Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 398 Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Laboratoire Metis /Hydrologie

Approche multi-traceurs pour la détermination de l'origine des nitrates dans les eaux souterraines : exemple d'une source karstique dans les Landes

Par **Cyrielle BRIAND**

Thèse de doctorat en Sciences de l'Environnement

Dirigée par Valérie PLAGNES et co-dirigée par Mathieu SEBILO

Présentée et soutenue publiquement le 25 Juin 2014

Devant un jury composé de :

Mr Philippe NEGREL	Dr adjoint, direction des laboratoires, BRGM	Rapporteur
Mr Jacques MUDRY	Professeur à l'université de Franche-Comté	Rapporteur
Mr Gilles PINAY	DR CNRS	Examinateur
Mr Michel FRANCESCHI	Maître de conférence à l'ENSEGID	Examinateur
Mr Pierre RIBSTEIN	Professeur à l'UPMC	Examinateur
Mr Pierre MARCHET	Expert Eaux souterraines, AEAG	Invité

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

Quatre années de travail résumées dans ce manuscrit et seulement quelques pages pour tenter de remercier toutes les personnes qui m'ont accompagnée dans cette expérience unique …

Le jury,

Tout d'abord je tiens à remercier les membres de mon jury : Philippe Négrel et Jacques Mudry en qualité de rapporteurs, Michel Franceschi et Gilles Pinay en tant qu'examinateurs. Merci pour vos commentaires pertinents et constructifs et la discussion très enrichissante qui a suivi l'oral.

Mes encadrants

Merci à Pierre Ribstein pour ces nombreuses années où tu as porté de nombreuses casquettes, professeur, encadrant, directeur, psychothérapeute. Merci pour ta très grande disponibilité et les nombreuses heures passées ensemble à tenter de comprendre comment la source du Marseillon fonctionne et moi aussi par la même occasion…

Merci également à Valérie Plagnes de m'avoir initié au monde du karst. Merci d'avoir gardé la même implication et d'être restée ma directrice de thèse malgré la distance. Le décalage horaire n'a pas que des inconvénients.

Enfin merci à Mathieu Sebilo de m'avoir appelé et proposer ce sujet en me traitant d'Hybride… Merci pour ton aide sur le terrain (et ta discrétion quant à ma chute dans le Laudon…). Merci pour toutes ces conversations isotopiques. Et surtout merci de m'avoir rassurée, accompagnée et préparée dans les moments les plus tendus.

Les nombreux partenaires

Merci à Pierre Marchet pour sa très grande disponibilité tout au long de ces 4 années et de m'avoir fait bénéficier de sa passion et de sa grande connaissance dans le domaine de l'hydrogéologie. Merci de m'avoir toujours indiqué les bonnes personnes en fonction des problèmes rencontrés…

Merci à toute l'équipe de l'IPGP et surtout à Pascale et Johanna qui m'ont ouvert les portes de leur labo tout en plastique ! Merci de m'avoir consacré autant de temps et de m'avoir montré comment on travaille de l'autre côté de la rue (un autre monde !). J'espère pouvoir vous rendre la pareille un jour.

Merci à l'équipe d'Eurofins Expertise Environnementale et spécialement à Thierry et Maude. Merci pour votre réactivité, votre professionnalisme (impressionnant dispositif de traitement des échantillons…), votre grande disponibilité et votre immense patience pour répondre à mes nombreuses questions dans ce domaine qui m'était totalement inconnu : la microbiologie…

Merci à Géosciences Rennes et particulièrement Luc, Rebecca et bien sûr Virginie. Merci d'avoir mis à notre disposition, vos bras, votre matériel (un tout petit peu lourd….) et vos cerveaux. Merci pour ces conversations très intéressantes qui nous ont fait chauffer les méninges.

Merci bien sûr à tous les membres du Syndicat Intercommunal des Eaux du Marseillon pour leur accueil, leur aide technique et leur connaissance de la zone d'étude. Merci tout particulièrement à Marcel, Laurent, Michel, Renaud, Julien, Thierry et Olivier.

Merci également à Jean Pierre Platel, géologue spécialiste de la région, pour avoir accepté de me guider à travers les rares affleurements géologiques de mon site d'étude.

Enfin, merci aux services du conseil général des Landes et particulièrement à David Flandin et Celia Degisors pour les nombreuses données et prélèvements mis à notre disposition.

Des co-bureaux en or,

Sarah, merci pour ton soutien sans faille pendant ces années. Merci de m'avoir montré que mon terrain était carrément agréable par rapport à certains autres, merci pour les bobuns… tu resteras une amie pour moi et je viendrais te voir dans ta ferme.

Pierre-Stéphane, merci pour ton aide sur mon terrain (2 fois !), on ira se faire une super pizza à Saint-Sever tout en discutant du prochain ballon d'or !

Thibaut, merci d'avoir veillé sur mes échantillons, merci pour nos parties de chasses du midi et nos discussions familiales… encore désolée pour la bosse…

Ludo, merci de m'avoir accueilli dans ce bureau de gens arrivant au stade terminal… j'espère que je ne t'ai pas trop embêté avec mes questions plus ou moins professionnelles et mon bazar. En tous cas merci pour tes conseils et ton soutien dans les moments les plus délicats.

Adrien, on n'aura pas partagé de bureau mais carrément tout un couloir!!! Merci d'avoir été là pour moi 24h/24 (corrections à 5h du matin) et 7j/7 (même le dimanche !) jusqu'au jour J (appariteur et colleur d'affichettes) ! Je n'aurai pas pu espérer meilleur coloc pour cette fin de thèse. On l'a fait ! Terima kasih …

Les petites mains indispensables

Un grand merci à ma stagiaire Mona pour son aide précieuse tant sur le terrain qu'en labo. J'espère que ces merveilleuses missions de terrain dans des conditions toujours optimales (pluies + neige + froid + 3 tonnes de matériel + dosages dans les chambres d'hôtel) t'auront fait aimer l'hydrologie …

Merci Emmanuel de m'avoir prêté tes jouets et de m'avoir montré, remontré, re-remontré comment ils marchaient (ou pas…) ! Toutes mes condoléances pour la flamme… Mais elle est en paix aujourd'hui…

Merci Véro, tout en crescendo comme tu l'as si bien dit… J'accepte avec honneur que tu donnes mon nom à une des colonnes… Ca me touche énormément. Merci pour toutes ces nuits de prières pour que le spectro fonctionne, j'ai beaucoup appris sur l'alignement des astres grâce à toi ! On se croisera peut être à Eyres-Moncube !!

Merci à ma demi-sœur de thèse, Aurélie, pour son aide sur le terrain et au labo et vive les aperitivo de Florence et les chocolats viennois !

Deux labos pour le prix d'un,

Certains diront qu'être entre deux labos, c'est n'appartenir à aucun, moi je dirai que c'est une chance de rencontrer deux fois plus de gens formidables ….

Merci à tous les membres de Sisyphe pour cette bonne humeur quotidienne. Merci à Célestine, Quentin, Wilfried et Claire de m'avoir ouvert la voie, vous avez été des supers modèles. Pour rester dans le 410, à maman Neijla, Juliette et Raphaël, merci pour votre réconfort, et votre canap !!! Merci à Marie B, Bahar (traiteur à domicile) pour ces merveilleux cadeaux, Stéphanie, Alexia, Paul, Marie S., Bernadette, Jamel, Aurélien, Sophie, Danièle, Vincent : merci mon binôme et vive l'hydrochimie ! Merci à Dominique, Nora et Valérie G. grâce à qui la machine tourne !

Merci à Sylvie de m'avoir accueillie dans son équipe, une première fois en M1 puis pour cette thèse. Un grand merci à Joëlle, Maryse, Christelle, Katell, Thanh Thuy, Marie, Sarah, Alix, Jean Robert, Véronique, Jihane (et tous les autres que j'ai eu le plaisir de croiser pendant ces 4 ans) pour votre bonne humeur et les supers repas de noël et d'été.

Mes amis et ma famille,

Merci à mes amis d'enfance, géologues, handballeurs de m'avoir accompagnée toutes ces années et de m'avoir changé les idées quand il le fallait. Ça m'a tellement touché de vous voir tous là (ou presque) le jour J, je vous adore.

Merci à mes parents pour leur soutien et leur amour dans les bons et les moins bons moments…. Merci maman pour toutes ces années où tu as su m'écouter et me réconforter et merci pour cette mission de terrain de fou perdu dans le maïs. Merci papa de m'avoir encouragé à faire une thèse et de l'avoir lu en entier !
Merci à ma belle-famille pour leur compréhension et leur soutien dans la dernière ligne droite et merci pour ce super pot que vous m'avez préparé !

Enfin, merci à mon Loulou pour toutes ces années à me supporter (avant et pendant la thèse !!). Merci pour ton amour et toutes tes petites attentions, jusqu'à me suivre sur le terrain. Tu as été un super coach et c'est grâce à toi que j'y suis arrivée. Maintenant, c'est une nouvelle vie qui commence…

A tous, merci

Résumé

L’azote nitrique, largement dérivé des activités anthropiques pose un réel problème pour la santé et l'environnement lorsqu'ils se retrouvent dans le milieu naturel, en particulier lorsque la ressource est destinée à la production d’eau potable. Déterminer l'origine de ces nitrates est alors une première étape indispensable pour assurer ensuite une meilleure gestion de ces ressources en eau. C’est dans ce but qu’une approche multi-traceurs originale a été développée sur la source karstique du Marseillon, située dans le Sud-Ouest de la France et exploitée pour l’eau potable. Ces traceurs ont pu s’appuyer sur une stratégie d’échantillonnage menée à différentes échelles spatiales (du régional à l’étude du forage) et temporelles (du suivi mensuel au suivi horaire). Les outils hydrodynamiques et géochimiques ont mis en évidence une contribution importante d’une eau pauvre en nitrate à l’alimentation de la source. Les outils isotopiques ($\delta^{15}N\text{-}NO_3$, $\delta^{18}O\text{-}NO_3$ et $\delta^{11}B$) et microbiologiques ont permis d’identifier une connexion hydraulique entre les eaux de surface et la source du Marseillon, favorisée pendant les épisodes de crues des eaux de surface. Les outils de datation ont mis en évidence une hétérogénéité de la recharge de la source avec un pôle ancien (antérieur à 1940) et un pôle actuel caractérisé par des nitrates d’origine organique et des contaminations fécales humaines et animales.

Les résultats obtenus ainsi que la démarche développée dans ce travail de thèse ont permis de dresser le cadre stratégique d’un guide méthodologique, accessible aux plus grand nombre d’acteurs de l’eau, pour la détermination de l’origine des nitrates dans les eaux souterraines.

Abstract

Nitrate is widely derived from anthropogenic activities. When it reaches groundwater bodies, it becomes an environmental issue especially when the resource is used for drinking water supply. The determination of nitrate sources is thus the first step in water restoration and preservation management. An innovative multi-indicators approach has been used in Marseillon karstic spring (Southwest of France) which is considered as a strategic resource for drinking water supply. A spatial and temporal multi-scale sampling plan has been carried out in surface waters and groundwater. Hydrodynamic and geochemical tools helped to highlight an important contribution of deep water origin (i.e.: low nitrate concentration) in spring alimentation. Isotopic (δ^{15}N-NO_3, δ^{18}O-NO_3 and δ^{11}B) and microbiological tools have allowed identifying a hydraulic connection between surface water and the spring. This connection seems to be more important during the river's flood events. Water dating shows a heterogeneous recharge of Marseillon spring with old water (<1940) mixed with current water characterized by nitrate derived from organic sources and fecal contamination originated from both human and animal wastes. This original multi-tracers approach developed in this thesis improves the knowledge on the nitrate origin determination and can be seen as a methodological guide for drinking water management.

Sommaire

Résumé 7
Abstract 8

Chapitre 1 : Contexte de l'étude, plan d'échantillonnage 21
1.1 Le Bassin de l'Adour 22
1.1.1 Le bassin de l'Adour Un bassin agricole 23
1.1.2 Une ressource en eau diversifiée 24
1.1.3 Etat qualitatif des différentes masses d'eau 25
1.1.4 Des actions pour la protection de la ressource 27
1.2 Présentation de la Source du Marseillon 30
1.2.1. Exploitation de la ressource 31
1.2.2 Des concentrations en nitrates croissantes 33
1.2.3 Des épisodes de contamination fécale des eaux brutes 34
1.3 Le contexte géologique de la source du Marseillon 35
1.4 Le contexte de surface 40
1.4.1 Description du bassin versant du Gabas et de ses affluents 40
1.4.2 Le réseau de mesure de débits 42
1.4.3 Réseaux du suivi qualitatif 43
1.4.4 Usage des sols et irrigation 43
1.4.5 Conclusions sur le contexte de la source du Marseillon 46
1.5 Plan d'échantillonnage 46
1.5.1 Suivi mensuel (Marseillon, Banos, Gabas et Laudon) 47
1.5.2 Suivi horaire lors des crues du Gabas et du Laudon 50
1.5.3 Mesures et prélèvements dans le forage F1 51
1.5.4 Echantillonnage des eaux souterraines 51
1.5.5 Prélèvements ponctuels Drains, fossés et petits cours d'eau 53
1.5.6 Les pôles potentiels de nitrates 56

Chapitre 2 : Présentation des outils utilisés 61
2.1 Biogéochimie isotopique 62
2.1.1 Définition d'un isotope et du fractionnement isotopique 62
2.2 Isotopie du Nitrate 63
2.2.1 Le cycle de l'azote et fractionnement isotopique 64
2.2.2 Compositions isotopiques attendues pour les différents pôles de nitrates 66
2.2.3 Limites de l'utilisation des isotopes des nitrates 67
2.2.4 Prélèvements, conditionnement et méthodes d'analyses 68
2.3 La composition isotopique du Bore : $\delta^{11}B$ 69
2.3.1 Traceurs des contaminations anthropiques 70
2.3.2 Limites d'utilisation de l'isotopie du bore 72
2.3.3 Prélèvements, conditionnement et méthodes d'analyses 72
2.4 Des traceurs microbiologiques spécifiques 74
2.4.1 Les *Bacteroidales* 74
2.4.2 Bactériophages ARN-F spécifiques 75
2.4.3 Prélèvements, conditionnement et méthodes d'analyses 77

2.5 Outils de Datation des Eaux 78
2.5.1 Principe 79
2.5.2 Limites 80
2.5.3 Prélèvements, conditionnement et méthodes d'analyses 81
2.6 Synthèse des prélèvements et analyses 83

Chapitre 3 : Caractérisation du compartiment de surface 87
3.1 Fonctionnement hydrologique 87
3.2 Caractérisation géochimique 89
3.2.1 Profils en long des concentrations en nitrates du bassin versant du Gabas 90
3.2.2 Evolution temporelle de la chimie du Gabas et du Laudon 92
3.3 Origine de la contamination en nitrate en surface 100
3.3.1 Observation du rapport NO_3^-/Cl 104
3.4 Caractérisation des pôles de nitrates 108
3.4.1 Caractérisation isotopique des eaux de surface 112
3.4.2 Isotopie du Bore: $\delta^{11}B$ 117
3.4.3 Analyse des marqueurs Microbiologiques 121
3.5 Conclusions sur le compartiment de surface 127

Chapitre 4 : Caractérisation spatiale des contaminations en nitrates des eaux souterraines 131
4.1 Fonctionnement des masses d'eau souterraines à l'échelle régionale 131
4.1.1 La notion de masse d'eau souterraine 131
4.1.2 État de l'art sur les âges des eaux 134
4.1.3 Caractérisation chimique des eaux souterraines à l'échelle régionale 135
4.1.4 Conclusions sur le fonctionnement géochimique 141
4.2 Evolution spatiale des concentrations en nitrates des eaux souterraines 141
4.3 Zoom sur l'anticlinal d'Audignon 145
4.3.1 Caractérisation spatiale des concentrations en nitrate 145
4.3.2 Evolution temporelle des concentrations en nitrate 146
4.3.3 Observation des niveaux piézométriques 152
4.4 Caractérisation isotopique des nitrates des eaux souterraines 154
4.5 Conclusions sur la contamination en nitrate des eaux souterraines régionales 160
4.6 Evolution de la qualité de la colonne d'eau du F1 161
4.6.1 Examen vidéo de la colonne d'eau 164
4.6.2 Diagraphies de flux 165
4.6.3 Diagraphies de température, conductivité et oxygène dissous 167
4.6.4 Résultats des prélèvements : pH, conductivité et température, O_2 et Redox 171
4.6.5 Résultats : Concentrations des éléments majeurs 173
4.7 Conclusions du chapitre 4 176

Chapitre 5 : Hydrodynamique et géochimie du Marseillon 181
5.1 Evolution de la piézométrie du Marseillon 181
5.1.1 Variation saisonnière 181
5.1.2 Comportement hydrodynamique en pompage 183
5.1.3 Réponse de la piézométrie à la pluviométrie 185

5.2 Etude des chroniques Haute Fréquence : piézométrie, conductivité et concentrations en nitrate 187
5.2.1 Observation des chroniques 187
5.2.2 Analyses statistiques 190
5.3 Variabilité mensuelle 192
5.3.1 Variabilité journalière 202
5.3.2 Suivi horaire des eaux de la lagune (en période de pluie) 204
5.3.3 Observation des suivis mensuels et horaires en ACP 207
5.4 Caractérisation isotopique des nitrates du Marseillon 210
5.5 Apport de l'isotopie du bore 216
5.6 Apport des outils microbiologiques 217
5.6.1 Résultats des marqueurs classiques (Entérocoques et *E. Coli*) 217
5.6.2 Discussion sur les indicateurs classiques 221
5.6.3 Résultats des marqueurs alternatifs (Bactéroidales et bactériophages) 222
5.6.4 Résultats du test marqueurs « canards » 226
5.7 Conclusions sur le chapitre 5 227

Chapitre 6 : Quantification de l'alimentation du Marseillon 231
6.1 Résultats des mesures de Datation (CFCs et SF6) 231
6.1.1 Calculs de mélanges 233
6.1.2 Validation des taux de mélange 235
6.2 Calculs de mélanges basés sur les $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des nitrates 240
6.2.1 Principe du modèle SIAR 240
6.2.2 Choix des données d'entrées 241
6.2.3 Résultats du modèle 244

Conclusion Générale et Perspectives 249

Bibliographie 259

Annexe 1 - Article Briand *et al.* 269
Annexe 2 – Protocole détaillé de l'analyse de la composition isotopique des nitrates 275
Annexe 3 – Principe de l'ACP 277
Annexe 4 – Protocole de traçage artificiel 281

Liste des figures 287

Liste des tableaux 295

Introduction

Introduction

Si les nitrates sont essentiels au développement des végétaux, une mauvaise gestion des apports azotés associée à des sols perméables et des aquifères peu profonds mènent bien souvent à une dégradation de la qualité des eaux souterraines. L'augmentation des concentrations en nitrate dans les eaux souterraines est une problématique incontournable de ce siècle.

L'augmentation des teneurs en nitrates dans les systèmes aquatiques engendre alors des phénomènes d'eutrophisation (développement algal puis asphyxie du milieu) du fait d'une trop grande disponibilité de l'azote et du phosphore. Les nitrites, qui dérivent des nitrates dans certaines conditions réductrices, sont toxiques pour les organismes vivants. Des concentrations importantes en nitrate engendrent donc des maladies chez les poissons et autres organismes aquatiques mais aussi chez les êtres humains et plus particulièrement les femmes enceintes et les bébés (méthémoglobinémie infantile, risques de cancers de l'estomac). En Europe, la norme de potabilité est fixée à 50 mg NO_3^-/L (Directive Européenne 98/83/CE). La directive Nitrate (1991) et la directive cadre sur l'eau (2000) visent à réduire les concentrations en nitrate dans les systèmes aquatiques. L'identification des sources de nitrate mais aussi la compréhension des voies de transferts, parfois complexes, depuis le lieu de production jusqu'aux eaux souterraines constituent la première étape vers la protection ou la restauration de la qualité de la ressource.

L'objectif de cette thèse est de tester une approche multi-traceurs pour la détermination de l'origine des nitrates dans les eaux souterraines applicable dans des contextes différents, accessible aux plus grand nombre de gestionnaires de l'eau. Ce travail s'appuie sur l'étude de la Source du Marseillon, située dans le Sud-Ouest de la France (département des Landes). Cette source correspond à un exutoire naturel des calcaires du Crétacé qui affleurent au sommet de l'anticlinal d'Audignon et qui présentent des signes de karstification (dissolution de la roche carbonatée). La source est exploitée pour la production en eau potable grâce à deux forages de 106 et 35 m de profondeur disposés de part et d'autre d'une lagune et alimentent ainsi une vingtaine de communes soit 6000 m^3/j en moyenne. La qualité de cette eau et les importants débits produits font de la source du Marseillon une ressource stratégique pour la région Sud-Adour. Les différents suivis qualitatifs ont montré une augmentation

significative des concentrations en nitrate depuis les années 1970, passant ainsi de 5 mg/L à des valeurs oscillant autour de 25 mg/L aujourd'hui. De plus, des épisodes de contaminations fécales sont détectés sur les eaux brutes du Marseillon, ce qui traduit une vulnérabilité vis-à-vis du compartiment de surface.

La zone d'étude est largement consacrée à l'agriculture (principalement maïs et élevage de canards). Les sources de nitrates sont alors multiples (engrais minéraux et organiques, effluents d'élevages et eaux usées domestiques).

Le caractère karstique des calcaires à l'affleurement constitue une vulnérabilité accrue des eaux souterraines vis-à-vis de ces pollutions de surface, notamment via l'infiltration potentielle des cours d'eau (rivière du Gabas et ruisseau du Laudon) qui circulent sur ces réservoirs à proximité de la source du Marseillon.

Afin de comprendre les potentielles sources et voies de transferts des nitrates une approche originale pluridisciplinaire a été développée. Ainsi, les isotopes stables de l'azote et de l'oxygène des nitrates ainsi que du bore sont utilisés pour déterminer l'origine des nitrates. Ces outils reposent sur le fait que les différentes sources de nitrates sont généralement caractérisées par des signatures isotopiques différentes et que les processus conduisant à la production ou la consommation de nitrate sont associés à des fractionnements isotopiques bien caractérisés. Les isotopes du bore permettent alors une discrimination des contaminations d'origine humaine ou animale non discernables par l'utilisation seule des isotopes des nitrates. Ce couplage de traceurs isotopiques a fait l'objet de nombreuses études (Ladouche *et al*. 2003 ; Widory *et al.*, 2004, 2005, 2013 ; Seiler 2005) et projets scientifiques (ISONITRATE Demonstration project).

L'originalité de l'approche testée dans ce travail de thèse a été d'utiliser, en complément des outils isotopiques, des marqueurs microbiologiques afin de caractériser l'origine des contaminations fécales détectées dans les eaux du Marseillon (Briand *et al*., 2013). En effet, les Bactéroidales et les bactériophages sont des microorganismes d'origine fécale qui présentent une spécificité vis-à-vis de l'hôte dont ils proviennent. Ainsi on peut alors distinguer des contaminations d'origine humaines ou animales, voir même, du type d'animaux (ruminants ou porcins).

Enfin, des mesures de gaz dissous (CFCs et SF6) ont été réalisées afin de déterminer le temps de résidence de l'eau captée à Marseillon. Si la recharge d'un aquifère peut être hétérogène, surtout dans un contexte karstique du fait des différences de porosité (matricielle vs fracture),

les concentrations de ces gaz permettent de déterminer un âge apparent du mélange et de quantifier la proportion d'eau récente dans l'alimentation d'une source ou d'un captage. Ces informations sont primordiales pour comprendre l'origine et la dynamique des nitrates et d'envisager des mesures de restauration de la qualité de l'eau adaptées.

Ces outils s'appuient sur une stratégie d'échantillonnage menée à différentes échelles spatiales et temporelles, octobre 2010 et janvier 2013, sur les eaux du Marseillon, mais aussi sur les eaux souterraines et superficielles régionales.

Le premier chapitre de ce manuscrit s'attache à présenter le contexte de l'étude, tout d'abord à l'échelle du bassin versant de l'Adour puis le contexte souterrain et superficiel de la Source du Marseillon et enfin le plan d'échantillonnage qui a été mené.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des outils utilisés dans cette étude, les principes sur lesquels se basent les traceurs mais aussi leurs limites, ainsi que les précautions de prélèvement et les méthodes d'analyses sont développés.

Le troisième chapitre s'intéresse à la caractérisation des contaminations du compartiment de surface en s'appuyant sur le suivi temporel des deux cours d'eau de la zone d'étude. Le chapitre 4 est consacré à la caractérisation spatiale de la contamination en nitrates des eaux souterraines, de l'échelle régionale à l'échelle très locale. L'évolution temporelle de la qualité des eaux du Marseillon est présentée dans le chapitre 5, à l'échelle pluriannuelle mais aussi à un pas de temps horaire lors du suivi des crues. Enfin, le chapitre 6 propose une approche quantitative des différents pôles d'alimentation de la source du Marseillon grâce à des outils de datation des eaux et d'un modèle de mélange basé sur les isotopes (SIAR).

Chapitre 1 : Contexte de l'étude, plan d'échantillonnage

Chapitre 1 : Contexte de l'étude, plan d'échantillonnage

La source du Marseillon est située dans le bassin de l'Adour (Sud-Ouest de la France, Figure 1-2). Afin de comprendre le contexte de cette étude, une présentation à l'échelle du bassin de l'Adour débute le chapitre 1.

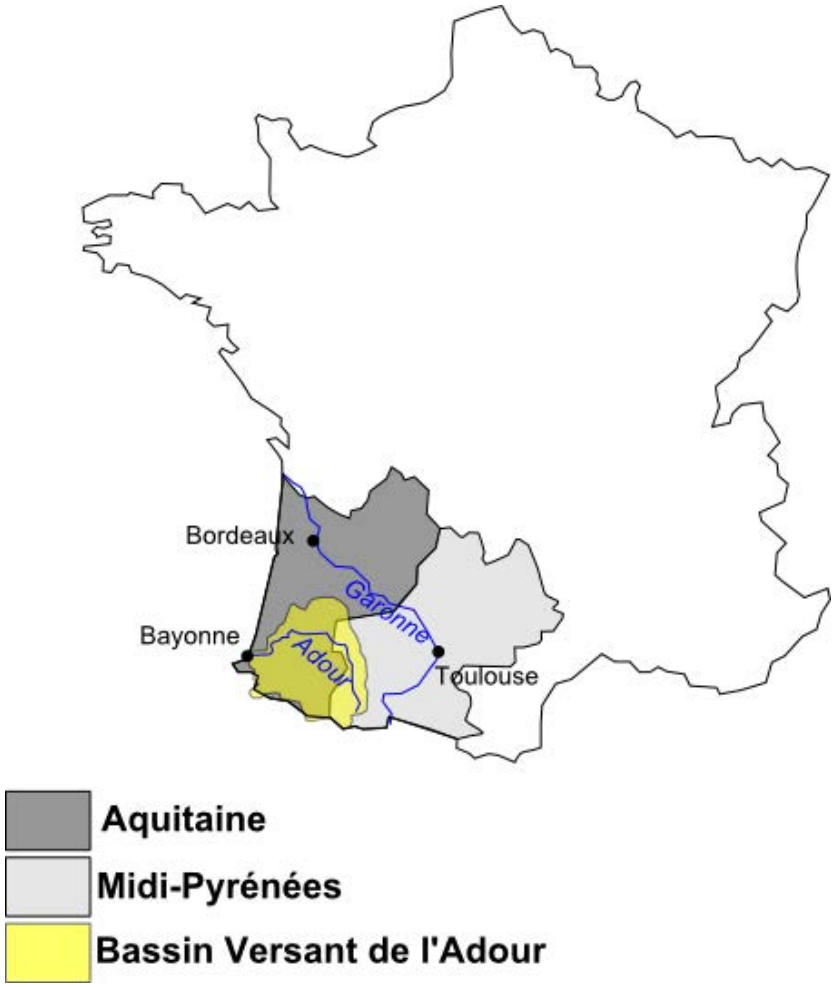


Figure 1-1 : Localisation du bassin versant de l'Adour, des régions Aquitaine et Midi-Pyrénées et des fleuves Garonne et Adour.

1.1 Le Bassin de l'Adour

Le bassin de l'Adour couvre 16 880 km^2 et s'étend sur les régions Aquitaine et Midi-Pyrénées, pour une population d'un peu moins de 1 070 000 habitants, principalement répartis dans les villes de Pau, Bayonne, Tarbes, Mont de Marsan, Dax et Lourdes (site internet de Agence de l'Eau Adour Garonne, Figure 1-2).

Le bassin de l'Adour bénéficie d'un double climat, de type océanique sur la partie centrale et littorale et de type montagnard dans les Pyrénées.

Il est caractérisé par des ressources en eau importantes et diversifiées avec un réseau hydrographique développé et des nappes superficielles et profondes (Atlas de l'eau du Bassin de l'Adour, 2011).

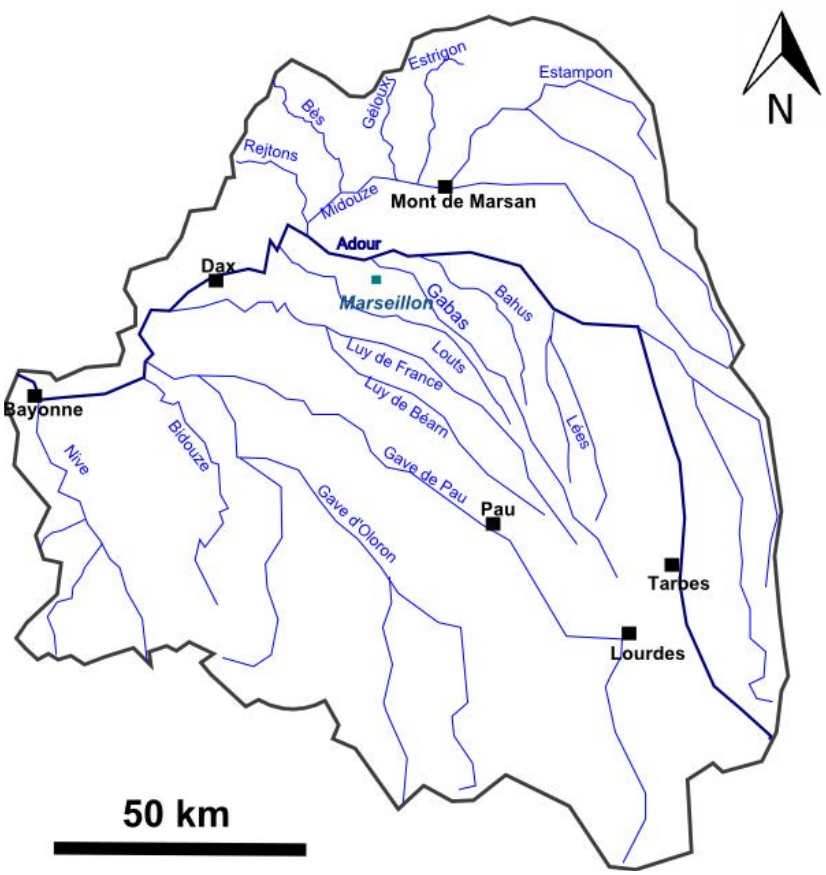


Figure 1-2 : Carte du bassin versant de l'Adour, du réseau hydrographique et localisation des villes principales

1.1.1 Le bassin de l'Adour Un bassin agricole

L'activité socio-économique du bassin versant de l'Adour est marquée par une activité agricole affirmée avec 49 % de surfaces agricoles, 28 400 exploitations pour une surface agricole utilisée (SAU) de 724 000 ha (Atlas de l'eau du Bassin de l'Adour, 2010).

La culture du maïs est généralisée à l'ensemble du bassin et représente 40 % des cultures qui s'étendent sur 278 000 ha (recensement agricole de 2000). Les élevages sont organisés par secteurs (Figure 1-3). Ainsi, les élevages bovins qui représentent 62 % de l'ensemble des élevages du bassin, souvent associés aux élevages porcins qui eux ne représentent que 8%, sont principalement présents dans le « piémont » et les « coteaux béarnais ». Tandis que les zones « Adour et coteaux landais » et « l'aval du bassin » sont spécialisées dans la volaille et les canards gras qui représentent 15 % des élevages. Quant aux ovins, ils constituent 17% du total mais sont restreints aux zones de montagnes.

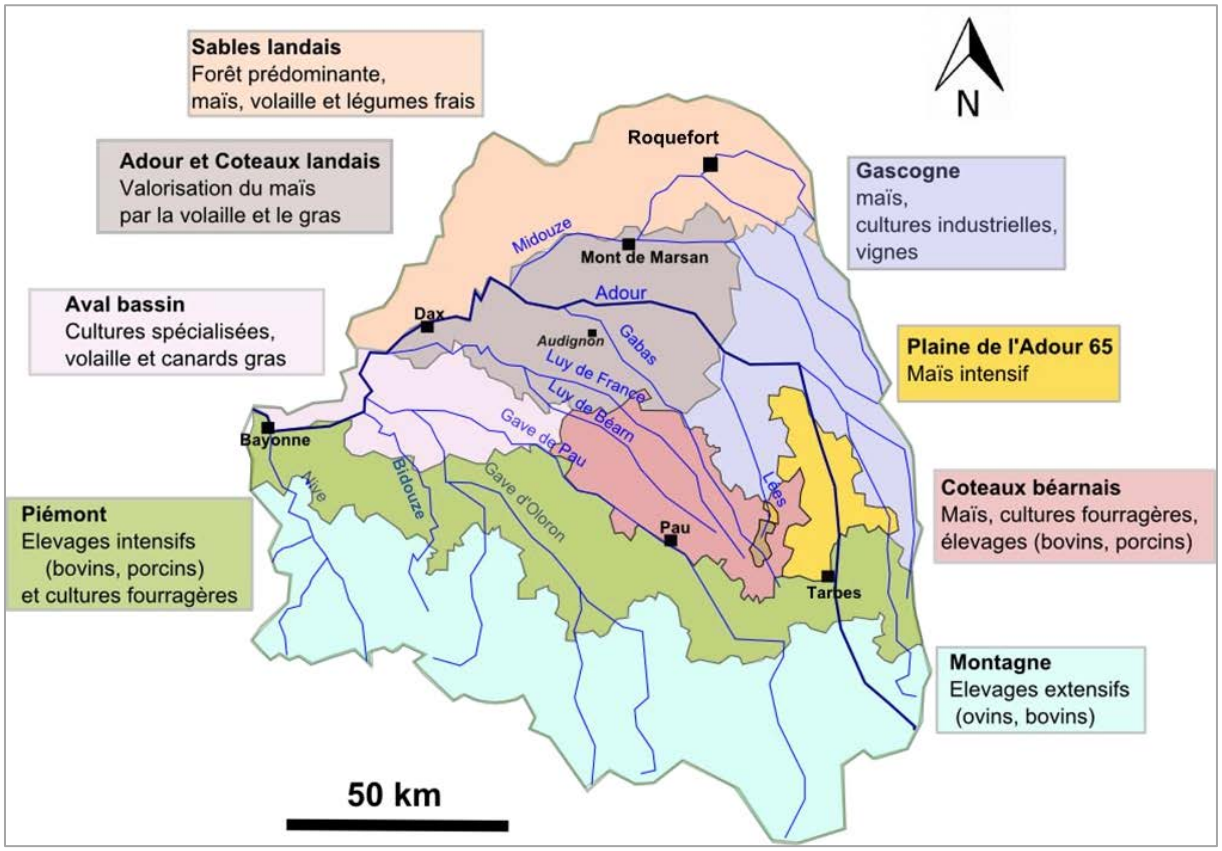


Figure 1-3 : Répartition des principaux agrosystèmes du bassin de l'Adour (d'après l'Atlas de l'eau du Bassin de l'Adour, 2011)

1.1.2 Une ressource en eau diversifiée

Les eaux de surface

L'Adour est un fleuve du bassin aquitain qui s'écoule dans le Sud-Ouest de la France sur 309 km de long. Il traverse les départements des Hautes- Pyrénées (65) où il prend sa source, du Gers (32), des Landes (40) aux Pyrénées Atlantiques (64) où il rejoint l'Atlantique (à Bayonne) (Figure 1-2). Ses principaux affluents sont les Lées, le Gabas, la Midouze, les Luys, les Gaves de Pau et d'Oloron et la Nive. De nombreux ouvrages de transfert et de stockage d'eau sont présents sur le territoire pour le soutien des débits et l'irrigation.

Les eaux souterraines

Le bassin de l'Adour comprend de nombreuses nappes souterraines principalement localisées dans la partie nord du bassin. Il s'agit de nappes superficielles mais aussi captives et parfois très profondes.

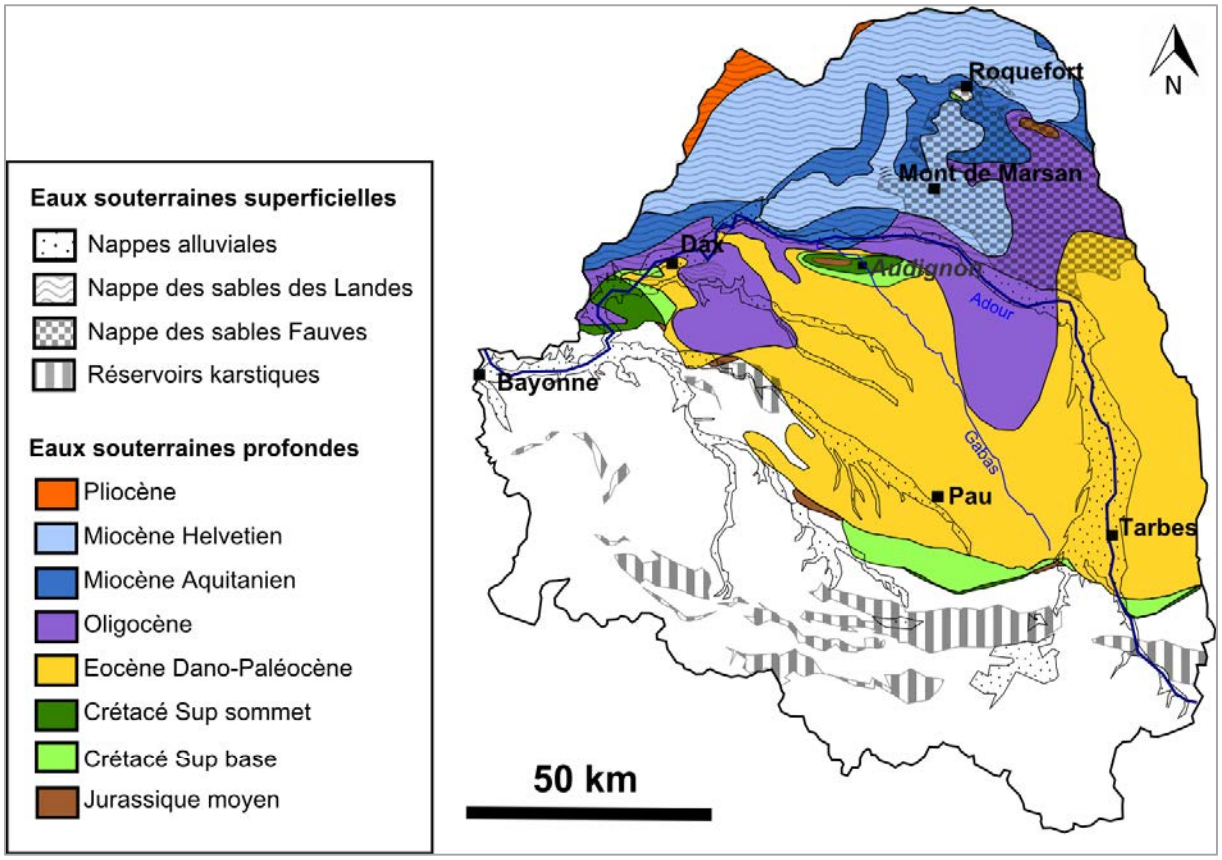


Figure 1-4 : Extensions des aquifères superficiels et captifs du Bassin de l'Adour (Atlas de l'eau du Bassin de l'Adour, 2011)

Les nappes souterraines superficielles sont principalement présentes dans la partie nord du bassin et se distinguent en 3 types (Atlas de l'eau du Bassin de l'Adour, 2011, Figure 1-4) :

- La nappe des **Sables des Landes** (au Nord-Ouest)
- La nappe des **Sables Fauves** (au Nord-Nord-Est)
- Les **nappes alluviales, des vallées de l'Adour**, du gave de Pau, gave d'Oloron et des vallées de l'Arros, de la Midouze et de la Nive
- Les **réservoirs karstiques pyrénéens** des calcaires crétacés et des chaînons Pyrénéens qui renferment des ressources importantes drainées par des émergences de fort débit.

Sous ces formations superficielles, on trouve un système aquifère multicouche. Ces nappes captives, qui peuvent atteindre plusieurs milliers de mètres de profondeur affleurent également à la faveur des structures anticlinales d'Audignon, Roquefort et les formations diapiriques de Dax. On distingue successivement cinq aquifères intéressants (Atlas de l'eau du Bassin de l'Adour, 2011 ; Douez, 2007 ; Négrel *et al*., 2006) allant du Miocène au Crétacé. Les formations superficielles et les cours d'eau sont particulièrement utilisés pour l'irrigation. L'alimentation en eau potable est préférentiellement assurée par l'exploitation des nappes souterraines et principalement les nappes captives et profondes. Cependant, la nappe alluviale de l'Adour et des Gaves, des sables fauves et également les eaux de l'Adour sont utilisées pour l'AEP lorsqu'il n'y a pas de ressources profondes disponibles et accessibles.

1.1.3 Etat qualitatif des différentes masses d'eau

Eaux de surface

Le suivi qualitatif des eaux de surface s'appuie sur 195 stations (en 2011) dans le cadre de réseaux départementaux. Les résultats datant de 2008-2009 montrent une hétérogénéité de la qualité des eaux vis-à-vis des nitrates (Figure 1-5).

Les secteurs les plus exposés sont les secteurs de coteaux de la partie centrale du bassin et le secteur Gascogne. Cela peut être attribué à la présence de culture intensive du maïs et des différents élevages (Figure 1-3). L'Adour et la Midouze présentent une qualité globalement moyenne avec une amélioration vers l'aval. Les affluents rive gauche de l'Adour (Lees, Gabas, Louts et Luy) sont caractérisés par des indices « mauvais » à « médiocres » tandis que les autres affluents du bassin, alimentés par des zones montagneuses, dont la Nive, la Bidouze et les Gaves présentent des indices « bons » à « très bons ».

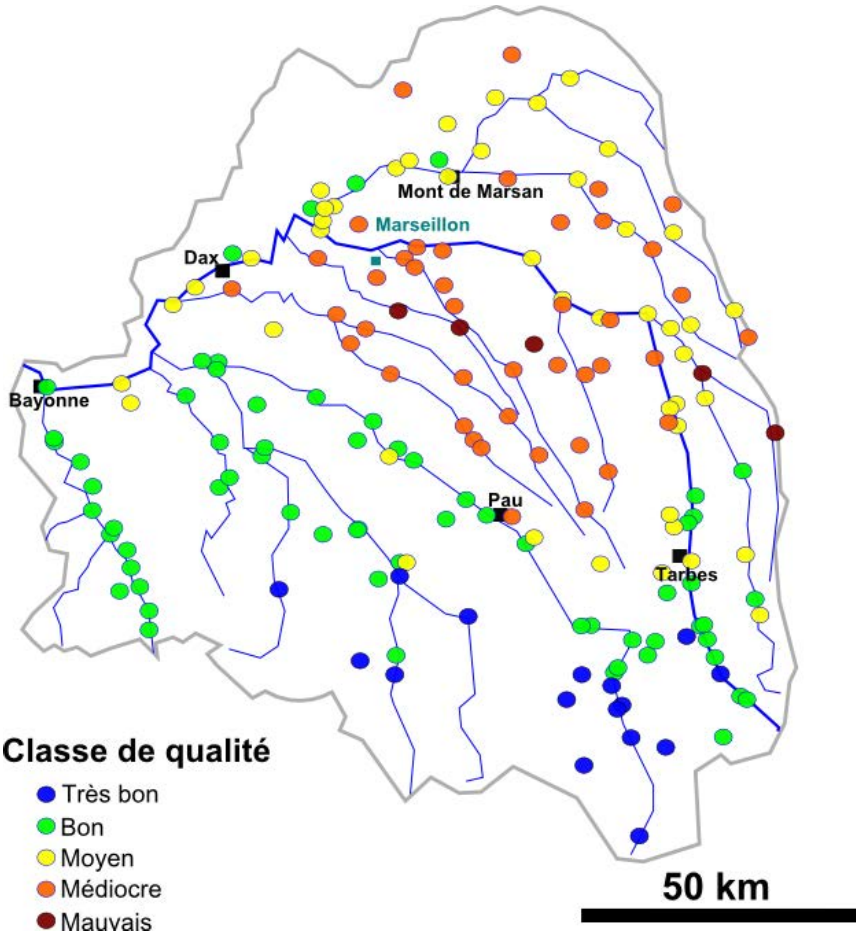


Figure 1-5 : Classe de qualité des eaux de surface vis à vis des nitrates pour 2008-2009 (Système d'évaluation de la qualité des eaux, modifié d'après l'Atlas de l'eau du Bassin de l'Adour, 2011)

Eaux souterraines

- Les **masses d'eau souterraine superficielles** ou libres (nappes alluviales, nappes des sables des Landes, sables fauves, molasses et alluvions anciennes) présentent un état chimique **mauvais** à l'exception de la zone de montagne et de piémont,
- Les **masses d'eau souterraine profondes** ou captives, naturellement protégées par une couche imperméable sont caractérisées par un **bon** état chimique. Néanmoins, dans les zones d'affleurement, les aquifères ont des caractéristiques de nappes libres et sont alors exposés aux contaminations de surface. Les nappes de l'Eocène et du Crétacé sont particulièrement sensibles aux nitrates et aux pesticides dans leurs parties libres qui présentent, de plus, des formes de karstification dues à la dissolution des formations carbonatées conduisant à des systèmes d'écoulements souterrains préférentiels.

