		Validation:		0.06	0.14	0.86	0.39		Validation:		122 valeurs
	Nash log	0.96	0.97	0.99	0.99		119 valeurs			0.61	0.42		122 valeurs		0.07	0.15	0.83	0.48		122 valeurs		
	KGE	0.98	0.97	0.99	0.97		0.98			0.88	0.37		0.34		-0.06	0.08	0.90	0.48		0.44		
<b>Scénario 2 :</b> Calibration de 1 à 4 jours sur 6 mois puis avec mesures de contrôle tous les 14 jours	R2	0.97	0.96	0.99	0.99	2	Calibration:	3		0.88	0.30	3	Calibration:	6	0.09	0.13	0.77	0.27	6	Calibration:	2	
	RMSE	0.26	0.41	0.11	0.29		71 valeurs			0.02	0.08		71 valeurs		0.81	1.19	0.41	1.15		71 valeurs		
	Nash	0.97	0.96	0.99	0.98		Validation:			0.88	0.12		Validation:		0.09	0.13	0.77	0.19		Validation:		122 valeurs
	Nash log	0.96	0.97	0.99	0.98		129 valeurs			0.57	0.26		133 valeurs		0.08	0.14	0.72	0.34		122 valeurs		
	KGE	0.98	0.96	1.00	0.92		0.97			0.91	0.32		0.25		0.00	0.14	0.83	0.45		0.31		
<b>Scénario 3 :</b> Calibration de 1 à 4 jours sur 6 mois puis avec mesures de contrôle tous les 30 jours	R2	0.96	0.97	0.99	0.98	2	Calibration:	3		0.85	0.35	2	Calibration:	5	0.07	0.13	0.88	0.17	8	Calibration:	5	
	RMSE	0.25	0.41	0.10	0.30		65 valeurs			0.02	0.08		65 valeurs		0.82	1.19	0.29	1.38		65 valeurs		
	Nash	0.96	0.96	0.99	0.98		Validation:			0.85	0.18		Validation:		0.07	0.11	0.88	-0.20		Validation:		139 valeurs
	Nash log	0.96	0.97	0.99	0.98		135 valeurs			0.55	0.40		139 valeurs		0.06	0.13	0.87	0.28		139 valeurs		
	KGE	0.97	0.95	1.00	0.93		0.97			0.89	0.39		0.33		-0.03	0.18	0.91	0.41		0.16		
<b>Scénario 4 :</b> Calibration avec mesures de contrôle à une fréquence de 7 jours seulement	R2	0.97	0.96	0.99	0.99	2	Calibration:	<u>1</u>	0.90	0.51	3	Calibration:	<u>1</u>	0.22	0.12	0.99	0.23	10	Calibration:	3		
	RMSE	0.31	0.39	0.17	0.21		44 valeurs		0.02	0.07		46 valeurs		0.70	1.18	0.08	1.28		46 valeurs			
	Nash	0.97	0.96	0.99	0.99		Validation:		0.90	0.47		Validation:		0.22	0.07	0.99	-0.09		Validation:		158 valeurs	
	Nash log	0.96	0.96	0.99	0.99		156 valeurs		0.87	0.67		158 valeurs		0.20	0.14	0.99	0.25		158 valeurs			
	KGE	0.98	0.97	0.99	0.99		0.99		0.93	0.56		0.55		0.25	0.20	0.99	0.48		0.22			
<b>Scénario 5 :</b> Calibration avec mesures de contrôle à une fréquence de 14 jours seulement	R2	0.97	0.97	0.99	0.99	2	Calibration:	2	0.96	0.48	3	Calibration:	2	0.28	0.12	0.79	0.19	5	Calibration:	4		
	RMSE	0.29	0.38	0.12	0.24		25 valeurs		0.02	0.07		25 valeurs		0.73	1.13	0.39	1.23		25 valeurs			
	Nash	0.97	0.96	0.99	0.98		Validation:		0.96	0.43		Validation:		0.28	0.08	0.79	-0.08		Validation:		179 valeurs	
	Nash log	0.95	0.97	0.99	0.99		175 valeurs		0.87	0.58		179 valeurs		0.25	0.14	0.75	0.21		179 valeurs			
	KGE	0.98	0.96	1.00	0.95		0.98		0.95	0.46		0.49		0.34	0.19	0.85	0.43		0.19			
<b>Scénario 6 :</b> Calibration avec mesures de contrôle à une fréquence de 30 jours seulement	R2	0.97	0.97	1.00	0.98	2	Calibration:	4	1.00	0.49	6	Calibration:	3	0.19	0.13	0.95	0.06	6	Calibration:	6		
	RMSE	0.28	0.41	0.08	0.29		13 valeurs		0.00	0.07		13 valeurs		0.67	1.12	0.17	1.44		13 valeurs			
	Nash	0.97	0.96	1.00	0.98		Validation:		1.00	0.42		Validation:		0.19	0.09	0.95	-0.52		Validation:		191 valeurs	
	Nash log	0.95	0.97	1.00	0.98		188 valeurs (93.53%)		1.00	0.47		191 valeurs		0.23	0.14	0.94	-0.30		191 valeurs			
	KGE	0.98	0.89	1.00	0.91		0.96		1.00	0.48		0.47		0.20	0.13	0.96	0.24		-0.13			
<b>Période de calibration : 11-Apr-2017 - 01-Nov-2017</b>																						
<b>Période de validation : 02-Nov-2017 - 24-Apr-2018</b>																						

