Importance de la composante analytique dans la fiabilité de l'interprétation d'un traçage

Nevila Jozja

Environnement, Traçage et Détection – Polytech'Orléans – 8 rue Léonard de Vinci – 45072 Orléans cedex 2 – nevila.jozja@univ-orleans.fr

I. INTRODUCTION

L'utilisation des traceurs artificiels en hydrogéologie est une technique forte ancienne. L'analyse de nombreuses expériences effectuées tout au long de ces années ainsi que le développement de l'approche interprétative (avec ou sans modèle) permettent de mettre plus en avant l'intérêt, l'efficacité et les perspectives de l'outil traçage (6). Notamment en milieu karstique, les *traçages artificiels* restent essentiels pour délimiter les systèmes hydrogéologiques et évaluer les caractéristiques du transit à partir de la Distribution des Temps de Séjour (D.T.S.). Même si c'est dans les milieux karstiques et fracturés que se rencontre la plus grande variété d'applications des traçages, ils ne sont, pour autant, pas limités à ce type de milieu.

La demande croissante pour de telles expertises, et l'attention de plus en plus accentuée portée aux aspects quantitatifs exigent une maîtrise de tous les éléments qui peuvent limiter l'interprétation. Le but de cette communication est de montrer que l'optimisation des résultats d'un traçage passe nécessairement par la prise en considération de la composante analytique, souvent négligée par les praticiens. Celle-ci ne traitera que du cas des traceurs fluorescents.

II. IDENTIFICATION DU SIGNAL DE RESTITUTION : DIFFICULTES RENCONTREES

Suite au comportement et à la réactivité des traceurs fluorescents dans le milieu naturel, ainsi qu'aux interactions avec les roches de l'aquifère, l'évaluation précise d'une restitution rencontre quelques difficultés expérimentales.

II.1. Différentes composantes du signal brut de fluorescence

Lors de la recherche d'un traceur au laboratoire, le signal brut que nous analysons est la somme de trois composantes (5) :

- i) la fraction de lumière d'excitation diffusée par l'eau et les particules en suspension à la longueur d'onde d'émission du traceur recherché ;
- ii) la lumière émise par la fluorescence des substances présentes autres que le traceur dans l'eau analysée ;
- iii) la lumière émise par la fluorescence du traceur qui constitue le signal *vrai* ou *net*.

La difficulté est d'isoler la dernière composante qui correspond à la restitution vraie du signal et qui constitue l'objet même de la mesure.

Le cumul des deux premières composantes constitue ce qu'on appelle « le bruit de fond ». Plus précisément, les deux sources majeures du bruit de fond sont la fluorescence naturelle et les matières particulaires et colloïdales en suspension, toutes deux fortement corrélées à la matière organique transportée par l'eau.

L'intensité de la contribution de la fraction de lumière diffusée au signal brut dépend aussi des caractéristiques du spectrofluorimètre, notamment de la résolution autorisée par l'appareil dans la sélection des longueurs d'onde d'excitation et d'émission.

Un bruit de fond élevé peut masquer les faibles concentrations de traceur tandis que sa variabilité peut donner l'impression d'une fausse restitution (1 ; 5 ; 8).

II.2. Exemple où l'existence du bruit de fond masque le signal du traceur

La figure 1 montre le spectre d'excitation d'un échantillon d'eau déminéralisée. (Rappel : Spectre d'excitation est la courbe intensité de la lumière émise par une substance éclairée (ou excitée) à diverses longueurs d'onde et mesurée à une longueur d'onde fixe correspondant à la longueur d'onde d'émission de la substance, dans une direction perpendiculaire à celle de la radiation d'excitation de la longueur d'onde de la radiation d'excitation).

La longueur d'onde d'émission est fixée à 585 nm (longueur d'onde d'émission de fluorescence de la sulforhodamine B). Ce spectre d'excitation, pour une longueur d'onde d'émission donnée, ne diffuse aucune radiation de fluorescence à 565 nm, qui est la longueur d'onde caractéristique d'excitation de la sulforhodamine B. Il n'y a donc aucune trace du traceur recherché dans l'eau déminéralisée (figure 1).