Les masses d'eau souterraine superficielles mais aussi les parties affleurantes des aquifères captifs sont fortement menacées par les activités de surface, principalement agricoles et la qualité des cours d'eau avec lesquels elles sont en relation. Les causes de dégradations détectées sont les nitrates et les pesticides. Face à ce constat, de nombreux programmes d'actions ont vu le jour dans le but de limiter l'impact de ces contaminations et de restaurer ou de préserver l'état des ressources.

1.1.4 Des actions pour la protection de la ressource

Le Nord du bassin de l'Adour est délimité en trois zones d'actions : le Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) de la Midouze, le SAGE Adour Amont et le Plan de Gestion des Eaux (PGE) des Luys-Louts (Figure 1-6).

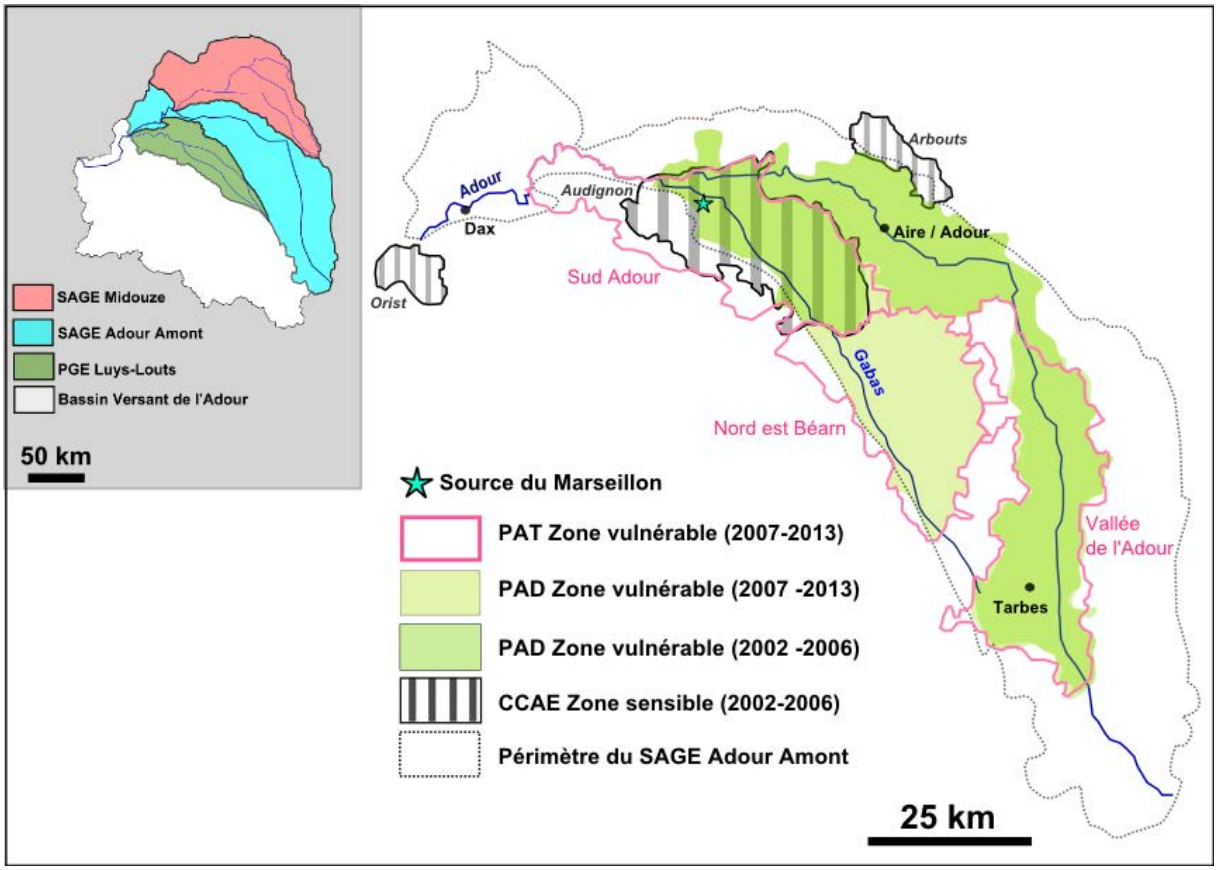


Figure 1-6 : Délimitation des SAGE Midouze, Adour Amont et du PGE Luys-Louts, ainsi que des zones des PAT (Plan d'Actions Territoriale), PAD (Programme d'Actions Départementales), CCAE (Convention Cadre Agriculture et Environnement) du SAGE Adour Amont. (Modifié d'après Pollution diffuse d'Origine Agricole, Programmes d'actions et bilans, 2008)

Dans le cadre du SAGE Adour Amont, qui fût adopté en 1999 (le premier en France) de nombreux programmes d'actions ont été mis en place, à différentes échelles et avec des objectifs et des acteurs différents (Figure 1-6). Ces programmes s'appuient entre autres, sur :

- la Directive Européenne de 1975 concernant la qualité requise des eaux superficielles destinées à la production d'eau d'alimentation. Elle définit les exigences de qualité de l'eau potable (normes de qualité) et les procédés de traitements types.
- la Directive européenne « Nitrates » du 12 décembre 1991 prévoyant un programme de surveillance de la qualité des eaux et la délimitation de « zones vulnérables ».

Parmi ces programmes on compte, les Programmes d'Actions Départementales (PAD), les Plans d'Actions Territoriaux (PAT) et la Convention Cadre Agriculture et Environnement (CCAE) dont les principes sont présentés brièvement ci-dessous.

Les Programmes d'Actions Départementales (PAD) en zones vulnérables

Ces programmes sont définis par des arrêtés préfectoraux et portés par les chambres d'Agriculture. Ils sont appliqués sur des zones définies comme « vulnérables ». Les premières délimitations voient le jour en 1994 puis sont modifiées en 2002 (Figure 1-6). Elles concernent dans un premier temps les communes dont les eaux superficielles ou souterraines sont contaminées par des nitrates d'origine agricole avec des concentrations supérieures à 50 mg/L, ou entre 40 et 50 mg/L présentant une tendance à l'augmentation. En 2007, dans une logique de gestion de bassin versant, le zonage est étendu aux communes appartenant aux bassins dont certaines étaient déjà classées.

Ces PAD consistent en des mesures d'accompagnement et de sensibilisation dont certains des objectifs sont :

- l'établissement de plans de fumure (apport de fumier) prévisionnels et de cahiers d'épandage,
- la limitation d'apports d'azote organique,
- la pratique d'un raisonnement à l'échelle de la parcelle agricole,
- le respect des périodes d'épandages et d'interdictions,
- le respect des conditions de stockage et d'épandage des effluents.

Les Plans d'Actions Terrioriaux (PAT) en zones vulnérables

Ces actions, en partie financées par l'Agence de l'Eau Adour Garonne dans le cadre de programmes multi-acteurs, ont pour objectif de lutter contre la pollution diffuse par les nitrates et les pesticides. Elles passent par :

- la réduction des pollutions à la source,
- la mise en place d'actions sur des territoires restreints (rapport coût/efficacité des mesures),
- la création d'une solidarité de Bassin (en rapprochant les acteurs de l'eau potable de ceux du développement agricole) pour favoriser les politiques préventives ou curatives.

Sur le périmètre du SAGE Adour amont il existe trois zones de PAT : Sud Adour, Nord-est Bearn et Vallée de l'Adour (Figure 1-6).

La convention cadre agriculture et environnement (CCAE)2002-2006 Landes

Signée en 2002 entre la **Chambre d'Agriculture** et le Conseil Général des Landes (**CG40)** pour une période de 5 ans, elle est destinée à la protection de la qualité de l'eau pour la sécurisation de la ressource en **eau potable**, en conciliant agriculture et respect de l'environnement.

Elle s'applique à trois zones prioritaires ne possédant pas de ressources de substitution, **Audignon, Orist** et **Arbouts** (Figure 1-6) et s'appuie sur un réseau de surveillance en 7 points pour les rivières et en 16 points sur les eaux souterraines.

Les programmes d'actions concernent la gestion :

- des effluents d'élevage,
- des intrants fertilisants et phytosanitaires,
- des boues de station d'épuration (STEP),
- de l'irrigation raisonnée.
-

L'objet de notre étude fait partie de ces zones définies comme « sensibles » ou « vulnérables ». En effet, la source du Marseillon est inscrite dans le bassin versant du Gabas, fortement impacté par les pollutions d'origine agricole. De plus, elle correspond à la partie libre des calcaires du Crétacé et est donc vulnérable aux pollutions de surface, notamment via les cours d'eau qui circulent sur ces calcaires karstifiés.

La suite de ce chapitre est destinée à la présentation de la source du Marseillon et de la problématique qui a déterminé notre stratégie d'étude.

1.2 Présentation de la Source du Marseillon

La source du Marseillon est située au Nord de la commune d'Audignon, dans le département des Landes, en région Aquitaine (Figure 1-7).
Elle fait partie du territoire de la Chalosse, (région Sud Aquitaine) qui présente des paysages vallonnés et verdoyants, morcelés par un réseau hydrographique développé.

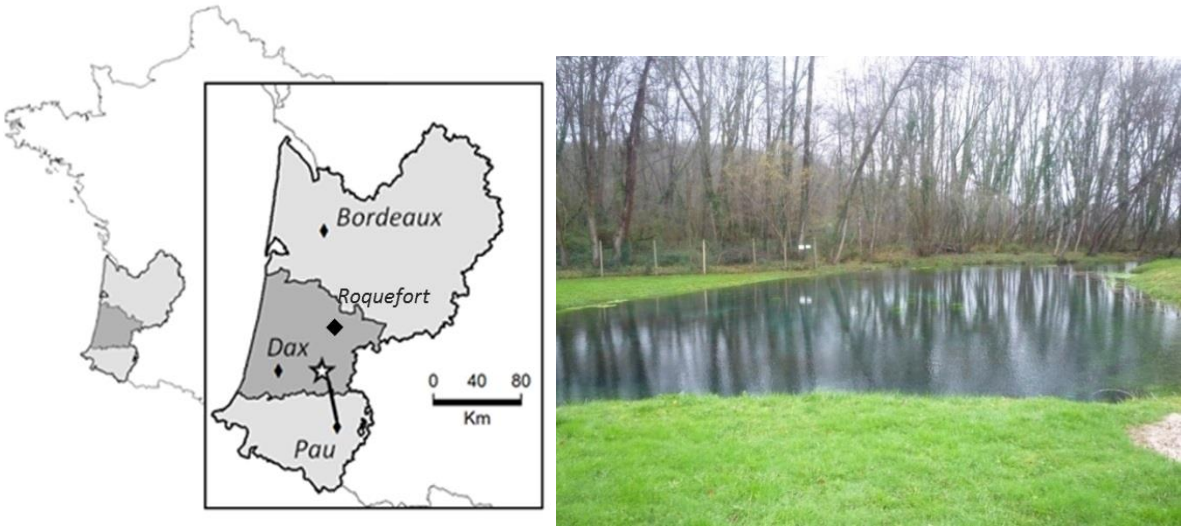


Figure 1-7 : Carte de France et zoom sur la région Aquitaine pour la localisation de la zone d'étude (étoile) et photographie de la lagune du Marseillon

La source du Marseillon émerge par des griffons et forme un plan d'eau qui sera appelé « lagune » dans ce document, de 2 à 3 m de profondeur. Le débit de la source est estimé à 170 l/s (Oller, 1986 ; data UPMC 2011) et l'eau est caractérisée par une température constante de 16°C qui témoigne d'une origine profonde d'une partie, au moins, des eaux du Marseillon.

La source du Marseillon est caractérisée par une très bonne qualité de ces eaux, ce qui en fait une ressource importante pour la production d'eau potable. En effet, elle est exploitée par le Syndicat Intercommunal des Eaux du Marseillon (SIEM) pour l'alimentation en eau potable de 9 400 habitants, soit 23 communes. Cela représente un débit de production qui varie entre 4500 et 6500 m^3/j selon les besoins. Chaque année ce sont donc 2 500 000 m^3 d'eau potable qui sont produits par le SIEM (SIEM, comm. pers).

1.2.1. Exploitation de la ressource

La station du Marseillon a été construite dès 1941 autour de la résurgence naturelle. Outre la **lagune**, dont la forme a été artificialisée au fil du temps, la station comporte plusieurs ouvrages (puits et forages) pour la production de l'eau potable (Figure 1-8, Figure 1-9)

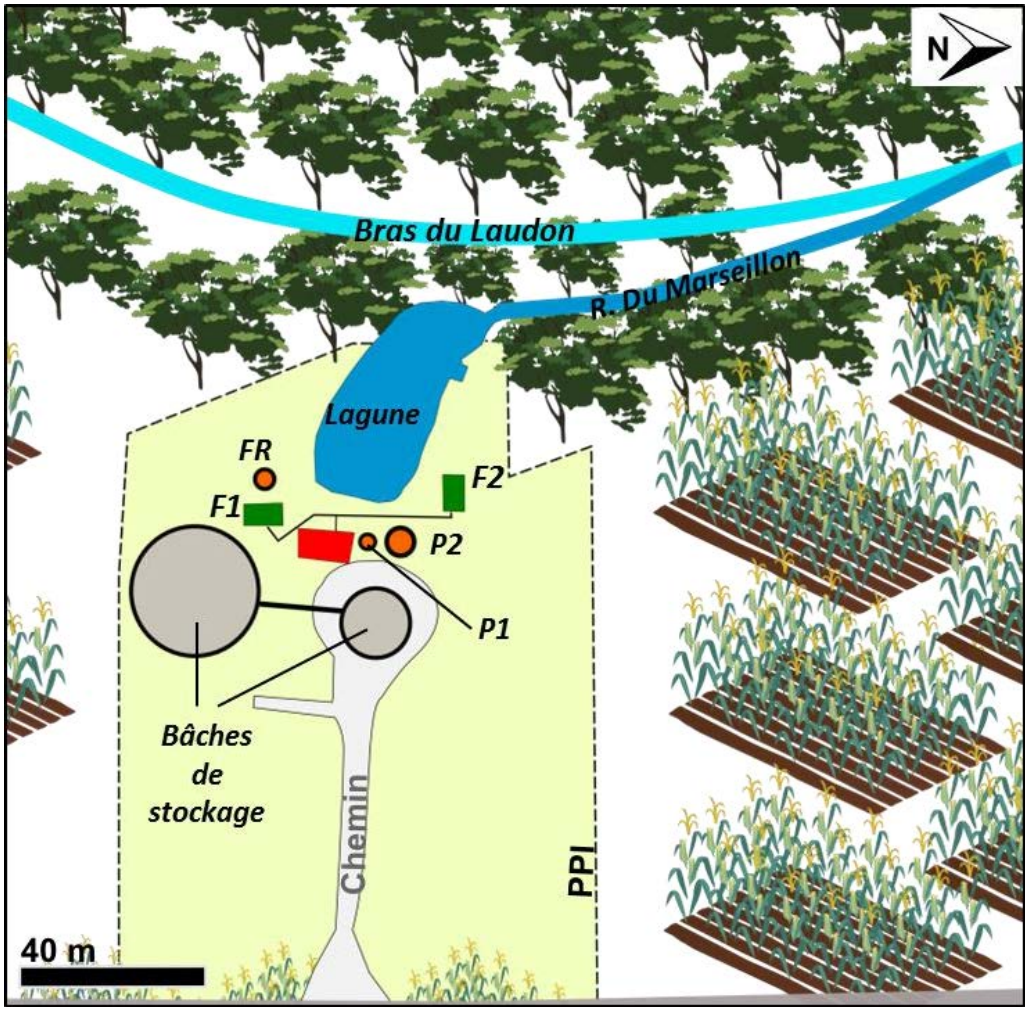


Figure 1-8 : Plan de la station du Marseillon et de son périmètre de protection immédiat (PPI) et les différents ouvrages (F1, F2, P1, P2 et FR) ainsi que la lagune et le réseau hydrographique.

- Le puits **P1** (*code BSS 09782X0006/P1)* est le premier ouvrage, construit sous l'occupation allemande en 1941, il mesure 3 m de profondeur et est positionné au-dessus de griffons productifs.
- Un second puits **P2** (*code BSS 09782X0022/P2)* est réalisé en 1968, afin d'augmenter la production d'eau potable. Il mesure également 3m de profondeur et est situé à une quinzaine de mètres du P1.
- Un forage de reconnaissance **FR (ou F0)** (*code BSS 09782X0023/F0)* est réalisé en 1990, jusqu'à 78 m afin de repérer les niveaux producteurs. Le forage n'est pas exploité et est laissé nu, sans tubage (Figure 1-9).
- En 1991, le premier forage de production**, F1** (*code BSS 09782X0024/F1)* est réalisé. Il mesure 106 m de profondeur et son tubage est crépiné sur 4 niveaux différents (22-46 m, 52-64 m, 70-76 m et 88 – 100 m, Figure 1-9). Il traverse différentes formations carbonatées, plus ou moins argileuses dans les 20 premiers mètres et dolomitiques entre 81 et 94 m de profondeur.
- Un second forage, **F2** (*code BSS 09782X0025/F2)* est réalisé en 1993 pour soutenir la production et assurer une ressource supplémentaire en cas de problème sur le F1. Il ne mesure que 35 m et ne présente qu'un seul niveau de crépine de 24 à 35 m (Figure 1-9).

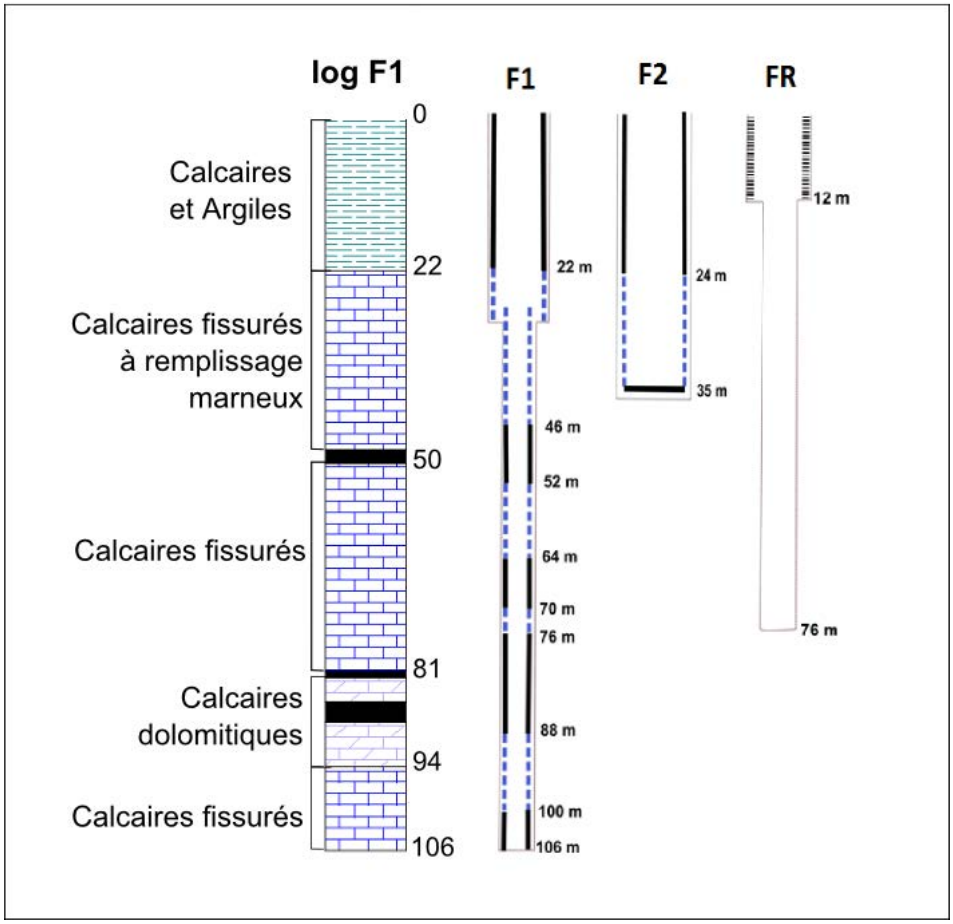


Figure 1-9 : Coupes techniques des forages F1, F2 et FR (en noir : le tubage, en pointillé bleus : les crépines, et en hachuré : la cimentation) et log lithologique de F1 (Source : Infoterre)

En dépit d'une bonne qualité globale de ces eaux, les suivis sanitaires réalisés par l'Agence Régionale de Santé (ARS) et le Conseil Général des Landes (CG40) sur les eaux du Marseillon témoignent néanmoins de la vulnérabilité de la ressource avec d'une part une augmentation des concentrations en nitrate et d'autre part la détection de contamination fécale sur les eaux brutes.

1.2.2 Des concentrations en nitrates croissantes

Les premières études hydrogéologiques concernant la source datent de 1978. A cette époque, Guingand et Roullin (1978) rapportent des concentrations en nitrates de 5 mg/L. En 1985, Oller (1986) mesure des concentrations de 18 à 20 mg/L. Depuis, les analyses réalisées par le CG40 et les services de l'ARS permettent d'observer des concentrations maximales de 28

mg/L dans les années 2006-2009 suivies d'une certaine stabilisation autour des 24-26 mg/L jusqu'en 2013 (Figure 1-10).

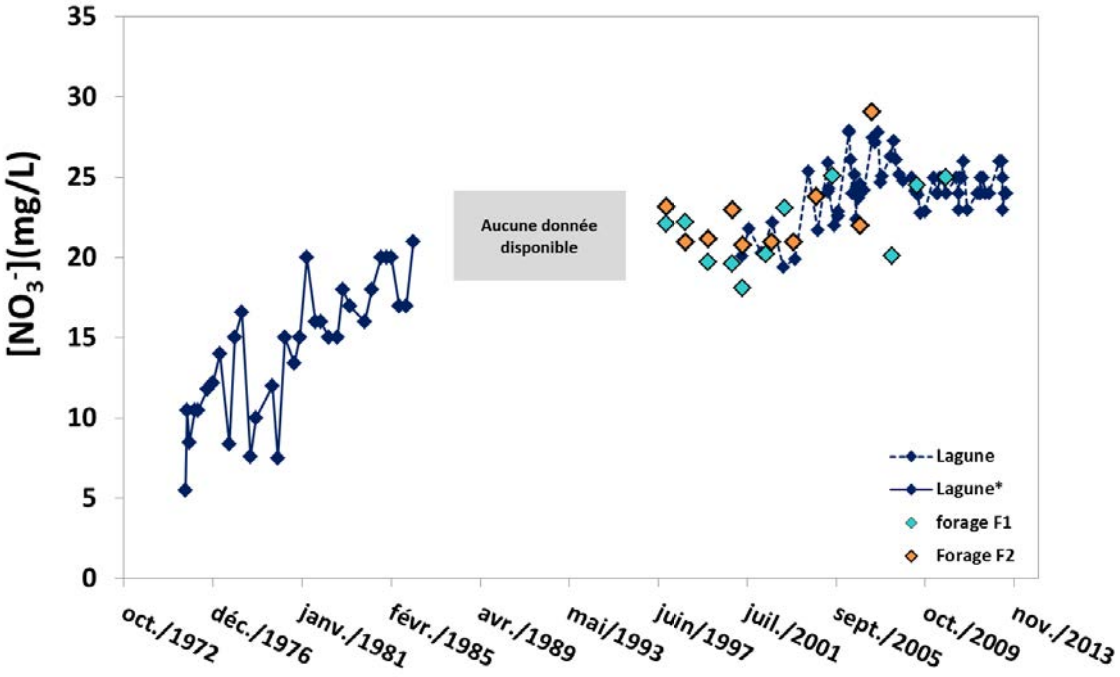


Figure 1-10 : Evolution des concentrations en nitrate des eaux de la lagune et des forages du Marseillon (* Oller 1986, site internet ADES)

1.2.3 Des épisodes de contamination fécale des eaux brutes

Des épisodes fréquents mais faibles de contamination fécale (détection d'*Escherichia Coli* et Entérocoques) sont observés sur les eaux de la lagune (Oller, 1986) et des forages F1 et F2 (suivi sanitaire ARS). Si ces contaminations mesurées sur les eaux brutes avant traitement ne constituent pas une limite pour la production de l'eau potable, elles témoignent néanmoins de transferts rapides entre le compartiment de surface et les eaux du Marseillon.

Ces différentes observations témoignent d'une contamination depuis le compartiment superficiel liée à des activités anthropiques. La situation de la source du Marseillon dans un contexte fortement agricole et la présence d'affleurements karstifiés semblent pouvoir justifier de telles dégradations de la qualité de ses eaux.

Les contextes géologique, hydrologique et d'occupation des sols sont décrits ci-dessous.

1.3 Le contexte géologique de la source du Marseillon

La source est située au sommet de l'anticlinal d'Audignon et correspond à la résurgence naturelle de l'aquifère du Crétacé qui affleure dans la région d'Audignon (Figure 1-11). Ces calcaires affleurent également dans la région de Pau et au niveau de l'anticlinal de Roquefort (Figure 1-7, Figure 1-11). Ces différents affleurements constituent des zones de recharges pour l'aquifère du Crétacé et du Dano-Paléocène qui le surplombe. En dehors de ces zones spécifiques, les calcaires du Crétacé constituent un réservoir aquifère très profond (plusieurs centaines de mètres de profondeur).

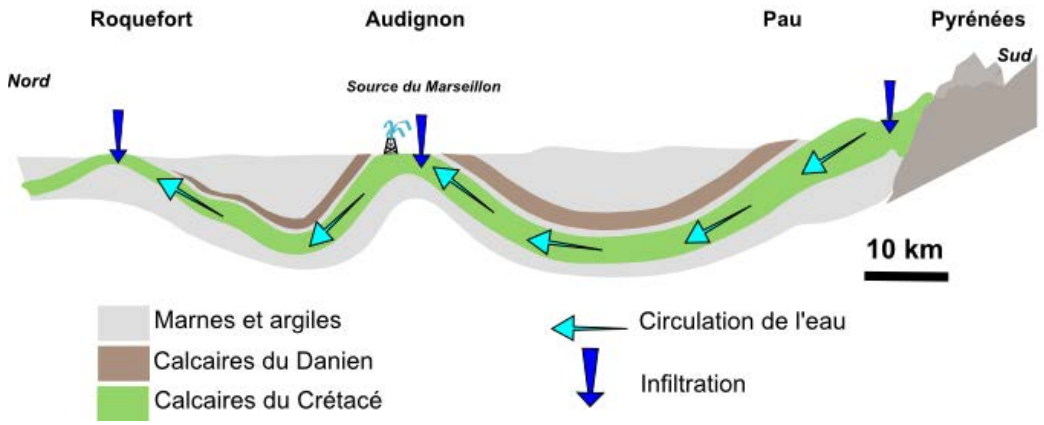


Figure 1-11 : Schéma de l'anticlinal d'Audignon (d'après CG40, comm. pers)

Au cœur de l'anticlinal d'Audignon, les calcaires du Crétacé présentent des indices de karstification. Le karst correspond au résultat du processus de dissolution des roches carbonatées par l'action de l'eau qui conduit à la formation de cavités et de conduits plus ou moins développés et connectés. Les circulations d'eau dans de tels réservoirs sont alors complexes car ces structures sont des zones préférentielles d'infiltration des eaux de surface et de circulations rapides au sein de l'aquifère.

Les travaux concernant la structure d'Audignon sont peu nombreux et pour la plupart antérieurs aux années 1990. La thèse d'Olivier Douez (2007) reprend certains de ces travaux mais à une échelle beaucoup plus régionale et s'intéresse à l'ensemble du système aquifère multicouches. La série stratigraphique mise à l'affleurement par la structure d'Audignon est

remarquable, allant de l'Albien au Miocène (Figure 1-12 et Figure 1-13). Les formations anté-miocènes sont fortement tectonisées et recouvertes en discordance par les formations miocènes (sables fauves). Ce « nappage » masque la structure et rend difficile l'étude géologique (Oller, 1986).

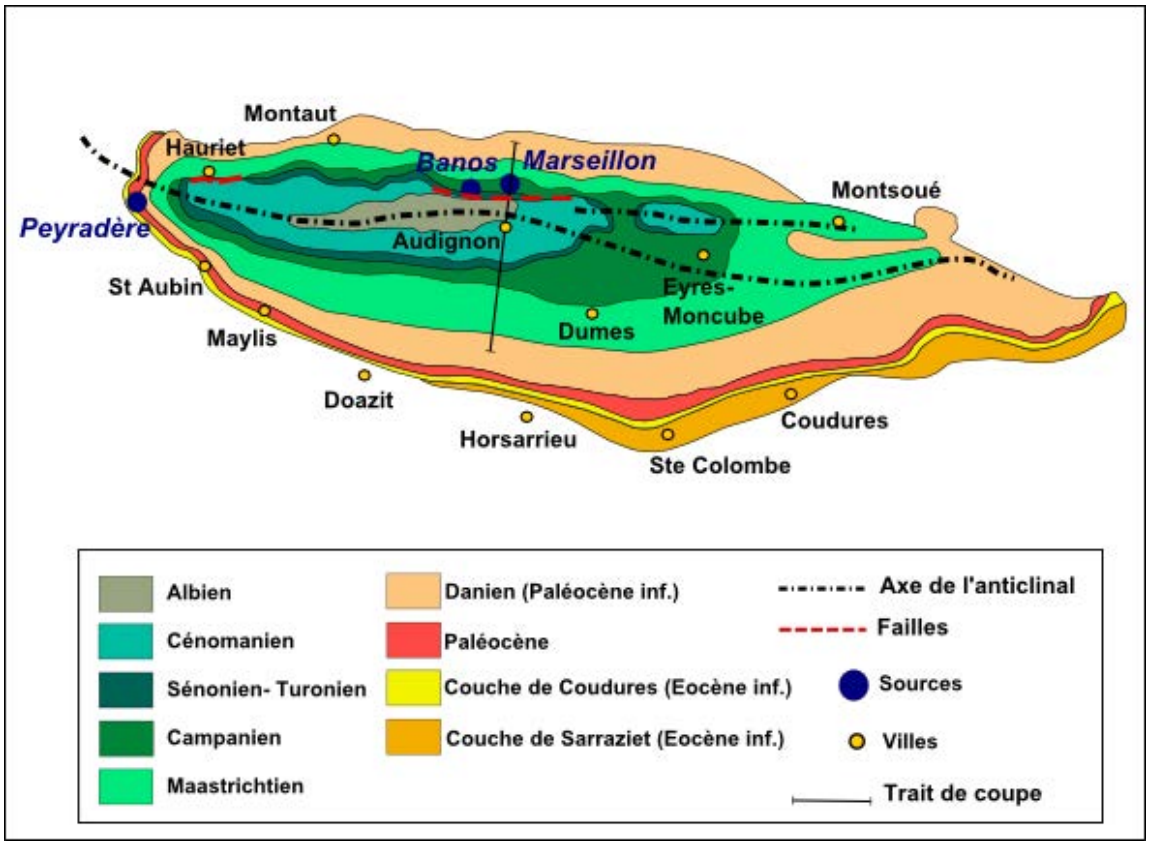


Figure 1-12 : Carte de la géologie de l'anticlinal d'Audignon. Localisation des sources du Marseillon et de Peyradère et positionnement du trait de coupe de la figure 1-13 (d'après Oller, 1986).

La structure d'Audignon apparaît comme un anticlinal faillé dissymétrique dont l'axe est orienté Est-Ouest (Figure 1-13). Une faille Est-Ouest parallèle à l'axe du pli décale le compartiment nord qui s'enfonce de 100 à 200 m environ (Figure 1-13). L'anticlinal est légèrement déversé avec des pendages plus faibles ≈ 12-15° pour le flanc sud que pour le flanc nord ≈ 20 à 30°.

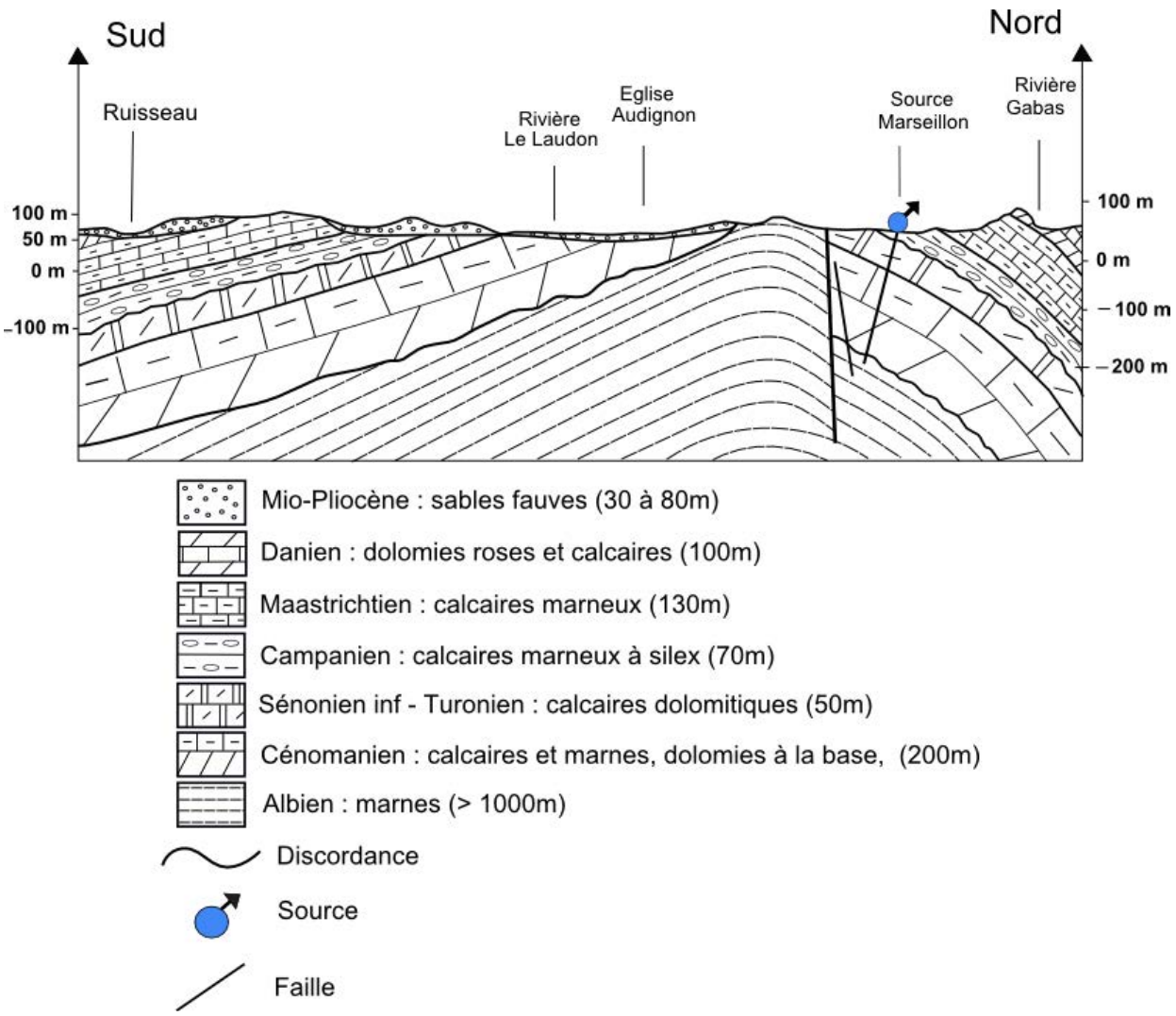


Figure 1-13 : Coupe Nord-Sud de l'anticlinal d'Audignon (d'après Oller 1986)

La description succincte des différentes formations présentée ci-dessous résulte d'un travail de synthèse des travaux de Guingand et Roullin (1978), Oller (1986), Lachassagne *et al.* (1998) et Douez (2007).

- **Albien : Couches de Lagouardère (*sommet du Crétacé inférieur*)**

Sur le flanc sud de l'anticlinal et sur les périclinaux est et ouest, l'Albien est représenté par des marnes grisâtres à noirâtres plus ou moins calcaires de plus de 1000 m d'épaisseur, formant un horizon imperméable total.

Sur le flanc nord de l'anticlinal, il s'agit en revanche de calcaires légèrement argileux assez durs, peu épais, karstifiés et aquifères dans l'horizon supérieur. A la base, on retrouve les marnes imperméables telles qu'observées sur le flanc sud.

- **Cénomanien : Couches du Pilo (*base du Crétacé supérieur*)**

Le Cénomanien est une formation calcaréo-dolomitique de 200 à 250 m d'épaisseur. Elle présente un degré important de karstification ce qui en fait un bon réservoir.

- **Turonien, Sénonien-inférieur : couches de Jouansalles (*Crétacé supérieur*)**

Cette série est constituée de calcaires cristallins, blancs à beiges, dolomitiques souvent fissurés, présentant une épaisseur de 120 à 20 m d'Est en Ouest. Sa porosité matricielle et fissurale en fait un bon aquifère.

- **Campanien : couches de Pé-Marie (*Crétacé supérieur*)**

Le Campanien est une formation de calcaires marneux à silex transgressif sur le Turonien, de 80 m d'épaisseur. Il présente une bonne porosité matricielle et une perméabilité fissurale importante qui lui confère une qualité de réservoir.

- **Maastrichtien : couches de Dumes (*Sommet du Crétacé supérieur*)**

Le Maastrichtien est composé de calcaires marneux de 130 m d'épaisseur. Sa perméabilité matricielle est pratiquement nulle, il forme un mur à l'aquifère du Dano-Paléocène dans la plus grande partie de la région étudiée. Néanmoins, dans le périclinal est où les calcaires sont souvent dolomitisés et toujours fissurés, il présente de bonnes qualités aquifères.

- **Danien : couches d'Arcet (*Paléocène*)**

Le Danien est représenté par des dolomies très fissurées et presque constamment karstifiées sur 80 à 100 m d'épaisseur. Sa porosité matricielle vacuolaire et fissurale est importante, il constitue un bon réservoir.

- **Yprésien : couches de Sarraziet (*Eocène*)**

L'Yprésien est principalement représenté par des sables, couramment appelés « Sables infra molassiques » (SIM), présents seulement dans le périclinal est de la structure (Eugénie-les-Bains). Ces sables présentent de bonnes qualités de réservoir.

- **Formations des molasses et des sables fauves (*Mio-Pliocène*)**

Les formations du Mio-Pliocène se sont déposées en discordance sur les couches sous-jacentes. Elles sont représentées par des molasses à l'ouest et par les « sables fauves » à l'est. Ce « nappage » par les sables fauves concerne les trois quarts de la superficie de l'anticlinal d'Audignon (Oller, 1986). Ces formations correspondent aux zones de reliefs et constituent ainsi des aquifères perchés de faibles extensions.

Les différentes formations décrites ci-dessus sont en contact les unes par rapport aux autres et des échanges d'eau sont possibles entre les différents aquifères à l'échelle de l'anticlinal de plus, l'influence de la tectonique n'est pas bien compris. Le rôle de la source du Marseillon en tant qu'émergence ou zone d'infiltration n'est pas clairement établit dans les différents travaux précités.

1.4 Le contexte de surface

La source du Marseillon est située dans la partie aval du bassin versant du Gabas (Figure 1-14). Il s'agit d'un affluent de la rive gauche de l'Adour (Figure 1-15). La description de ses affluents, ainsi que les caractéristiques de son bassin versant ainsi que l'occupation des sols sont présentés ci-dessous.

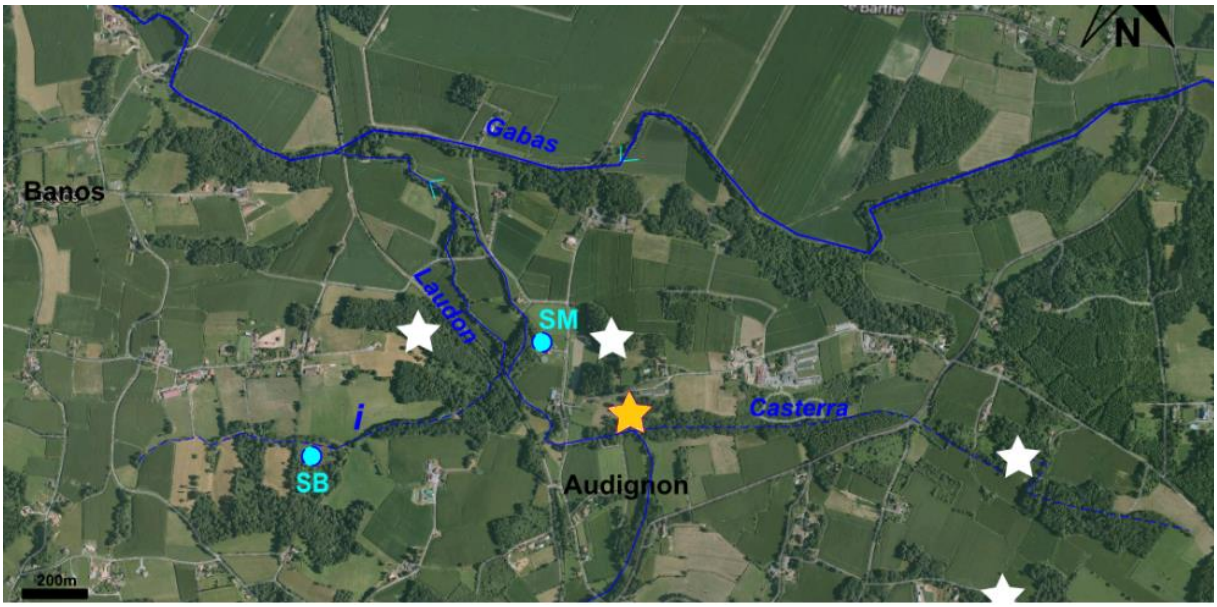


Figure 1-14 : Localisation de la source du Marseillon (SM) et de Banos (SB) vis-à-vis du Gabas et du Laudon, des cours d'eau temporaires « i » et Casterra. Les étoiles représentent les affleurements karstifiés (l'étoile orange correspond à la localisation des photos de la figure 1-16, d'après Oller, 1986)

1.4.1 Description du bassin versant du Gabas et de ses affluents

Le Gabas, long de 117 km, prend sa source dans le département des Hautes Pyrénées (65), puis traverse les Pyrénées-Atlantiques (64) et les Landes (40). Il rejoint l'Adour au niveau de la commune de Toulouzette. Dans sa partie aval, il reçoit la contribution de deux affluents principaux, le Bas et le Laudon (Figure 1-15). Le premier prend sa source à Lauret et rejoint le Gabas au niveau de Coudures pour une longueur de 28 km. Le ruisseau du Laudon, s'écoule entre Hagetmau et Audignon sur 14 km de long.

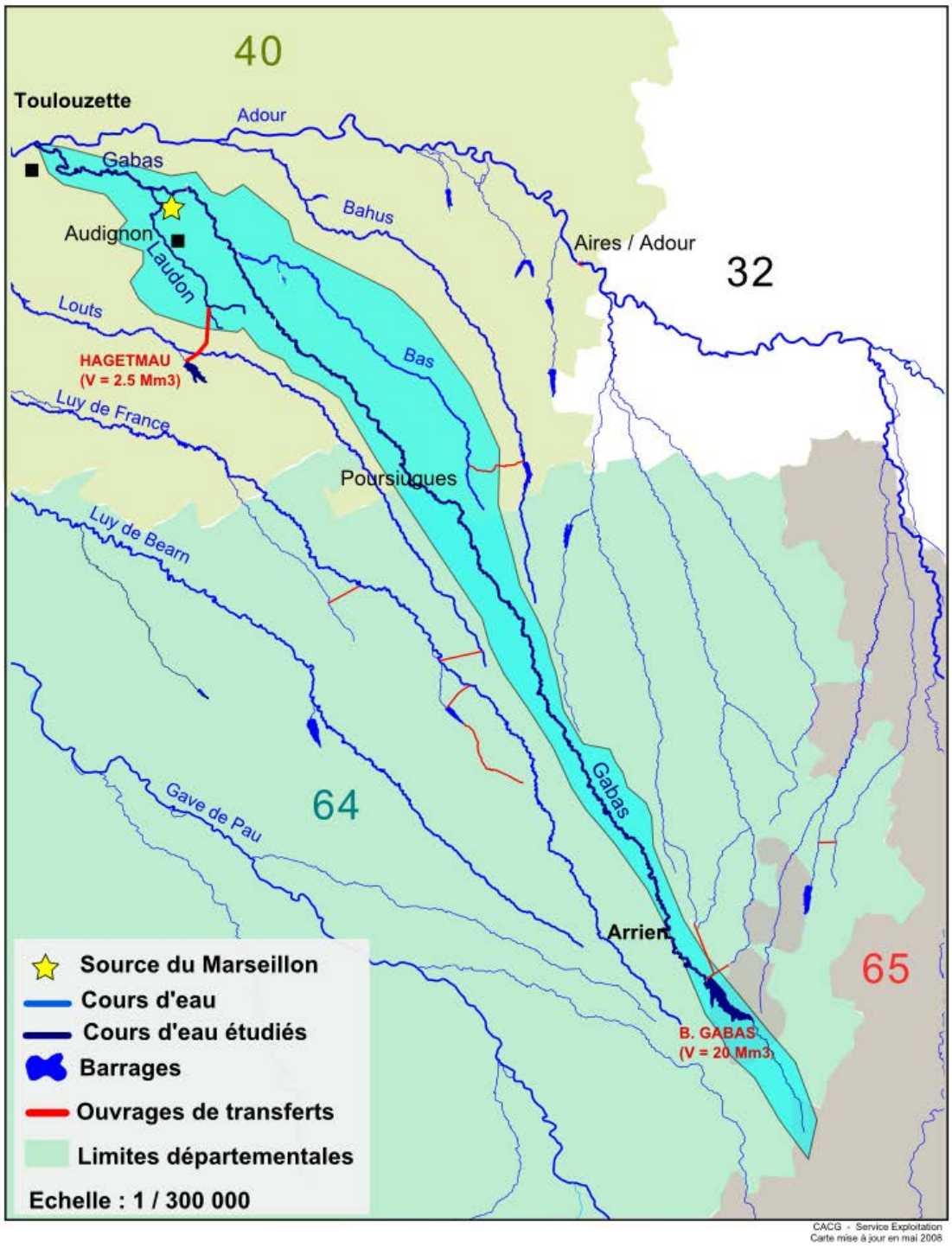


Figure 1-15 : Réseau hydrographique zoomé sur le bassin versant du Gabas et ouvrages de transfert et de stockage d'eau. V = volume de stockage des réservoirs, Compagnie d'Aménagement des Coteaux de Gascogne (CACG, comm. pers)

Le bassin versant du Gabas présente une superficie, à l'exutoire avec l'Adour, de 420 km^2 et une forme très allongée puisqu'il mesure 85 km de long pour 6 km de large. Les points hauts du bassin culminent à 540 m.