Illustration 106 – Tableau de synthèse des résultats de la calibration opérationnelle pour la station de Chenecey-Buillon

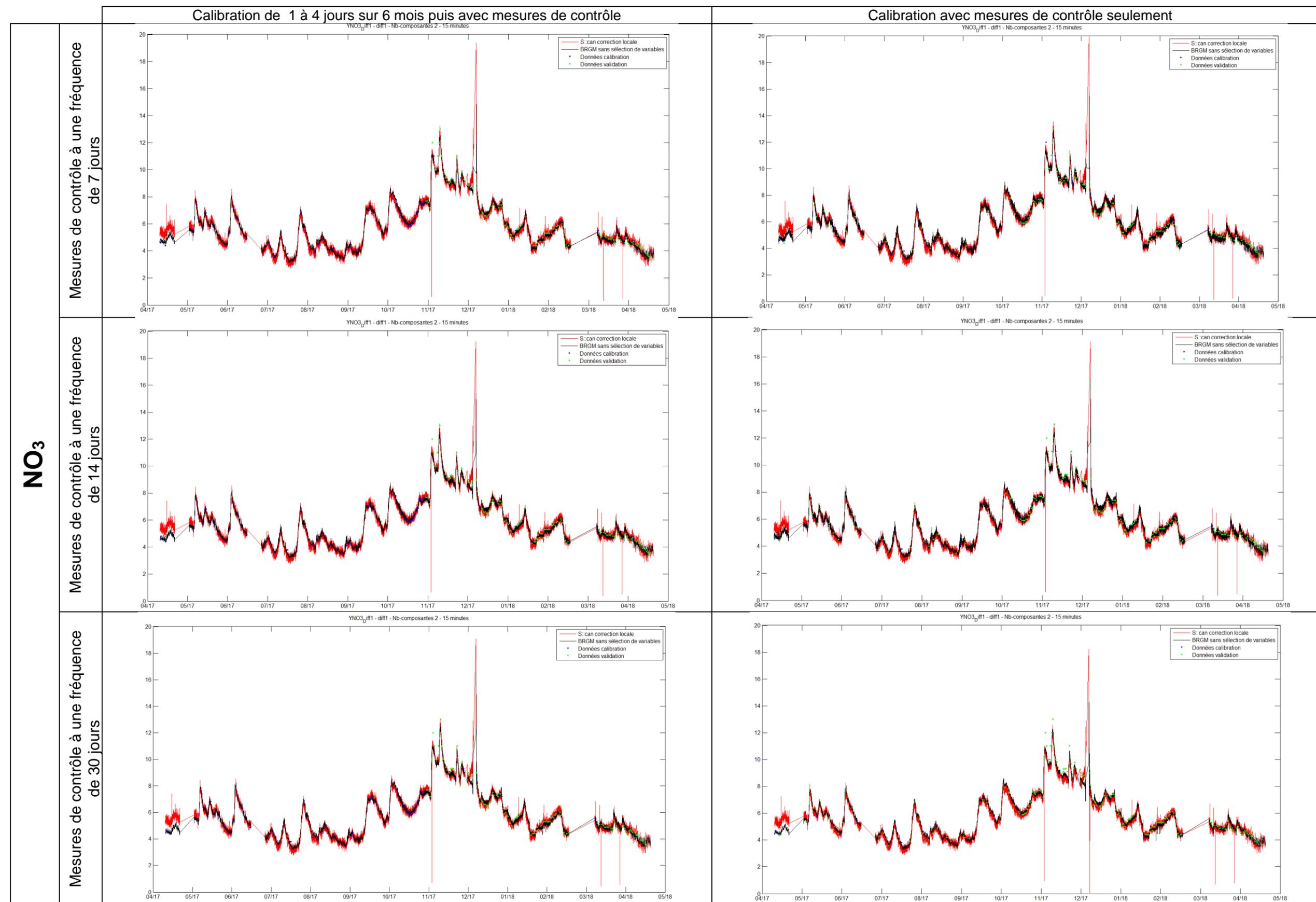
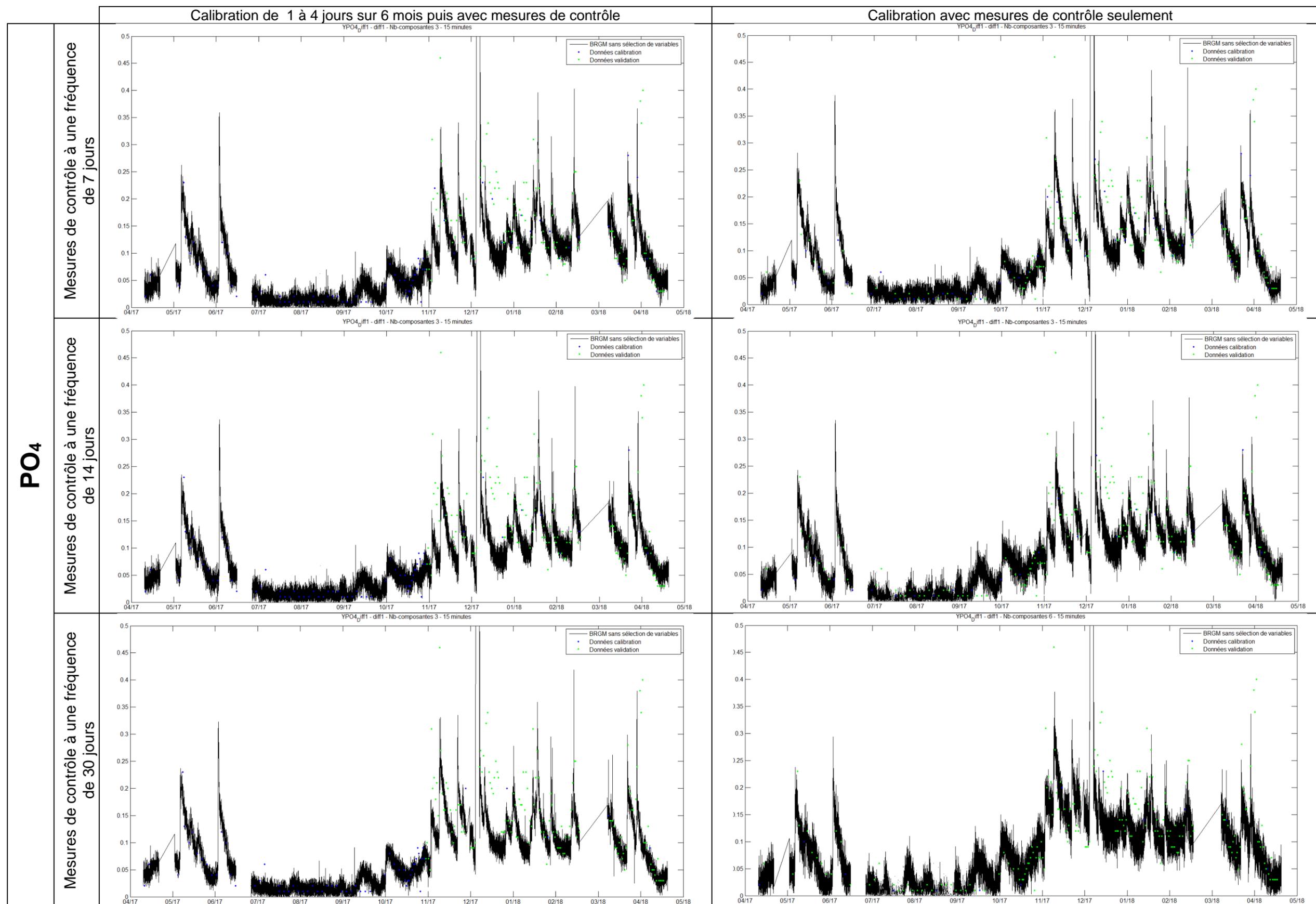


