UCLouvain

AGRO LOUVAIN

Faculté des bioingénieurs

Combinaison d'analyses chimiques et isotopiques pour déterminer les origines de l'eau à Palo Verde (Costa Rica)

Auteur : Guillaume Ledeganck
Promoteur, co-promoteur : Pr. M. Javaux, A. Alonso
Lecteurs : Pr M. Vanclooster, Pr Y. Rothfuss
Année académique 2018-2019
Master [120] : Bioingénieur en sciences et technologies de l'environnement, spécialité ressources en eau et en sol.

Remerciements

J'exprime toute ma gratitude à Mathieu Javaux, mon promoteur, Alice Alonso, ma co-promotrice, et Pierre Sosnowski pour leurs avis, conseils et disponibilité ainsi que pour leur aide précieuse tout au long de l'année.

Je remercie aussi l'*Organization for Tropical Studies* pour son soutien financier qui m'a permis de réaliser l'étude ci-après, particulièrement José Carlos Castillo, Juan Marcial Serrano Sandí et l'ensemble du personnel de la Station Biologique de Palo Verde qui m'ont facilité mes recherches et ont rendu mon séjour au Costa Rica inoubliable.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Youri Rothfuss qui m'a donné accès à l'*Institute of Biogeosciences (IBG-3) – Agrosphere, Forschungszentrum Jülich* en vue de la réalisation des analyses essentielles à ce mémoire. Sans son aide précieuse ce mémoire ne serait certainement pas ce qu'il est aujourd'hui.

Merci à Samuel Bodé pour avoir eu la patience et la générosité de m'aider dans les extractions cryogéniques sous vide. Merci à Anne Iserentant pour avoir eu la gentillesse de réaliser les analyses ioniques. Merci à l'ensemble des membres du GERU qui m'ont aidé à progresser durant ces deux années de Master.

Un grand merci également aux amis de travail du GERU : Baptiste Crombé, Sebastien Malcourant, Jonathan Brulein et Maxime Troiani pour leur support et leurs encouragements.

Enfin, un merci particulier à mes parents pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la réalisation de ce mémoire et pour leur présence et leur soutien tout au long de mes études.

Table des matières

Table des matières I
Table des figures III
Liste des tableaux V
1. Introduction 1
1.1. Le bassin versant Tempisque – Bebedero 2
1.2. Le Parc National de Palo Verde 4
2. Etat des connaissances, les isotopes stables de l'eau 9
2.1. Définition 9
2.2. Fractionnement isotopique à l'équilibre 12
2.3. Distillation de Rayleigh 14
2.4. Fractionnement hors équilibre ou cinétique 16
2.5. Relations entre les variations ^{18}O et ^{2}H dans les eaux naturelles 19
2.6. Les effets isotopiques dans le cycle hydrologique 20
2.7. Utilisation couplée des isotopes stables de l'eau : salinité et ions majeurs 21
2.8. Application des isotopes stables de l'eau dans la détermination de l'origine des eaux 22
3. Hypothèses et objectifs 29
4. Matériel et méthodes 31
4.1. Site d'étude 31
4.1.1. Dispositif expérimental 31
4.1.2. Mode opératoire de l'échantillonnage 32
4.1.3. Localisation de l'échantillonnage 34
4.2. Mode opératoire en laboratoire 39
4.2.1. Analyses isotopiques 39
4.2.2. Mesure des ions majeurs 43
4.3. Méthode d'analyse des données 44
4.3.1. Choix de la droite météorique locale 44
4.3.2. Clustering 44
4.3.3. Analyse via « Dual-Plot δD – δ18O » 45
4.3.4. Diagramme de Stiff 45

5. Résultats et Discussion 47
5.1. Résultats des analyses en laboratoire 47
5.2. Variabilité spatiale et temporelle 49
5.3. Détermination et différentiation des pools d'eau 51
5.3.1. Choix des variables d'intérêt 51
5.3.2. Détermination du nombre idéal de clusters 51
5.3.3. Clustering combiné des compositions ioniques et isotopiques via K-means 52
5.4. Les 6 pools 56
5.5. Analyse des mélanges par stations 59
5.6. Incertitude sur les eaux du sol 68
5.7. Etude de l'origine de l'eau dans le Parc National de Palo Verde 69
5.7.1. L'eau des sols 69
5.7.2. Les eaux de surface 70
5.7.3. Les eaux souterraines 70
5.7.4. Origine des eaux de rivière et d'irrigation 71
5.7.5. Interaction entre océan et rivières 72
6. Conclusion 76
7. Perspectives 78
I. Webographie 79
II. Bibliographie 80
III. Annexe I
A. Echantillonnage I
B. Résultats de l'analyse ionique VI
C. Résultats de l'analyse isotopique XI
D. Matrice de corrélation et coéfficient de détermination, R^2 XVI
E. Code Rstudio – Clustering XVIII

Table des figures

Figure 1-1 : Carte du bassin versant Tempisque – Bebedero 2
Figure 1-2 : Précipitations annuelles moyennes au Costa Rica..... 3
Figure 1-3 : Parc National de Palo Verde au Costa Rica, pays limitrophes et océans..... 5
Figure 1-4 : Représentation des 6 lagunes et des 7 stations de mesure 7
Figure 1-5 : Localisation des différentes stations de mesures au sein du PNPV 7
Figure 1-6 : Carte du Costa Rica et des principales chaines de montagnes..... 8
Figure 2-1 : Evolution de la composition isotopique pendant la distillation de Rayleigh..... 16
Figure 2-2 : Représentation schématique du modèle d'évaporation de Craig et Gordon. 17
Figure 2-3 : Représentation schématique des conséquences isotopiques de l'évaporation. . 18
Figure 2-4 : Global Meteoric Water Line (GMWL) (Rozanski et al, 1993). 19
Figure 2-5 : Distribution spatiale du $\delta^{18}O$ de l'océan de surface entre 0 et 50m. 21
Figure 2-6 : Evolution de la relation δ-S lors de l'évaporation..... 22
Figure 2-7 : Composition en δD et $\delta^{18}O$ des différentes sources (Huddart et al., 1999)..... 24
Figure 2-8 : $\delta^{2}H$ et $\delta^{18}O$ de l'eau souterraine des transects (Huddart et al., 1999)..... 25
Figure 2-9 : Représentation des δD-$\delta^{18}O$ des échantillons prélevés (Riddell et al., 2016)..... 27
Figure 2-10 : Résultat du clustering utilisant la méthode K-means (Riddell et al., 2016)..... 27
Figure 2-11 : Diagramme de Stiff des eaux souterraines (Chapman et al., 2002) 28
Figure 3-1 : Potentielles connexions existantes entres les différents types..... 30
Figure 4-1 : La zone humide de Palo Verde et ses stations de mesures (Pierre Sosnowski).. 32
Figure 4-2 : (G) Conductimètre WTW LF 318, (D)Mesure de la conductivité électrique..... 33
Figure 4-3 : Carte du PNPV, du réseau d'irrigation et des rivières. 34
Figure 4-4 : Localisations de l'échantillonnage. 38
Figure 4-5 : Carte représentant la position des piézomètres. 38
Figure 4-6 : Carte des principales villes du Costa Rica.. 39
Figure 4-7 : Appareillage pour une extraction cryogénique sous vide (West et al, 2006). 40
Figure 4-8 : Les isotopes de l'eau et leurs pics d'absorption (Kerstel et Meijer, 2005)..... 42
Figure 4-9 : Fonctionnement de la technique CRDS et du « ring down »..... 43
Figure 4-10 : Diagramme de Stiff (Asare Asante – Annor, 2018). 46
Figure 5-1 : Composition isotopique des échantillons collectés..... 47
Figure 5-2 : Diagramme de Stiff par station de mesure..... 48
Figure 5-3: Nombre optimal de clusters. 51
Figure 5-4 : Représentation des 6 classes obtenues grâce au clustering 52
Figure 5-5 : Influence de chaque variable sur les deux principales composantes..... 53
Figure 5-6 : Diagramme de Stiff des 6 différents pools d'eau 56
Figure 5-7 : Représentation des pools au niveau du Parc National de Palo Verde 57
Figure 5-8 : Distribution des compositions isotopiques des GW 59
Figure 5-9 : Carte du Parc National de Palo Verde, du réseau d'irrigation et des rivières 60
Figure 5-10 : Composition isotopique des différents types d'échantillons, La Bocana. 61

Figure 5-11 : Composition isotopique des différents types d'échantillons, Nicaragua. 63
Figure 5-12 : Composition isotopique des différents types d'échantillons, Palo Verde..... 64
Figure 5-13 : Composition isotopique des différents types d'échantillons, Varillal. 65
Figure 5-14 : Composition isotopique des différents types d'échantillons, Tempisque. 66
Figure 5-15 : Composition isotopique des différents types d'échantillons, Chamorro. 67
Figure 5-16 : Composition isotopique des différents types d'échantillons, Bebedero. 68
Figure 5-17 : Evolution de la pluviométrie et de la hauteur d'eau (Baptiste Crombé, 2019).. 73
Figure 5-18 : Evolution de la hauteur d'eau de la nappe, station Tempisque 74
Figure 5-19 : Evolution de la hauteur d'eau de la nappe, station Nicaragua. 74
Figure 5-20 : Variation quotidienne de la hauteur d'eau, de $\delta^{18}O$ et de la conductivité électrique (CE) dans la rivière Tempisque 75

Liste des tableaux

Tableau 2-1 Abondance naturelle des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène (Mook,2008). 10
Tableau 2-2 : Typical natural isotopic ratios of water in the hydrological cycle (Mook,, 2001; Yurtsever, 2008)) 12
Tableau 2-3 : Valeurs de fractionnement isotopiques à l'équilibre associées aux températures de 0°C et de 20°C (Yurtsever,2008) 14
Tableau 4-1 : Table récapitulative concernant les stations de mesures présentes dans le PNPV. 31
Tableau 4-2 : Localisation, nombre et type d'échantillons collectés durant la première campagne de terrain. 35
Tableau 4-3 : Localisation, nombre et type d'échantillons collectés durant la deuxième campagne de terrain 37
Tableau 5-1 : Variabilité spatiale des compositions isotopiques au niveau du Parc National de Palo verde pour 3 périodes de temps de 9 jours. 49
Tableau 5-2 : Variabilité temporelle des compositions isotopiques pour les différents types d'eau à chaque station du Parc National de Palo Verde. 50
Tableau 5-3 : Nombre et Type d'échantillon d'eau associé à la station de mesure présent dans chaque pool. 54
Tableau 5-4 : Caractérisation des 6 classes en fonction de leur composition ionique, de leur conductivité et de leur composition isotopique moyenne ± l'écart type associé. Les compositions ioniques sont exprimées en [mg/l], la conductivité en [µS/cm] et la composition isotopique en [‰]. Les valeurs commençant par « < » n'ont pas pu être différenciées de 0 à l'analyse. 55
Tableau A-1 : Références des échantillons de sol prélevés durant la première campagne de terrain en mai 2018. Les échantillons suivis d'une « * » ont été brisés durant l'extraction de leur contenu en eau et n'ont pas pu être analysés. I
Tableau A-2 : Références des échantillons d'eau prélevés durant la première campagne de terrain en mai 2018. La position exacte de la collecte des échantillons suivis d'une « * » n'est pas connue avec précision. II
Tableau A-3 : Références de l'échantillonnage des eaux de rivières des stations Bebedero, Chamorro (surface et 1.5m de profondeur) et Tempisque pour la deuxième campagne de terrain. L' « * » indique qu'un des échantillons de cette série n'a pas été analysés. II
Tableau A-4 : Références de l'échantillonnage des eaux souterraines pour les stations de La Bocana, Nicaragua, Palo Verde, Tempisque et Varillal. III
Tableau A-5 : Références de l'échantillonnage des eaux de surface au niveau des lagunes de La Bocana et de Palo Verde III
Tableau A-6 : Références de l'échantillonnage des eaux d'irrigation à 4 endroits différents. . IV
Tableau A-7 : Références de l'échantillonnage des eaux océaniques aux deux localisations. . IV

Tableau A-8 : Références de l'échantillonnage des sols durant la deuxième campagne de terrain. Les échantillons suivis d'une « * » ont été brisés durant l'extraction de leur contenu en eau et n'ont pas pu être analysés V
Tableau B-1 : Concentrations en ions [mg/l] et conductivité électrique [µS/cm] des différents échantillons analysés chimiquement. VI
Tableau B-2 : Concentrations en ions [mg/l] et conductivité électrique [µS/cm] des différents échantillons analysés chimiquement. VII
Tableau B-3 : Concentrations en ions [mg/l] et conductivité électrique [µS/cm] des différents échantillons analysés chimiquement. VIII
Tableau B-4 : Concentrations en ions [mg/l] et conductivité électrique [µS/cm] des différents échantillons analysés chimiquement. IX
Tableau B-5 : Concentrations en ions [mg/l] et conductivité électrique [µS/cm] des différents échantillons analysés chimiquement. X
Tableau C-1 : Détails des résultats de l'analyse isotopique et des mesures de conductivité pour chaque échantillon XI
Tableau D-1 : Matrice des coefficients de corrélation entre toutes les variables XVI
Tableau D-2 : Matrice des coefficients de détermination, R^2 XVII

1. Introduction

Le Parc National de Palo Verde (PNPV) se situe au sein du bassin versant de Tempisque – Bebedero au Costa Rica. Il est considéré comme une zone écologique de grand intérêt devant être protégée et conservée. Cependant, dans les années 1970, le parc a connu plusieurs changements majeurs menaçant les écosystèmes en place, avec entre autres, l'expansion de diverses espèces invasives dont Typha Domingensis (Trama, 2005 ; Trama et al. 2009 ; Adair et al. 2012 ; Calvo-Alvarado et al., 2006 ; Guzman, 2007 ; Osland et al., 2011).

Afin de gérer au mieux les problèmes présents dans le parc, il est nécessaire de comprendre les moteurs et les processus responsables de ces menaces. Plusieurs études ont étudié les problèmes du parc et ont attribué leurs origines à divers facteurs (Jiménez *et al.,* 2003 ; Osland *et al.*, 2011). Cependant les causes exactes restent à ce jour floues et aucune des hypothèses avancées par les différentes études n'ont encore été vérifiées. Le Parc National de Palo Verde étant situé dans le bassin versant Tempisque – Bebedero, il est supposé que les changements ayant eu lieu ces dernières décennies dans le bassin versant aient impacté le Parc National de Palo Verde.

Il est évident qu'une connaissance adéquate du fonctionnement hydrologique du Parc de Palo Verde est la clef de sa conservation. Ce mémoire a pour but l'identification et la caractérisation des différents pools d'eau présents dans le Parc de Palo Verde et vise à comprendre comment ceux-ci sont affectés par les sources d'eau extérieures au parc.

Les méthodes isotopiques sont particulièrement adaptées pour répondre à ces problématiques. Depuis le XX^{ème} siècle, elles sont devenues fort répandues pour étudier le cycle de l'eau ainsi que pour caractériser les différents systèmes hydrologiques et comprendre leur fonctionnement (Blavoux et al., 2014). Une autre approche largement utilisée et souvent couplée à la précédente est la caractérisation des eaux au travers de leurs compositions en éléments inorganiques et de leurs conductivités électriques. Ces méthodes seront mises en œuvre plus loin dans ce mémoire.

1.1. Le bassin versant Tempisque – Bebedero

Le bassin versant Tempisque – Bebedero se situe dans le Nord-Ouest du Costa Rica, le long de l'Océan Pacifique. Il est délimité au Nord-Est et à l'Est par la chaine de montagnes de la Cordillera Tilaràn et celle de la Cordillera de Guanacaste et son exutoire se situe au Sud, au niveau du golf de Nicoya (Figure 1-1 et Figure 1-6).

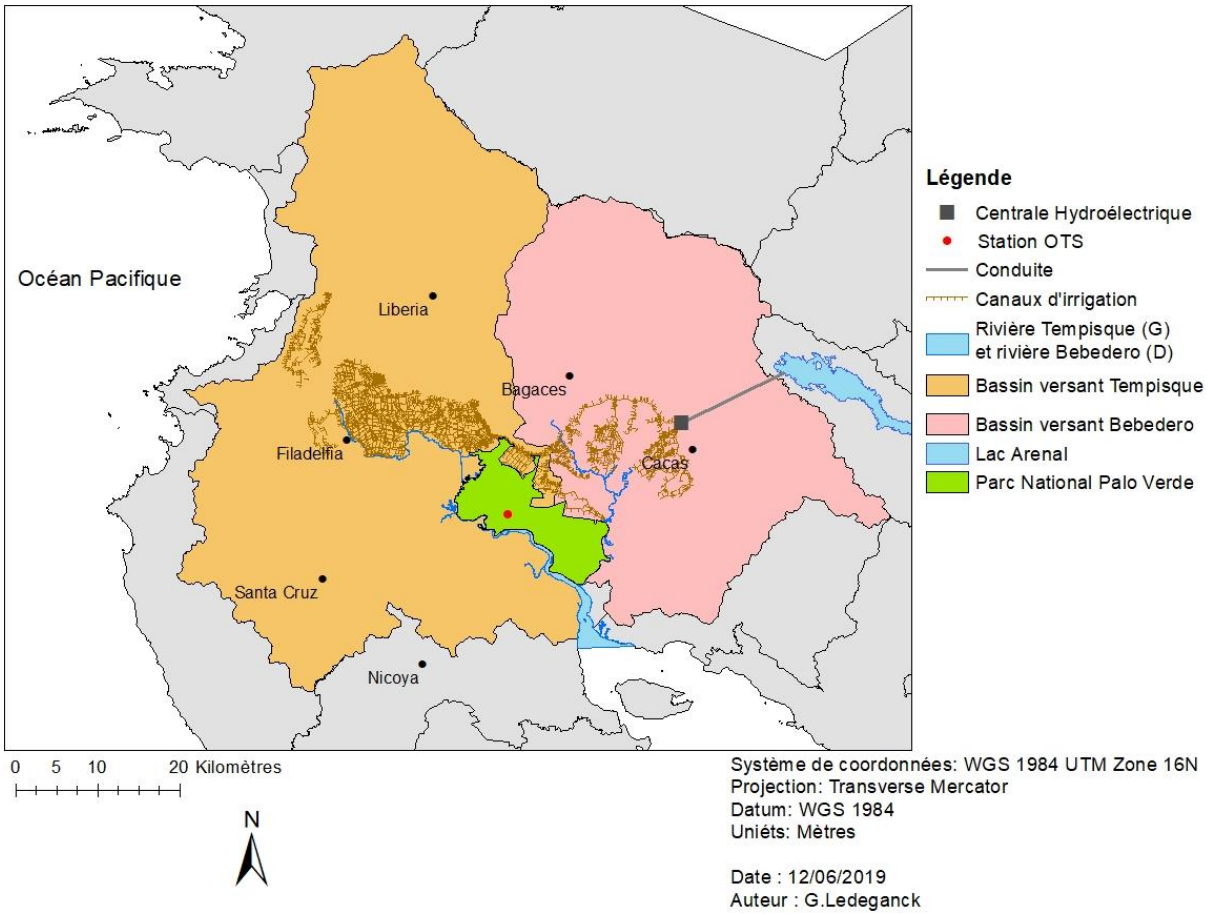

Figure 1-1 Carte du bassin versant Tempisque – Bebedero après modification de ses deux principales rivières : Tempisque à gauche et Bebedero à droite entourant le Parc National de Palo Verde

Au niveau hydrographique, le bassin versant Tempisque – Bebedero tient son nom des deux rivières majeures qui le constituent : la rivière Tempisque et la rivière Bebedero. La rivière Bebedero est un des affluents de la rivière Tempisque, elle converge vers cette dernière un peu avant l'exutoire du bassin versant. La rivière Tempisque draine une surface totale de 5.412,3 km² de laquelle 2.050,2 km² sont également drainés par la rivière Bebedero. Les rivières Tempisque et Bebedero prennent leur source au Nord, dans la Cordillera de Guanacaste (Figure 1-6) au niveau du volcan Orosi et du volcan Tenorio.

La région est soumise à un climat tropical humide/sec avec une température annuelle moyenne de 26,7 ± 1,2°C qui ne présente que peu de variabilité spatio-temporelle. La pluviométrie moyenne annuelle varie de 1200 mm dans les régions plus centrales, à 2800 mm

dans les régions bordant les chaines montagneuses (Figure 1-6). L'année au Costa Rica se divise en deux saisons, une saison humide allant de mai à novembre avec la présence d'une période où les précipitations sont plus faibles en juillet et en août (Waylen and Quesada, 2002) et une saison sèche le reste de l'année, durant laquelle les précipitations varient entre 0 et 150 mm sur la plupart du bassin versant et peuvent atteindre 500 mm dans les zones montagneuses (Jiménez and Gonzàlez, 2001). La région est soumise au phénomène de El Niño-Southern Oscillation (ENSO) qui amène une grande variabilité interannuelle entre les événements climatiques et se caractérise par des précipitations plus importantes ou des sécheresses plus longues (Waylen and Laporte, 1999 ; Waylen et al., 2005). Cette variation saisonnière et interannuelle a pour conséquence que l'eau est une ressource critique dans cette région.

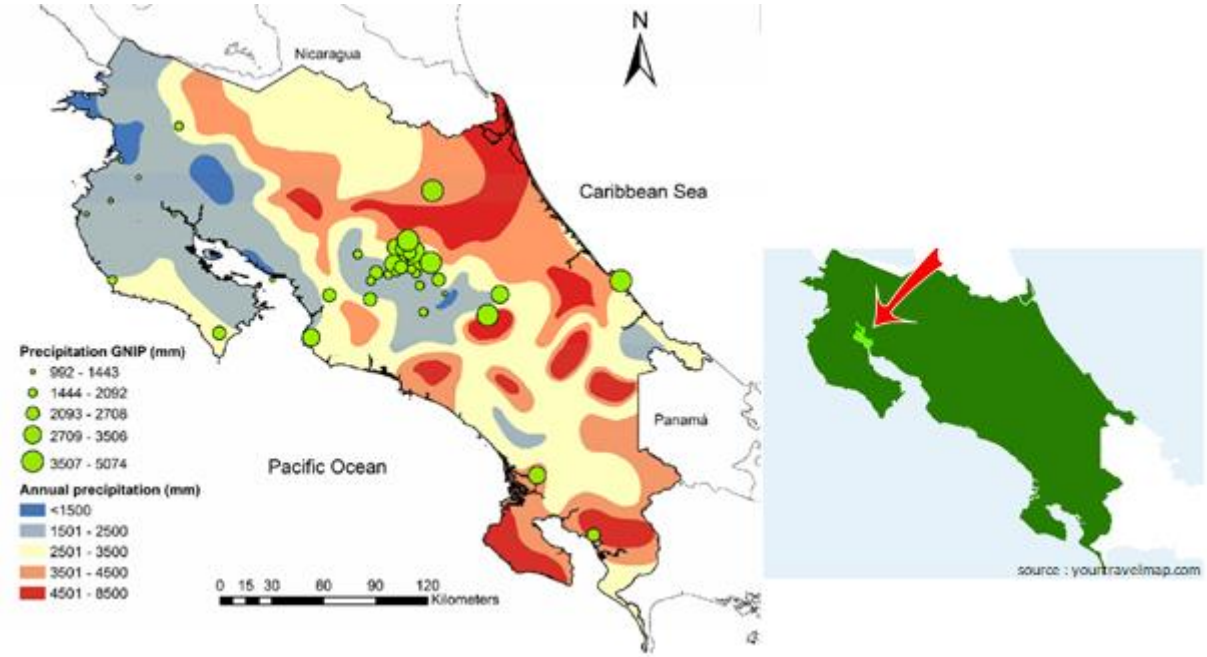

Figure 1-2 : Précipitations annuelles moyennes au Costa Rica. Les points verts représentent les stations GNIP et la quantité d'eau collectée par ces stations (Sanchez-Murillo et al., 2013). La carte de droite représente la position du PNPV au Costa Rica.

Vers la fin des années 1970, le bassin versant Tempisque – Bebedero s'est fortement développé suite à la construction de centrales hydroélectriques et d'un réseau d'irrigation permettant de développer une agriculture intensive. Afin de subvenir aux besoins continus en eau de ces infrastructures, des transferts inter-bassins ont été nécessaires. Pour ce faire, un lac artificiel, le lac Arenal, a été créé sur la côte caribéenne de la Cordillera Tilaràn (Coto, 2001 ; Guzmán-Arias, 2012) (Figure 1-1).

Durant l'année 2011, les transferts moyens en provenance du lac étaient estimés à 1500 millions de m^3, doublant ainsi la quantité d'eau présente naturellement dans le bassin Tempisque – Bebedero. Il a été estimé qu'environ 33% de ce volume d'eau était directement

transféré dans le réseau hydrographique naturel du bassin et que le reste était transféré dans les réseaux de canaux d'irrigation (SENARA, 2011).

Ces projets ont induit une évolution du paysage économique de la région avec une diminution de l'élevage et de l'agriculture extensive pour passer à une agriculture intensive (Jiménez et al., 2001). De nouvelles zones urbaines ont vu le jour et celles déjà présentes ont connu une grande expansion. Tous ces changements économiques et urbains ont eu un impact direct sur les cours d'eau du bassin. Il a été établi que malgré les transferts continus en provenance du lac Arenal, les débits enregistrés avaient tendance à diminuer (Convertino et al., 2016 ; Murcia et al., 2016 ; Guzmán-Arias, 2012).

Au-delà de la modification du paysage économique du bassin, il a été démontré que les modifications tant au niveau des débits que des compositions des rivières menacent les zones humides présentes dans le Parc National de Palo Verde ainsi que les écosystèmes associés (Calvo Alvarado et al., 2008 ; Moellendorf, 2009).

1.2. Le Parc National de Palo Verde

Le Parc National de Palo Verde (PNPV) se trouve au Sud du bassin versant Tempisque – Bebedero, dans la province de Guanacaste au Nord-Ouest du Costa Rica (Figure 1-3) et couvre une surface totale de 18.450 hectares parmi lesquels environ 8.580 hectares sont considérés comme des zones humides côtières. Ces zones humides ont été divisés en 6 lagunes (Figure 1-4). Au Nord du parc, un large réseau d'irrigation a vu le jour afin de supporter le développement d'une agriculture intensive dans la région. Le PNPV est bordé par deux rivières, la rivière Tempisque et la rivière Bebedero, qui fusionnent au Sud du parc peu avant leur embouchure au niveau du Golf de Nicoya. Ces rivières sont directement influencées par les marées provenant du Golf de Nicoya.

Les zones humides (en anglais : wetlands) sont des écosystèmes possédant certaines caractéristiques spécifiques : ce sont des zones qui peuvent être inondées de manière permanente ou saisonnière. On les distingue des autres écosystèmes principalement via deux caractéristiques : le type de végétation présente et la présence de sols hydriques – sols caractérisés par un niveau de nappe phréatique élevé et où la majorité des processus sont de type anaérobique. Au niveau végétal, la flore se constitue majoritairement de plantes adaptées à des milieux fort humides et salin comme les hydrophytes ou encore les hélophytes (Keddy, 2010 ; Hollis and Bedding, 1994). Il existe de nombreuses zones humides différentes et une classification a été établie en fonction de leur position géographique, leur végétation et le régime hydrologique présent (Cowardin et al, 1979). Le PNVP est une zone humide

côtière, les eaux salées provenant de l'océan pacifique interagissent avec le PNPV en fonction des marées et celles-ci peuvent même inonder le parc lors de grandes marées.

Les zones humides sont des écosystèmes importants, ayant de nombreuses fonctions telles que le stockage de l'eau, la prévention d'inondations, la stabilisation des côtes et la protection en cas de tempêtes, la recharge des nappes, la purification des eaux, la protection de la biodiversité, … (Sather and Smith, 1984).

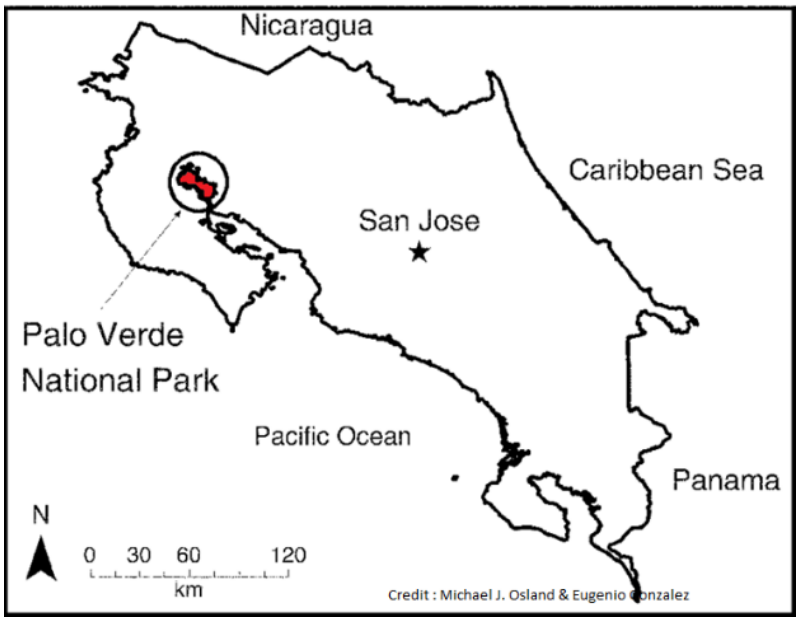

Figure 1-3 : Mise en évidence du Parc National de Palo Verde au Costa Rica par rapport aux pays limitrophes et aux océans.

Le PNPV est classé comme un site Ramsar depuis 1971 (Mateo-Vega, 2001 ; Daniel et al., 2008). La convention Ramsar est un traité certifié par l'UNESCO prônant la conservation et l'utilisation durable et rationnelle des zones humides en reconnaissant leurs fonctions culturelles, économiques, écologiques, récréatives et scientifiques. Le titre Ramsar est octroyé aux zones humides d'importance internationale particulièrement comme habitats des oiseaux d'eau. Il offre un environnement idéal pour la reproduction de nombreuses espèces d'oiseaux migrateurs ainsi que pour les espèces locales, faisant du parc un des sanctuaires les plus importants d'Amérique Centrale pour les espèces aviaires (Trama, 2005).

Cependant, le PNPV a subi durant les dernières décennies de sévères modifications au niveau de sa composition floristique et de son hydropériode, passant d'un paysage hétérogène caractérisé par une succession de végétations et de plans d'eau ouverts à un paysage dominé par Typha Domingensis. Cette plante a totalement modifié les conditions biotiques et abiotiques de l'écosystème résultant en une diminution de la diversité végétale, une perte des zones d'habitats aviaires et finalement une diminution de près de la moitié des espèces d'oiseaux migrateurs présents initialement (Adair et al., 2012 ; Calvo Alvarado and Arias, 2006

; Guzmán Álvarez, 2007 ; Osland et al., 2011 ; Trama, 2005 ; Trama et al., 2009). Le parc a donc dû être inscrit sur le Registre de Montreux qui répertorie les zones humides ayant subi des dégradations importantes et nécessitant une action immédiate.

Au vu des changements radicaux qui se sont passés dans le PNPV, de nombreuses études ont été réalisées sur les moteurs et processus derrière l'expansion de Typha Domingensis. Cependant les causes de l'expansion de Typha restent encore à ce jour floues et les hypothèses avancées doivent encore être testées. Certains facteurs ont été analysés comme une diminution du pâturage, une hybridation de Typha Domingensis, une augmentation des concentrations dans les eaux en nutriments et en sels provenant des canaux servant à irriguer les terres agricoles en amont et une modification de l'hydropériode causée par les transferts provenant du lac Arenal. En tant que système global, le PNPV reste encore incompris et les études réalisées jusqu'à présent n'apportent pas assez de données quantitatives pour arriver à comprendre comment se comporte le parc et prédire sur le long terme quelle sera son évolution.

La dégradation du PNPV n'est pas un cas isolé, de nombreuses zones humides côtières sont menacées par les activités anthropiques, les changements climatiques, la montée du niveau de l'eau des océans (Finlayson CM & Spiers AG (eds), 1999 ; Millennium Ecosystem Assessment, 2005c).

D'un point de vue hydrologique, les dynamiques de l'eau souterraine et de surface ainsi que les processus hydrologiques gouvernant la zone humide ne sont que peu connus. Quelques études ont été réalisées sur une des lagunes, Palo Verde laguna, de la zone humide et ces données ont été utilisées pour définir un bilan d'eau (Calvo Alvarado and Arias, 2007). Depuis 2013 le parc dispose de plusieurs stations de mesures automatiques (Figure 1-5), où les niveaux des eaux de surface, des nappes et des deux rivières ainsi que la conductivité électrique sont mesurés. Ces stations ont permis la création d'une base de données avec de hautes résolutions spatio-temporelles (Muñoz-Carpena, 2013 ; Alonso, 2017). Ceci a permis d'avancer dans la caractérisation et la compréhension de l'impact qu'ont les rivières Tempisque et Bebedero, fortement influencées par les marées, sur l'hydropériode de la zone humide du PNPV. Cependant, le fonctionnement et la caractérisation des processus liés aux changements de l'hydropériode de la zone humide de PNPV reste globalement encore incertain.

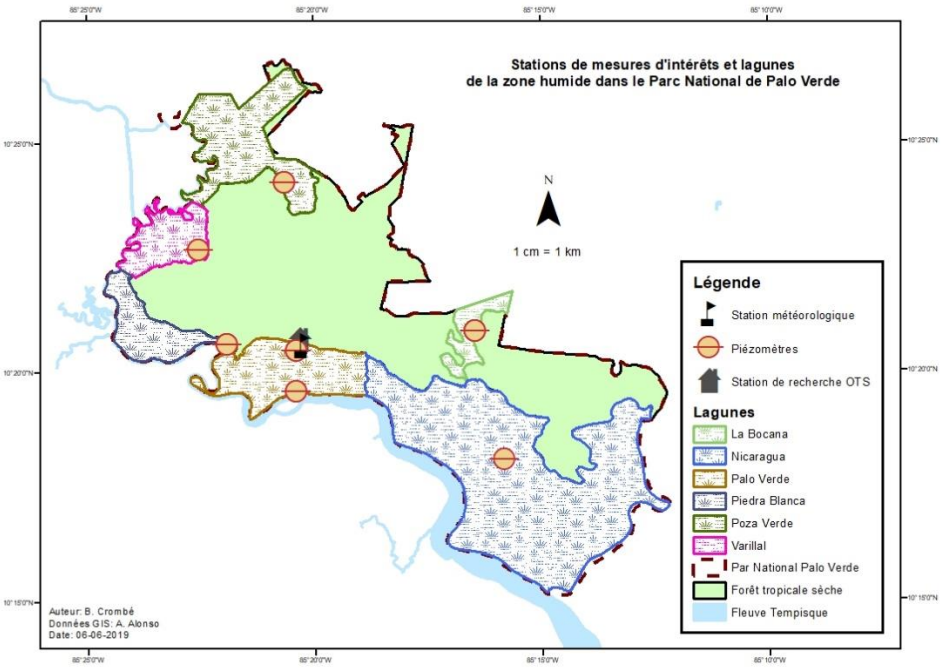

Figure 1-4 : Représentation de la division du PNPV en 6 lagunes avec les 7 stations mesurant le niveau des eaux souterraines.

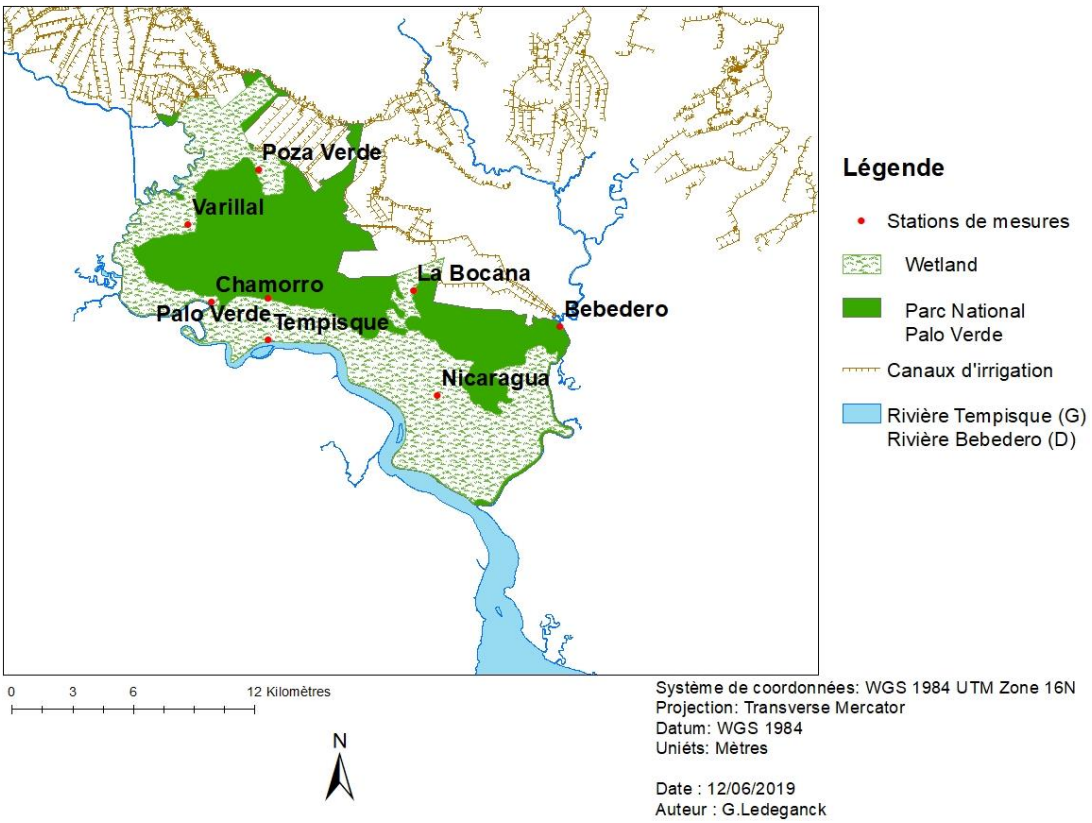

Figure 1-5 : Représentation des localisations des différentes stations de mesures au sein du PNPV, du réseau d'irrigation au Nord et des rivières Tempisque (G) et Bebedero (D).

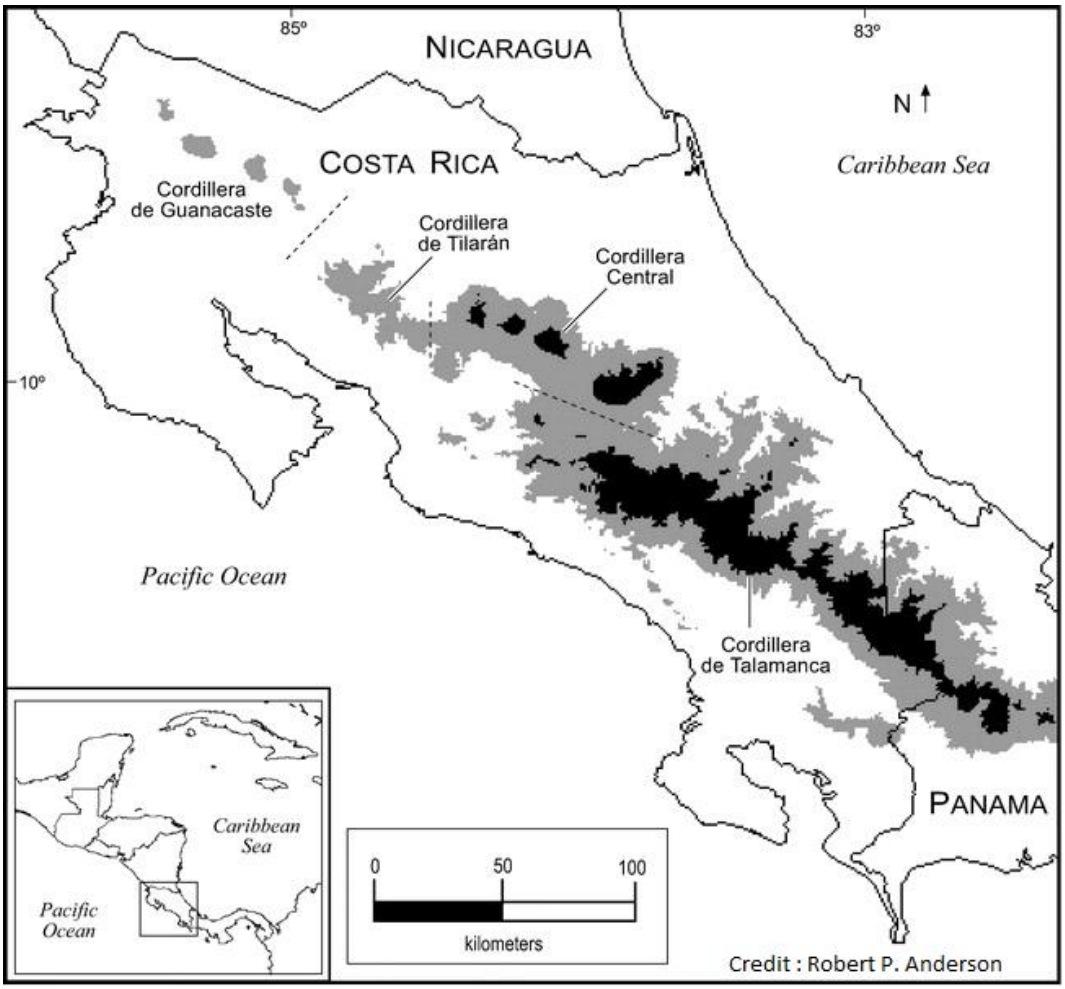

Figure 1-6 : Carte du Costa Rica et des régions adjacentes, montrant l'emplacement des principales chaines de montagnes. Les zones en gris représentent une altitude de 1000 à 2000m, les zones noires représentent des altitudes supérieures à 2000m.