Figure 1 : Spectre d'excitation pour l'eau Déminéralisée

Figure 2 : Spectre d'excitation – bruit de fond faible

Sur la figure 2 est rapporté le spectre d'excitation d'un échantillon d'une eau naturelle où la présence de bruit de fond est négligeable. Malgré l'intensité très faible du signal à la longueur d'onde d'excitation de la sulforhodamine B, la résolution du spectroflurimètre Hitachi-2500 nous autorise à conclure à la présence du traceur. Tandis que sur la figure 3, à ce spectre d'excitation présenté sur la figure 2, nous avons superposé le spectre d'excitation d'un autre échantillon d'une eau naturelle qui possède un bruit de fond très élevé. Celui-ci se traduit par la mesure d'une intensité non négligeable à la longueur d'onde d'excitation de la sulforhodamine B (signal brut), laquelle pourrait laisser croire à une restitution. Mais l'analyse spectrale nous montre qu'il est impossible de conclure en la présence ou en l'absence du traceur, faute de pouvoir discerner clairement un pic à la longueur d'excitation. Dans ce cas, l'intensité du bruit de fond masque la présence d'un éventuel faible signal net du traceur (figure 3).



Figure 3 : Spectres d'excitation de deux échantillons naturels : bruit de fond élevé et bruit de fond négligeable

II.3. Deux Exemples où la variabilité du bruit de fond peut donner l'impression d'une fausse restitution

Exemple 1 : L'évaluation précise du signal net peut être mise en cause par la variabilité du bruit de fond. Cette variation peut entraîner une forte incertitude sur la délimitation du signal net et donc sur la forme de la D.T.S. La figure 4 illustre un exemple d'un signal brut avec 3 modes qui aurait pu être interprété comme une restitution d'Amino G. acide. En réalité, les deux premiers modes observés sont liés à l'interférence de pics de turbidité. Les spectres réalisés sur plusieurs échantillons attestent que c'est uniquement le dernier mode qui constitue le signal net de restitution.



Figure 4 : Evolution de l'intensité mesurée à la longueur d'ondes d'émission et d'excitation de l'Amino G. acide (selon P.Muet)

L'évaluation des signaux des traceurs fluorescents, qui présentent des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission proches de celle de la matière organique (Amino. G acide, Naphtionathe, Tinopal etc..) est particulièrement concernée. Mais, cet artefact ne concerne pas que les traceurs fluorescents émettant dans le bleu. D'autres traceurs fluorescents ne sont pas à l'abri de ce genre d'interférences.

Exemple 2 : Une autre difficulté apparaît lors que le signal vrai est de faible intensité et de longue durée (5).

Figure 5 montre la courbe obtenue lors d'un traçage réalisé dans la craie du Gâtinais à l'aide de la rhodamine WT (surveillance à la source de la Nivelle). L'intensité de fluorescence à la longueur d'onde d'émission du traceur augmente régulièrement donnant l'impression d'une vraie restitution. Mais les spectres d'émission et d'excitation montrent l'absence des pics caractéristiques du traceur employé. Le soi-disant signal résulte donc de l'augmentation du bruit de fond en lien avec une augmentation de la turbidité.



Figure 5 : Evolution de l'intensité mesurée à la longueur d'ondes d'émission et d'excitation de la Rhodamine WT (selon M. Lepiller)

III. IMPACT DES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX A LA SENSIBILITE DES SIGNAUX DE RESTITUTION

La sensibilité d'une analyse fluorimétrique dépend à la fois de la capacité du traceur à transformer la fraction de la lumière d'excitation en fluorescence, et de la performance de l'appareil. Destinée à être utilisée dans le milieu naturel, la capacité de fluorescence d'un traceur est susceptible d'être influencée par plusieurs facteurs de ce milieu : lumière, pH, température, salinité, oxygène dissous etc. (4 ; 10)

Smart et Laidlaw, (10) ont étudié au laboratoire le rôle de quelques paramètres environnementaux sur la mesure de la fluorescence. Leurs travaux ont montré que différents phénomènes tels que la lumière, le pH, et la température peuvent influencer la dégradation de

la fluorescence (3). Cependant, il faudra s'attacher à respecter au laboratoire un protocole expérimental qui prenne en compte ces paramètres du milieu naturel.

Comment se traduit concrètement, à l'échelle de laboratoire l'effet de ces paramètres.

Nous avons été confrontés à un tel problème à propos du pH, dans le cadre d'une expertise analytique d'un traçage, effectué à Souillac dans le Lot : un écart important a été constaté entre les concentrations mesurées au spectrofluorimètre et les concentrations compatibles avec un taux de restitution inférieur ou égal à 100 %. Plus exactement, les concentrations mesurées donnaient un taux de restitution de 180 %, bien que les débits de l'exutoire étudiés fussent connus avec une bonne précision. Nous avons recherché des causes pouvant expliquer cette anomalie.