Le Gabas a creusé les molasses argilo-sableuses éo-miocènes sur lesquelles se sont déposés les sables fauves. Dans la partie aval du bassin, le Gabas et le Laudon coupent l'anticlinal d'Audignon au sein duquel ils ont creusé les terrains carbonatés des séries du Crétacé au tertiaire. Le caractère karstique des affleurements calcaires du Crétacé (Figure 1-16) rendent possibles des infiltrations (pertes) des deux cours d'eau vers les eaux souterraines et notamment en période de crues car la hausse des niveaux d'eau dans les rivières et les nappes peut mettre en connexion certains réseaux souterrains inactifs en d'autres périodes.



Figure 1-16 : Photos du lit du Laudon traversant les calcaires karstifiés du Crétacé (localisation indiquée par l'étoile orange de la figure I-14)

1.4.2 Le réseau de mesure de débits

Le débit du Gabas est mesuré quotidiennement au niveau de la commune de Poursiugues-Boucoue, en amont de la confluence du Gabas et du Bas gérée par le Conseil Général des Pyrénées-Atlantiques (CG64, Figure 1-15). Les données sont disponibles sur la banque hydro. Néanmoins, aucune station n'existe en aval de la confluence du Gabas et du Bas, c'est donc la chronique enregistrée à Poursiugues qui servira pour les analyses hydrodynamiques du Gabas, en considérant qu'à cette échelle, la distribution de la pluie est homogène et que les augmentations des niveaux du Bas sont synchrones avec celles du Gabas. En complément de ce suivi, le débit en sortie du barrage tout à l'amont du Gabas est suivi par la CACG. De son côté, le Laudon ne dispose d'aucune station de mesure mais le CG40 réalise des mesures tous les 2 mois sur le Laudon à Audignon.

1.4.3 Réseaux du suivi qualitatif

La qualité du Gabas est suivie à plusieurs endroits dans le cadre de différents réseaux de surveillance. Le CG64 réalise des prélèvements en amont, au niveau de Poursiugues-Boucoue. Le CG40 s'occupe des prélèvements à Aubagnan en amont de la confluence avec le Bas et à Montaut en aval de la confluence avec le Laudon.

En ce qui concerne le Laudon, le CG40 réalise tous les 2 mois un suivi sur les eaux du Laudon, à Audignon au niveau du point L01.

1.4.4 Usage des sols et irrigation

La totalité du bassin versant du Gabas est largement inscrite dans un contexte dominé par l'agriculture. Près de 80 % de la surface du bassin du Gabas est occupée par des terres agricoles et 19 % par des forêts et milieux semi-naturels (SANDRE, CLC 2006).
Si on se réfère à la cartographie des principaux agrosystèmes du bassin de l'Adour (Figure 1-3), on constate que la partie amont du bassin versant du Gabas se situe dans la zone des coteaux Béarnais, caractérisée par des cultures de maïs et fourragères et par des élevages principalement bovins et porcins. La partie aval, où se situent à la fois le Laudon et la source du Marseillon correspond à la zone Adour et coteaux Landais caractérisée par la culture intensive du maïs et sa valorisation par l'élevage de canards gras. Les bassins versants du Gabas et du Laudon sont fortement incisés, les champs et les élevages sont situés sur les reliefs (Figure 1-17). La proximité des cultures avec les cours d'eau favorise le transfert des résidus azotés par lessivage des sols agricoles.

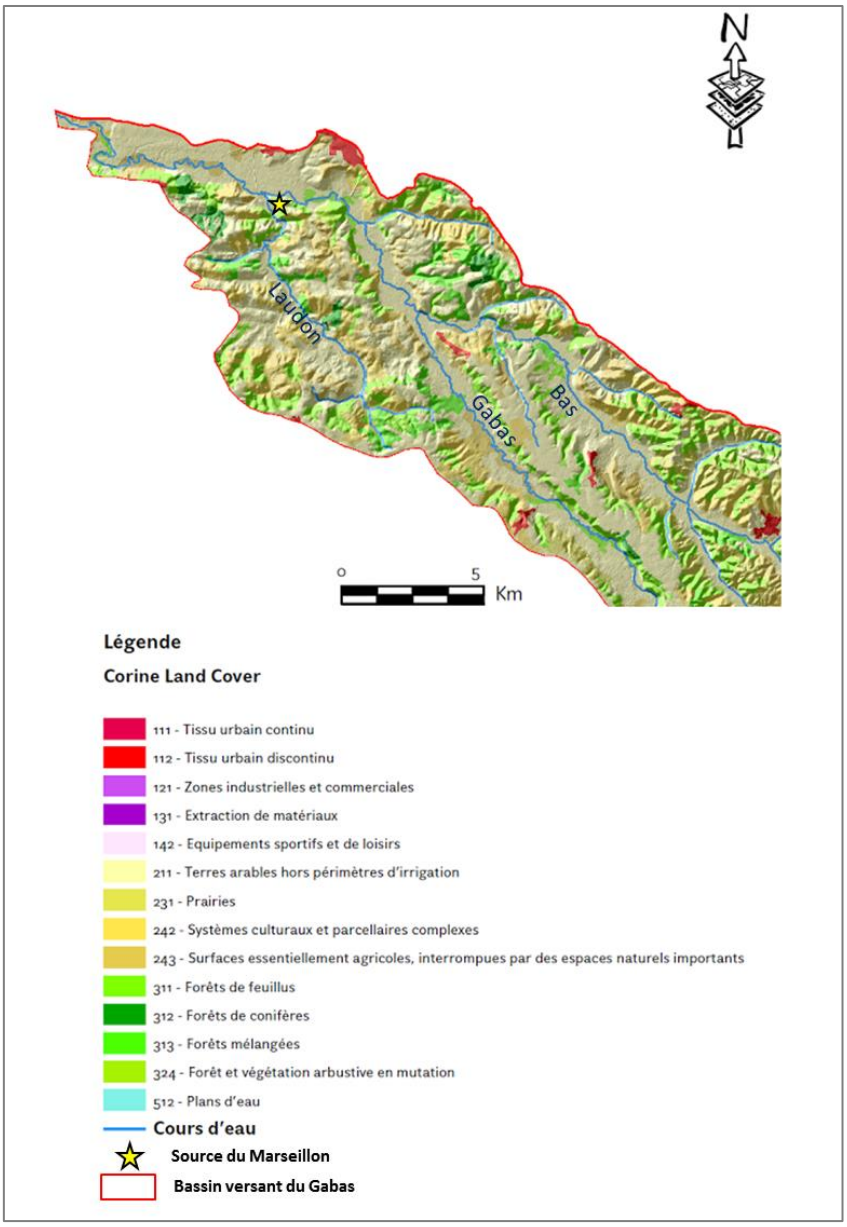


Figure 1-17 : Carte de l'occupation des sols (données Corin Land Cover) et ombrage du modèle numérique de terrain au 1/5ème (données AEAG) de la partie aval du bassin versant du Gabas et localisation de la source du Marseillon

La culture du maïs nécessite un apport important d'eau dès le mois de mai jusqu'à septembre. Dans la région d'Audignon l'irrigation est assurée par des prélèvements dans les rivières et les nappes (Figure 1-18). Des pompes sont installées dans le Gabas durant tout l'été tandis que le Laudon est mis en charge par des systèmes de batardeaux afin d'immerger les pompes de prélèvement.

Les eaux du Crétacé servent également à l'irrigation via les forages agricoles de Montaut, Eyres-Moncube ou Audignon. Dans le cas du forage d'Audignon, les eaux pompées dans la nappe sont « rejetées » dans le Laudon pour être pompées à l'aval et dirigée vers les champs.

Les débits du Gabas et du Laudon sont très influencés par ces périodes d'irrigation. Les étiages du Gabas sont supportés par les lâchers de barrage situé à Gardères (65), tout à l'amont du cours d'eau et dont la capacité de stockage est de 20 Mm^3. Les débits du Bas sont soutenus dans la partie amont par des transferts d'eau via le Bahus et dans la partie aval par une retenue située à Coudures (capacité stockage = 1 Mm^3). Le Laudon, quant à lui, est réalimenté par les eaux du barrage d'Hagetmau, situé sur le Louts, et dont la capacité de stockage est de 2.5 Mm^3. De plus, pendant la période d'irrigation, il reçoit également les eaux issues de la nappe du Crétacé qui sont pompées via le forage d'irrigation (F3) à Audignon.



Figure 1-18 : Photos des différents ouvrages destinés à l'irrigation dans la région d'Audignon. a. pompes de prélèvements dans le Laudon, b. systèmes de batardeaux pour augmenter le niveau dans le Laudon, , c. et d. forages agricoles d'Eyres-Moncube (Crétacé), e. pompe immergée dans le Gabas

Dans le périmètre de protection du Marseillon, les habitations sont peu nombreuses et éparpillées et sont en assainissements autonomes. Les villes de Samadet, Coudures et Aubagnan disposent de station de traitement des eaux usées qui rejettent les eaux traitées dans le Gabas.

1.4.5 Conclusions sur le contexte de la source du Marseillon

La source du Marseillon est la résurgence de l'aquifère du Crétacé dont les calcaires affleurent au sommet de l'anticlinal d'Audignon. Le caractère karstique de ces calcaires à l'affleurement constitue une zone vulnérable aux pollutions de surface. Cette vulnérabilité est d'autant plus marquée que les activités de surface sont principalement agricoles et constituent donc un risque de contamination, en nitrates notamment, des eaux souterraines potentiellement par infiltration depuis les cours d'eau.
C'est en tenant compte de ces différents aspects d'hydrogéologie, d'hydrologie et d'occupation des sols que la stratégie d'étude a été développée. Le plan d'échantillonnage est explicité ci-dessous, tandis que le chapitre 2 présentera en détail les différents outils utilisés et couplés dans cette approche.

1.5 Plan d'échantillonnage

L'objectif de ce travail est de tester l'utilisation de différents traceurs pour la détermination de l'origine des nitrates dans les eaux souterraines. Pour se faire, une stratégie d'échantillonnage a été développée à différentes échelles spatio-temporelles :

- dans l'espace, l'approche s'étend de la caractérisation des masses d'eau régionales (souterraines et superficielles) à celle, plus locale, de l'alimentation d'un des deux forages du Marseillon (diagraphies)

- dans le temps, notre approche couvre un suivi des masses d'eau à l'échelle pluriannuelle jusqu'au suivi horaire (en période de crues) de ces masses d'eau.

Le nombre de points échantillonnés ainsi que la fréquence des campagnes ont été adaptés au cours de l'avancée des recherches et en réponse aux questions soulevées.

1.5.1 Suivi mensuel (Marseillon, Banos, Gabas et Laudon)

Les eaux du Marseillon ont fait l'objet d'un suivi régulier d'octobre 2010 à janvier 2013. Dans un premier temps, d'octobre 2010 à janvier 2012, des campagnes mensuelles ont pu être réalisées grâce au soutien technique du SIEM. Puis, jusqu'à janvier 2013 les campagnes sont devenues bimestrielles (Figure 1-19). Les prélèvements ont été réalisés dans la lagune, que l'on trouvera sous l'acronyme **SM** (source du Marseillon) dans la suite de ce manuscrit, mais également à la sortie des forages **F1** et **F2**.

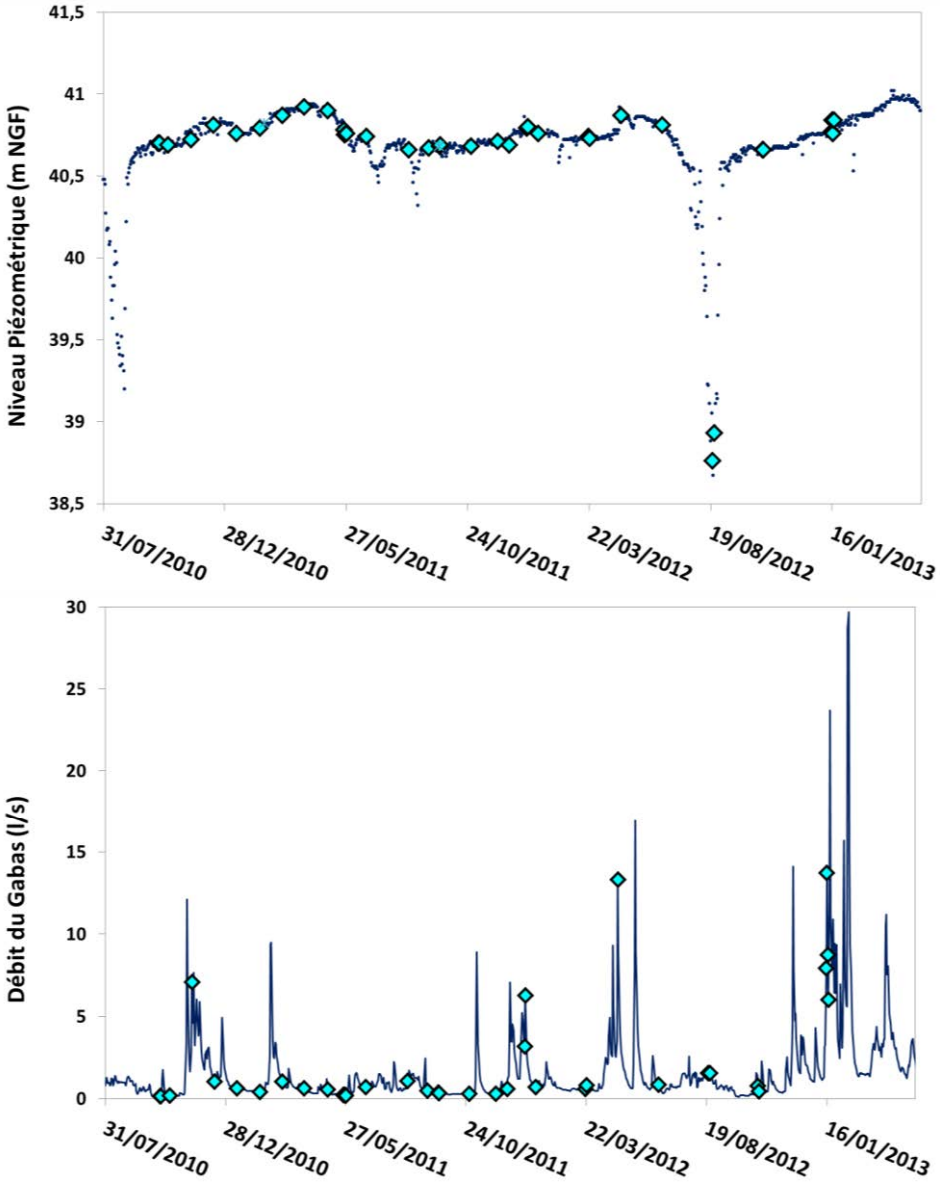


Figure 1-19 : Représentation des campagnes de prélèvements assurées par l'UPMC et chroniques de piézométrie de la source du Marseillon (data ADES) et du débit du Gabas (data Banque Hydro)

Pour chacune de ces campagnes, en parallèle des eaux du Marseillon, les eaux du Gabas et du Laudon ont été prélevées (Figure 1-19). Le réseau de prélèvements était initialement constitué jusqu'en avril 2012 de deux points sur le Laudon (**L01** et **L03**) et de trois points sur le Gabas (**G01**, **G07**, **GA**, Figure 1-21). Puis, seuls les points les plus proches de la Source (**L01** et **G01**) ont été maintenus pour la suite de l'étude. Les prélèvements ont préférentiellement été réalisés au seau depuis des ponts. Quand les niveaux étaient trop bas, les prélèvements se sont fait directement dans le cours d'eau.

Enfin, lors de ce suivi régulier, la source de Banos (SB) qui est également une résurgence naturelle des calcaires du Crétacé, située à moins d'un kilomètre à l'ouest du Marseillon (Figure 1-14 et Figure 1-21), a pu être échantillonnée. Les prélèvements ont été réalisé à la sortie d'un tuyau qui permet d'évacuer le trop-plein de la source (ce qui n'est pas pompé et distribué pour l'AEP, Figure 1-20).



Figure 1-20 : Prélèvement des eaux de la source de Banos

L'objectif de ce suivi mensuel était de couvrir l'ensemble des conditions hydrodynamiques : basses eaux, hautes eaux de la nappe, étiages et crues des cours d'eau mais aussi d'observer l'influence des pratiques agricoles (semis, épandages, irrigation, récolte) sur la qualité des eaux superficielles et souterraines.

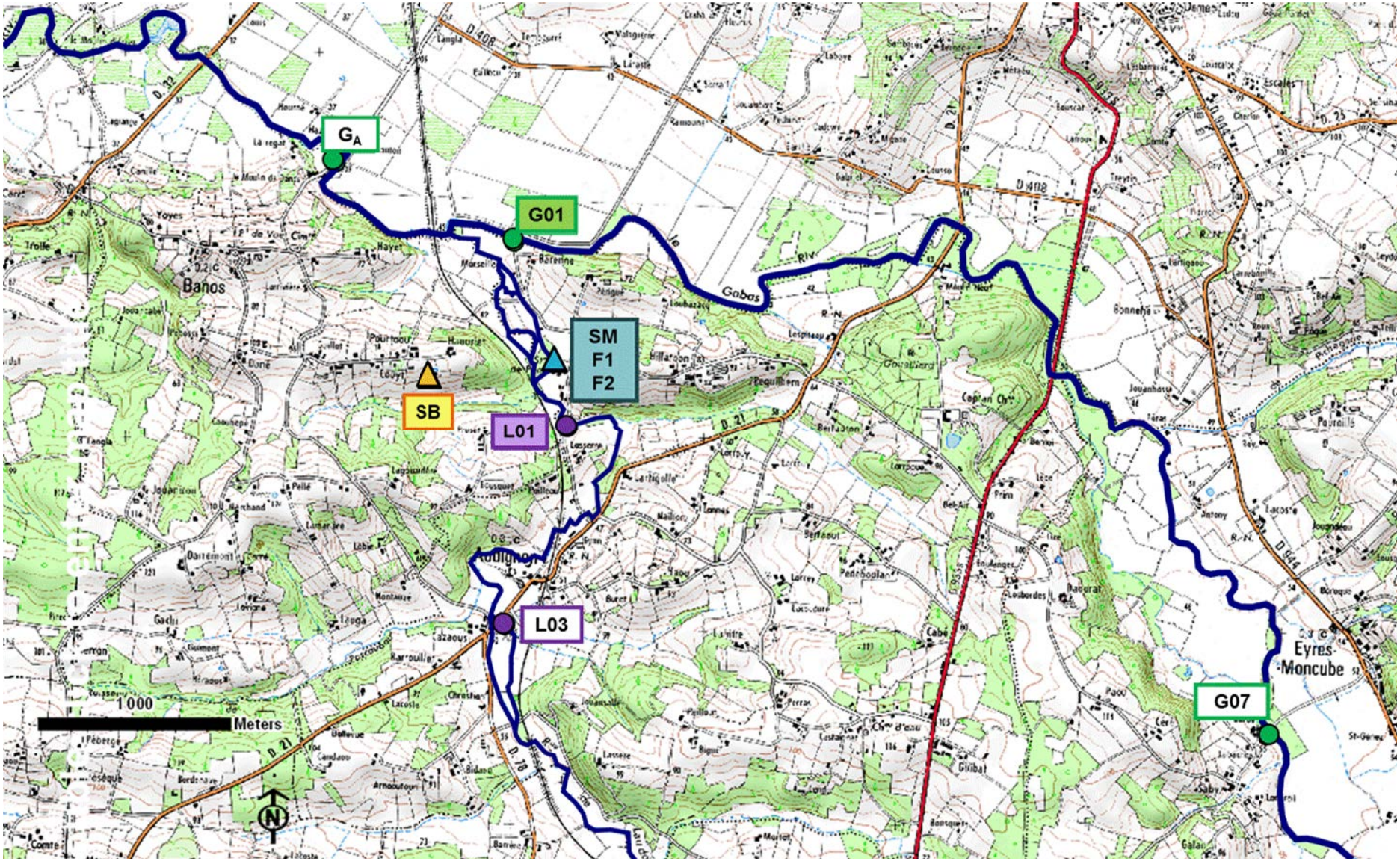


Figure 1-21: Localisation des points de suivi, les cadres coloriés correspondent aux points suivis pendant toute la période de l'étude

1.5.2 Suivi horaire lors des crues du Gabas et du Laudon

Afin d'observer l'effet des crues du Gabas et du Laudon sur la qualité des eaux du Marseillon, trois préleveurs automatiques (Figure 1-22, Figure 1-23) ont été disposés sur les points de suivis SM, L01 et G01 (Figure 1-21) et programmés à un pas de temps de 3h ou 4h.

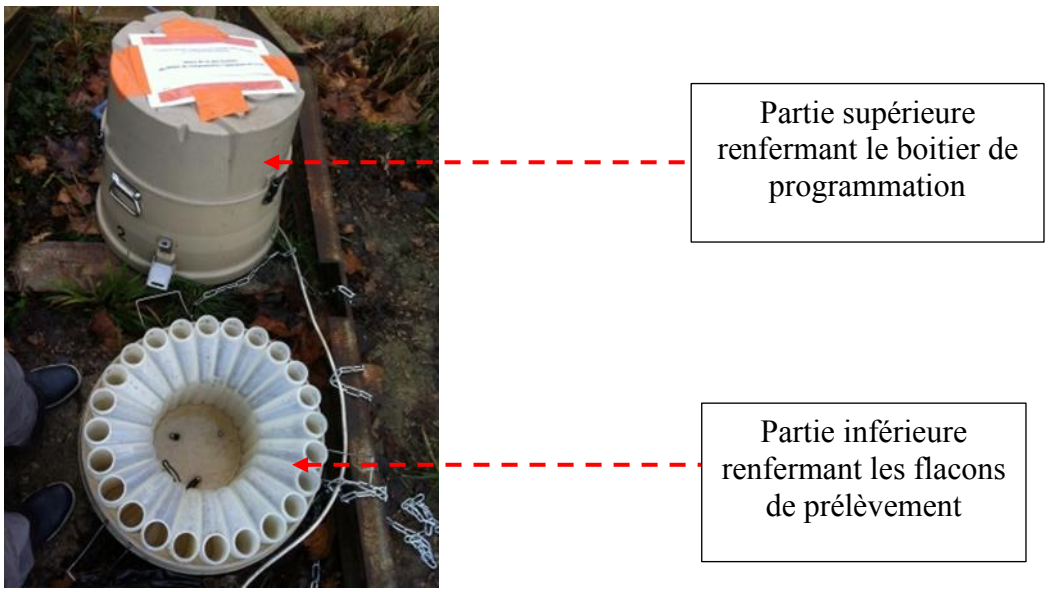


Figure 1-22: Photos d'un préleveur automatique d'une capacité de 24 flacons de 1litre



Figure 1-23: Photo des préleveurs automatiques (de gauche à droite) au point SM, L01 et G01

1.5.3 Mesures et prélèvements dans le forage F1

A une échelle beaucoup plus fine, le forage F1, profond de 106 mètres et crépiné sur 4 niveaux différents (Figure 1-9), a fait l'objet d'une étude de l'ensemble de la colonne d'eau. L'objectif était d'observer la qualité de l'eau aux différents niveaux sollicités par le forage.
Lors des campagnes des 15 février et 19 septembre 2011, des mesures *in situ* ainsi que des prélèvements d'eau réalisés à l'aide d'une pompe immergée placée à différentes profondeurs au sein de la colonne d'eau ont été effectués en conditions de pompage et en régime naturel. Ces opérations ont nécessité l'intervention de nombreux acteurs (Géosciences Rennes, l'Agence de l'Eau Adour Garonne (AEAG), SIEM, bureau d'étude Hydro Assistance, UPMC). Le mode de prélèvements est détaillé dans le chapitre 4, section

1.5.4 Echantillonnage des eaux souterraines

Afin de caractériser le pôle souterrain, différents forages régionaux ont été échantillonnés en dehors des eaux du Marseillon et de Banos. Ces prélèvements réalisés sur des forages d'irrigation et d'AEP ont nécessité l'aide de plusieurs institutions telles que le CG40, les syndicats d'irrigants (ASA) et les producteurs d'eau potable du Syndicat Intercommunal du Nord-Est Landais (SINEL) et du Syndicat d'Equipement des Communes des Landes (SYDEC). L'ensemble de ces prélèvements est synthétisé dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Liste des forages et des dates de prélèvement par le CG40, l'ASA (association syndicale autorisée) et l'UPMC.

Aquifère	Commune	nom forage	Date de prélèvement	Préleveur
Crétacé	Arue	Lassalle	oct 2011, janv 2013	UPMC
Crétacé	Roquefort	Chemin de Crouze	oct 2011, janv 2013	UPMC
Crétacé	Audignon	Chrestian	été 2011, été 2012	ASA, UPMC
Crétacé	Eyres Moncube	ASA	été 2011, été 2013	ASA, UPMC
Crétacé	Montaut	Laheourere	été 2011	CG40
Crétacé	Mont de Marsan	GMM1	janv-14	CG40
Dano-Paléocène	Eugénie	Chicoy	été 2011	CG40
Dano-Paléocène	Fargues	Laruchette	été 2011	CG40
Dano-Paléocène	Maylis	Saint Germain	été 2011	CG40
Dano-Paléocène	Maylis	Lacrouts	été 2011	CG40
Dano-Paléocène	Montsoué	Labarthe	été 2011	CG40
Dano-Paléocène	Montsoué	Bahus	été 2011	CG40
Dano-Paléocène	Montsoué	Cuma	été 2011	CG40
Dano-Paléocène	Saint Aubin	Sartout	été 2011	CG40
Dano-Paléocène	Saint Aubin	source de Peyradère	été 2011	CG40
Dano-Paléocène	Sainte Colombe	Lannebourdes	été 2011	CG40
Dano-Paléocène	Sarraziet	Le Bas	été 2011	CG40

1.5.4.1 Forages de l'anticlinal d'Audignon

Sur l'anticlinal d'Audignon de nombreux forages, principalement d'irrigation ont été implantés dans les formations carbonatés du Crétacé et du Dano-Paléocène qui affleurent. Les forages ne sont accessibles qu'en période d'irrigation (de juin à septembre). Le CG40 réalise chaque été une campagne de prélèvements d'un grand nombre de ces forages agricoles. En juillet et août 2011, puis en août 2012 des échantillons provenant des forages de la région d'Audignon ont pu être collectés (Figure 1-24). Dans le chapitre 4, l'hydrogéologie à l'échelle de l'anticlinal sera précisée.

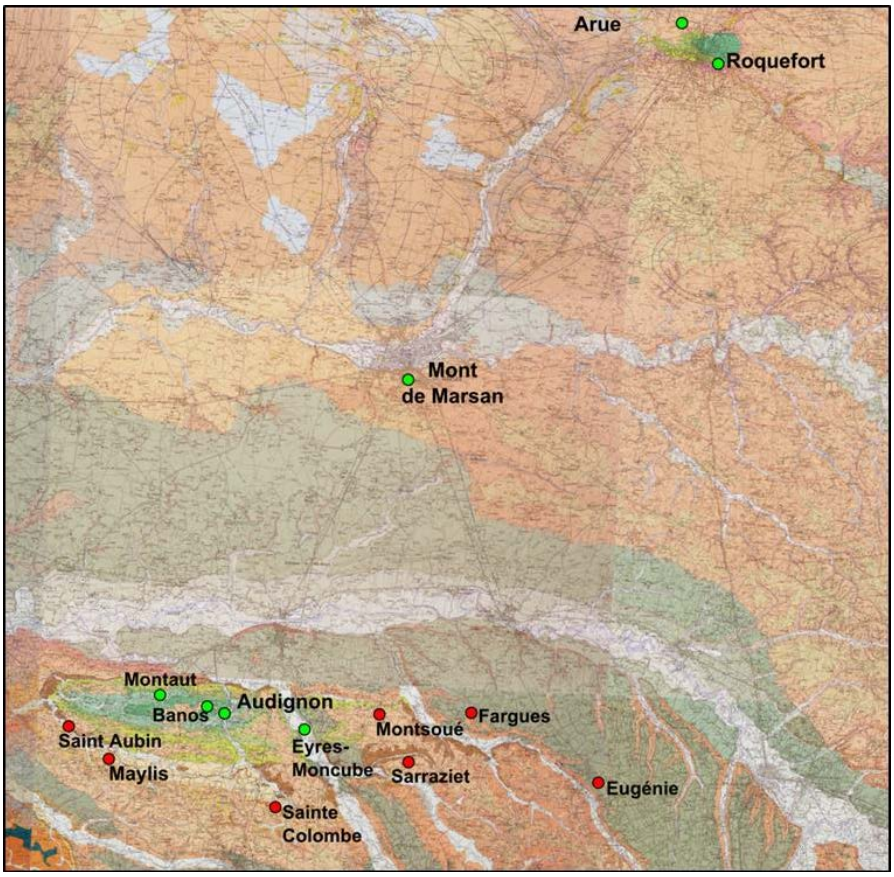


Figure 1-24 : Localisation des forages suivis pour la caractérisation des eaux souterraines régionales du Crétacé (vert) et de la masse d'eau Eocène-Paléocène (rouge) sur fond de carte géologique au 1/50 000 ème (BRGM, Infoterre)

1.5.4.2 Forages de l'anticlinal de Roquefort

Outre la structure d'Audignon, les calcaires du Crétacé affleurent au niveau de l'anticlinal de Roquefort (au Nord-Est d'Audignon, Figure 1-24) où il est exploité pour l'alimentation en eau potable par les syndicats du SYDEC à Roquefort et le SINEL à Arue. Des prélèvements ont pu être réalisés en octobre 2010 et janvier 2013.

1.5.4.3 Forage de la partie captive de l'aquifère du Crétacé

Peu de forages recoupent le Crétacé dans sa partie captive du fait de son importante profondeur (plus de 1000 m). Néanmoins, le forage de Mont de Marsan, utilisé pour le chauffage de l'hôpital de la ville s'enfonce jusqu'à 1850 m de profondeur où il atteint le Crétacé (Figure 1-24). Un prélèvement a été réalisé en janvier 2014 grâce aux services du CG40.

1.5.5 Prélèvements ponctuels Drains, fossés et petits cours d'eau

Dans la zone d'étude, les sources potentielles de nitrates sont les engrais minéraux et organiques, les effluents d'élevages et les eaux usées domestiques. Les voies de transferts en surface ou vers les eaux souterraines sont multiples : cours d'eau, sols, nappes superficielles (Figure 1-25).

Afin de caractériser ces pôles et ces vecteurs, des prélèvements ont été réalisés sur des drains et fossés et autres petits cours d'eau temporaires afin de mieux caractériser le compartiment superficiel vis-à-vis de la contamination en nitrates. La carte ci-dessous permet de repérer la localisation des différents points de prélèvements (Figure 1-26).

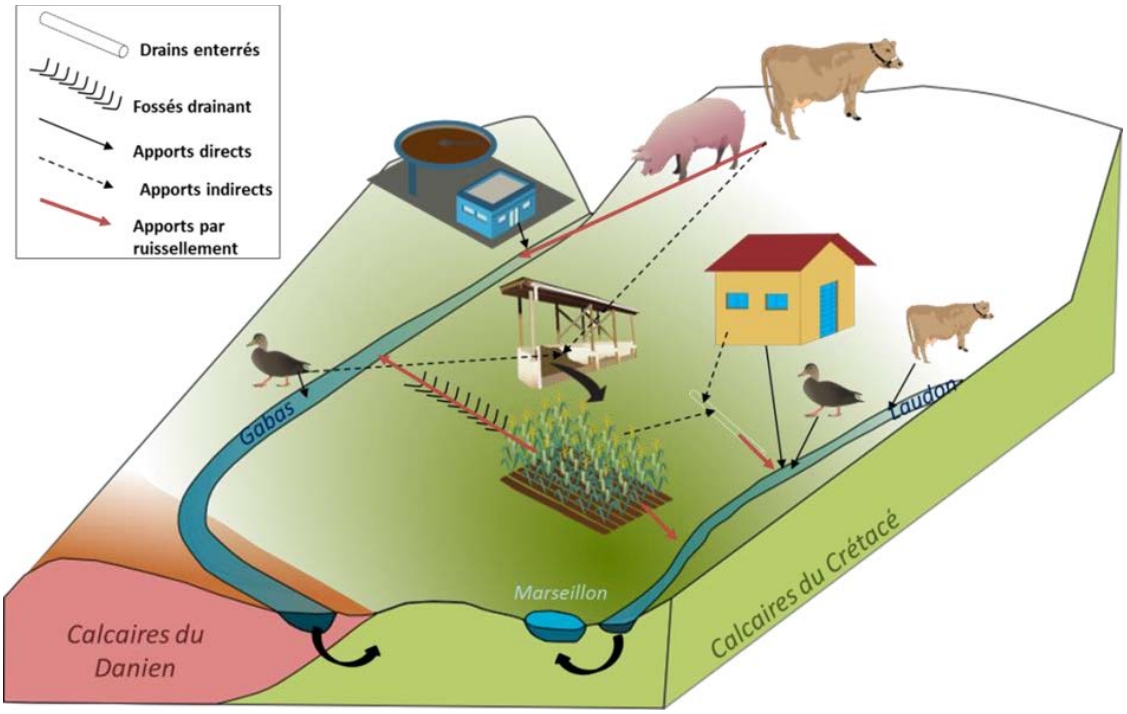


Figure 1-25 : Représentation schématique des sources et voies de transferts potentiels de nitrates dans la zone d'étude. En vert, les calcaires du Crétacé, en rouge, les calcaires du Dano-Paléocène.

Deux drains se jetant dans le Laudon, nommés Drain 1 et Drain 2 correspondant à des tuyaux crépinés enterrés qui débouchent au niveau de la berge du Laudon. Le Drain 1 est localisé au pied d'une butte qui correspond à des formations superficielles des sables fauves sur lesquelles on trouve des champs, des habitations isolées et un élevage de canards (Figure 1-27). Les eaux de ce drain, qui s'écoulent de façon continue, semblent donc correspondre à une nappe perchée de faible extension.

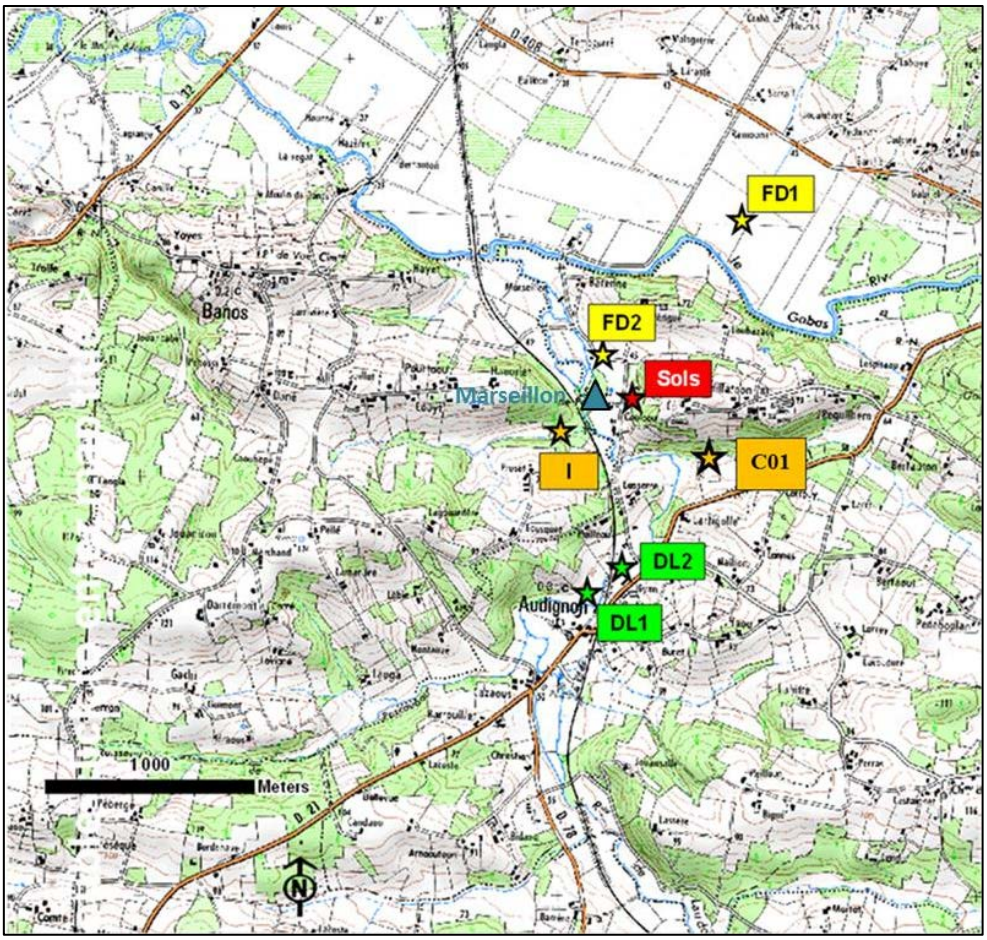


Figure 1-26: Localisation des différents points échantillonnés comme vecteurs potentiels de nitrates

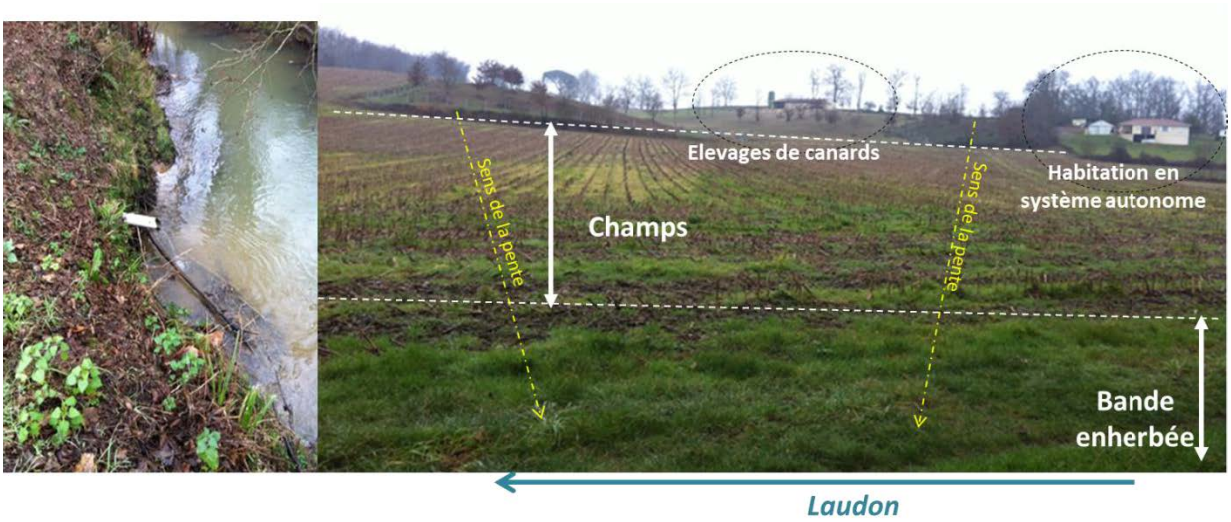


Figure 1-27 : Photo du drain 1 et de son environnement immédiat

Un fossé drainant (qui part de la ville de Saint Sever et traverse les champs avant de se jeter dans le Gabas a également été prélevé (FD1, Figure 1-27) ainsi qu'un petit fossé longeant la route devant la station du Marseillon (FD2).



Figure 1-28: Fossé drainant 1

Deux petits cours d'eau affluents du Laudon, en amont de la source du Marseillon ont été échantillonnés lorsqu'ils étaient en eau. Les eaux du cours d'eau noté « i » dans ce manuscrit, proviennent au moins en partie du trop-plein de Banos, qui s'écoule à travers les champs à proximité d'élevages de canards. Une retenue d'eau a été construite sur son tracé. La Casterra est un cours d'eau temporaire qui s'écoule au pied d'une butte au sommet de laquelle un couvoir à poussins est installé.

1.5.6 Les pôles potentiels de nitrates

Afin de caractériser les différents pôles potentiels de nitrates présents dans la zone d'étude, différents échantillons ont pu être collectés de façon ponctuelle :

- un échantillon de perles urées (engrais synthétiques)
- un échantillon de fumier de volaille
- deux échantillons de déjections fraiches de canard (en gavage) et de vache
- trois échantillons d'eau en sortie de station d'épuration
- un échantillon d'eau usée en sortie d'habitation

- des échantillons de sols provenant de deux champs situés au nord et à l'est de la station du Marseillon à différentes périodes agricoles (avant semis, sous maïs, après récolte) et sous différentes conditions climatiques (sécheresse et pluviométrie importante)
- trois échantillons de pluie recueillie au sein de la station du Marseillon

L'ensemble de ces prélèvements ont pu servir à l'application des différents outils : isotopiques, microbiologiques, datation des eaux (développés dans le chapitre suivant) dans le but de répondre à différentes problématiques : contamination de surface, transferts vers les eaux souterraines, alimentation de la source du Marseillon… Le couplage des outils isotopiques des nitrates et du bore avec des traceurs microbiologiques est très peu étudié. Cette démarche méthodologique a fait l'objet d'une publication dans la revue Environmental Chemistry (Briand *et al.*, 2013), elle est disponible en Annexe (Annexe 1).

Chapitre 2 : Présentation des outils utilisés

Chapitre 2 : Présentation des outils utilisés

Ces travaux de thèse sont basés sur l'application d'une approche multi-traceurs dans le but d'établir une méthodologie pour la détermination de l'origine des nitrates dans des eaux souterraines. Les outils qui ont pu être employés sur les échantillons collectés dans la région du Marseillon sont empruntés aux disciplines de l'hydrologie, de l'hydrogéologie, de la géochimie des eaux, de la biogéochimie isotopique et de la microbiologie.
Le principe d'utilisation mais aussi les limites de ces outils sont expliqués ci-dessous ainsi que les méthodes de prélèvements, de conditionnement et d'analyse propres à chacun.

Les prélèvements sont réalisés dans un flacon en polypropylène d'1 litre. Pour chacun d'eux, deux flacons en polypropylène de 60 mL sont filtrés sur des membranes en nylon de porosité 0.45 µm. Un des flacon est acidifié à l'acide nitrique à 68 % jusqu'à un pH < 2 pour l'analyse des cations et l'autre est placé au congélateur jusqu'à l'analyse des anions. L'ensemble de ces mesures a été réalisé au laboratoire Bioemco.

- Les concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} sont mesurées en spectrométrie d'absorption atomique, tandis que les concentrations en Na^{+} et K^{+} sont analysées en spectrométrie d'émission atomique (SOLAAR S2, Thermo). La précision attendue est de 5%.
- Les concentrations en NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} et PO_4^{3-} sont mesurées en chromatographie ionique à phase liquide (HPLC Dionex, colonne AS12) La précision attendue est de 5%.
- La concentration en HCO_3^- est mesurée par titration pH-métrique de l'alcalinité par ajout d'acide sulfurique via une digiburette (Hach) par la méthode de Gran.

Le reste du volume du prélèvement, sert aux analyses des compositions isotopiques des nitrates et du bore, dont les principes d'utilisation et d'analyse sont présentés ci-dessous.

2.1 Biogéochimie isotopique

La biogéochimie isotopique a pour objet d'expliquer la composition isotopique des éléments présents dans les stocks naturels en considérant, d'une part l'origine de ces éléments et d'autre part les modifications apportées à cette composition lors des processus de transformation qu'ils subissent (Mariotti et Létolle 1977; Ostrom *et al.* 1998; Sebilo 2003; Liu *et al*. 2006). Elle constitue alors un outil puissant pour la compréhension du fonctionnement des systèmes environnementaux, lorsqu'elle peut s'appuyer sur des conclusions issues des méthodes plus conventionnelles de diagnostic et d'établissement de bilans de circulation de matière (chimie des majeurs, hydrodynamique). Dans cette étude, les isotopes stables de l'azote et de l'oxygène entrant dans la composition du nitrate mais également ceux du bore ont été étudiés.

2.1.1 Définition d'un isotope et du fractionnement isotopique

Les isotopes d'un élément sont caractérisés par un même numéro atomique (défini par le nombre de protons) mais des nombres de masses (nombre de nucléons) différents. Beaucoup d'éléments sont présents dans la nature sous différentes formes isotopiques, chimiquement indiscernables, c'est le cas, entre autre, de l'azote, de l'oxygène et du bore.
Par spectrométrie de masse on peut mesurer un rapport isotopique, R qui exprime dans un composé donné, la proportion de l'isotope lourd par rapport à l'isotope léger.