Illustration 107 – Calibration opérationnelle : résultats graphiques pour le NO<sub>3</sub>

Illustration 108 – Calibration opérationnelle : résultats graphiques pour le PO<sub>4</sub>

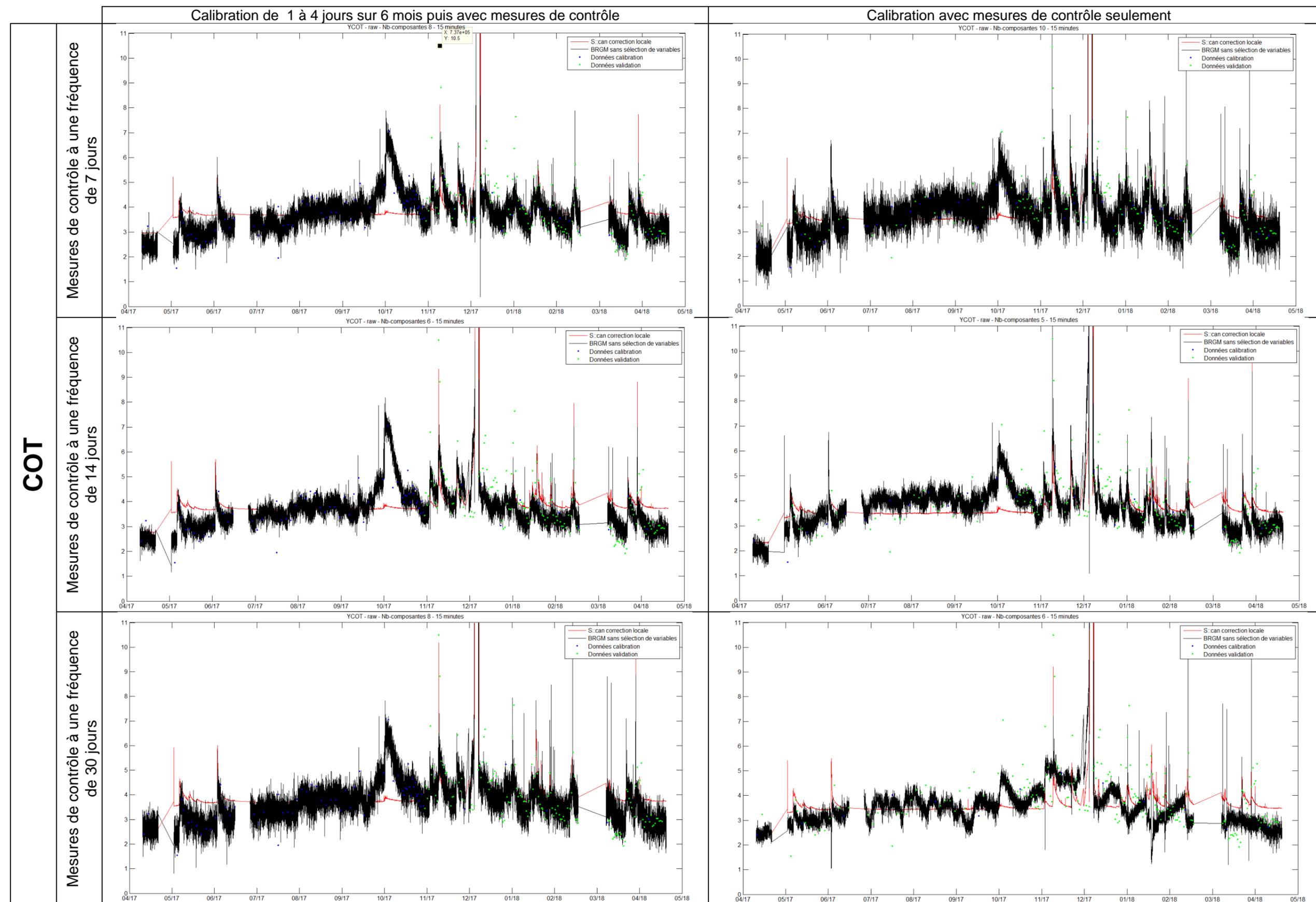


Illustration 109 – Calibration opérationnelle : résultats graphiques pour le COT

## SYNTHESE DES PERFORMANCES DE LA SONDE ET DES MODELES DE CALIBRATION

Paramètre	Eaux souterraines : source de la Loue			Eaux de surface : Chenecey-Buillon			Opérationnalité - : non opérationnel + : concentrations moyennes ++ : et variations de base +++ : et amplitudes des pics		Fréquence analytique pour la calibration en ESU
	Modèle retenu	Performances	Capacité prédictive	Modèle retenu	Performances	Capacité prédictive	Suivi Infra-journalier à journalier	Suivi Hebdomadaire à mensuel	
<b>NO<sub>3</sub></b>	Spectre compensé Dérivé 1 sans sélection de variable	Excellentes (cal et val)	Très bonne	Spectre compensé Dérivé 1 sans sélection de variables	Excellentes (cal) et très élevées (val)	Très bonne	ESO : +++ ESU : +++	ESO : +++ ESU : +++	Mesures de contrôle hebdomadaires à mensuelles
<b>Azote Kjeldahl</b>	Spectre compensé Dérivé 1 sans sélection de variables	Elevée (cal) et médiocres (val)	Nulle	Spectre brut sans sélection de variable	Modérées (cal) et médiocres (val)	Limitée	ESO : - ESU : -	ESO : - ESU : -	Non évaluée