2. Etat des connaissances, les isotopes stables de l'eau

Depuis le XXème siècle, les techniques et méthodes utilisées en hydrologie et hydrogéologie n'ont cessé de se développer et de se diversifier. Notamment, les méthodes isotopiques qui se sont avérées être des outils performants pouvant être appliqués à une grande variété de domaines, tels que l'étude du climat et des océans, le transfert de polluants ou même encore l'étude de l'origine des eaux. En ce qui concerne les zones humides, les isotopes stables de l'eau sont utilisés afin d'étudier les bilans de masses d'eau ainsi que les processus associés (évaporation, transpirations, …), et l'origine de l'eau prélevée par les plantes (Mosquera et al, 2016 ; Rhodes et al, 2006). Ce chapitre détaillera le comportement et les principes liés aux réactions des isotopes stables de l'eau dans l'environnement.

2.1. Définition

Dans le but de définir ce qu'est un isotope, il est nécessaire de comprendre la structure d'un atome. Un atome est constitué d'un certain nombre d'électrons, de protons et de neutrons – ces deux derniers formant les nucléons (1).

$$ {}^{A}_{Z}X_{N} \qquad (1) $$

Avec :

- A : le nombre de nucléons (somme de protons et de neutrons)
- Z : le numéro atomique (nombre de protons)
- N : le nombre de neutrons

Les isotopes sont définis comme étant des atomes possédant le même nombre atomique Z mais possédant un nombre de neutrons différents. Ils ont donc la même position dans le tableau périodique que leur atome homologue mais possèdent une masse différente. Dans la suite de ce chapitre, les isotopes ne seront représentés que par la notation ^{A}X.

Les isotopes les plus pertinents en hydrologie sont ^{18}O pour l'oxygène correspondant à l'isotope le plus abondant de ^{16}O, et ^{2}H (ou Deuterium noté D) correspondant à l'isotope le plus abondant de ^{1}H (Tableau 2-1) (Mook, 2001 ; Mook, 2008).

Tableau 2-1 Abondance naturelle des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène (Mook,2008).

Oxygène	
Isotope	Abondance (%)
^{16}O	99.76
^{17}O	0.038
^{18}O	0.200

Hydrogène	
Isotope	Abondance (%)
1H	99.985
2H (D)	0.015
3H (T)	<10-15

Si l'oxygène et l'hydrogène peuvent se trouver sous différentes formes isotopiques, il en va de même pour les molécules formées par ces atomes. Les molécules d'eau se trouvent donc naturellement sous leur forme dite « légère » – H_2O formée par ^{16}O et ^{1}H – et dite « lourde » – $H_2{}^{18}O$ et HDO formée par les isotopes ^{18}O et ^{2}H. Ces molécules composées d'isotopes sont regroupées sous la terminologie d'isotopes stables de l'eau (Gat, 1996 ; Mook, 2008). L'isotope stable ^{17}O et l'isotope radioactif ^{3}H, n'étant pas pris en compte dans ce travail, ne seront pas discutés dans la suite de ce chapitre.

Les isotopes lourds possèdent un plus grand nombre de neutrons, leur donnant ainsi une plus grande masse atomique. Cette augmentation de masse par rapport aux autres atomes peut leur conférer des propriétés chimiques et physiques spécifiques. Par exemple, lors d'un changement de phase, une des phases peut s'enrichir en isotopes stables et l'autre s'appauvrir. Cette différence en quantité d'isotopes stables entre réservoirs prend le nom de fractionnement isotopique.

Les études isotopiques ont pour objectif de comprendre exactement comment a lieu ce fractionnement et quels sont les différents processus qui en sont responsables (Sodemann et al, 2006).

Les isotopes stables de l'eau sont présents naturellement en quantité considérablement plus faible que leur homologue plus commun (Tableau 2-1). Il est donc nécessaire de quantifier cette abondance. L'abondance isotopique aussi appelée rapport isotopique (R) est définie comme le ratio des concentrations entre l'isotope rare et celui abondant (2).

$$R = \frac{concentration\ de\ l'isotope\ rare}{concentration\ de\ l'isotope\ abondant} = \frac{[H_2^{18}O]\ ou\ [HDO]}{[H_2^{16}O]} \qquad (2)$$

Le ratio isotopique R prend généralement un exposant avant ce dernier pour faire référence à l'isotope étudié, i.e. : ^{18}R lorsque c'est ^{18}O qui est étudié.

Généralement, dans la littérature, l'utilisation des compositions isotopiques est plus courante que celle des rapports isotopiques qui ne sont pas considérés comme étant absolus. Pour ce faire, et de manière à quantifier de manière plus intuitive les processus de fractionnement, un standard commun a été défini. Yurtsever (2008) explique que l'utilisation d'un standard et des compositions isotopiques permet de s'affranchir de plusieurs limites :

- Face à des ratios isotopiques faibles, les spectromètres de masses nécessaires à la quantification de l'abondance isotopique deviennent peu fiables.
- L'utilisation d'un standard permet de faciliter les échanges et comparaisons entre différentes études au niveau international.
- Par souci de facilité, les ratios isotopiques nécessitent la conservation de chaque décimale.

Craig (1961) a défini le SMOW (Standard Mean Ocean Water) pour les isotopes de l'eau. L'IAEA (International Atomic Energy Agency) propose elle aussi un standard très proche du précédent, le VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) ($\delta^{18}O_{VSMOW}/\delta^{18}O_{SMOW}$ = +0.05 ‰ Gonfiantini, (1977)). La notation (δ) est utilisée pour quantifier les compositions isotopiques comme étant donc des ratios relatifs (3).

$$\delta = \left(\frac{R_{sample}-R_{std}}{R_{std}}\right) * 1000 = \left(\frac{R_{sample}}{R_{std}} - 1\right) * 1000 \quad (‰) \tag{3}$$

Avec :

- R_{std} : le ratio isotopique du standard [-]
- R_{sample} : le ratio isotopique de l'échantillon ou l'abondance [-]

Il est à noter que δ est généralement un petit nombre, il est donc exprimé en (‰). Et δ = 0 par définition pour le standard.

$$^{2}R = \frac{^{2}H}{^{1}H} \quad et \quad ^{18}R = \frac{^{18}O}{^{16}O} \tag{4}$$

$$^{2}\delta = \frac{(\,^{2}H/\,^{1}H)_{sample}}{(\,^{2}H/\,^{1}H)_{std}} - 1 \quad et \quad ^{18}\delta = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{sample}}{(^{18}O/^{16}O)_{std}} - 1 \tag{5}$$

Le numérateur et le dénominateur de l'équation (5) correspondent aux ratios isotopiques relatifs (4). Les compositions isotopiques typiques de l'eau présentes naturellement dans le cycle hydrologique sont reprises dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Typical natural isotopic ratios of water in the hydrological cycle (Mook,, 2001; Yurtsever, 2008))

Natural reservoir	$\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)
Ocean water	-6…+3	-28…+10
Arctic sea ice	-3…+3	0…+25
Marine moisture	-15…-11	-100…-75
Lake Chad	+8…+16	15…+50
Alpine glaciers	-19…-3	-130…-90
Greenland	-39…-25	<-150…-100
Antarctica	-60…-25	<-150…-100
(Sub)Tropical precipitation	-8…-2	-50…-20
Mid-latitude rain*	-10…-3	-80…-20
Mid-latitude snow*	-20…-10	-160…-80

* from the summer/winter precipitation at the IAEA station Vienna.

2.2. Fractionnement isotopique à l'équilibre

Le fractionnement isotopique à l'équilibre ou l'effet isotopique thermodynamique dans l'atmosphère est généralement considéré comme étant un phénomène relevant simplement de la physique et étant gouverné simplement par les masses des molécules. Les molécules d'eau formées par les isotopes lourds ont deux propriétés principales qui vont influencer leur comportement : (i) de par leur plus grande masse, les phases possédant une cohésion plus forte entre molécules sont préférées (solide > liquide > gazeuse), (ii) à cause de leur plus grand poids, leur vitesse de diffusion est plus faible (Mook, 2008). Les changements de phase sont considérés comme étant complètement réversibles, donc pour un temps donné assez long, un équilibre isotopique entre les deux phases sera obligatoirement atteint.

Comme illustration : soit une surface d'eau sujette à évaporation où l'eau à la surface possède une composition identique au V-SMOW (par définition $\delta^{18}O = 0‰$ et $\delta^{2}H = 0‰$). Les molécules d'eau composées des isotopes les plus légers vont s'évaporer préférentiellement et former une vapeur d'eau appauvrie relativement au standard, laissant donc une eau de surface enrichie (δvapeur < 0‰ et δliquide > 0‰). A l'inverse, si la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère se condense, les molécules d'eau composées des isotopes les plus lourds vont former préférentiellement la phase liquide (ou solide), menant ainsi à des précipitations enrichies et laissant derrière une phase atmosphérique appauvrie.

Dans des conditions atmosphériques, le fractionnement isotopique à l'équilibre n'est fonction que d'un paramètre, la température. Au plus la température sera faible (donc froide), au plus l'effet de fractionnement sera prononcé et inversement, au plus la température sera élevée, au moins l'effet de fractionnement sera prononcé. Ceci est dû au fait qu'à plus haute

température, les atomes d'une molécule possèdent une énergie rotationnelle et vibratoire plus élevée.

Les ratios isotopiques stables de deux phases en équilibre isotopique sont comparés grâce au facteur de fractionnement α, qui correspond à la constante de la réaction d'équilibre (7). Souvent α est très proche de 1 et est exprimé via ε (8), exprimant l'appauvrissement ou l'enrichissement.

Soit la réaction :

$$A^* + B \leftrightarrow A + B^* \tag{6}$$

où l'astérisque représente la présence de l'isotope rare et A et B des espèces chimiques.

et :

$$K(T) = \frac{[A][B^*]}{[A^*][B]} = \frac{R_B}{R_A} = \alpha_{B/A}(T) \tag{7}$$

avec :

- K(T) : la constante d'équilibre [-]
- R_B : le ratio isotopique de l'élément B [-]
- R_A : le ratio isotopique de l'élément A [-]
- $\alpha_{B/A}$: le facteur de fractionnement isotopique [-]

et :

$$\varepsilon_{B/A} = (\alpha_{B/A} - 1) * 1000 \tag{8}$$

avec :

- $\varepsilon_{B/A}$: le fractionnement [‰]

Maintenant si l'isotope d'intérêt est ^{2}H (D), l'équation pour la réaction à l'équilibre entre une phase gazeuse et une phase liquide est donné par :

$$HDO_{vap} \leftrightarrow HDO_{liq} \tag{9}$$

le facteur de fractionnement s'exprime par :

$$\alpha_{vap/liq} = \frac{^2R_v}{^2R_l} \quad et \quad \varepsilon = (\alpha - 1) * 1000 \tag{10}$$

avec :

- ^2R_v : le ratio isotopique de ^{2}H dans la phase vapeur [-]
- ^2R_l : le ratio isotopique de ^{2}H dans la phase liquide [-]

Dans l'équation (10), $\alpha < 1$ ($\varepsilon < 0$) indique que la phase liquide est enrichie en ^2H et inversement si $\alpha > 1$ ($\varepsilon > 0$), cela signifie que la phase vapeur serait enrichie en ^2H. Les facteurs de fractionnement sont des paramètres importants pour de nombreux modèles (Majoube, 1971). L'utilisation du paramètre α permet d'introduire facilement l'influence de la température sur le fractionnement isotopique à l'équilibre. Pour la transition de l'état liquide à l'état vapeur de ^{18}O, Majoube (1971) a déterminé un facteur de fractionnement à l'équilibre de 1.0098 et 1.0117 à 20°C et 0°C respectivement. Il est important aussi de remarquer que dû à la plus faible taille des molécules et énergie de liaison, le facteur de fractionnement du D est environ 8 fois supérieur à celui de ^{18}O (Tableau 2-3).

Tableau 2-3 : Valeurs de fractionnement isotopiques à l'équilibre associées aux températures de 0°C et de 20°C (Yurtsever,2008)

	0°C	**20°C**
$Ln^{18}\alpha_{L/v}$	+11.72 ‰	+9.79‰
$Ln^{2}\alpha_{L/v}$	+112.3‰	+85‰

2.3. Distillation de Rayleigh

Le processus de la distillation de Rayleigh est un bon modèle pour illustrer le fractionnement isotopique avec un réservoir et un puits (Mook, 2001 ; Mook 2008 ; Gat, 1996 ; Craig, 1961). Si on considère une goutte d'eau lors d'une précipitation, celle-ci est soumise à l'évaporation durant sa chute à travers une couche d'air non saturé. Après un certain temps et si la distance est suffisante, cette goutte sera complétement évaporée. Initialement, cette goutte est composée de N_0 molécules d'eau, et un ratio isotopique $^{18}R_0$ (^{18}R est défini comme à l'équation (2)). A un moment donné, la composition de la goutte sera donnée par (11) et (12). Compte tenu de l'élimination de dN molécule d'eau avec un fractionnement constant, α, le bilan de masse pour l'isotope rare est donné par (13).

$$N \approx \frac{\mathrm{N}}{(1 + {}^{18}R)} \tag{11}$$

avec :

- N : le nombre de molécules de l'isotope abondant
- ^{18}R : le ratio isotopique ou abondance [-]

et :

$$N_i = {}^{18}R * \frac{N}{(1 + {}^{18}R)} \tag{12}$$

avec :

- N_i : le nombre de molécules de l'isotope rare
- ^{18}R : le ratio isotopique ou abondance [-]

Le bilan de masse est le suivant :

$$\frac{^{18}R}{1+{}^{18}R} * N = \frac{^{18}R + d^{18}R}{1+{}^{18}R + d^{18}R} * (N + dN) - \frac{\alpha^{18}R}{1+\alpha^{18}R} * dN \quad (13)$$

avec :

- N : le nombre de molécules d'eau
- dN : la variation du nombre de molécules d'eau
- ^{18}R : le ratio isotopique ou abondance [-]

En mettant tous les dénominateurs égaux à $^{18}R + 1$ et en négligeant les produits des différentiels, cette équation devient :

$$\frac{d^{18}R}{^{18}R} = \frac{dN}{N} * (\alpha - 1) \quad (14)$$

avec :

- α : le facteur de fractionnement isotopique

L'équation (14) devient, en intégrant avec les conditions initiales N_0 et $^{18}R_0$:

$$^{18}R = {}^{18}R_0 * (\frac{N}{N_0})^{\alpha-1} = {}^{18}R_0 * f^{\alpha-1} \quad (15)$$

avec :

- f : la fraction du réservoir (goutte d'eau) restante = N/N_0

(15) s'écrit suivant la notation δ :

$$\delta^{18}O = \frac{1+\delta^{18}_0 O}{f^{\varepsilon}} - 1 \quad (16)$$

avec :

- $\varepsilon = (\alpha - 1) * 1000$ [‰]

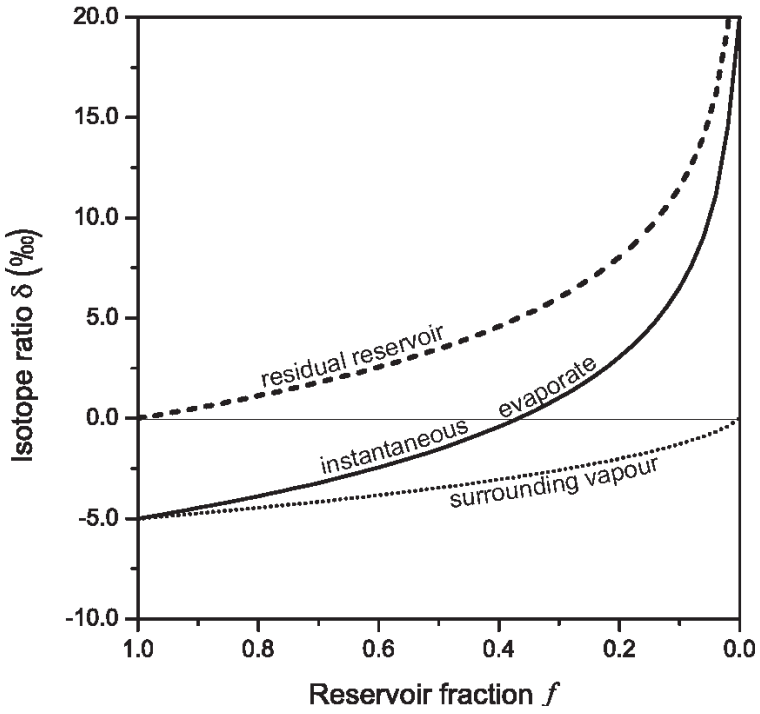

Figure 2-1 : Evolution de la composition isotopique pendant la distillation de Rayleigh dans un système fermé. Le réservoir a une composition isotopique initiale égale au V-SMOW, le facteur de fractionnement, α = 1.005 (ε = 5). (Craig, 1961)

La Figure 2-1 montre l'évolution temporelle de la composition isotopique de la goutte de pluie et de la vapeur d'eau ambiante, prenant l'axe f comme un axe (non proportionnel) de temps. La goutte d'eau résiduelle (ligne en tiret) a une composition isotopique enrichie après le processus de fractionnement dû au fait que les isotopes légers s'évaporent préférentiellement. La composition de l'évaporat instantané (ligne pleine) dépend de la composition isotopique du réservoir ce qui explique que la même tendance est observée entre ces deux courbes. La vapeur d'eau ambiante suit la même tendance que le réservoir et lorsque ce dernier est complétement évaporé (f = 0), la vapeur possède la composition isotopique initiale de la goutte s (Gat, 1996 ; Mook, 2008).

2.4. Fractionnement hors équilibre ou cinétique

En plus du fractionnement isotopique à l'équilibre, le fractionnement cinétique (kinetic or non-equilibrium fractionation) peut s'ajouter durant un changement de phase. Si la vapeur d'eau évaporée au-dessus d'une surface d'eau est continuellement enlevée par l'action de procédé turbulent, le changement de phase ne pourra jamais atteindre un équilibre, i.e. la réaction (17) sera favorisée vers une des phases.

$$HDO_{liq} \rightarrow HDO_{vap} \quad (17)$$

Dans la zone de transition entre la surface d'eau et la limite de la couche turbulente, la vapeur d'eau passe par une couche intermédiaire, où les vitesses de diffusion sont élevées. Les vitesses de diffusion sont importantes pour les deux molécules d'eau isotopique HDO et $H_2{}^{18}O$. Contrairement au fractionnement à l'équilibre, il n'y a pas assez de temps – surtout pour les molécules $H_2{}^{18}O$ – pour atteindre un état d'équilibre, ce phénomène provoque des différences mesurables par rapport au fractionnement à l'équilibre. Le ratio de fractionnement entre ^{2}H et ^{18}O va dévier par rapport au ratio obtenu sous condition d'équilibre de ≈ 1 : 8 (Tableau 2-3).

Le fractionnement cinétique est influencé par de nombreux facteurs tel que le gradient d'humidité au-dessus d'une surface d'eau, la température de l'eau et de l'air (Merlivat and Jouzel, 1979 ; Cappa et al., 2003).

Craig et Gordon (1965) proposent alors de modéliser le fractionnement isotopique se produisant lors de l'évaporation (Figure 2-2) en 5 couches : (i) la surface océanique, (ii) la couche saturée à l'interface mer-air, (iii) la couche sous-saturée de l'atmosphère où le transport se fait par diffusion, (iv) la couche sous-saturée dans laquelle les molécules d'eau sont transportées par mélange turbulent et (v) l'atmosphère environnante. Un fractionnement à l'équilibre a lieu dans la couche (ii) – il est à noter que l'épaisseur de cette couche est de l'ordre du µm – la vapeur d'eau issue de ce fractionnement subit alors un fractionnement cinétique dans (iii) suivi par un mélange non-fractionnant avec l'air ambiant dans (iv). La représentation par couche est une vue schématique, elle n'est plus que probablement pas présente dans la nature.

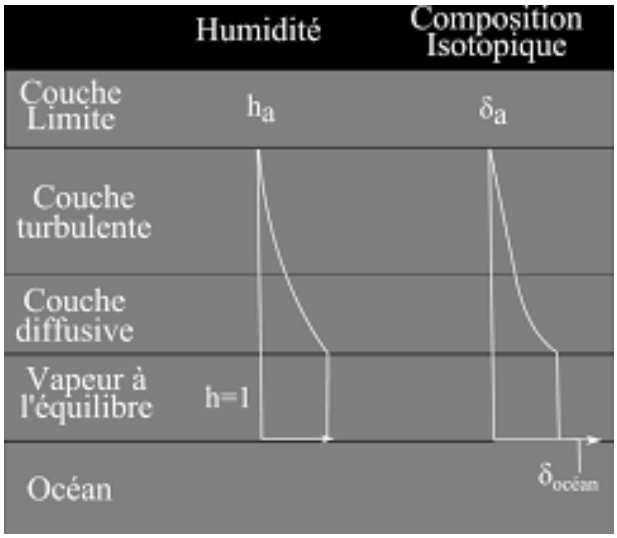

Figure 2-2 : Représentation schématique du modèle d'évaporation de Craig et Gordon (1965). Les profils d'humidité relative (h) et de la composition isotopique (δ) à travers les 5 couches sont présentés. ha et δa sont l'humidité relative et la composition isotopique de l'air environnant. δocéan correspond à la composition isotopique à la surface des océans.

Il en ressort que la composition isotopique de la vapeur d'eau est fortement dépendante du régime de vent présent : au plus la vitesse du vent est élevée au moins la vapeur d'eau sera appauvrie. En effet, la présence de vent faible (« smooth regime », vent inférieur à 7m/s) favorise le transport des molécules par diffusion, les rendant ainsi plus sujettes au fractionnement. Tandis que les vents plus forts (« rough regime », supérieur à 7m/s) favorisent un transport par turbulence limitant donc le fractionnement cinétique. Gat (1996) a même montré que des vents très forts peuvent enrichir la vapeur d'eau provenant de l'évaporation.

Les compositions isotopiques en ^{18}O et ^{2}H et les variations associées découlent des deux principaux processus du cycle de l'eau : (i) l'évaporation à la surface des océans, et (ii) la condensation des masses de vapeurs (Mook, 2001). Les effets découlant de ces deux processus sont représentés par étape à la Figure 2-3.

Comme expliqué précédemment, l'évaporation de l'eau de mer engendre un fractionnement cinétique de non-équilibre dû au gradient d'humidité entre la surface et la vapeur et le processus responsable du transport est la diffusion. Si le gradient d'humidité disparaissait, la composition isotopique, $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$, se déplacerait en suivant la flèche grise (fractionnement à l'équilibre). Après formation de la vapeur (carré blanc 1) le processus de condensation commence et forme la première pluie (carré noir 1). Ce processus est un fractionnement à l'équilibre car la vapeur est alors saturée. Cette condensation engendre par la suite un appauvrissement de la vapeur résiduelle (carré blanc 2), elle-même formant une pluie (carré noir 2) appauvrie. Par conséquent, vapeur et pluie s'appauvrissent progressivement.

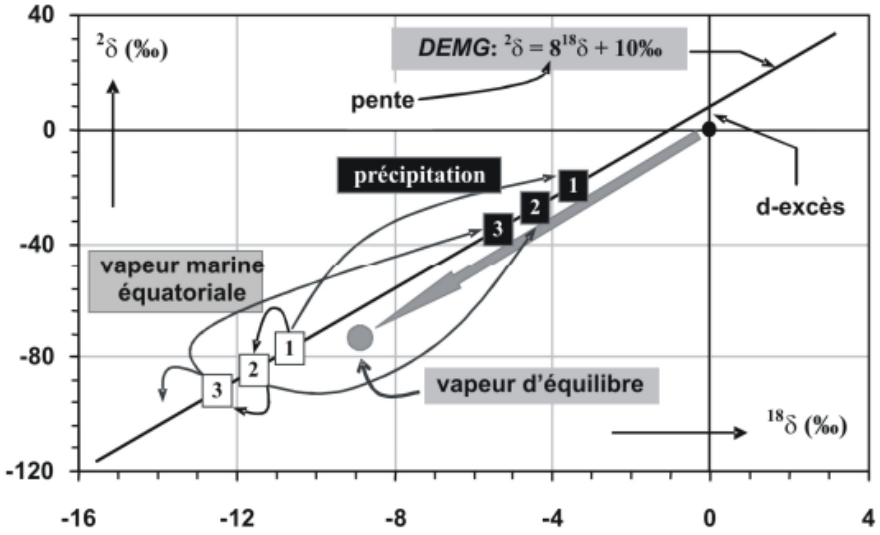

Figure 2-3 : Représentation schématique des conséquences isotopiques de l'évaporation (non équilibre) des océans (partie noire à (0,0)) qui produit la vapeur atmosphérique marine (carrés blancs). (Mook, 2008)

Un fractionnement hypothétique à l'équilibre (flèche grise) aurait provoqué un fractionnement plus faible (point gris). La figure montre par ailleurs l'appauvrissement progressif de la masse de vapeur et ainsi des précipitations (carrés noirs) du fait (ici par étape) du processus de condensation, déplaçant préférentiellement les isotopes ^{18}O et ^{2}H de la vapeur (sur le diagramme ($^{18}\delta$, $^{2}\delta$) l'échelle de l'axe $^{2}\delta$ est habituellement réduit d'un facteur 10, du fait de variations plus importantes). (Mook, 2008 ; IAEA isotopes de l'environnement dans le cycle hydrologique vol II)

Gonfiantini (1986) a également montré que les processus de drainage et de transpiration n'étaient que très peu soumis au fractionnement isotopique.

2.5. Relations entre les variations ^{18}O et ^{2}H dans les eaux naturelles

Les variations de concentrations en ^{18}O et ^{2}H des eaux naturelles, et donc les variations de $^{2}\delta$ et de $^{18}\delta$ apparaissent comme étant bien corrélées. Craig, 1961 et Dansgaard, 1964 ont montré que, dans le graphe $^{2}\delta$-$^{18}\delta$, les compositions isotopiques des précipitations s'alignent pour former ce qui est communément appelé la Droite des Eaux Météorique Globale (DEMG) ou GMWL (Global Meteoric Water Line). Par la suite Rozanski et al (1993) ont proposé une nouvelle droite considérée comme plus précise. Leur équation est donnée par (18). Ia GMWL actuelle (Figure 2-4) qui a été obtenue grâce à la combinaison de l'ensemble des données de précipitations récoltées par le réseau GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation).

$$^{2}\delta = 8.13\,^{18}\delta + 10.8 \ (‰) \qquad (18)$$

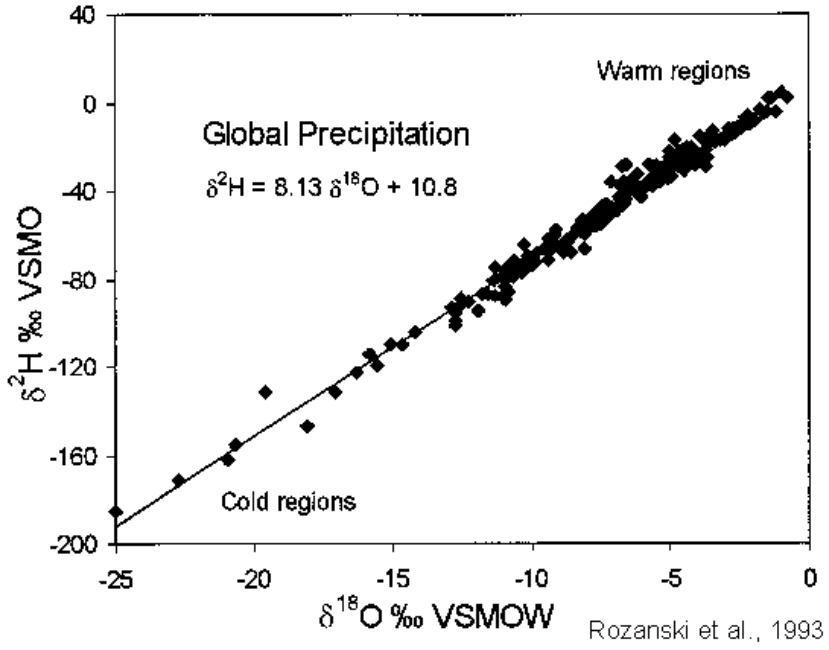

Figure 2-4 : Global Meteoric Water Line (GMWL) (Rozanski et al, 1993).

Le réseau GNIP est une initiative de la IAEA : en plus de permettre une collecte continue des pluies dans le monde, ce réseau a permis le développement des LMWL (Local Meteroic Water Line) (Sànchez-Murillo et al, 2013). En effet, la GMWL ne permet pas toujours de supporter des études plus locales et différents processus (expliqués plus bas) peuvent provoquer des déviations par rapport à la GMWL. Dès lors, chaque région est caractérisée par sa propre droite météorique. La LMWL utilisée dans ce mémoire a également été construite sur base des relevés du réseau GNIP est sera présentée à la section 4.3.1.

2.6. Les effets isotopiques dans le cycle hydrologique

Dansgaard (1964) a formulé ce qui est appelé les effets isotopiques, qui sont devenus un outil largement utilisé afin d'interpréter les résultats des isotopes stables de l'eau. Il a développé plusieurs effets majeurs qui sont expliqués ci-après.

- *L'effet de latitude* est basé sur le fait que les précipitations possèdent une composition isotopique appauvrie au plus la latitude augmente. Le gradient moyen pour $\delta^{18}O$ est -0.6‰/° de latitude dans les latitudes moyennes et jusqu'à -2‰/° pour les latitudes proches de l'Antarctique (Mook, 2001). Cette diminution est principalement liée à la variation de température mais ce seul phénomène n'est pas suffisant pour expliquer l'ensemble des variations dues au changement de latitude (Brown et Simmonds, 2004).
- *L'effet d'altitude* explique le fait que les ratios isotopiques des précipitations diminuent généralement lorsque l'altitude augmente. Cette diminution va de -0.1 à -0.6‰/100m, Mook (2001) a remarqué que cet effet pouvait fortement s'intensifier dans certaines régions du monde comme au Chili où la diminution peut atteindre jusqu'à -4‰/100m. Les raisons causant ce phénomène restent complexes et nombreuses (diminution de l'humidité avec l'altitude, dépendance du fractionnement à la température, différence de transport au niveau de l'humidité en fonction de l'altitude, …).
- *L'effet continental* représente le fait que les ratios isotopiques ont tendance à diminuer au plus la distance avec la côte augmente. Un exemple est donné par Rozanski et al (1993). Ils ont considéré une distance de 5000 km entre Valence et l'Oural et montré une diminution totale de -12‰ en $\delta^{18}O$. Ce phénomène est partiellement expliqué par le fait qu'au fur et à mesure que les précipitations s'avancent dans les terres, elles s'appauvrissent (tout comme la vapeur associée). En addition, l'humidité terrestre peut être recyclée et contribue à l'appauvrissement des ratios. Finalement la saisonnalité des précipitations peut être différente augmentant l'appauvrissement du signal isotopique tout comme une grande fraction des précipitations solides peut être déposée et conservée pendant l'hiver. L'effet continental est donc fortement lié à l'effet saisonnier (voir ci-dessous).
- *L'effet saisonnier* se remarque principalement dans les régions présentant un climat tempéré. Il est généralement interprété comme étant un phénomène de variation du

facteur de fractionnement lié aux variations de température. Cependant, d'autres processus sont également pertinents. Il se caractérise par des différences au niveau des précipitations entre les saisons, des différences de ratio entre ces précipitations, des différences au niveau des quantités d'eau recyclées et des couches de neige fondue. Cet effet est largement utilisé pour la datation des carottes de glace (Sodemann et al., 2006).

- *L'effet de masse* rend compte du fait que la quantité d'eau précipitée est liée à la composition isotopique. Certaines stations avec des hautes valeurs de précipitations annuelles peuvent montrer des ratios isotopiques significativement appauvris (i.e. en Indonésie). Cet effet est typique des zones affectées par des cyclones ou autre régime de précipitation convectif. Cette diminution dans les ratios est liée à la large taille des gouttes, diminuant le temps pour atteindre un équilibre, et à une haute humidité relative élevée en dessous des nuages de convexion.

2.7. Utilisation couplée des isotopes stables de l'eau : salinité et ions majeurs

Au niveau océanique, la relation existante entre la composition isotopique et la salinité a déjà été largement étudiée. Les océans possèdent une composition isotopique moyenne (entre 0 et 50m de profondeur), δ^{18} variant entre -20‰ à l'embouchure des rivières de haute altitude à +2‰ dans les régions de forte évaporation (Pierre, 1999 ; Bigg et Rohling, 2000). La Figure 2-5 ressemble fort à une carte de salinité de surface ce qui s'explique par le fait que lors de l'évaporation de l'eau de surface, une augmentation de ces deux paramètres va être observée (l'évaporation cause un enrichissement isotopique de l'eau résiduelle) et lors d'apports d'eau météorique (pluie, chute de neige, apports d'eau de rivière), ces deux paramètres diminuent. Souvent, la relation existante entre la salinité et δ^{18} est linéaire. Mais cette dernière varie spatialement et temporellement en fonction du régime hydrologique affectant le bassin (Craig et Gordon, 1965 ; Schmidt, 1999 ; Rohling et Bigg, 1998).

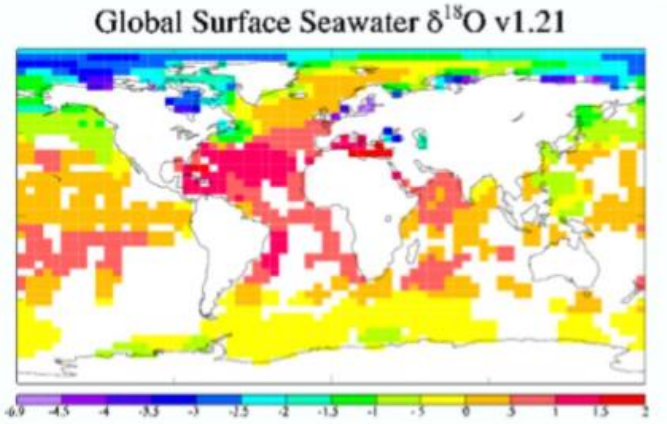

Figure 2-5 : Distribution spatiale du δ18O de l'océan de surface entre 0 et 50m. Environ 26000 mesures ont été réalisées depuis 1950 (Schmidt, G.A., G. R. Bigg et E. J. Rohling. 1999). "Global Seawater Oxygen-18 Database - v1.21".

Les régions caractérisées par un rapport E/P >1 montrent une relation δ-S fortement dépendante des processus évaporatifs. Or, l'évaporation varie spatialement et temporellement. Soit une source d'eau de composition SWi subissant une évaporation caractérisée par un flux δe, la nouvelle composition isotopique va évoluer le long de la droite formée par SWi - δe (Figure 2-6Figure 2-6 :).

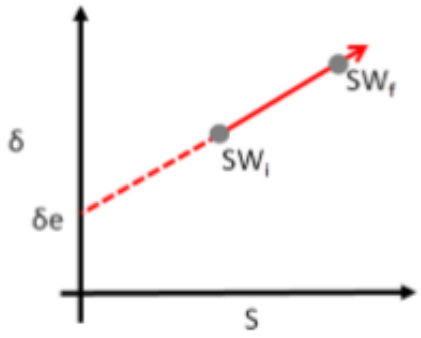

Figure 2-6 : Evolution de la relation δ-S lors de l'évaporation d'une eau initiale de composition isotopique SWi et où la composition isotopique du flux évaporatif est δe (Benetti, 2015).

Les zones humides sont souvent caractérisées comme étant des zones fortement dynamiques avec des changements rapides de niveau d'eau. L'utilisation seule de traceurs isotopiques peut s'avérer dans certains cas insuffisante (Lambs, 2000). White et al (1987) ont conseillé de coupler l'utilisation des traceurs isotopiques avec certains paramètres physiques et chimiques. En effet, les pools d'eau peuvent être différenciés par leur composition isotopique, celle-ci reflétant les conditions et les processus auxquels ces pools ont été soumis, mais également par leur salinité et leur contenu en ions majeurs. Bariac et al. (1995) et Yang et al. (2012) ont montré que la conductivité/teneur en ions et $\delta^{18}O$ en rivière suivaient des tendances similaires lors d'événements pluvieux. De plus, les techniques isotopiques, seules, ne permettent pas toujours de différencier deux pools d'eau différents. Il est possible d'obtenir un $\delta^{18}O$ moyen identique pour la pluie et les eaux souterraines par exemple (Lambs, 2000). Alors que la conductivité et la teneur en ions majeurs de ces deux pools est très probablement différente. Lambs (2000) montre également que l'inverse est possible, la pluie et l'eau venant de la fonte des neiges possèdent une conductivité similaire mais des compositions isotopiques fortement différentes.

2.8. Application des isotopes stables de l'eau dans la détermination de l'origine des eaux

Les applications des isotopes stables de l'eau dans le cycle hydrologique sont diverses et nombreuses. Ils peuvent être utilisés pour dater les eaux présentes dans les aquifères (Epstein et al, 1953), étudier les hydrographes, calculer les temps de résidence, déterminer et quantifier les sources du ruissellement (Dinçer et al., 1970 ; Sklash et Farvolden, 1979), utiliser dans l'étude paléoclimatique (Epstein, 1982b), déterminer les origines de l'eau prélevée par

les plantes (Brunel et al., 1997), etc. La suite de ce paragraphe va reprendre plusieurs exemples d'applications pertinentes pour ce travail.

Lambs (2000 et 2003) utilise les isotopes stables de l'eau afin de déterminer les origines de différentes nappes et de la Garonne (une rivière en France) avec ses affluents, et comprendre le mélange entre ces pools d'eau. En mesurant les différentes compositions des pools et en calculant les statistiques élémentaires (moyenne, écart-type, variance), il montre que la composition isotopique de la Garonne est directement liée à la composition isotopique de la neige au niveau de sa source, les deux pools présentant une composition presque identique. Il observe aussi que les trois nappes présentes dans cette région ont la même composition isotopique et que cette composition est similaire à celle de la pluie dans la région. Il en déduit que les précipitations dans ces régions possèdent une même source et sont assez homogènes d'un point de vue isotopique sur la période étudiée. De plus, il montre que la composition isotopique de la Garonne n'est que très faiblement affectée par ses affluents, ceux-ci ne possédant pas un débit suffisant pour faire varier la composition isotopique après confluence.

De la même manière, Clay et al. (2004) ont montré, en étudiant les variations des compositions isotopiques de différents pools d'eau (rivière, pluie, nappe et eau du sol) au sein d'une zone humide d'eau douce en Angleterre, qu'il était possible de comprendre la dynamique de cette zone humide et de caractériser les sources responsables du bilan hydrique. Ils observent en réalisant les statistiques élémentaires que la nappe possède une signature stable dans le temps et que les pluies présentent une signature saisonnière qui se répercute légèrement sur celle de la rivière. En comparant ces signatures avec celles obtenues des sols, ils en déduisent que les sources responsables du bilan hydrique sont majoritairement la nappe et les précipitations présentant des signatures similaires aux sols et dans une moindre mesure, très localement la rivière.

Huddart et al. (1999) ont montré qu'il était possible d'utiliser les isotopes stables de l'eau afin de discriminer les sources responsables de la recharge de la nappe dans une zone humide côtière au Point Pelee, Canada. Ils ont étudié la composition isotopique des différents pools d'eau (Lac Erie, marais, nappe, pluie, eau de distribution et eau du sol au niveau de deux transects : Park Gate et Northwest Beach). Ils ont calculé les statistiques élémentaires de leurs différents pools et montrent que la composition du Lac Erie est relativement stable (Std < 0,8‰ $\delta^{18}O$) tandis que celle du marais est fortement influencé par les précipitations et l'évaporation. Les différentes valeurs obtenues pour le marais permettent d'établir une droite d'évaporation de ce dernier, ils remarquent également qu'en hiver les compositions du marais et du lac sont similaires ne permettant pas de les différencier mais, qu'en été, le marais subissant plus fortement l'évaporation permettait de différencier les deux sources. La composition des précipitations varie de manière saisonnière et a permis le développement d'une LMWL (Figure 2-7) tandis que celle de l'eau souterraine reste relativement stable.

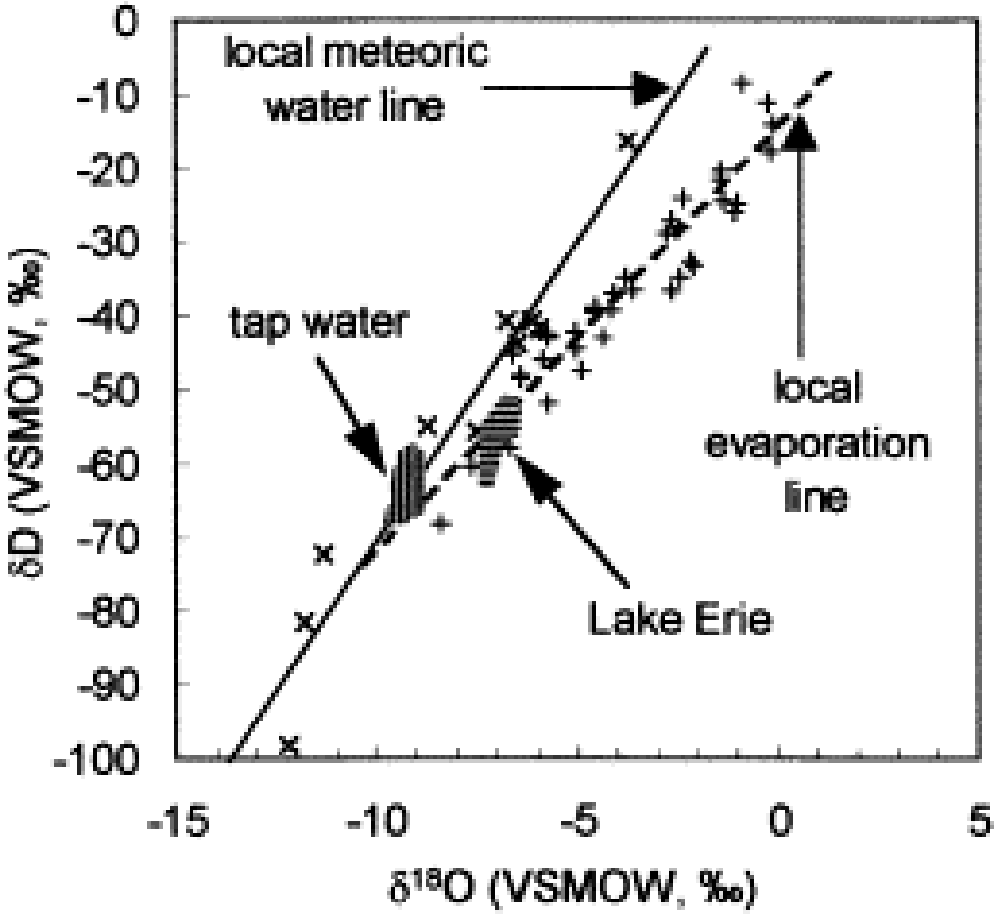

Figure 2-7 : Composition en δD et δ18O des différentes sources au Point Pelee, Canada. (Huddart et al., 1999).