Tout d'abord, l'hypothèse d'une erreur d'étalonnage ou d'un « caprice » instrumental a été totalement exclue après plusieurs répétitions analytiques : répétitions de gammes étalons réalisées par deux manipulateurs différents et mettant en œuvre deux procédures différentes de passages d'échantillons dans l'appareil : un passeur automatique et une cuve manuelle de solution dans l'appareil). Ceci est un phénomène qui nous n'avions pas constaté auparavant. Jusque là, les étalons réalisés à l'aide de l'eau déminéralisée ont toujours donné des résultats en cohérence avec un taux de restitution raisonnable.

Toutefois, certains travaux (2 ; 10, etc.) ont montré que la fluorescéine subit une diminution de fluorescence dans une gamme de pH inférieure à 7,0 (diminution qui atteint 10-20 %), et que cette diminution devient encore plus importante si le pH descend au-dessous de 4,0 (figure 6).



Figure 6 : Courbes d'étalonnage établies à l'eau pour deux pH différents

La mesure du pH de l'eau déminéralisée qui a été employée pour établir l'étalonnage de l'uranine utilisée pour ce traçage, variait entre 5,0 et 6,0. Nous avons refait l'étalonnage en ajustant le pH à 7,5 (valeur proche de celle de l'eau de traçage d'une part, et valeur pour

laquelle il a été établi expérimentalement que la fluorescence de la fluorescéine reste stable, d'autre part).

Plusieurs essais répétés ont montré que l'intensité de la même gamme étalon présente un écart important (d'un facteur 5) à deux *p*H différents (figure 5). Nous en avons donc conclu que l'eau déminéralisée employée pour confectionner les étalons a provoqué une diminution de la puissance de la fluorescence, ce qui a conduit à surestimer les concentrations des échantillons prélevés provenant d'une eau bicarbonatée calcique à pH > 7,5

La fiche de données de cette fluorescéine montre qu'il s'agit bien d'une fluorescéine sodique (uranine) qui normalement ne devrait pas avoir un comportement si sensible aux changements du pH (une diminution inférieure à 10-20 % de sa puissance de fluorescence)¹.

Ce résultat nous incite donc à élaborer la gamme étalon du traceur avec l'eau de l'exutoire surveillé, ou à défaut, de corriger le pH de la gamme étalon pour qu'il soit très proche de celui de l'eau de l'exutoire.

IV. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ADSORPTION DES TRACEURS FLUORESCENTS PAR LES SEDIMENTS DE REMPLISSAGE EN MILIEU KARSTIQUE

La réalisation des traçages à l'aide des traceurs fluorescents conduit, dans certains cas, à des bilans de restitution très déficitaires. Compte tenu de l'incidence que ce phénomène peut avoir sur la forme de la distribution des temps de séjour, qui est à la base de toute l'interprétation d'un traçage, il devient nécessaire s'interroger sur les causes qui conduisent à de tels bilans négatifs. Compte tenu du fait que dans le milieu naturel les traceurs sont en contact permanent avec les roches de l'aquifère et les matières en suspension, une des pistes de recherche consiste à étudier le rôle sur d'éventuels phénomènes d'adsorption/désorption.

Une étude expérimentale de l'adsorption des traceurs fluorescents sur des sédiments de remplissage de deux systèmes karstiques différents a été entreprise dans cette perspective.

Le but a été d'étudier de manière, d'abord, qualitative le phénomène d'adsorption et d'estimer quelle part il prend dans la réduction de la masse de traceur en transit.

Cette étude d'adsorption a été effectuée sur des suspensions des sédiments présents dans deux milieux karstiques différents : le système karstique de Bange-l'Eau-Morte (massif subalpin des Bauges, Savoie et Haute-Savoie), et celui du Causse de Sauveterre. Les traceurs qui ont servi sont les traceurs fluorescents parmi les plus communément utilisés: la sulforhodamine B; la sulforhodamine G; l'éosine ; l'uranine et la rhodamine WT.

IV. 1. Caractérisation des matériaux

Les matériaux que nous avons retenus sont utilisés à l'état naturel et renferment, de ce fait, un certain nombre d'impuretés. Nous avons préféré travailler avec des matériaux bruts pour rester le plus proche possible des conditions naturelles rencontrées par le traceur.