Ex : pour l'azote $R = [^{15}N.^{14}N]$

pour l'oxygène $R = [^{18}O.^{16}O]$

On définit la composition isotopique δ (delta) comme la différence relative exprimée en pour mille du rapport isotopique d'un échantillon par rapport à celui d'un étalon :

$$\delta_{echantillon}\ (‰) = \left(\frac{R_{échantillon} - R_{étalon}}{R_{étalon}}\right) \times 1000$$

Les étalons de référence sont propres à chaque élément. Pour l'azote il s'agit de l'azote atmosphérique N_2 pour lequel $^{15}N/^{14}N = 3.613.10^{-3}$ (Mariotti, 1982). Pour l'oxygène, l'étalon de référence international est un échantillon moyen des eaux océaniques, le SMOW (Standard

Mean Ocean Water) avec $^{18}O/^{16}O = 2.0052.10^{-3}$. Enfin pour le bore, le standard NIST SRM 951 (acide borique à 0 ‰) est utilisé.

Il existe des différences de réactivités cinétiques entre les isotopes d'un élément, ce qui entraîne un fractionnement isotopique lors des réactions de transformation des composés.

Le fractionnement isotopique d'une réaction peut-être défini par le rapport des constantes de vitesse de cette réaction (k) pour les deux espèces isotopiques. Il se note α et se calcule dans le cas de l'azote par : $\alpha = k^{15}N / k^{14}N$

On définit également le facteur d'enrichissement isotopique de la réaction, ε, exprimé en ‰ :

$$\varepsilon = 1000 (\alpha-1)$$

Les cycles naturels et anthropiques des nitrates et du bore sont très différents. La biogéochimie isotopique des nitrates et du bore seront donc traitées séparément dans la suite de ce chapitre.

2.2 Isotopie du Nitrate

L'azote est un élément essentiel pour la croissance et le développement des végétaux. Il est naturellement présent dans l'environnement sous différentes formes (Figure 2-1) :

- les ions : nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-) et ammonium (NH_4^+),
- les gaz : ammoniac (NH_3), diazote (N_2), protoxyde d'azote (N_2O), dioxyde d'azote (NO_2), monoxyde d'azote (NO)
- l'azote organique (Norg, ex : protéines).

Dans les sols, l'azote se trouve principalement sous forme organique. Les processus de minéralisation et de nitrification permettent la transformation de l'azote organique en azote inorganique, assimilable par les plantes (principalement sous formes de nitrates).

Les sources de nitrates présents dans les eaux superficielles et souterraines sont multiples. Sa présence peut résulter de l'application directe d'engrais azotés, des dépôts atmosphériques, mais aussi de la nitrification de composés azotés et des rejets d'eau usée (domestique ou d'élevages). Ces différentes sources sont caractérisées par des compositions isotopiques en ^{15}N et ^{18}O différentes. Celles-ci sont alors plus ou moins modifiées au cours des différentes transformations de production ou de consommation de nitrate.

Ainsi la mesure isotopique d'un échantillon à un endroit donné et à un instant donné intègre à la fois la signature isotopique de la source dont il provient mais également des processus qui ont contribué à sa présence dans les concentrations mesurées (Kendall *et al.*, 2007).

2.2.1 Le cycle de l'azote et fractionnement isotopique

Lors des réactions de transformation des composés de l'azote et de l'oxygène, les liaisons établies avec des éléments isotopiques légers se rompent légèrement plus facilement que les liaisons engageant des isotopes lourds. Les fractionnements isotopiques de l'azote (Wada and Hattori, 1978) et de l'oxygène (Aravena *et al.*, 1993; Mayer *et al.*, 2001) associés aux différentes transformations sont bien connus. Par définition, les réactions n'impliquant pas d'oxygène, ne présentent pas de fractionnement isotopique de l'oxygène.

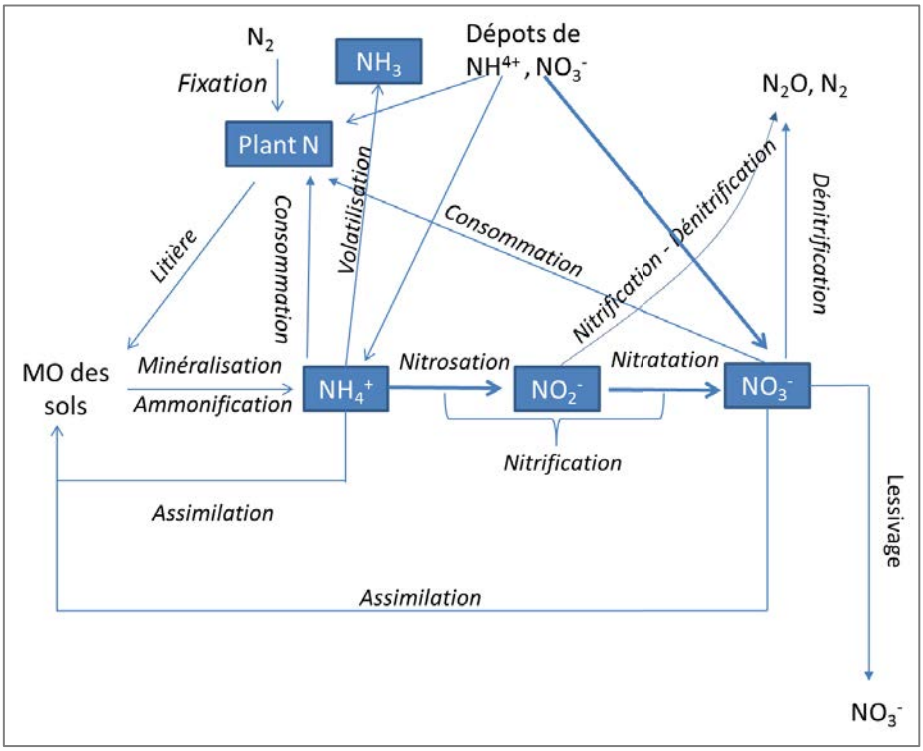


Figure 2-1: Principales transformations de l'azote dans les écosystèmes (d'après Kendall 1998)

La ***minéralisation*** (ou ammonification) de l'azote est un processus hétérotrophe conduisant à la production de NH_4^+ à partir de la matière organique (MO) des sols. Dans des systèmes non fertilisés, la quantité de N produite par la minéralisation constitue un facteur majeur contrôlant la disponibilité d'N pour les plantes. La minéralisation est contrôlée par de

nombreux facteurs environnementaux : le type de substrat organique, la température, le pH des sols et l'humidité. Au cours de la minéralisation, la composition isotopique de l'azote de l'ammonium formé est la même que celle du N organique.

La ***nitrification*** est la réaction qui conduit à la formation de nitrate à partir de l'ammonium. Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction chémolithothrophe qui se déroule en 2 étapes :

- l'oxydation du NH_4^+ en NO_2^- (nitritation ou nitrosation)
- l'oxydation des NO_2^- en NO_3^- (nitratation).

Les différentes études portant sur le processus de nitrification concernent essentiellement l'étape de nitrosation qui constitue l'étape limitante et qui conduit à la formation de NO_2^- appauvris en ^{15}N par rapport au NH_4^+ de départ. L' « enrichissement isotopique » est compris entre -28 et -12 ‰.

Au cours de la nitrification, sur les trois oxygènes qui forment les nitrates, deux atomes d'O proviennent de l'eau du milieu tandis que le troisième provient de l'O_2 atmosphérique (≈ +23.5 ‰, (Kroopnick and Craig, 1972; Mayer *et al.*, 2001). En négligeant le fractionnement isotopique durant l'incorporation de l'oxygène de l'eau et de l'atmosphère, la composition isotopique de l'oxygène des nitrates, issus strictement du processus de nitrification, se calcule de la façon suivante :

$$\delta^{18}O\text{-}NO_3^- (‰) = (2/3\ \delta^{18}O\text{-}H_2O) + (1/3\ \delta^{18}O\text{-}O_2)$$

Dans les sols, la **volatilisation** de l'ammonium (NH_4^+) en ammoniac (NH_3) peut avoir lieu, surtout en présence de pH basiques. Ce processus s'accompagne alors d'un important enrichissement de l'azote de l'ammonium résiduel. Le facteur d' »enrichissement isotopique » de la réaction est évalué autour de - 20‰ (Letolle, 1980), ce qui conduit, au terme de la nitrification, à des nitrates enrichis en ^{15}N.

Enfin, la **dénitrification** qui consiste en la conversion des NO_3^- en N_2O puis N_2 se produit en milieu anaérobie. Les nitrates servent d'accepteur final d'électrons lors de la dégradation de la matière organique (MO) par les bactéries. Elle est donc favorisée dans les milieux à forte teneur en eau, faible teneur en oxygène et fortes concentrations en NO_3^- et en MO (milieu réducteur).

Les étapes limitantes de la dénitrification sont les deux premières étapes ($NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow$ NO) qui impliquent la rupture de liaisons N-O. Ce sont ces ruptures qui engendrent le fractionnement isotopique lié à la dénitrification car les liaisons établies avec l'isotope léger sont plus aisément et plus rapidement brisées que celles faisant intervenir l'isotope lourd. Diverses études (Mariotti, 1982, 1994 ; Sebilo *et al.,* 2001) ont montré que le fractionnement isotopique total engendré par la dénitrification en système aquifère peut être caractérisé par un fractionnement de - 33 ‰ à -11 ‰.

2.2.2 Compositions isotopiques attendues pour les différents pôles de nitrates

Les différentes sources de nitrates (engrais, azote organique des sols, eaux usées) sont souvent caractérisées par des compositions isotopiques différentes (Figure 2-2).

- Dans les précipitations, les nitrates sont produits à partir de l'azote atmosphérique, caractérisé par un $\delta^{15}N$ voisin de 0 ‰. Les valeurs de $\delta^{18}O$ sont très variables [+20 à +70 ‰] du fait des réactions complexes qui se produisent dans la haute atmosphère et qui induisent des fractionnements isotopiques de l'oxygène (Mayer *et al.*, 2001)

- Les engrais synthétiques sont produits par fixation industrielle de l'azote atmosphérique en NH_3 puis son oxydation par l'oxygène de l'air. Les compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène de ces nitrates sont alors proches de celles de l'air : $\delta^{15}N = 0 \pm 5$ ‰ (Mariotti, 1982) et $\delta^{18}O \approx 23.5$ ‰ (Kroopnick and Craig, 1972).

- Les nitrates issus des lisiers et des rejets domestiques sont caractérisés par des $\delta^{15}N$ élevés (+2 à + 25 ‰) en raison de la volatilisation plus ou moins importante de l'ammoniaque qui se produit au cours de la minéralisation de l'azote organique de ces effluents. Le $\delta^{18}O$ est compris entre -5 et +10 ‰ du fait de la contribution de l'oxygène de l'eau et de l'air.

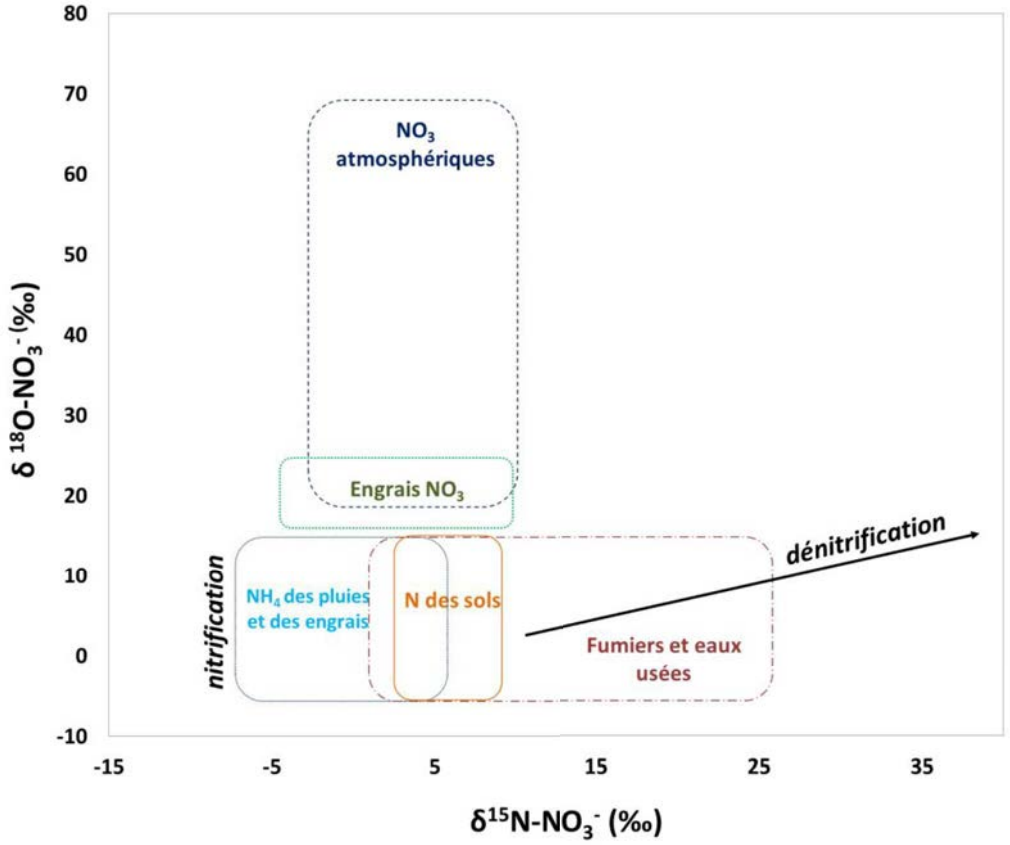


Figure 2-2 : Compositions isotopiques attendues des $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des nitrates issus de différentes sources (Kendall, 1998)

2.2.3 Limites de l'utilisation des isotopes des nitrates

Dans la majorité des cas, la détermination de l'origine des nitrates dans les eaux superficielles et souterraines est complexe du fait :

- de l'existence de sources multiples dont les gammes de compositions isotopiques se recouvrent (déchets animaux, domestiques, nitrates naturels des sols),
- des variations spatiales et temporelles des compositions isotopiques de ces sources,
- de la combinaison de pollutions diffuses et ponctuelles,
- de l'existence de plusieurs processus biogéochimiques qui modifient le signal isotopique initial.

Cette difficulté peut être levée grâce à une approche multi-isotopes, multi traceurs, qui prennent en considération des données hydrologiques et chimiques.

2.2.4 Prélèvements, conditionnement et méthodes d'analyses

Conditionnement

Pour l'analyse des rapports isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates, 60 mL d'échantillon sont filtrés (filtres nylon, porosité 0.45 µm), puis fixés avec du chlorure mercurique ($HgCl_2$ à 6%) pour stopper toute dégradation des nitrates. Les échantillons doivent alors être stockés à température ambiante jusqu'à l'analyse, du fait de la faible solubilité du $HgCl_2$ à basse température.

Analyses

Ces analyses ont été réalisées au laboratoire Bioemco selon la méthode « azide » dénitrification chimique, qui se compose de deux étapes (McIlvin et Altabet, 2005). Le protocole plus détaillé est disponible en annexe (Annexe 2).

- ***Réduction des NO_3^- en NO_2^-***

Les échantillons sont passés à travers une colonne de cadmium qui permet la réduction des nitrates en nitrites. La concentration en nitrites est mesurée en sortie de colonne (dosage colorimétrique) afin de vérifier le rendement de la conversion.

- ***Réduction du NO_2^- en N_2O***

Les NO_2 sont ensuite transformés en oxyde nitreux (N_2O) grâce à l'utilisation de l'azoture de sodium (azide) (McIlvin et Altabet, 2005) dans des vials en verre scellés.

Si l'ensemble des conditions est respecté, les compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des NO_2 sont représentatives de celles des nitrates initialement présents dans l'échantillon.

Le NO_2 gazeux s'accumule dans l'espace de tête (head-space) du vial et va être analysé sur un spectromètre de masse de rapport isotopique (DeltaVplus, Thermo Scientific) couplé à un gaz

bench (Thermofinnigan Gas Bench II). La précision de la mesure est de 0.5‰ pour le $\delta^{15}N$ et de 1 ‰ pour le $\delta^{18}O$.

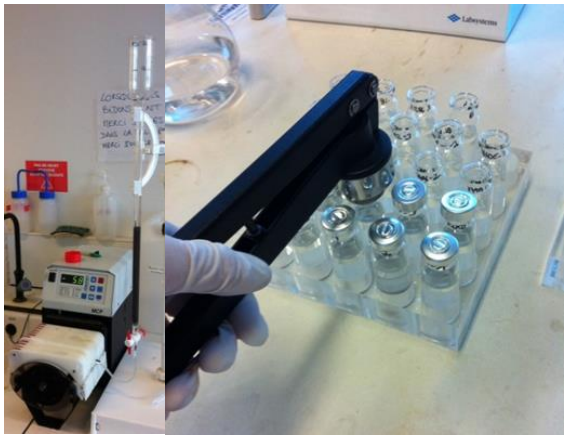


Figure 2-3: Photos de la colonne et de la pompe (à gauche), pour la réduction des nitrates et nitrites et des vials avant réduction des nitrites en N_2O (à droite)

2.3 La composition isotopique du Bore : $\delta^{11}B$

Le bore est un élément léger (masse atomique =10) que l'on retrouve naturellement à l'état de trace dans l'ensemble des systèmes aquatiques. Il possède deux isotopes stables, que sont le ^{10}B et le ^{11}B, dont les abondances respectives sont de 80,2 et 19,8 % (Chetelat et Gaillardet, 2005; Lemarchand *et al.*, 2002). La très grande différence de masse relative entre les deux isotopes conduit à une très large gamme de compositions isotopiques du bore présente dans la nature, $\delta^{11}B \approx 90‰$ (Barth 1998; Chetelat et Gaillardet, 2005, Figure 2-4). Le caractère hautement soluble du bore (sous forme d'acide borique H_3BO_3 ou d'ion borate $B(OH)_4^-$ en fait un bon traceur dans les eaux souterraines (Basset *et al*., 1995).

Plusieurs études (Seiler, 2005; Widory *et al.*, 2004, 2005, 2013) ont démontré l'intérêt de coupler l'analyse isotopique des nitrates à celle du bore. Le bore est un élément ubiquiste, très soluble, co-migrant des nitrates dans la plupart des systèmes. Il est naturellement présent à la surface de la Terre, mais son utilisation dans de nombreux domaines (fabrication de détergents, d'engrais entre autres) a conduit à une accumulation du bore dans les systèmes hydriques.

Les $\delta^{11}B$ des différentes sources de bore peuvent donc aider à la détermination de l'origine des nitrates dans les eaux de surface et souterraines.

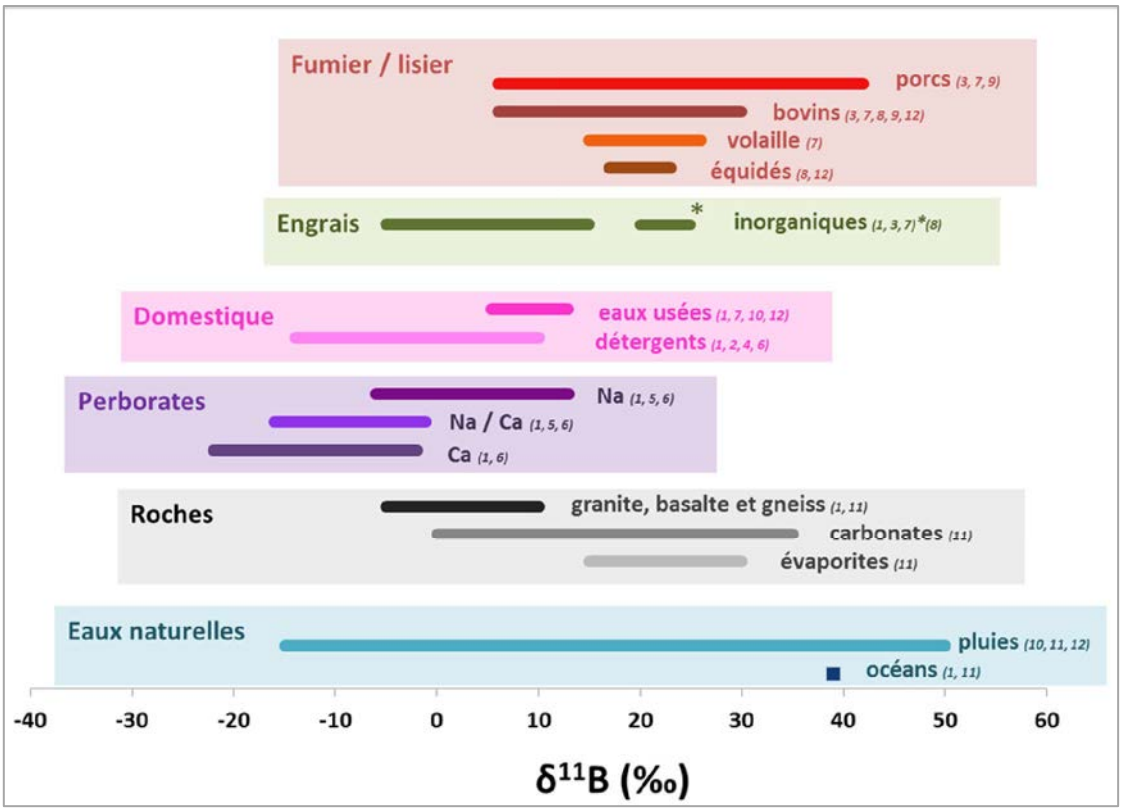


Figure 2-4: Synthèse des compositions isotopiques observées pour différentes sources naturelles et anthropiques du bore (établie à partir des travaux de [1] Vengosh, 1994; [2] Einhut, 1995 ; [3] Komor, 1997; [4] Mossadik, 1997; [5, 6] Barth, 1998, 2000; [7, 8] Widory 2004, 2013 ; [9] Kloppmann, 2009 ; [10] Petelet, 2009 ; [11] Millot, 2010 et [12] Bronders, 2012

2.3.1 Traceurs des contaminations anthropiques

Les eaux usées

Dès les années 1990, les concentrations et compositions isotopiques du bore ont été utilisées dans de nombreuses études (Barth, 1998; Bassett *et al.*, 1995; Vengosh *et al.*, 1994) pour mettre en évidence des eaux usées d'origine industrielle ou domestique dans des eaux souterraines ou de surface (Barth, 1998, 2000 ; Bassett *et al.*, 1995 ; Chetelat et Gaillardet, 2005 ; Leenhouts *et al.*, 1998 ; Vengosh *et al.*, 1994 ; Widory *et al.*, 2004). En effet, le bore utilisé dans les détergents et lessives (sous la forme de perborates de sodium) est caractérisé par des $\delta^{11}B$ entre -5 à +13 ‰ (Figure 2-4). Le bore n'étant pas sensible aux traitements des

stations d'épuration, les eaux usées domestiques sont donc caractérisées par des concentrations importantes en bore et des $\delta^{11}B$ faibles (+5 à +12 ‰, Figure 2-4).

Les contaminations agricoles

Basset *et al*. (1995), Komor (1997) et Widory *et al*. (2004) ont également prouvé l'intérêt des isotopes du bore pour tracer des nitrates d'origine agricole dans les eaux superficielles et souterraines, le bore entrant également dans la composition des fumiers et des engrais. Chetelat (2005) rapporte des concentrations en bore variables pour les engrais, allant de quelques ppb à 380 ppm et de 60 ppm dans un échantillon de fumier de porc séché (Komor, 1997).

Si la gamme de variation du $\delta^{11}B$ dans les engrais est communément admise entre -10 à +12 ‰, Widory *et al.* (2013) a mis en évidence des $\delta^{11}B$ de +20.6 ‰ et de 24.6 ‰ pour des engrais de type « urée » et NPK (azote, phosphore et potassium). Les gammes de $\delta^{11}B$ des engrais et des fumiers se chevauchent largement, cependant, la mesure du $\delta^{15}N$ des nitrates de ces échantillons permet de distinguer les sources engrais ($\delta^{15}N = 0 \pm 5$ ‰) du pôle fumier ($\delta^{15}N > 5$ ‰). Le couplage de ces mesures isotopiques permet donc en principe de distinguer les pôles communs aux nitrates et au bore (Figure 2-5).

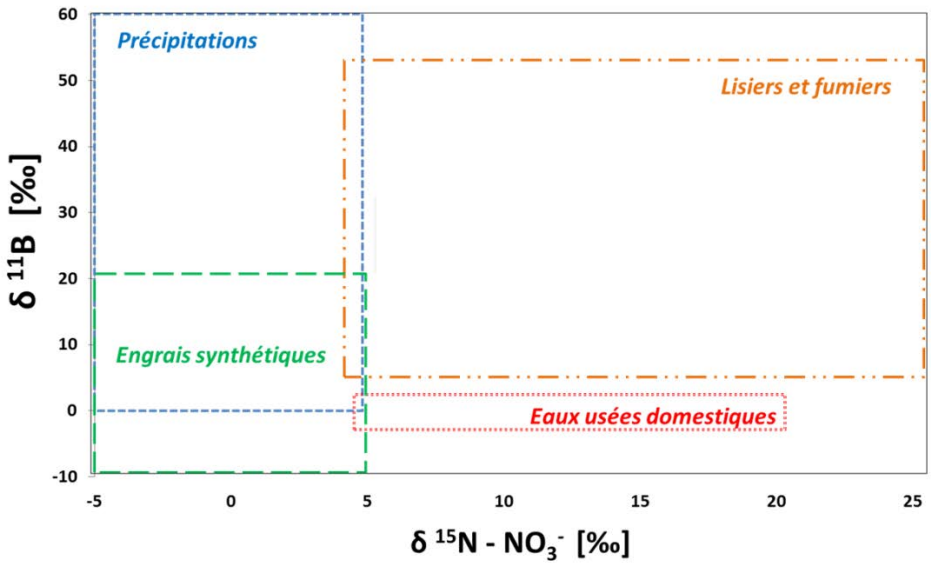


Figure 2-5 : Synthèse bibliographique des compositions isotopiques attendues des $\delta^{11}B$ et $\delta^{15}N$ des différentes sources de nitrates et de bore (d'après Wassenaar, 1995 ; Kendall, 1998 ; Panno, 2011 ; Widory *et al*., 2013, Briand *et al*., 2013)

2.3.2 Limites d'utilisation de l'isotopie du bore

Bien que le bore présente l'avantage de ne pas être sensible aux processus d'oxydo-réduction et de réactions biologiques qui affectent les nitrates (Basset *et al*., 1995 ; Leenhouts *et al*., 1998 ; Widory *et al.*, 2004 ; Seiler, 2005), dans certaines conditions, le bore peut, lui aussi être soumis à des phénomènes de fractionnement important principalement dus à des phénomènes d'adsorption dans les sols et notamment sur les argiles (Lemarchand, 2006). Ces phénomènes conduisent alors à une diminution des concentrations en bore de la solution accompagnée d'un enrichissement isotopique du bore résiduel (^{10}B préférentiellement adsorbé, Vengosh *et al*., 1994 ; Leenhouts *et al.*, 1998 ; Barth, 1998 ; Seiler, 2005).
C'est bien l'utilisation couplée avec les isotopes stables des nitrates qui peut fournir des informations précieuses quant à l'origine de ces derniers dans les eaux de surface ou les eaux souterraines.

2.3.3 Prélèvements, conditionnement et méthodes d'analyses

Conditionnement

Pour l'analyse des rapports isotopiques du bore, 250 ml d'échantillon sont filtrés (filtres nylon, porosité 0.45 µm), puis acidifiés jusqu'à pH<2 avec de l'acide nitrique (68%) et placés au réfrigérateur jusqu'à l'analyse.

Analyses

Les mesures des rapports isotopiques du $^{11}B/^{10}B$ ont toutes été réalisées au laboratoire de Géochimie et Cosmochimie de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). Après une première étape d'extraction du bore par chromatographie d'échange d'ions, les échantillons sont analysés sur un MC-ICP-MS (Neptune, ThermoScientific) équipé d'un nébuliseur à injection directe (d-DIHEN, Analab, Louvat *et al*. 2011).

- ***Séparation du bore***

Les eaux naturelles contiennent une grande variété d'éléments, dont les alcalins et alcalino-terreux susceptibles de produire des effets de matrice lors de l'analyse du bore au spectromètre de masse. Il est donc nécessaire de purifier les échantillons avant analyse.
Pour une analyse optimale du bore il est souhaitable de travailler avec une quantité de bore de 300 ng. Pour certains échantillons, la concentration en bore a pu être mesurée préalablement par un spectromètre ICP optique. Pour les autres, les concentrations brutes des échantillons ont été estimées préalablement à toute mesure isotopique puis mesurées sur le Neptune après passage sur colonne.

Pour la séparation du bore, des colonnes contenant 50 µl de résine Amberlite IRA 743 sont utilisées. Cette résine agit comme un échangeur d'ions et présente une forte affinité pour le bore pour des pH = 7-10. La résine est constituée d'un squelette de polystyrène sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels amine tertiaires qui sont des acides faibles de pKa ≈ 7, ce qui permet l'élution du bore à des pH < 7. Avant le passage de l'échantillon, la résine est rincée et conditionnée par ajout de HNO_3 puis d'eau à pH 9, pour être dans les conditions favorables à la rétention du bore.

L'échantillon est porté à un pH = 9 par ajout d'ammoniaque distillé (Lemarchand *et al*., 2002). Une fois l'échantillon passé sur la résine, la colonne est rincée avec de l'eau et du $NaNO_3$ pour éluer les cations et les anions restants dans la résine. Enfin, le bore retenu sur la résine est élué avec du HNO_3 (0.5M et 0.1M, Paris *et al*., 2010, Lemarchand *et al*., 2002).
Pour les échantillons solides (sols, déjections animales et perles urées) des fusions alcalines ont été réalisées en utilisant un fondant (K_2CO_3), dans des creusets en platine placés dans un four à 950 °C. Le verre obtenu est alors dissout dans une solution d'eau acidifiée (HNO_3) qui est ensuite passée sur une colonne cationique pour permettre la rétention d'une grande partie des cations puis sur colonne Amberlite IRA 743.

- ***Détermination des rapports isotopiques du bore***

Les concentrations en bore et les rapports isotopiques $^{11}B/^{10}B$ des solutions obtenues en sortie de colonne sont mesurés sur un spectromètre de masse multi-collection à source plasma MC-ICP-MS (Neptune).

La mesure de chaque échantillon est encadrée par deux mesures d'un standard (NIST SRM 951 à $\delta^{11}B$ = 0 ‰ par définition) préparé à la même concentration que cet échantillon (méthode de « standard-sample bracketing » = SSB). Chaque échantillon est passé au minimum 2 fois et la répétabilité des mesures de $^{11}B/^{10}B$ est de 0.25 ‰ (2s) (Louvat *et al*., 2011).

2.4 Des traceurs microbiologiques spécifiques

Outre des concentrations croissantes en nitrates, les eaux du Marseillon connaissent des épisodes fréquents de contaminations fécales. Ces contaminations sont mises en évidence par la détection de bactéries indicatrices dont les plus utilisées sont *Escherichia Coli* et *Entérocoques*.

Cependant, des indicateurs dits « alternatifs » ont été développés afin de déterminer la source de la contamination fécale observée dans le milieu aquatique. Parmi ces indicateurs, on trouve les *Bacteroidales* et les bactériophages dont l'analyse génétique peut renseigner sur le type d'hôte dont ils sont issus (Paris, 2010 ; Schneider, 2011).

2.4.1 Les *Bacteroidales*

Les *Bactéroidales* sont un ordre de bactéries strictement anaérobies comprenant 2 genres : *Bacteroides* et *Prevotella*. Le premier est largement étudié comme traceur de l'origine des pollutions fécales. En raison de leur caractère anaérobie les bactéries de cet ordre sont en grande majorité non cultivables. Cette difficulté de cultiver les *Bacteroides* a contribué au développement de leur étude par biologie moléculaire

Ce genre fait partie de la flore fécale humaine et animale. Il représente 20 à 54 % de la flore fécale humaine (Franks *et al.*, 1998; Hold *et al.*, 2001; Suau *et al.*, 1999), environ 10% de la flore fécale porcine et bovine (Dowd *et al.*, 2008; Leser *et al.*, 2002) et seulement 2% de la flore fécale du poulet (Zhu *et al.*, 2002).

Spécificité d'hôtes : marqueurs spécifiques

Des expériences portant sur l'ADN de ces bactéries ont permis de mettre en évidence des marqueurs spécifiques de contamination d'origine :

- **humaine** : HF183, (Mieszkin *et al*., 2010)
- **ruminants** : BacB2, Rum-2-Bac, (Mieszkin *et al*., 2010), BacR (Reischer *et al*., 2006)
- **porcine** : Pig-1-Bac et Pig-2-Bac, (Mieszkin *et al*., 2010 ; Seurinck *et al.*, 2005)

Un marqueur général, appelé AllBac, permet de mettre en évidence l'ensemble des *Bacteroidales* (Layton *et al*., 2006).
Les *Bacteroidales* présentent donc une répartition hôte spécifique Cette spécificité d'hôte observée pourrait s'expliquer par l'évolution de ces bactéries dans différents types de systèmes digestifs.

Limite des marqueurs

Les différents marqueurs mis au point sont plus ou moins spécifiques de leur cible. Par exemple, le marqueur HuBac (humain) présente 32% de faux positifs (Layton *et al*., 2006) avec une mise en évidence dans des échantillons porcins, canin et bovin, poissons. Ainsi les différents marqueurs développés jusqu'à présent ne seraient pas tous strictement discriminants d'un hôte précis.
Les *Bactéroidales* ont été proposées comme indicateurs, notamment en raison de leur caractère anaérobie qui rend peu probable leur croissance dans l'environnement. Cependant, la survie et la multiplication des *Bacteroidales* dans l'environnement mériteraient d'être précisées.

2.4.2 Bactériophages ARN-F spécifiques

Les Bactériophages ARN-F spécifiques sont des virus appartenant à la famille des *Leviviridae,* qui envahissent spécifiquement des cellules bactériennes présentes dans le tube digestif. Les bactériophages ARN-F spécifiques sont divisés en 4 génogroupes de GI à GIV. Ils font partie de la flore intestinale habituelle ou occasionnelle des mammifères. Ainsi, ils sont détectés dans 45, 60 et 70% des échantillons de selles de bovins, de porcins et de volailles respectivement, mais dans seulement 10% des échantillons de fèces humains

(Schaper *et al*., 2002) avec de grandes variations de concentrations entre les individus. Ils sont régulièrement mis en évidence dans les différents compartiments hydriques avec des fréquences de détection variables en fonction du type de milieux.
L'analyse d'échantillons d'eaux usées et de fèces de différentes origines a mis en évidence une répartition particulière des différents génogroupes selon leur origine (Blanch *et al*., 2006; Schaper *et al*., 2002). Ainsi, les génogroupes I et IV sont retrouvés majoritairement dans les échantillons d'origine animale tandis que les groupes II et III sont principalement associés à des échantillons d'origine humaine (Furuse *et al*., 1981).

Limite des marqueurs

Malgré tout il semble que la spécificité d'hôte chez les Bactériophages ARN-F ne soit pas totale. Ainsi, des Bactériophages du génogroupe II ont déjà été détectés dans des échantillons provenant de volailles, de bovins et de porcins (Schaper *et al*., 2002). Ainsi, la règle est **statistiquement valable mais n'est pas absolue**.
Les Bactériophages ARN-F spécifiques présentent une faible probabilité de croissance dans l'environnement (Novotny and Lavin, 1971). Cependant la persistance des phages est variable et dépend entre autre du génogroupe. Le GI serait globalement le plus résistant tandis que le GIV serait le plus sensible (Schaper *et al.*, 2002)

L'utilisation et l'interprétation des concentrations des différents marqueurs microbiologiques sont contraintes par plusieurs critères. En ce qui concerne les Bactéroidales, les limites de détection peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur entre deux analyses. Ainsi, la non détection d'un marqueur sur un échantillon ne garantit pas son absence ou bien même une baisse de concentration. En revanche, la présence d'un marqueur Bactéroidale à une concentration supérieure à un seuil de significativité, fixé à 10^4 copies/100mL (projet MARQUOPOLEAU) est une information robuste.

Pour les bactériophages, les quatre génogroupes ne sont pas aussi instructifs les uns que les autres, ainsi, si le génogroupe I (GI) est statistiquement associé à une contamination fécale d'origine animale, sa présence n'est pas une preuve absolue d'une telle contamination, il doit être alors conforté par l'utilisation d'autres marqueurs. En revanche, la présence de phages de type GII, dans une proportion supérieure à 20 % de la totalité des phages (projet

MARQUOPOLEAU) obtenus sur au moins 12 plages de lyses (projet MARQUOPOLEAU) est une preuve d'une contamination humaine des eaux étudiées.

Pour la dernière campagne (janvier 2013), un traceur génétique supplémentaire, spécifique de la contamination fécale de type « oie-canard-poulet » (Green *et al.*, 2012) a pu être testé sur les différents prélèvements.

L'étude de ces indicateurs microbiologiques (*Bacteroidales* et bactériophages ARN-F) peut donc apporter des informations précieuses sur l'origine de la contamination s'ils sont intégrés à une approche multi-traceurs.

2.4.3 Prélèvements, conditionnement et méthodes d'analyses

Prélèvement et conditionnement

Les prélèvements pour les analyses microbiologiques sont réalisés dans des flacons de 1 L pour les eaux de surface ou des bidons de 5 L pour les eaux souterraines. Ces derniers contiennent du thiosulfate de sodium qui vise à neutraliser le chlore potentiellement présent dans l'eau pour éviter une dégradation des organismes microbiologiques. Les échantillons sont envoyés par glacière le jour même au laboratoire d'Eurofins Expertise Environnementale basée à Maxéville.

Analyses

Les indicateurs standards de contamination fécale ont été mesurés par des méthodes standardisées. Dans le cas des eaux souterraines, les méthodes par filtration ont été utilisées : coliformes totaux et *Escherichia coli* (NF EN ISO 9308-1) et entérocoques (NF EN ISO 7899-2). Pour les eaux de surface les méthodes par microplaques (méthode statistique NPP) ont été utilisées : *Escherichia coli* (NF EN ISO 9308-3) et entérocoques (NF EN ISO 7899-1). Bien qu'il ne s'agisse pas d'indicateurs de la contamination fécale, le dénombrement des flores aérobies revivifiables à 22 et 36 °C permet d'apprécier le niveau de contamination globale d'un échantillon. Ce dénombrement est réalisé selon la méthode par incorporation décrite dans la norme NF EN ISO 6222 (1999)

L'ensemble des techniques et protocoles d'analyse est décrit dans le rapport de M. Schneider (2011).

Les bactériophages ARN-F spécifiques sont dénombrés en concentrant l'échantillon d'eau selon la méthode de filtration- élution décrite par Mendez *et al.,* (2004). La mise en culture des Bactériophages est faite, à partir des échantillons concentrés, selon la méthode décrite dans la norme NF EN ISO 10705-1 (2001). Les plaques de lyse contenant des bactériophages ARN-F spécifiques sont recueillies et stockées à -20 ° C jusqu'au génotypage. Celui-ci est réalisé par RT-PCR (reverse transcription réaction de polymérisation en chaîne quantitative en temps réel) réalisé en une seule étape (Ogorzaly *et al*., 2009).

La recherche des *Bactéroidales* (HF183, Rum-2-Bac, BacR, BacB2, Pig-1-Bac et Pig-2-Bac) est réalisée par filtration à travers une membrane de polycarbonate (porosité 0,22 µm). Le filtre est stocké à -80 ° C jusqu'à l'extraction de l'ADN avec le minikit Qiamp ADN (Qiagen). Les réactions de PCR ont été effectuées en double pour chaque échantillon avec un thermocycleur 6000 Rotor gène.

La présence de ces micro-organismes dans les eaux souterraines témoigne de l'impact des eaux de surface. Les outils de datation des eaux peuvent apporter des informations semi quantitatives sur ces apports d'eau de surface.

2.5 Outils de Datation des Eaux

Dans les cas de contamination des nappes souterraines, estimer un « âge » de l'eau (temps de résidence) permet de tester ou de compléter les hypothèses construites grâce aux analyses chimiques ou isotopiques. La détermination de la source des nitrates ne suffit pas toujours à comprendre les mécanismes de transfert des contaminants depuis la surface vers les eaux souterraines. La datation des eaux peut apporter ces informations temporelles, nécessaires à la compréhension du système mais aussi à la proposition de remédiations.
De plus dans le cas du Marseillon, la présence d'organismes microbiologiques dans les eaux souterraines indique une relation assez rapide avec les eaux de surface. La mesure des concentrations de certains gaz dissous permet d'estimer la proportion de ces arrivées d'eau.

2.5.1 Principe

Les chlorofluorocarbures (CFCs) sont des composés synthétiques produits par l'industrie depuis les années 1930. Les CFC-11 et CFC-12, sont principalement utilisés dans les réfrigérateurs et les systèmes de climatisation, les CFC-113 sont des solvants et l'hexafluorure de soufre (SF_6) est utilisé pour ses propriétés d'isolant thermique et électrique. Depuis les années 1950 pour les CFCs et 1960 pour les SF_6, ces gaz s'accumulent dans l'atmosphère ce qui en fait de bons traceurs pour dater les eaux dont la recharge a eu lieu il y a moins de 60 ans (Figure 2-6). En 1987 l'utilisation des CFCs est interdite par le protocole de Montréal car ils font partie des gaz responsables de la destruction de la couche d'ozone.

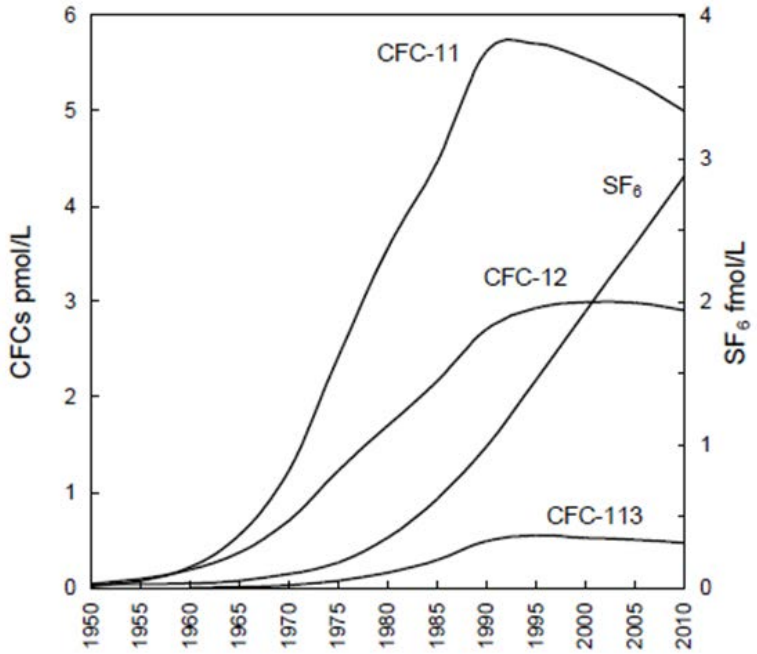


Figure 2-6: Evolution des concentrations des CFCs (en pico mol/L) et SF_6 (en femto mol/L) dans les eaux souterraines de l'hémisphère nord pour une température de recharge de 10°C et une altitude proche du niveau de la mer (Darling, 2012)

Le principe de la datation des eaux souterraines par les CFCs et le SF_6 repose sur le fait que l'eau présente dans la zone non saturée est en équilibre avec l'atmosphère, lorsqu'elle entre dans la zone saturée elle enregistre les concentrations en CFCs et SF_6 atmosphériques du moment de la recharge et gardera cette « signature » tout au long du parcours dans l'aquifère. Cette signature (concentration) correspond à l'âge de la recharge (Ayraud *et al*., 2006).
L'utilisation de ces gaz anthropiques comme indicateurs du temps de résidence des eaux souterraines est basée sur

1) la connaissance précise des concentrations de ces gaz (CFCs et SF_6) dans l'atmosphère depuis le début de leur émission (Figure 2-6),
2) la répartition homogène de ces gaz dans l'atmosphère (contrairement au tritium) et
3) l'hypothèse que la solubilité des CFCs et des SF6 soit régie par la loi de Henry à la température de recharge (Darling *et al.*, 2012).

2.5.2 Limites

Théoriquement, la mesure de la concentration de ces gaz dissous dans les eaux souterraines peut être rattachée à un âge de recharge mais dans la pratique il peut y avoir de nombreuses limites dont certaines sont expliquées ci-dessous.

- La température et l'altitude de la recharge peuvent jouer sur la solubilité des gaz et donc sur leurs concentrations dans les eaux (Ayraud *et al*., 2006 ; Darling *et al*., 2012). Le phénomène d'excès d'air, (principalement pour le SF6) peut amener à surestimer l'âge de l'eau lors de la dissolution de bulles d'air emprisonnées dans l'eau au moment de la recharge (Heaton et Vogel, 1981). La mesure des concentrations des gaz nobles Argon et Néon permet alors de calculer la température de recharge et de faire une correction de cet excès d'air (Ayraud *et al*., 2006)

- Des phénomènes de « contamination » lithologique pour les SF6 et anthropiques pour les CFCs (Busenberg et Plummer, 1992 ; MacDonald *et al*., 2003) peuvent conduire à des concentrations anormalement élevées dans les eaux.

- Les CFCs et particulièrement les CFC-11 et CFC-113 sont par ailleurs très sensibles à la dégradation microbienne qui opère dans les milieux réducteurs (Ayraud *et al*., 2006 ; Khalil et Rasmussen, 1989 ; Sebol *et al*., 2007). C'est pourquoi il est très important d'avoir une idée des conditions redox du milieu.

- Une autre difficulté réside dans la forme des courbes de concentration en CFCs dans l'atmosphère. Avec une forme en « cloche » (Figure 2-6), une concentration peut correspondre à deux âges. Néanmoins, la décroissance de chaque gaz est différente et l'utilisation de rapports entre deux CFCs permet de lever cette incertitude.