La composition spécifique des neiges (proche de la LMWL) permet de remarquer immédiatement sa présence dans la nappe (Figure 2-8, a et b). De plus le lac et le marais possèdent des valeurs $\delta^{18}O$ significativement plus élevées permettant de détecter leur contribution. Il remarque que Park Gate est influencé par les précipitations mais également par le lac et le marais (déviation de la LMWL) alors que la composition de Northwest Beach est majoritairement influencée par les précipitations. Afin de vérifier leurs découvertes, ils ont appliqué un clustering utilisant la méthode K-means. En regardant les valeurs (δD et $\delta^{18}O$) des centres et le nombre d'échantillons qu'ils englobaient, Ils ont estimé la participation relative des pools à la nappe (Figure 2-8, c et d).

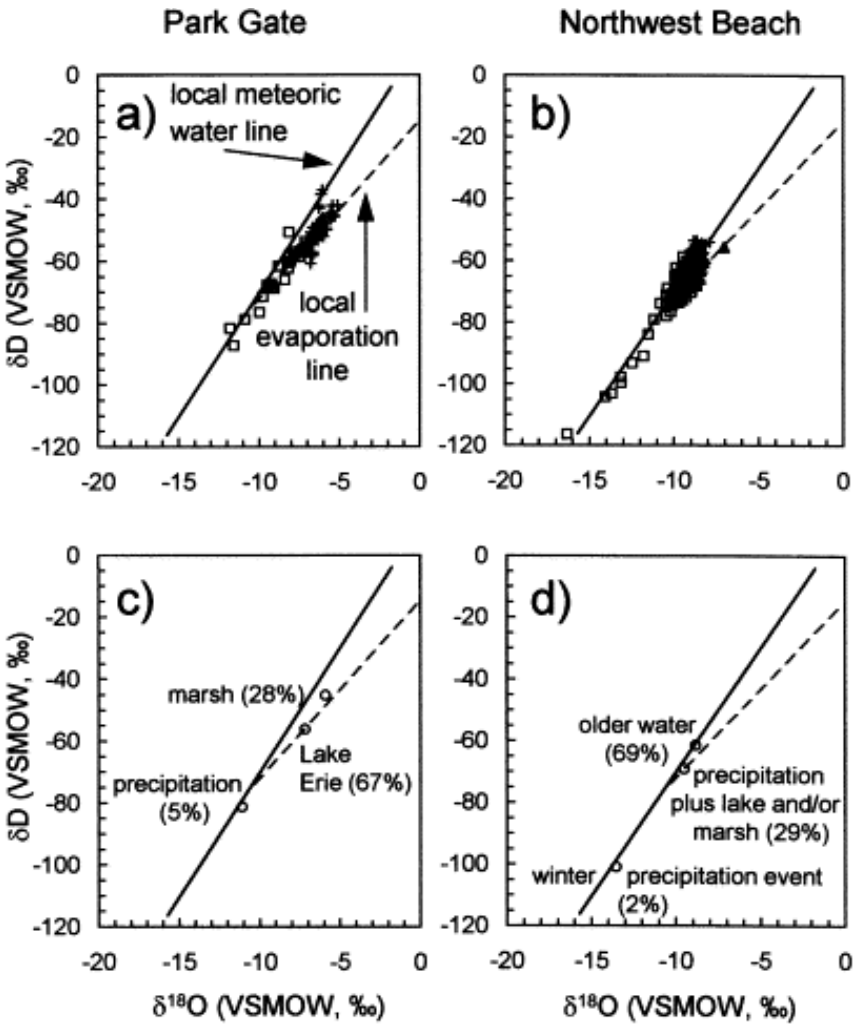

Figure 2-8 : δ²H et δ18O de l'eau souterraine des transects a) Park Gate et b) Northwest Beach. Les carrés blancs représentent des échantillons identifiés comme provenant de la fonte de printemps. Les autres échantillons d'eau souterraine sont indiqués par des (+). Le triangle noir représente la composition moyenne du lac Erie. Les cercles blancs représentent les centres des classes obtenus via K-means clustering. La ligne pleine est la LMWL et en pointillé la ligne d'évaporation locale.

Le clustering est une méthode statistique d'analyse des données non supervisée qui permet de regrouper des observations exprimant des tendances similaires en un nombre de groupes définis (appelés cluster ou classe). Intuitivement, le but est de regrouper les données présentant une similitude maximum tout en maximisant la dissimilitude entre les clusters ainsi formés.

Il existe de nombreuses méthodes permettant de classer et grouper les données entre elles, notamment l'analyse discriminante. Celle-ci diffère du clustering de par le fait qu'il s'agit d'une classification supervisée (Jain et al., 2000). En classification supervisée, les données sont déjà regroupées en différents groupes présentant chacun une tendance spécifique. Et le but de cette classification est d'intégrer de nouvelles données dans un ou plusieurs des groupes prédéfinis (Jain et al., 1999). Le clustering se divise en deux grandes familles, le clustering hiérarchique et le clustering par partitionnement. Le clustering hiérarchique ne définit pas un nombre de classes fixes, contrairement au clustering par partitionnement. Le clustering

hiérarchique part de toutes les observations et les agrège jusqu'à n'obtenir plus que deux classes. Il va produire un dendrogramme. Un des grands désavantages de cette méthode est qu'il n'est pas adéquat pour un grand nombre de données. Le clustering par partitionnement permet justement d'analyser un grand nombre de données et de les regrouper en un nombre fixe de classes de la meilleure manière possible. Afin de regrouper les observations en classes, il est nécessaire de préciser quelle fonction de distance sera utilisée ainsi que le type d'algorithme. Le clustering va appliquer de nombreuses fois un certain algorithme, basé sur une mesure de distance, au jeu de données. A chaque itération, il commence à un nouvel endroit et la meilleure configuration obtenue après toutes les itérations est retenue (Jain et al., 1999).

Les fonctions de distance permettent de calculer la similarité ou dissimilarité entre les données. Il en existe de plusieurs types mais la plus couramment utilisée est la distance Euclidienne (Michalski et al., 1983). L'algorithme le plus connu est celui basé sur le carré de l'erreur (19).

$$e^2(X, L) = \sum_{j=1}^{K} \sum_{i=1}^{n_j} \left\| x_i^j - c_j \right\|^2 \qquad (19)$$

avec :

- X : le jeu de données
- L : le clustering
- K : le nombre de classes
- X_i^j : est la $i^{ème}$ donnée de la $j^{ème}$ classe
- C_j : le centroïde du cluster j

Riddell et al. (2016) ont étudié la composition isotopique des eaux des nappes se trouvant sous la zone humide du Parc National d'Etosha en Namibie. Ils ont représenté l'ensemble des leurs échantillons selon le « dual-plot » δD-$\delta^{18}O$ (Figure 2-9). Cette représentation graphique est fortement utilisée lors d'analyses isotopiques et permet d'identifier rapidement et qualitativement les processus potentiels et les interactions existant dans un jeu de données (Mook, 2001).

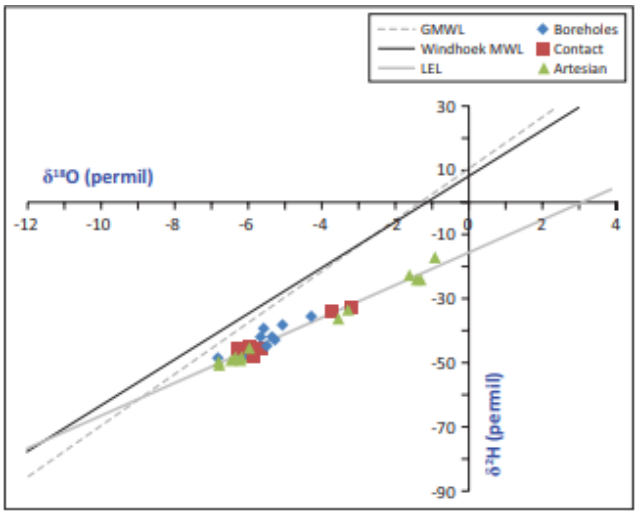

Figure 2-9 : Représentation des δD-δ18O (‰) des échantillons prélevés dans les trois types de nappes (Boreholes, Contact et Artesian), la LMWL est définie par la windhoek MWL. (Riddell et al., 2016) et la LEL est la droite d'évaporation locale définie par l'étude.

Ils en déduisent que tous les échantillons subissent plus ou moins fortement un fractionnement dû à l'évaporation. De plus, ils soulignent la variabilité des nappes *contact* et *artesian* qui est probablement due à des origines d'eaux différentes. En combinant ces données avec des mesures de conductivité et de température, ils ont réalisé un clustering utilisant la méthode k-means et remarquent trois groupes distincts (Figure 2-10) leur permettant de distinguer deux zones hydrologiques différentes (Est et Ouest). Le regroupement des nappes *artesian* et *contact* dans chacun des clusters leur permet de supporter le modèle conceptuel, avancé par Christelis et Struckmeier (2011), d'une stratification de l'aquifère.

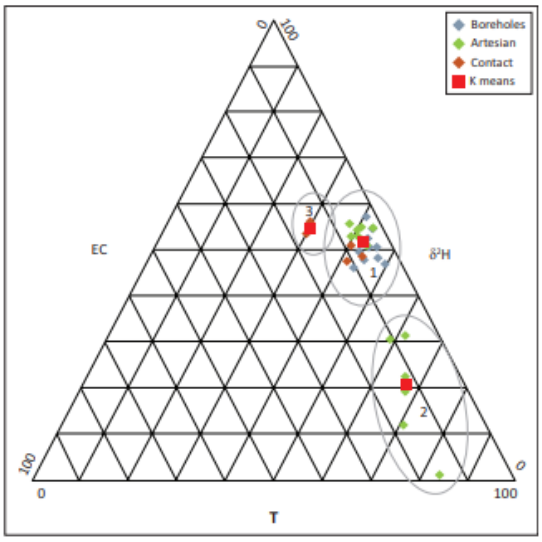

Figure 2-10 : Résultat du clustering utilisant la méthode K-means en 3 clusters de centroïdes indiqués par les carrés rouges. Les données ont été normalisées pour réaliser le clustering. Les résultats du clustering ont été représentés selon trois axes (conductivité électrique, température et δ²H) (Riddell et al., 2016).

Chapman et al. (2002) ont évalué la composition isotopique et chimique des sources d'eau de zones humides d'altitude (tourbières) au Colorado. Ils ont analysé trois sources : la pluie, les eaux de surfaces et les eaux souterraines. La composition isotopique des pluies est fort similaire à celle de la GMWL indiquant qu'elles n'ont subi que peu de fractionnement. L'analyse chimique des eaux a été effectuée pour 9 ions en plus de mesurer la conductivité de ces eaux. Ils ont représenté le contenu en ions dans des diagrammes de Stiff (Figure 2-11). Ils observent que les données isotopiques sont contradictoires par rapport aux données chimiques. En général, les compositions isotopiques entre les eaux souterraines et les eaux des tourbières sont fort similaires, supposant un lien étroit entre ces deux pools. Tandis que les compositions chimiques suggèrent que les tourbières sont fortement liées aux eaux de surfaces. Ils expliquent ces différences par le fait que la décomposition de la matière organique dans les tourbières introduit du CO2 favorisant la dissolution des carbonates résultant dans une augmentation des concentrations en Ca et HCO3 dans les eaux souterraines et de surfaces. Ils expliquent ainsi que déterminer l'origine des eaux uniquement, grâce aux ions n'est pas conseillé et qu'il est nécessaire de coupler ces analyses avec les compositions isotopiques des eaux qui ne sont pas affectées par les processus chimiques. Ils mettent également en évidence que l'inverse est possible.

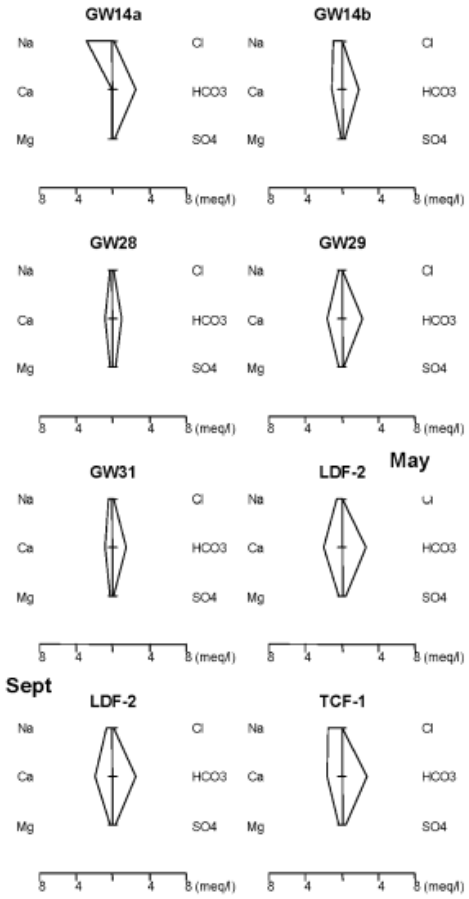

Figure 2-11 : Diagramme de Stiff représentant les concentrations en ions des eaux souterraines dans 6 puits différents. (Chapman et al., 2002)

3. Hypothèses et objectifs

L'objectif général de ce travail est de caractériser l'origine des eaux des sols et de surface à différents endroits du Parc National de Palo Verde dans l'optique de comprendre les moteurs et processus derrière les changements hydrologiques subis par l'hydrosystème lors de ces dernières décennies.

En particulier trois objectifs spécifiques ont été développés :

- La détermination et la différenciation des différents pools d'eau présents dans le Parc National de Palo Verde au niveau de leur signature isotopique ainsi que de leur teneur en éléments inorganiques
- La caractérisation de la variabilité spatiale et temporelle des signatures isotopiques des différents pools d'eau au niveau du Parc National de Palo Verde
- L'étude de l'origine de l'eau dans le Parc National de Palo Verde

L'objectif final est d'améliorer la compréhension de l'hydrologie de la zone humide de Palo Verde et de proposer plusieurs hypothèses et pistes de réflexion quant aux interactions existantes entre les différents pools d'eau.

Dans le cadre de ce travail, 7 catégories d'eau présentes au PNPV ont été définies et/ou échantillonnées :

- Les eaux de surface (SW)
- Les eaux souterraines (GW)
- Les eaux provenant des rivières (RW)
- Les eaux provenant des canaux d'irrigation (IW)
- Les eaux océaniques (OW)
- Les eaux contenues dans les sols (SolW)
- Les eaux provenant des précipitations (RnW)

Il est supposé que chacun de ces types d'eau possède une signature isotopique ainsi qu'une composition en ions dissous propre. L'entièreté des types d'eau sera discutée mais une attention particulière sera portée à 4 des 7 types d'eau (Figure 3-1). Il a été supposé que ces 4 types d'eau sont rechargés par un nombre limité d'entrées. Ces différentes connexions seront discutées et confirmées dans la section portant sur l'origine des eaux à Palo Verde.

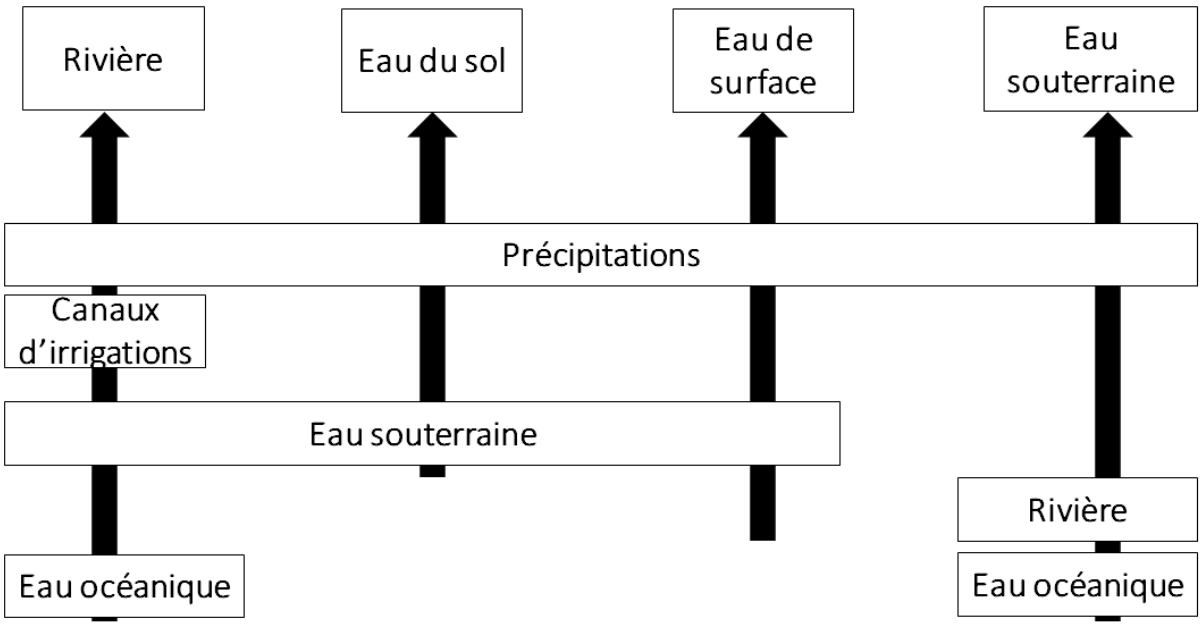

Figure 3-1 : Représentation des potentielles connexions existantes entres les différents types d'eau au sein de la zone humide de Palo Verde.

4. Matériel et méthodes

4.1. Site d'étude

L'ensemble des mesures effectuées et échantillons prélevés, en vue de la réalisation de ce mémoire, ont été collectés au sein du Parc National de Palo Verde et dans ses environs immédiats. Le PNPV est décrit en détail aux sections 1.1 et 1.2.

4.1.1. Dispositif expérimental

Le Parc National de Palo Verde est doté d'un réseau de huit stations de mesures (Figure 4-1). Ce réseau de mesures s'est développé en 2016, lorsqu'il a été modernisé et est équipé de sondes automatiques enregistrant des données de mesures toutes les 15 minutes sur le serveur de l'université de Floride, *UF-Hydrobase* (A. Alonso, 2017).

Tableau 4-1 : Table récapitulative concernant les stations de mesures présentes dans le PNPV.

Stations de mesures	**Acronyme**	**Mesure des eaux de surfaces**	**Mesure des eaux souterraines**	**Mesure du niveau de la rivière**
Palo Verde	PV	Oui	Oui	Non
Tempisque	TEMPI	Oui	Oui	Oui
Chamorro	CHAM	Oui	Oui	Non
Varillal	VARI	Oui	Oui	Non
Poza Verde	POZA	Oui	Oui	Non
La Bocana	BOCA	Oui	Oui	Non
Nicaragua	NICA	Oui	Oui	Non
Bebedero	BEBE	Non	Non	Oui

Chaque station de mesure est équipée de 2 sondes mesurant l'humidité du sol à 30 et 60 cm de profondeur, de 2 piézomètres pour l'observation et le contrôle du niveau d'eau de surface et du niveau d'eau souterraine. Seule la station de mesure Bebedero n'est pas équipée d'un piézomètre permettant l'observation du niveau d'eau souterraine. Les stations Tempisque et Bebedero bordant les rivières du même nom, enregistrent la hauteur d'eau présente dans les rivières (Tableau 4-1). Depuis 1996, le PNPV possède également une station météorologique (au niveau de la station de mesure Palo Verde) qui enregistre les données de températures, vitesse et direction du vent, etc (Figure 4-1). Le parc dispose également d'une station de

recherche, *la station OTS,* mise en place par le groupe *Organization for Tropical Studies* qui permet aux chercheurs réalisant une étude sur le PNPV de loger directement au sein du parc. Les déplacements au sein du parc nécessitent l'utilisation de véhicules mais leur usage est limité au personnel de l'OTS. Ceci explique qu'en plus des conditions de terrains difficiles (routes inondées, marécages, présence de crocodiles, …), les déplacements au sein du parc étaient limités puisqu'ils dépendaient de la disponibilité de l'un ou l'autre membre du personnel.

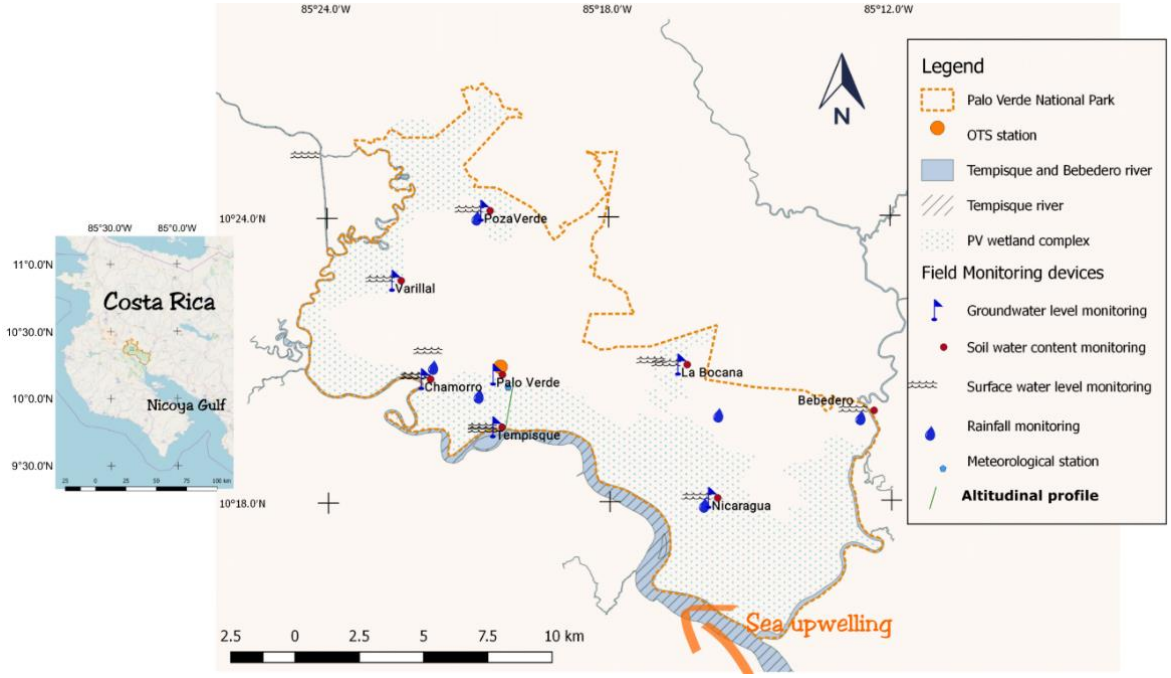

Figure 4-1 – Parc National de Palo Verde, La zone humide de Palo Verde et ses stations de mesures. Sept stations de mesures sont "complètement" équipées (2 sondes d'humidité du sol à 30 et 60cm de profondeur et 2 piézomètres pour l'observation et le contrôle du niveau d'eau de surface et du niveau d'eau souterraine. Une station ne possède pas de piézomètre pour l'observation du niveau d'eau souterraine (Bebedero). Ce travail est l'œuvre de Pierre Sosnowski.

4.1.2. Mode opératoire de l'échantillonnage

Un des objectifs de l'analyse isotopique est la caractérisation des différents pools d'eau présents dans le PNPV. Pour arriver à répondre à cet objectif, deux campagnes de terrain ont été menées afin de collecter les échantillons nécessaires. La première campagne de terrain a été menée par Pierre Sosnowski en mai 2018 et la seconde a été menée par Guillaume Ledeganck du 5 février 2019 au 28 février 2019.

Tous les échantillons d'eau ont été récoltés dans des flacons de 30 ml en polyéthylène à col large avec bouchon à vis de la marque *VWR Collection*. L'échantillonnage a été réalisé en suivant les consignes explicitées dans *« AIEA/GNIP Guide pour l'échantillonnage des eaux de pluie (V2.02 Septembre 2014) »* ainsi que celles fournies par l'OFEFP (2003) (Office Fédérale de l'Environnement, des Forêts et du Paysage). Le prélèvement des eaux de surface s'est fait à la main, en immergeant le flacon d'environ 10 cm sous la surface de l'eau. Une fois rempli,

le flacon était sorti et vidé de son contenu. Pour obtenir l'échantillon final, cette opération était répétée trois fois et à la fin de la troisième fois le contenu du flacon était conservé. Afin de prélever les eaux souterraines dans les piézomètres, le flacon était fixé au bout d'une corde lestée et ensuite plongé dans le piézomètre, l'échantillonnage se faisait juste sous la surface de l'eau. Après quelques secondes, le flacon était remonté et soumis aux mêmes manipulations que les échantillons d'eau de surface. Le prélèvement des échantillons au niveau des rivières, des canaux d'irrigations, de l'océan s'est réalisé de la même manière que le prélèvement des eaux de surface si ce n'est qu'au niveau de la station Bebedero et des canaux d'irrigation en amont de celle-ci, le prélèvement des échantillons s'est réalisé à partir d'une plateforme surélevée via une corde lestée car il n'était pas possible de s'approcher en toute sécurité des berges.

Les flacons des échantillons finaux ont été remplis à 90-95% de leur capacité et prélevés le plus rapidement possible afin de limiter les pertes d'eau en phase vapeur. Une fois l'échantillon final obtenu, une mesure de sa conductivité électrique et de la température était réalisée. Cette dernière a été réalisée grâce à un conductimètre *WTW LF 318* équipé d'une sonde *WTW Tetracon® 325* (Figure 4-2). L'ensemble des manipulations nécessaires à la prise d'un échantillon final prenait 5 min au maximum et durant ces 5 minutes l'échantillon final ne restait pas en contact avec l'air ambiant plus d'une minute. Après cela, les échantillons ont été filtrés via des filtres *Minisart RC* 15 en cellulose avec des pores d'une taille de 0.2µm (toujours en faisant attention à limiter l'exposition de l'échantillon à l'air). Finalement, les échantillons filtrés ont été conservés dans un réfrigérateur à une température de 4 à 5°C jusqu'à leur analyse. Dans la mesure du possible chaque station a été échantillonnée au moins une fois chaque semaine.

Figure 4-2 : (G) conductimètre WTW LF 318 et sa sonde WTW Tetracon® 325. (D) Mesure de la conductivité électrique et de la température d'un échantillon final.

Concernant la prise des échantillons de sol, ces derniers ont été prélevés à 20 et 80 cm de profondeur dans des tubes en verres AR-Glas® de 10 ml avec bouchon à vis en polypropylène. Tout d'abord, la zone de prélèvement était dégagée des débris grossiers pouvant gêner le forage. Ensuite, grâce à une tarière graduée, les premiers centimètres du sol étaient retirés. Arrivée à 20 cm de profondeur, la carotte de sol était retirée et le tube en verre rempli du sol d'intérêt à l'aide d'un couteau en limitant au maximum l'exposition à l'air ambiant. Le même mode opératoire a été réitéré pour le prélèvement de sol à 80 cm de profondeur. Et tout comme les échantillons d'eau, les échantillons de sol ont été conservés au réfrigérateur jusqu'à l'extraction de leur contenu en eau en laboratoire. Les carottes de terres qui ont été retirées, ont été conservées afin de reboucher le trou après le prélèvement. Il est à noter que les sols du PNPV sont des sols fortement argileux et soumis à des phénomènes de gonflements-retraits saisonnier.

4.1.3. Localisation de l'échantillonnage

Durant la première campagne de terrain un total de 22 échantillons - 11 échantillons d'eau et 11 échantillons de sol - ont été collectés (l'ensemble des références de l'échantillonnage est repris à l'Annexe A). Les échantillons de sol ont été collectés à 20 et 80 cm de profondeur, dans un rayon de 5 m autour des stations de mesures (Figure 4-3).

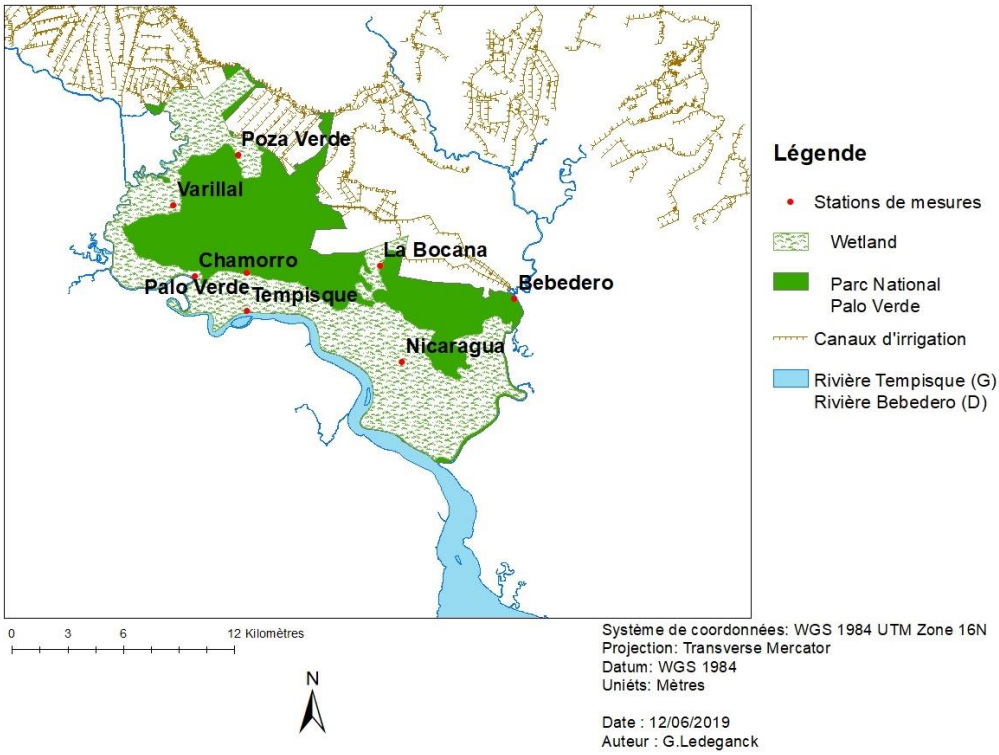

Figure 4-3 : Carte du Parc National de Palo Verde bordé au nord par le réseau d'irrigation et les rivières Tempisque (G) et Bebedero (D), et de la position des différentes stations de mesures.

Suite aux conditions de terrain et aux trajets pas toujours aisés pour se déplacer d'une station de mesure à une autre, seulement 6 des 8 stations de mesures ont été échantillonnées (les stations Bebedero et Poza Verde n'ont pas été échantillonnées). Au niveau de la station Chamorro, il était extrêmement compliqué d'atteindre une profondeur supérieure à 35 cm, il a donc été décidé de se contenter d'un échantillon à 20 cm de profondeur. Parmi les 11 échantillons de sol, 2 échantillons ont été détruits, en laboratoire, durant l'extraction de leur contenu en eau et ne seront donc pas repris dans la suite de ce mémoire.

Les échantillons d'eau (Tableau 4-2) tout comme pour les échantillons de sol ont été prélevés au niveau de différentes stations de mesure (Figure 4-3). Les eaux souterraines (GW) ont été collectées dans les piézomètres des stations de Nicaragua, Tempisque, Palo Verde et Varillal. Les échantillons d'eau provenant des rivières (RW) ont été collectés au niveau des pontons aménagés des stations Chamorro, Tempisque et Bebedero. Un échantillon d'eau a été prélevé au niveau des canaux d'irrigation (IW) en amont de la rivière Tempisque et un échantillon d'eau de surface (SW) a également été prélevé dans les environs de la station de mesure de Palo Verde. Il est à noter que la position exacte des échantillons notés par une astérisque n'est pas connue suite au vol du téléphone de P.Sosnowski où les coordonnées étaient enregistrées.

Tableau 4-2 : Localisation, nombre et type d'échantillons collectés durant la première campagne de terrain.

Nombre échantillons Sol	**Nombre échantillons Eau**	**Station**
2	/	La Bocana
1	2 x RW	Chamorro
2 (1 détruit)	1 x GW	Nicaragua
2	1x GW et 1 x SW*[1]	Palo Verde
2	1 x GW et 1 x RW	Tempisque
2 (1 détruit)	1 x RW	Varillal
/	2 x RW	Bebedero
/	1 x IW*	Amont de la rivière Tempisque
∑ = 11 (9)	**∑ = 11**	

Durant la deuxième campagne de terrain qui a pris place cette année, du 5 février au 28 février, un total de 227 échantillons a été collectés. Ces 227 échantillons sont composés de 20

[1] L' « * » indique que la position exacte de l'échantillonnage n'est pas connue.

échantillons de sol et de 207 échantillons d'eau. Il a été décidé, par sécurité, pour la deuxième campagne de terrain de prélever 2 à 3 échantillons (1 à 2 réplicas) par échantillonnage de station.

Les échantillons d'eau de rivière (RW) (Tableau 4-3) ont été prélevés comme pour la première campagne d'échantillonnage au niveau des stations Bebedero, Chamorro et Tempisque (Figure 4-3). Lors de cette campagne, les marées ont également été prises en considération : l'échantillon a été pris soit durant la montée de la marée (MM), soit à marée haute (MH), soit à marée descendante (MD), soit à marée basse (MB). De plus, un échantillonnage toutes les 40 minutes durant 11h20 a été réalisé le 20/02/2019 à la station Chamorro. Pendant cette journée d'échantillonnage, 72 échantillons ont été prélevés dont 36 échantillons ont été pris à 1,5 m de profondeur dans la rivière Tempisque. Un échantillon, parmi les 72, a été contaminé durant l'analyse en laboratoire. Afin de prélever uniquement à 1,5 m de profondeur, une tige graduée de 2m de long a été fixée à un tube souple en PVC de même longueur, et à une des extrémités du tube en PVC était fixée une seringue de 50 ml permettant de générer la succion nécessaire pour la collecte de l'eau. Avant chaque prise d'échantillon, le tube en PVC était rincé trois fois avec l'eau d'intérêt. A la troisième succion, il a été considéré que l'eau contenue dans le tube était l'eau d'intérêt qui pouvait donc être ensuite transférée dans un flacon de 30ml.

La station Chamorro possède un grand nombre de mesures (Tableau 4-3) par rapport aux autres stations, ceci est principalement dû aux conditions de terrain qui y permettait un accès aisé. La station Tempisque quant à elle ne pouvait être accédée que par tracteur, ce qui explique que la prise d'échantillons dans cette station n'a été réalisée que pendant une journée. Par conséquent, le nombre d'échantillons reflète l'accessibilité de la station de mesure.

Les échantillons d'eau souterraine (GW) ont été prélevés dans les piézomètres de toutes les stations de mesures (Figure 4-5) à l'exception des stations Chamorro et Poza Verde où le niveau de la nappe était plus bas que le fond des piézomètres. Un total de 50 échantillons de GW a été collecté. Deux lagunes ont été échantillonnées pour l'étude du pool d'eau de surface (SW), la lagune de Palo Verde et celle de La Bocana (Figure 4-5), 6 et 7 échantillons (respectivement) ont été collectés (Tableau 4-3) et les localisations exactes de ces échantillonnages sont reprises à la Figure 4-4. L'ensemble des SW pour la lagune de La Bocana ont été collectées au même endroit (point bleu ciel). Les eaux des canaux d'irrigations (IW) ont été échantillonnées 18 fois à 4 endroits différents (Figure 4-4).

Au niveau des échantillons d'eau océanique, 2 échantillons ont été prélevés au niveau de l'estuaire de la rivière Tempisque (Figure 4-4) et les 2 derniers échantillons ont été prélevés à Tamarindo (Figure 4-6), ville côtière se situant à l'Ouest du PNPV.

Tableau 4-3 : Localisation, nombre et type d'échantillons collectés durant la deuxième campagne de terrain

Nombre échantillons Sol	**Nombre échantillons Eau**	**Station**	**Nombre total**
2	12 x GW et 7 x SW	La Bocana	21
2	110 x RW (1 détruit)	Chamorro	112 (111)
2	9 x GW	Nicaragua	11
6	16x GW et 6 x SW	Palo Verde	28
2	4 x GW et 3 x RW	Tempisque	9
2	9 x GW	Varillal	11
2 (1 détruit)	9 x RW	Bebedero	11 (10)
2	/	Poza Verde	2
/	12 x IW	Amont rivière Tempisque	12
/	6 x IW	Amont rivière Bebedero	6
	2 x OW	Estuaire du Tempisque	2
/	2 x OW	Océan Pacifique (Tamarindo)	2
∑ = 20 (19)	**∑ = 207 (206) =50 GW + 4 OW + 13 SW + 18 IW + 122 (121) RW**		**∑ = 227 (225)**

Un total de 20 échantillons de sol a été prélevés, la position de l'échantillonnage correspond à la localisation des stations pour la plupart des cas (Figure 4-4). Des échantillons supplémentaires ont été collectés au niveau de la lagune Palo Verde (Figure 4-5) le plus proche possible des zones où l'eau de surface a été échantillonnée. Chaque point brun correspond à un échantillon de sol prélevé aux profondeurs de 20 et 80cm. Cependant l'échantillon pris à Bebedero à 20 cm de profondeur a été détruit durant l'extraction de son contenu en eau en laboratoire.

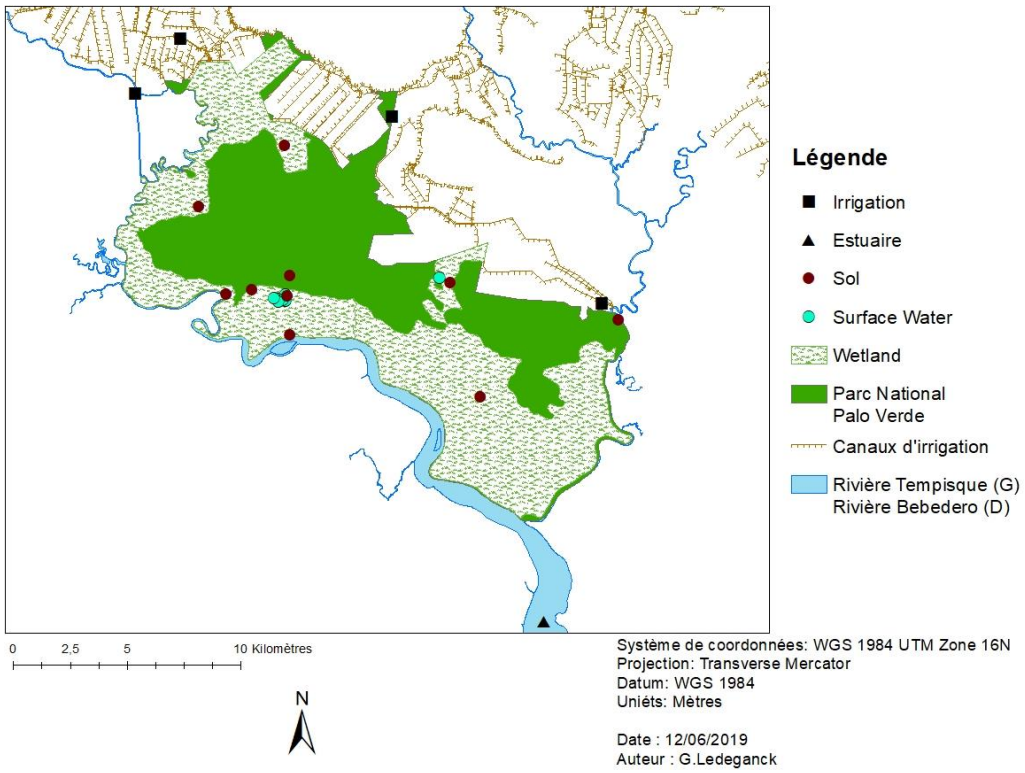

Figure 4-4 : Carte représentant les localisations de l'échantillonnage des sols (rond brun), des eaux de surface (rond turquoise), des eaux d'irrigations (carré noir) et de l'estuaire (triangle noir).

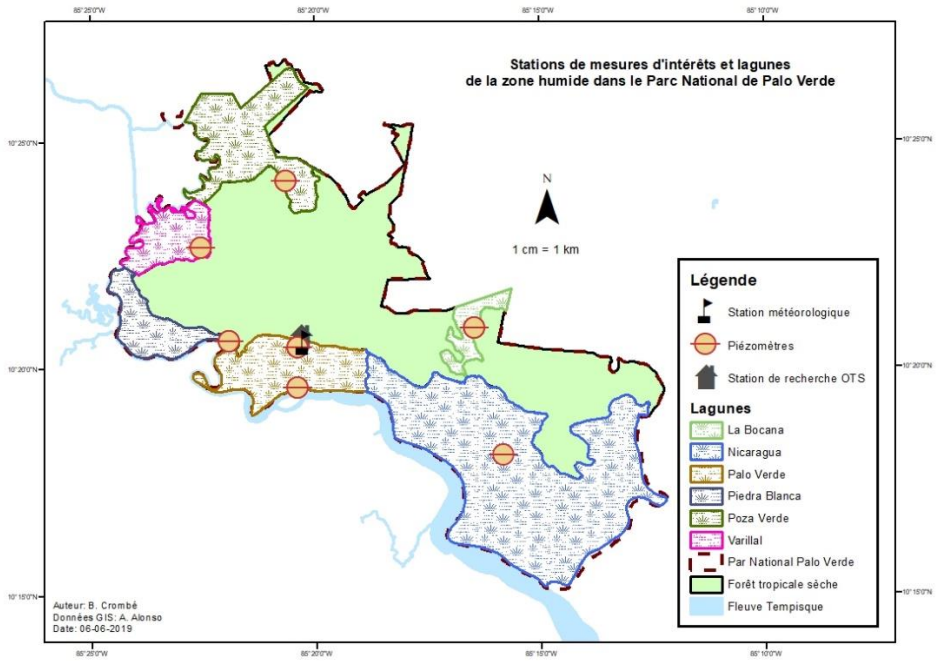

Figure 4-5 : carte représentant la position des piézomètres mesurant le niveau de la nappe et la délimitation des différentes lagunes au sein du Parc National de Palo Verde.