¹ Ne connaissant pas la vraie origine de ce produit, on peut se poser des questions de savoir s'il s'agit vraiment d'une fluorescéine sodique (uranine) ou alors, d'une uranine nouvelle, qui circule depuis quelque temps sur le marché et pour laquelle l'intensité de la fluorescence présente une sensibilité particulièrement forte et inhabituelle au *p*H de l'eau employée pour confectionner les étalons. La faible coloration de cette uranine, observée pendant la préparation des dilutions, était assez douteuse (par exemple pour une concentration de 10^{-8} kg/l, normalement visible à l'œil nu, la fiole était plutôt incolore.

Les matériaux ont été caractérisés à l'aide des méthodes classiques telles que l'analyse chimique des oxydes, la Diffraction des Rayons-X (DRX), la mesure de la surface spécifique et de la capacité d'échange cationique (CEC), etc.. Quelques résultats sont regroupés dans les tableaux 1 et 2.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Perte en	Total
											feu	
Bange-l'Eau-	56.92	6.66	3.95	0.09	0.88	14.1	0.32	1.12	0.54	0.16	15.3	101.4
Morte												
Causse de	6.87	3.87	1.45	0.07	15.3	24.6	0.11	0.13	0.22	0.26	43.83	96.71
Sauveterre												

	Capacité d'Echange	% d'argile	Carbonates
	Cationique (CEC)		(CaCO ₃)
Bange-l'Eau-	16 méq/100 g	10	24
Morte			
Causse de	05 méq/100 g	-	78
Sauveterre			

Tableau 1 : Analyses chimiques des deux échantillons prélevés en milieu karstique.

Tableau 2 : Caractérisation des deux échantillons prélevés en milieu karstique.

L'ensemble des résultats nous a amené aux conclusions suivantes :

- L'échantillon de Bange-L'Eau-Morte est constitué majoritairement par des phyllosilicates regroupés en 3 phases : une phase argileuse gonflante, une phase démixée non gonflante (illite) et une phase minoritaire à chlorite. On note une quantité importante de quartz, un pourcentage non négligeable de calcite, et la présence des oxydes/hydroxydes de fer ainsi qu'une faible quantité de plagioclases
- L'échantillon de Causse de Sauveterre est caractérisé par la présence majeure des carbonates, avec la dolomite comme composante principale, et la calcite. La présence de gibbsite a été remarquée ce qui est cohérent avec la présence d'aluminium dans l'analyse chimique. On note également la présence d'oxydes/hydroxydes de fer.

IV.2. Expérience d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été effectués en batch, par réactions d'échange entre un volume constant du traceur et une quantité constante du sédiment en suspension. Les tests ont été réalisés pour plusieurs concentrations du traceur. On a choisi d'opérer dans une gamme de concentrations très large comprises entre 10^{-2} kg/l et 10^{-10} kg/l, domaine de concentrations auxquelles les traceurs sont exposés au cours de leur transit dans les systèmes karstiques. La quantité du matériau mis en suspension, pour les tests réalisés, a été de 0,300 g.

Protocole expérimental

Les expériences d'adsorption ont été répétées plusieurs fois pour affiner la méthode expérimentale (3).

Il faut souligner que la quantité de matière en suspension que nous avons prise est inférieure à celle rencontrée dans la littérature pour ce genre d'essai. Cette quantité (300 mg dans 200 ml) a été déterminée pour être compatible avec celles qu'il est possible d'observer à l'exutoire des systèmes karstiques concernés.

Le déroulement de l'expérience est le suivant:

• préparation de la solution-mère à la concentration de 0.02 kg/l de traceur ;

- préparation des solutions de concentrations recherchées (environ 205 ml) réalisées par mélange de volumes appropriés de la solution initiale du traceur avec de l'eau déionisée. La mesure des volumes est réalisée par prélèvement au moyen de pipettes de précision PIPETMAM de 100, 200, 1000 et 5000 µl, ou par pesée sur une balance ;
- prélèvement de 5 ml de chaque solution préparée pour déterminer, par analyse au Spectrofluorimètrie, les concentrations initiales exactes ;
- pesée d'échantillons de 300 mg de sédiment sec environ ;
- mise en suspension des sédiments dans 200 ml de chaque solution ;
- stabilisation du pH initial des suspensions à l'aide d'une solution de NaOH ;
- agitation pendant 12 heures sur un agitateur à plateau à la fréquence d'agitation sélectionnée de 100 cycles/min ;
- mesure du pH final des suspensions ;
- centrifugation des suspensions à 4500 t/min, pendant 30 min dans une centrifugeuse à nacelles (FIRLABO) modèle SV 8 ;
- filtration sur des filtres 0.22 µm Millipores type MF (esters de cellulose).