- Enfin, les eaux souterraines dont on souhaite estimer l'âge sont rarement issues d'une unique recharge mais plutôt de mélanges de plusieurs flux au sein d'un forage ou d'un aquifère. Cependant, même si la détermination d'un « âge » absolu de l'eau n'a pas toujours de sens, les CFCs et le SF6 peuvent être utilisés comme des traceurs d'eau récente au sein d'un mélange dont les proportions peuvent être calculées (Darling *et al.*, 2012).

2.5.3 Prélèvements, conditionnement et méthodes d'analyses

L'ensemble du matériel de prélèvement provient du laboratoire Géosciences Rennes et les analyses ont été réalisées par la plateforme de datation CONDATE de l'Observatoire des Sciences de l'Univers de Rennes.

Prélèvement et conditionnement

Lors du prélèvement, des précautions doivent être prises pour éviter tout contact de l'eau avec l'atmosphère. Pour les CFCs et SF6 l'eau est conditionnée dans des ampoules en acier initialement remplies de N_2 et équipées de deux vannes-deux-voies à chaque extrémité (Figure 2-7). On utilise des ampoules de 30 ml pour les CFCs et de 300 ml pour le SF6. Pour chaque point échantillonné, on prélève idéalement deux ampoules pour les CFCs et deux ampoules pour le SF6.



Figure 2-7: Ampoule en acier de 30 ml utilisée pour le prélèvement des CFCs

Analyse

Les CFCs et SF6 sont peu solubles dans l'eau, ils sont donc présents à l'état de traces (pico-moles par litre) dans les eaux souterraines (Lovelock *et al.*, 1973). Il est donc nécessaire d'utiliser une technique de dosage très sensible et adaptée aux composés gazeux de faible poids moléculaire.

Les mesures des concentrations du SF6 et des CFCs sont réalisées par la méthode de « purge and trap » (Pruvost *et al*., 1999) décrite dans les travaux de Ayraud *et al*., (2006), Labasque *et al*., (2006, Figure 2-8). Les concentrations en CFCs et SF6 sont obtenues par bullage à l'azote, puis par piégeage à -100°C (Hayesep D© trap). Une désorption à chaud est ensuite réalisée afin d'injecter les gaz extraits dans un chromatographe équipé d'un détecteur à capture d'électron (GC–ECD) afin de les séparer. La précision analytique est de 3% (Labasque *et al.*, 2006).

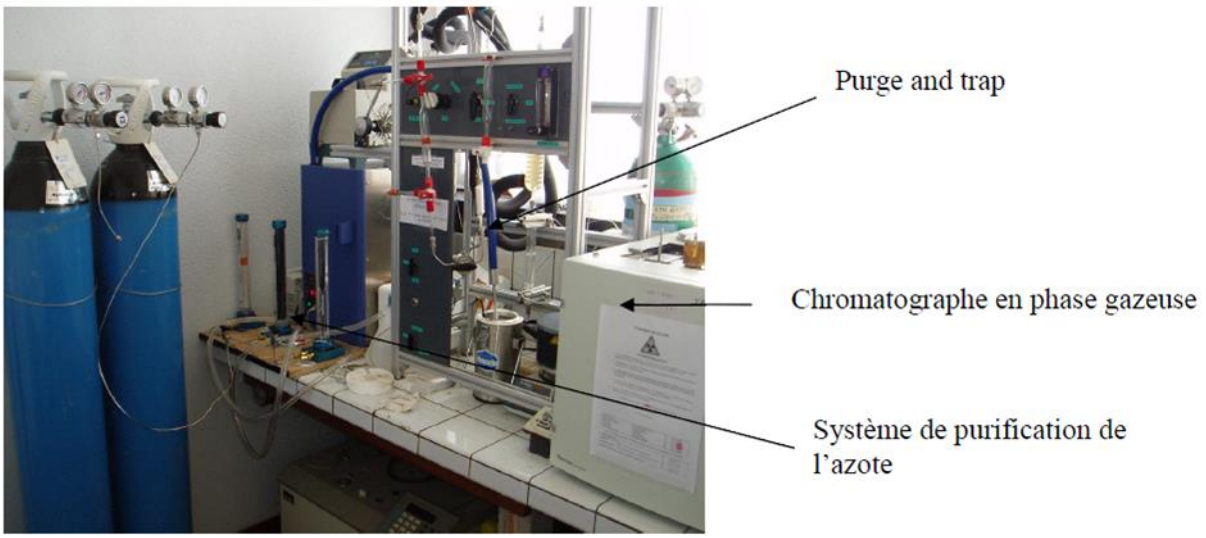


Figure 2-8: Montage analytique de mesure des CFCs réalisé à Géosciences Rennes (Labasque *et al.*, 2006)

Chacun de ces outils (isotopiques, microbiologiques et datation) a été employé sur des échantillons sélectionnés pour répondre à des questions spécifiques.

2.6 Synthèse des prélèvements et analyses

Le plan d'échantillonnage a représenté 39 campagnes de prélèvements dont 10 ont été assurées par le SIEM. Lors de ce suivi, 425 échantillons (hors prélèvements automatiques en période de crue) ont été collectés.

Si les concentrations des éléments majeurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, NO_3^{-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}) de ces 425 échantillons ont été mesurées, les différents outils présentés précédemment dans ce chapitre n'ont été appliqués que pour un nombre plus limité d'échantillons. Le tableau II-1 résume le type d'analyse et le nombre d'échantillons concernés pour les différents suivis menés durant cette étude.

			Outils supplémentaires				Analyses "Classiques"											
			Isotopes NO3	Isotopes B	Microbiologie	Datation	Anions					Cations				Paramètres physico-chimiques		
		Nombre Total d'échantillon	δ15N et δ18O	δ11B	bactéroidales Bactériophages	CFCs SF6	NO3	Cl	SO4	PO4	HCO3	Ca	Mg	K	Na	pH	T eau	Cond
Suivi régulier	F1/F2/SM	39 ; 36 ; 39	21 ; 14 ; 8	2 ; 7 ; 6	11 ; 9 ; 16	1 ; 1 ; 1												
	SB	30	2	2	1	0												
	Laudon L01 / L03	38 ; 28	22	7	16	0												
	Gabas G01 / G07/ Gaval	36 ; 27 ; 29	10	6	13	0												
Suivi de crues	SM	82	3*	3*	7*	0												
	Laudon L01	79	7*	3*	10*	0												
	Gabas G01	50	4*	3*	7*	0												
Diagraphies F1	févr-11	5	5	3	5	5												
	sept-11	6	6	2	5	6												
Prélèvements ponctuels supplémentaires	Casterra	9	1	0	1	0												
	"trop plein Banos" I	14	3	0	5	0												
	Fossés	10	8	8	7	0												
	Drains	8	4	4	1	0												
	STEP / Drain domestique	4 ; 1	3 ; 1	1 ; 1	1 ; 0	0												
	Pluie	5	1	1	0	0												
Prélèvements souterrain régional	Crétacé Roquefort/ Arue	2 ; 2	2 ; 2	1 ; 1	0	1 ; 1												
	Crétacé zone Audignon	10	7	6	0	0												
	Crétacé Partie captive	1	0	0	0	0												
	Autre (Eocène, Dano-Paléocène)	12	6	1	0	0												

analysé
non analysé
non validé

* compris dans le suivi régulier

Tableau II- 1 : Synthèse des analyses réalisées sur les différents types de prélèvement

Chapitre 3 : Caractérisation du compartiment de surface

Chapitre 3 : Caractérisation du compartiment de surface

D'une manière générale, les cours d'eau intègrent à la fois spatialement et temporellement les contaminations en nitrate du compartiment de surface susceptibles de contaminer les eaux souterraines. C'est pourquoi, dans ce chapitre, les eaux de surface et en particulier celles du Laudon et du Gabas sont caractérisées grâce à des traceurs géochimiques, isotopiques et microbiologiques. Ces données sont mises en parallèle avec des points identifiés comme étant des sources ou des vecteurs potentiels de nitrate dans la zone d'étude.

3.1 Fonctionnement hydrologique

La chronique de débits journaliers du Gabas mesurés à la station de Poursiugues-Boucoue est présentée dans la Figure 3-1. On observe alors que le débit de « base » du cours d'eau est de l'ordre de 1 à 3 m^3/s.
Les crues sont réparties selon deux types, en fonction de la saison : en saison chaude (d'avril à octobre), induites par des orages localisés sur un ou plusieurs secteurs du bassin et celles en saison froide (d'octobre à avril), succédant à des évènements pluvieux plus durables sur la quasi-totalité du bassin versant.

Les débits mesurés dépassent alors souvent les 10 m^3/s. En dehors de ces évènements on ne constate pas de période de hautes eaux et de basses eaux. Ceci peut s'expliquer par la présence du barrage en amont du Gabas (Figure 1-15) qui, tamponne les hautes eaux par le remplissage de ce réservoir (20 Mm^3) puis par les lâchers de barrage en été dont le débit correspond au débit total du Gabas mesuré à Poursiugues.
A Audignon, en période estivale, les eaux du Gabas correspondent donc à ces eaux précédemment stockées dans le barrage ainsi qu'aux eaux apportées par la confluence avec le Bas.

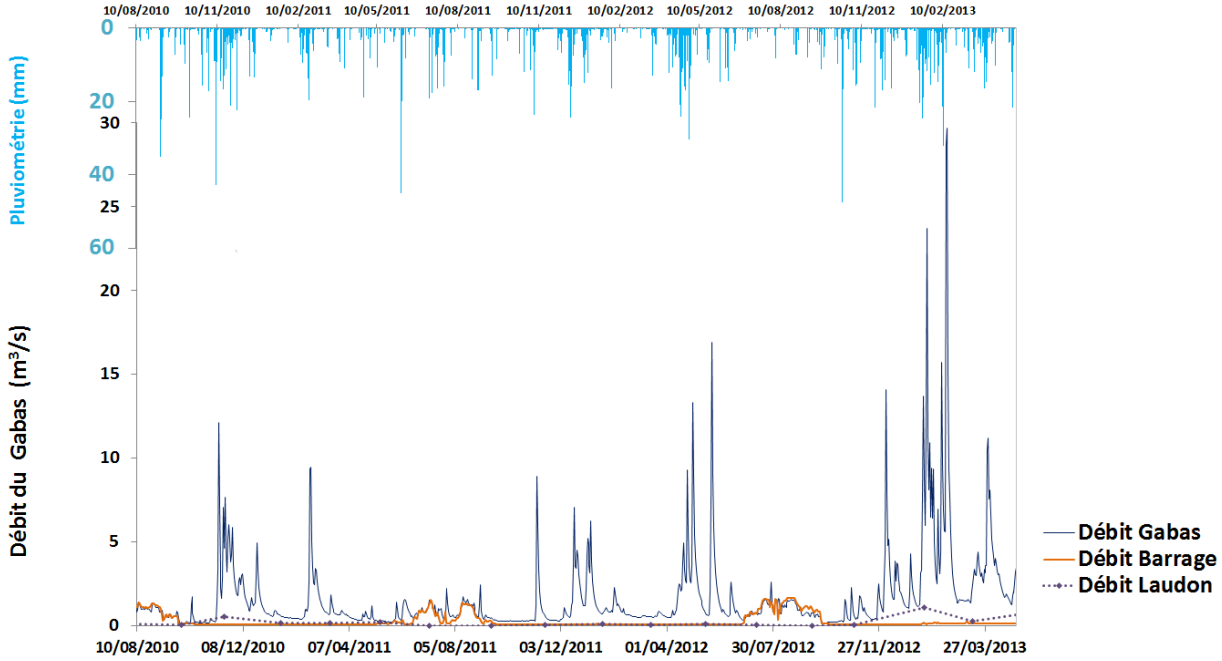


Figure 3-1 : Evolutions du débit du Gabas à Poursiugues et du Laudon à Audignon mises en parallèle des chroniques des lâchers de barrage sur le Gabas et de la pluviométrie mesurée à Saint-Sever (source : Banque hydro, CACG, CG40 et météociel)

Les chroniques journalières de pluviométrie et de débit du Gabas ont fait l'objet d'une analyse statistique pour quantifier l'importance et la vitesse de réaction des débits du Gabas à la pluviométrie. Un corrélogramme croisé a été réalisé avec la chronique de pluie mesurée à Saint Sever comme fonction d'entrée et la chronique de débit mesuré à Poursiugues comme fonction de sortie. La période considérée s'étend du 04/08/99 au 05/07/07, le pas de temps, k est de 1 jour et la troncature, m est de 30 jours).

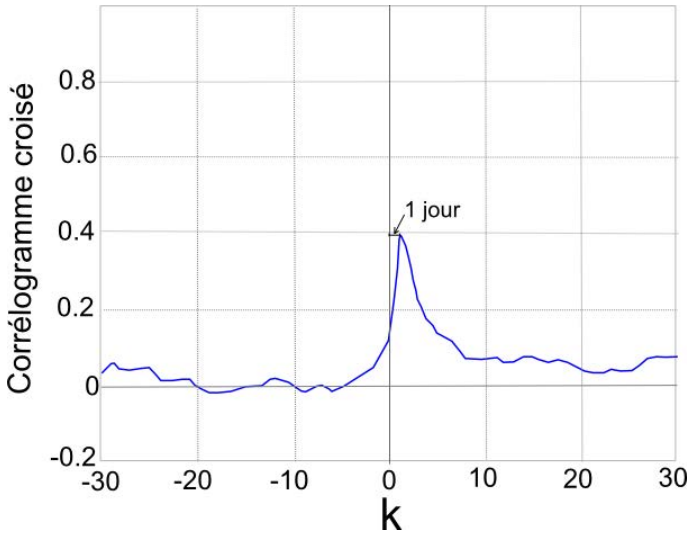


Figure 3-2 : Corrélogramme croisé entre les chroniques journalières de pluviométrie mesurée à Saint-Sever (data météociel) en fonction d'entrée et du débit du Gabas mesuré à Poursiugues (CG40, banque hydro) en fonction de sortie, (pas de temps, k = 1 et une troncature : m = 30 jours) sur la période de 04/08/99 au 05/07/07 (n=2896)

Le résultat montre un pic étroit et important témoignant d'une forte corrélation entre les deux paramètres. La réponse du débit du Gabas vis-à-vis des précipitations est rapide (le pic indique un décalage de 1 jour). Ce phénomène se traduit par des crues et décrues très rapides du Gabas. Ceci s'explique par la géométrie du bassin versant du Gabas qui est très étroit, il y a donc peu de surface soumise au ruissellement, qui serait susceptible de prolonger la décrue.
Les mesures ponctuelles réalisées sur le Laudon permettent de voir qu'il s'agit d'un cours d'eau à très faible débit, généralement inférieur à 0.5 m^3/s Figure 3-1). Le débit maximum mesuré pendant la période d'étude correspond à la crue de janvier 2013, où il a atteint 1 m^3/s. Cependant la morphologie très incisée et étroite de son lit provoque des montées des eaux soudaines et importantes mais la superficie de son bassin versant très inférieure à celle du Gabas et seules des pluies très locales sont susceptibles de provoquer des crues.

3.2 Caractérisation géochimique

Avant de présenter les résultats du suivi mensuel à bimensuel de notre étude, des profils en long du bassin versant du Gabas ont pu être reconstitués à partir des données publiques et de nos résultats pour quatre dates différentes afin d'évaluer la variabilité spatiale de la contamination en nitrates.

3.2.1 Profils en long des concentrations en nitrates du bassin versant du Gabas

Sur la période d'étude, quatre de nos propres prélèvements (focalisées sur la partie aval du bassin versant du Gabas) ont été réalisés aux mêmes dates que celles des différents services publiques (amont du Gabas et point sur le Bas). La Figure 3-3 présente les concentrations en nitrates mesurées d'amont en aval du Gabas, à Poursiugues (mesures du conseil général des Pyrénées Atlantique, CG64), à Aubagnan (mesure CG40), à Eyres-Moncube, Audignon et Banos (mesures UPMC). Sont également considérées, les concentrations en nitrates du Laudon à Audignon (mesures UPMC) et sur le Bas à Coudures (mesures AEAG).

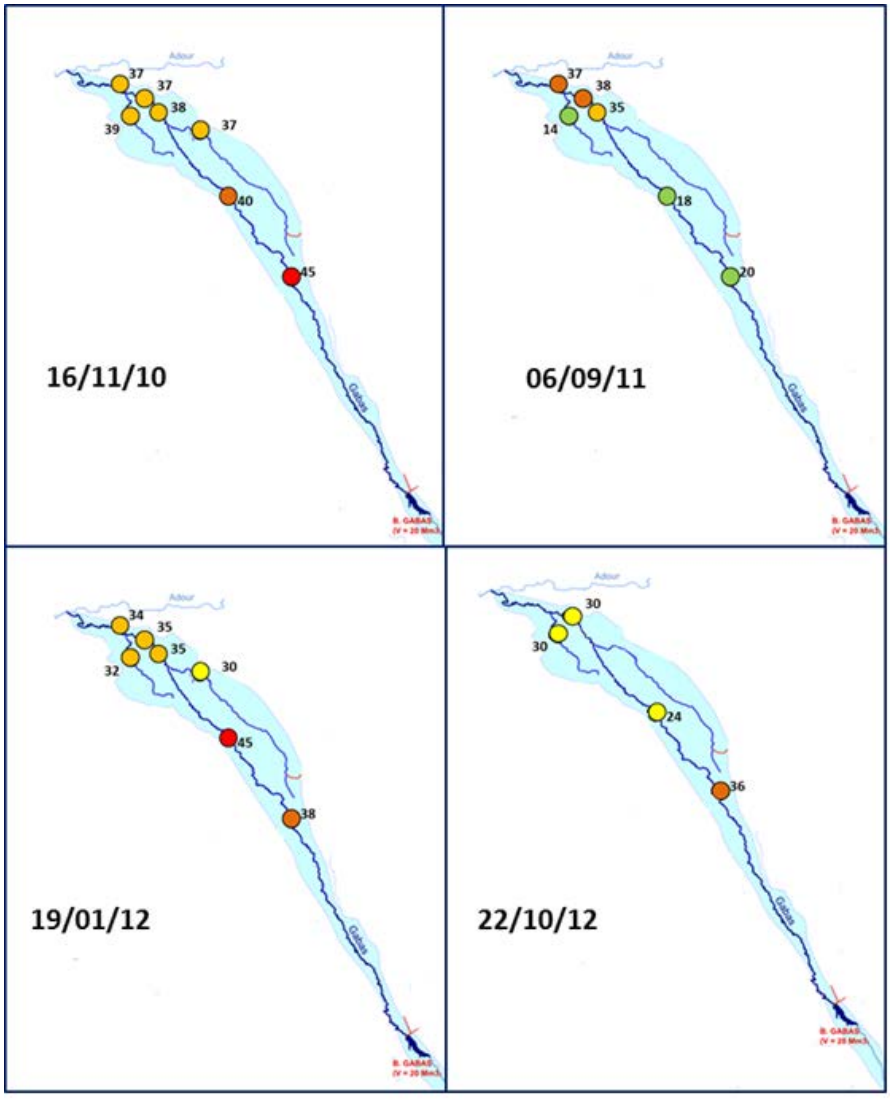


Figure 3-3 : Profils en longs des concentrations en nitrate (en mg/L) du Gabas et de ses affluents (data AEAG, UPMC) pour les dates du 16/11/10, 06/09/11, 19/01/12 et 22/10/12. Le code couleur est arbitraire et propre à chaque date afin de mettre en évidence les variations spatiales.

➔ La campagne du 16/11/10 correspond à une période de crue du Gabas, avec un débit de 7 m^3/s et enregistre les concentrations en nitrates les plus élevées des quatre profils. On constate alors des concentrations maximales en amont, 45 mg/L à Poursiugues, 40 mg/L à Aubagnan et une légère amélioration vers l'aval avec des concentrations de 38 et 37 mg/L à Eyres-Moncube et Audignon. Cette dilution à l'aval pourrait s'expliquer par la contribution des eaux du Bas légèrement moins chargées (37 mg/L) que celles du Gabas amont ou bien à la dilution par les eaux de pluie. Le Laudon présente alors des concentrations de 39 mg/L, mais sans effet sur le Gabas aval.

➔ La campagne du 06/09/11 présente les concentrations les plus contrastées. Les eaux du Gabas aval à Eyres-Moncube, Audignon et Banos sont respectivement de 35, 38 et 37 mg/L tandis qu'en amont et sur le Laudon elles sont inférieures à 20 mg/L. Cette augmentation pourrait être due, soit à la contribution des eaux du Bas pour lesquelles nous ne disposons pas de mesures pour cette date mais qui présente des teneurs de cet ordre sur d'autres prélèvements à d'autres dates, ou bien à une source ponctuelle de NO_3 très localisée dans la partie aval du BV du Gabas. Cependant, les très faibles concentrations mesurées sur le Laudon pour cette date (14 mg/L) semblent appuyer la première hypothèse.

➔ Les prélèvements réalisés autour du 19/01/12 montrent la même tendance que la première campagne, malgré des basses eaux pour cette date, avec des concentrations plus importantes à l'amont, de 38 à 45 mg/L en passant de Poursiugues à Aubagnan, et une légère amélioration vers l'aval avec des concentrations autour de 35 mg/L, là encore peut-être dues aux arrivées des eaux moins chargées du Bas (30 mg/L à cette date).

➔ Enfin, la dernière campagne, réalisée autour du 22/10/12 présente une situation particulière avec cette fois ci, les concentrations minimales mesurées au niveau d'Aubagnan. L'absence de mesures sur le Bas ne permet pas de tester l'hypothèse de la contribution de ce cours d'eau responsable à d'autres périodes de l'augmentation des concentrations en aval de la confluence.

Ces différents profils permettent d'observer que la contamination en nitrate du bassin du Gabas varie fortement d'amont en aval mais aussi dans le temps. Le bassin versant du Gabas est long et traverse différentes régions, si l'agriculture domine, les contraintes météorologiques, lithologiques, pédologiques et hydrologiques influencent les pratiques agricoles offrant une hétérogénéité spatiale et temporelle de la qualité du Gabas. Enfin, l'impact des différents affluents du Gabas (Laudon et Bas) varie au cours du temps, du fait de leur qualité intrinsèque et des débits qu'ils présentent.

Dans le cadre de notre étude, le suivi de la qualité des eaux réalisé à un pas de temps variable (mensuel à horaire) sur les cours d'eau du Gabas et du Laudon permet d'intégrer cette hétérogénéité à l'échelle régionale (bassin versant du Gabas) et locale (bassin versant du Laudon). La rivière du Bas n'a pas été suivie car elle ne s'écoule pas sur la zone d'affleurement des calcaires du Crétacé et du Dano-Paléocène et ne constitue donc pas directement une source de nitrate pour les eaux souterraines.

Les résultats des analyses chimiques réalisées par l'UPMC sur les eaux du Gabas à Audignon sont présentés ci-dessous en parallèle des débits du Gabas (mesurés à Poursiugues Boucoue).

3.2.2 Evolution temporelle de la chimie du Gabas et du Laudon

Les cours d'eau du Gabas et du Laudon ont fait l'objet d'un suivi mensuel à bimestriel, synchrone avec celui des eaux du Marseillon, dont les résultats seront présentés et discutés dans le chapitre 5. Les mesures physico-chimiques et les concentrations des différents éléments considérés sont présentées dans des graphiques temporels et ont fait l'objet d'une analyse en composantes principales (ACP).

Tableau 3-1 : Synthèse des concentrations moyennes et écart-types des différents éléments mesurés dans les eaux du Laudon (n= 28) et du Gabas (n=27) pour l'ensemble des prélèvements réalisés entre octobre 2010 et janvier 2013.

		Cond	pH	T	HCO3	Ca	Mg	Na	Cl	K	NO3	SO4	PO4
		µS/cm		°C	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Laudon	Moyenne	360	7,6	12,2	110	45,6	6,1	12,5	29,4	5,3	24,2	15,3	0,7
	Ecart type	*70*	*0,3*	*4,9*	*34*	*9,9*	*1,6*	*3,3*	*7,5*	*1,7*	*7,2*	*4,5*	*0,7*
Gabas	Moyenne	320	7,8	12,9	103	49,2	4,4	7,3	18,7	5,3	25,3	10,7	0,6
	Ecart type	*50*	*0,4*	*5,2*	*34*	*11,2*	*0,8*	*1,8*	*3,2*	*1,4*	*9,9*	*2,0*	*0,7*

3.2.2.1 Comparaison des faciès géochimiques du Gabas et du Laudon

Les eaux du Laudon apparaissent davantage minéralisées avec une conductivité moyenne de 360 ± 70 µS/cm contre 320 ± 50 µS/cm pour le Gabas. Dans le Laudon, les concentrations en Cl^-, Na^+, SO_4^{2-} et Mg^{2+} sont supérieures à celles mesurée dans le Gabas avec par exemple une concentration moyenne en Cl^- de 29.4 ± 7.5 mg/L pour le premier, contre 18.7 ± 3.2 mg/L pour le second. Ces différences importantes de concentration pourraient témoigner d'une origine locale de ces éléments. Dans ce cas-là, les concentrations inférieures dans le Gabas seraient dues à la contribution des eaux moins chargées en ces éléments de la partie amont du bassin versant.

Les eaux du Gabas enregistrent des valeurs de pH légèrement plus élevées avec une moyenne à 7.8 contre 7.6 pour le Laudon et présentent des températures estivales légèrement plus importantes que celles du Laudon. Malgré ces différences de valeurs absolues, le pH et la température de l'eau évoluent de la même façon. C'est également le cas du K^+, qui lui, ne présente pas de différences entre les deux cours d'eau.

Pour les autres éléments, tels que les nitrates, le calcium, les bicarbonates et les phosphates, les concentrations sont similaires entre les deux cours d'eau mais aucune évolution temporelle commune n'est observée.

3.2.2.2 Comparaison temps secs et crues

Parmi ces résultats, plusieurs échantillons correspondent à des périodes de crues du Gabas et du Laudon. Ces prélèvements sont représentés par des figurés de couleurs différentes (ronds rose vif pour le Laudon, carrés verts fluo pour le Gabas) sur les figures (Figure 3-4, Figure 3-5, Figure 3-6 et Figure 3-7).

Lors de ces épisodes, les concentrations de certains éléments sont fortement abaissées tandis que d'autres sont largement augmentées. L'importance de ces variations diffère en fonction des éléments mais aussi selon le cours d'eau.

Le Laudon

Sur le Laudon, les périodes de crues provoquent des modifications importantes de la chimie des eaux. La conductivité et les concentrations en Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-} ont tendance à diminuer fortement et systématiquement. Mise à part le Ca, ces éléments sont ceux que l'on retrouve à des concentrations supérieures à celles du Gabas. En période de crue, les précipitations et le ruissellement tendent à diluer ces concentrations, lesquelles deviennent alors inférieures ou égales à celles du Gabas.

A l'inverse, lors des épisodes de crues, les concentrations en K^{+} et dans une moindre mesure, en PO_4^{3-}, augmentent significativement. Ceci traduit donc une origine superficielle de ces éléments probablement apportés au Laudon par ruissellement sur les champs car le K et les phosphates sont des éléments largement utilisés comme engrais.

En ce qui concerne les NO_3^{-}, la crue du 16.11.10 correspond à un pic de nitrates dans les eaux (39 mg/L) tandis que les crues du 06.01.12 et du 30.04.12 correspondent à des minimas de nitrates (20 et 12 mg/L respectivement). Il est probable que selon la période considérée, les stocks de nitrates disponibles au lessivage soient différents. En effet, à l'automne, les sols contiennent encore les nitrates qui ont été apportés directement ou indirectement (engrais nitrates ou nitrification d'azote organique) pour la culture du maïs. Les premières pluies efficaces (qui créent du ruissellement) vont alors remobiliser ces nitrates qui vont être récupérés par les cours d'eau. Lors des pluies suivantes, les concentrations dans les sols ont diminués et les eaux de ruissellement vont alors diluer les eaux du Laudon.

Le Gabas

D'une manière générale, sur le Gabas l'amplitude des variations des concentrations induites par les conditions de crues sont moins importantes que sur le Laudon. Ceci peut s'expliquer par le fait que cette rivière intègre des phénomènes à une échelle régionale avec un débit largement supérieur à celui du ruisseau (Figure 3-1). Ainsi, on observe pour les périodes de crues, de légères diminutions des concentrations en Na^+, Mg^{2+} et Cl^- et des augmentations des concentrations en K^+ mais aucune tendance ne s'observe sur les concentrations en Ca^{2+} et en SO_4^{2-}.

Pour les deux cours d'eau on observe des variations significatives entre les échantillons du 16 et du 17 janvier 2013. En effet, on constate une augmentation de la conductivité, du Ca, du Mg^{2+}, des Cl^-, du Na^+, des SO_4^{2-} et une diminution du K^+, vers des valeurs habituellement mesurées en dehors des périodes de crues. Cela peut être rapproché avec la baisse des niveaux d'eau dans les deux cours d'eau entre ces deux dates, du fait de la diminution des précipitations. Cela confirme la faible inertie du régime hydrodynamique de ces cours d'eau mais également de l'impact de cet hydrodynamisme sur les faciès géochimiques du Gabas et du Laudon.

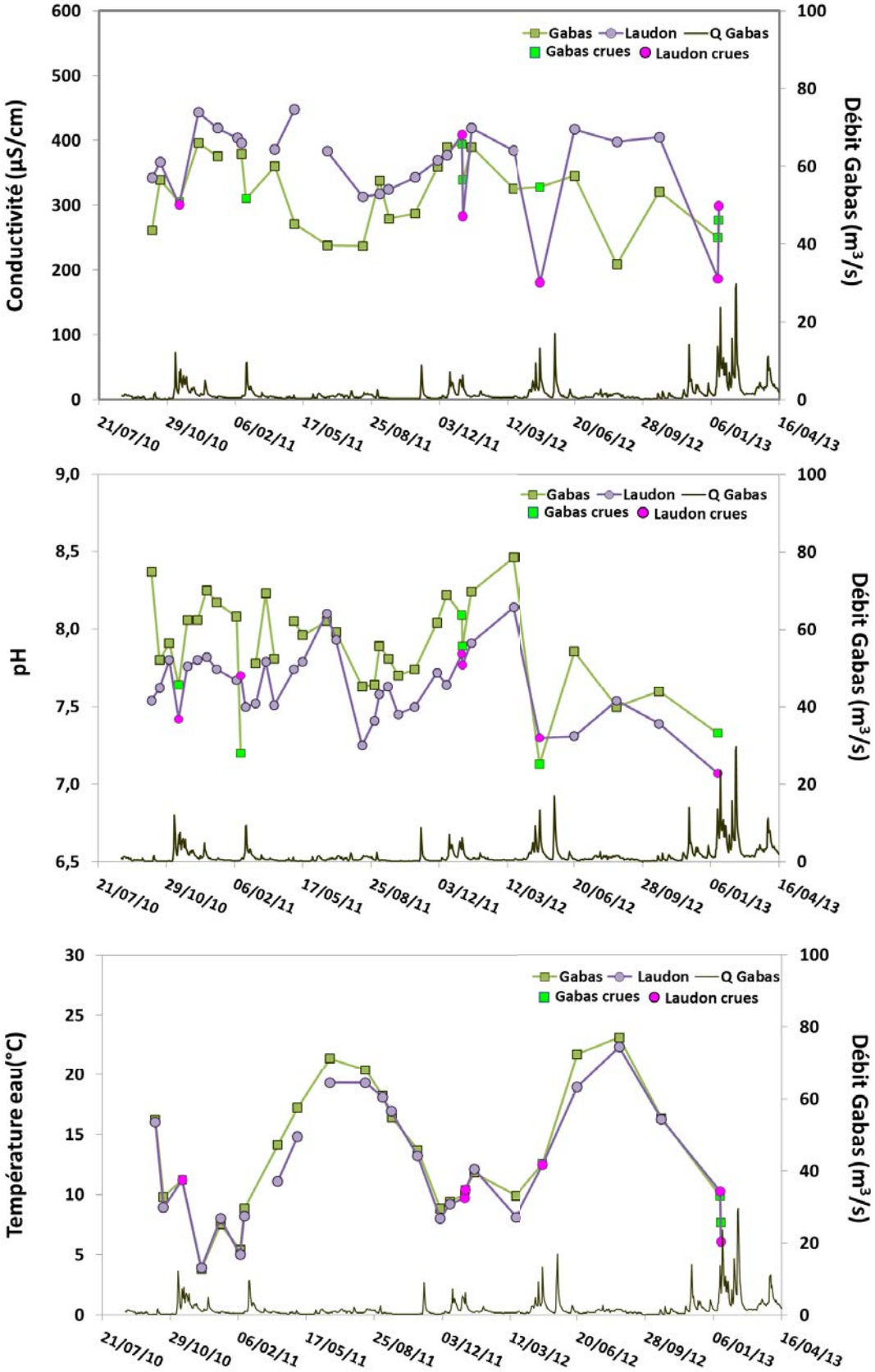


Figure 3-4 : Evolution de la conductivité électrique, du pH et de la température des eaux du Gabas et du Laudon mesurées lors des campagnes UPMC (carrés : le Gabas, ronds : le Laudon, couleurs : basses eaux, vides : crues)

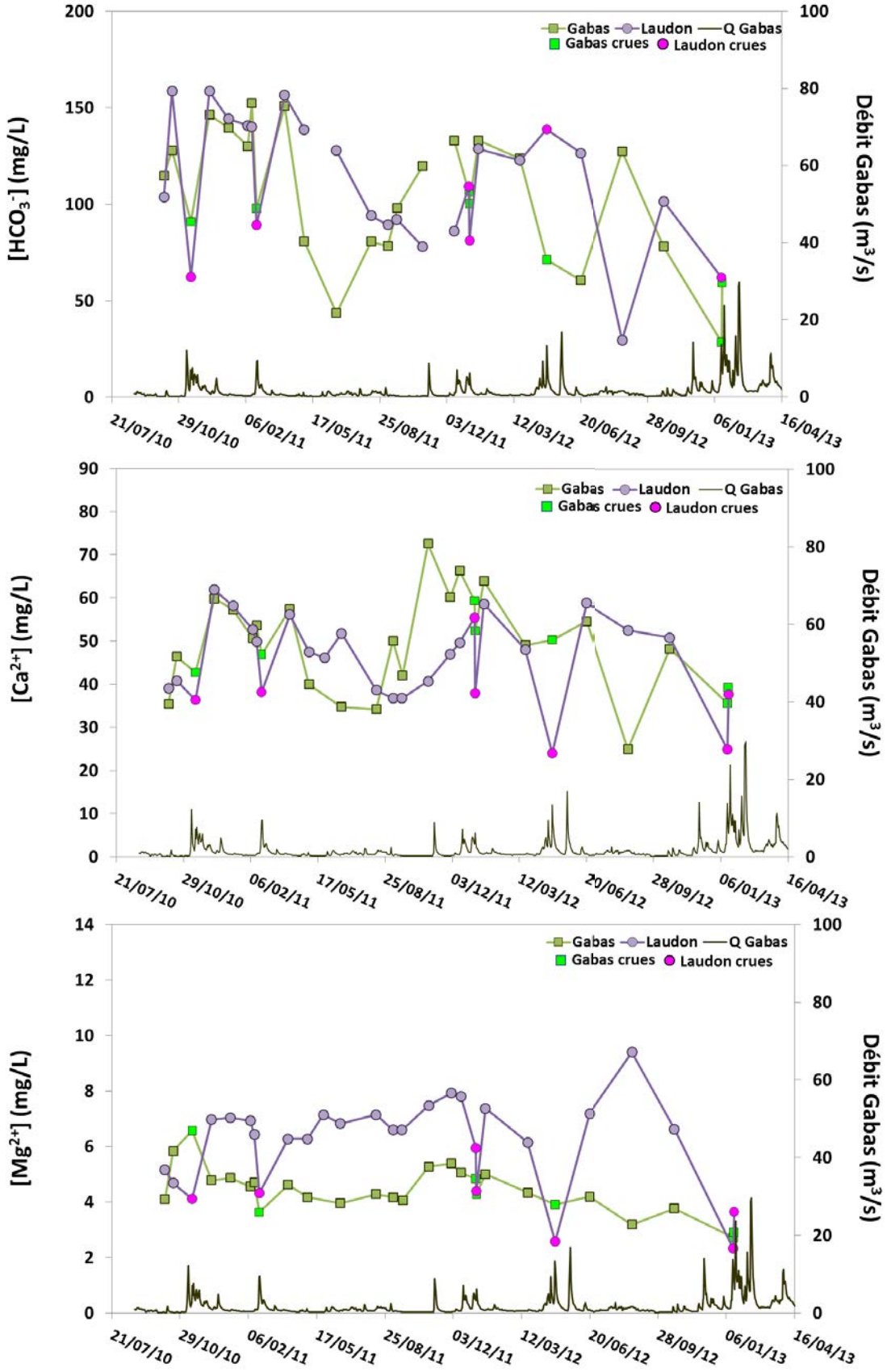


Figure 3-5 : Evolution des concentrations en HCO_3^-, Ca^{2+} et Mg^{2+} des eaux du Gabas et du Laudon mesurées lors des campagnes UPMC (carrés : le Gabas, ronds : le Laudon, couleurs : basses eaux, vides : crues)

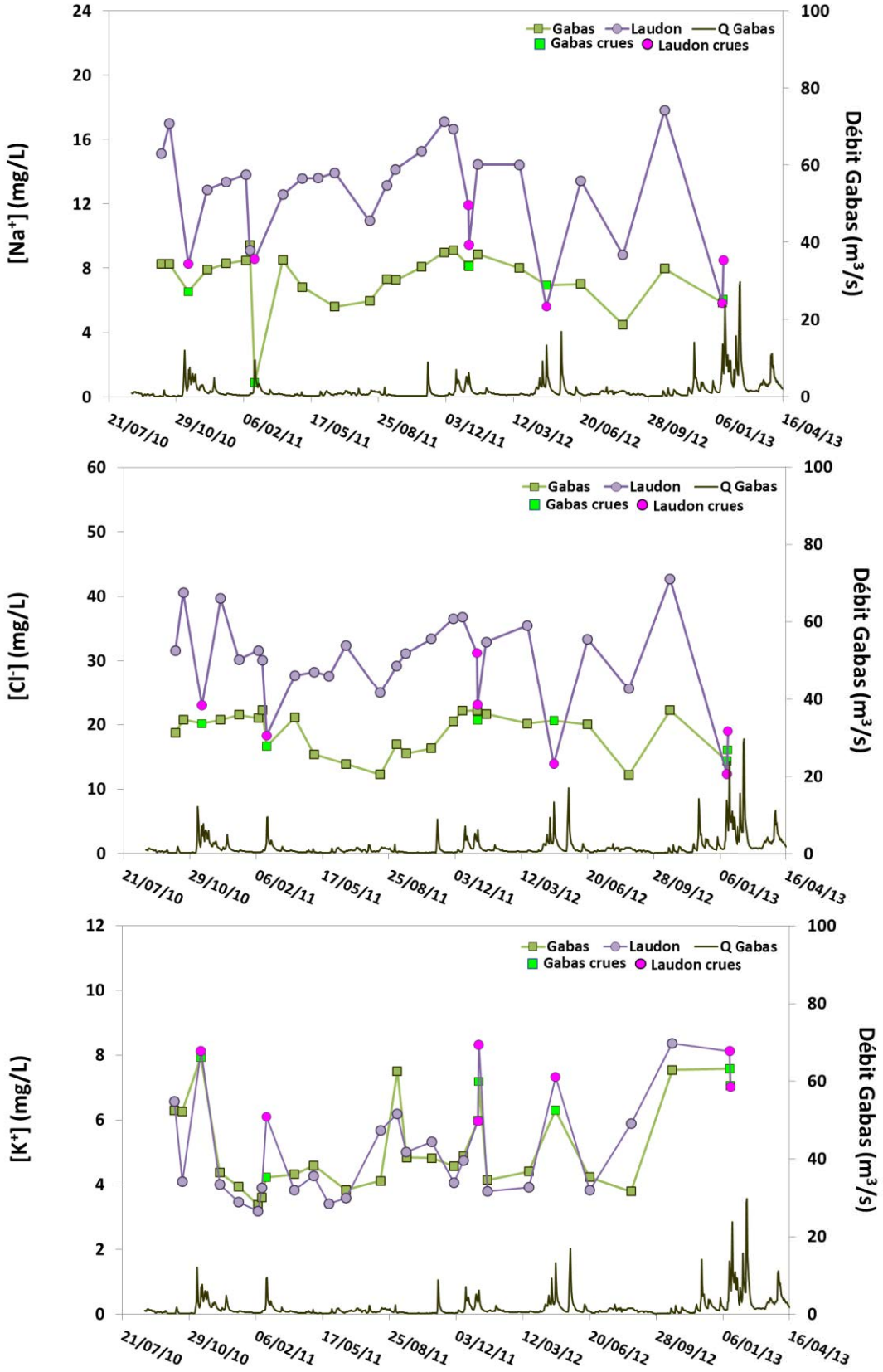


Figure 3-6 : Evolution des concentrations en Na^+, Cl^- et K^+ des eaux du Gabas et du Laudon mesurées lors des campagnes UPMC (carrés : le Gabas, ronds : le Laudon, couleurs : basses eaux, vides : crues)

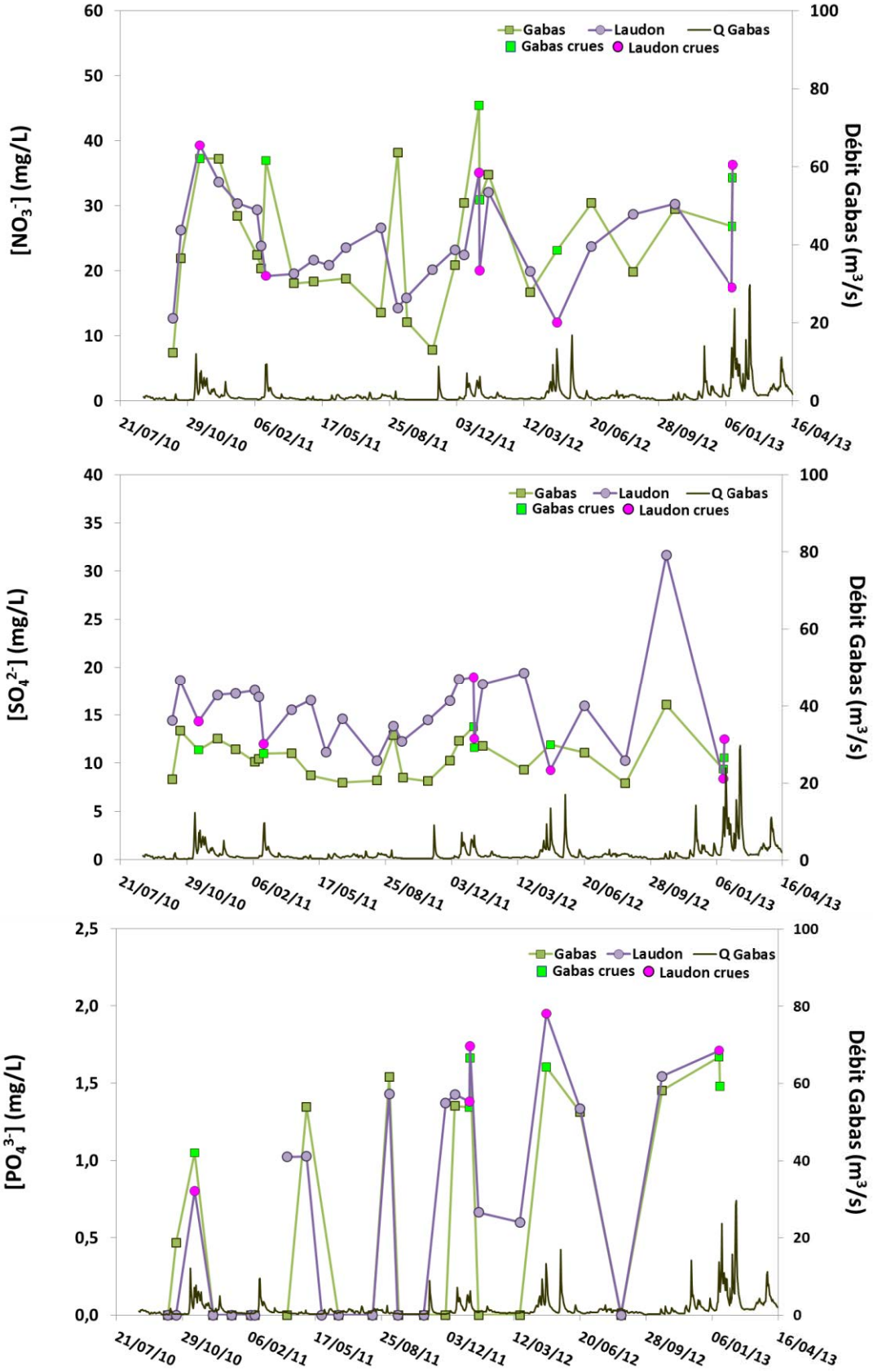


Figure 3-7 : Evolution des concentrations en NO_3^-, SO_4^{2-} et PO_4^{3-} des eaux du Gabas et du Laudon mesurées lors des campagnes UPMC (carrés : le Gabas, ronds : le Laudon, couleurs : basses eaux, vides : crues)

Les différences de faciès géochimiques mais aussi, l'amplitude des variations lors des périodes pluvieuses témoignent des différentes alimentations du Gabas sur 120 km et du Laudon sur seulement 14 km. Les débits de ces cours d'eau mais aussi la surface et l'occupation des sols de leur bassin versant respectif sont différents et influencent la composition géochimique de leurs eaux. Les concentrations en Mg^{2+}, Na^{+}, Cl^{-} et SO_4^{2-} plus importantes sur le Laudon reflètent une origine locale de ces éléments. La caractérisation géochimique des différents drains, fossés et cours d'eau temporaires pour une meilleure compréhension de la contamination en nitrates de surface, est présentée ci-dessous

3.3 Origine de la contamination en nitrate en surface

L'ensemble des échantillons collectés en surface lors de cette étude a fait l'objet d'une analyse en composantes principales (ACP) dans le but d'observer les corrélations existant entre les différents échantillons et entre les paramètres mesurés. Le principe de construction et d'interprétation d'une ACP est disponible en annexe (Annexe 3).