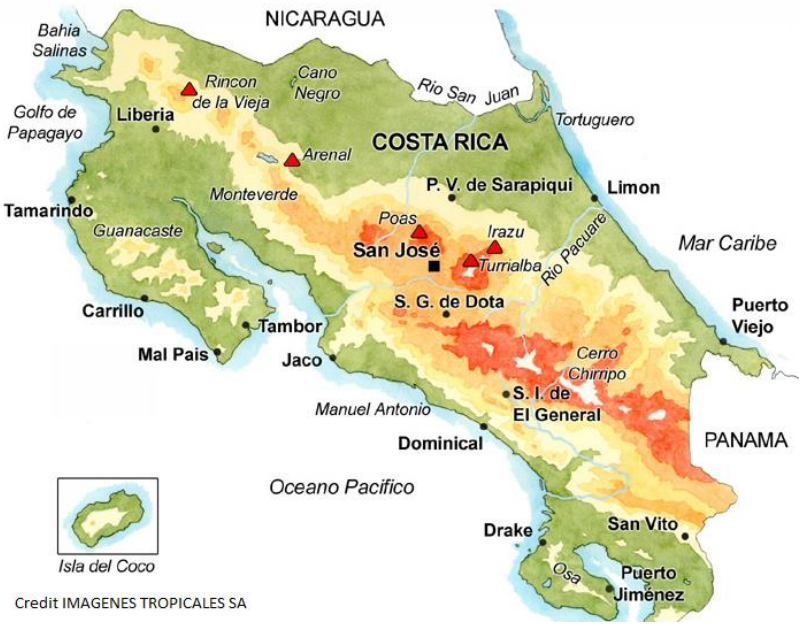

Figure 4-6 : Carte des principales villes du Costa Rica. La ville de Tamarindo se trouve à l'Ouest du Parc National de Palo Verde.

4.2. Mode opératoire en laboratoire

4.2.1. Analyses isotopiques

Après les campagnes de terrain, les échantillons ont été ramenés en Belgique où l'eau présente dans les échantillons de sol a été extraite dans le laboratoire ISOFYS (le groupe de recherche ISOFYS fait partie du département spécialisé en analyse appliquée et en chimie physique de la Faculté de Bioingénieur à l'université de Gand). Ensuite, la détermination des compositions isotopiques en ^{18}O et ^{2}H de tous les échantillons a été réalisée à l'*Institute of Biogeosciences (IBG-3) – Agrosphere, Forschungszentrum Jülich*.

4.2.1.1. Extraction cryogénique sous vide

L'analyse isotopique de l'eau contenue dans les plantes ou les sols requiert d'extraire celle-ci des échantillons collectés. L'extraction cryogénique sous vide est une des méthodes les plus courante et fiable qui existe (Peters et Yakir, 2008). Cependant, cette méthode nécessite un protocole strict pour éviter toute contamination dû à l'intrusion d'air (engendrant un fractionnement) dans le système d'extraction. Le matériel nécessaire est composé d'un système de verrerie gardé sous vide grâce à une pompe et la durée de l'extraction peut être relativement longue en fonction du type de sol et du contenu en eau de ceux-ci (Vendramini et Sternberg, 2007). Il existe différents types d'appareillage et de façons de réaliser cette extraction mais le principe reste identique. Dalton (1988) est un des premiers à proposer un système d'extraction cryogénique sous vide, cet appareillage a ensuite été développé et

modernisé. La méthode utilisée dans le cas de ce mémoire se rapproche fortement (pas exactement identique) du système développé par West et al. (2006) (Figure 4-7).

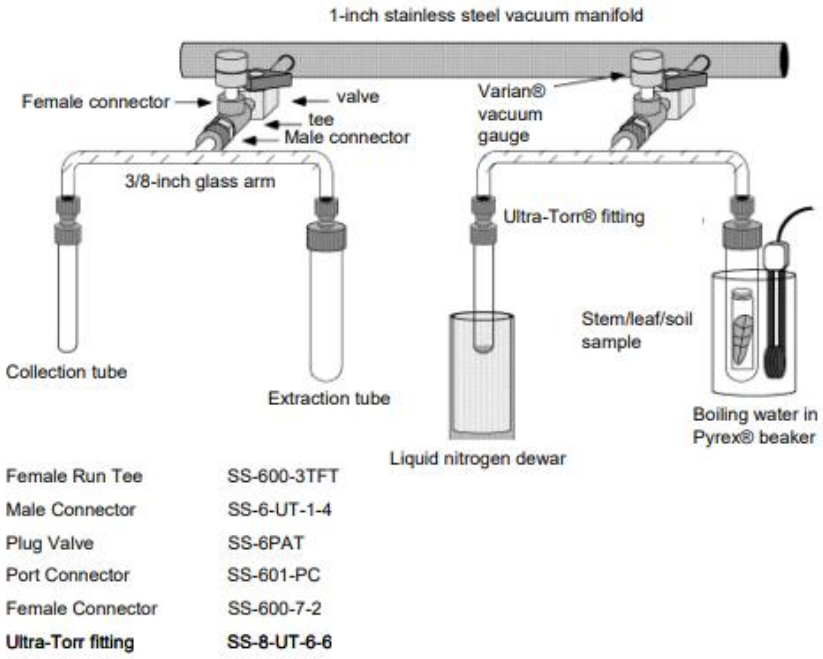

Figure 4-7 : Représentation schématique de l'appareillage nécessaire pour une extraction cryogénique sous vide (West et al, 2006).

Ce dispositif est composé d'un bras en verre possédant 3 ouvertures. A deux des extrémités sont fixés : (i) le tube en verre dans lequel l'eau contenue dans le sol sera extraite et (ii) le tube en verre contenant l'échantillon de sol (i.e. les échantillons de sol ont directement été collectés dans les tubes en verre adéquats (Section 4.1.2). La différence avec le dispositif de West et al. (2006) réside dans le fait que la troisième extrémité du bras en verre a été scellée avec un joint en caoutchouc. Avant de connecter le tube contenant l'échantillon de sol au bras en verre, de la laine de verre a été mise au-dessus de l'échantillon pour éviter la dispersion de particules de sol dans le système durant l'extraction.

Une fois le système mis en place, l'échantillon de sol est placé dans de l'azote liquide durant 2-3 minutes. Le sol gelé, une aiguille connectée à une pompe à vide portable est insérée dans le joint en caoutchouc afin de mettre sous vide le dispositif. Cette étape est essentielle afin de réaliser une extraction correcte. Elle permet également de remarquer si le système est complétement hermétique. Pour ce faire, la pompe à vide utilisée permet également de mesurer la pression à l'intérieur du système et au cas où le système ne serait pas hermétique la pression interne mesurée ne resterait pas ≈ 0 bar et remonterait une fois la pompe coupée. Par la suite, une fois le vide établi, l'échantillon de sol est placé dans un système chauffant tandis que le tube de collection est placé dans de l'azote liquide pour geler l'eau évaporée du sol, l'eau du sol est portée à ébullition, i.e. l'échantillon de sol est porté à une température de ≈ 150°C durant tout le processus. L'extraction cryogénique sous vide est finie lorsque plus aucune trace de condensation ne s'observe sur le bras en verre. Finalement, le tube contenant

l'eau extraite est dégelé à température ambiante puis l'eau contenue est transférée dans les piluliers de 2 ml (nom donné aux fioles utilisées pour la détermination de la composition isotopique de l'eau) (West et al., 2006 ; Orlowski et al., 2013).

4.2.1.2. Spectroscopie par absorption laser

La mesure des compositions isotopiques de l'ensemble des échantillons d'eau a été effectuée via spectroscopie par absorption laser dans un résonateur optique en anneau (CRDS – Cavity Ring Down Laser Spectroscopy) réalisée par un Picarro L2140-i, les références du V-SMOW ont été utilisées lors de ces mesures.

L'analyse via spectroscopie par absorption laser nécessite le transfert des échantillons d'eau initiaux de ≈ 30 ml dans des piluliers de 2 ml. Pour ce faire, 1,5 ml a été pipeté de l'échantillon de 30 ml et directement jeté, cette opération a été réalisée trois fois et le troisième pipetage a été conservé et inséré dans le pilulier. Cette opération a été répétée pour l'ensemble des 245 échantillons.

En ce qui concerne le fonctionnement du Picarro L2140-i, il n'existe pas encore de protocole officiel qui soit publié dans la littérature. La méthodologie a été développée et arrêtée après de nombreux tests de la part du technicien de l'IBG-3 et d'échanges qu'il a régulièrement avec ses homologues d'autres laboratoires. Chaque échantillon introduit dans le spectromètre (donc les piluliers) est prélevé 5 fois. Le volume de prélèvement est de 20 µl. La mesure isotopique donnée par le Picarro L2140-i est une moyenne des valeurs des trois dernières injections. Les deux premières injections sont considérées comme étant encore influencées par l'échantillon précédent. Après un certain nombre de mesures d'échantillons, ce sont des standards qui sont mesurés afin d'étalonner les valeurs des compositions isotopiques brutes.

Le fonctionnement du Picarro L2140-i est basé sur la méthode CRDS. Le principe de base de cette méthode est que chaque molécule (CO_2, H_2O, …) possède un spectre d'absorption spécifique dans le proche infrarouge. Il est dès lors possible de déterminer la concentration d'une molécule en mesurant la hauteur du pic d'absorption spécifique. Les molécules vont absorber à la fréquence optique où elles résonnent mécaniquement (Kerstel et al., 1999 ; Kerstel et Meijer, 2005). Par conséquent, une substitution isotopique d'un des atomes formant la molécule va entrainer un changement dans l'intensité de l'absorbance et un changement de la longueur d'onde à laquelle l'absorption se produit (Figure 4-8). La concentration des espèces présentes est directement liée à la diminution de l'intensité du laser causée par l'absorption. Cette relation a été définie par la loi de Beer-Lambert (Kerstel et Meijer, 2005).

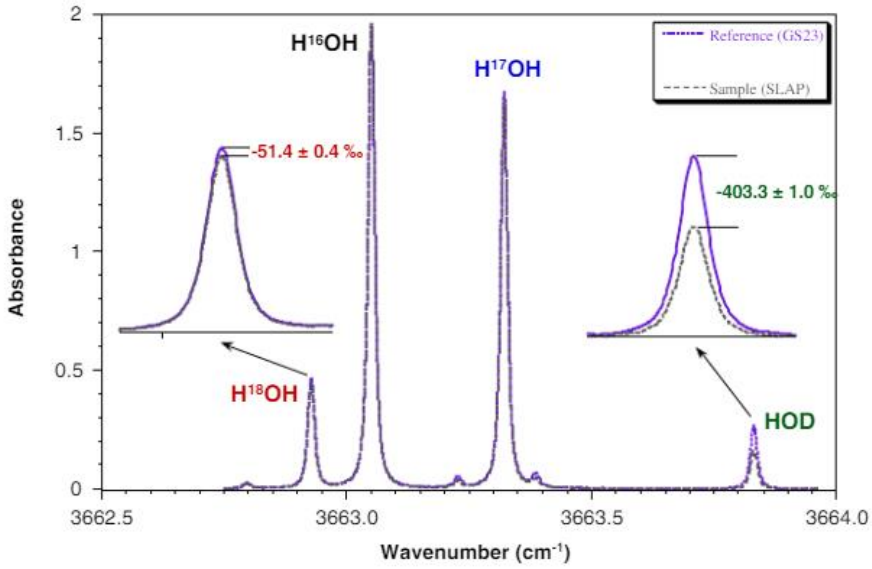

Figure 4-8 : Principe de détermination du ratio isotopique. Les 4 majeurs isotopes de l'eau présentent des pics d'absorption aux alentours de 3663 cm-1 (2.73 µm). Les petites absorptions autour de H17OH sont dues à H16OD. (Kerstel et Meijer, 2005).

Dans la méthode du CRDS, le faisceau du laser est projeté initialement dans une cavité vide. A l'intérieur le faisceau est réfléchi par trois miroirs. Derrière le miroir, directement en face du faisceau du laser, se trouve un photodétecteur mesurant l'intensité lumineuse. Ce détecteur envoie un signal proportionnel à l'intensité lumineuse enregistrée. Une fois un certain seuil atteint, le détecteur envoie un signal d'arrêt au laser et la lumière présente à l'intérieur de la cavité continue de rebondir mais son intensité décroit progressivement. Cette diminution progressive au cours du temps est appelée « l'effet ring down ». Lorsque la cavité est remplie de molécules, celles-ci vont absorber une certaine quantité de lumière et l'effet *ring down* sera plus marqué (Figure 4-9). La comparaison entre les deux *ring down* (cavité vide et remplie) permet de déterminer la concentration du composé à l'intérieur de la cavité. Il est à noter que la présence de composés organiques peut entrainer des interférences spectrales et donc des mesures erronées (Mambelli et al., 2015).

L'analyse isotopique de l'ensemble des échantillons d'eaux a permis la création de deux jeux de données :

- Le premier de Mai 2018, reprenant la composition isotopique (δD – $\delta^{18}O$) des 20 échantillons.
- Le second de Février 2019, reprenant la composition isotopique (δD – $\delta^{18}O$) des 225 échantillons.

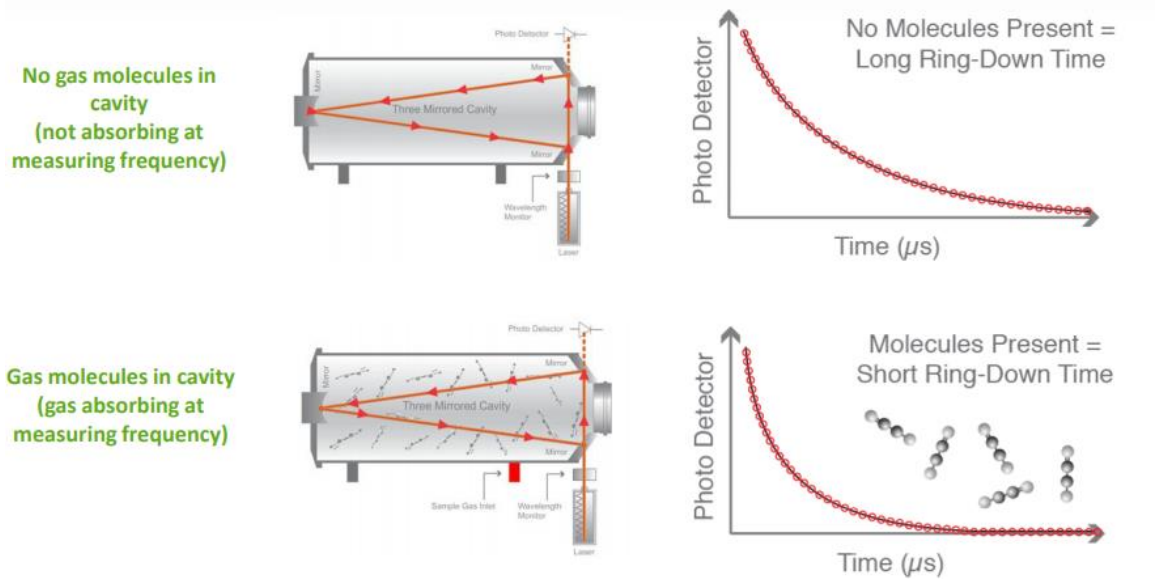

Figure 4-9 : Représentation schématique du fonctionnement de la technique CRDS et du « ring down » associé à la présence ou absence de molécule. – Source : https://cdn.shopify.com/s/files/1/1501/8172/files/Picarro_Semiconductor_Product_Summary.pdf .

4.2.2. Mesure des ions majeurs

Après l'extraction des volumes d'eau nécessaires aux analyses isotopiques, 43 échantillons (liste détaillée reprise en Annexe B) ont été analysés à l'Earth and Life Insitute de l'UCL (Université Catholique de Louvain) pour déterminer leur contenu en ions majeurs. Aucun échantillon d'eau provenant des sols n'a été analysé car le volume d'eau extraite n'était pas suffisant que pour réaliser les deux analyses.

Pour la première campagne de terrain, l'ensemble des échantillons a été analysé tandis que pour la deuxième campagne de terrain 32 échantillons ont été analysés. Le choix des échantillons à analyser a premièrement été réalisé en ne choisissant qu'un échantillon par série de réplicas et ensuite en fonction des conductivités électriques mesurées sur le terrain. Les groupes d'échantillons provenant d'une même localisation présentant des différences notables au niveau de leur conductivité électrique ont été préférés aux échantillons présentant des valeurs de conductivité similaire.

Le contenu en anions des échantillons d'eau a été analysé via chromatographie ionique en phase liquide (HPLC) sur le Dionex™ 500 de Thermo Scientific™. Cette technique se base sur le principe de séparation des composés contenus dans une phase mobile à travers une phase stationnaire. Afin de doser le contenu en anions, la phase stationnaire (colonne chromatographique) est composée de tétraalkylammonium. Lors du passage de la phase mobile à travers la colonne chromatographique, la phase stationnaire va interagir avec les anions contenus dans la phase mobile. Les anions sortiront donc à des moments différents en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. Un détecteur situé à la sortie permet de

doser les différents anions (Connolly, 2005). Les anions qui ont été mesurés sont le Fluor, Chlore, le Nitrite et Nitrate, le Sulfate et le Phosphate.

L'analyse du contenu en cations des échantillons d'eau, quant à lui, a été réalisé via ICP-AES sur l'ICAP 6500 de Thermo Scientific™. Cette méthode permet de doser simultanément un grand nombre d'éléments inorganiques. Elle consiste à atomiser et ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon (T > 8000K). Lors de l'ionisation de l'atome, les électrons changent de niveau énergétique et lorsqu'ils retrouvent leur état fondamental, ils émettent un photon dont la longueur d'onde est spécifique à l'élément. Bien que chaque élément émette dans plusieurs longueurs d'onde, il est commun en ICP-AES de sélectionner une ou quelques-unes longueurs d'onde caractéristiques. L'intensité de l'énergie émise aux longueurs d'ondes choisies est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon. La détermination du contenu en éléments d'un échantillon se fait en comparant l'émission d'un standard de concentration connue avec celle de l'échantillon (Murray et al., 2000). Les cations qui ont été mesurés sont l'Aluminium, le Calcium, le Fer, le Potassium, le Magnésium, le Manganèse, le Souffre et le Silicium.

4.3. Méthode d'analyse des données

4.3.1. Choix de la droite météorique locale

Les campagnes de terrain ayant eu lieu au début et à la fin de la saison sèche, aucune pluie n'a pu être échantillonnée (des pluies ont cependant été enregistrées durant la première campagne de terrain en mai) ne permettant pas de construire une droite météorique locale pour le Parc National de Palo Verde. Il a donc été décidé d'utiliser les droites météoriques locales (LMWL) enregistrées par le réseau GNIP. Le réseau GNIP possède 46 stations au Costa Rica (Sanchez-Murillo et al., 2013) dont quelques-unes à proximité du PNPV. Le choix de la station de référence pour la LMWL s'est porté sur la station positionnée à Monteverde. Cette station est la station présentant les données les plus récentes pour la région. Elle a enregistré des pluies jusqu'en 2005. L'équation de la LMWL obtenue via ces données est obtenue par $\delta^2H = 8{,}6\ \delta^{18}O + 14{,}3$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.99$.

4.3.2. Clustering

La détermination et la différenciation des pools d'eau présents dans le Parc National de Palo Verde ont été effectués grâce à la méthode de *clustering* réalisée sur le logiciel Rstudio (Annexe E). La classification dans ce travail a été réalisée en utilisant le clustering de partitionnement. Ce type de clustering fournit un nombre défini de classes. La méthode de clustering par partitionnement choisie est celle du *K-means,* méthode basée sur l'algorithme du carré de l'erreur (squared error algorithm). L'algorithme commence avec une classe initiale aléatoire et un centre (centroïde) aléatoire et continue de réévaluer la classification en fonction de la similarité entre les données et le centre de la classe jusqu'à ce qu'un critère de

convergence soit atteint (i.e. aucune donnée ne change de classe après un certain nombre d'itérations (Jain et al., 1999). Comme cette méthode de clustering commence à un endroit aléatoire du jeu de données, il est conseillé de faire tourner plusieurs fois l'algorithme pour être certain d'atteindre un minimum global et non local. Egalement, la méthode du K-means peut être sensible aux bruits et aux potentiels outliers présents dans un jeu de données.

Afin d'utiliser le clustering par partitionnement il est nécessaire de fournir à l'avance le nombre de clusters finaux. Initialement, une hypothèse sur le nombre de pools présents dans le PNPV avait été posée afin de réaliser l'échantillonnage, cependant, ce nombre pouvait ne pas être le nombre de cluster optimal pour le jeu de données. Il a donc été décidé d'utiliser la technique de la *silhouette* (Rousseeuw, 1987 ; Struyf et al, 1997) pour définir le nombre de clusters optimaux. La Silhouette (S_i) mesure la similitude entre un objet i et les autres objets du même groupe ainsi qu'avec ceux du groupe voisin. S_i varie de -1 à 1, une valeur de 1 signifie que l'objet est parfaitement groupé (Kodinariya et Makwana, 2013).

La méthode de clustering K-means a été appliquée sur le jeu de données reprenant les observations faites durant les deux périodes (Mai 2018 et Février 2019). Ce jeu de données reprend la composition chimique et isotopique de 43 échantillons d'eau.

Le jeu de données reprenant l'ensemble des analyses isotopiques et chimiques est considéré comme le jeu de données le plus pertinent pour différencier et caractériser les pools d'eau. Il a été standardisé avant de subir le clustering. De plus, une analyse de la corrélation ainsi que du coefficient de détermination R^2 a été réalisée sur ce dernier afin de diminuer le nombre de variables utilisées dans le clustering. Au plus une variable est corrélée (possède un R^2 élevé) avec le reste des variables, au moins cette variable sera explicative.

4.3.3. Analyse via « Dual-Plot δD – δ18O »

L'interprétation approfondie des résultats et l'étude des relations existantes entre stations ainsi qu'entre types d'eau a été faite en représentant graphiquement les compositions δD – $\delta^{18}O$. Cette représentation graphique permet d'étudier qualitativement les relations potentielles existant entre les échantillons obtenus. En effet, la position relative des échantillons par rapport à un autre échantillon ou par rapport à la droite météorique locale permet, sur base des principes isotopiques de fractionnement, de cerner les processus et conditions auxquels ces échantillons ont été soumis avant d'arriver dans l'état auquel ils ont été échantillonnés.

4.3.4. Diagramme de Stiff

Afin de comparer et caractériser la chimie des différents pools d'eau entre eux, il est nécessaire de pouvoir représenter rapidement ces derniers de façon claire. Il a été décidé d'utiliser le diagramme de Stiff qui est une représentation polygonale du contenu en ions contenu dans un échantillon d'eau. De façon générale, le diagramme représente le contenu

en cations à gauche de l'axe vertical et le contenu en anions à droite de cet axe. Il permet ainsi de mettre en évidence les concentrations en ions contenu dans un échantillon d'eau (Figure 4-10). La comparaison des diagrammes de Stiff de chaque pool entre eux a permis de mettre en évidence les éléments les différenciant. De plus, si un pool possède des tendances similaires à un autre, il est fort probable qu'un lien existe entre eux (Stiff, 1951 ; Kasper et al., 2015).

Dans ce travail, les diagrammes de Stiff ont joué donc un double rôle : (i) ils ont permis de caractériser la chimie de l'eau des différents pools et (ii) ils ont également permis de supporter et développer l'étude de liens potentiels existants entre les différents pools d'eau.

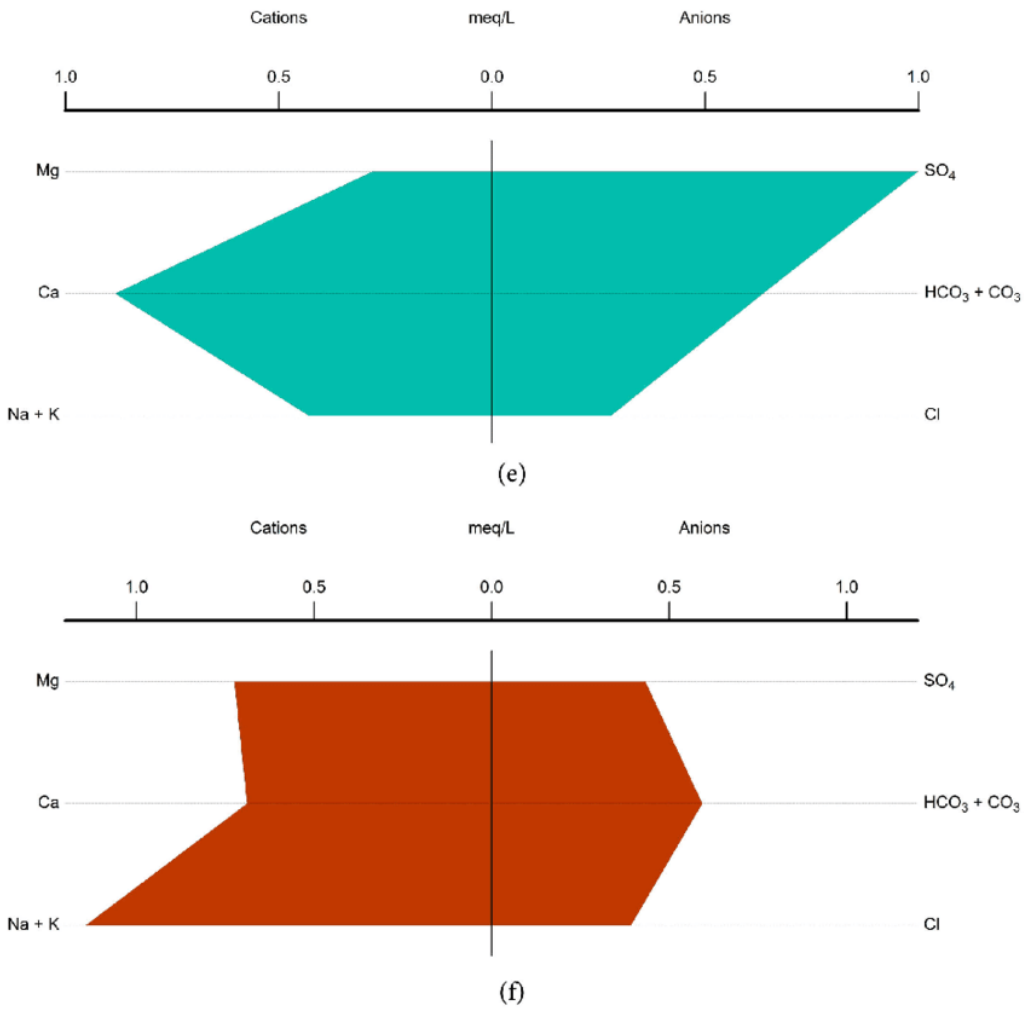

Figure 4-10 : Diagramme de Stiff pour deux échantillons d'eau différents (Asare Asante – Annor, 2018).

5. Résultats et Discussion

5.1. Résultats des analyses en laboratoire

L'analyse en laboratoire des échantillons d'eau des deux campagnes de terrain a permis de créer deux jeux de données : le premier reprenant les compositions isotopiques de l'ensemble des échantillons (Figure 5-1) et le second reprenant le contenu en ions majeurs des 43 échantillons analysés. Les résultats des analyses ioniques se retrouvent en Annexe B et les résultats des analyses isotopiques se retrouvent en Annexe C.

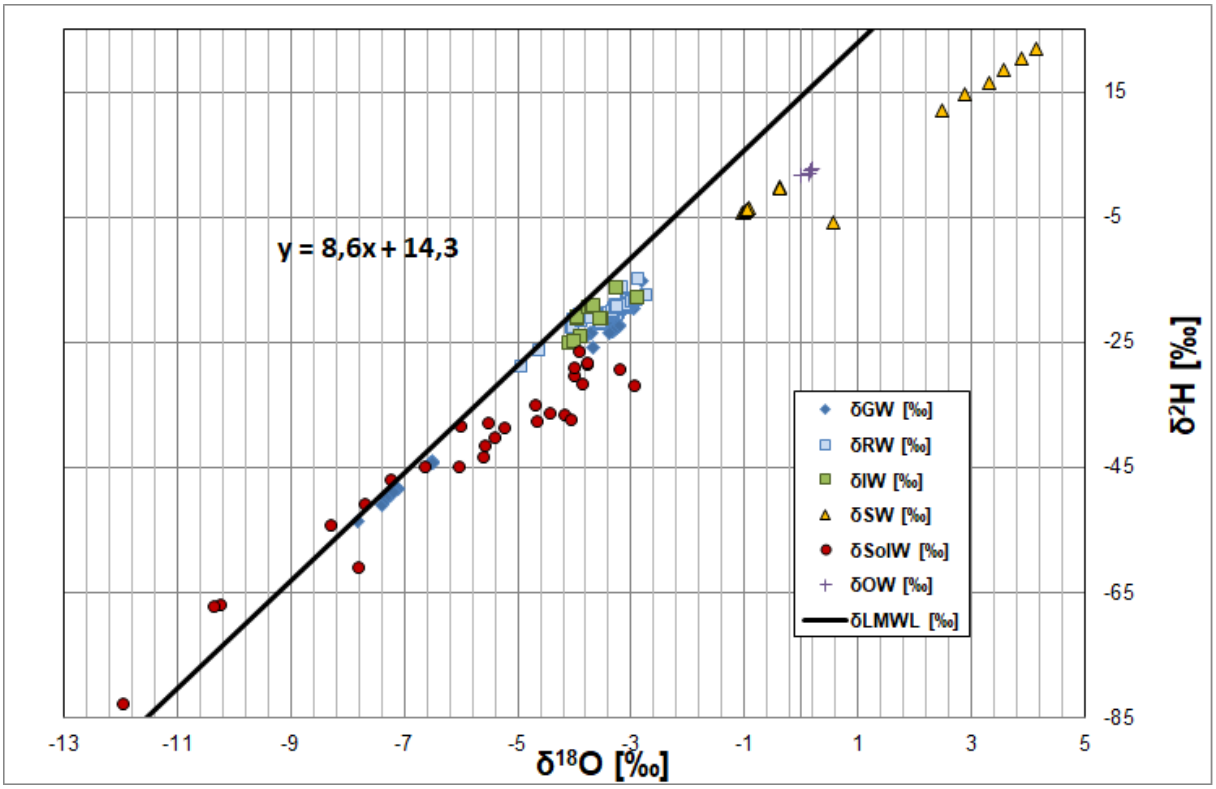

Figure 5-1 : Composition isotopique (δ) des échantillons collectés durant les deux campagnes de terrain pour les types d'eau : eau souterraine (GW, n = 54), eau de rivière (RW, n = 127), eau des canaux d'irrigations (IW, n = 19), eau de surface (SW, n = 14), eau des sols (SolW, n = 28) et eau océanique (OW, n = 4). La droite noire représente la droite météorique locale (LMWL) définie via le réseau GNIP (Sanchez-Murillo et al., 2013) où y = δ²H et x = δ18O.

La Figure 5-1 montre la composition isotopique des échantillons prélevés. La majorité des points (à l'exception de certains échantillons de sols) se trouvent sous la droite météorique locale (LMWL), indiquant que les eaux ont été soumises au processus d'évaporation causant ainsi un appauvrissement des eaux par rapport à la LMWL.

La détermination du contenu en ion a été effectuée sur 43 échantillons. Il a été décidé de réaliser l'analyse ionique sur l'ensemble des échantillons d'eau de 2018 et sur 32 échantillons d'eau de 2019. Le nombre réduit d'échantillons analysés pour la deuxième campagne provient du fait que chaque station possédait plusieurs séries de réplicas et que seulement un réplica par série a été analysé. Les réplicas analysés ont été choisis en fonction des conductivités

électriques. Le réplica choisi dans chaque série était celui qui présentait une conductivité électrique moyenne.

La Figure 5-2 présente les diagrammes des Stiff obtenus pour chaque station et type d'eau échantillonnés. Les échantillons d'eau de l'Océan Pacifique ont seulement subi une analyse isotopique, la composition utilisée a été définie par l'université de Stanford (https://web.stanford.edu/group/Urchin/mineral.html). Il en ressort que globalement, les échantillons analysés présentent une grande hétérogénéité au niveau de leur contenu en ions. Les OW de l'Océan Pacifique possèdent naturellement des teneurs en ions très élevées. Il est à noter que les OW prélevées au niveau de l'estuaire du Tempisque (*GULF-OW*) présentent des concentrations beaucoup plus faibles, indiquant l'impact encore important de la rivière à cet endroit. Ensuite, les IW, SW, et RW présentent, elles, une homogénéité au niveau de leurs concentrations, bien plus faibles (parfois non observable à l'échelle du diagramme). Tandis que les GW présentent des concentrations plus élevées mais fort hétérogènes entre stations.

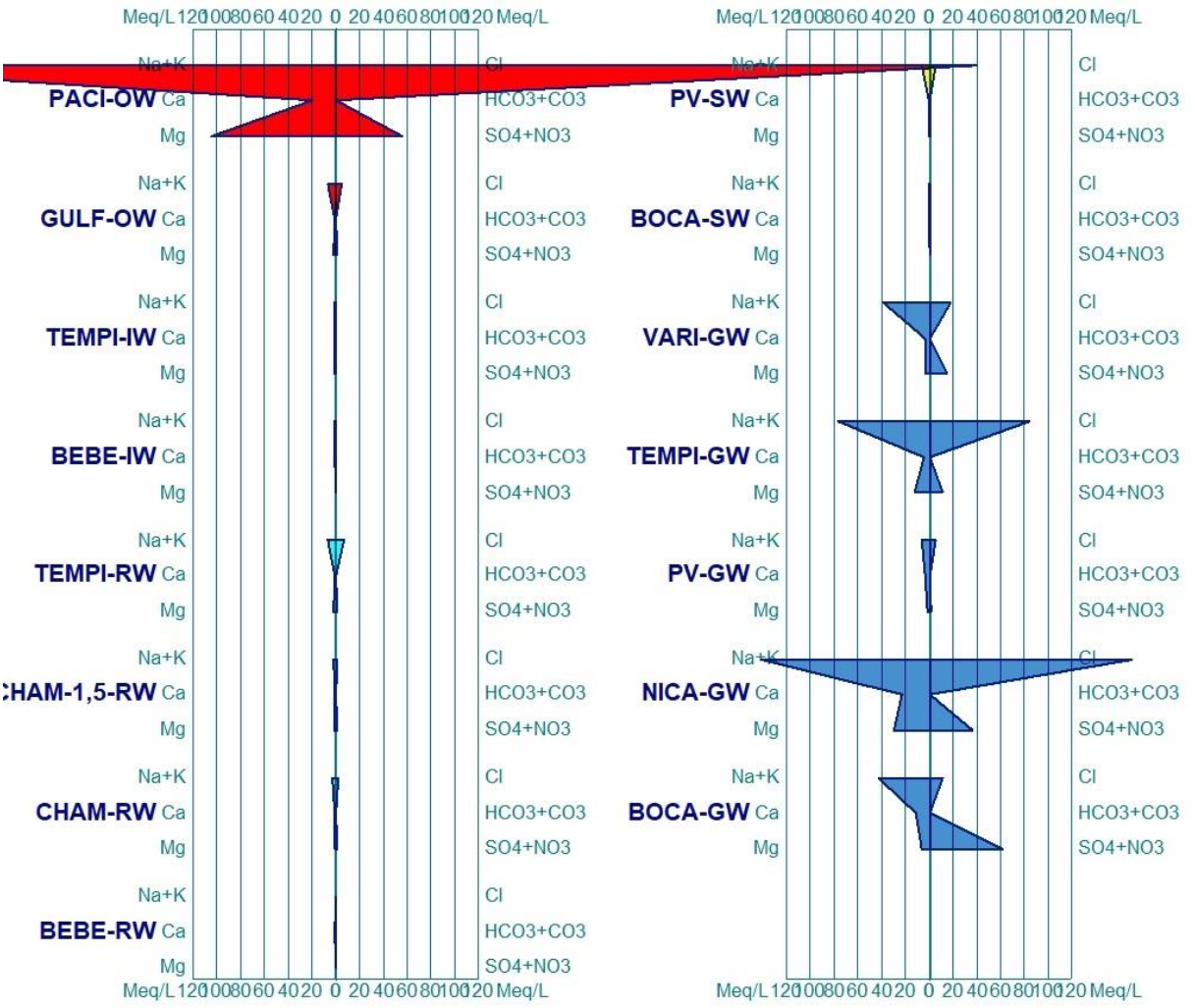

Figure 5-2 : Diagramme de Stiff par station de mesure des différents types d'eau analysés. Le HCO3+CO3 n'a pas été analysé et a été mis à 0.

5.2. Variabilité spatiale et temporelle

La variabilité spatiale de la composition isotopique dans le PNPV a été définie comme la variance de l'ensemble des compositions isotopiques des échantillons. Les conditions de terrain ne permettant pas un échantillonnage quotidien de l'ensemble des stations, il a été décidé de prendre l'ensemble des compositions isotopiques sur un laps de temps de 9 jours.

Tableau 5-1 : Variabilité spatiale des compositions isotopiques au niveau du Parc National de Palo verde pour 3 périodes de temps de 9 jours.

Date	σ^2 $\delta^{18}O$	σ^2 δH	n
10/05/18 – 18/05/18	2,34	45,56	14
7/02/19 – 15/02/19	4,74	221,72	54
16/02/19 – 24/02/19	2,7	112,93	142

Le Tableau 5-1 exprime la variance d'un nombre n d'échantillons sur trois périodes de 9 jours. La variance spatiale associée aux compositions en ^{18}O reste relativement faible et stable entre 2018 et 2019 alors que la variance de ^{2}H est, quant à elle, beaucoup plus élevée et n'est pas constante entre 2018 et 2019. La forte différence entre les deux périodes de 2019 s'explique par le fait que les échantillons présentant les valeurs de $\delta^{2}H$ les plus hautes et les plus faibles ont été collectés entre le 7/02/19 et le 15/02/19. La variabilité spatiale permet de mettre en évidence que le parc est soumis localement à des processus différents, amenant les compositions isotopiques à s'enrichir ou s'appauvrir. De plus, elle permet de supposer que les eaux présentes dans le parc n'ont apparemment pas toutes les mêmes origines.

La variabilité temporelle a été définie comme la variance des compositions isotopiques pour un type d'eau à une station sur la période de mai à février ou sur 3 semaines dans le cas où aucun échantillon n'avait été collecté en mai 2018.

La variabilité temporelle (Tableau 5-2) est fort différente au sein d'un même pool et entre pools. Le même phénomène est observé entre stations et entre types d'eau. Ceci peut être expliqué par le phénomène de marée auquel les rivières sont soumises, par des changements de température, etc. La variabilité des eaux de surface de la station Palo Verde n'est pas étonnante car celles-ci ont été soumises durant l'entièreté de l'échantillonnage au processus de fractionnement causé par l'évaporation. La variabilité de la station Varillal est due à la présence d'un outlier. La variabilité temporelle met particulièrement en évidence les conditions dans lesquelles les types d'eau se trouvent. Au plus cette variabilité est élevée au plus les eaux sont susceptibles d'être soumises à un processus engendrant une modification de leur composition isotopique.

Tableau 5-2 : Variabilité temporelle des compositions isotopiques pour les différents types d'eau à chaque station du Parc National de Palo Verde.

Station	σ^2 $\delta^{18}O$	σ^2 δH	n	Période	Pool
Bocana GW	0,0325	1,958	12	Mai + février	6
Nicaragua GW	0,0134	0,665	10	Mai + février	3
Palo Verde GW	0,0064	0,2	17	Mai + février	2
Tempisque GW	0,0033	1,046	5	Mai + février	5
Varillal GW	1,3752	84,8128	10	Mai + février	5
Bebedero RW	0,2621	7,8775	11	Mai + février	2
Chamorro RW	0,03	0,82	112	Mai + février	2
Tempisque RW	0,2511	12,5269	4	Mai + février	2
Tempisque IW	0,152	9,2206	13	Mai + février	2
Bebedero IW	0,3515	9,4066	6	Février	2
Gulf OW	0,0085	0,0796	2	Février	4
Bocana SW	0,0844	3,3369	7	Février	4
Palo Verde SW	1,458	88,4024	7	Mai + février	4

Ces deux analyses permettent de renforcer l'intérêt de cette étude. En effet, le fait que la variabilité spatiale est généralement plus élevée que la variabilité temporelle, permet de regrouper tous les échantillons ensemble pour analyser la répartition spatiale des pools. De plus, l'analyse des variabilités spatiales et temporelles montrent que les eaux du PNPV sont affectées par des processus très locaux et pouvant changer rapidement dans le temps. Il semble que les sources et l'importance relative de ces dernières au niveau de la recharge des réserves en eau du PNPV ne soient pas constante dans le temps et l'espace.