IV.3. Présentation des résultats

Les résultats sont présentés sous forme des courbes d'adsorption. La magnitude d'adsorption, exprimée en quantité de traceur adsorbé par quantité de matériau, est tracée en fonction de la concentration de la solution d'équilibre. Sur la figure 7-a sont rapportées les courbes d'adsorption de l'uranine, éosine, sulforhodamine B, sulforhodamine G et rhodamine WT, pour une gamme complète de concentrations initiales testées, comprises entre 10^{-10} kg/l et 10^{-3} kg/l, pour l'échantillon de Bange tandis que celles du Causse de Sauveterre figurent sur la figure 7-b.



Figure 7a : Courbe d'adsorption de 5 traceurs pour l'échantillon de Bange-L'Eau-Morte



Figure 7b : Courbe d'adsorption de 5 traceurs pour l'échantillon du Causse de Sauveterre

Pour les deux sédiments, le phénomène d'adsorption se manifeste clairement. L'analyse des résultats confrontée à la comparaison empirique des courbes d'adsorption peut nous permettre d'établir un ordre relatif de la tendance à l'adsorption. Par contre, l'amplitude de l'adsorption n'est pas la même pour les cinq traceurs. Dans les deux cas, le traceur le plus résistant est l'éosine, et celui le plus adsorbé est la rhodamine WT, ce qui est en cohérence avec certains travaux antérieurs (9 ; 11) Pour l'échantillon de Bange-L'eau-Morte, on trouve par ordre croissant d'adsorption la succession suivante : l'éosine < l'uranine < sulforhodamine B < sulforhodamine G < rhodamine WT. Pour l'échantillon du Causse de Sauveterre l'ordre est légèrement différent : éosine< l'uranine < sulforhodamine G < rhodamine B < rhodamine WT. Dans des deux cas, le traceur le plus adsorbé reste la rhodamine WT.

Pour mieux illustrer l'ordre d'adsorption pour le sédiment de Bange, nous avons reporté sur le tableau 3, les valeurs ponctuelles de l'intensité d'adsorption, pour une concentration initiale de 10^{-5} kg/l.

solution de traceur d'une concentration de 10 ⁻⁵ kg/l	Uranine	Eosine	Sulphorhodamine G	Sulphorhodamine B	Rhodamine WT
mg de traceur adsorbé /	0.005	0.004	0.0090	0.0084	0.01
mg de sédiment de					
Bange					

Tableau 3 : Intensité d'adsorption en mg de traceur adsorbé/ mg de sédiment, pour une concentration initial de 10⁻⁵ kg/L (Banges - l'eau -Morte)

Sur la figure 8 sont présentées les courbes d'adsorption de l'uranine pour les deux sédiments.



Figure 8 : Courbes d'adsorption de l'uranine pour les deux matériaux : Bange et Sauveterre

La partie de la courbe qui correspond aux concentrations relativement fortes montre une plus forte quantité de traceur adsorbée pour l'échantillon provenant du Causse de Sauveterre. Les ordres de grandeurs de l'adsorption, exprimée en quantité de traceur adsorbée par quantité de sédiment présente en suspension pour une solution d'uranine d'une concentration de 10^{-4} kg/l sont reportés sur le tableau 4.

solution d'uranine à une concentration de 10^{-4} kg/L,	Bange-L'eau-Morte	Causse de Sauveterre			
mg de traceur adsorbé / mg de sédiment	0.08	1.5			
	7	1 1 1 / 1 / 1.			

Tableau 4 : Intensité d'adsorption de l'uranine en mg de traceur adsorbé/ mg de sédiment, pour une concentration initial de 10⁻⁴ kg/l.

On constate que l'échantillon de Causse de Sauveterre adsorbe plus de traceur que celui de Banges. L'uranine ne résiste pas de la même manière dans ces deux milieux différents.

IV.4. Discussions et conclusions de l'étude de l'adsorption

Concernant cette étude nous ne pouvons conclure que de manière qualitative. L'interprétation des résultats a été limitée par certains facteurs. En priorité, la complexité des phases minéralogiques qui composent les matériaux ne nous permet pas d'avancer sur des aspects plus quantitatifs. Malgré cela, le phénomène d'adsorption a été mis en évidence en fonction du type de traceur ainsi que du type de sédiment. On constate cependant que l'adsorption est la plus importante sur les sédiments à dominante carbonatée (dolomite, calcite) du Causse de Sauveterre que sur ceux de Bange-L'Eau-Morte qui sont plus riches en minéraux silicatés, notamment des argiles.