L'analyse a été réalisée sur 17 échantillons du Gabas et 17 échantillons du Laudon hors périodes de crues, et sur l'ensemble des échantillons de drains (n=7), fossés (n=10) et affluents du Laudon (n=4) toutes périodes confondues. Seuls les échantillons pour lesquels l'ensemble des variables a été mesuré sont pris en compte pour la construction des axes.

Compte tenu de leur caractère très spécifique mis en évidence précédemment, les échantillons du Gabas et du Laudon en crue ont été ajoutés en tant qu'observations supplémentaires (n=12) et ne participent donc pas à la construction des axes.

Les axes f1 et f2 représentent 57 % de la variabilité totale qui existe entre les différents échantillons considérés (sauf Gabas et Laudon en crue). L'axe f1 est définit positivement par la conductivité totale, les ions calcium, sodium, chlorures, bicarbonates et magnésium. L'axe f2 est porté dans sa partie positive par les ions nitrates et sulfates et dans sa partie négative par le pH et la température de l'eau.

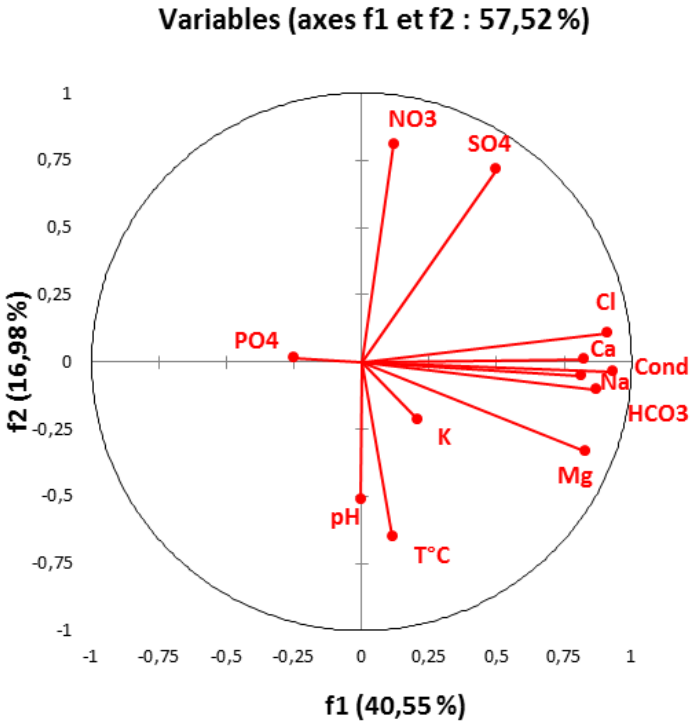


Figure 3-8 : Espace des variables de l'ACP construites sur 57 échantillons des eaux superficielles de la zone d'étude pour la période estivale de 2011 (data UPMC)

Tableau 3-2 : Matrice des corrélations des différentes variables de l'ACP réalisée sur 57 échantillons des eaux superficielles de la zone d'étude pour la période estivale de 2011 (data UPMC)

Variables	Cl	NO3	SO4	Ca	Mg	K	Na	Cond	HCO3	T°C	pH	PO4
Cl	**1**											
NO3	0,1	**1**										
SO4	0,6	0,5	**1**									
Ca	0,6	0,2	0,3	**1**								
Mg	0,7	-0,1	0,1	0,7	**1**							
K	0,2	-0,1	-0,1	0,2	0,2	**1**						
Na	0,9	-0,1	0,4	0,5	0,6	0,1	**1**					
Cond	0,8	0,2	0,4	0,8	0,8	0,2	0,6	**1**				
HCO3	0,7	0,0	0,3	0,7	0,7	0,2	0,6	0,9	**1**			
T°C	0,0	-0,3	-0,3	0,0	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	**1**		
pH	-0,1	-0,4	-0,3	0,1	0,0	-0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	**1**	
PO4	-0,2	0,1	-0,1	-0,2	-0,1	0,3	-0,2	-0,2	-0,3	0,0	-0,1	**1**

Le tableau 3-2 présente les coefficients de corrélation (r) existant entre deux paramètres. Plus r est proche de 1, plus les éléments sont fortement et positivement corrélés entre eux. Plus r est proche de -1, plus les éléments sont anti-corrélés.
La table des corrélations montre ici que les variations de conductivité sont principalement liées aux variations des concentrations des bicarbonates (r = 0.9), des chlorures (r = 0.8), du calcium (r =0.8), du magnésium (r = 0.8) et du sodium (r = 0.6). On observe également une forte corrélation entre les ions Ca^{2+}, Mg^{2+} et HCO_3^- (r=7) qui témoigne d'une origine commune à ces 3 éléments, probablement liée à la présence de carbonates (calcaires et dolomies).

La figure 3-9 représente la dispersion de l'ensemble des échantillons qui ont permis de construire les axes f1 et f2 ainsi que les échantillons des cours d'eau en crue qui se superposent à ces axes, sans y contribuer.

L'ACP offre une autre représentation des différences de faciès géochimiques des eaux du Gabas et du Laudon en période de basses eaux, avec une conductivité et des concentrations en SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Cl^- et Na^+ supérieures à celles du Gabas. Tandis que les échantillons du Gabas sont tirés vers les pH et les températures maximales. Les échantillons de crues (figurés vides) apparaissent bien séparément des échantillons en basses eaux et tendent vers des conductivités inférieures indiquant des phénomènes de dilution.

Les drains (1 et 2) et fossés (1 et 2) présentent des faciès géochimiques très variés, que ce soit entre les différents points mais également entre les différentes dates d'échantillonnage. Cela parait cohérent avec les variations rapides de géochimie observées sur les eaux du Gabas et du Laudon. Le compartiment de surface réagit rapidement aux conditions hydrologiques et météorologiques.

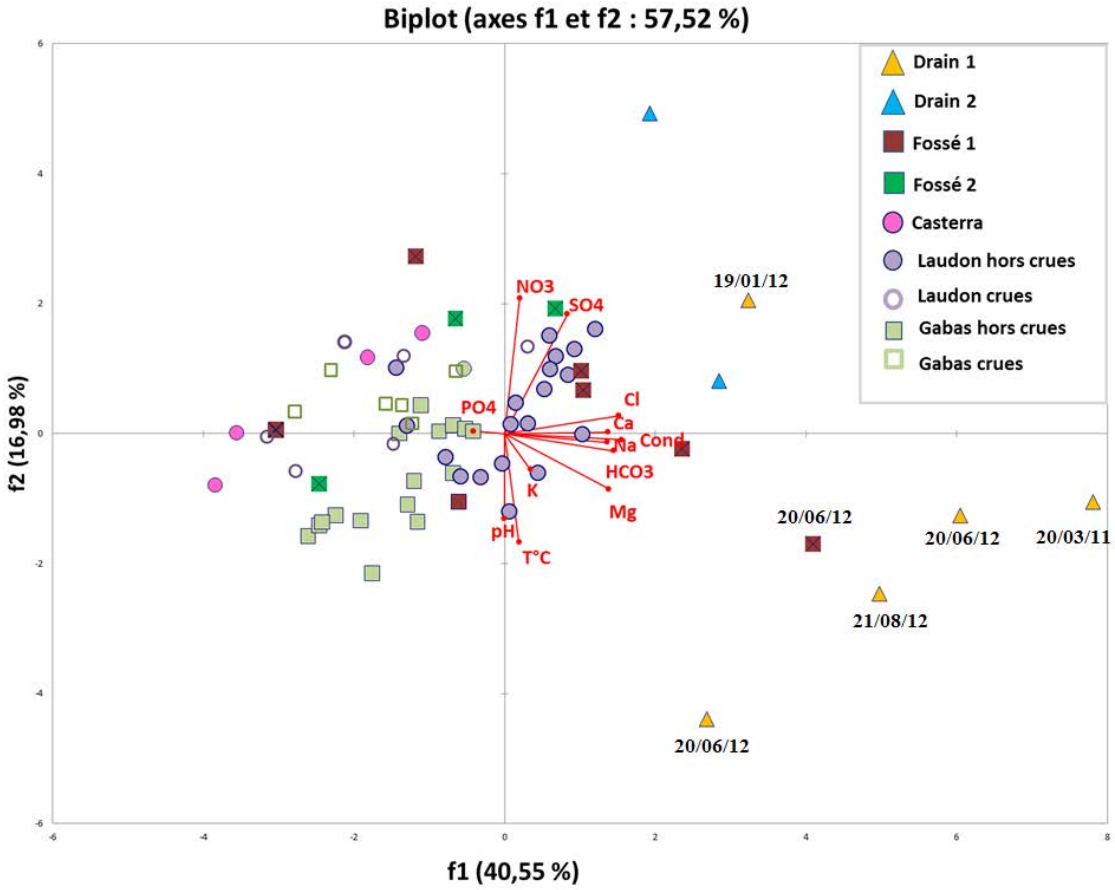


Figure 3-9 : ACP réalisée sur 17 échantillons du Gabas hors crues ; 17 échantillons du Laudon hors crues ; 23 échantillons de drains, fossés et affluents du Laudon toutes périodes confondues. En observation supplémentaire, les échantillons du Gabas et du Laudon en crues.

On constate sur cette ACP que les eaux du Drain 1 mais aussi un échantillon du Fossé 1 (20/06/12) apparaissent isolés des autres points et sont caractérisés par des conductivités et des concentrations maximales en Mg^{2+}, HCO_3^-, Na^+ et Cl^-. Le Drain 1 correspond aux eaux d'une nappe perchée de faible extension qui drainent différents pôles (champs, habitation, élevages, Figure 1-27). Les contributions de ces pôles sont susceptibles de varier au cours du temps, en fonction des conditions hydrologiques ce qui entraine des variations de la géochimie de ces points. Les concentrations élevées en Cl^-, Na^+, Mg^{2+} de ces eaux pourraient être à l'origine de celles mesurées dans le Laudon.

La comparaison des faciès géochimiques de ces deux cours d'eau de taille significativement différentes permet d'observer des alimentations et des fonctionnements à une échelle régionale et locale. Il apparait alors que les formations des sables fauves qui recouvrent par endroits les calcaires à l'affleurement au sein de l'anticlinal mais présents également tout autour de l'anticlinal pourraient être responsables des concentrations plus importantes en Na^+, Cl^-, Mg^{2+}, Ca^{2+} et HCO_3^- du Laudon par rapport au Gabas. Le Gabas, bien qu'il recoupe également ces formations porte également la signature de la partie amont du bassin versant. C'est ce qui explique également les variations plus marquées du Laudon vis-à-vis des crues que le Gabas.

3.3.1 Observation du rapport NO_3^-/Cl

Le comportement chimique des chlorures dans les eaux naturelles est conservatif car il n'est pas sujet aux processus physiques, chimiques ou biologiques. C'est pourquoi le rapport NO_3^-/Cl^- peut être utilisé pour mettre en évidence des phénomènes de mélanges ou de processus biologiques responsables de la distribution des concentrations en NO_3^- dans les bassins versants (Mengis *et al*., 1999 ; Vitoria *et al*., 2004 ; Liu *et al*., 2006 ; Li *et al*., 2013)

Les engrais chimiques sont généralement caractérisés par des teneurs élevées en azote et faibles en chlorures. Les effluents domestiques et animaux présentent, au contraire, des concentrations en Cl^- élevées et des rapports NO_3^-/Cl^- faibles (Liu *et al*., 2006 ; Li *et al*., 2013). Enfin, le rapport NO_3^-/Cl^- diminue en cas de dénitrification ou de consommation des nutriments par les plantes sans que cela ne modifie les concentrations en Cl^-.

La Figure 3-10 présente les variations du rapport molaire NO_3^-/Cl^- en fonction des concentrations molaire en Cl^- des eaux du Gabas, du Laudon et des différents pôles et vecteurs potentiels de nitrate.

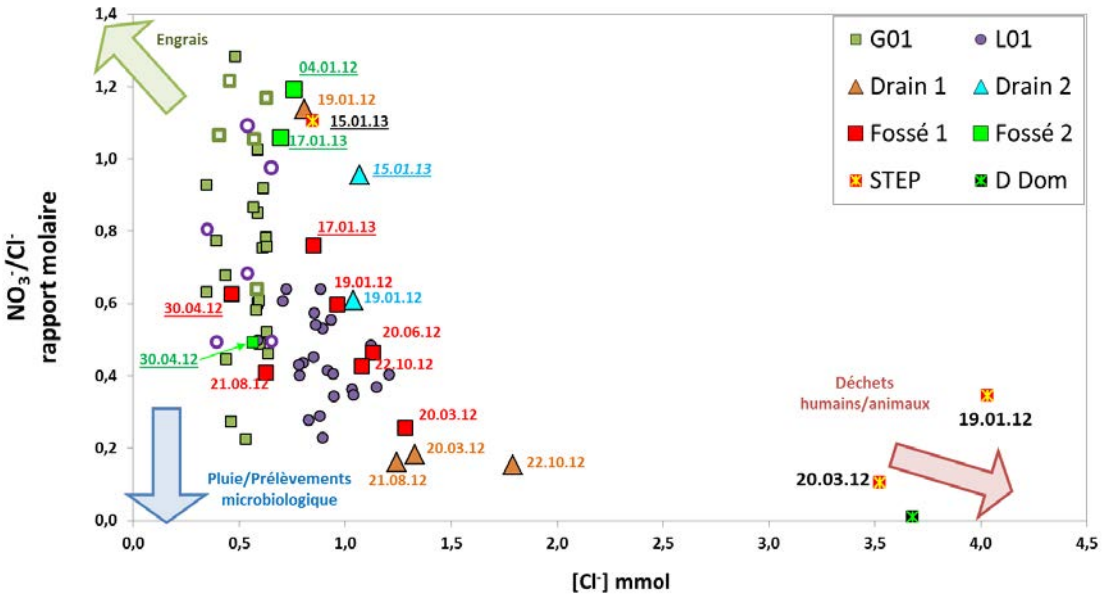


Figure 3-10 : Concentrations en chlorures et rapports molaires des NO_3^-/Cl^- des échantillons du suivi mensuel du Gabas et du Laudon et des pôles et vecteurs potentiels de nitrate identifiés dans la zone d'étude. Les dates soulignées et les figurés vides correspondent aux périodes de crues.

Les valeurs des échantillons de drain domestique et de sortie de STEP sont cohérentes avec celles attendues pour le pôle « eaux usées » à l'exception de l'échantillon de STEP du 15/01/13 qui présente un rapport NO_3^-/Cl^- beaucoup plus élevé et des concentrations en Cl^- inférieures et qui pourraient s'expliquer par la forte contribution de l'eau de ruissellement lors des importantes précipitations de janvier 2013.

Les drains et vecteurs

L'ensemble des échantillons des Fossés 1 et 2 et Drains 1 et 2 proposent de larges gammes de rapport NO_3^-/Cl^- et de concentrations en Cl^-. On constate que les échantillons qui présentent les NO_3^-/Cl^- les plus élevés et les concentrations en Cl^- les plus faibles sont majoritairement des échantillons correspondant à des périodes de crues (dates soulignées dans la Figure 3-10) ou succédant à une crue (échantillon du Drain 1 du 19/01/12) et inversement, on trouve vers les NO_3^-/Cl^- les plus faibles et avec des concentrations en Cl^- variables, les échantillons des périodes « sèches ». Cependant, il convient de noter que les différents échantillons n'ont pas tous été prélevés aux mêmes dates, puisque certains n'étaient pas toujours en eau ou

accessibles. En effet, le Drain 1 n'a jamais pu être échantillonné en période de crue du Laudon car il était alors sous le niveau de la rivière.
Cette répartition des échantillons « crues » / « période sèche » semble indiquer une contribution d'un pôle « agricole » (engrais) pour les échantillons de drains et fossés des mois de janvier 2012 et 2013 tandis que l'autre groupe tendrait vers un pôle plus organique (eaux usées domestiques ou déjections animales).

Le Gabas et le Laudon

Les échantillons du Laudon montrent des concentrations en Cl^- et NO_3^- très variables allant respectivement de 0.2 à 1.1 mmol/L (19 à 42 mg/L) et de 0.2 à 0.6 mmol/L (12 à 39 mg/L) et comprises dans les gammes mesurées sur les drains et fossés. Les résultats suggèrent que les eaux du Laudon sont plus ou moins influencées par des rejets organiques (domestiques ou animaux) selon les périodes d'échantillonnage. Les échantillons qui présentent les concentrations en Cl^- les plus importantes et les rapports NO_3^-/Cl^- les plus faibles (qui tendent vers le pôle organique) correspondent aux périodes d'automne 2010, 2011 et 2012. Au contraire, les échantillons caractérisés par les concentrations en Cl^- les plus faibles et les rapports NO_3^-/Cl^- les plus élevés (signature agricole) correspondent à des périodes de crues.

Pour les échantillons du Gabas, le rapport NO_3^-/Cl^- varie autant que sur le Laudon mais les concentrations en chlorures sont constantes. Cette distribution ne permet pas d'observer de contribution du pole eaux usées sur le Gabas et pourrait être due à des phénomènes biologiques de dénitrification.

Le Laudon apparait donc influencé par un pôle riche en chlorures dont la contribution n'est pas perceptible sur les échantillons du Gabas. Ces chlorures peuvent être le traceur de déchets organiques et pourraient être drainés par le Laudon depuis les nappes perchées comme celle qui alimente le drain n°1.

Observation de l'effet des crues

Afin de préciser la dynamique de la contamination en nitrate lors des périodes de crues, les échantillons obtenus grâce aux préleveurs automatiques positionnés sur le Gabas et le Laudon en période de crues sont reportés sur la Figure 3-11. La crue « 1 » a eu lieu en février 2011, la « 2 » en janvier 2012, la « 3 » en avril 2012 et la « 4 » (mesurée uniquement sur le Laudon) en janvier 2013.

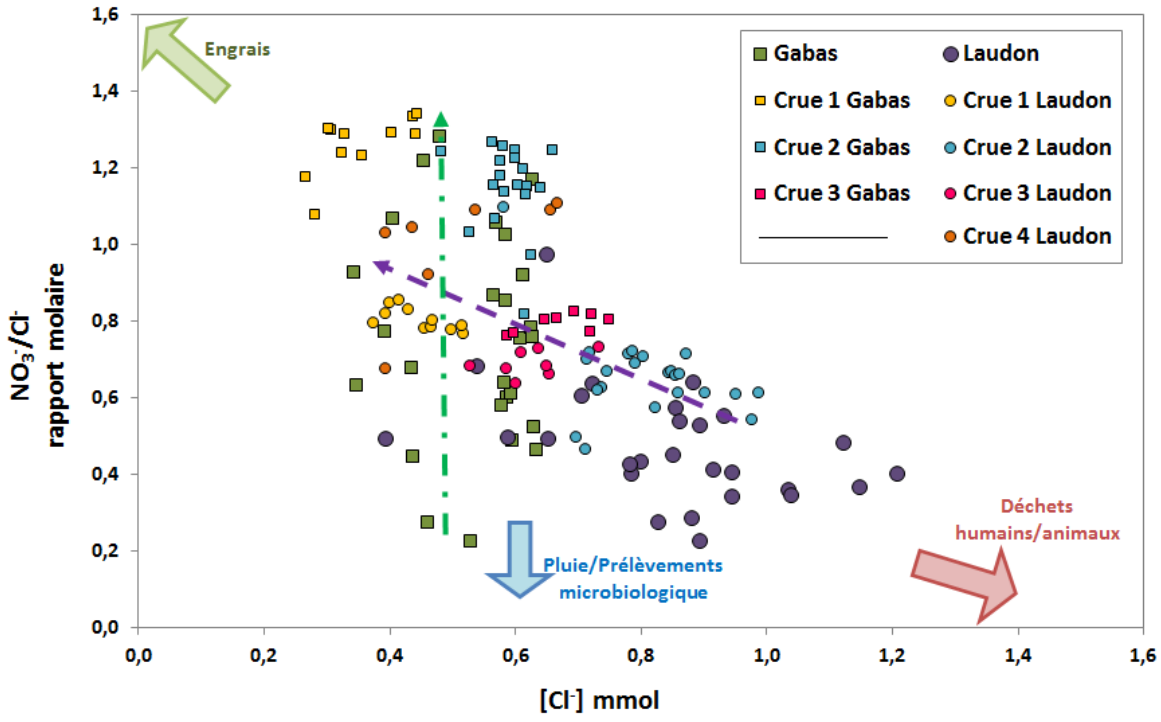


Figure 3-11 : Concentrations en chlorures et rapports molaires des NO3/Cl des suivis mensuels et suivis de crues du Gabas et du Laudon, la flèche violette indique le sens de l'évolution pour les échantillons du Laudon en crue et la flèche verte pour le Gabas en crue. Crue 1 : février 2011, Crue 2 : janvier 2012, Crue 3 : Avril 2012 et Crue 4 (uniquement sur le Laudon : Janvier 2013.

En ce qui concerne le Laudon, on constate que les échantillons prélevés en crue voient leur rapport NO_3^-/Cl^- augmenter et leur concentration en Cl^- diminuer. Cela traduit une diminution de la contribution du pôle « riche en chlorures» à l'alimentation du Laudon.

Pour le Gabas, les rapports NO_3^-/Cl^- augmentent aussi, sans variations des concentrations en Cl^-, excepté pour la crue d'avril 2012 (crue 3) qui enregistre les concentrations en Cl^- les plus fortes du suivi du Gabas.

En période de crue, les eaux du Gabas et du Laudon évoluent dans le même sens. Cela témoigne d'une plus forte contribution du pôle « précipitations et ruissellement » à l'alimentation des deux cours d'eau qui masque les alimentations différentes observées en basses eaux.

L'observation des rapports NO_3^-/Cl^- en fonction des Cl^- des différents échantillons prélevés en surface témoignent d'une variabilité spatiale et temporelle importante de la contamination en nitrate en termes de concentration mais aussi de la nature de ces nitrates.
Au vu de ces résultats, il apparaît que la géochimie du Laudon est très impactée par les conditions hydrologiques, c'est ce qui a motivé le choix des différents échantillons pour la caractérisation isotopique de l'azote et de l'oxygène des nitrates.

3.4 Caractérisation des pôles de nitrates

Les sources potentielles de nitrates peuvent être classées en trois groupes (Figure 2-2) :

- Les apports atmosphériques
- Les engrais (directement sous formes NO_3^-)
- La nitrification de différentes formes d'azote : N organique des sols, engrais NH_4^+, déchets organiques principalement sous forme d'urée

Les gammes de $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des nitrates caractérisant ces différentes sources peuvent être très larges (Kendall, 1998 ; Kendall *et al*., 2007) car elles regroupent des environnements extrêmement variés, soumis à des conditions climatiques, hydrologiques différentes qui ont un impact très important sur la nature des nitrates produits. La caractérisation isotopique des différentes sources potentielles de nitrates collectées dans la zone d'étude permet de mieux contraindre les gammes attendues pour ces nitrates.

Les résultats de $\delta^{15}N$ des échantillons solides et les $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des échantillons liquides sont synthétisés dans les Tableau 3-4 et sont discutés ci-après.

Tableau 3-3 : Compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates des échantillons de pluie et d'eaux usées

Echantillons "liquides"	δ15N-NO3 (‰)	δ18O-NO3 (‰)
Pluie du 19-03-12	1.6	78.6
STEP Coudures 19-01-12	17.3	8.5
STEP Coudures 15-01-13	9.5	6.2
Drain Domestique 20-03-12	16.3	6.1

Tableau 3-4 : Composition isotopique de l'azote total des échantillons solides de perles urées, de déchets organiques et de sols prélevés au nord de la station du Marseillon (GS) et à l'est (FS).

Echantillons "solides"	δ15N total (‰)	
perles urées	-0.9	-
fumier volaille	9.3	-
bouse 26-05-11	6.7	-
bouse 27-05-11	5.9	-
fientes canard	3.6	-
Sol 20-09-11 GS	6.5	-
Sol 27-09-11 GS	7.6	-
Sol 19-03-12 GS	7.0	-
Sol 27-09-11 FS	7.0	-
Sol 28-10-11 FS	6.8	-
Sol 30-11-11 FS	6.6	-
Sol 14-12-11 FS	6.9	-
Sol 06-01-12 FS	7.1	-
Sol 19-01-12 FS	7.8	-
Sol 19-03-12 FS	6.1	-
Sol 24-08-12 FS	6.5	-
Sol 23-10-12 FS	6.1	-
Sol 18-01-13 FS	6.5	-

- ***$\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des nitrates de la pluie***

Trois échantillons de pluie ont pu être collectés dans l'enceinte de la station du Marseillon. Deux d'entre eux correspondent à des échantillons cumulés sur un mois et le troisième correspond à une pluie ponctuelle (19 mars 2012). Si les prélèvements cumulés présentent l'avantage d'intégrer des variations de chimie qui peuvent être importantes, l'absence de conditionnement de l'échantillon pendant un mois ne permet pas d'assurer la préservation des concentrations et des compositions isotopiques des nitrates. C'est pourquoi, l'analyse

isotopique a porté sur l'échantillon ponctuel 19 mars 2012. Les nitrates contenus dans cette eau de pluie sont caractérisés par un $\delta^{15}N$ = +1.6 ‰ et un $\delta^{18}O$ = +78.6 ‰, ce qui est cohérent avec la très large gamme de $\delta^{18}O$ observées dans les différentes études et généralement admises entre +25‰ et +75 ‰ (Durka *et al.*, 1994 ; Kendall, 1998).

- ***$\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des nitrates des eaux usées***

Les échantillons d'eau recueillie en sortie de station d'épuration (n=2) et provenant d'un drain domestique (n=1) montrent des $\delta^{15}N$ compris entre +9.5 et +17.3 ‰ et des $\delta^{18}O$ entre +6.1‰ et +8.2 ‰. Les valeurs de $\delta^{15}N$ sont tout à fait cohérentes avec les valeurs observées dans la littérature pour des nitrates issues d'eaux usées, cependant, les valeurs de $\delta^{18}O$ sont légèrement supérieures au $\delta^{18}O$ théorique ($\approx + 4 \pm 0.5$ ‰) attendu pour des nitrates issus d'un processus de nitrification dans le système étudié. Cela peut être dû à un processus de dénitrification qui a la spécificité d'enrichir à la fois en ^{15}N et en ^{18}O les nitrates résiduels.

- ***$\delta^{15}N$ des perles urée***

Comme il l'a été expliqué dans le chapitre 1, dans la région d'Audignon, les engrais les plus utilisés sont les perles urées, qui se présentent sous la forme de petites perles blanches. Un échantillon a pu être analysé et présente un $\delta^{15}N$ = +0.9‰, ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature de -2.3 à -0.4 ‰ (Choi *et al.*, 2002; Wassenaar, 1995; Widory *et al.*, 2013).

- ***$\delta^{15}N$ des déjections animales et fumier***

Les échantillons de déjections fraiches de canards et de fumier de volaille montrent des $\delta^{15}N$ respectifs de +3.6 et +9.3 ‰ tandis que le $\delta^{15}N$ moyen des bouses de vaches (n=2) est de 6.9 ± 0.7 ‰. Les déchets « frais » présentent des $\delta^{15}N$ plus faibles que le fumier de volaille. La différence peut provenir du fait que de la paille est ajoutée dans le fumier, ce qui peut modifier le $\delta^{15}N$ total lors de la mesure de l'échantillon. Dans la littérature, les $\delta^{15}N$ des fumiers de volaille sont compris entre 7.9 et 13.8‰ (Wassenaar, 1995; Widory *et al.*, 2013).

- ***$\delta^{15}N$ des échantillons de sols***

Les échantillons de sols montrent un $\delta^{15}N_{Total}$ moyen de 6.8 ± 0.5 ‰ (n=13). Ces valeurs sont cohérentes avec la gamme généralement observée de -10 à +15‰ (Kendall *et al*., 2007). Cependant, cet azote total est présent principalement sous forme organique et les nitrates issus de la minéralisation/nitrification de cet azote ne sont pas forcément caractérisés par des compostions isotopiques proches du pool de départ. La nitrification et/ou la volatilisation de l'ammoniac engendrent des fractionnements isotopiques de l'azote (chapitre 2).

Ces mesures de $\delta^{15}N$ et le calcul des $\delta^{18}O$ des différents pôles potentiels de nitrates permettent de redéfinir les cadres représentant les gammes de $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ attendues pour des nitrates issus de différents pôles et de mieux discriminer les processus qui les affectent (Figure 3-12).

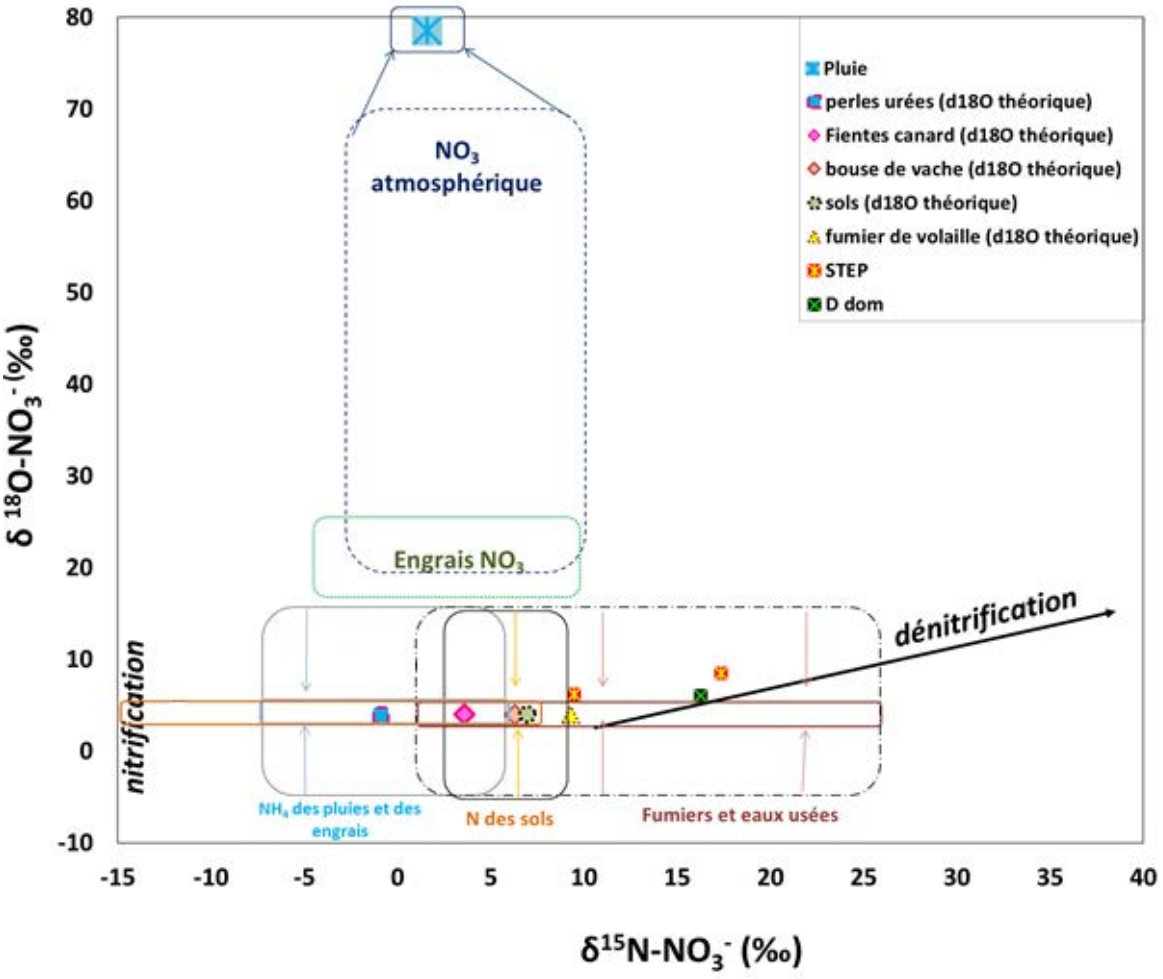


Figure 3-12 : $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des différents pôles de nitrates de la zone d'étude. Pour les échantillons solides (sols, perles urées, déchets organiques, le $\delta^{15}N$ correspond au $\delta^{15}N$ de l'azote total et le $\delta^{18}O$ est une valeur théorique calculée sur le principe d'incorporation d'oxygène de l'air (≈ 23.5‰) et de l'eau du milieu lors de la nitrification.

Les mesures de $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ réalisées dans le cadre de ce travail sont en adéquation avec les gammes trouvées dans la littérature. Elles permettent d'affiner les gammes de valeurs attendues pour les différentes sources de nitrate dans ce contexte local. Ce sont ces nouvelles gammes de compositions isotopiques qui seront repris dans la suite du manuscrit.

3.4.1 Caractérisation isotopique des eaux de surface

La composition isotopique des nitrates d'une sélection d'échantillons du Laudon (n=21) et du Gabas (n=10) ont été mesurées. Les échantillons du Laudon ont été sélectionnés en fonction des différentes conditions hydrologiques (crues et basses eaux) mais aussi pour être représentatifs de la large gamme de concentrations en nitrates mesurées dans ses eaux. Afin de pouvoir comparer les deux cours d'eau entre eux, les échantillons du Gabas de certaines de ces dates ont été analysés. Les eaux des drains et fossés ont également été sélectionnées pour être représentatives de la gamme de concentrations en nitrates rencontrées localement.

[NO3] vs $\delta^{15}N$

La Figure 3-13 présente les $\delta^{15}N$ des nitrates en fonction de leurs concentrations des échantillons cités ci-dessus ainsi que celles de la pluie et des eaux usées (STEP et drain domestique).

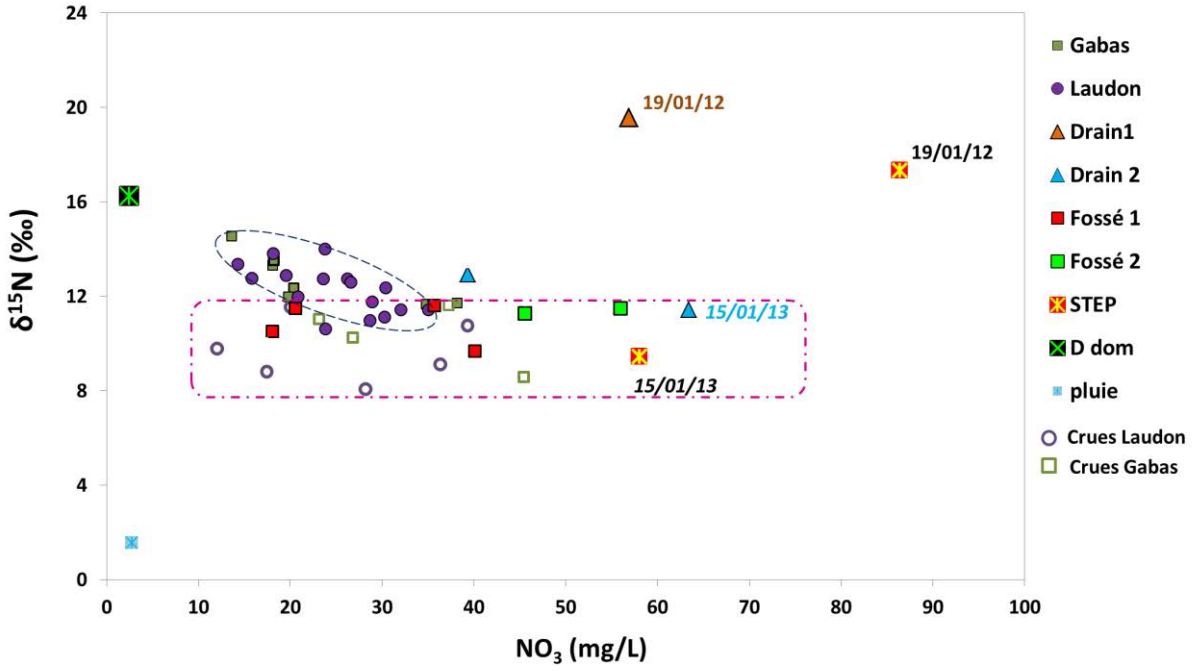


Figure 3-13 : Concentrations en nitrate et compositions isotopiques de l'azote 15 des nitrates des échantillons du compartiment de surface ainsi que des pôles et processus responsables des signatures isotopiques des nitrates (les figurés vides correspondent aux échantillons en période de crue).

Les échantillons du Laudon montrent des compositions isotopiques entre 7.4 et 14.7 ‰ (± 0.9 ‰) pour des concentrations allant de 12 à 39 mg/L (Figure 3-13). Néanmoins, on peut observer que les $\delta^{15}N$ les plus faibles sont observées pour les échantillons du 30/04/12 (9.1 ‰), 16/01/13 11h (8.1 ‰) et 16/01/13 22h (7.4 ‰), qui correspondent à des périodes de crues du ruisseau. Ces observations confirment ce qui a été mis en évidence précédemment, à savoir un comportement particulier en ce qui concerne les eaux du Laudon en période de crues avec des nitrates d'origines potentiellement différentes.

Pour le Gabas, les $\delta^{15}N$ ne présentent pas de valeurs aussi basses que sur Laudon, puisqu'elles sont comprises entre 9.3 et 15.3 ‰ (± 0.4 ‰) pour des concentrations allant de 13 à 45 mg/L (Figure 3-13). Les concentrations les plus faibles sont associées aux $\delta^{15}N$ les plus élevés et inversement. Ainsi, l'échantillon du 12/08/11 présente la concentration la plus faible (13 mg/L) en nitrate mais aussi le $\delta^{15}N$ le plus enrichi (15.3‰) et inversement pour l'échantillon du Laudon en crue du 05/01/12 (45 mg/L et 9.3 ‰). La diminution des concentrations en nitrate quand elle s'accompagne de l'enrichissement en ^{15}N peut être due à des phénomènes

de mélanges de pôles dont les contributions respectives évoluent au cours du temps, mais également au processus de dénitrification.

$\delta^{15}N$ vs $\delta^{18}O$

Le $\delta^{18}O$ des nitrates de l'ensemble de ces échantillons ont été mesurés et sont présentés sur la Figure 3-14 en fonction du $\delta^{15}N$.

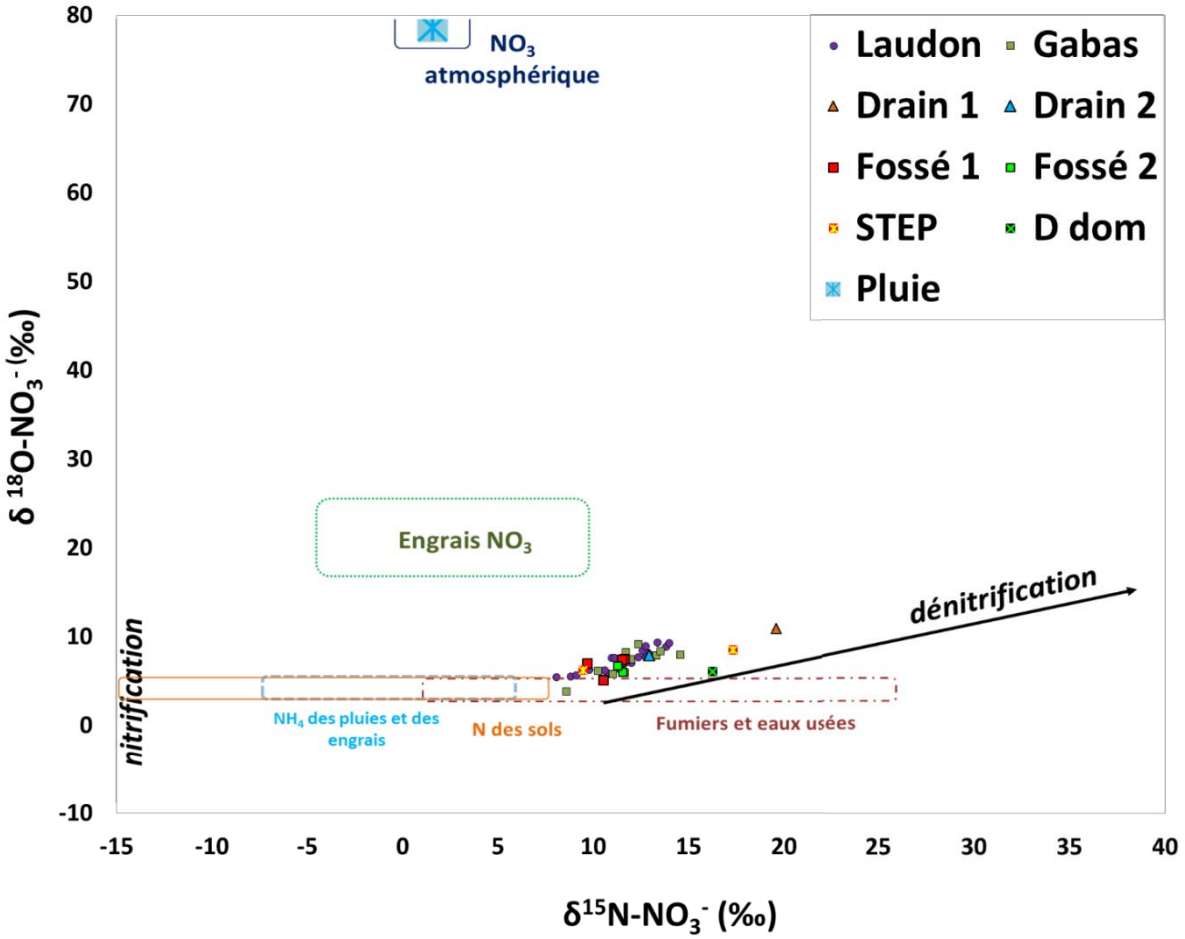


Figure 3-14 : Compositions isotopique de l'azote et de l'oxygène des nitrates des eaux du compartiment de surface et valeurs attendues, issues de la littérature, pour les différents pôles potentiels de nitrate (modifié d'après Kendall, 1998)

L'ensemble des échantillons du compartiment de surface est caractérisé par des $\delta^{18}O$ supérieurs aux 4‰ attendus pour des nitrates issus d'une « simple » nitrification mis à part pour un échantillon du Gabas du 05/01/12 qui correspond à une crue.

L'enrichissement couplé du $\delta^{15}N$ et du $\delta^{18}O$ témoigne de l'existence de processus de dénitrification plus ou moins poussés selon les périodes considérées et les différents échantillons. Les compositions isotopiques les plus enrichies sont mesurées sur l'échantillon du 19/01/12 du Drain 1.

Aucun prélèvement ne met en évidence la contribution directe d'engrais de type NO_3 ($\delta^{15}N \approx 0\pm5$‰) dans les cours d'eau. Cependant, il faut noter qu'aucun prélèvement n'a pu être réalisé dans des conditions optimales pour la mise en évidence de telles contributions. En effet, aucun échantillon ne correspond à une crue survenant juste après l'apport d'engrais. S'il existait, un tel apport serait probablement ponctuel dans l'espace et le temps et ne semble pas affecter la qualité des eaux de surface de façon conséquente. Les compositions isotopiques les moins enrichies semblent indiquer une origine organique des nitrates par nitrification de fumiers (lisiers) ou eaux usées domestiques ou animales suivis par des processus de dénitrification plus ou moins poussés.

Si l'on recentre le graphique autour des échantillons du Gabas et du Laudon (Figure 3-15) on constate une distribution particulière des échantillons du Gabas et du Laudon entre des périodes de basses eaux, caractérisées par des $\delta^{15}N \geq 11$‰ et $\delta^{18}O \geq 8$‰ et les échantillons de crues (figurés vides), caractérisés par des $\delta^{15}N \leq 12$‰ et $\delta^{18}O \leq 7$‰. Les deux cours d'eau présentent la même tendance.

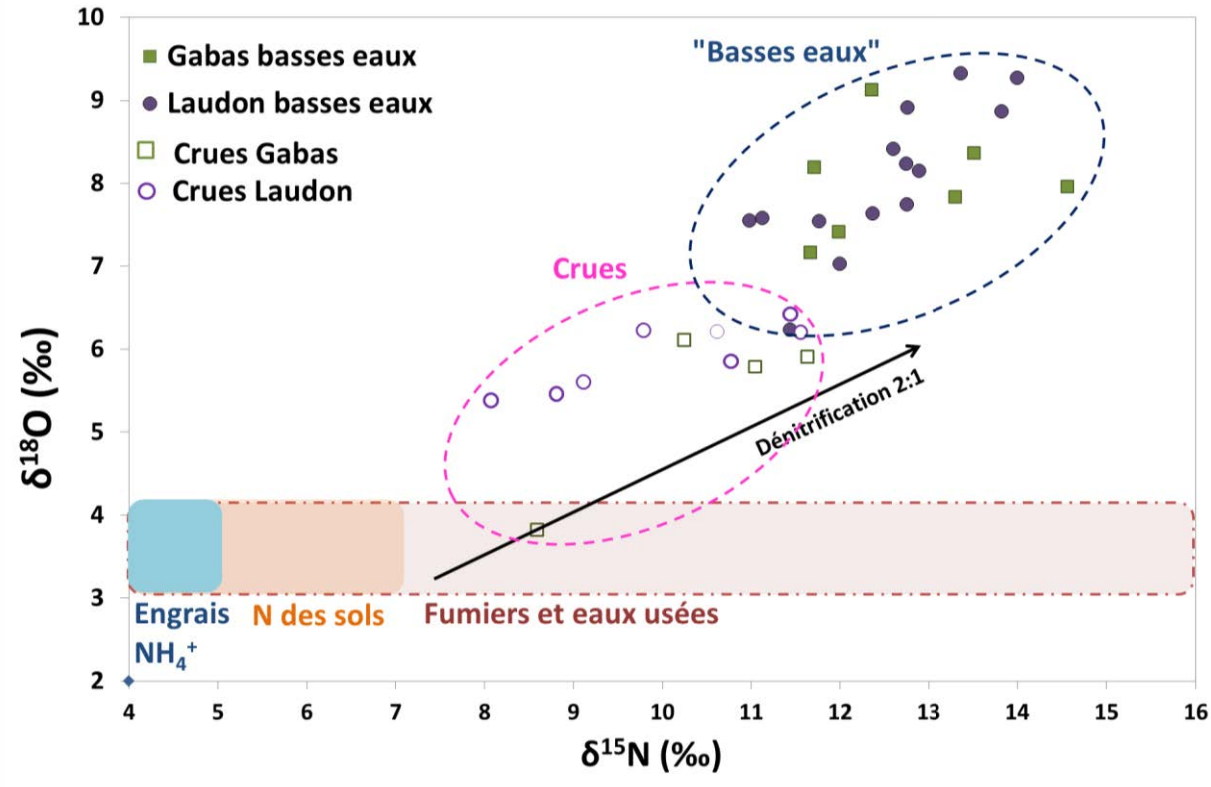


Figure 3-15 : Compositions isotopique de l'azote et de l'oxygène des nitrates des eaux du Gabas et du Laudon ainsi que les tendances attendues dans le cas de dénitrification et de nitrification. Les figurés vides correspondent aux périodes de crues.