5.3. Détermination et différentiation des pools d'eau

5.3.1. Choix des variables d'intérêt

Le jeu de données global (concentrations des différents ions et compositions isotopiques de 43 échantillons provenant des deux campagnes de terrain) était initialement composé de 43 observations et de 17 variables (14 variables ioniques, la conductivité électrique et 2 variables isotopiques). Parmi les 14 variables ioniques, 6 ont été enlevées car pour certaines observations la concentration en ions était trop faible pour être mesurable (voir résultats de l'analyse ionique à l'Annexe B). Ensuite, le Souffre a également été retiré car il possède une corrélation ≈ 1 ($R^2 \approx 1$) avec le Sulfate. La matrice de corrélation et la matrice du coefficient de détermination R^2 se trouvent à l'Annexe D. Le jeu de données final utilisé possède 43 observations et 10 variables :

- Concentration en Calcium, en Potassium, en Magnésium, en Sodium, en Silicium, en Chlore, en Sulfate, la conductivité électrique, la composition en O18, la composition en H^2

Il est à noter qu'il est encore possible de diminuer le nombre de variables mais qu'en dessous de 10 variables les résultats obtenus n'ont pas présenté de différences notables.

5.3.2. Détermination du nombre idéal de clusters

Afin de déterminer le nombre de clusters idéaux la méthode de la *Silhouette* a été utilisée. Au plus la largeur moyenne de la silhouette est proche de 1, au plus le clustering sera optimal (Rousseeuw, 1987). Ici, le nombre de clusters optimaux pour le jeu de données de 44 observations et 10 variables est de 6 avec une largeur maximale moyenne proche de 0,6 (Figure 5-3).

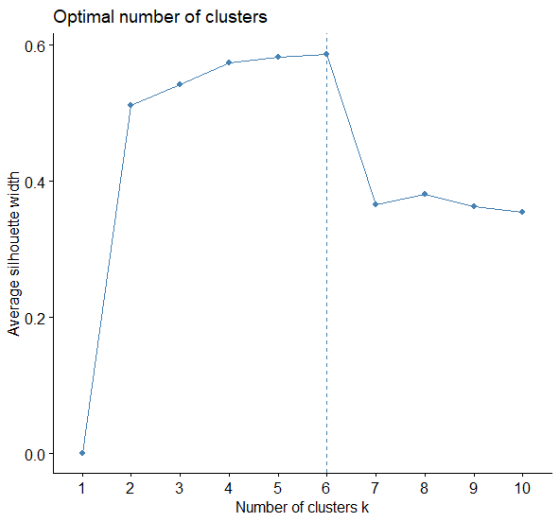

Figure 5-3: Nombre optimal de clusters obtenu via la méthode de la Silhouette pour le jeu de données regroupant les analyses ioniques et isotopiques.

5.3.3. *Clustering combiné des compositions ioniques et isotopiques via K-means*

Le clustering selon la méthode du K-means a été utilisé afin de regrouper en 6 classes les 44 observations. Ce qui a permis d'identifier 6 pools (Figure 5-4) au sein du jeu de données global. Dans la suite de ce travail le renvoi à un pool particulier se fera via son numéro (1 à 6). Les centroïdes relatifs à chaque pool ont été optimisés itérativement et ont tous convergé avant que 3 itérations ne soient réalisées. Ils sont définis par les valeurs moyennes reprises dans le Tableau 2-1. Le clustering effectué sur un jeu de données possédant plus de deux variables réalise automatiquement une analyse en composantes principales (ACP). Les deux premières composantes définies via l'ACP permettent d'expliquer 85,77% de la variabilité du jeu de données.

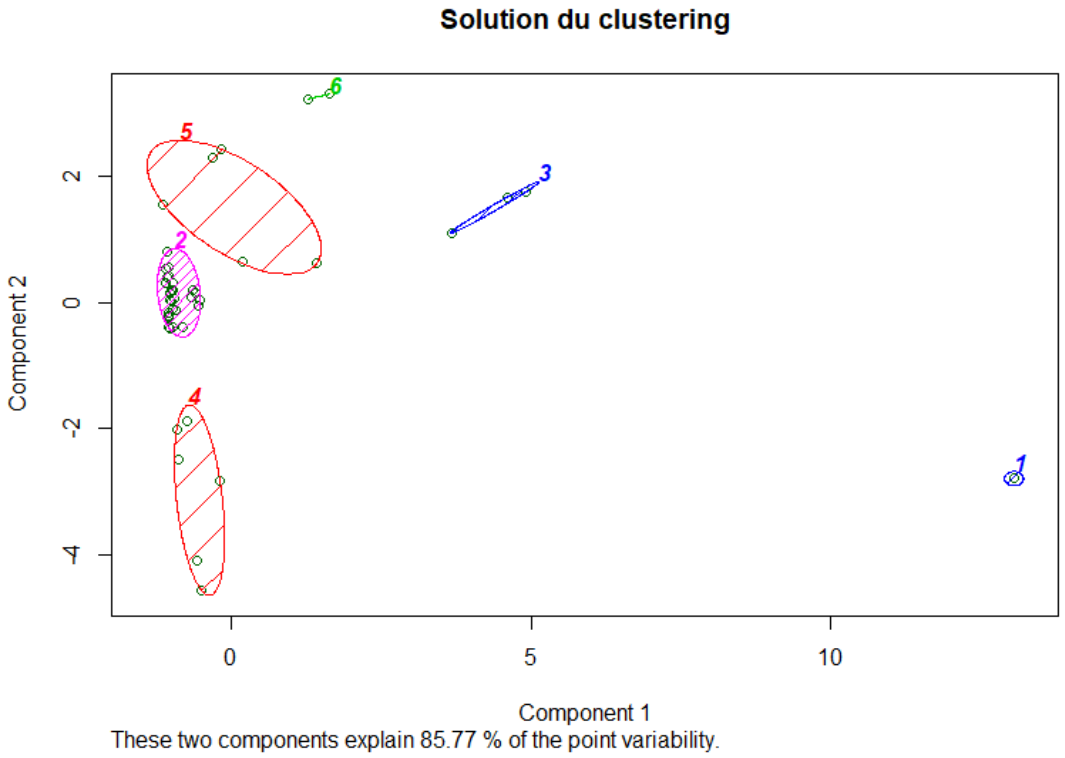

Figure 5-4 : Représentation des 6 classes obtenues grâce au clustering via la méthode k-means, selon les deux composantes principales du jeu de données. Les ellipses sont colorées en fonction de leur densité, en suivant l'augmentation de densité : vert, rouge, bleu et rose.

Les composantes obtenues via ACP sont des combinaisons linéaires des variables présentes initialement dans le jeu de données global. La première composante explique à elle seule plus de 60% de la variabilité et est majoritairement définie par les variables K, Cl, Mg, Na (Figure 5-5). Les variables représentant la conductivité électrique, le Ca et le SO4 en plus d'expliquer de manière importante la première composante, expliquent également de manière non négligeable la deuxième composante. La deuxième composante explique 25,56% de la variabilité du jeu de données et est définie par les variables isotopiques ainsi que le Si. De plus, la Figure 5-4 permet de remarquer que d'un point de vue purement isotopique, il est possible

de réduire le nombre de clusters à 4 voire 3. En effet, le cluster 1 possède une composition isotopique fort similaire à celle des observations présentent dans le cluster 4 tout comme les clusters 2, 3 et 5 qui présentes aussi des similitudes à ce niveau-là. Il en va de même pour les ions qui ne contribuent que faiblement à différencier les clusters 2, 4 et 5.

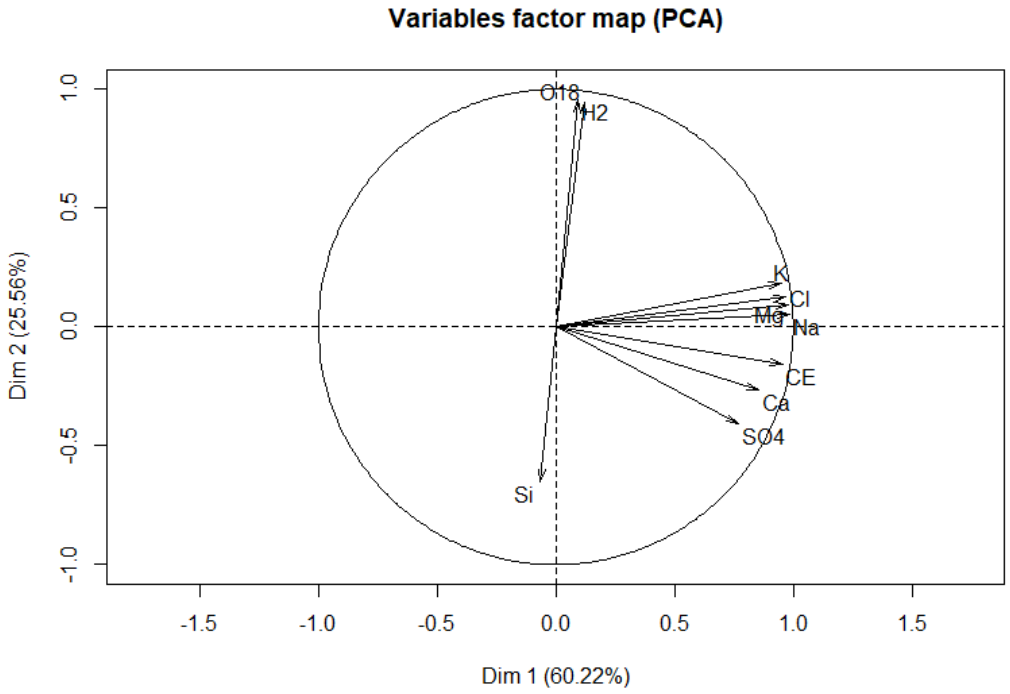

Figure 5-5 : Représentation de l'influence de chaque variable sur les deux principales composantes (dimensions)[2] servant à expliquer la variabilité du jeu de données. La taille de la flèche de chaque variable définit l'apport explicatif de chacune des variables sur les deux composantes.

Le clustering ayant permis de différencier les observations en 6 pools, il est dès lors possible de caractériser chacun d'entre eux par leur composition isotopique et chimique et leur conductivité électrique. Le Tableau 5-3 reprend le nombre d'observations par pool ainsi que le type d'échantillon associé à la station de mesure. Le Tableau 5-4 reprend la caractérisation des différentes classes selon l'ensemble des variables. Il est à noter que le pool 1 n'est composé que d'une seule observation, l'échantillon collecté dans l'Océan Pacifique, la composition ionique de cet échantillon n'a pas été analysée mais une composition standard a été utilisée. Cependant, ayant prélevé deux échantillons au niveau du Pacifique, il est possible pour la composition isotopique de calculer l'écart type.

[2] La valeur des deux dimensions (composantes) a été arrondie, ce qui explique que leur somme (85,78) est légèrement différente de la somme (85,77) présenté à la Figure 5-4.

Tableau 5-3 : Nombre et Type d'échantillon d'eau associé à la station de mesure présent dans chaque pool.

Pool	Type d'échantillon et station	Nombre d'échantillon
1	PACI – OW	1
2	PV – GW, CHAM – RW, TEMPI – IW, BEBE – RW et BEBE – IW	27
3	NICA – GW	3
4	BOCA – SW, PV – SW et GULF – OW	6
5	TEMPI – GW et VARI – GW	4
6	BOCA – GW	2

Tableau 5-4 : Caractérisation des 6 classes en fonction de leur composition ionique, de leur conductivité et de leur composition isotopique moyenne ± l'écart type associé. Les compositions ioniques sont exprimées en [mg/l], la conductivité en [µS/cm] et la composition isotopique en [‰]. Les valeurs commençant par « < » n'ont pas pu être différenciées de 0 à l'analyse.

Pool	1	2	3	4	5	6
Al	1,90	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	31,5 ± 10,26
Ca	409,6	23,03 ± 22,16	440,67 ± 66,48	27,92 ± 24,22	68,98 ± 21,89	220,85 ± 18,88
Fe	<0,02	<0,02	0,67 ± 1,15	0,03 ± 0,02	0,09 ± 0,17	1,76 ± 0,98
K	395,3	6,06 ± 3,35	82,16 ± 14,19	11,67 ± 9,88	23,87 ± 28,2	15,49 ± 8,61
Mg	1278	12,15 ± 8,65	343,13 ± 66,83	16,38 ± 14,05	76,19 ± 55,54	81,67 ± 2,56
Mn	<0,01	0,04 ±0,08	4,47 ± 0,87	0,07 ± 0,07	0,38 ± 0,46	6,35 ± 4,76
Na	10679	67,37 ± 85,85	2975,33 ± 436,16	153,67 ± 162,18	1056,5 ± 477,26	1007,08 ± 4,41
S	884	14,62 ± 26,4	628,27 ± 64,84	5,38 ± 5,92	208,5 ± 51,23	866,03 ± 23,51
Si	7,31	20,45 ± 3,82	28,71 ± 3,89	9,66 ± 5,97	22,88 ± 1	14,63 ± 0,2
F	1,40	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,60 ± 0,85
Cl	19162	78,12 ± 90,77	4922,99 ± 1402,4	222,29 ± 288,9	1267,58 ± 1198,7	355,34 ± 34,01
NO2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	5,31 ± 10,61	<0,5
SO4	2680	43,14 ± 78,83	1766,77 ± 71,61	12,05 ± 16,17	548,35 ± 131	2898,99 ± 81,39
NO3	0,70	0,88 ± 2,42	<0,5	<0,5	3,45 ± 6,91	0,52 ± 0,73
CE	54100	1022,1 ± 1122,7	33060 ± 5974,18	987 ± 532,99	11455 ± 6198,61	14314 ± 4703,67
δO18	0,18 ± 0.05	-3,48 ± 0,52	-3,19 ± 0,2	1,00 ± 1,93	-5,11 ± 1,63	-7,27 ± 0,03
δH2	2,55 ± 0.09	-20,64 ± 3,41	-21,24 ± 1,51	4,41 ± 10,54	-34,49 ± 11,32	-49,63 ± 0,29
n	1	27	3	6	4	2

5.4. Les 6 pools

Une façon rapide et simple d'observer les similitudes et dissimilitudes entre les différents pools est leur représentation selon un diagramme de Stiff comme représenté ci-dessous.

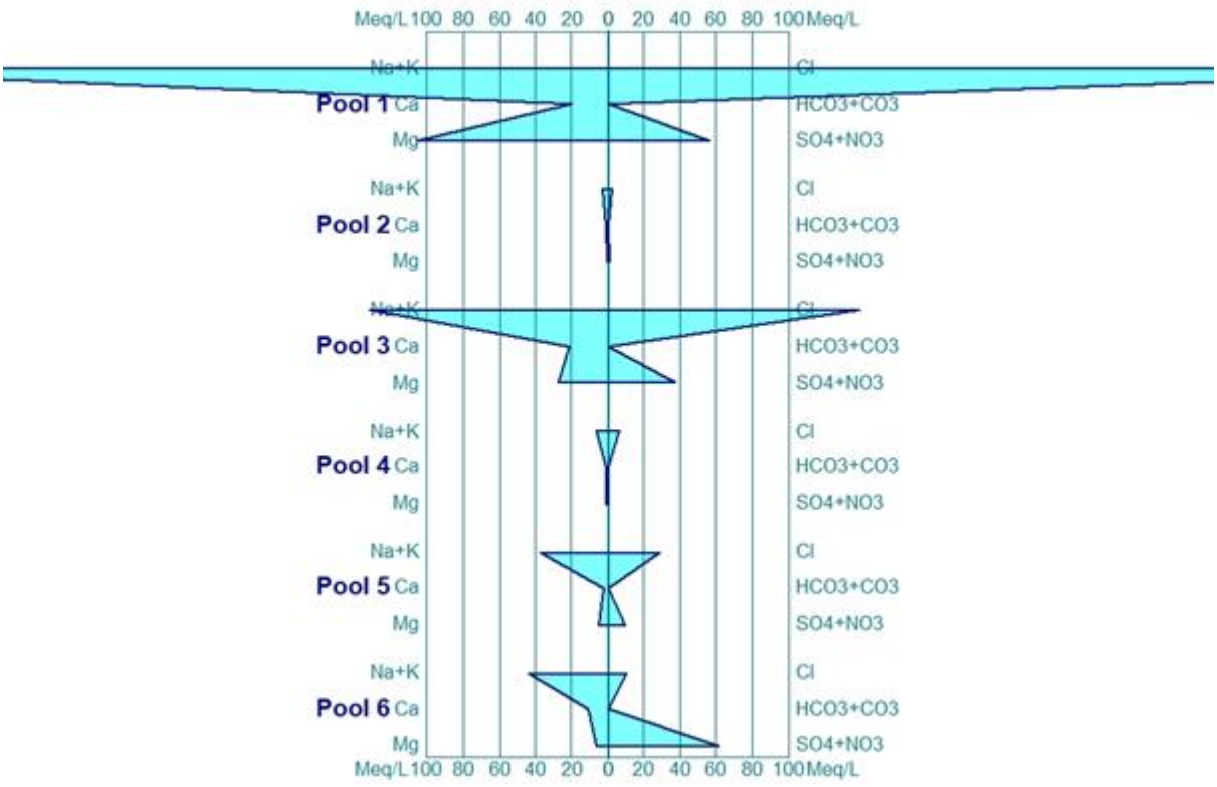

Figure 5-6 : Diagramme de Stiff des 6 différents pools d'eau, les concentrations en HCO3+CO3 n'ont pas été analysées dans le cadre de ce travail et ont été fixées comme nulles.

La Figure 5-7 permet de situer les différents pools dans le PNPV. L'océan n'étant pas présent sur la carte, le pool 1 a été positionné le plus au sud.

La Figure 5-6 permet aisément de remarquer que le pool 1 possède des concentrations en ions Na, K, Mg et Cl les plus élevées. Ce pool est expliqué par le fait qu'il est constitué uniquement d'échantillons provenant de l'Océan Pacifique et que dans la base de données aucun autre échantillon ne présente assez de caractéristiques similaires que pour être regroupé dans ce pool. Par exemple, les échantillons collectés au niveau de l'estuaire de la rivière Tempisque (classés dans le pool 4) présentent une signature isotopique similaire mais une composition ionique significativement différente. Cette différence ionique indique que les échantillons prélevés au niveau de l'estuaire à 10 cm de profondeur sont encore fortement influencés par la composition ionique de la rivière Tempisque.

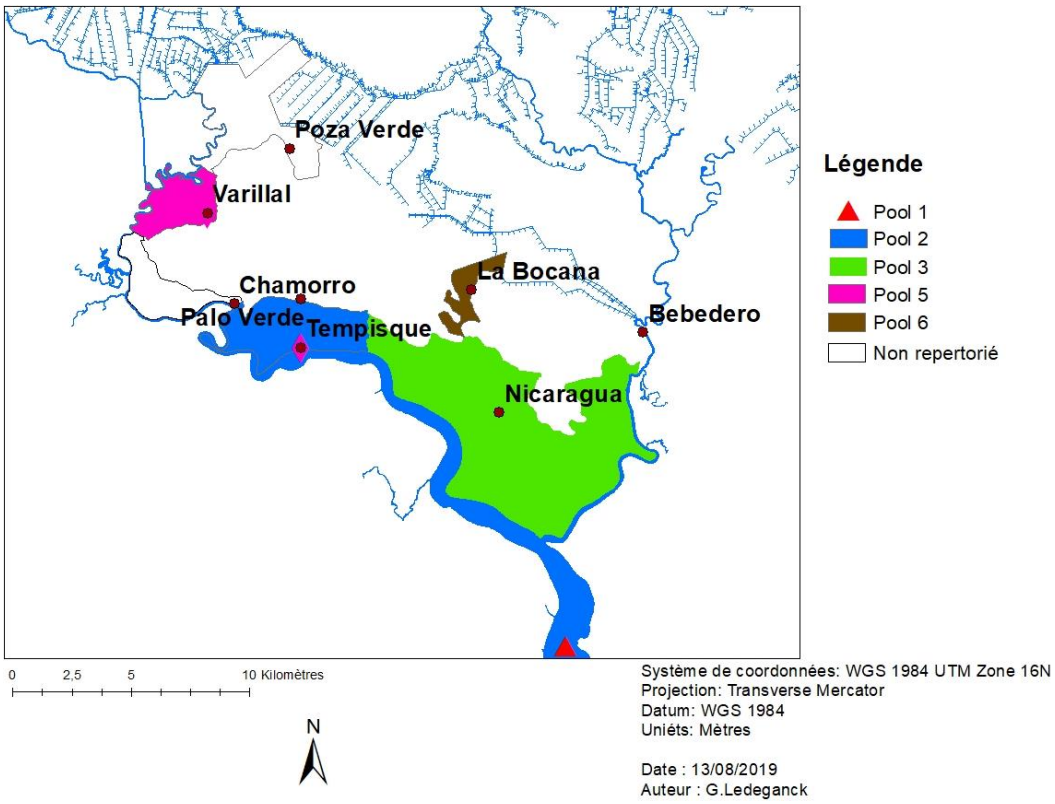

Figure 5-7 : représentation par code couleur des pools au niveau du Parc National de Palo Verde, le pool 5 (SW) n'est pas représenté par soucis de clarté.

Le pool 2 se distingue par son absence d'éléments inorganiques dans ses eaux. Il regroupe l'ensemble des échantillons collectés dans les rivières Tempisque et Bebedero, les échantillons collectés dans les canaux d'irrigation et les eaux souterraines de la station Palo Verde. Il est à noter qu'un échantillon d'eau souterraine de la station Varillal[3] est également présent dans ce pool. Ces observations ont été regroupées dans le pool 2 car elles présentent toutes une teneur en ions faibles et une composition isotopique moyenne proche de $\delta^{18}O$ =-3,19 ‰ et δD = -21,24 ‰. La composition isotopique est la raison principale qui sépare ce pool du pool 4.

Le pool 3 est constitué quant à lui uniquement d'échantillons d'eau souterraine provenant de la station Nicaragua. Ce pool se différencie du reste des pools par ses teneurs en ions Na, Cl et K largement supérieures (à l'exception du pool 1). La position de la station Nicaragua (Figure 5-9) laisse à penser que ces concentrations élevées en ions sont causées par l'intrusion du biseau salin dans la nappe se trouvant sous la station.

En ce qui concerne le pool 4, il regroupe deux types d'eau fortement différents : les échantillons d'eau de surface et les échantillons prélevés au niveau de l'estuaire de la rivière Tempisque. Il se caractérise comme pour le pool 2 par de faibles concentrations en ions mais par une composition isotopique fortement enrichie ($\delta^{18}O$ =1‰ et δD = 4,41 ‰).

[3] Discuté dans la section 5.5

Le pool 5 se présente comme un pool intermédiaire, il regroupe les échantillons d'eau souterraine prélevés au niveau des stations Varillal et Tempisque. Ces deux stations se ressemblent via leurs teneurs en Ca et SO4 mais elles sont sensiblement différentes d'un point de vue isotopique et de leur teneur en ions K, Mg, Na et Cl. Il n'est cependant pas possible de classer l'une ou l'autre station dans un autre pool car elles possèdent des teneurs en ions plus élevées que les pools 2 et 4 mais insuffisantes que pour rejoindre le pool 3. La station Tempisque exhibe des concentrations en Na et Cl largement supérieures (1253 mg/l et 2014,98 mg/l, respectivement) par rapport à la station de Varillal (860 mg/l et 520,18 mg/l). Il est probable que bien qu'elles soient regroupées dans un même cluster, ces deux stations ne soient pas directement liées l'une à l'autre. L'hypothèse développée à partir de ces concentrations est que la station de Tempisque est sujette à l'intrusion d'eau salée dans sa nappe, tout comme la station de Nicaragua, tandis que la station Varillal possède naturellement des concentrations plus élevées en ions. Ce pool, regroupant deux stations qui n'ont apparemment rien en commun, montre que le clustering peut avoir certaines limites quant à la classification utilisée et qu'une analyse basée uniquement sur les pools peut s'avérer biaisée. Il est donc important de rester pertinent et logique en procédant à la classification et l'analyse des éléments constituant les pools.

Finalement le pool 6 est constitué des échantillons d'eau souterraine prélevés au niveau de la station de La Bocana. Il présente certaines similarités avec le pool 5 mais se différencie des autres pools par sa composition isotopique appauvrie ($\delta^{18}O$ =-7,27‰ et δD = -49,63 ‰) et par ses fortes concentrations en sulfate. Cette haute concentration en sulfate est probablement due à l'action locale de micro-organismes sulfate-réducteurs présents dans les zones humides sous certaines conditions. Cependant peu est encore connu à ce sujet (Pester et al., 2012).

L'utilisation groupée des compositions isotopiques et ioniques est un atout permettant de différencier plus finement les observations entre elles et de mettre en évidence des différences qu'il ne serait pas possible d'observer si seulement une des compositions était utilisée. Par exemple, en n'utilisant que les compositions isotopiques les GW qui sont regroupées dans 4 pools différents pourraient être regroupées en seulement deux pools (Figure 5-8). Ce regroupement en deux pools, basé seulement sur les isotopes, permet de remarquer que les nappes au sein du PNPV ne possèdent probablement pas la même dynamique. En effet, les nappes dans la partie supérieure possèdent une composition plus enrichie pouvant être la cause d'un mélange avec une autre source. L'utilisation des compositions ioniques permet de montrer que la nappe de la station Nicaragua est fortement influencée par l'océan tandis que la nappe de la station Tempisque est probablement influencée par l'océan et la rivière Tempisque et que la station Palo verde est, elle, potentiellement moins influencée par l'océan mais plus par la rivière Tempisque.

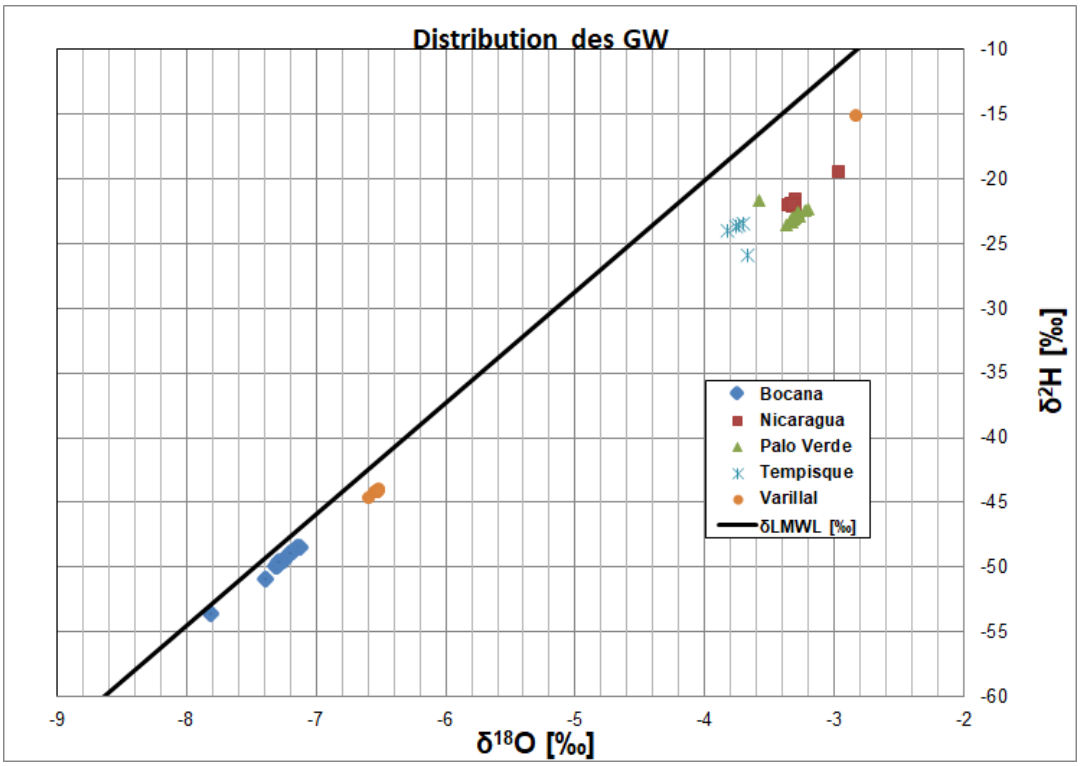

Figure 5-8 : Représentation de la distribution des compositions isotopiques des GW pour les différentes stations dans le plan δ18O – δ²H.

5.5. Analyse des mélanges par stations.

Dans cette section chaque station d'échantillonnage est analysée individuellement selon la composition isotopique des différents types d'eau qui s'y retrouvent. Les particularités isotopiques et ioniques ainsi que les processus associés sont mis en évidence et discutés brièvement afin de mieux cerner la dynamique de l'eau au sein du Parc National de Palo Verde. Les graphiques présentés dans la suite de cette section représentent le type d'eau par un symbole spécifique, une différenciation spécifique est faite au niveau des échantillons d'eau du sol en fonction de la date et de la profondeur, et l'appartenance à un pool est représentée par une couleur.

La Figure 5-9 présente la position de chacune des stations au sein du PNPV et leur environnement immédiat. Il est à noter que la station de Poza Verde ne sera pas abordée dans la suite de ce travail. Le piézomètre de celle-ci était sec au moment de l'échantillonnage, limitant le nombre de données pour la station à deux : les compositions isotopiques de l'eau extraite d'échantillons de sol à 20 et 80 cm. Les échantillons de sol prélevés possèdent des compositions isotopiques qui apparemment tendent à s'enrichir avec la profondeur. La composition à 20 cm est de $\delta^{18}O$ = -7,78 et $\delta^{2}H$ = -61,11 et, à 80 cm, $\delta^{18}O$ = -6,02 et $\delta^{2}H$ = -44,97. Cette allure est récurrente pour plusieurs stations et sera discutée plus en détail par la suite.

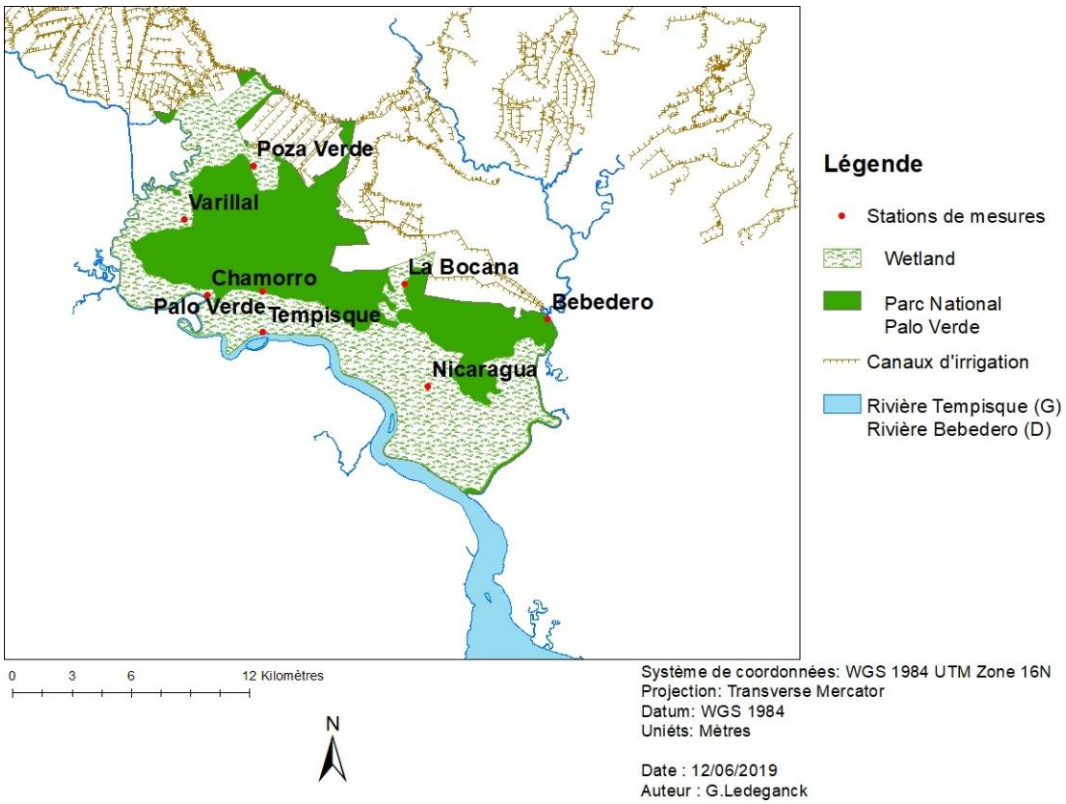

Figure 5-9 : Carte du Parc National de Palo Verde bordé au nord par le réseau d'irrigation et les rivières Tempisque (G) et Bebedero (D), et montrant la position des différentes stations de mesures.

❖ *La Bocana*

Les échantillons d'eaux souterraines (GW, n = 14[4]) et de surfaces (SW, n = 7) collectés au niveau de la station de La Bocana sont regroupés dans deux pools différents, le pool 6 et le pool 4 respectivement (Figure 5-10). Les compositions isotopiques $\delta^{18}O$ – δD des deux pools tombent constamment à droite de la droite météorique locale des précipitations (LMWL) et tendent à former une droite. Ce comportement reflète l'effet d'enrichissement causé par le processus de fractionnement évaporatif (Kendall et McDonnell, 1993). La proximité du pool 6, de composition isotopique moyenne $\delta^{18}O$ =-7.27 ‰ et δD = -49.63 ‰, à la LMWL permet de supposer que la source de recharge de la nappe serait principalement les précipitations et que le pool n'est que très faiblement soumis à l'évaporation. Par contre, le pool 4, de composition isotopique moyenne $\delta^{18}O$ =1.00 ‰ et δD = 4.41 ‰, est bien plus éloigné de la LMWL, donc plus enrichi, indiquant qu'il est soumis fortement à l'évaporation. Le nombre de données (n = 7) ne permet pas de définir précisément une droite d'évaporation rendant possible la détermination de l'origine de l'eau de ce pool.

En ce qui concerne les échantillons d'eau du sol (SolW), ils possèdent une composition intermédiaire entre celle des SW et des GW (à l'exception de celui de 2019 à 80 cm de profondeur). Le fait d'obtenir une composition intermédiaire est dû à un processus

[4] Le nombre « n » est le nombre d'échantillons dont la composition isotopique a été analysée.

d'évaporation plus soutenu qu'au niveau de la nappe car l'humidité relative présente à cette profondeur est plus faible. Les échantillons de sols ayant été prélevés durant la saison sèche, il est fort probable que leurs compositions résultent de l'évaporation de la nappe initialement rechargée par les précipitations et de l'évaporation de l'eau stockée dans les sols durant la saison humide. La LEL des SolW tracée sur le graphe $\delta^{18}O$ – δD tend à supporter cette hypothèse. La LEL est la régression linéaire des points de SolW et elle traverse les GW pour ensuite rejoindre la LMWL. Cette observation permet d'assumer que les SolW sont rechargées par les précipitations et par les GW. De plus, le point *BOC_20 SolW_2018*, permettrait de supporter cette hypothèse. Celui-ci a été prélevé en mai (fin de saison sèche) et présente une composition plus enrichie que son homologue collecté en février (début de la saison sèche). L'échantillon de mai a donc été soumis plus longtemps à de fortes températures et à la sécheresse favorisant l'évaporation et donc son enrichissement. Les différences entre les échantillons de 2018 et 2019 peuvent être expliquées par le fait que la composition des pluies à leur origine était différente. Une discussion plus approfondie concernant les résultats obtenus au niveau des échantillons de sol se retrouve à la section 5.6.

Au niveau ionique, les GW de la station de La Bocana se distingue des autres stations notamment par une concentration plus élevée en sulfate, fer et aluminium (pool 6). Ceci pouvant être le résultat de l'action de micro-organismes sulfate-réducteurs dans des eaux acides (pH < 6).

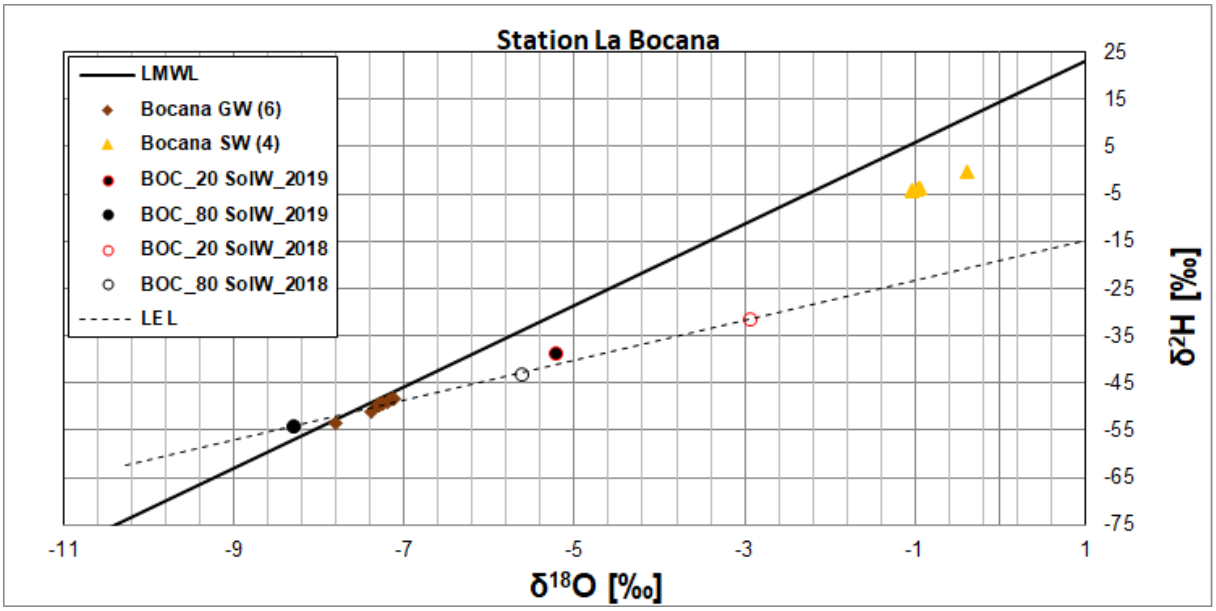

Figure 5-10 : Composition isotopique des différents types d'échantillons : eau de surface (SW), eau souterraine (GW) et eau du sol (SolW) différenciés par leur symbole et leur appartenance à un pool (couleur + (N°)) prélevés au niveau de la station La Bocana. Et représentation de la droite d'évaporation locale (LEL) des SolW.

❖ *Nicaragua*

La station de Nicaragua est située le plus au Sud du PNPV. Les eaux souterraines de la station de Nicaragua (n = 10, $\delta^{18}O$ =-3,19 ‰ et δD = -21,24 ‰) forment le pool 3, elles se situent sous la LMWL reflétant un enrichissement dû à l'évaporation (Figure 5-11). De plus, les compositions isotopiques des GW permettent la construction d'une droite locale d'évaporation (LEL) correspondant à la régression linéaire de ces points. L'intersection de cette droite avec la LMWL donne une bonne approximation de la composition de la pluie ayant participé à la recharge de la nappe (Evaristo et al., 2016) qui aurait une composition de $\delta^{18}O$ =-7,36 ‰ et δD = -49,01 ‰. Le pool 3 est caractérisé par des teneurs en ions (notamment Na et Cl) les plus élevées après le pool 1 (eau de l'océan). En plaçant, les compositions isotopiques relatives à l'Océan Pacifique sur le graphe $\delta^{18}O$ – δD, celles-ci tombent également dans l'alignement de la LEL permettant ainsi de supposer qu'il y a présence d'un mélange des GW avec les OW (Huddard et al, 1999).

Les échantillons d'eau du sol se situent juste sous la LMWL et ceux prélevés en 2019 tombent sur ou à proximité de la LEL. Cependant ici la présence d'une connexion avec la nappe n'est pas claire. Les SolW se situent avant les GW sur la LEL, leurs compositions isotopiques est bien plus appauvries ($\delta^{18}O$ =-6,62 ‰ et δD = -45,01 ‰ pour l'échantillon le plus bas sur la LEL) indiquant que leur origine est surement les précipitations et que les GW n'ont peu ou pas d'influence sur ces derniers. Afin de vérifier cette hypothèse, un échantillonnage plus important prenant place durant les deux saisons ainsi que l'analyse des compositions chimiques de ces échantillons seraient nécessaires. Les échantillons d'eau du sol à Nicaragua ne se conduisent pas de la même manière que ceux observés à La Bocana. En effet, ici, les échantillons prélevés à 20 cm de profondeur sont moins enrichis que ceux prélevés à 80 cm, l'origine de ce phénomène sera discutée dans la section 5.6.

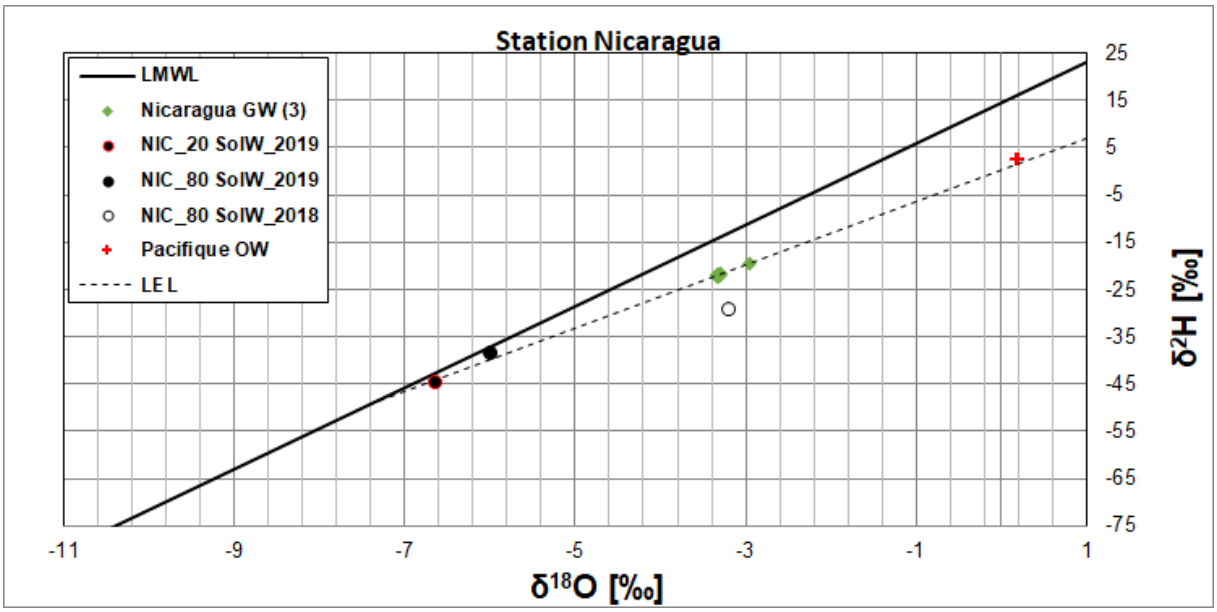

Figure 5-11 : Composition isotopique des différents types d'échantillons : eau souterraine (GW) et eau du sol (SolW) différenciés par leur symbole et leur appartenance à un pool (couleur + (N°)) prélevés au niveau de la station Nicaragua. La droite en pointillé est la droite d'évaporation locale (LEL).