Ce fait nécessite une réflexion plus approfondie sur un éventuel comportement spécifique du traceur en fonction de la diversité des milieux naturels dans lesquels il est utilisé. Il peut y avoir, sans doute, d'autres variables en fonction desquelles l'adsorption varie (9 ; 10), qui n'a pas été l'objet de mesures dans le cadre de ce travail.

Plusieurs autres questions restent cependant posées : à quoi le phénomène d'adsorption est-il dû ? Quelle est la contribution des diverses phases minéralogiques constituant les sédiments au processus d'adsorption ? Il reste surtout à avancer sur la quantification du phénomène afin de mieux situer la réponse face à la question posée au départ : quel est le rôle de l'adsorption dans la réduction de la masse de traceur en transit.

Quoiqu'il en soit, on peut en conclure que la présence de turbidité dans l'eau d'un exutoire est un facteur qui contribue à l'adsorption des traceurs lors d'une restitution et qui explique pour partie les bilans de restitutions déficitaires qui sont assez fréquemment constatés en traçage.

V. CONCLUSION

Dans l'état actuel de nos connaissances une opération de traçage se révèle comme une entreprise complexe encore largement perfectible. La conception des essais de traçage dans les règles de l'art est une condition indispensable de leur interprétation correcte. Dans l'ensemble des démarches qui interviennent, la composante analytique est d'une très grande importance (7). Aucune interprétation fiable ne pourrait être formulée à partir de résultats qui ne seraient pas basés sur une démarche analytique et des mesures rigoureusement contrôlées. La perfection de l'expertise analytique n'est rien d'autre que l'amélioration de la discrimination de la restitution et l'élimination des signaux interférents qui sont le plus fréquemment générés par les matières en suspension ou les matières organiques présentes en solution dans les eaux.

Sur la base des différentes investigations présentées ici et d'autres expériences qui n'ont pas fait l'objet de cette note, on conçoit dès lors la nécessité d'intégrer dans les protocoles existants :

i) la caractérisation préalable de l'eau et de sa qualité, là où le traçage s'effectue ;

ii) la maitrise au laboratoire des paramètres environnementaux qui peuvent influencer l'évolution de la fluorescence ;

iii) tenir compte des difficultés liées aux changements d'échelles, du laboratoire au terrain, mais aussi de l'échelle de l'essai à l'échelle du problème posé.

Références bibliographiques

(1) **Charrière R.** 1974 – Perfectionnement à la mesure de traceurs fluorescents. Applications à l'hydrogéologie. Thèse de l'Université de grenoble, 197 p.

(2) **Feuerstein D.L., Selleck R.E.** 1963 – Fluorescent tracers for dispersion measurements. J. Sanit. Eng. Div. Amer. Soc. Civil.Eng., 89, SA4, p 1-21.

(3) **Jozja N.** 2003 – Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de l'Université d'Orléans, 275 p.

(4) Kass W. 1998 – Tracing Technique in Geohydrology. Taylor & Francis, 585 p.

(5) Lepiller M. 2000 – Traçages appliqués à la dynamique des aquifères : possibilités et limites. Géologues n° 129, p.79-84.

(6) **Mangin A., Molinari J., Paloc H.** 1976 - Les traceurs en hydrogéologie karstique. Leur apport à la connaissance des réservoirs aquifères calcaires. La Houille Blanche. N° 3-4, p. 261-267.

(7) **Plagnes V.** 1997 – Structure et fonctionnement des aquifères karstiques. Caractérisation par la géochimie des eaux. Thèse de l'Université de Montpellier II. Document BRGM 294, 375 p.

(8) **Rochat J., Alary J., Molinari J., Charrière R.** 1975 – Séparation physicochimiques de colorants xanthéniques utilises comme traceurs en hydrologie. Journal of hydrology, 26, p 277-293.

(9) **Sabatini D.A., Austin T.Al.** 1991 – Characteristics of Rhodamine WT and Fluorescein as Adsorbing Graund-Water Tracer. Ground Water. Vol. 29. N° 3, p. 341-349.

(10) **Smart P.L. et Laidlaw I.M.S.** 1977 – An Evaluation of Some Fluorescent Dyes for Water tracing. Water Ressources Research. Vol 13. N° 1, p. 15-33.

(11) **Trudgill S. T.** 1987 – Soil Water Dye Tracing, with Special References to the Use of Rhodamine WT, Lissamine FF and Amino G. Acid. Hydrogeological Processes. Vol 1, p 149-170.