Cette répartition des différents échantillons en fonction du régime hydrologique peut s'expliquer par un changement de contribution des pôles alimentant le Laudon et le Gabas. En période de basses eaux, les cours d'eau sont alimentés par un réservoir dont les eaux sont fortement dénitrifiées tandis que pendant les périodes de hautes eaux, le réservoir apportant les nitrates est moins impacté par ce processus de dénitrification. Ces observations ne traduisent pas de simples phénomènes de dilution puisqu'aucune tendance reliant les concentrations en nitrates aux débits des rivières n'a été observée (Figure 3-13).

Les compositions isotopiques des nitrates des eaux de surface semblent toutes indiquer une origine organique de ces nitrates avec des variations des contributions des pôles et des processus de dénitrification fortement dépendants des conditions hydrodynamiques. Cependant il n'est pas possible de distinguer une origine humaine d'une origine animale avec l'utilisation seule des isotopes des nitrates car ces deux sources sont caractérisées par les mêmes valeurs de $\delta^{15}N$ et de $\delta^{18}O$.

La composition isotopique du bore a été mesurée sur une sélection de certains échantillons du compartiment de surface. Le choix s'est fait sur la base des concentrations en nitrates et des conditions hydrodynamiques.

3.4.2 Isotopie du Bore: $\delta^{11}B$

De la même façon que pour les isotopes stables de l'azote et de l'oxygène des nitrates, des échantillons des eaux de surface mais également des échantillons solides représentant des pôles potentiels de bore (et de nitrates) ont été analysés pour caractériser leur concentration et leur composition isotopique en bore.

3.4.2.1 Résultats et discussion de l'analyse du bore sur les pôles

Pour les échantillons solides, une fusion alcaline a été préalablement réalisée (voir chapitre 2, section 2.3.3) et les compositions isotopiques ont été mesurées sur la solution résidu de fusion / eau acidifiée.

Ainsi, la concentration massique de bore dans ces échantillons a été calculée à partir des concentrations en bore des solutions, ramenées aux volumes passés sur colonne et à la masse d'échantillon ayant subi la fusion. Les concentrations massiques et le $\delta^{11}B$ de ces échantillons sont présentés dans le Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : Concentrations massiques et $\delta^{11}B$ des échantillons solides potentiellement sources de nitrates.

Echantillons solides	[B] µg/g	$\delta^{11}B$ (‰)
perles urées	x	x
dej. Canards	5	8.6
dej. Vaches	12	2.6
fumier de Volaille	23	-3.3
Echantillons liquides	**[B] µg/L**	**$\delta^{11}B$ (‰)**
STEP	83.3	1.9
drain domestique	100.3	-7.4
pluie Marseillon	1.6	27.7

Les concentrations mesurées dans ces échantillons d'origine animale (déjections fraiches de canard, de vache et fumier de volaille) comprises entre 5 et 23 µg/g, sont cohérentes avec la littérature, puisque Widory *et al.* (2004) rapporte des concentrations allant de 1.8 à 13.4 µg/g sur des expérimentations de lessivages de lisiers de porcs, de bovins et de volaille.

En ce qui concerne l'échantillon de perles urée, la teneur en bore était en dessous de la limite de détection, ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature (Widory *et al.,* 2004).

Les compositions isotopiques de ces échantillons sont plus surprenantes. Les échantillons de fientes de canard et de fumier de volaille présentent des $\delta^{11}B$ respectifs de 8.6 ‰ et -3 ‰, ce qui est inférieur aux valeurs rapportées par Widory *et al.* (2004) allant de 15 à 26 ‰.
L'échantillon de bouse de vache est caractérisé par un $\delta^{11}B$ de 2.6 ‰, ce qui est là aussi inférieur à la large gamme rencontrée dans les études allant de +6 à +30 ‰ (Komor, 1997; Widory *et al*., 2004, 2013 ; Kloppmann *et al*., 2009 ; Bronders *et al*., 2012). Komor (1997) et Widory *et al*. (2004) expliquent que ces larges gammes sont dues à des régimes alimentaires des animaux, très variés d'une zone géographique à une autre.

Ces compositions isotopiques sont représentées le long de l'axe des ordonnées sur la Figure 3-16 avec leur concentration massique respective.

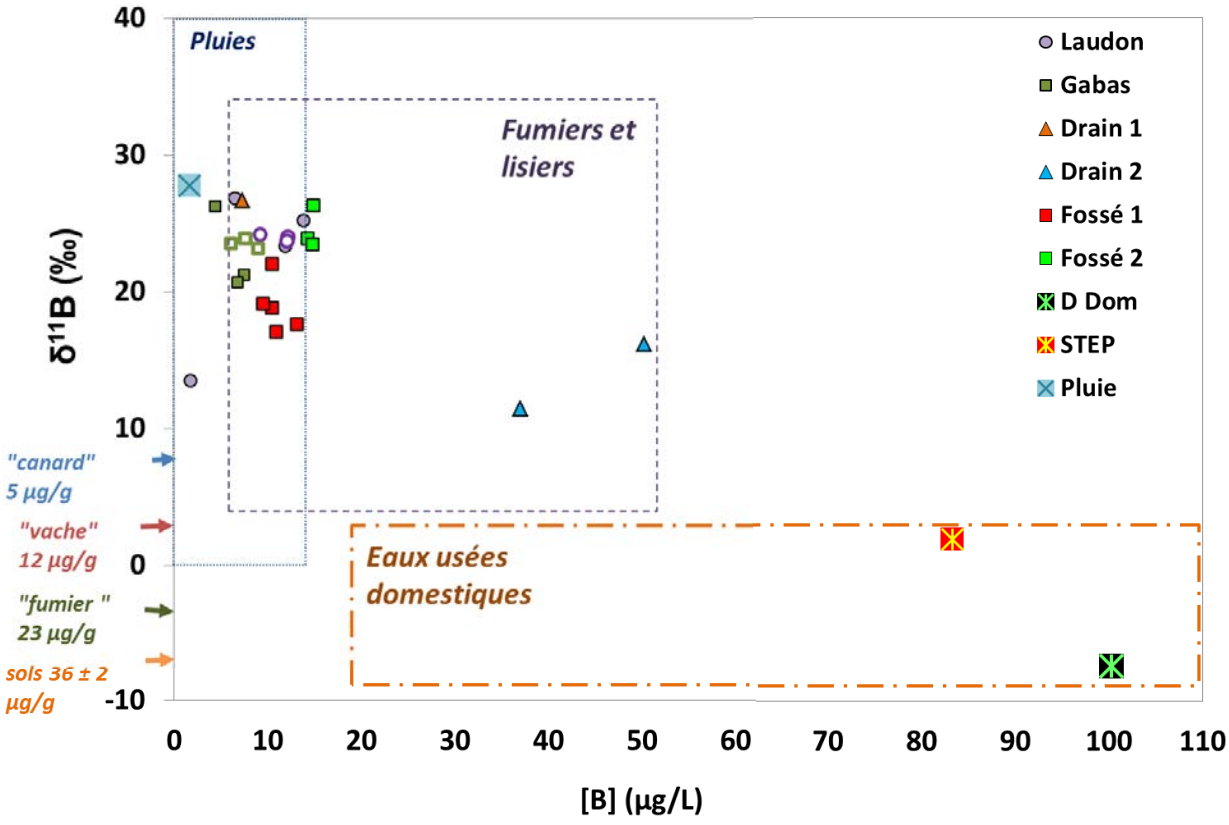


Figure 3-16 : Concentrations et composition isotopique du bore contenu dans les échantillons du compartiment de surface.

En plus de ces pôles « engrais » et « animaux », les échantillons de sortie de STEP et du drain domestique ont été analysés. Les concentrations élevées, de 83 et 100 µg/L et les compositions isotopiques faibles, de 1.9 et -7.4 ‰ sont caractéristiques des gammes rencontrées pour les eaux usées domestiques (Chetelat et Gaillardet, 2005, Figure 3-16).

L'échantillon de pluie recueilli dans la nuit du 19 mars 2012 à la station du Marseillon montre une concentration de 1.62 µg/L et un $\delta^{11}B$ de 27.7‰. Ces valeurs sont font partie de la fourchette haute des $\delta^{11}B$ mesurées sur les pluies de Dax (n=12) qui présentent une concentration moyenne de 9.1 ± 2.8 µg/L et des $\delta^{11}B$ allant de 2 à 26.5‰ avec une moyenne de 11.4 ± 6.6‰ (Millot *et al*, 2010).

Les échantillons du Gabas, du Laudon et des drains et fossés sont reportés dans la Figure 3-16 et discutés dans la section suivante.

3.4.2.2 Résultats et discussion de l'analyse du bore sur les eaux de surface

D'après la Figure 3-16, on constate que la majorité des échantillons des eaux de surface sont regroupés et présentent des concentrations relativement faibles (< 12 µg/L) et des $\delta^{11}B$ élevées (de 12 à 32 ‰).

Les eaux du drain n°2 apparaissent avec des concentrations et des $\delta^{11}B$ communément associées à une origine animale du bore, or les valeurs mesurées sur les échantillons de déchets animaux de la zone d'étude sont très différentes. Ces valeurs pourraient être dues, soit à :

- un apport important de bore provenant de lisiers ou d'effluents d'élevages non identifiés,
- un mélange entre des eaux de pluies, des déchets animaux et des eaux usées domestiques

Les concentrations en bore du Laudon et du Gabas varient de 2 à 12 µg/L et de 4 à 9 µg/L respectivement et les $\delta^{11}B$ des deux sont comprises entre 14 et 28 ‰. De telles valeurs apparaissent cohérentes à la fois avec une origine météorique mais aussi avec une origine animale du bore (Figure 3-16).

L'échantillon d'eau de pluie recueilli en mars 2012 présente une concentration en bore inférieure à celles du Gabas et du Laudon. Néanmoins, les données de Millot *et al*. (2010) montrent une forte variation des concentrations du bore dans les eaux de pluies de Dax (de 4 à 13 µg/L) et ne permettent donc pas d'exclure une origine purement météorique du bore dans les eaux du Gabas et du Laudon. Des analyses supplémentaires de l'eau de pluie tombée à Marseillon seraient très intéressantes pour préciser le pôle météorique du bore à Audignon et sa variabilité temporelle.

Par ailleurs, les mesures de $\delta^{11}B$ réalisées sur les déchets animaux de la région montrent des valeurs très différentes de celles du Gabas et du Laudon et ne permettent pas de détecter une origine animale du bore dans les eaux du Gabas et du Laudon. Des expériences de lixiviations sue les échantillons solides de fumier et lisiers de la zone d'étude permettraient de mieux caractériser la signature isotopique du bore en solution, issue du pôle « animal ».

Enfin, la présence d'argiles dans les lits du Gabas et du Laudon pourrait induire un phénomène d'adsorption du bore sur ces particules, entrainant à la diminution des concentrations en solutions et l'enrichissement en ^{11}B de la partie résiduelle en solution.

Au vu de ces éléments, il ne semble pas évident de caractériser l'origine du bore, néanmoins, plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

- une origine purement « naturelle » via les apports météoriques,
- un mélange à deux pôles entre du bore d'origine météorique ([B] faibles et $\delta^{11}B$ élevés) et un pôle animal ([B] moyennes et $\delta^{11}B$ faibles),
- un mélange à deux pôles entre du bore météorique et un pôle eaux usées domestiques,
- un mélange à trois pôles entre un pôle météorique, un pôle animal et un pôle eaux usées.

Il est à noter qu'en ce qui concerne les données de bore, aucune distinction ne peut être faite entre les échantillons des périodes sèches et des périodes de crues.

3.4.3 Analyse des marqueurs Microbiologiques

Lors de plusieurs campagnes (temps secs et temps de pluie), des prélèvements ont pu être réalisés sur différents points de surface pour des analyses microbiologiques et plus spécifiquement pour la détection et la caractérisation des indicateurs alternatifs permettant de discriminer une origine humaine ou une origine animale des contaminations fécales dans les eaux.

3.4.3.1 Résultats sur les eaux de surface

Le nombre d'échantillons par point est très variable, le Gabas et le Laudon ont été analysés 12 et 15 fois chacun tandis que les eaux de la STEP et de la Casterra (ruisseau temporaire affluent du Laudon) n'ont été prélevés qu'une seule fois, pendant la campagne de janvier 2013. Les résultats sont présentés point par point. Des graphiques présentent les concentrations des différents Bactéroidales pour les points qui ont été prélevas plus de 2 fois (Figure 3-17).

STEP

Le rejet de la STEP de Coudures a été analysé le 15/01/13. Des Bactéroidales « humains » ont été mesurés, Cependant, aucun phage du génogroupe GII n'a été détecté. Ceci peut s'expliquer par le fait que seulement 10 % des selles humaines présentent des phages GII (Schaper *et al*., 2002). Néanmoins, la présence de phages GIII, qui sont relativement rares dans l'environnement et associés aux contaminations humaines confirment les résultats obtenus avec les Bactéroidale. Aucun Bactéroidale d'origine animale (ruminant ou porcin) n'a pu être détecté, ni le marqueur « oie, canard et poulet ». Ceci permet de conforter l'utilisation de ces traceurs pour détecter des contaminations d'origine humaine.

Casterra

L'échantillon prélevé sur la Casterra (affluent du Laudon) le 16/01/13 est caractérisé par une contamination mixte : humaine, ruminant et porcin. Aucune contribution de bactériophages de type GII n'a été observée.

Fossé n°1

Les cinq échantillons du Fossé n°1 (« affluent » du Gabas) sont tous caractérisés par la présence de Bactéroidales spécifiques « Humain » à des concentrations supérieures à 10^4 copies/100mL (Figure 3-17), confirmée par la présence de phages de type GII sur deux campagnes correspondant aux crues du 30/04/12 et 17/01/13 (Figure 3-17). Aucun Bactéroidale porcin ou bovin n'a pu être mis en évidence, malgré des limites de détection assez basses pour ces dates (10^2 et 10^3 copies/100mL).

Affluent « i »

Cinq échantillons ont été prélevés sur l'affluent « i » du Laudon (confluence au niveau de la source du Marseillon). Le prélèvement du 05/04/11 présentent une contamination d'origine humaine mise en évidence par des concentrations de Bactéroidales « humain » supérieures à 10^4 copies/100mL (Figure 3-17). L'échantillon du 18/01/13 qui correspond à une période de fortes pluies, est caractérisé par une contamination mixte humaine, « porcin et ruminant » (à la limite du seuil de significativité). Aucun bactériophage de type GII n'a été détecté.

Gabas

Sur les 12 échantillons du Gabas, des concentrations significatives (> 10^4 copies/100 mL) de Bactéroidale de type « humain », « ruminant » et porcins ont été mesurées respectivement sur 8, 7 et 5 dates (Figure 3-17). La contamination d'origine humaine est confirmée par la présence de phages de type GII pour cinq prélèvements du 05/01/.12, 06/01/12, 21/03/12, 16/01/13 et 18/01/13.

Laudon

Parmi les 15 échantillons du Laudon, 11 d'entre eux présentent des concentrations significatives ($\geq 10^4$ copies/100 mL) de Bactéroidale « humains » (Figure 3-17). Cette contamination fécale humaine a pu être confirmée par la présence de phages de groupe GII dans deux échantillons, correspondant aux crues de janvier 2012 et janvier 2013. Dans une moindre mesure, le Laudon présente également des contaminations fécales d'origine animale, mises en évidence par la présence de marqueurs « bovins » sur 9 prélèvements et « porcins » sur 4 prélèvements, correspondant tous aux échantillons de la crue de janvier 2013.

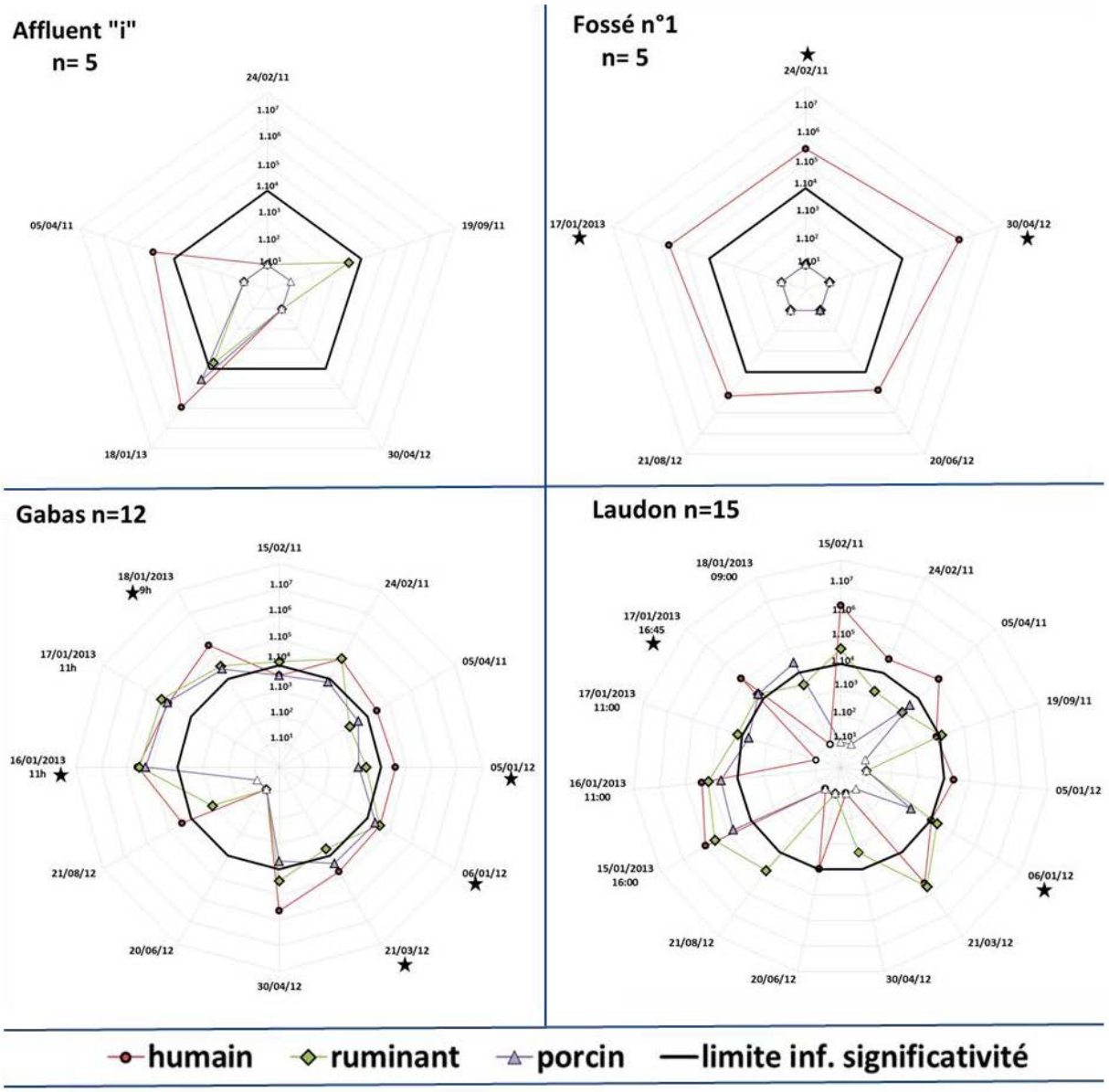


Figure 3-17 : Représentation des concentrations en Bactéroidales (UFC/100mL), mesurées sur les eaux de surface. Les figurés vides correspondent aux valeurs inférieures à limite de quantification (variable). Les étoiles noires correspondent aux échantillons pour lesquels des bactériophages de type GII ont été détecté.

Afin de synthétiser ce grand nombre d'informations, un tableau reprend ces résultats en exprimant, par point, le pourcentage d'échantillons présentant une contamination significative (Tableau 3-6). La figure 3-18 représente spatialement le type de contamination observé sur les différents points échantillonnés.

Tableau 3-6 : Pourcentage d'échantillons caractérisés par une contamination fécale d'origine humaine (Bacteroidales et phage GII), ruminant et porcin et résultats positifs (P) ou négatifs (N) du test réalisé avec le marqueur « oie-canard-poulet».

Point	Nombre d'échantillons	Humaine		Ruminant	Porcin	Test "canard"
		Bactéroidales	phages GII			
		%	%	%	%	P/N
STEP	1	**100**	**0**	**0**	**0**	**N**
Casterra	1	**100**	**0**	**100**	**100**	**P**
Fossé 1	5	**100**	**40**	**0**	**0**	**N**
Affluent "i"	5	**40**	**0**	**20**	**20**	**P**
Gabas	12	**67**	**33**	**58**	**42**	**P**
Laudon	15	**73**	**13**	**60**	**27**	**P**

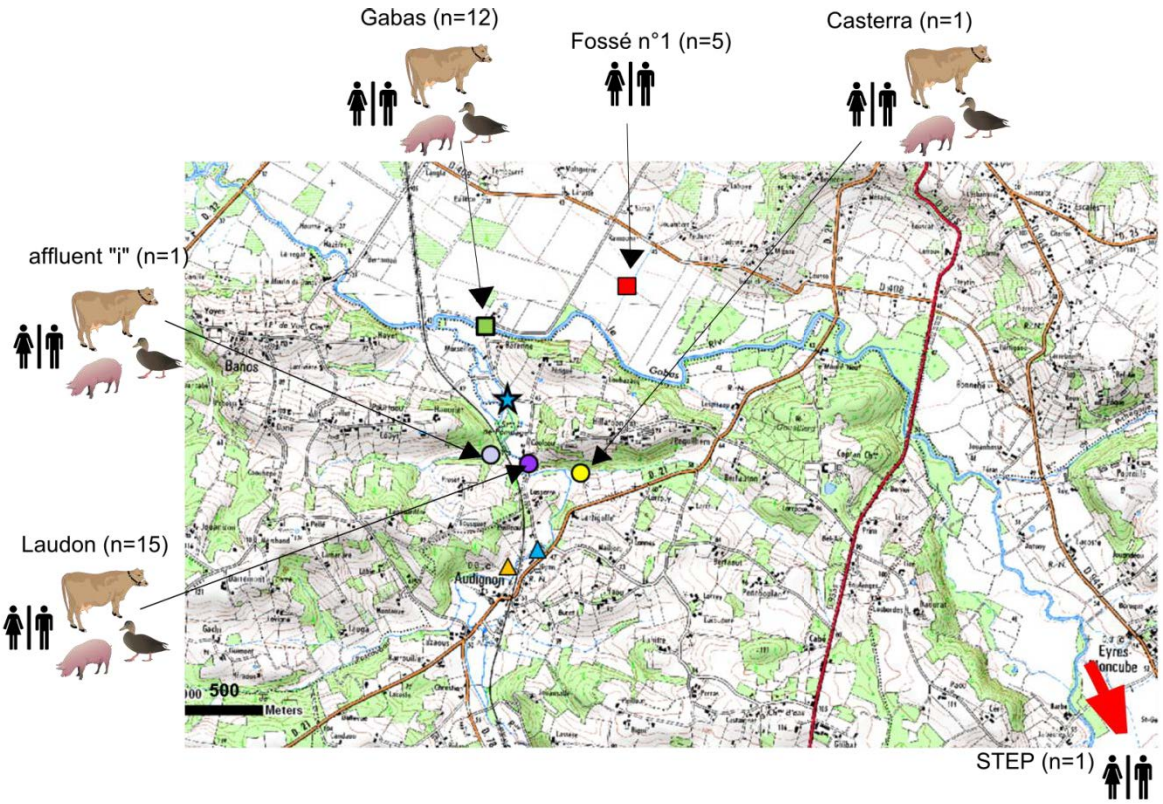


Figure 3-18 : Localisation des différents points échantillonnés et représentation qualitative de la nature des contaminations fécales observées

3.4.3.2 Discussion sur l'apport des outils microbiologiques

Afin d'interpréter les résultats obtenus, une carte représentant la localisation des points ainsi que les différents types de contamination fécale qui y sont rencontrées (Figure 3-18).

Sur le Gabas, les contaminations fécales humaines peuvent s'expliquer par les rejets d'eaux traitées en sortie de station d'épuration et notamment en période de crues, où les stations fonctionnant en système unitaire sont contraintes de rejeter une partie des eaux sans traitement préalable.

Les fossés ou drains, comme le « Fossé n°1 », qui reçoivent ponctuellement les eaux du drain domestique précédemment cité, peuvent également expliquer ces contaminations, en particulier en période de basses eaux.

Sur le Laudon, aucune STEP ne déverse d'eaux traitées, mais les rejets domestiques directs ou les réseaux d'assainissement autonome peuvent être responsables de ce type de rejets dans l'environnement.

Les contaminations animales sur ces deux cours d'eau peuvent s'expliquer par la présence de nombreux élevages répartis sur l'ensemble du bassin versant du Gabas ainsi que par la pratique d'épandage de lisiers et fumiers. En amont du bassin versant, les élevages sont principalement de types bovins et porcins, ce qui peut facilement expliquer les fortes concentrations mesurées sur les eaux du Gabas. Dans la partie avale du bassin versant, qui englobe également celui du Laudon, les élevages sont principalement de types « volaille », certains élevages bovins sont présents mais aucun élevage de porcs n'est observé.
Cette répartition des différents types d'élevage semble cohérente avec les différences de concentrations et de types de contaminations fécales existant entre les deux cours d'eau et permet de valider l'intérêt de ces traceurs.

Cependant, ces observations microbiologiques ne permettent pas de distinguer les contaminations fécales issues directement des élevages (par ruissellement sur les parcours des animaux, par des fuites des lieux de stockage des effluents) et celles issues des différents épandages de fumiers et lisiers qui ont cours dans le bassin versant du Gabas. Le temps de survie de ces différents microorganismes (Bactéroidale et bactériophages, E. Coli et

Entérocoques), dans les lisiers et fumiers puis dans les sols est très variable et assez mal connu. A ceci, s'ajoutent les différents modes de réalimentation du Gabas et du Laudon en période estivale et qui peuvent, surtout pour le Laudon, faire intervenir des contaminations provenant du bassin versant du Louts ou bien, pour le Gabas, diminuer les concentrations par dilution via les eaux du barrage du Gabas. Il semble difficile de distinguer des pollutions provenant des élevages de ceux issus des épandages. **Cependant, l'absence d'élevage de porcs dans le bassin du Laudon et la détection d'indicateurs microbiologiques de type « porcin » dans les eaux du Laudon et de son affluent « i » au cours des épisodes de crues de janvier 2013 laissent penser à une origine par du ruissellement sur des champs qui ont pu être amendés par des lisiers de porcs**.

Ces outils microbiologiques témoignent donc d'une origine mixte (humaine et animale) de la contamination fécale observée dans le Gabas et le Laudon. Ces observations permettent donc de compléter les résultats obtenus par l'analyse des isotopes des nitrates et du bore. Les premiers ayant mis en évidence la nature organique de la contamination en nitrate des cours d'eau. Tandis que les faibles concentrations et les valeurs élevées des compositions isotopiques en bore n'avaient pas permis de trancher entre les deux types de contamination.

3.5 Conclusions sur le compartiment de surface

Le suivi temporel réalisé sur les eaux du Gabas et du Laudon a permis de mettre en évidence un faciès géochimique propre à chacun de ces cours d'eau, pouvant facilement s'expliquer par les différences de lithologie, de débits, de superficie, de type d'occupation des sols de leurs bassins versant respectifs. L'étude du Laudon permet ainsi de caractériser le compartiment de surface à l'échelle de la zone d'étude et d'être comparée avec les eaux du Gabas qui intègrent des phénomènes à l'échelle régionale. Néanmoins, en ce qui concerne les concentrations en nitrates, aucune tendance entre les deux cours d'eau n'est observée.

Les périodes de crues ont permis de mettre en évidence des **changements de faciès géochimiques** des cours d'eau, davantage marqués pour le Laudon. Ces changements pouvant s'expliquer par de la dilution par les eaux de pluie pour certains éléments (Cl, Na, Mg, Ca, SO_4) et l'augmentation significative des teneurs en K et de PO_4 causé par le ruissellement sur les surfaces agricoles. En ce qui concerne les nitrates, aucune tendance n'a été identifiée pour ces périodes de crues. En effet, les concentrations peuvent alternativement augmenter ou

diminuer dans les deux cours d'eau. Cela peut s'expliquer par le fait que le cycle de l'azote est complexe et que la production et la consommation des nitrates au sein des compartiments sols et eau, sont contrôlés par de nombreux phénomènes et processus, de plus, au cours de l'hiver, les pluies lessivent les sols et les stocks diminuent.

L'analyse des isotopes stables des nitrates a ainsi permis de mettre en évidence un changement de « nature » des nitrates rencontrés dans le Gabas et le Laudon au cours du temps, pouvant s'expliquer par des changements de pôles contributifs entre les périodes sèches et pluvieuses, ou de processus biologiques (dénitrification). Néanmoins, les $\delta^{15}N$ et les $\delta^{18}O$ sont toujours (et partout) caractéristiques de nitrates issus de la nitrification de déchets organiques.

L'apport couplé de l'analyse du bore, dans le cas des eaux de surface n'a pas permis de discriminer une contribution d'origine humaine ou animale, du fait des faibles concentrations, cohérentes à la fois avec une origine purement météorique ainsi qu'avec un phénomène d'adsorption sur les minéraux argileux qui constituent le lit des rivières. De plus, les mesures de $\delta^{11}B$ réalisées sur les échantillons solides de déchets organiques animaux (fientes de canards, bouse de vaches, fumier de volaille) ont montré des valeurs proches de celles obtenues pour les sources d'origine domestique rendant difficile la distinction entre ces deux pôles.

Enfin, **les outils microbiologiques** ont permis de mettre en évidence une contamination fécale d'origine humaine sur les eaux du Gabas et du Laudon indépendamment des conditions hydrodynamiques ainsi que des contaminations animales, plus marquées en périodes de crues.

La différence de résolution temporelle mise en œuvre pour chacun de ces outils ne permet pas forcément de confronter les résultats de tous les traceurs, sur tous les échantillons. Cependant, le couplage des différents traceurs s'est avérée très intéressante dans l'étude des contaminations en nitrates des eaux de surface car ils s'appuient sur des éléments différents (chimie, biologie) qui ne sont pas sensibles aux mêmes processus (dénitrification, adsorption, durée de vie limitée). Ainsi, les traceurs microbiologiques ont mis en évidence la contribution d'eaux usées domestiques à l'alimentation du Gabas et du Laudon, qui n'avait pas pu être précisée par les isotopes du bore, probablement du fait de fractionnement isotopique sur les argiles.

Chapitre 4 : Caractérisation spatiale des contaminations en nitrates des eaux souterraines

Chapitre 4 : Caractérisation spatiale des contaminations en nitrates des eaux souterraines

Afin d'identifier l'origine des nitrates dans la source du Marseillon, une étude spatiale de la géochimie des différentes masses d'eau souterraine a été menée, d'abord à une échelle régionale puis à l'échelle de l'anticlinal d'Audignon. Le but de cette étude consistait à répondre à deux questions principales que sont :

- **Comment évolue la chimie et les concentrations en nitrate au sein des réservoirs calcaires du Crétacé ?**
- **La Source du Marseillon est-elle un cas particulier vis-à-vis de la problématique nitrate à l'échelle de l'anticlinal d'Audignon ?**

Cette étude spatiale repose sur des analyses réalisées durant cette thèse mais aussi sur des données publiques disponibles sur la banque ADES.

4.1 Fonctionnement des masses d'eau souterraines à l'échelle régionale

4.1.1 La notion de masse d'eau souterraine

Les différents forages et sources, répertoriés dans la base de données ADES sont attribués à différentes masses d'eau. Selon la Directive Cadre sur l'Eau (DCE-2000/60/CE) une masse d'eau est définie comme « un volume distinct d'eau souterraine à l'intérieur d'un ou de plusieurs aquifères ». La délimitation des masses d'eaux souterraines est fondée sur des critères hydrogéologiques et elles correspondent d'une façon générale à une zone d'extension régionale représentant un aquifère ou regroupant plusieurs aquifères en communication hydraulique, de taille importante. Seuls les aquifères pouvant être exploités à des fins d'alimentation en eau potable (critères quantitatifs, qualitatifs, techniques et économiques) sont considérés comme « masses d'eau souterraine ».

A l'échelle régionale, les masses d'eaux considérées dans cette étude pour l'observation de l'évolution spatiale de la chimie des eaux sont, les réservoirs géologiques des plus récents au plus anciens Figure 4-1):

- les sables fauves du Mio-Pliocène (code : FG066),
- les calcaires et faluns Miocène (FG070)
- les calcaires et sables de l'Oligocène à l'Ouest de la Garonne (FG083)
- les sables, calcaires et dolomies du l'Eocène-Paléocène captif sud Adour-Garonne (FG082)
- les calcaires du sommet du Crétacé supérieur captif sud-aquitain (FG081)
- les calcaires de la base du Crétacé supérieur captif sud-aquitain (FG091)

Il est important de noter que le terme « Eocène-Paléocène » regroupe les aquifères du Dano-Paléocène et de l'Eocène. Ce regroupement en une seule masse d'eau comme outils de gestion cache une très forte hétérogénéité de ces deux aquifères. Cependant, la distinction entre le Dano-Paléocène et l'Eocène est très difficile à faire en raison du peu de renseignement géologiques disponibles pour les différents forages rencontrés dans ces formations. Cependant, l'utilisation ici des données de chimie est davantage destinée à une comparaison fonctionnement à l'échelle de l'anticlinale vs fonctionnement à l'échelle régional. Nous nous contenterons donc de cette définition par masse d'eau et non par aquifère.

Au sein de l'anticlinal d'Audignon, les masses d'eau du Crétacé supérieur occupent le cœur de la structure tandis que le Dano-Paléocène (regroupé avec l'Eocène à l'échelle régionale dans les bases de données), est situé sur la bordure. Sur ces calcaires, la présence de sables fauves est rapportée sur les cartes et les coupes géologiques (Oller, 1986) qui pourraient être susceptibles de réalimenter les aquifères carbonatés. Cependant, aucun ouvrage (forage ou source) n'est répertorié dans la base de données ADES.



Figure 4-1 : Localisation des forages des différentes masses d'eau pour la caractérisation spatiale de la chimie des eaux souterraines régionales (ronds et carrés verts : base et sommet du Crétacé, losanges oranges : Eocène-Paléocène, pentagone bleus : Oligocène, triangle rouge : Miocène, triangles violets : Mio-Pliocène

4.1.2 État de l'art sur les âges des eaux

L'axe principal des écoulements souterrains à l'échelle régionale a une orientation parallèle à l'Adour, du Sud-Est vers le Nord-Ouest.
Dans le document « Outil de gestion des aquifères du sud du bassin Adour-Garonne, concept géologiques et hydrogéologiques », Bourgine *et al.* (1997) font part des mesures de ^{3}H et de ^{14}C réalisées sur les eaux souterraines du Sud Adour. Le couplage de ces deux outils est intéressant car des concentrations élevées de ^{3}H mettent en évidence la contribution d'eaux très récentes, tandis que la mesure des activités en ^{14}C permet de dater des eaux plus anciennes et donc dépourvues de tritium.

Pour la majorité des points allant du Crétacé à l'Eocène moyen à l'échelle régionale, les concentrations en ^{3}H sont inférieures à 2 UT (unités tritium), ce qui témoigne de l'absence de recharge actuelle pour ces eaux (Bourgine *et al*., 1997) Les activités ^{14}C indiquent alors les âges les plus élevés de la région (>20 000 ans) pour les eaux des sables infra-molassiques de l'Eocène (Gondrin, Burosse, Nogaro). Les points de Mont de Marsan et d'Hagetmau, situés respectivement au nord et au sud de la structure d'Audignon sont caractérisées par des eaux anciennes également.

Cependant, au sein de ce fonctionnement régional, certains points situés au niveau de l'anticlinal d'Audignon (Marseillon, Audignon, Fargues) montrent des concentrations importantes en ^{3}H (de 3 à 17 UT) également mis en évidence par Oller avec 11 UT mesurées à Marseillon (Oller, 1986). Pour ces mêmes points, les activités plus élevées en ^{14}C attestent du rajeunissement des eaux du Crétacé et du Dano-Paléocène au cœur de l'anticlinal d'Audignon, par mélange avec des eaux plus récentes et probablement superficielles.
Ces résultats montrent donc que malgré un écoulement régional allant du sud-ouest vers le nord-est, l'anticlinal d'Audignon fait figure de zone de recharge au sein des calcaires du Crétacé et du Dano-Paléocène.

4.1.3 Caractérisation chimique des eaux souterraines à l'échelle régionale

Les caractéristiques géochimiques des forages de l'anticlinal (Crétacé et Dano-Paléocène) ont été observées et comparées avec les faciès géochimiques des forages situés dans les parties captives de ces aquifères mais aussi d'autres réservoirs à l'échelle régionale.

Un travail de synthèse des caractéristiques techniques et données de composition chimique des forages et sources des différentes masses d'eau à l'échelle régionale a été réalisé à partir de la banque de données ADES (Tableau 4-1).

Tableau 4-1 : Caractéristiques techniques et compositions chimiques des eaux souterraines régionales, les concentrations correspondent à des mesures ponctuelles (data ADES) en gras, les échantillons UPMC.

	Code BSS	Commune	Prof	T	Cond	pH	NO3	SO4	Cl	HCO3	Ca	Mg	Na	K
Base du Crétacé sup **FG091**	**09782X0016 F3**	**Audignon *ASA***	114	15,1	614	7,0	21,0	8,7	23,0	320	99,0	13,0	10,0	2,3
	09782X0024 F1	**Audignon *F1***	106	17,8	581	7,3	24,2	7,8	20,1	274	95,8	13,9	10,1	1,4
	09782X0025 F2	**Audignon *F2***	35	17,8	580	7,3	23,8	7,5	20,3	275	94,9	14,3	10,1	1,4
	09782X0010 source	**Banos**	3	15,0	596	7,2	18,3	8,6	21,9	273	108,2	5,3	11,3	0,7
	09782X0013 F4	**Eyres moncube**	105	15,0	576	7,4	30,0	6,9	21,0	300	97,0	9,0	9,7	1,4
	09781X0008 F	**Montaut**	101	15,0	585	6,9	39,0	4,4	24,0	290	76,0	20,0	11,0	1,5
	09768X0039 F	Saint Lon les Mines	170	16,4	651	7,4	0,0	18,0	55,0	310	75,0	17,0	45,0	2,0
	09768X0040 F2	Saint Lon les Mines	50	16,4	727	7,4	0,0	18,0	75,0	320	75,0	16,0	45,0	2,0
Sommet Crétacé Sup **FG081**	**09261X0057 F2**	**Arue *Lassale***	80	10,4	181	7,7	1,4	4,3	1,1	82	25,0	1,1	7,2	1,7
	09782X0006 P1	**Audignon *Source***	2	18,0	578	7,3	23,8	7,2	20,1	262	95,6	16,9	9,9	1,4
	09507X0039 F	Cassen	55	17,2	602	7,6	45,0	3,4	33,0	270	90,0	3,8	17,0	4,5
	09266X0104 F	Freche	644	28,6	917	7,3	0,0	270,0	23,0	200	110,0	30,0	28,0	12,0
	09513X0021 GMM1	**Mont de Marsan**	1850	55,8	910	7,3	0,0	240,0	51,0	160	82,0	26,0	48,0	13,0
	09261X0008 F1	Roquefort *stade*	74	17,1	507	7,4	7,8	6,7	15,0	280	60,0	20,0	9,3	1,6
	09261X0010 N2	**Roquefort *Chemin***	150	15,2	500	7,5	9,8	8,1	15,0	260	66,0	15,0	8,9	1,9
Eocène-Paléocène **FG082**	**09781X0009 F**	**Maylis *Saint Germain***	80	14,0	868	7,1	39,0	29,0	31,0	460	170,0	11,0	13,0	2,1
	09781X0013 F	**Maylis *Sourigues***	184	13,8	552	7,3	30,0	6,5	20,0	310	100,0	5,4	11,0	1,4
	09781X0015 P219	**Maylis *Lacrouts***	551	15,6	589	7,6	13,0	21,0	21,0	300	75,0	20,0	15,0	2,4
	09783X0033 F	**Montsoue *Cuma***	120	16,3	524	7,7	7,8	19,0	16,0	280	62,0	25,0	11,0	1,6
	09783X0002 FACR3	**Montsoue *Labarthe***	75	15,8	530	7,6	11,0	22,0	18,0	290	64,0	26,0	12,0	1,7
	09783X0022 F	**Montsoue *Bahus***	67	15,3	659	7,7	37,0	13,0	23,0	350	89,0	27,0	12,0	1,8
	09782X0019 F	**Sainte Colombe**	105	13,8	532	7,3	5,9	21,0	17,0	290	96,0	4,5	9,6	1,0
	09783X0018 F1	**Saraziet**	110	15,3	634	7,4	24,0	23,0	20,0	330	80,0	20,0	11,0	1,9
	09781X0010 S	**Saint Aubin *Peyradèr***	0	17,8	545	7,4	13,0	9,6	18,0	310	72,0	22,0	11,0	1,5
	09781X0007 F	**Saint Aubin *Sartout***	80	14,3	603	7,1	33,0	13,0	25,0	310	110,0	9,3	10,0	1,2
	09781X0005	Saint Aubin *Abbaye*	118	13,8	509	7,5	10,0	10,0	17,0	290	80,0	12,0	12,0	1,7
	10052X0006 F1	Burosse	650	29,0	343	7,8	0,0	3,2	19,0	185	31,0	7,8	22,0	3,5
	09784X0010 F3	Castelnau	372	27,8	350	7,4	0,0	17,0	5,2	190	45,0	7,3	16,0	6,8
	09536X0008 F	Demu	782	44,7	289	7,8	0,0	6,4	8,2	163	31,0	4,4	18,3	7,3
	09774X0026 F1	Donzacq	81	16,4	601	7,5	18,0	18,0	19,0	310	80,0	19,0	13,0	2,1
	09784X0020 F	Eugenie	67	34,4	1260	6,6	0,0	350,0	68,0	240	130,0	45,0	83,0	20,0
	09784X0029 CHICOY	Eugenie	84	24,5	1150	7,7	0,0	350,0	60,0	250	120,0	45,0	65,0	16,0
	09783X0019 F	Fargues	106	15,0	640	7,6	15,0	14,0	20,0	360	76,0	27,0	9,7	1,2
	09788X0069 F5	Geaune	490	29,8	336	7,5	0,0	13,0	9,2	180	51,0	4,6	6,5	4,0
	09533X0016 F	Gondrin	728	24,0	344	7,1	0,0	30,0	6,5	171	32,0	7,2	22,5	6,2
	09506X0059 S	Gousse *source*	0	17,7	536	7,7	25,0	15,0	33,0	240	84,0	6,0	22,0	2,1
	09506X0060 F	Gousse *Ladebat*	38	15,3	710	7,2	30,0	31,0	48,0	290	98,0	5,5	36,0	4,3
	09782X0021 F4	Hagetmau	701	29,9	822	7,5	0,0	140,0	71,0	210	61,0	19,0	76,0	10,0
	09782X0027 F	Horsarrieu *Cassouret*	603	23,0	916	7,9	0,0	130,0	92,0	240	60,0	32,0	83,0	9,6
	09528X0026 F	Nogaro	1098	40,0	289	7,8	0,0	9,2	7,7	162	33,0	7,4	12,6	5,4
	09788X0004 F2	Pecorade *Larioucla*	487	27,9	333	7,6	0,0	12,0	4,9	180	47,0	5,5	9,0	4,4
	09788X0011 F3	Pecorade *Dubasque*	482	29,3	321	7,6	0,0	13,0	5,0	190	50,0	4,8	8,1	4,3
	09795X0219 F4	Sorbets	535	27,9	325	7,4	0,0	13,0	5,2	180	53,0	5,2	7,2	4,2
Eocène (sables fauves) **FG066**	09526X0064 S	Hontax *source*	0	14,3	647	7,0	50,0	9,0	30,0	300	110,0	4,8	13,0	1,2
	09526X0090 F	Hontax *Bacoge*	50	14,2	663	6,8	51,0	9,5	31,0	300	110,0	4,9	13,0	1,2
	09526X0212 F	Houga	45	15,0	653	7,4	62,0	11,3	30,0	286	112,0	6,1	10,0	1,4
	09514X0015 F2	Laglorieuse *F2*	40	14,1	388	7,8	14,0	5,7	20,0	190	60,0	2,3	9,6	1,0
	09521X0003 SOURCE	Pujo le Plan *La Bourie*	0	14,0	561	6,7	47,0	3,1	25,0	260	95,0	5,0	10,0	2,4
	09514X0050 F	Pujo le Plan	42	14,8	460	7,2	27,0	0,5	17,0	230	80,0	2,9	11,0	1,8
	09514X0040 F	Pujo le Plan *Bordes*	42	14,8	460	7,2	27,0	0,5	17,0	230	80,0	2,9	11,0	1,8
Oligocène **FG083**	09771X0007 P35	Dax	30	15,6	656	7,4	21,0	56,0	38,0	260	99,0	6,5	24,0	5,1
	09771X0030 F25	Dax	337	19,2	279	7,9	0,0	2,7	14,0	150	44,0	3,2	10,0	1,2
	09771X0091 F35	Dax	380	19,0	304	8,1	0,0	3,5	18,0	150	38,0	4,1	12,0	1,1
	09505X0006 F1	St Paul les Dax	180	16,2	297	8,2	0,0	0,5	16,0	150	41,0	3,2	12,0	1,8
	09505X0010 F2	St Paul les Dax	400	21,1	235	8,2	0,0	0,5	14,0	120	26,0	2,1	14,0	1,6
Miocène **FG070**	09498X0073 F	St Paul les Dax	55	14,4	294	7,7	0,0	1,6	16,0	150	44,0	2,9	8,9	1,3

Les données de chimie (n=56) ainsi synthétisées (Tableau 4-1) ont fait l'objet d'une analyse en composantes principales (ACP, Figure 4-2) afin d'observer les corrélations existant entre les différents paramètres mais aussi entre les différents points d'eau observés qui pourront être mis en perspective de leur caractéristiques géologiques, tectoniques et hydrogéologiques. Etant donné la grande différence du nombre d'observations (forages et sources) par masse d'eau, une pondération a été attribuée à chaque observation (1/nombre de forages par masse d'eau) afin de mieux observer les différences entre les différentes masses d'eau. Le même travail sans pondération a également été mené et présente une répartition semblable des observations et des variables que l'ACP pondérée.