❖ *Palo Verde*

Les eaux de la station de Palo Verde sont présentes dans deux pools différents, les pools 2 et 4. Les GW et SW possèdent une composition moyenne de $\delta^{18}O$ =-3,31 ‰ et δD = -22,86 ‰ pour n = 17 et $\delta^{18}O$ = 2,98 ‰ et δD = 13,93 ‰ pour n = 7 (Figure 5-12). Comme pour la station de Nicaragua, les GW présentent un enrichissement causé par l'évaporation. Il est également important de signaler que les GW de Palo Verde présentent une signature isotopique et ionique presque similaire à celle de la rivière Tempisque. Ceci amène à penser qu'il existe des transferts entre ces différents types d'eau (Négrel et al., 2003) et que ces transferts ont principalement lieu durant la saison humide (Jiménez et al., 2005). Pour la station de Palo Verde, l'origine de l'eau de surface pour la période d'étude provient surement des précipitations mais selon le personnel de la station OTS, il arrive que lors de marée importante ou lors de forte tempête la rivière Tempisque puisse sortir de son lit et inonder la lagune. Ce phénomène pourrait entrainer un changement éventuel de la composition isotopique des eaux de surface. Aucune LEL n'a été tracées sur le graphe par soucis de clarté, ces dernières ne passant pas à proximité d'un ou l'autre type d'eau.

Les SolW prélevés à 20 cm de profondeur sont plus enrichis que ceux collectés à 80 cm dû à une évaporation plus intense dans les premiers centimètres de sol. Ils possèdent tous, comme pour Nicaragua, une composition inférieure à celle de la nappe présente à Palo Verde, laissant penser qu'ils sont rechargés uniquement par les précipitations et qu'ils ne sont pas influencés par les eaux de la nappe.

Les eaux de surface de la station de Palo Verde présentent un profil typique d'évaporation. La composition isotopique s'enrichit avec le temps - le point de SW le plus appauvri date de mai 2018 alors que le point le plus enrichi a été échantillonné le 21/02/19 – montrant ainsi l'effet continu de l'évaporation sur un réservoir ouvert (Mook, 2001). Les SW sont rechargées chaque saison humide par les précipitations. La présence d'un lien potentielle avec la nappe n'est pas exclue mais les analyses des SolW ne permettent pas de confirmer celui-ci.

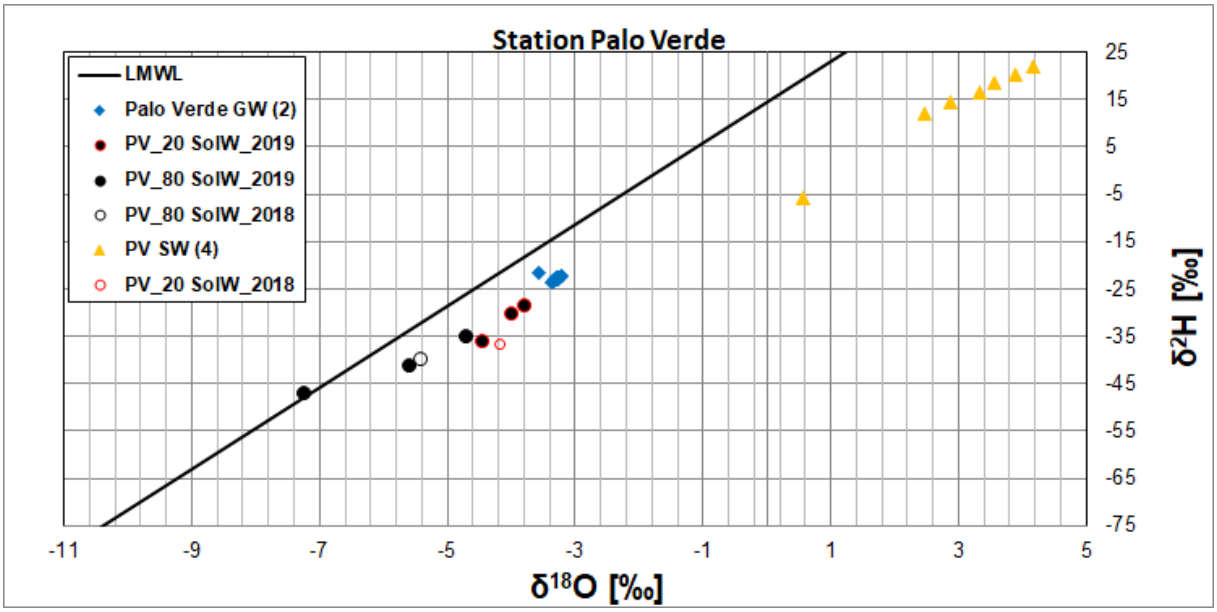

Figure 5-12 : Composition isotopique des différents types d'échantillons : eau de surface (SW), eau souterraine (GW) et eau du sol (SolW) différenciés par leur symbole et leur appartenance à un pool (couleur + (N°)) prélevés au niveau de la station Palo Verde et de ses environs voir (Figure 4-4).

❖ *Varillal*

Au niveau de la station Varillal (Figure 5-13), des échantillons de sol et d'eau souterraine (n = 10, $\delta^{18}O$ =-6,16 ‰ et δD = -41,36 ‰) ont été prélevés en 2018 et 2019. Cette station est la seule à présenter une séparation d'un même type d'eau (GW) dans deux pools différents (2 et 5). Cette séparation, due à des teneurs en ions et une composition isotopique différente, peut-être causée par des sources de recharge de la nappe différentes entre 2018 et 2019. Cette hypothèse est cependant peu plausible. L'hypothèse la plus vraisemblable est que cet échantillon est un outlier et qu'une mauvaise manipulation a eu lieu à un moment du processus d'échantillonnage. Pour mieux comprendre cette dissimilitude, il aurait fallu collecter un nombre plus important d'échantillons en 2018. Néanmoins, les GW sont, comme pour la station de La Bocana, proches de la LMWL permettant de supposer que la source majeure de recharge de la nappe est la pluie durant la saison humide et qu'en saison sèche cette nappe est soumise à l'évaporation.

Les sols prélevés en 2019 présentent des compositions isotopiques particulières qui seront abordés plus en détail par la suite. Cependant, *VARI_20 SolW_2018* possède une composition

par rapport aux GW et à la LMWL indiquant qu'il résulte probablement de l'évaporation de la nappe initialement rechargée par les précipitations et de l'évaporation de l'eau stockée dans les sols durant la saison humide.

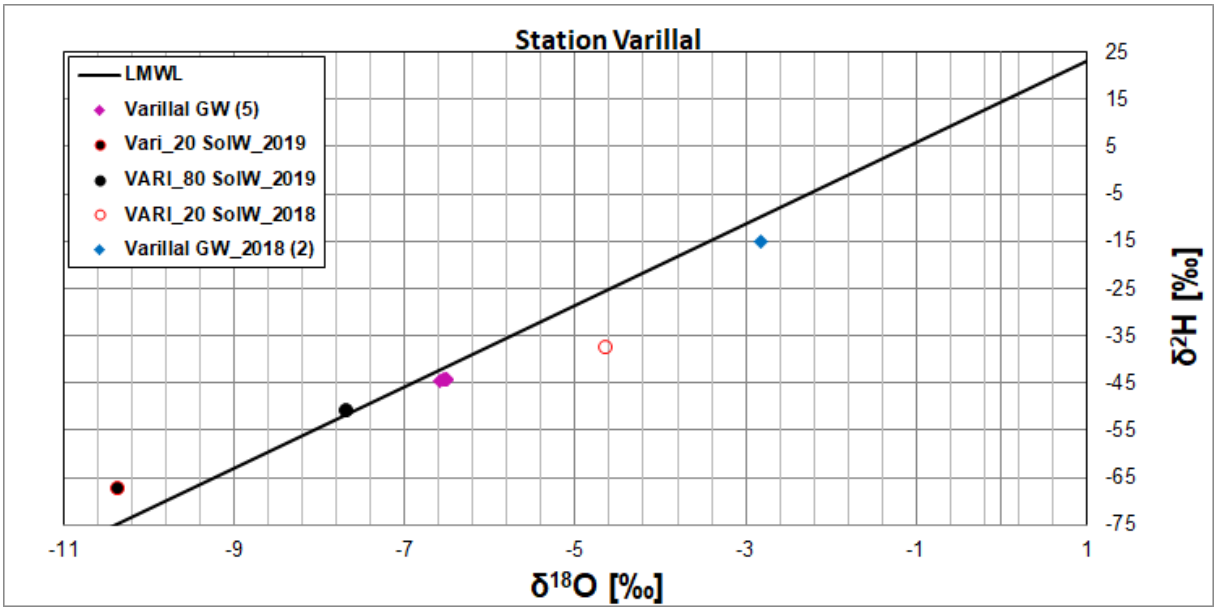

Figure 5-13 : Composition isotopique des différents types d'échantillons : eau souterraine (GW) et eau du sol (SolW) différenciés par leur symbole et leur appartenance à un pool (couleur + (N°)) prélevés au niveau de la station Varillal.

❖ *Tempisque*

La station Tempisque bordant le rivière Tempisque, il a été possible de collecter des échantillons d'eau provenant de la nappe (n = 5, $\delta^{18}O$ = -3,74 ‰ et δD = -24,11 ‰) et de la rivière (RW) (n = 4, $\delta^{18}O$ = -3,15 ‰ et δD = -16,82 ‰) (Figure 5-14). Ces échantillons ont été regroupés dans deux pools différents (5 et 2, respectivement), les GW présentent des signatures isotopiques légèrement plus appauvries que celles des RW mais la différence principale de cette séparation dans 2 pools différents est la teneur en ions des GW qui est largement supérieure à celle des échantillons de rivière indiquant l'intrusion d'eau provenant de l'Océan Pacifique. Il est également fort probable que l'eau présente dans la nappe soit un mélange entre l'eau des pluies et celle de la rivière durant la saison humide et que durant la saison sèche, la nappe alimente plus fortement la rivière Tempisque (Jiménez et al., 2005). Cependant, le nombre d'échantillons restreint et la différence peu marquée entre les signatures isotopiques empêchent d'affirmer avec certitude cette relation. La composition des RW reflète généralement deux origines et dans certains cas une troisième : (i) la composition des précipitations, (ii) celle des GW et (iii) celle de l'océan. La contribution relative de ces sources varie en fonction de la saison, de leur position, etc (Kendall et Doctor, 2003).

Les RW et IW sont classés dans le même pool (2), ils possèdent des compositions isotopiques et ioniques qui sont presque similaires (n = 13, $\delta^{18}O$ = -3,49 ‰ et δD = -20,49 ‰ pour IW).

Ceci peut être la conséquence du fait que l'eau ayant transité par les canaux d'irrigation provient d'une déviation en amont de la rivière Tempisque et non du Lac Arenal (Jiménez et al., 2005) ne montrant ainsi qu'une très faible différence.

Les SolW sont légèrement plus appauvris que les GW et les échantillons collectés à 20 cm sont plus appauvris que ceux prélevés à 80 cm de profondeur. La proximité des SolW avec les autres types d'eau rend leur analyse complexe. Il est possible qu'ils soient influencés aussi bien par la nappe, la rivière et les précipitations. L'analyse chimique de leur contenu en eau pourrait permettre de déterminer avec plus d'exactitude la source de recharge des SolW.

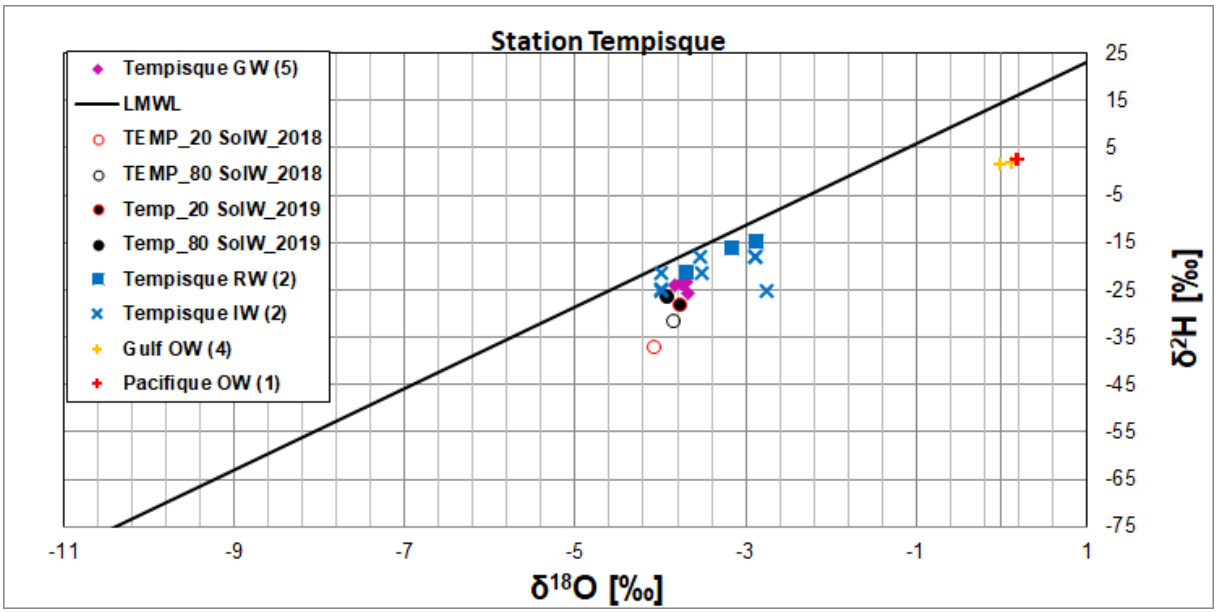

Figure 5-14 : Composition isotopique des différents types d'échantillons : eau d'irrigation en amont de la rivière Tempisque (IW), eau océanique collectée au niveau de l'estuaire (Gulf OW) (Figure 4-4) et au niveau de l'Océan Pacifique, eau souterraine (GW), eau de rivière (RW) et eau du sol (SolW) différenciés par leur symbole et leur appartenance à un pool (couleur + (N°)) prélevés au niveau de la station Tempisque.

❖ *Chamorro*

La station de Chamorro se trouve en amont de la station Tempisque et borde également la rivière Tempisque. Cependant, seuls des échantillons de RW ont pu être collectés à cette station (Figure 5-15), le piézomètre de la station étant sec.

Pendant une journée, les RW ont été prélevés à deux profondeurs différentes (10 cm et 1,5 m), ce double échantillonnage avait pour objectif de mettre en évidence l'impact de l'océan et des marées sur la rivière Tempisque. Mais les résultats obtenus ne montrent pas de différences entre 10 cm et 1,5 m de profondeur ($\delta^{18}O$ = -3,13 ‰ et δD = -19,19 ‰ à 10 cm et $\delta^{18}O$ = -3,15 ‰ et δD = -19,28 ‰ à 1,5 m, n =36 pour les deux profondeurs). Il est fort probable que la profondeur de 1,5m n'était pas suffisante que pour observer un effet océanique. La profondeur moyenne de la rivière à chamorro étant de 4m. De plus les compositions isotopiques et ioniques des échantillons de RW prélevés à Chamorro (n_{total} = 111, $\delta^{18}O$ = -3,18

‰ et δD = -19,56 ‰) sont fort semblables à ceux prélevés au niveau de la station Tempisque. Un léger appauvrissement est observé par rapport à la station Tempisque, ceci est probablement dû au fait de l'éloignement par rapport à l'océan et donc à une moins grande proportion d'OW enrichie dans les RW. De plus, l'hypothèse concernant les IW, est supportée par la composition isotopique et chimique des échantillons de RW de la station de Chamorro.

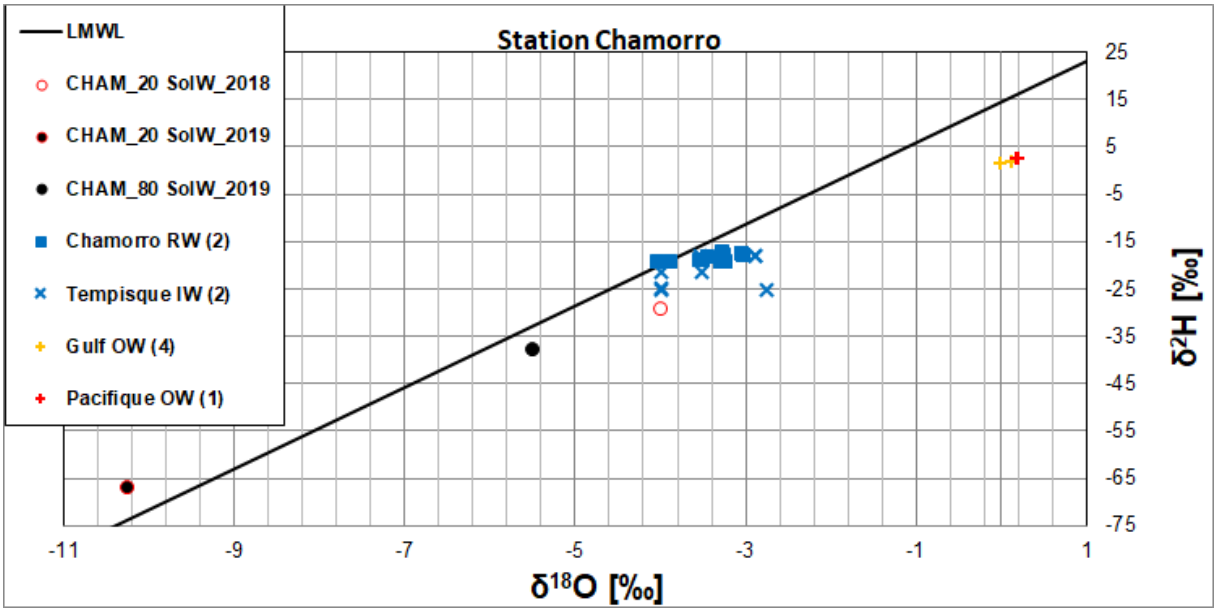

Figure 5-15 : Composition isotopique des différents types d'échantillons : eau d'irrigation en amont de la rivière Tempisque (IW), eau océanique collectée au niveau de l'estuaire (Gulf OW) (Figure 4-4) et au niveau de l'Océan Pacifique, eau de rivière (RW) et eau du sol (SolW) différenciés par leur symbole et leur appartenance à un pool (couleur + (N°)) prélevés au niveau de la station Chamorro.

❖ *Bebedero*

Les eaux collectées à la station de Bebedero se regroupent toutes dans le pool 2 (Figure 5-16). Les RW présentent une composition moyenne de $\delta^{18}O$ = -3,91 ‰ et δD = -22,58 ‰, n = 11, un peu plus appauvrie que celle de la rivière Tempisque. De plus les compositions des RW se trouvent presque sur la LMWL, indiquant que la source principale des RW est de façon plausible les précipitations. Les eaux des canaux d'irrigations présents en amont de la rivière Bebedero présentent une signature isotopique ($\delta^{18}O$ = -3,84 ‰ et δD = -22,31 ‰, n = 6) et ionique similaire aux RW laissant supposer que leur source est une pluie de même composition.

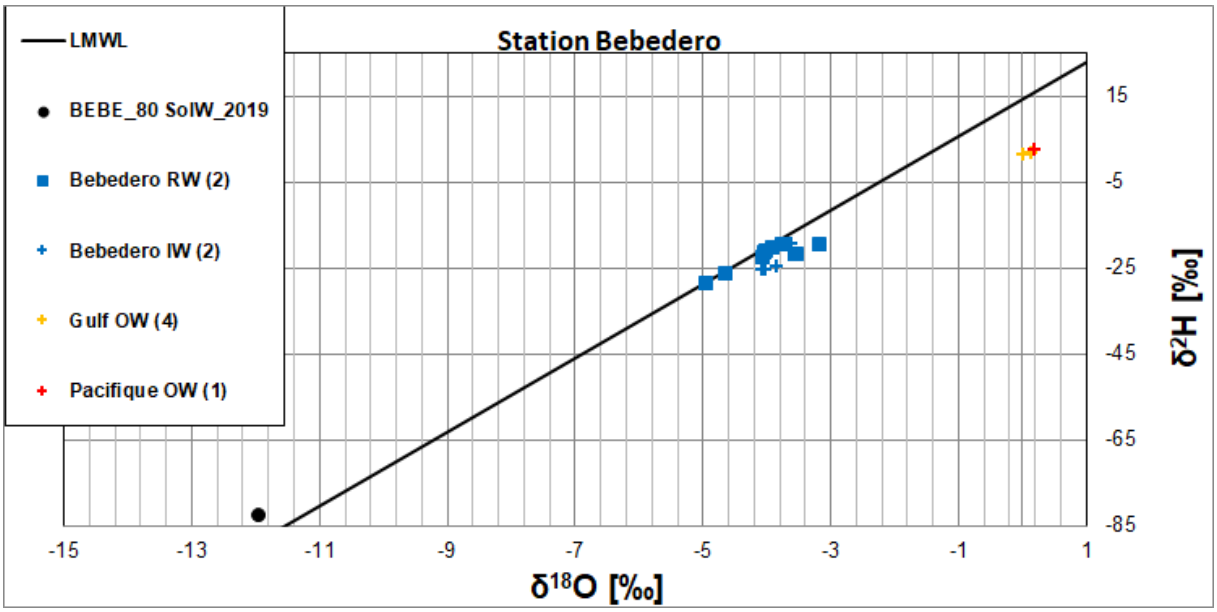

Figure 5-16 : Composition isotopique des différents types d'échantillons : eau d'irrigation en amont de la rivière Bebedero (IW), eau océanique collectée au niveau de l'estuaire (Gulf OW) (Figure 4-4) et au niveau de l'Océan Pacifique, eau de rivière (RW) et eau du sol (SolW) différenciés par leur symbole et leur appartenance à un pool (couleur + (N°)) prélevés au niveau de la station Bebedero.

5.6. Incertitude sur les eaux du sol

L'étude de la composition isotopique des eaux du sol dans la zone non saturée est un moyen généralement efficace afin d'obtenir des informations sur les sources de recharge de la nappe. Cependant, comme présenté dans la section 5.5, les résultats obtenus pour chaque station sont fort différents. Cette partie tente d'expliquer les raisons ayant causé l'obtention de ces résultats.

Pour 5 des 7 stations abordées, un échantillon au moins se démarque des autres par sa composition fortement appauvrie et se retrouve au-dessus de la LMWL. De plus, il semble que la profondeur d'échantillonnage ne soit pas liée à ce phénomène puisque sur les 5 cas, des échantillons prélevés à 20 cm ou à 80 cm de profondeur sont présents. Différents éléments peuvent être avancés afin d'expliquer pourquoi les compositions pour les SolW de février 2019 sont plus appauvries que celles obtenues en mai 2018. Premièrement, les SolW ont été prélevés durant deux saisons sèches différentes et à deux périodes différentes de celles-ci (au début et à la fin). Les SolW prélevés en fin de saison sèche (2018) ont été soumis plus longtemps à l'évaporation. Il est donc normal d'obtenir des compositions isotopiques plus enrichies pour ces derniers. Deuxièmement, il est possible que les précipitations de l'année 2018 possédaient des compositions sensiblement différentes de celle de 2019 pouvant se répercuter sur les résultats obtenus. Cependant ceci ne permet pas d'expliquer l'obtention d'échantillons de SolW si appauvris.

La cause la plus vraisemblable pour l'obtention de résultats similaires est plus que probablement une extraction cryogénique sous vide incomplète. En effet, durant l'extraction

cryogénique sous vide, la totalité de l'eau contenue dans les échantillons de sol est évaporée et ensuite condensée pour être récupérée. Si la totalité de l'eau n'est pas évaporée, la composition de l'eau récoltée n'est pas représentative de la composition initiale de l'échantillon. Lors d'une extraction complète, les molécules d'eau composées des isotopes légers sont les premières à s'évaporer et ensuite celles composées des isotopes lourds. En parallèle, elles sont forcées à se recondenser formant un échantillon d'eau de même composition que l'échantillon initial. Par contre, si l'extraction est incomplète, l'eau recondensée sera principalement composée des molécules légères tandis que l'eau résiduelle dans l'échantillon sera composée des molécules d'eau les plus lourdes et donc fortement enrichies. Ingraham et Shadel (1992), Walker et al. (1994), Araguás-Araguás et al. (1995), Kendall et Mc-Donnell (1998) ont montré qu'extraire l'eau contenue dans des sols fort argileux pouvait être problématique à cause des interactions entre l'eau porale et l'eau faiblement liée à la matrice argileuse et qu'il n'était pas rare que la totalité du contenu en eau ne soit pas extraite. Néanmoins, ils ont observé que l'extraction cryogénique sous vide reste la méthode la plus pertinente par rapport aux autres méthodes existantes d'extraction. Théoriquement, la composition isotopique des SolW devrait s'enrichir en se rapprochant de la surface, l'évaporation et les variations thermiques y étant plus intenses durant la saison sèche (Barnes et Allison, 1988). Les SolW, dans un dual plot $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$, se positionneraient donc normalement au-dessus des GW et en dessous des SW. Cependant, pour certaines stations où des mélanges sont suspectés au niveau de la nappe, il ne serait pas surprenant d'observer des SolW de compositions similaires ou légèrement moins enrichies que celles des GW suite au mélange de la nappe avec les RW et/ ou OW plus enrichies. De plus, le manque d'observation durant la saison des pluies ne permet de comprendre pleinement la relation de la nappe avec les sols.

5.7. Etude de l'origine de l'eau dans le Parc National de Palo Verde

L'étude de la variabilité spatiale et temporelle des échantillons d'eau prélevés montre que le PNPV est rechargé par des sources d'eau d'origines différentes et que les eaux du PNPV sont soumises à des processus pouvant varier temporellement et être très localisés. Les signatures isotopiques et ioniques des différents pools et des différents types d'eau sont des indicateurs efficaces pour retracer l'origine et les flux d'eau présents au niveau du PNPV.

5.7.1. L'eau des sols

Les sols ont un rôle d'interface entre les différents types d'eau et sont le lieu où les transferts d'eau s'opèrent. Par conséquent, la caractérisation de leur contenu en eau d'un point de vue isotopique est un moyen largement utilisé afin de comprendre d'où provient l'eau et comment celle-ci se comporte. Hélas, les résultats obtenus et présentés ci-dessus pour les compositions des SolW ne semblent pas être entièrement représentatifs de la composition isotopique réelle de l'eau contenue dans le sol. En effet, certains échantillons présentent des compositions isotopiques reflétant une extraction incomplète. Il n'est donc pas garanti que les autres

échantillons aient subi une extraction complète et présentent les signatures isotopiques originales. La pertinence et la véracité des résultats obtenus pour les SolW de ce mémoire est donc sans doute à remettre en question rendant impossible d'affirmer avec certitude quelle est l'origine de l'eau dans les sols. Néanmoins, sur base des tendances observées plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Les SolW des stations de La Bocana et Varillal semblent provenir de l'évaporation de l'eau stockée dans les sols durant la saison humide et de l'évaporation de la nappe qui a été rechargée par ces précipitations. Les stations de Nicaragua et Palo Verde présentent des SolW qui sont apparemment rechargées principalement par les précipitations et un peu voire pas du tout par les GW. Pour la station de Chamorro aucun échantillon de GW n'a pu être prélevé empêchant d'identifier une potentielle recharge par les eaux de la nappe. De plus, les RW ne semblent également pas intervenir dans la recharge. La station de Bebedero, un plus grand nombre d'échantillons est nécessaire pour avancer une hypothèse. En ce qui concerne la station de Tempisque, les SolW possèdent des compositions faiblement plus appauvries que les GW et les RW, indiquant ainsi, qu'en plus des deux sources potentielles initialement définies (les précipitations et les eaux souterraines, voir section 3), il est possible que les RW interviennent dans la recharge de l'eau des sols. Cependant, afin de vérifier cette hypothèse, il faudrait analyser les compositions ioniques des SolW et les comparer avec celles des autres types d'eau.

5.7.2. Les eaux de surface

Les eaux de surface avaient été initialement définies comme rechargées par les eaux souterraines et/ou les précipitations. L'analyse de leurs compositions isotopiques et ioniques montre que les SW sont rechargées par les précipitations mais l'incertitude sur les données de SolW ne permet de vérifier l'hypothèse de recharge via la nappe. En effet les SW de la station de La Bocana présentent des signatures isotopiques et ioniques fortement différentes des GW. Tandis que pour les SW de la station de Palo Verde, les compositions ioniques en Na et Cl enrichies indiquent une possible recharge par la nappe.

5.7.3. Les eaux souterraines

Comme décrit précédemment, les GW pouvaient être rechargées par les précipitations, les eaux océaniques et les eaux de rivière. L'analyse des résultats obtenus pour les échantillons de GW indique que les trois situations sont présentes.

Les GW présentes dans les pools 2, 3, 5 et 6 possèdent des compositions isotopiques relativement proches de la LMWL, certaines présentent néanmoins des signatures isotopiques plus enrichies révélant la présence d'un mélange avec une autre source d'eau plus enrichie. Les GW tombant sur la LMWL permettent d'affirmer qu'une origine des GW est l'eau en provenance des précipitations. Ceci est particulièrement vrai pour le pool 6 (station La Bocana) et les GW de la station Varillal du pool 5, ces dernières ne présentant presque pas d'écart avec la LMWL. De plus, l'analyse des relevés des hauteurs d'eau dans les nappes par les sondes présentes dans les piézomètres supporte cette affirmation. En effet, la hauteur d'eau des

nappes diminue de manière continue durant la saison sèche (Figure 5-17) pour ensuite augmenter brutalement au début de la saison des pluies.

Cependant, cette figure montre également que les hauteurs d'eau de la nappe à la station Tempisque dérogent à cette affirmation. Les GW de la station Tempisque (pool 5) présentent des variations de hauteur d'eau beaucoup plus fréquentes et ne semblent pas être affectées par le cycle saisonnier. En regardant l'évolution de la hauteur d'eau sur une journée, il est aisé de remarquer que la nappe est directement influencée par le phénomène des marées (Figure 5-18). En addition à cela les GW présentent des teneurs en ions K, Na, Mg, Cl élevées et une signature isotopique légèrement plus appauvrie que les RW. Ces résultats indiquent que les GW de la station Tempisque sont rechargées en partie par les pluies mais également par des eaux océaniques mélangées avec celles de la rivière suite à la remontée de l'océan dans la rivière Tempisque lors des marées hautes. A la fin de la marée haute, le phénomène s'inverse et les GW de la station Tempisque rechargent la rivière Tempisque. Cette station est la seule présentant ce type de comportement au niveau du PNPV.

La Figure 5-17 montre également que les GW de la station de Palo Verde (pool 2) ne présentent pas de variation dans la diminution de leur niveau durant la saison sèche. Cette observation ne contredit pas l'hypothèse faite lors de l'analyse de la station Palo Verde, selon laquelle les GW rechargent les RW durant la saison sèche et que durant la saison humide, ce sont les pluies et les RW qui rechargent les GW. Mais comme aucune donnée n'a été prélevée durant cette période, que le niveau de la rivière diminue durant la saison sèche dû au manque de précipitations et que les signatures isotopiques et ioniques des deux types d'eau sont similaires, il n'est pas possible de confirmer cette hypothèse. Néanmoins, lors de l'implémentation du projet de transfert d'eau entre bassin, plusieurs études ont été réalisées sur la rivière Tempisque par l'agence SENARA (Servicio Nacional de Aguas Subterraneas, Riego y Avenamiento). Elles indiquent que la rivière Tempisque subit une recharge annuelle moyenne de 2 à 3.7 m^3/s de la part des nappes.

Les GW de la station de Nicaragua (pool 3) possèdent les teneurs en ions les plus élevés parmi les GW. Dès lors, il a été émis l'hypothèse que cette dernière était rechargée directement par l'intrusion du biseau salin. L'échelle de la Figure 5-17 ne permet pas d'observer de changements bruts au niveau de la hauteur d'eau dans la nappe, mais en regardant sur une période de deux jours, le phénomène des marées est également présent (Figure 5-19). Seulement une marée haute sur deux engendre la formation d'une augmentation du niveau d'eau, la seconde engendrant un plateau. Ceci permet donc d'affirmer que les GW du pool 3 sont un mélange entre les eaux provenant des précipitations et les eaux du biseau salin.

5.7.4. Origine des eaux de rivière et d'irrigation

Les eaux provenant du réseau d'irrigation en amont de la rivière Tempisque et Bebedero proviennent soit du Lac Arenal, soit d'une déviation en amont des rivières correspondantes. Les eaux de rivière, quant à elles, peuvent avoir comme origine les IW, les OW, les

précipitations et les GW. Gat et Tzur (1967) montrent qu'au niveau de leur source, la composante principale responsable de la signature des eaux de rivière sont les précipitations mais qu'en aval l'importance d'autres sources telles que les nappes et les eaux océaniques augmente. Les IW des rivières Tempisque et Bebedero, quant à elles, possèdent une homogénéité au niveau de leurs signatures isotopiques et ioniques indiquant que les IW proviennent probablement de déviations en amont des rivières et que leur source est identique à celle des RW. Au cas où les IW proviendraient directement du Lac Arenal, cette homogénéité signifierait que la source des précipitations à la base de la recharge du Lac Arenal et des rivières serait identique.

5.7.5. Interaction entre océan et rivières

Les rivières Bebedero et Tempisque présentent un comportement similaire au cycle des marées de l'Océan Pacifique. Des variations quotidiennes de hauteur d'eau sont observées dans les rivières (Figure 5-20) et ces variations impactent directement la dynamique des nappes et particulièrement celle présente à la station Tempisque. Afin de caractériser ce phénomène, il a été décidé d'échantillonner la rivière Tempisque à 10 cm et 1,5 m de profondeur durant 12h. Une différence notable entre les échantillons prélevés à marée haute et basse ainsi qu'aux deux profondeurs était attendue. Mais les résultats des analyses isotopiques et ioniques n'ont pas permis de différencier les eaux collectées aux deux profondeurs ni aux différentes marées. Les eaux présentaient toutes des signatures similaires. Cependant, les conductivités électriques des échantillons présentaient, quant à elles, des différences notables indiquant la présence d'une marée haute ou basse mais restaient constantes aux deux profondeurs (Figure 5-20).

Ces observations ont permis de développer l'hypothèse que la rivière Tempisque présente une certaine stratification. Les eaux océaniques, en moyenne 2,5% plus denses que les eaux de rivières, remontent la rivière Tempisque mais ont tendance à rester au fond de celle-ci, ne se mélangeant que faiblement avec la couche supérieure. Pour tester et vérifier cette hypothèse, il serait nécessaire de réaliser un échantillonnage à des profondeurs plus élevées.

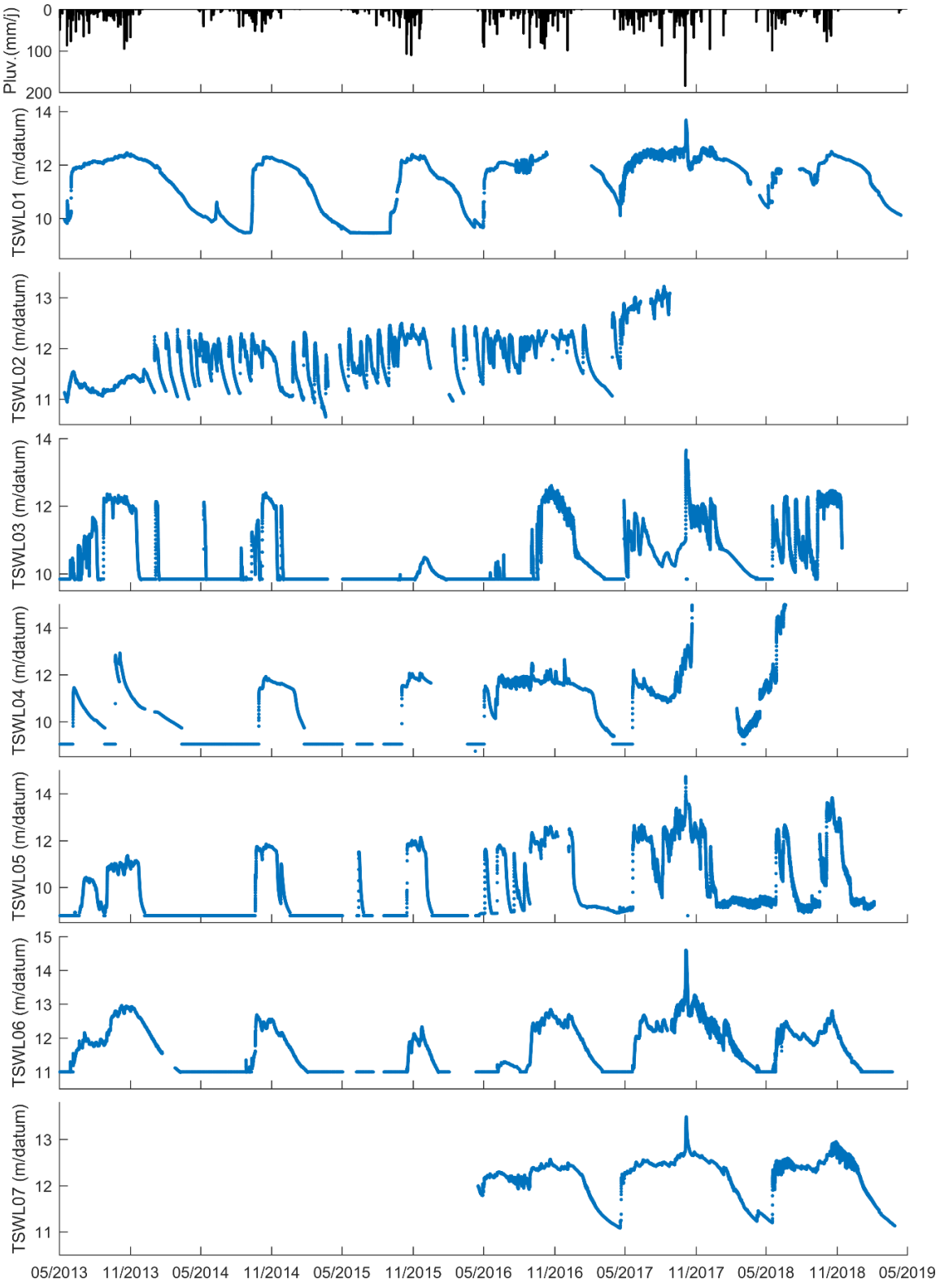

Figure 5-17 5: Evolution de la pluviométrie et de la hauteur d'eau dans les piézomètres des différentes stations du PNPV entre mai 2013 et 2019. La période de novembre à mai étant considéré comme la saison sèche. Ce graphique est le résultat du mémoire de Baptiste Crombé (2019).

[5] Les piézomètres numérotés de 1 à 7 correspondent aux stations : Palo Verde, Tempisque, Chamorro, Varillal, Poza Verde, La Bocana et Nicaragua, respectivement. L'échelle verticale correspond au niveau d'eau [m], présent dans les nappes, référencé par rapport au datum WGS 84.

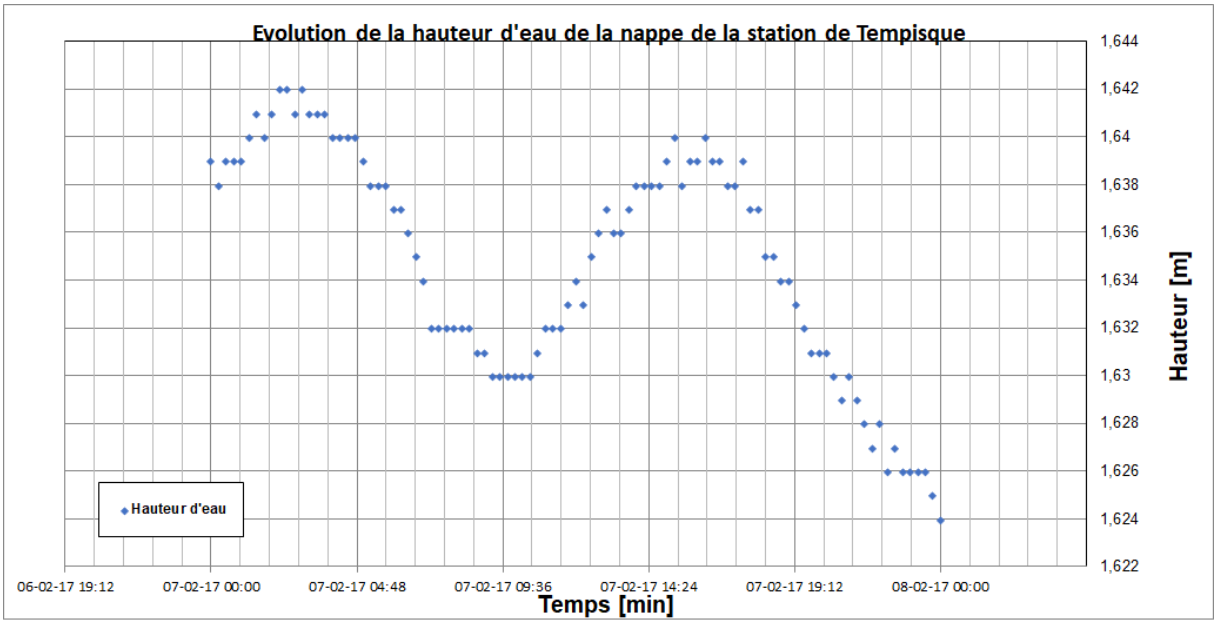

Figure 5-18 [6]: Evolution de la hauteur d'eau de la nappe présente au niveau de la station Tempisque le 7/02/17 (les données utilisées proviennent du mémoire de Baptiste Crombé (2019)).