<b>PO<sub>4</sub></b>	Spectre compensé Dérivé 1 sans sélection de variables	Elevée (cal) et médiocres (val)	Nulle	Spectre compensé Dérivé 1 avec sélection de variables GA-PLS	Très élevées (cal) et modérées (val)	Bonne	ESO : - ESU : ++	ESO : + ESU : +++	Mesures de contrôle hebdomadaires à mensuelles
<b>Phosphore total</b>	Spectre brut avec sélection de variables GA-PLS	Elevées (cal) et faibles (val)	Moyenne	Spectre compensé Dérivé 1 avec sélection de variables GA-PLS	Elevées (cal) et Modérées (val)	Bonne	ESO : + ESU : ++	ESO : ++ ESU : +++	Non évalué mais très probablement similaire à PO <sub>4</sub>
<b>COT</b>	Spectre compensé Dérivé 1 avec sélection de variables GA-PLS	Très élevées (cal) et modérées (val)	Moyenne	Spectre brut sans sélection de variables	Elevées (cal) et Modérées (val)	Bonne	ESO : + ESU : ++	ESO : ++ ESU : +++	Mesures de contrôle de 1 à 4 jours sur une période recoupant les basses eaux et hautes eaux puis hebdomadaires à mensuelles
<b>MES</b>	Spectre brut sans sélection de variable	Elevées (cal et val)	Bonne	Spectre brut sans sélection de variables	Très élevées (cal) et élevées (val)	Très bonne	ESO : ++ ESU : +++	ESO : ++ ESU : +++	Non évaluée

Illustration 110 – Synthèse des performances de la sonde spectrométrique





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

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