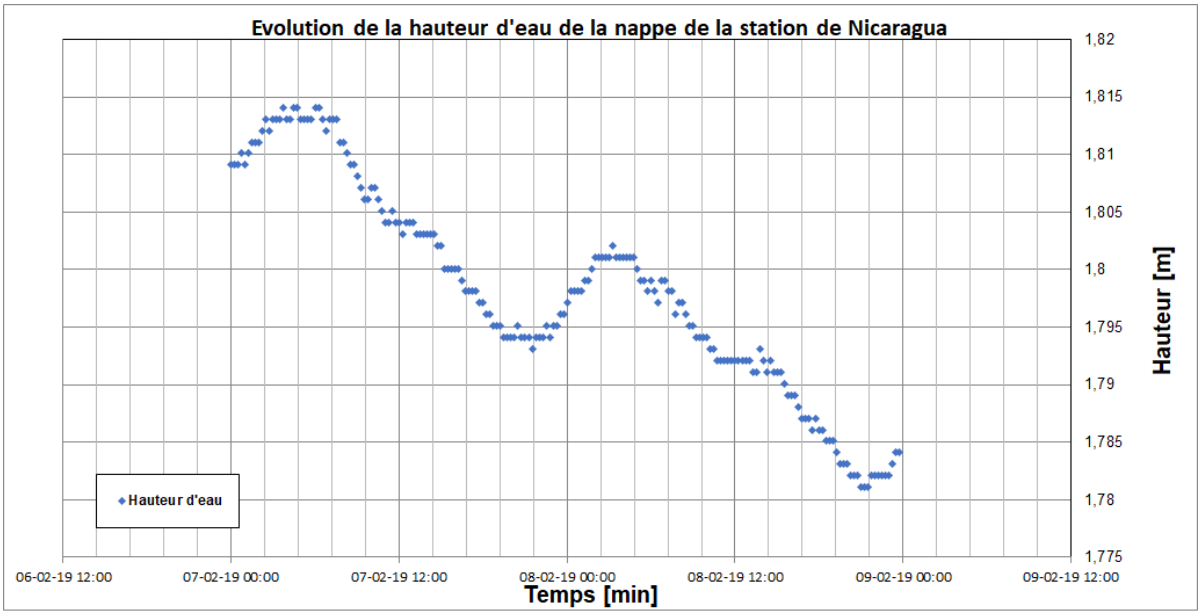

Figure 5-19 : Evolution de la hauteur d'eau de la nappe présente au niveau de la station Nicaragua entre le 7/02/19 et le 8/02/19 (les données utilisées proviennent du mémoire de Baptiste Crombé (2019)).

[6] Les niveaux d'eau utilisés datent de 2017, aucune donnée plus récente n'étant à disposition pour la station Tempisque.

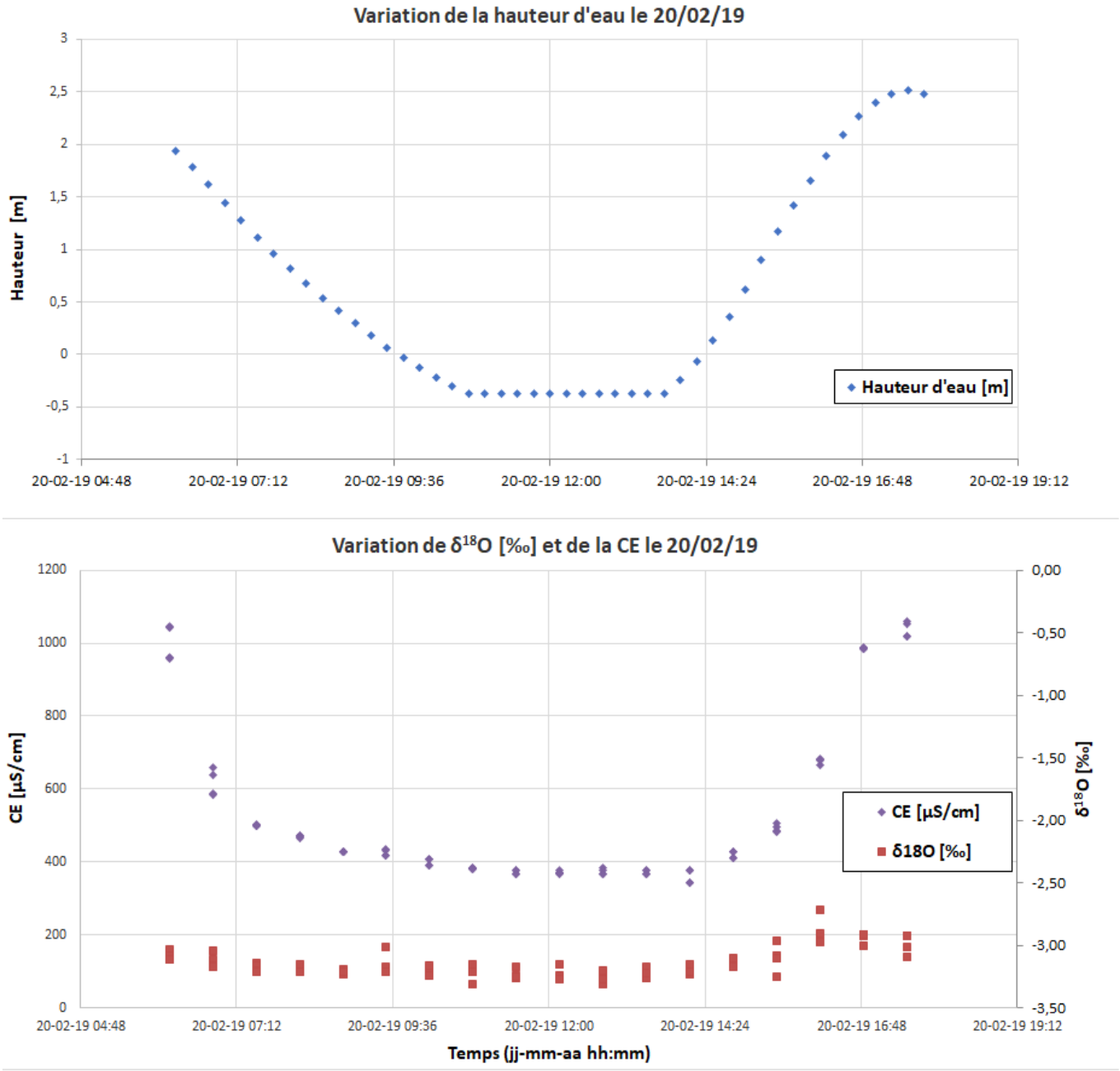

Figure 5-20 : Variation quotidienne de la hauteur d'eau, de δ18O et de la conductivité électrique (CE) dans la rivière Tempisque le 20/02/2019. Le capteur de la sonde est situé à environ -0.4m provoquant un plateau à marée basse au niveau des mesures de hauteurs d'eau.

6. Conclusion

Ce mémoire porte sur l'étude de l'hydrosystème du Parc National de Palo Verde et a pour but de caractériser et différencier les différents pools d'eau présents dans le Parc National de Palo Verde, de caractériser la variabilité spatiale et temporelle des compositions isotopiques des eaux et d'étudier l'origine de ces eaux.

Ce mémoire montre que l'utilisation combinée des signatures isotopiques et des signatures chimiques sont des indicateurs efficaces pour retracer l'origine et les flux d'eau présents au niveau du Parc National de Palo Verde et que l'utilisation indépendante de l'un ou l'autre ne permettrait pas d'obtenir des résultats similaires. Cette combinaison d'analyses a permis de caractériser les eaux présentes au niveau du Parc National de Palo Verde et l'application d'un algorithme de clustering sur ces données a abouti au regroupement de l'ensemble des eaux en 6 pools homogènes. Il a été montré que chaque pool possède un comportement hydrologique propre et qu'au sein même de certains pools, il est possible de retrouver des types d'eau différents pouvant se comporter de manière indépendante.

Par le biais, de l'étude de la variabilité spatiale et temporelle des signatures isotopiques et de l'analyse visuelle des dual-plot $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$, il a été montré que les eaux du Parc National de Palo Verde peuvent être soumises localement à deux processus majeurs possédant des temporalités différentes. L'étude de ces processus a permis de révéler les sources principales à l'origine de la recharge des types d'eau présentes au Parc National de Palo Verde. Globalement, l'ensemble des pools trouvent leur source au niveau des précipitations et sont soumis plus ou moins fortement au processus d'évaporation engendrant un enrichissement isotopique des eaux. Les stations de mesure du parc tendent chacune à avoir un comportement bien spécifique. Les eaux de la station de La Bocana (SW, SolW et GW) et celles de la station de Varillal (GW et SolW) présentent un comportement similaire. Elles trouvent principalement leur origine au niveau des précipitations. Seul les SolW semblent être affectées par une autre source, les GW. Les stations de Tempisque, Nicaragua et Palo Verde présentent un phénomène de mélange au niveau de leurs eaux souterraines engendrant également un enrichissement isotopique et ionique. Les eaux souterraines de la station de Tempisque sont influencées par les précipitations et par des eaux océaniques, enrichies en isotopes lourds en ions, remontant la rivière Tempisque. Tandis que pour la station de Nicaragua, en plus de l'apport d'eau par les précipitations, les fortes teneurs en ions et l'enrichissement isotopique observés au niveau de la nappe sont expliqués par une intrusion du biseau salin. Pour la station de Palo Verde, il est supposé que cette dernière interagit avec la rivière Tempisque, cependant les signatures isotopiques et ioniques fort similaires obtenues ne permettent pas d'affirmer cette hypothèse.

L'étude et la caractérisation des échantillons d'eau contenue dans les sols est restée fort superficielle, les résultats obtenus ayant été jugés comme trop incertains que pour être

utilisés. Mais globalement, pour les SolW, l'hypothèse la plus vraisemblable est que l'eau contenue dans les sols proviendrait majoritairement des précipitations et dans certains cas (stations La Bocana, Varillal, Nicaragua et Palo Verde) de l'évaporation de la nappe. De plus, pour la station de Tempisque, les signatures fort proches entre SolW, GW et RW indiquent qu'à cette station il est possible qu'une troisième source, les RW, influencent les SolW.

En outre, les compositions isotopiques et ioniques des rivières Tempisque et Bebedero ainsi que celles des réseaux d'irrigations associés sont presque identiques indiquant que la source à la base de la recharge du réseau d'irrigation et des rivières serait identique. Également, la similitude des résultats obtenus pour la rivière Tempisque ne permet pas de dégager ni de décrire plus en détail la dynamique due aux marées au sien de la rivière. Il en ressort que la rivière Tempisque présente probablement une stratification avec les eaux océaniques occupant la couche inférieure.

7. Perspectives

L'objectif de cette section est de proposer des pistes pour permettre de répondre aux hypothèses toujours en suspens afin de permettre une meilleure compréhension globale du fonctionnement hydrologique.

Tout d'abord, ce mémoire présente des résultats uniquement pour la saison sèche et sur un intervalle de 1 mois. Il serait intéressant d'échantillonner une plus longue période englobant la saison humide et ce, afin de cerner exactement : (i) comment la signature des pools évolue dans le temps, (ii) comment les processus responsables de ces signatures évoluent et (iii) comment les échanges entre les nappes et la rivière prennent place. De plus, cela permettrait de créer une LMWL correspondant exactement au Parc National de Palo Verde.

Ensuite, un échantillonnage de la rivière Tempisque à des profondeurs supérieures à 1,5m permettrait surement de comprendre comment la rivière et l'océan interagissent en plus de répondre à l'hypothèse de stratification de la rivière.

L'utilisation d'une autre méthode d'extraction pour l'eau des sols pourrait éventuellement permettre d'obtenir des résultats plus concluants. Mais comme les sols en présence sont des sols très argileux, ceci reste à discussion. Entreprendre un échantillonnage pour permettre l'analyse chimique des eaux des sols pourrait mettre en relation certains processus non remarqués dans ce travail.

En outre, le choix d'une autre méthode de clustering comme la PAM, basé sur les médoïdes et non plus sur les centroïdes, pourrait déterminer des clusters différents et donc un nombre de pools en présence différent.

Enfin, l'utilisation d'un modèle de mélange sur le jeu de données obtenu dans le cadre de ce travail serait un ajout pertinent afin de déterminer exactement les proportions des mélanges observés dans certaines nappes.

I. Webographie

- NOAA, Historic Water Levels - Station Selection : https://tidesandcurrents.noaa.gov/stations.html?type=Historic+Water+Levels (consulté le 13/07/2019)
- Encyclopædia Britannica, Seawater : https://www.britannica.com/science/seawater (consulté le 8/07/2019)
- VWR, Culture tubes with screw cap : https://ie.vwr.com/store/product/575318/culture-tubes-with-screw-cap (consulté le 21/07/2019)
- VWR, Flacons à col large avec bouchon à vis, High Performance : https://fr.vwr.com/store/catalog/product.jsp?catalog_number=215-3431 (consulté le 21/07/2019)
- ISOFYS : http://www.isofys.be/ (consulté le 19/07/2019)
- Picarro, Fonctionnement du spectromètre Picarro : https://cdn.shopify.com/s/files/1/1501/8172/files/Picarro_Semiconductor_Product_Summary.pdf (consulté le 21/07/2019)
- Data Novia, Cluster validation : https://www.datanovia.com/en/lessons/cluster-validation-statistics-must-know-methods/ (consulté le 23/07/2019)
- Standford University, Mineral Makeup of Seawater : https://web.stanford.edu/group/Urchin/mineral.html (consulté le 8/07/2019)
- GNIP/AIEA, Guide pour l'échantillonnage : http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/gnip_manual_v2.02_fr_hq.pdf (consulté le 12/12/2018)
- SENARA, Study on Rural Development Project for the Middle Basin of Tempisque River Final Report : http://open_jicareport.jica.go.jp/pdf/11705373_02.PDF (consulté le 17/07/2019)

II. Bibliographie

Aggarwal, P. K., Gat, J. R., & Froehlich, K. F. O. (2005). Isotopes in the water cycle: Past, present and future of a developing science. *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*, (January 2005), 1–381. https://doi.org/10.1007/1-4020-3023-1

AIEA. (2014). AIEA / GNIP : Guide pour l ' échantillonnage des eaux de pluie, *V2.02*.

Ala-aho, P., Soulsby, C., Pokrovsky, O. S., Kirpotin, S. N., Karlsson, J., Serikova, S., … Tetzlaff, D. (2018). Using stable isotopes to assess surface water source dynamics and hydrological connectivity in a high-latitude wetland and permafrost influenced landscape. *Journal of Hydrology*, *556*, 279–293. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.11.024

Allison, G. (1998). Stable isotopes in soil and water studies. *Colloques et Séminaires - Institut Français de Recherche Scientifique Pour Le Développement En Coopération*, 23–38. Retrieved from http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=2279868

Alonso, A. (2017). *Novel quantification of long-term hydrological and landscape spatiotemporal dynamics of coupled natural human sustems : the case study of the Tempisque- Palo Verde National Park coastal wetland, Costa Rica*. University of Florida.

Anderson, R. P., & Timm, R. M. (2006). A New Montane Species of Spiny Pocket Mouse (Rodentia: Heteromyidae: Heteromys) from Northwestern Costa Rica. *American Museum Novitates*, *3509*(1), 1. https://doi.org/10.1206/0003-0082(2006)3509[1:anmsos]2.0.co;2

Ankersen, T. (2012). Restoration of the Wetlands in Palo Verde National Park: A Legal and Ecological Analysis.

Annor, A. A.-, Acquah, J., & Ansah, E. (2018). Hydrogeological and Hydrochemical Assessment of Basin Granitoids in Assin and Breman Districts of Ghana. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, *06*(09), 31–57. https://doi.org/10.4236/gep.2018.69004

Araguás-Araguás L, Rozanski K, Gonfiantini R, Louvat D. 1995. Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses. *Journal of Hydrology* 168(1–4): 159– 171. DOI:10.1016/0022-1694(94)02636-P.

Barnes, CJ, Turner JV. 1998. Isotopic exchange in soil water. In *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*,C Kendall, JJ McDonnell, (eds). Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 137- 163.

Benetti, M. (2015). *Les isotopes stables de l ' eau en Atlantique Nord*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. Retrieved from https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01195581

Bigg, G. R., & Rohling, E. J. (2000). An oxygen isotope data set for marine waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *105*(C4), 8527–8535. https://doi.org/10.1029/2000jc900005

Blavoux, B., Gourcy, L., Chery, L., Blavoux, B., Gourcy, L., & Chery, L. (2014). L ' utilisation des isotopes pour caractériser l ' origine des pollutions dans les eaux souterraines. *Géologues*, (September), pp 9-14. Retrieved from https://hal-brgm.archives-ouvertes.fr/hal-00948005

Brown, J., Simmonds, I., & Noone, D. (2006). Modeling $\delta^{18}O$ in tropical precipitation and the surface ocean for present-day climate. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, *111*(5), 1–16. https://doi.org/10.1029/2004JD005611

Calvo Alvarado, J., Arias, O.R., 2006. Estudio de evapotraspiración de la Tifa (Typha domingensis) en el Parque Nacional Palo Verde, Guanacaste-Costa Rica.

Calvo Alvarado, J., Arias, O.R., 2007. Estimación del balance hídrico del humedal Palo Verde, Costa Rica.

Campo-Bescós, M.A., Muñoz-Carpena, R., Kaplan, D.A., Southworth, J., Zhu, L., Waylen, P.R., 2013. Beyond Precipitation: Physiographic Gradients Dictate the Relative Importance of Environmental Drivers on Savanna Vegetation. PLoS ONE 8, e72348. doi:10.1371/journal.pone.0072348.s005

Cappa, C. D., Hendricks, M. B., DePaolo, D. J., & Cohen, R. C. (2003). Isotopic fractionation of water during evaporation. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, *108*(16). https://doi.org/10.1029/2003JD003597

Chapman, J. B., Lewis, B., & Litus, G. (2003). Chemical and isotopic evaluation of water sources to the fens of South Park, Colorado. *Environmental Geology*, *43*(5), 533–545. https://doi.org/10.1007/s00254-002-0678-9

Christelis, G., & Struckmeier, W. F. (2011). *Groundwater in Namibia*. *Water*.

Clay, A., Bradley, C., Gerrard, A. J., & Leng, M. J. (2004). Using stable isotopes of water to infer wetland hydrological dynamics. *Hydrology and Earth System Sciences*, *8*(6), 1164–1173. https://doi.org/10.5194/hess-8-1164-2004

Connolly, D. & Paull, B. (2001). Rapid determination of nitrate and nitrite in drinking water samples using ion-interaction liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*. 441. 53-62. 10.1016/S0003-2670(01)01068-6.

Connolly, D. (2005). Development of Fast Ion Chromatography.

Convertino, M., Munoz-carpena, R., & Murcia, C. (2016). Information, Models, and Sustainability, *20*(March 2018). https://doi.org/10.1007/978-3-319-25439-5

Coto, M., 2001. El proyecto de riego Arenal Tempisque, in: Jiménez, J., González, E. (Eds.), La Cuenca Del Río Tempisque: Perspectivas Para Un Manejo Integrado. San José, Costa Rica, pp. 73–82.

Cowardin, L. M., Carter, V., Golet, F. C., & Laroe, E. T. (2005). Classification of Wetlands and Deepwater Habitats of the United States. *Water Encyclopedia*, (December 1979). https://doi.org/10.1002/047147844x.sw2162

Craig, H. (1961). Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133(3467): 1833-1834.

Craig, H. and Gordon, L.I. (1965). Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. *In* E Tongiorgi, ed, Proceedings of a Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Spoleto, Italy, pp 9–130

Dalton, F. N. (1988). Plant root water extraction studies using stable isotopes. *Plant and Soil*, *111*(2), 217–221. https://doi.org/10.1007/BF02139942

Daniel, A., Cumming, G., 2008. Conversion or conservation? Understanding wetland change in northwest Costa Rica. Ecological Applications 18, 49–63.

Dinçer, T., Payne, R., Florkowski, T., Martinec, J., Tongiorgi, E. (1970) Snowmelt runoff from measurements of Tritium and Oxygen-18. *Water Resour. Res. 5*, 110–124.

Epstein, S., Mayeda, T. (1953) Variations of O18 content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta 4*, 213–224.

Evaristo, J., McDonnell, J. J., & Clemens, J. (2017). Plant source water apportionment using stable isotopes: A comparison of simple linear, two-compartment mixing model approaches. *Hydrological Processes*, *31*(21), 3750–3758. https://doi.org/10.1002/hyp.11233

Finlayson CM & Spiers AG (eds), Finlayson CM Spiers AG, 1999. Global review of wetland resources and priorities for wetland inventory, Supervising Scientist Report 144 / Wetlands International Publication 53. Canberra

Fujiwara, T., Kuriyama, A., & Shimizu, T. (2013). A woman with sudden-onset facial oedema. *Emergency Medicine Journal*, *30*(11), 985. https://doi.org/10.1136/emermed-2012-202314

Gat, J. R. (1996). Oxygen and Hydrogen Isotopes in the Hydrologic Cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *24*(1), 225–262. https://doi.org/10.1146/annurev.earth.24.1.225

Gat JR, Tzur Y. 1967. Modification of the isotopic composition of rainwater by processes which occur before groundwater recharge. In Isotopes in Hydrology, pp. 49–60. Vienna: Int. At. Energy Agency

Gonfiantini, R. (1977). Consultants' group meeting on stable isotope standards and intercalibration in hydrology and in geochemistry. *IAEA,* Vienna.

Gonfiantini R. (1986). Environmental isotopes in lake studies. In Handbook of Environmental Isotope Geochemistry (eds Fritz, P. and Fontes, J. – Ch.), B. Elsevier, Amsterdam, vol. 2, The Terrestrial Environment, pp. 113-168.

Grimaldi, M., Sarrazin, M., Hubert, P., Molicova, H., Bruckler, L., Bertuzzi, P., … Granler, A. (1993). Décomposition géochimique des hydrogrammes de crue (bassins versants de la piste saint-elie, guyane)., (October 2015), 22–24.

Guzmán Álvarez, J.A., 2007. Effects of land cover changes on the water balance of the Palo Verde Wetland, Costa Rica. International Institute for Geo-Information Science and Earth Observation. Enschede, The Netherlands.

Guzmán Arias, I., & Calvo-Alvarado, J. C. (2012). Recursos hídricos de la Cuenca Alta del Río Tempisque, Costa Rica (Nota técnica). *Revista Tecnología En Marcha*, *25*(4), 63. https://doi.org/10.18845/tm.v25i4.620

Hollis, T. And Bedding, J. (1994). *Can we stop the wetlands from drying up?* New Scientist 2 July, No. 1932, 31-35.

Huddart, P. A., Longstaffe, F. J., & Crowe, A. S. (1999). δD and δ18O evidence for inputs to groundwater at a wetland coastal boundary in the southern Great Lakes region of Canada. *Journal of Hydrology*, *214*(1–.4), 18–31. https://doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00226-1

Hut, G. (1987). Consultants' group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations. *Report to the Director General*, (September 1985), 16–18. https://doi.org/18075746

Ingraham NL, Shadel C. 1992. A comparison of the toluene distillation and vacuum/heat methods for extracting soil water for stable isotopic analysis. *Journal of Hydrology* 140(1–4): 371– 387. DOI:10.1016/0022-1694(92)90249-U.

Jain, A. K. (2010). Data clustering: 50 years beyond K-means. *Pattern Recognition Letters*, *31*(8), 651–666. https://doi.org/10.1016/j.patrec.2009.09.011

Jain, A. K., M. N. Murty, and P. J. Flynn. (1999). Data clustering: a review. ACM Comput. Surv. 31, 3 (September 1999), 264-323. DOI=http://dx.doi.org/10.1145/331499.331504

Jiménez, J., González, E., 2001. La Cuenca del río Tempisque: Perspectivas para un manejo integrado, 1st ed. San José, Costa Rica.

Jiménez, J.A., 2001. El Desarrollo de una Visión: Establecimiento de las Metas para Alcanzar el Manejo Integrado de la Cuenca 1–14.

Jiménez, J.A., Gonzalez, E., Javier, M.-V., 2001. Perspectives for the integrated management of the Tempisque river basin, 1st ed. San Jose. Costa Rica.

Jiménez, J. A., Calvo, J., Pizarro, F., & González, E. (2005). *Conceptualization of Enviromental Flow in Costa Rica: Preliminary Determination for the Tempisque River*.

Jose L. Jimenez, Michael P. Mitchell, & John G. Sgouros. (2003). Microarray analysis of orthologous genes: conservation of the translational machinery across species at the sequence and expression level. *Genome Biology*, *4*(1), R4.

Julio C. Calvo Alvarado Francisco Pizarro , Alejandro Jiménez, J. A. J. R. E. G. (2008). Determination of environmental flows for the Tempisque River, Costa Rica: The hydrological approach with limited data. *Kurú: Revista Forestal (Costa Rica) 5 (13), 2008*, *5*(13), 1–18.

Kasper, J. W., Denver, J. M., & York, J. K. (2015). Suburban groundwater quality as influenced by turfgrass and septic sources, Delmarva Peninsula, USA. *Journal of Environmental Quality*, *44*(2), 642–654. https://doi.org/10.2134/jeq2014.06.0280

Keddy, P.A. (2010). *Wetland Ecology Principles and Conservation*; Cambridge University Press: Cambridge, IK, USA, 2010; pp1-497.

Kendall, C., & McDonnell, J. J. (1993). Effect of intrastorm isotopic heterogeneities of rainfall, soil water, and groundwater on runoff modeling. *Tracers in Hydrology. Proc. International Symposium, Yokohama, 1993*, *8*(215), 41–48.

Kerstel, E. R. T., Van Trigt, R., Dam, N., Reuss, J., & Meijer, H. A. J. (1999). Simultaneous determination of the 2H/1H, 17O/16O, and 18O/16O isotope abundance ratios in water by means of laser spectrometry. *Analytical Chemistry*, *71*(23), 5297–5303. https://doi.org/10.1021/ac990621e

Kodinariya, T. M., & Makwana, P. R. (2013). Review on determining number of Cluster in K-Means Clustering. *International Journal of Advance Research in Computer Science and Management Studies*, *1*(6), 2321–7782.

Kotov, O. I., Liokumovich, L. B., Nikolaev, V. M., Petrun'kin, V. Y., & Buabid, Z. (1997). Conversion of phase modulation of light into intensity modulation by means of an external fiber-optic interferometer. *Technical Physics Letters*, *23*(5), 380–382. https://doi.org/10.1134/1.1261687

Lambs, L., Loubiat, M., & Richardson, W. (2003). The use of stable isotope to evaluate water mixing and water use by flood plain trees along the Garonne valley. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, *39*(4), 301–310. https://doi.org/10.1080/10256010310001621100

Lambs, L. (2000). Correlation of conductivity and stable isotope 18O for the assessment of water origin in river system. *Chemical Geology*, *164*(1–2), 161–170. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00140-0

Landwehr, J. M. . C. (2004). Line-Conditioned Excess: A New Method for Characterizing Stable Hydrogen and Oxygen Isotope Ratios in Hydrologic Systems. *International Conference on Isotopes in Environmental Studies – Aquatic Forum 2004*, (May), 613.

Majoube, M. (1971). Fractionnement en oxygene-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *J. Chim. phys*, 68(10): 1423-1436

Mambelli, S., Yang, W., & Dawson, T. E. (2015). Performance of L2140- i Analyzer (Picarro , Inc .) for δ 18 O and δ D analyses of freshwater , plant extracted waters and methanol or ethanol-water mixtures.

Mateo-Vega, J., 2001. Características Generales de la Cuenca del Río Tempisque, in: González, E., Jiménez, J. (Eds.), La Cuenca Del Río Tempisque: Perspectivas Para Un Manejo Integrado. San José, Costa Rica, pp. 32–72.

Merlivat, L., & Jouzel, J. (1979). Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 16 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research*, *84*(C8), 5029–5033. https://doi.org/10.1029/JC084iC08p05029

Michalski, R. S., & Stepp, R. E. (1983). Learning From Observation: Conceptual Clustering. *Machine Learning*. https://doi.org/10.1016/b978-0-08-051054-5.50015-7

Millennium Ecosystem Assessment, 2005c. Ecosystems anf human well-being: Wetland and water. Synthesis. World Resources Institute, Washington, DC

Moellendorf, S.M., 2009. Effects of irrigation canals on ecosystems in a tropical dry forest of Costa-Rica.

Mook, W. (2008). Isotopes de l'environnement dans le cycle hydrologique. *Chap*, *II*, 588. https://doi.org/IAEA-TCS-32F

Mook, W., Rozanski, K., & Froehlich, K. F. O. (2001). III: Surface Water. *Environmental Isotopes in the Hydrologic Cycle: Principles and Applications*, *3*.

Mosquera, G. M., Segura, C., Vaché, K. B., Windhorst, D., Breuer, L., & Crespo, P. (2016). Insights into the water mean transit time in a high-elevation tropical ecosystem. *Hydrology and Earth System Sciences*, *20*(7), 2987–3004. https://doi.org/10.5194/hess-20-2987-2016

Murcia, C., Muñoz-Carpena, R., & Sasa, M. (2012). Modelaje integrado de cambio climático y socioeconómico en el manejo sostenible del recurso hídrico en la cuenca Arenal-Tempisque: Una propuesta multidisciplinaria. *Revista de Ciencias Ambientales*, *43*(1), 47. https://doi.org/10.15359/rca.43-1.5

Murray, R. W., Miller, D. J., & Kryc, K. A. (2000). a Nalysis of M Ajor and T Race E Lements in R Ocks , S Ediments , and I Nterstitial W Aters By I Nductively C Oupled P Lasma – a Tomic E Mission S Pectrometry. *Race*.

Négrel, P., Petelet-Giraud, E., Barbier, J., & Gautier, E. (2003). Surface water-groundwater interactions in an alluvial plain: Chemical and isotopic systematics. *Journal of Hydrology*, *277*(3–4), 248–267. https://doi.org/10.1016/S0022-1694(03)00125-2

Orlowski, N., Frede, H. G., Brüggemann, N., & Breuer, L. (2013). Validation and application of a cryogenic vacuum extraction system for soil and plant water extraction for isotope analysis. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, *2*(2), 179–193. https://doi.org/10.5194/jsss-2-179-2013

Orlowski, N. (2010). Construction and specification of a cryogenic vacuum extraction device for application in stable water isotope analysis. *Justus-Liebig-Uniiversität Gießen*, *85*, 85.

Osland, M. J., González, E., & Richardson, C. J. (n.d.). Coastal Freshwater Wetland Plant Community Response to Seasonal Drought and Flooding in Northwestern Costa Rica. https://doi.org/10.1007/s13157-011-0180-9

Osmond, P. O. G. (1988). Received December 10, 1987; accepted for publication December 12, 1987. *Journal of Hydrology*, *100*(1–3), 143–176.

Parnell, A. C., Inger, R., Bearhop, S., & Jackson, A. L. (2010). Source partitioning using stable isotopes: Coping with too much variation. *PLoS ONE*, *5*(3), 1–5. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0009672

Parnell, A. C., Phillips, D. L., Bearhop, S., Semmens, B. X., Ward, E. J., Moore, J. W., … Inger, R. (2013). Bayesian stable isotope mixing models. *Environmetrics*, *24*(6), 387–399. https://doi.org/10.1002/env.2221

Pearce, J. G., Shaar, Z., & Crosbie, R. E. (1977). Scattering of energetic ions by solids — a simulation. *Simulation*, *29*(4), 97–104. https://doi.org/10.1177/003754977702900403

Pester, M., Knorr, K. H., Friedrich, M. W., Wagner, M., & Loy, A. (2012). Sulfate-reducing microorganisms in wetlands - fameless actors in carbon cycling and climate change. *Frontiers in Microbiology*, *3*(FEB), 1–19. https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00072

Phillips, D. L., & Gregg, J. W. (2001). Uncertainty in source partitioning using stable isotopes. *Oecologia*, *127*(2), 171–179. https://doi.org/10.1007/s004420000578

Phillips, D. L., Newsome, S. D., & Gregg, J. W. (2005). Combining sources in stable isotope mixing models: Alternative methods. *Oecologia*, *144*(4), 520–527. https://doi.org/10.1007/s00442-004-1816-8

Pierre, C. (1999). The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses. Marine Geology, 153(1), 41-55.

Rhodes, A. L., Guswa, A. J., & Newell, S. E. (2011). Using stable isotopes to identify orographic precipitation events at monteverde, Costa Rica. *Tropical Montane Cloud Forests: Science for Conservation and Management*, (May 2014), 242–248. https://doi.org/10.1017/CBO9780511778384.026

Riddell, E. S., Kilian, W., Versfeld, W., & Kosoana, M. (2016). Groundwater stable isotope profile of the Etosha National Park, Namibia. *Koedoe*, *58*(1). https://doi.org/10.4102/koedoe.v58i1.1329

Rohling, E. J., & Bigg, G. R. (1998). Paleosalinity and δ 18 O: A critical assessment . *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *103*(C1), 1307–1318. https://doi.org/10.1029/97jc01047

Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., & Gonfiantini, R. (2013). Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation, (January), 1–36. https://doi.org/10.1029/gm078p0001

Sánchez-Murillo, R., Esquivel-Hernández, G., Welsh, K., Brooks, E. S., Boll, J., Alfaro-Solís, R., & Valdés-González, J. (2013). Spatial and Temporal Variation of Stable Isotopes in Precipitation across Costa Rica: An Analysis of Historic GNIP Records. *Open Journal of Modern Hydrology*, *03*(04), 226–240. https://doi.org/10.4236/ojmh.2013.34027

Sather, J. H., & Smith, R. D. (1984). *An overview of major wetland functions*. https://doi.org/10.1007/978-3-540-92673-3

Schmidt, A. (1999). Forward modeling of carbonate proxy data from planktonic foraminifera using oxygen isotope tracers in a global ocean model - Schmidt - 2010 - Paleoceanography - Wiley Online Library. *Paleoceanography*, *14*(4), 482–497. Retrieved from http://onlinelibrary.wiley.com.ezp-prod1.hul.harvard.edu/doi/10.1029/1999PA900025/pdf

SENARA, 2011. Modelo integrado de Gestión AGUAnacaste: un opportunidad para Guanacaste.

Sklash, M.G., Farvolden, R.N. (1979) The role of groundwatwer in storm runoff. *J. Hydrol. 43*, 45–65.

Sodemann, H. (2006). Tropospheric transport of water vapour. Lagrangian and Eulerian perspectives., 230. https://doi.org/10.3929/ethz-a-005215132

Stiff, H. A. (1951). The Interpretation of Chemical Water Analysis by Means of Patterns. *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/951376-G

Struyf, A., Hubert, M., & Rousseeuw, P. J. (1996). Clustering in an object-oriented environment. *Journal of Statistical Software*, *1*, 1–30.

Trama, F. A. (2005). Manejo Activo y Restauración del Humedal Palo Verde : Cambios en las Coberturas de Vegetación y Respuesta de las Aves Acuáticas. *Habitat*, 154.

Trama, F. A., Rizo-Patrón, F. L., Kumar, A., González, E., Somma, D., & Mccoy Colton, M. B. (2009). Wetland cover types and plant community changes in response to cattail-control activities in the palo verde marsh, costa rica. *Ecological Restoration*, *27*(3), 278–289. https://doi.org/10.3368/er.27.3.278

Tuytten, R., Esmans, E. L., Brenton, A. G., Ding, S., Bond, A. E., Lemie, F., … Newton, R. P. (2008). Online immobilized metal affinity chromatography / mass spectrometric analysis of changes elicited by cCMP in the murine brain phosphoproteome. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 4129–4138. https://doi.org/10.1002/rcm

Vargas, A. B., & Saborio Trejos, V. F. (2012). Changes in the General Circulation and its Influence on Precipitation Trends in Central America : Costa Rica, *23*(1), 87–90.

Vitvar, T., & Aggarwal, P. K. (1998). 12 . a Review of Isotope Applications in Catchment Hydrology. *Isotopo Hydrology Section*, 1–19.

Walker GR, Woods PH, Allison GB. 1994. Interlaboratory comparison of methods to determine the stable isotope composition of soil water. *Chemical Geology* 111(1–4): 297– 306. DOI:10.1016/0009-2541(94)90096-5.[2]

Waylen, P., & Quesada, M. (2001). The effect of Atlantic and Pacific sea surface temperatures on the mid-summer drought of Costa Rica. *Cuadernos de Investigación Geográfica*, *27*(0), 193. https://doi.org/10.18172/cig.1123

Waylen, P. R., & Harrison, M. (2005). The coincidence of daily rainfall events in Liberia, Costa Rica and tropical cyclones in the Caribbean basin. *International Journal of Climatology*, *25*(12), 1665–1674. https://doi.org/10.1002/joc.1241

Waylen, P., & Laporte, M. S. (1999). Flooding and the El Niño phenomenon along the Pacific coast of Costa Rica. *Hydrological Processes*, *13*(May), 2623–2638.

West AG, Patrickson SJ, Ehleringer JR. 2006. Water extraction times for plant and soil materials used in stable isotope analysis. Rapid Communications in Mass Spectrometry 20(8): 1317– 1321. DOI:10.1002/rcm.2456.

White, W. M., Hofmann, A. W., & Puchelt, H. (1987). Isotope geochemistry of Pacific Mid-Ocean Ridge Basalt. *Journal of Geophysical Research*, *92*(B6), 4881. https://doi.org/10.1029/jb092ib06p04881

Whitman, T., & Lehmann, J. (2015). A dual-isotope approach to allow conclusive partitioning between three sources. *Nature Communications*, *6*, 1–6. https://doi.org/10.1038/ncomms9708

Yang, L., Song, X., Zhang, Y., Han, D., Zhang, B., & Long, D. (2012). Characterizing interactions between surface water and groundwater in the Jialu River basin using major ion chemistry and stable isotopes. *Hydrology and Earth System Sciences*, *16*(11), 4265–4277. https://doi.org/10.5194/hess-16-4265-2012

Yapp, C. J. and Epstein, S. : 1982b, 'Climatic Significance of the Hydrogen Isotope Ratios in Tree Cellulose : Spatial Relationships', *Nature* 297, 636–639.

III. Annexe

A. Echantillonnage

*Tableau A-1 : Références des échantillons de sol prélevés durant la première campagne de terrain en mai 2018. Les échantillons suivis d'une « * » ont été brisés durant l'extraction de leur contenu en eau et n'ont pas pu être analysés.*

Code	**Date**	**Station**
Boc-20	15/05/2018	La Bocana
Boc-80	15/05/2018	La Bocana
Cham-20	16/05/2018	Chamorro
Nic-20*	16/05/2018	Nicaragua
Nic-80	16/05/2018	Nicaragua
PV-20	11/05/2018	Palo Verde
PV-80	11/05/2018	Palo Verde
Temp-20	14/05/2018	Tempisque
Temp-80	14/05/2018	Tempisque
Vari-20	13/05/2018	Varillal
Vari-80*	13/05/2018	Varillal
Total	11 prélevés	9 utilisés

*Tableau A-2 : Références des échantillons d'eau prélevés durant la première campagne de terrain en mai 2018. La position exacte de la collecte des échantillons suivis d'une « * » n'est pas connue avec précision.*

Code	**Date**	**Station**	**Catégorie**
PVL-1505-Pond	15/05/2018	Palo Verde*	Eau de surface
NIC-1605-Grd	16/05/2018	Nicaragua	Eau souterraine
CAN-1505-Rivu	15/05/2018	/ *	Eau d'irrigation
CHA-1005-Riv2	10/05/2018	Chamorro	Eau de rivière
CHA-1005-Riv1	10/05/2018	Chamorro	Eau de rivière
TEM-1405-Grd	14/05/2018	Tempisque	Eau souterraine
PVL-1705-Grd	17/05/2018	Palo Verde	Eau souterraine
VAR-1305-Grd	13/05/2018	Varillal	Eau souterraine
BEB-1505-Riv	15/05/2018	Bebedero	Eau de rivière
BEB-1805-Riv	18/05/2018	Bebedero	Eau de rivière
TEM-1405-Riv	14/05/2018	Tempisque	Eau de rivière
Total	11 prélevés	11 utilisés	

*Tableau A-3 : Références de l'échantillonnage des eaux de rivières des stations Bebedero, Chamorro (surface et 1.5m de profondeur) et Tempisque pour la deuxième campagne de terrain. L' « * » indique qu'un des échantillons de cette série n'a pas été analysés.*

Code	**Nombre total (=∑X)**	**Station**
Bebedero-RIV-X	9	Bebedero
CHAM-T-X	74*	Chamorro
CHAM-T-1-X	36	Chamorro
TEMPI-T-X	3	Tempisque
Total	122 prélevés	121 utilisés

Tableau A-4 : Références de l'échantillonnage des eaux souterraines pour les stations de La Bocana, Nicaragua, Palo Verde, Tempisque et Varillal.

Code	**Nombre total (=∑X)**	**Station**
BOCANA-GW-X	12	La Bocana
NICA-GW-X	9	Nicaragua
PV-GW-X	16	Palo Verde
TEMPI-GW-X	4	Tempisque
VARILLAL-GW-X	9	Varillal
Total	50 prélevés	50 utilisés

Tableau A-5 : Références de l'échantillonnage des eaux de surface au niveau des lagunes de La Bocana et de Palo Verde

Code	**Nombre total (=∑X)**	**Lagune**
BOCANA-B-X	7	La Bocana
PV-POND-X	6	Palo Verde
Total	13 prélevés	13 utilisés

Tableau A-6 : Références de l'échantillonnage des eaux d'irrigation à 4 endroits différents.

Code	**Nombre total (=∑X)**	**Note**
CANAL-EN-X	2	Canal d'entrée le plus au Nord sur la Figure 4-4
CANAL-MID-X	2	Canal en pleine zone d'irrigation, le plus au Nord-Ouest sur la Figure 4-4
IRRI-B-X	6	Zone de déversement des canaux d'irrigation dans Bebedero
IRRI-T-X	8	Zone de déversement des canaux d'irrigation dans Tempisque
Total	18 prélevés	18 utilisés

Tableau A-7 : Références de l'échantillonnage des eaux océaniques aux deux localisations.

Code	**Nombre total (=∑X)**	**Position**
GULF-T-X	2	Estuaire du Tempisque
PACIFIQUE-X	2	Côte pacifique
Total	4 prélevés	4 utilisés

*Tableau A-8 : Références de l'échantillonnage des sols durant la deuxième campagne de terrain. Les échantillons suivis d'une « * » ont été brisés durant l'extraction de leur contenu en eau et n'ont pas pu être analysés*

Code	**Nombre total (=∑X)**	**Position**
BEBE-SOL-20*/80	1 à chaque profondeur	Station Bebedero
BOCANA-SOL-20/80	1 à chaque profondeur	Station Bocana
CHAM-SOL-20/80	1 à chaque profondeur	Station Chamorro
NICARAGUA-SOL-20/80	1 à chaque profondeur	Station Nicaragua
PV-SOL-20/80	1 à chaque profondeur	Station Palo Verde
PV_LAG-SOL-20/80	1 à chaque profondeur	Lagune Palo Verde
POZA-SOL-20/80	1 à chaque profondeur	Station Poza Verde
RANGER-SOL-20/80	1 à chaque profondeur	Lagune Palo Verde
TEMP-SOL-20/80	1 à chaque profondeur	Station Tempisque
VARILLAL-SOL-20/80	1 à chaque profondeur	Station Varillal
Total	20 prélevés	19 utilisés

B. Résultats de l'analyse ionique

Tableau B-1 : Concentrations en ions [mg/l] et conductivité électrique [µS/cm] des différents échantillons analysés chimiquement.

Nom	BOCANA-GW-3	BOCANA-GW-7	NICA-GW-2	NICA-GW-6	PV-GW-3	PV-GW-8	PV-GW-14	TEMPI-GW-2	VARILLAL-GW-2	VARILLAL-GW-7
Al [mg/l]	24,24	38,75	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Ca [mg/l]	207,50	234,20	475,70	482,30	83,38	73,00	46,00	95,00	64,71	74,00
Fe [mg/l]	0,20	3,32	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
K [mg/l]	9,40	21,58	89,50	91,18	12,60	11,53	14,04	65,08	5,36	5,91
Mg [mg/l]	79,86	83,48	379,60	383,80	29,10	25,94	34,50	159,00	41,80	47,42
Mn [mg/l]	2,99	9,72	3,61	4,45	0,27	0,12	0,07	0,98	<0,010	0,05
Na [mg/l]	1010,20	1003,96	3212,00	3242,00	149,44	138,86	167,20	1765,00	812,00	908,00
S [mg/l]	849,40	882,65	587,00	594,80	18,00	12,30	30,52	181,00	241,00	261,00
Si [mg/l]	14,78	14,49	30,92	31,00	19,80	19,26	20,64	23,90	22,34	23,50
F [mg/l]	<0,5	1,20	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,58	0,54	<0,5
Cl [mg/l]	331,29	379,38	6061,09	5351,54	194,52	175,47	279,66	3028,40	414,78	625,58
NO2 [mg/l]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	21,22	<0,5	<0,5
SO4 [mg/l]	2841,44	2956,54	1791,13	1686,16	49,95	33,46	98,77	508,12	522,17	734,81
NO3 [mg/l]	<0,5	1,03	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	13,82	<0,5	<0,5
CE [µS/cm]	10988,00	17640,00	26800,00	38700,00	2420,00	2000,00	2880,00	17850,00	6550,00	5750,00

Tableau B-2 : Concentrations en ions [mg/l] et conductivité électrique [µS/cm] des différents échantillons analysés chimiquement.

Nom	BOCANA-B-1	BOCANA-B-6	PV-POND-1	PV-POND-7	BEBEDERO-RIV-5	BEBEDERO-RIV-8	CHAM-T-2	CHAM-T-5	CHAM-T-19	CHAM-T-B
Al [mg/l]	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Ca [mg/l]	14,97	12,80	22,61	27,25	11,74	11,46	10,67	14,09	12,62	11,58
Fe [mg/l]	0,05	0,15	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
K [mg/l]	2,07	1,42	14,12	13,45	2,27	2,50	2,17	8,54	5,94	6,41
Mg [mg/l]	3,38	4,85	12,65	15,49	3,54	4,18	5,50	13,90	13,26	13,70
Mn [mg/l]	0,06	0,12	<0,010	0,17	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Na [mg/l]	15,36	27,28	118,40	154,96	7,02	8,46	9,79	67,32	46,90	62,70
S [mg/l]	0,65	0,87	3,12	3,82	2,07	2,11	3,00	10,90	9,00	10,45
Si [mg/l]	8,14	10,81	7,43	8,00	15,47	15,06	23,50	23,04	23,02	22,08
F [mg/l]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cl [mg/l]	11,50	13,89	142,24	185,19	4,14	5,71	7,24	78,04	52,69	81,86
NO2 [mg/l]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
SO4 [mg/l]	0,57	<0,5	5,54	6,99	5,74	5,67	8,80	32,92	27,03	30,67
NO3 [mg/l]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,58
CE [µS/cm]	287,00	416,00	1160,00	1630,00	187,00	351,00	307,00	578,00	749,00	1140,00

Tableau B-3 : Concentrations en ions [mg/l] et conductivité électrique [µS/cm] des différents échantillons analysés chimiquement.

Nom	CHAM-T-67	CHAM-T-69	CHAM-T-1-5	CHAM-T-1-25	TEMPI-T-2	CANAL-1-1	CANAl-2-2	IRRI-B-2	IRRI-T-2	IRRI-T-6
Al [mg/l]	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Ca [mg/l]	12,41	12,59	12,23	13,76	14,73	19,01	8,10	12,88	18,63	19,07
Fe [mg/l]	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
K [mg/l]	6,19	7,14	5,35	4,14	10,89	4,39	3,10	2,77	6,61	4,59
Mg [mg/l]	14,04	14,11	12,55	9,87	20,70	6,08	3,53	4,60	6,42	6,75
Mn [mg/l]	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,04	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Na [mg/l]	56,40	80,10	43,38	19,17	156,02	39,56	7,73	11,48	18,00	17,94
S [mg/l]	9,61	10,94	8,92	5,61	17,17	1,66	1,19	3,56	4,86	4,22
Si [mg/l]	21,62	21,84	21,44	21,88	20,18	17,13	11,26	16,92	26,94	26,20
F [mg/l]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cl [mg/l]	65,60	109,62	49,93	12,37	241,70	35,19	3,74	7,20	13,99	13,10
NO2 [mg/l]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
SO4 [mg/l]	27,63	34,51	26,40	16,63	49,38	4,44	2,76	10,32	12,25	11,29
NO3 [mg/l]	1,29	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,91	<0,5
CE [µS/cm]	667,00	984,00	498,00	342,00	1790,00	551,00	189,00	219,00	267,00	435,00

Tableau B-4 : Concentrations en ions [mg/l] et conductivité électrique [µS/cm] des différents échantillons analysés chimiquement.

Nom	PUERTO-T-2	Pacifique	PVL-1505-pond	NIC-1605-GRd	CAN-1505-Rivu	CHA-1005-RIV2	CHA-1005-RIV1	TEM-1405-Grd	PVL-1705-grd	VAR-1305-grd
Al [mg/l]	<0,050	1,90	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Ca [mg/l]	13,87	409,60	76,00	364,00	11,70	16,74	16,50	42,20	84,42	36,60
Fe [mg/l]	<0,020	0,00	<0,020	2,00	0,34	<0,020	<0,020	0,34	0,04	<0,020
K [mg/l]	10,53	395,30	28,42	65,80	3,38	5,61	5,99	19,12	10,46	2,56
Mg [mg/l]	19,89	1278,00	42,04	266,00	5,24	6,43	6,41	56,52	26,98	17,55
Mn [mg/l]	<0,010	0,00	0,09	5,35	0,21	<0,010	<0,010	0,48	0,22	0,15
Na [mg/l]	144,00	10679,00	462,00	2472,00	17,22	16,11	16,48	741,00	170,06	400,00
S [mg/l]	16,35	884,00	7,49	703,00	1,31	6,54	6,60	151,00	65,98	130,00
Si [mg/l]	20,68	7,31	2,90	24,22	21,44	24,54	23,74	21,76	15,55	24,12
F [mg/l]	<0,5	1,40	<0,2	<0,2	<0,2	0,22	0,20	<0,2	<0,2	<0,2
Cl [mg/l]	192,26	19162,00	788,65	3356,34	33,08	13,75	14,00	1001,57	219,36	279,02
NO2 [mg/l]	<0,5	0,00	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
SO4 [mg/l]	42,75	2680,00	16,47	1823,01	4,38	18,33	18,13	428,31	196,64	386,33
NO3 [mg/l]	1,19	0,70	<0,5	<0,5	<0,5	0,95	1,01	<0,5	12,41	<0,5
CE [µS/cm]	1045,00	54100,00	1384,00	33680,00	248,00	784,00	523,00	15670,00	2330,00	5130,00

Tableau B-5 : Concentrations en ions [mg/l] et conductivité électrique [µS/cm] des différents échantillons analysés chimiquement.

Nom	BEB-1505-riv	BEB-1805-Riv	TEM-1405-riv
Al [mg/l]	<0,020	<0,020	<0,020
Ca [mg/l]	13,55	13,86	10,63
Fe [mg/l]	<0,020	<0,020	<0,020
K [mg/l]	4,13	3,03	7,40
Mg [mg/l]	4,93	5,06	13,14
Mn [mg/l]	<0,010	<0,010	<0,010
Na [mg/l]	9,74	9,96	72,06
S [mg/l]	3,30	4,50	10,50
Si [mg/l]	15,75	16,71	23,10
F [mg/l]	<0,2	<0,2	0,22
Cl [mg/l]	9,89	9,33	98,99
NO2 [mg/l]	<0,5	<0,5	0,93
SO4 [mg/l]	9,33	13,08	29,87
NO3 [mg/l]	2,89	1,11	1,67
CE [µS/cm]	326,00	352,00	1350,00

C. Résultats de l'analyse isotopique

Tableau C-1 : Détails des résultats de l'analyse isotopique et des mesures de conductivité pour chaque échantillon

Nom	EC	EC unit	$\delta^{18}O$ (‰ - VSMOW2)		$\delta^{2}H$ (‰ - VSMOW2)	
			mean value	1SD	mean value	1SD
BOCANA-GW-1	11021	µS/cm	-7,81	0,05	-53,61	0,07
BOCANA-GW-2	11008	µS/cm	-7,39	0,05	-50,96	0,07
BOCANA-GW-3	10988	µS/cm	-7,29	0,01	-49,84	0,01
BOCANA-GW-4	16350	µS/cm	-7,30	0,01	-49,89	0,14
BOCANA-GW-5	16000	µS/cm	-7,12	0,02	-48,42	0,02
BOCANA-GW-6	16120	µS/cm	-7,31	0,01	-49,88	0,01
BOCANA-GW-7	17640	µS/cm	-7,25	0,01	-49,42	0,09
BOCANA-GW-8	17710	µS/cm	-7,26	0,00	-49,49	0,02
BOCANA-GW-9	17730	µS/cm	-7,29	0,00	-49,53	0,06
BOCANA-GW-10	15870	µS/cm	-7,15	0,03	-48,51	0,13
BOCANA-GW-11	15900	µS/cm	-7,18	0,00	-48,78	0,02
BOCANA-GW-12	15930	µS/cm	-7,20	0,01	-48,94	0,07
NIC-1605-Grd	33680	µS/cm	-2,96	0,03	-19,50	0,08
NICA-GW-1	26600	µS/cm	-3,29	0,02	-21,67	0,11
NICA-GW-2	26800	µS/cm	-3,31	0,01	-22,21	0,11
NICA-GW-3	27000	µS/cm	-3,29	0,02	-22,06	0,11
NICA-GW-4	39200	µS/cm	-3,34	0,02	-22,06	0,03
NICA-GW-5	38200	µS/cm	-3,32	0,02	-22,08	0,05
NICA-GW-6	38700	µS/cm	-3,31	0,02	-22,01	0,20
NICA-GW-7	31700	µS/cm	-3,33	0,00	-21,99	0,05
NICA-GW-8	31700	µS/cm	-3,34	0,02	-22,14	0,06
NICA-GW-9	31690	µS/cm	-3,32	0,01	-22,13	0,02
PVL-1705-Grd	2330	µS/cm	-3,58	0,03	-21,64	0,02
PV-GW-1	2240	µS/cm	-3,28	0,01	-22,75	0,11
PV-GW-2	2240	µS/cm	-3,21	0,01	-22,33	0,05
PV-GW-3	2420	µS/cm	-3,28	0,03	-22,69	0,12
PV-GW-4	2420	µS/cm	-3,27	0,01	-22,81	0,17
PV-GW-5	2890	µS/cm	-3,32	0,00	-23,07	0,01
PV-GW-6	2890	µS/cm	-3,34	0,01	-23,21	0,01
PV-GW-7	2880	µS/cm	-3,32	0,00	-23,06	0,05
PV-GW-8	2000	µS/cm	-3,28	0,00	-22,57	0,07
PV-GW-9	2010	µS/cm	-3,27	0,01	-22,84	0,01
PV-GW-10	2010	µS/cm	-3,31	0,00	-23,05	0,04
PV-GW-11	2650	µS/cm	-3,32	0,01	-23,06	0,02
PV-GW-12	2650	µS/cm	-3,30	0,01	-22,96	0,03
PV-GW-13	2650	µS/cm	-3,23	0,01	-22,47	0,04
PV-GW-14	2880	µS/cm	-3,33	0,01	-23,30	0,01
PV-GW-15	2960	µS/cm	-3,34	0,03	-23,36	0,12
PV-GW-16	2690	µS/cm	-3,37	0,01	-23,51	0,04

TEM-1405-Grd	15670	µS/cm	-3,67	0,07	-25,89	0,57
TEMPI-GW-1	18050	µS/cm	-3,76	0,01	-23,65	0,01
TEMPI-GW-2	17850	µS/cm	-3,74	0,01	-23,55	0,04
TEMPI-GW-3	17810	µS/cm	-3,70	0,03	-23,42	0,07
TEMPI-GW-4	17810	µS/cm	-3,82	0,05	-24,03	0,14
VAR-1305-Grd	5130	µS/cm	-2,82	0,01	-15,16	0,02
VARILLAL-GW-1	6550	µS/cm	-6,58	0,03	-44,69	0,16
VARILLAL-GW-2	6550	µS/cm	-6,53	0,00	-44,29	0,05
VARILLAL-GW-3	6540	µS/cm	-6,52	0,01	-44,25	0,02
VARILLAL-GW-4	5940	µS/cm	-6,52	0,00	-44,18	0,03
VARILLAL-GW-5	5930	µS/cm	-6,54	0,00	-44,32	0,07
VARILLAL-GW-6	5940	µS/cm	-6,51	0,01	-44,10	0,14
VARILLAL-GW-7	5750	µS/cm	-6,52	0,01	-44,21	0,01
VARILLAL-GW-8	5760	µS/cm	-6,52	0,00	-44,26	0,05
VARILLAL-GW-9	5750	µS/cm	-6,51	0,01	-44,18	0,04
BEB-1505-Riv	326	µS/cm	-4,94	0,01	-29,09	0,06
BEB-1805-Riv	352	µS/cm	-4,63	0,05	-26,48	0,68
BEBEDERO-riv-1	245	µS/cm	-4,05	0,01	-22,81	0,07
BEBEDERO-riv-2	249	µS/cm	-4,01	0,04	-21,81	0,15
BEBEDERO-riv-3	243	µS/cm	-4,00	0,02	-21,56	0,02
BEBEDERO-riv-4	192	µS/cm	-3,90	0,04	-20,56	0,13
BEBEDERO-riv-5	187	µS/cm	-3,73	0,02	-20,03	0,09
BEBEDERO-riv-6	190	µS/cm	-3,54	0,06	-22,13	0,15
BEBEDERO-riv-7	352	µS/cm	-3,52	0,00	-21,99	0,09
BEBEDERO-riv-8	351	µS/cm	-3,54	0,08	-22,20	0,23
BEBEDERO-riv-9	349	µS/cm	-3,16	0,03	-19,71	0,61
CHA-1005-Riv2	523	µS/cm	-4,03	0,04	-22,72	0,18
CHA-1005-Riv1	784	µS/cm	-3,87	0,06	-21,64	0,10
CHAM-T-1	305	µS/cm	-3,23	0,03	-20,28	0,10
CHAM-T-2	307	µS/cm	-3,53	0,04	-21,74	0,03
CHAM-T-3	300	µS/cm	-3,49	0,01	-21,78	0,07
CHAM-T-4	579	µS/cm	-3,27	0,05	-20,71	0,03
CHAM-T-5	578	µS/cm	-3,43	0,01	-20,76	0,33
CHAM-T-6	335	µS/cm	-3,26	0,08	-20,74	0,22
CHAM-T-7	349	µS/cm	-3,24	0,05	-20,58	0,20
CHAM-T-8	324	µS/cm	-3,03	0,01	-19,14	0,04
CHAM-T-9	340	µS/cm	-3,03	0,05	-19,27	0,10
CHAM-T-10	577	µS/cm	-3,01	0,05	-19,13	0,20
CHAM-T-11	585	µS/cm	-3,55	0,01	-22,00	0,18
CHAM-T-12	570	µS/cm	-3,50	0,03	-21,92	0,08
CHAM-T-13	569	µS/cm	-3,52	0,00	-22,00	0,02
CHAM-T-14	584	µS/cm	-3,04	0,06	-19,53	0,16
CHAM-T-15	512	µS/cm	-3,18	0,02	-19,79	0,08
CHAM-T-16	476	µS/cm	-3,03	0,03	-19,48	0,03
CHAM-T-17	489	µS/cm	-3,41	0,00	-20,63	0,36
CHAM-T-18	751	µS/cm	-3,41	0,02	-20,87	0,01
CHAM-T-19	749	µS/cm	-3,39	0,02	-20,81	0,08
CHAM-T-20	753	µS/cm	-3,29	0,01	-20,48	0,21
CHAM-T-21	458	µS/cm	-3,36	0,02	-20,69	0,02
CHAM-T-22	468	µS/cm	-3,30	0,02	-20,51	0,01
CHAM-T-23	463	µS/cm	-3,29	0,01	-20,35	0,10
CHAM-T-24	577	µS/cm	-3,41	0,07	-20,30	0,23

CHAM-T-25	581	µS/cm	-3,37	0,09	-20,54	0,12
CHAM-T-26	585	µS/cm	-2,99	0,07	-18,83	0,18
CHAM-T-27	504	µS/cm	-3,02	0,03	-19,07	0,06
CHAM-T-28	508	µS/cm	-3,01	0,00	-18,97	0,04
CHAM-T-29	515	µS/cm	-3,38	0,02	-20,46	0,06
CHAM-T-A	1144	µS/cm	-3,27	0,11	-19,93	0,38
CHAM-T-B	1140	µS/cm	-3,26	0,04	-19,99	0,02
CHAM-T-C	1130	µS/cm	-3,06	0,06	-17,94	0,06
CHAM-T-30	505	µS/cm	-3,04	0,03	-18,37	0,20
CHAM-T-31	504	µS/cm	-2,99	0,01	-18,53	0,01
CHAM-T-32	503	µS/cm	-2,92	0,04	-18,44	0,33
CHAM-T-34	1123	µS/cm	-3,17	0,01	-19,41	0,15
CHAM-T-35	1177	µS/cm	-2,98	0,03	-18,54	0,12
CHAM-T-36	1214	µS/cm	-2,98	0,05	-18,83	0,00
CHAM-T-37	1044	µS/cm	-3,03	0,04	-19,00	0,08
CHAM-T-38	1046	µS/cm	-3,11	0,03	-19,22	0,03
CHAM-T-39	658	µS/cm	-3,04	0,00	-19,00	0,13
CHAM-T-40	639	µS/cm	-3,11	0,07	-19,26	0,02
CHAM-T-41	502	µS/cm	-3,15	0,00	-19,45	0,03
CHAM-T-42	500	µS/cm	-3,16	0,04	-19,45	0,08
CHAM-T-43	471	µS/cm	-3,17	0,03	-19,43	0,03
CHAM-T-45	429	µS/cm	-3,19	0,05	-19,46	0,12
CHAM-T-46	428	µS/cm	-3,20	0,02	-19,42	0,08
CHAM-T-47	434	µS/cm	-3,18	0,04	-19,30	0,16
CHAM-T-48	433	µS/cm	-3,17	0,03	-19,27	0,16
CHAM-T-49	408	µS/cm	-3,21	0,00	-19,20	0,15
CHAM-T-50	409	µS/cm	-3,16	0,01	-19,02	0,00
CHAM-T-51	386	µS/cm	-3,21	0,02	-19,22	0,08
CHAM-T-52	384	µS/cm	-3,15	0,00	-19,38	0,01
CHAM-T-53	378	µS/cm	-3,17	0,00	-19,29	0,00
CHAM-T-54	377	µS/cm	-3,26	0,01	-19,24	0,43
CHAM-T-55	371	µS/cm	-3,15	0,01	-19,13	0,02
CHAM-T-56	376	µS/cm	-3,24	0,03	-19,33	0,13
CHAM-T-57	383	µS/cm	-3,31	0,03	-19,51	0,03
CHAM-T-58	378	µS/cm	-3,24	0,00	-19,11	0,34
CHAM-T-59	379	µS/cm	-3,23	0,01	-19,38	0,19
CHAM-T-60	378	µS/cm	-3,17	0,09	-19,04	0,26
CHAM-T-61	379	µS/cm	-3,21	0,01	-19,46	0,08
CHAM-T-62	379	µS/cm	-3,15	0,03	-19,07	0,31
CHAM-T-63	429	µS/cm	-3,16	0,02	-19,40	0,01
CHAM-T-64	428	µS/cm	-3,13	0,05	-19,73	0,10
CHAM-T-65	508	µS/cm	-3,08	0,00	-19,38	0,02
CHAM-T-66	496	µS/cm	-2,96	0,00	-18,75	0,03
CHAM-T-67	667	µS/cm	-2,95	0,01	-18,74	0,14
CHAM-T-68	683	µS/cm	-2,90	0,01	-18,39	0,04
CHAM-T-69	984	µS/cm	-2,92	0,02	-18,35	0,03
CHAM-T-70	989	µS/cm	-3,01	0,01	-18,96	0,01
CHAM-T-71	1052	µS/cm	-3,01	0,00	-18,89	0,02
CHAM-T-72	1059	µS/cm	-3,09	0,02	-19,40	0,02
CHAM-T-1-1	960	µS/cm	-3,08	0,01	-19,39	0,04
CHAM-T-1-2	959	µS/cm	-3,11	0,01	-19,48	0,01
CHAM-T-1-3	588	µS/cm	-3,16	0,01	-19,74	0,16

CHAM-T-1-4	583	µS/cm	-3,18	0,00	-19,67	0,04
CHAM-T-1-5	498	µS/cm	-3,20	0,04	-19,86	0,32
CHAM-T-1-6	498	µS/cm	-3,21	0,01	-19,74	0,05
CHAM-T-1-7	468	µS/cm	-3,21	0,01	-19,79	0,05
CHAM-T-1-8	467	µS/cm	-3,15	0,01	-19,25	0,04
CHAM-T-1-9	429	µS/cm	-3,23	0,01	-19,64	0,02
CHAM-T-1-10	429	µS/cm	-3,21	0,00	-19,60	0,05
CHAM-T-1-11	417	µS/cm	-3,01	0,01	-18,87	0,00
CHAM-T-1-12	417	µS/cm	-3,21	0,00	-19,52	0,04
CHAM-T-1-13	391	µS/cm	-3,22	0,00	-19,54	0,05
CHAM-T-1-14	391	µS/cm	-3,24	0,01	-19,52	0,00
CHAM-T-1-15	381	µS/cm	-3,21	0,00	-19,43	0,01
CHAM-T-1-16	380	µS/cm	-3,31	0,03	-20,10	0,12
CHAM-T-1-17	367	µS/cm	-3,24	0,01	-19,62	0,03
CHAM-T-1-18	368	µS/cm	-3,25	0,00	-19,60	0,02
CHAM-T-1-19	369	µS/cm	-3,25	0,01	-19,53	0,00
CHAM-T-1-20	370	µS/cm	-3,27	0,00	-19,60	0,04
CHAM-T-1-21	366	µS/cm	-3,27	0,01	-19,59	0,01
CHAM-T-1-22	366	µS/cm	-3,20	0,02	-19,41	0,02
CHAM-T-1-23	368	µS/cm	-3,26	0,02	-19,50	0,03
CHAM-T-1-24	369	µS/cm	-3,22	0,00	-19,52	0,01
CHAM-T-1-25	342	µS/cm	-3,23	0,00	-19,52	0,02
CHAM-T-1-26	342	µS/cm	-3,21	0,00	-19,48	0,01
CHAM-T-1-27	411	µS/cm	-3,17	0,00	-19,47	0,01
CHAM-T-1-28	411	µS/cm	-3,10	0,00	-19,14	0,01
CHAM-T-1-29	485	µS/cm	-3,10	0,01	-19,14	0,06
CHAM-T-1-30	483	µS/cm	-3,25	0,01	-19,47	0,04
CHAM-T-1-31	681	µS/cm	-2,98	0,00	-18,57	0,04
CHAM-T-1-32	678	µS/cm	-2,72	0,26	-17,61	0,78
CHAM-T-1-33	986	µS/cm	-2,92	0,02	-18,30	0,08
CHAM-T-1-34	986	µS/cm	-2,92	0,01	-17,99	0,09
CHAM-T-1-35	1017	µS/cm	-2,92	0,01	-17,96	0,05
CHAM-T-1-36	1018	µS/cm	-2,92	0,01	-18,04	0,02
TEM-1405-Riv	1350	µS/cm	-3,70	0,04	-21,28	0,20
TEMPI-T-1	1810	µS/cm	-2,88	0,01	-14,86	0,05
TEMPI-T-2	1790	µS/cm	-2,88	0,05	-14,93	0,10
TEMPI-T-3	1790	µS/cm	-3,15	0,02	-16,21	0,03
CAN-1505-Rivu	248	µS/cm	-2,76	0,06	-13,27	0,14
CANAL-1-1	551	µS/cm	-3,25	0,04	-16,64	0,11
CANAL-1-2	550	µS/cm	-3,94	0,00	-21,41	0,02
CANAl-2-1	190	µS/cm	-3,93	0,00	-21,19	0,01
CANAl-2-2	189	µS/cm	-3,92	0,02	-21,24	0,01
IRRI-B-1	217	µS/cm	-3,72	0,00	-19,72	0,03
IRRI-B-2	219	µS/cm	-3,68	0,00	-19,46	0,02
IRRI-B-3	238	µS/cm	-3,63	0,01	-19,41	0,06
IRRI-B-4	199	µS/cm	-4,03	0,04	-25,45	0,05
IRRI-B-5	204	µS/cm	-4,07	0,01	-25,40	0,01
IRRI-B-6	197	µS/cm	-3,86	0,02	-24,40	0,04
IRRI-T-1	277	µS/cm	-3,99	0,01	-25,12	0,01
IRRI-T-2	267	µS/cm	-3,99	0,00	-25,05	0,02
IRRi-T-3	276	µS/cm	-3,99	0,01	-25,05	0,04
IRRI-T-4	417	µS/cm	-3,51	0,00	-21,44	0,02

IRRI-T-5	477	µS/cm	-3,53	0,00	-21,56	0,04
IRRI-T-6	435	µS/cm	-2,88	0,00	-18,13	0,00
IRRI-T-7	396	µS/cm	-2,88	0,00	-18,17	0,02
IRRI-T-8	396	µS/cm	-2,88	0,01	-18,14	0,03
PUERTO-T-1	1043	µS/cm	0,13	0,02	1,94	0,10
PUERTO-T-2	1045	µS/cm	-0,01	0,01	1,54	0,05
PACIFIQUE-1	89,78	µS/cm	0,18	0,01	2,55	0,03
PACIFIQUE-2	88,68	µS/cm	0,19	0,03	2,61	0,02
BOCANA-B-1	287	µS/cm	-0,39	0,02	-0,21	0,00
BOCANA-B-2	310	µS/cm	-0,39	0,04	-0,38	0,28
BOCANA-B-3	374	µS/cm	-1,03	0,02	-4,36	0,08
BOCANA-B-4	372	µS/cm	-1,02	0,04	-4,25	0,18
BOCANA-B-5	416	µS/cm	-0,97	0,07	-3,99	0,22
BOCANA-B-6	416	µS/cm	-0,93	0,02	-3,65	0,15
BOCANA-B-7	415	µS/cm	-0,95	0,01	-3,79	0,07
PV-POND-1	1160	µS/cm	2,87	0,05	14,53	0,22
PV-POND-2	1160	µS/cm	2,47	0,04	11,96	0,23
PV-POND-3	2190	µS/cm	3,32	0,02	16,33	0,08
PV-POND-5	1590	µS/cm	3,57	0,01	18,61	0,04
PV-POND-6	1420	µS/cm	4,16	0,01	21,80	0,05
PV-POND-7	1630	µS/cm	3,88	0,05	20,24	0,28
PVL-1505-Pond	1384	µS/cm	0,57	0,02	-5,99	0,02
BEBE-SOL-80			-11,94	0,02	-82,98	0,10
BOCANA-SOL-20			-5,21	0,04	-38,94	0,22
BOCANA-SOL-80			-8,29	0,01	-54,37	0,02
CHAM-SOL-20			-10,23	0,02	-67,18	0,07
CHAM-SOL-80			-5,49	0,00	-38,03	0,04
NICARAGUA-SOL-20			-6,62	0,00	-45,01	0,05
NICARAGUA-SOL-80			-5,99	0,00	-38,65	0,04
PV-SOL-20			-4,42	0,04	-36,52	0,22
PV-SOL-80			-5,57	0,09	-41,65	0,20
PV_LAG-SOL-20			-3,77	0,04	-28,78	0,26
PV_LAG-SOL-80			-4,68	0,00	-35,17	0,04
POZA-SOL-20			-7,78	0,04	-61,11	0,27
POZA-SOL-80			-6,02	0,03	-44,97	0,16
RANGER-SOL-20			-3,98	0,03	-30,53	0,13
RANGER-SOL-80			-7,23	0,07	-47,19	0,66
TEMP-SOL-20			-3,76	0,01	-28,52	0,12
TEMP-SOL-80			-3,91	0,01	-26,67	0,03
VARILLAL-SOL-20			-10,35	0,05	-67,45	0,24
VARILLAL-SOL-80			-7,67	0,03	-51,07	0,17
BOC-80			-5,59	0,01	-43,44	0,11
BOC-20			-2,92	0,11	-32,00	0,66
CHAM-20			-3,98	0,03	-29,35	0,11
NIC-80			-3,18	0,04	-29,42	0,92
PV-20			-4,17	0,03	-36,63	1,50
TEMP-20			-4,05	0,06	-37,46	0,28
TEMP-80			-3,83	0,04	-31,81	1,24
VARI-20			-4,64	0,08	-37,79	0,01
PV-80			-5,40	0,03	-40,26	0,49

D. Matrice de corrélation et coéfficient de détermination, R^2

Tableau D-1 : Matrice des coefficients de corrélation entre toutes les variables

	Al	**Ca**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**S**	**Si**	**F**	**Cl**	**NO2**	**SO4**	**NO3**	**CE**	**O18**	**H2**
Al	1.00	0.28	0.73	0.02	0.05	0.75	0.08	0.63	-0.17	0.49	-0.01	-0.03	0.69	-0.02	0.19	-0.40	-0.46
Ca	0.28	1.00	0.35	0.67	0.75	0.68	0.76	0.87	0.15	0.39	0.72	0.02	0.84	0.00	0.91	-0.06	-0.11
Fe	0.73	0.35	1.00	0.04	0.07	0.86	0.11	0.57	-0.05	0.45	0.03	-0.04	0.58	-0.03	0.33	-0.26	-0.30
K	0.02	0.67	0.04	1.00	0.99	0.15	0.98	0.61	-0.16	0.67	0.99	0.10	0.59	0.06	0.84	0.23	0.22
Mg	0.05	0.75	0.07	0.99	1.00	0.22	1.00	0.68	-0.10	0.65	1.00	0.06	0.65	0.03	0.89	0.17	0.17
Mn	0.75	0.68	0.86	0.15	0.22	1.00	0.26	0.78	0.11	0.39	0.18	0.02	0.78	-0.01	0.55	-0.30	-0.37
Na	0.08	0.76	0.11	0.98	1.00	0.26	1.00	0.71	-0.09	0.67	0.99	0.10	0.69	0.04	0.90	0.14	0.12
S	0.63	0.87	0.57	0.61	0.68	0.78	0.71	1.00	0.02	0.59	0.63	0.03	0.99	-0.02	0.85	-0.25	-0.32
Si	-0.17	0.15	-0.05	-0.16	-0.10	0.11	-0.09	0.02	1.00	-0.17	-0.09	0.11	-0.01	0.04	0.08	-0.50	-0.46
F	0.49	0.39	0.45	0.67	0.65	0.39	0.67	0.59	-0.17	1.00	0.63	0.25	0.60	0.20	0.57	-0.12	-0.14
Cl	-0.01	0.72	0.03	0.99	1.00	0.18	0.99	0.63	-0.09	0.63	1.00	0.10	0.61	0.05	0.87	0.20	0.19
NO2	-0.03	0.02	-0.04	0.10	0.06	0.02	0.10	0.03	0.11	0.25	0.10	1.00	0.02	0.72	0.15	-0.05	-0.05
SO4	0.69	0.84	0.58	0.59	0.65	0.78	0.69	0.99	-0.01	0.60	0.61	0.02	1.00	-0.02	0.81	-0.27	-0.33
NO3	-0.02	0.00	-0.03	0.06	0.03	-0.01	0.04	-0.02	0.04	0.20	0.05	0.72	-0.02	1.00	0.07	-0.09	-0.08
CE	0.19	0.91	0.33	0.84	0.89	0.55	0.90	0.85	0.08	0.57	0.87	0.15	0.81	0.07	1.00	0.01	-0.02
O18	-0.40	-0.06	-0.26	0.23	0.17	-0.30	0.14	-0.25	-0.50	-0.12	0.20	-0.05	-0.27	-0.09	0.01	1.00	0.98
H2	-0.46	-0.11	-0.30	0.22	0.17	-0.37	0.12	-0.32	-0.46	-0.14	0.19	-0.05	-0.33	-0.08	-0.02	0.98	1.00

Tableau D-2 : Matrice des coefficients de détermination, R^2

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si	F	Cl	NO2	SO4	NO3	CE	δO18	δH^2
Al	1,00	0,09	0,94	0,00	0,14	0,75	0,06	0,60	0,37	0,90	0,01	0,00	0,65	0,40	0,09	0,17	0,21
Ca	0,09	1,00	0,07	0,76	0,93	0,53	0,91	0,60	0,26	0,06	0,84	0,00	0,55	0,04	0,90	0,07	0,10
Fe	0,94	0,07	1,00	0,00	0,14	0,71	0,05	0,46	0,43	0,98	0,01	0,00	0,50	0,44	0,07	0,11	0,14
K	0,00	0,76	0,00	1,00	0,84	0,26	0,87	0,25	0,20	0,01	0,96	0,16	0,21	0,11	0,85	0,00	0,00
Mg	0,14	0,93	0,14	0,84	1,00	0,61	0,94	0,59	0,38	0,15	0,90	0,04	0,54	0,15	0,94	0,06	0,08
Mn	0,75	0,53	0,71	0,26	0,61	1,00	0,45	0,85	0,52	0,69	0,31	0,00	0,86	0,35	0,52	0,14	0,19
Na	0,06	0,91	0,05	0,87	0,94	0,45	1,00	0,54	0,27	0,06	0,93	0,08	0,48	0,12	0,96	0,07	0,10
S	0,60	0,60	0,46	0,25	0,59	0,85	0,54	1,00	0,38	0,44	0,32	0,00	0,99	0,22	0,56	0,27	0,34
Si	0,37	0,26	0,43	0,20	0,38	0,52	0,27	0,38	1,00	0,47	0,21	0,01	0,37	0,28	0,29	0,33	0,36
F	0,90	0,06	0,98	0,01	0,15	0,69	0,06	0,44	0,47	1,00	0,02	0,01	0,47	0,55	0,09	0,12	0,15
Cl	0,01	0,84	0,01	0,96	0,90	0,31	0,93	0,32	0,21	0,02	1,00	0,09	0,27	0,08	0,88	0,01	0,02
NO2	0,00	0,00	0,00	0,16	0,04	0,00	0,08	0,00	0,01	0,01	0,09	1,00	0,00	0,51	0,07	0,00	0,00
SO4	0,65	0,55	0,50	0,21	0,54	0,86	0,48	0,99	0,37	0,47	0,27	0,00	1,00	0,23	0,50	0,26	0,33
NO3	0,40	0,04	0,44	0,11	0,15	0,35	0,12	0,22	0,28	0,55	0,08	0,51	0,23	1,00	0,14	0,07	0,08
CE	0,09	0,90	0,07	0,85	0,94	0,52	0,96	0,56	0,29	0,09	0,88	0,07	0,50	0,14	1,00	0,07	0,10
δO18	0,17	0,07	0,11	0,00	0,06	0,14	0,07	0,27	0,33	0,12	0,01	0,00	0,26	0,07	0,07	1,00	0,98
δH^2	0,21	0,10	0,14	0,00	0,08	0,19	0,10	0,34	0,36	0,15	0,02	0,00	0,33	0,08	0,10	0,98	1,00

E. Code Rstudio – Clustering

```
library(cluster)
library(factoextra)
library(FactoMineR)
library(fpc)
library(readxl)
F_IG <- read_excel("~/Mémoire/Data/R/IONS_GLOBAL.xlsx")
View(F_IG)
rownames(F_IG) <- F_IG$Station #definition des noms des stations comme
identfiants des lignes
F_IG$Station <- NULL #retrait de la variable stations
F_IG #affiche le dataset
F_IG.scaled<-scale(F_IG)

round(cor(F_IG.scaled), digits=2)
res<-PCA(F_IG.scaled, graph = FALSE)
res$eig
R<-cor(F_IG.scaled)
eigen(R)
res$eig[,"eigenvalue"]
lapply(res$var, round,3)
round(sort(rowSums(res$var$cos2[,1:2])), digits = 3)
plot.PCA(res, choix = "var", axes=c(1,2))

dimdesc(res, axes=c(1,2))
lapply(res$ind,round,3)
plot.PCA(res, choix = "ind", axes=c(1,2))

fviz_nbclust(F_IG.scaled, kmeans, method = "silhouette") #nbr de cluster =
6
fviz_nbclust(F_IG.scaled, kmeans, method = "wss") #
GI.res <- kmeans(F_IG.scaled, centers = 6, nstart=20) #on détermine à
l'avance le nombre de clusters (i.e., centers = 6)
GI.res #affiche la classe déterminée par le modèle
centre<-GI.res$centers
GI.res$centers
aggregate(F_IG.scaled,by=list(GI.res$cluster),FUN=mean)
# append cluster assignment
F_IG1 <- data.frame(F_IG.scaled, GI.res$cluster)

clusplot(F_IG.scaled, GI.res$cluster, main='Solution du clustering',
         color=TRUE, shade=TRUE,
         labels=5, lines=0, plotchar = FALSE)
```

Combinaison d'analyses chimiques et isotopiques pour déterminer les origines de l'eau à Palo Verde (Costa Rica)

Guillaume Ledeganck

Résumé :

Le Parc National de Palo Verde au Costa Rica est une zone écologique de grand intérêt. Cependant, dans les années 1970, le parc a été confronté à différents changements majeurs menaçant les écosystèmes en place. Ce mémoire a comme objectif de caractériser l'origine des eaux des sols et de surface à différents endroits du Parc National de Palo Verde dans l'optique de comprendre les moteurs et processus derrière les changements hydrologiques subis par l'hydrosystème du Parc National de Palo Verde lors de ces dernières décennies.

L'utilisation combinée des isotopes stables de l'eau et de la chimie de l'eau a permis de répondre à trois objectifs spécifiques : la détermination et la différenciation des différents pools d'eau présents dans le parc, la caractérisation de la variabilité spatiale et temporelle des signatures isotopiques et l'étude de l'origine de l'eau dans le Parc National de Palo Verde.

Il ressort de ce mémoire que le Parc National de Palo Verde possède une dynamique hydrologique complexe. Les eaux du parc ont pu être caractérisées et différenciées en 6 pools distincts subissant des processus pouvant être locaux et variant temporellement. De plus l'étude de l'origine des eaux du Parc National de Palo Verde a permis de révéler et d'émettre des hypothèses quant aux sources principales à la base de la recharge des types d'eaux présentes dans le parc. Globalement, l'ensemble des pools trouvent leur source au niveau des précipitations. Néanmoins l'analyse des signatures isotopiques et ioniques a permis de déceler la présence de phénomènes de mélange entre les eaux souterraines de certaines stations avec les eaux de la rivière Tempisque et les eaux salées provenant de l'Océan Pacifique.

Mots clés : Parc National de Palo Verde, Isotopes stables de l'eau, Composition ionique, Clustering, Origine de l'eau

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN
Faculté des bioingénieurs
Croix du Sud, 2 bte L7.05.01, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique | **www.uclouvain.be/agro**