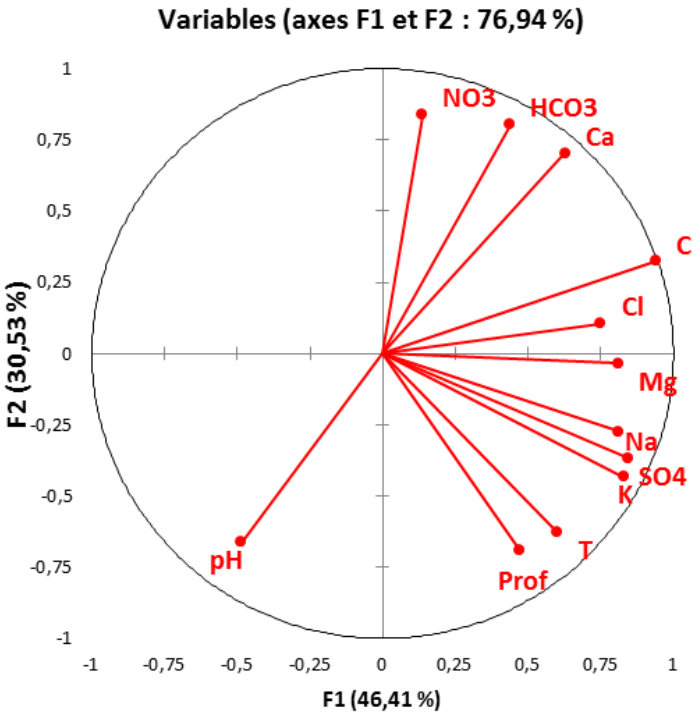


Figure 4-2: Espace des variables de l'ACP construites sur 56 observations de chimie des eaux souterraines régionales pour la période estivale de 2011 (data ADES et UPMC)

Les axes F1 et F2 représentent près de 77 % de la variabilité totale des échantillons (Figure 4-2), ce qui est un très bon pourcentage pour l'interprétation des corrélations. L'axe F1 est fortement et positivement porté par la conductivité totale, le Na^+, le SO_4^{2-}, le Mg^{2+}, le K^+, le Cl^- ainsi que la température de l'eau. L'axe F2 est positivement porté par les NO_3^-, les HCO_3^- et le Ca^{2+} tandis que dans sa partie négative sont représentés, le pH, la profondeur totale du forage et la température.

L'axe F2 semble correspondre au système calco-carbonique avec une anti-corrélation très marquée entre le pH d'un côté et les Ca^{2+} et HCO_3^- de l'autre.

La matrice de corrélation est représentée dans le tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Matrice des corrélations de l'ACP réalisée sur 56 échantillons d'eaux souterraines régionales pour la période estivale de 2011 (data ADES et UPMC)

Variables	Prof	Ca	Mg	SO4	Cl	T	NO3	Na	K	C	pH	HCO3
Prof	**1**											
Ca	-0,1	**1**										
Mg	0,3	0,4	**1**									
SO4	0,6	0,3	0,7	**1**								
Cl	0,2	0,4	0,5	0,5	**1**							
T	0,9	0,0	0,4	0,7	0,3	**1**						
NO3	-0,4	0,7	-0,1	-0,2	0,1	-0,3	**1**					
Na	0,4	0,2	0,6	0,7	0,9	0,5	-0,2	**1**				
K	0,6	0,3	0,6	0,9	0,5	0,8	-0,2	0,7	**1**			
C	0,2	0,8	0,8	0,7	0,7	0,3	0,4	0,7	0,6	**1**		
pH	0,1	-0,8	-0,3	-0,2	-0,3	0,0	-0,6	-0,1	-0,2	-0,6	**1**	
HCO3	-0,3	0,8	0,4	0,0	0,4	-0,2	0,7	0,1	-0,1	0,7	-0,7	**1**

L'ACP a permis de mettre en évidence de très fortes corrélations entre :

- la température et la profondeur (coefficient de corrélation = 0.9), qui semble cohérente avec le flux géothermique.
- les ions Ca^{2+} et HCO_3^- (0.8), par ailleurs anti corrélés au pH (-0.8) et qui correspond à la dissolution des carbonates de calcium.
- les NO_3^- avec le Ca^{2+} (0.7) et le HCO_3^- (0.7), ce qui laisse penser que ce sont surtout les aquifères calcaires qui sont exposés aux contaminations en NO_3^-.
- les SO_4^{2-} avec la température et la profondeur, qui indique une origine « naturelle » de ces sulfates, et non une origine anthropique.

- par ailleurs, les SO_4^{2-} sont fortement corrélés au Mg^{2+}, Na^+ et K^+, ce qui peut témoigner de circulations d'eau en contact avec des bordures évaporitiques des diapirs présents dans la région.

L'étude de l'espace des individus (Figure 4-3) permet d'observer les corrélations entre les différents points d'eau. On observe alors plusieurs groupes d'individus :

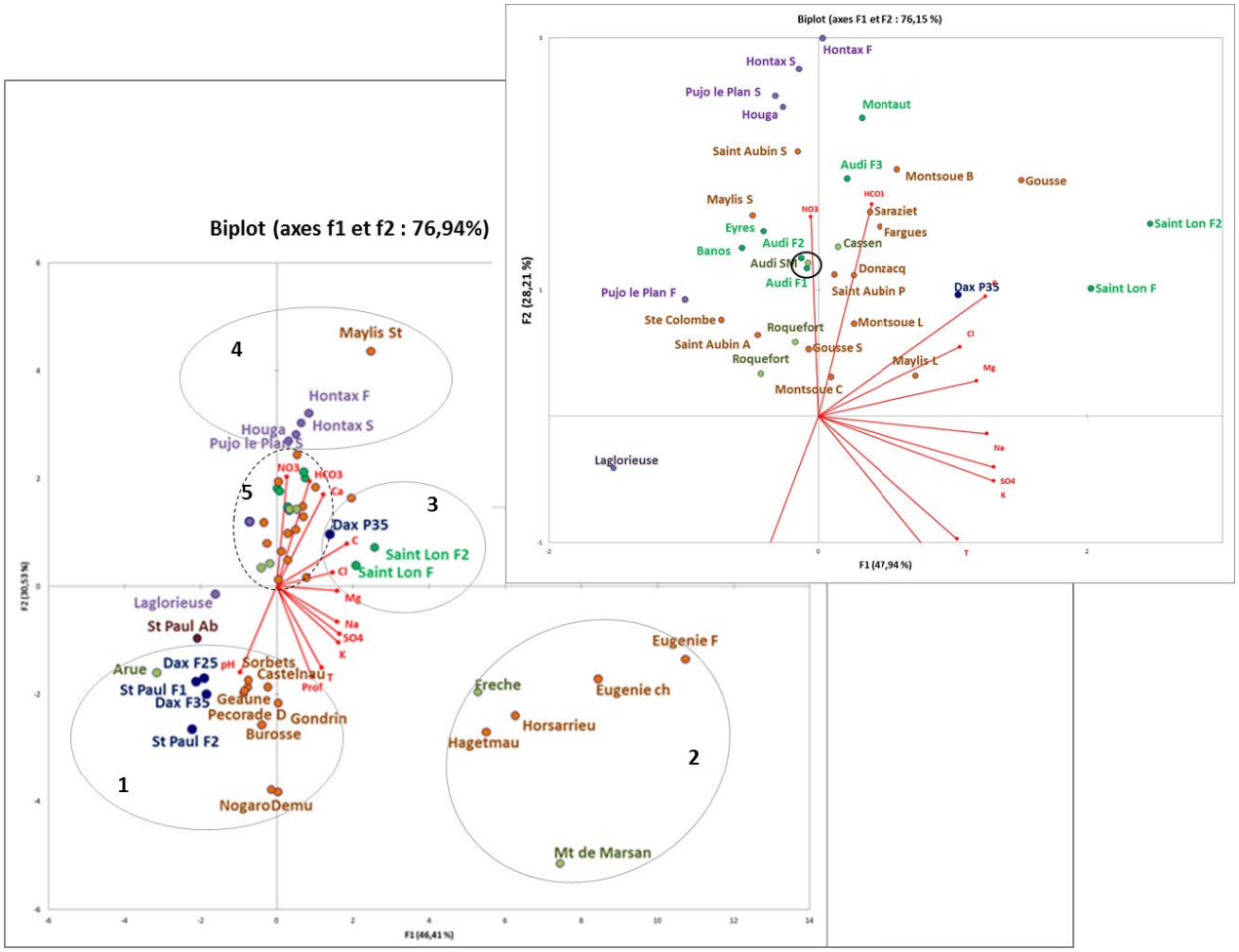


Figure 4-3 : Espace des individus de l'ACP construites sur 56 observations de chimie des eaux souterraines régionales pour la période estivale de 2011 (vert : base du crétacé sup, kaki : sommet du crétacé sup, orange : éocène-paléocène, violet : éocène, bleu : oligocène, rouge : miocène, data ADES)

n°1) Les eaux issues de forages profonds, chaudes, avec un pH élevé, des concentrations en Ca^{2+} et HCO_3^- faibles et surtout dépourvues de NO_3^-. Cela concerne à la fois les forages de l'Eocène-Paléocène (Sorbets, Castelnau, Geaune, Pecorade, Gondrin, Burosse, Nogaro, Demu) mais aussi les eaux de l'Oligocène (Dax et St Paul les Dax).

n°2) Les eaux dont les profondeurs et les températures sont variables mais caractérisées par des conductivités maximales et concentrations importantes en SO_4^{2-}, Na^+, K^+ : Hagetmau, Horsarrieu pour l'Eocène-Paléocène, Frêche et Mont-de-Marsan pour le Crétacé. Les forages d'Eugénie sont également caractérisés par des concentrations importantes en Na^+, SO_4^{2-} et K^+ mais avec des concentrations très élevées en Mg^{2+} et Cl^- et des conductivités maximales (>1000 µS/cm) et des profondeurs inférieures à 90m.

n°3) Les eaux très chlorées de Dax (P35, Oligocène) et Saint-Lon-les-Mines (Crétacé) et des conductivités relativement élevées (> 650 µS/cm)

n°4) Les eaux souterraines superficielles (<40 m) du Mio-Pliocène (sables fauves) à Hontax, Houga et la source de Pujo le Plan, caractérisées par les concentrations maximales en NO_3^- (> 50mg/L), et enrichies en Ca^{2+} (≈ 110 mg/L) et HCO_3^- (≈ 300mg/L)

n°5) Les eaux plus ou moins riches en Ca^{2+} et HCO_3^-, avec des concentrations variables en NO_3^- caractérisées par des conductivités, températures et des profondeurs moyennes à faibles. Ces eaux correspondent pour une très grande majorité aux forages recoupant le Crétacé ou l'Eocène-Paléocène situés sur les structures anticlinales d'Audignon, Roquefort et Cassen (Figure 4-1).

4.1.4 Conclusions sur le fonctionnement géochimique

Les eaux les plus minéralisées, Hagetmau, Eugénie, Horsarrieu, Mont de Marsan, Frêche, Saint-Lon les Mines témoignent de parcours longs dans des aquifères profonds, confirmés par les mesures de tritium et de ^{14}C qui attribuent un temps de résidence de 11 000 à 27 000 ans pour les eaux d'Eugénie, et de 20 000 ans pour celles d'Hagetmau (Bourgine *et al.*, 1997).
L'ACP permet d'observer que les eaux du Crétacé et de l'Eocène-Paléocène situées sur les anticlinaux ne peuvent être distinguées par leur faciès géochimique. Ceci peut s'expliquer par les observations faites par Bourgine *et al.* (1997), qui mettent en évidence l'existence de flux ascendants depuis le Crétacé jusqu'à l'Eocène inférieur sur la structure d'Audignon. Ce groupe permet également de mettre en évidence des caractéristiques communes entre les différentes formations anticlinales.

Au vu de ces informations de géochimie et de datation des eaux souterraines, l'anticlinal d'Audignon apparait comme étant une zone d'émergence permettant la mise en contact des aquifères du Crétacé et du Dano-Paléocène par drainance ascendante rendant indissociables, d'un point de vue géochimique, les eaux des deux aquifères. Les calcaires à l'affleurement confèrent à l'anticlinal d'Audignon un rôle de zone de recharge avec la mise en contact d'eaux plus récentes et superficielles.

4.2 Evolution spatiale des concentrations en nitrates des eaux souterraines

Afin de mieux comprendre la contamination des eaux souterraines en nitrates, les valeurs mesurées en été 2011 sur l'ensemble des forages (Tableau 4-1,Figure 4-4) sont représentées sur la carte d'occupation des sols (Figure 4-4). Les concentrations en nitrates varient de 0 à 62 mg/L et sont réparties en 5 classes de couleurs.

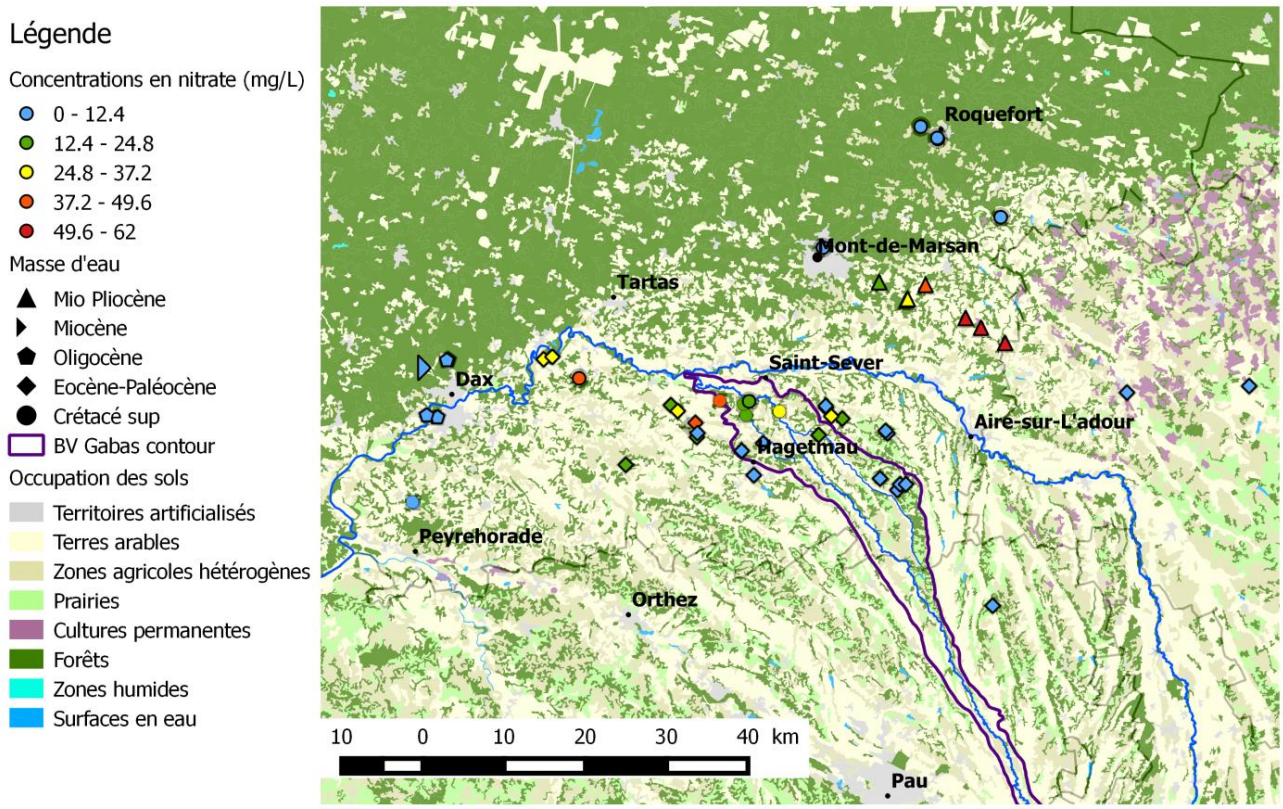


Figure 4-4 : Carte des concentrations en nitrate des eaux souterraines régionales (du Mio-Pliocène au crétacé supérieur) pour l'été 2011 sur fond d'occupation des sols (Corine Land Cover, data ADES, UPMC)

La distribution de ces concentrations peut être discutée en parallèle avec deux paramètres : la profondeur des forages et l'occupation des sols.

Nitrates et profondeur des ouvrages

La Figure 4-5 représente les concentrations en nitrate en fonction de la profondeur maximale atteinte par les différents forages (une profondeur de 0 m est attribuée à toutes les sources).

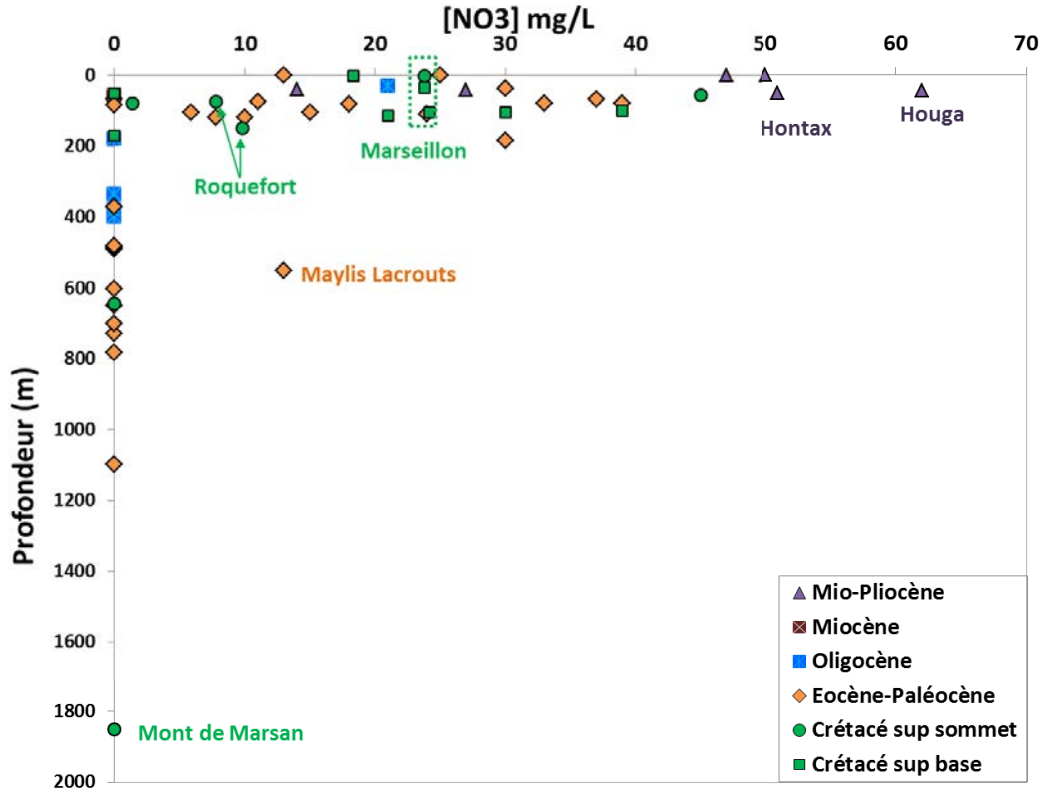


Figure 4-5 : Distributions des concentrations en nitrates (été 2011) en fonction de la profondeur des ouvrages des masses d'eau de la base et du sommet du Crétacé supérieur, de l'Eocène-Paléocène, de l'Oligocène, du Miocène et du Mio-Pliocène (data ADES et UPMC)

Les différents points d'eau considérés sont caractérisés par des profondeurs très variables que ce soit entre les différentes masses d'eau et au sein même d'une masse d'eau donnée (Figure 4-5). C'est notamment le cas pour les forages de l'Eocène-Paléocène (min = 38 m, max = 1098 m) et du Crétacé supérieur (min = 55 m, max = 1850 m). Ceci s'explique facilement par la géométrie des couches géologiques dans la région. En effet, plusieurs structures anticlinales, dont celle d'Audignon, mettent à l'affleurement les couches de l'Eocène-Paléocène et du Crétacé qui sont alors facilement et largement exploitées pour l'irrigation ou l'AEP. En dehors de ces structures, les couches plongent rapidement et les forages se font

alors plus rares du fait de la profondeur importante de la ressource. De plus, l'Eocène-Paléocène regroupe en réalité les aquifères du Dano-Paléocène et de l'Eocène.

La majorité des concentrations en nitrates les plus faibles (≈ 0 mg/L) sont associées aux forages les plus profonds (≥200m). A l'inverse, dans l'aquifère superficiel des sables fauves du Mio-Pliocène, les forages ne dépassent pas les 80 m de profondeur et présentent les concentrations maximales de nitrate (62 mg/L). Le forage de Maylis Lacrouts présente une concentration bien supérieure aux autres forages de même profondeur. La connaissance des caractéristiques techniques de ce forage (position des crépines) pourrait aider à interpréter cette différence. En effet, au vu de la concentration mesurée dans le deuxième forage de Maylis de 39 mg/L de 80m de profondeur, il semble probable que le forage de Lacrouts 551 m capte au moins une partie des eaux plus superficielles, chargées en nitrates.

En ce qui concerne le Crétacé et l'Eocène-Paléocène, les concentrations sont très différentes selon leur localisation géographique. En effet, autour de l'anticlinal d'Audignon, les eaux sont très peu contaminées par les nitrates, ce qui peut s'expliquer par la profondeur importante des couches géologiques. Ainsi à Mont de Marsan (Crétacé), le forage de plus de 1800 m enregistre des concentrations inférieures à 0.5 mg/L.

Les forages de l'anticlinal de Roquefort (Crétacé) ne s'inscrivent pas dans ce schéma, puisque malgré leur profondeurs faibles à moyenne (≤150m), les concentrations en nitrate sont faibles (≤10 mg/L).Ces faibles concentrations peuvent alors s'expliquer par les différents types d'occupation des sols qui existent dans de la région de Roquefort.

Nitrate et occupation des sols

A l'échelle régionale, l'occupation des sols est fortement contrastée de part et d'autre d'une ligne Dax/Mont-de-Marsan, avec les grandes forêts des Landes au Nord et des terrains majoritairement agricoles au Sud (Figure 4-4). La présence de grandes forêts au niveau de Roquefort parait alors tout à fait cohérente avec les faibles concentrations mesurées dans les eaux peu profondes de Roquefort et d'Arue. La même observation peut être faite sur les forages de l'Oligocène et du Miocène autour de Dax, à la limite d'une zone urbanisée (ville de Dax) et de la forêt.

Toutefois, l'absence de nitrate dans les forages peu profonds de Saint-Lon-les-Mines ne peut être expliquée par ces phénomènes (occupation des sols et profondeur). En revanche sur ces forages, au-dessus des formations calcaires captées on trouve une épaisse couche d'argiles (de 30 à 70 m d'épaisseur). Ces argiles peuvent alors agir comme une barrière vis-à-vis de l'infiltration des eaux de surface contaminées en nitrate.

4.3 Zoom sur l'anticlinal d'Audignon

Au vu de ces différentes observations, il apparait que l'anticlinal d'Audignon est caractérisé par un fonctionnement particulier vis-à-vis des nitrates. La distribution des concentrations en nitrates à l'échelle de cette structure est donc observée plus particulièrement ci-dessous.

4.3.1 Caractérisation spatiale des concentrations en nitrate

Au cœur de l'anticlinal d'Audignon, les concentrations mesurées en aout 2011 sur les forages F1 et F2 et la lagune du Marseillon sont de 24 mg/L (Tableau 4-1 et Figure 4-6). Ces valeurs sont intermédiaires vis à vis des autres points du Crétacé de l'anticlinal. La source de Banos, située à 2 km à l'ouest de la source du Marseillon et le forage agricole F3 d'Audignon, à 1.5 km au Sud, présentent des concentrations en nitrates inférieures à celles du Marseillon, respectivement de 18 et 21 mg/L. Au contraire, les forages d'Eyres-Moncube et de Montaut, situés respectivement à 5km à l'Est et 6 km à l'Ouest présentent des concentrations de 33 et 39 mg/L. Les eaux de Montaut correspondent donc aux concentrations les plus importantes mesurées dans les eaux du Crétacé.

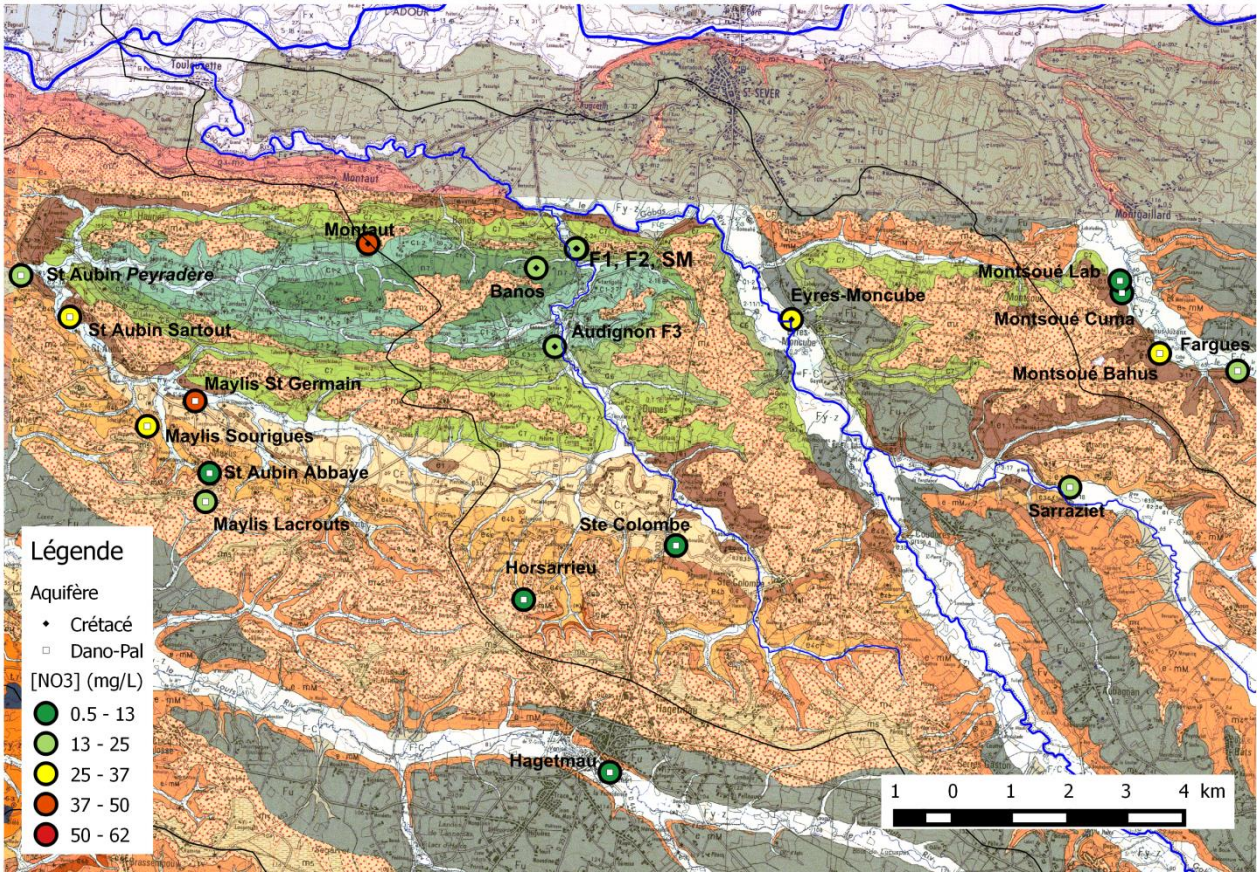


Figure 4-6 : Carte géologique de l'anticlinal d'Audignon et concentrations en nitrates (classées en 5 catégories) des eaux souterraines du Crétacé (losanges noirs) et du Dano-Paléocène (carrés blancs) pour l'été 2011 (data Infoterre, ADES et UPMC). Les formations

Ces observations reposent sur des mesures ponctuelles correspondant à la période estivale de 2011. Afin de mieux caractériser l'état de la contamination des eaux souterraines à cette échelle spatiale, les chroniques de nitrate et des niveaux piézométriques des forages ayant des concentrations en nitrate supérieures ou égales à celles du Marseillon sont présentées ci-dessous (data ADES, Figure 4-7).

4.3.2 Evolution temporelle des concentrations en nitrate

Les longueurs des chroniques disponibles ainsi que les pas de temps d'échantillonnage sont très différents selon les forages observés. Avant 2006 les prélèvements n'étaient réalisés qu'une seule fois par an, pendant la période estivale, depuis 2006-2007, au moins deux

prélèvements sont réalisés. Dans la plupart des cas, ces prélèvements ont lieu en début et en fin de période d'irrigation quand les forages sont en fonctionnement.

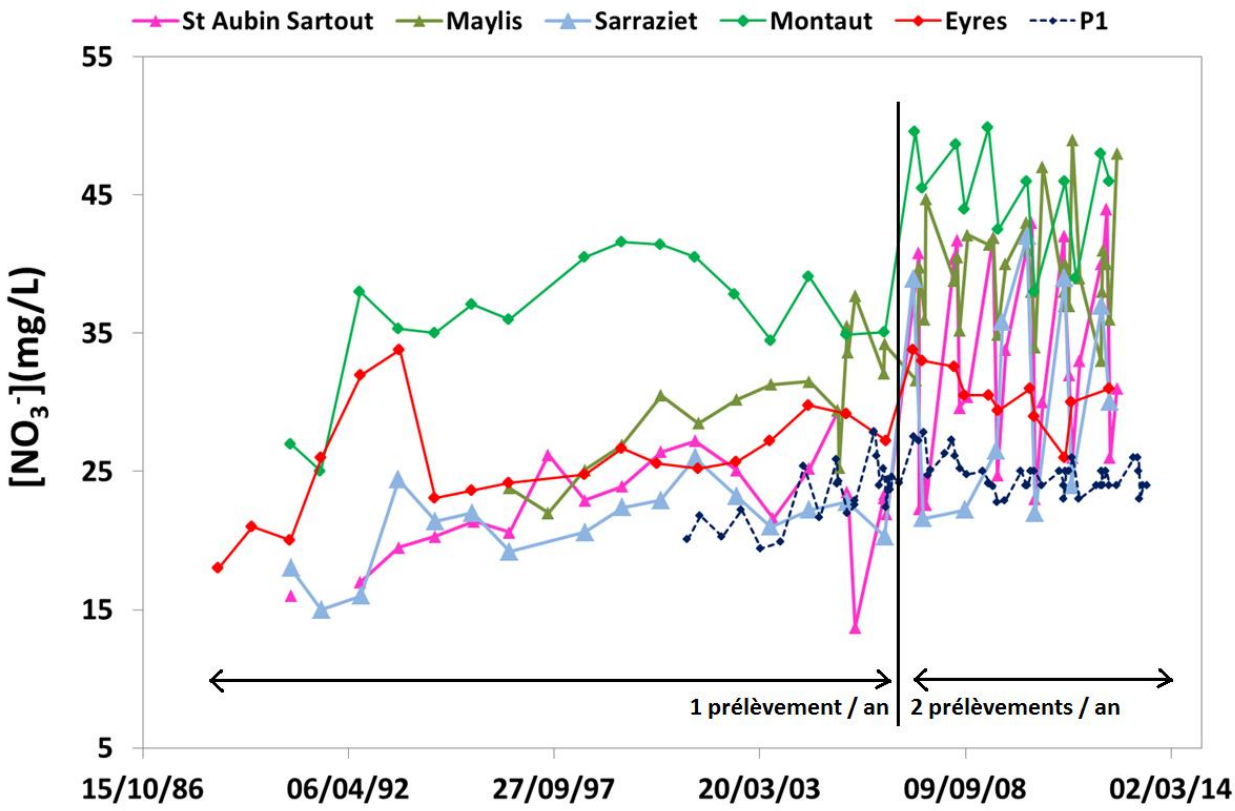


Figure 4-7 : Evolution des concentrations en nitrate des forages du Crétacé et de l'Eocène-Paléocène de l'anticlinal d'Audignon (data ADES)

Ces différents forages présentent tous une augmentation non linéaire des concentrations en nitrate au cours de ces deux dernières décennies et également des variations saisonnières (visibles à partir de 2006) plus ou moins importantes selon les forages (Figure 4-7). Les Figure 4-8 et Figure 4-9 permettent d'observer plus précisément ces variations saisonnières du Crétacé et du Dano-Paléocène.

- A Montaut, les concentrations en nitrate sont passées de 27 mg/L en 1990 à 48 mg/L en 2012 (Figure 4-7). Les variations saisonnières sont de l'ordre de 5 à 10 mg/L selon les années, avec des minima observés en juillet ou août.

- A Eyres-Moncube, en 1988 les concentrations en nitrate étaient de 18 mg/L tandis qu'en 2012 elles oscillent autour de 31 mg/L (Figure 4-7). Entre 1990 et 1993, les concentrations sont passées de 20 à 34 mg/L avant de retourner à des valeurs de 20 mg/L. Les variations saisonnières sont inférieures à 5 mg/L.

- Les eaux du puits P1 du Marseillon présentent les mesures les plus anciennes (Oller 1986) avec des concentrations croissantes de 5 mg/L en 1975 à 21 mg/L en 1986 (Figure 4-7 puis une phase plus constante de 2001 à 2012 avec des valeurs oscillant autour de 25 mg/L. Le pas de temps plus resserré que sur les autres forages permet d'observer des variations saisonnières de l'ordre de 3 à 4 mg/L selon les années (Figure 4-8).

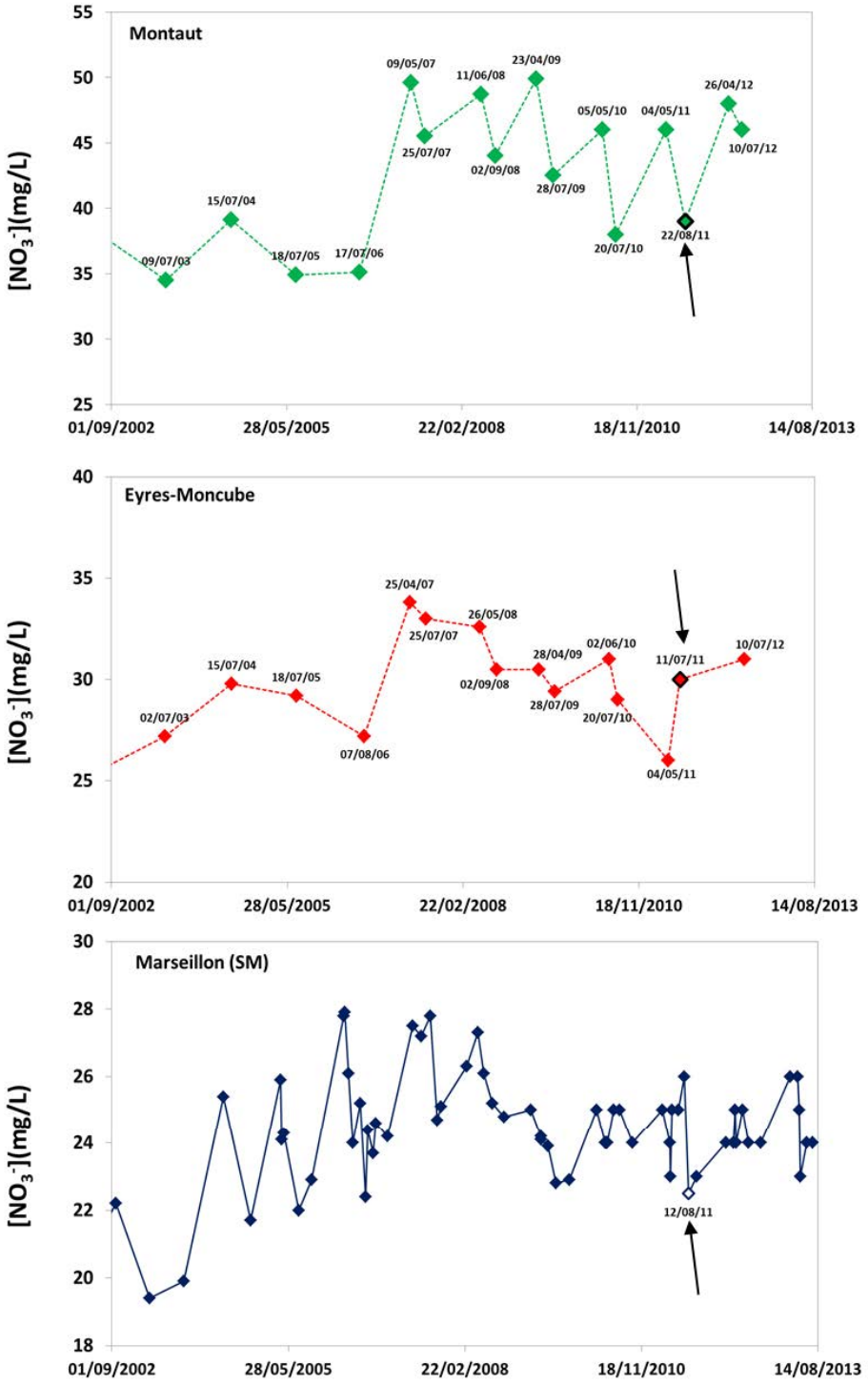


Figure 4-8 : Chroniques à partir de 2002 des concentrations en nitrate des eaux de Crétacé mesurées dans les forages de Montaut, Eyres-Moncube et Marseillon (data ADES, UPMC). Les flèches indiquent les dates qui ont permis l'analyse spatiale.

- Pour l'Eocène-Paléocène, les eaux de Maylis *Saint Germain* passent de 25 mg/L en 1996 à des valeurs oscillant aujourd'hui entre 30 et 48 mg/L (Figure 4-7). Les prélèvements sont réalisés environ quatre fois par an, entre fin avril-début mai et août-septembre selon les années. Les concentrations enregistrent alors des variations saisonnières pouvant aller jusqu'à 15 mg/L (Figure 4-9).

- Le forage de St Aubin *Sartout* montre des concentrations allant de 17 mg/L en 1992 à des valeurs comprises entre 25 et 45 mg/L de nos jours (Figure 4-7). C'est ce forage qui présente les concentrations les plus variables avec des chutes de 20 mg/L, comme à Montaut, les minimas sont souvent observés en juillet-août (Figure 4-9)

- Enfin, pour le forage de Sarraziet, la chronique débute en 1990 à 18 mg/L et finit par osciller entre 23 et 35 mg/L ces dernières années (Figure 4-7). Les prélèvements sont réalisés deux fois par an et les concentrations varient de 10 à 20 mg/L selon les années (Figure 4-9).

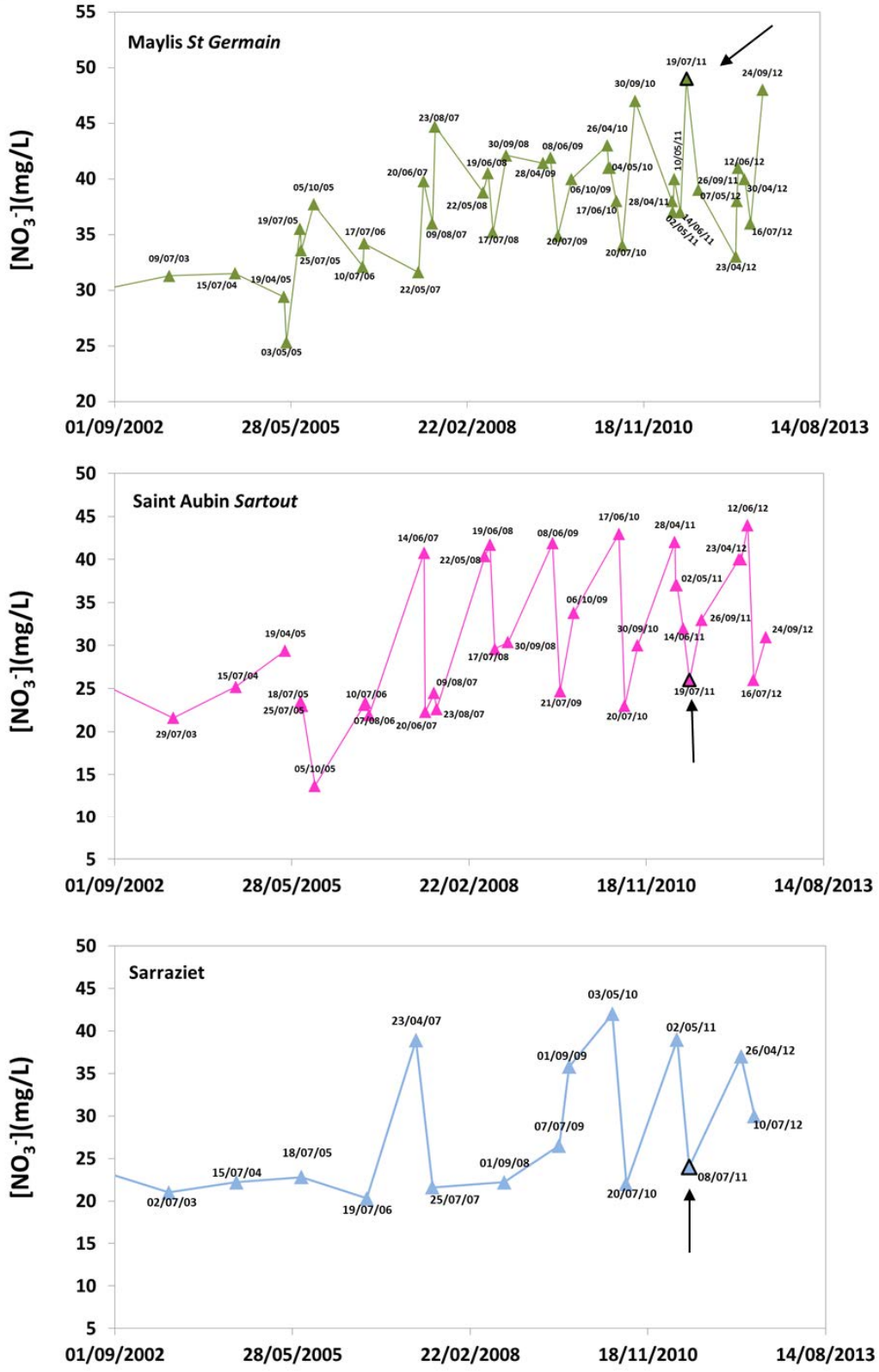


Figure 4-9 : Chroniques à partir de 2002 des concentrations en nitrate des eaux du Dano-Paléocène mesurées dans les forages de Maylis St Germain, St Aubin Sartout et Sarraziet (data ADES). Les flèches indiquent les dates qui ont permis l'analyse spatiale.

Sur les figures 4-8 et 4-9 on constate que pour les forages du Marseillon, Sarraziet, Montaut et Saint Aubin *Sartou* les échantillons qui ont été utilisés pour l'analyse spatiale présentée dans la *section 4.3.2*. correspondent à des minimas de ces variations saisonnières tandis que les forages d'Eyres-Moncube et Maylis *Saint Germain* correspondent à des maximas. Le décalage dans les dates de prélèvements sur les différents forages rend difficile la comparaison de ces variations saisonnière entre les forages. Seuls les forages de Maylis Saint Germain, de Montaut et d'Eyres-Moncube présentent des concentrations toujours supérieures à celles enregistrées dans le Marseillon.
Des prélèvements mensuels synchrones entre les différents ouvrages sur une année hydrologique pourraient apporter des informations précieuses sur l'évolution spatio-temporelle de la contamination en nitrate des eaux souterraines de l'anticlinal d'Audignon.

Les chroniques des niveaux piézométriques des forages ont également été étudiées, lorsqu'elles étaient disponibles.

4.3.3 Observation des niveaux piézométriques

Sur la période considérée pour cette étude, allant de 2007 à 2013, seuls les niveaux piézométriques journaliers mesurés à Montaut, Eyres-Moncube, Marseillon sont présentés dans la Figure 4-10, les forages de Maylis *St Germain* n'étant pas des piézomètres.

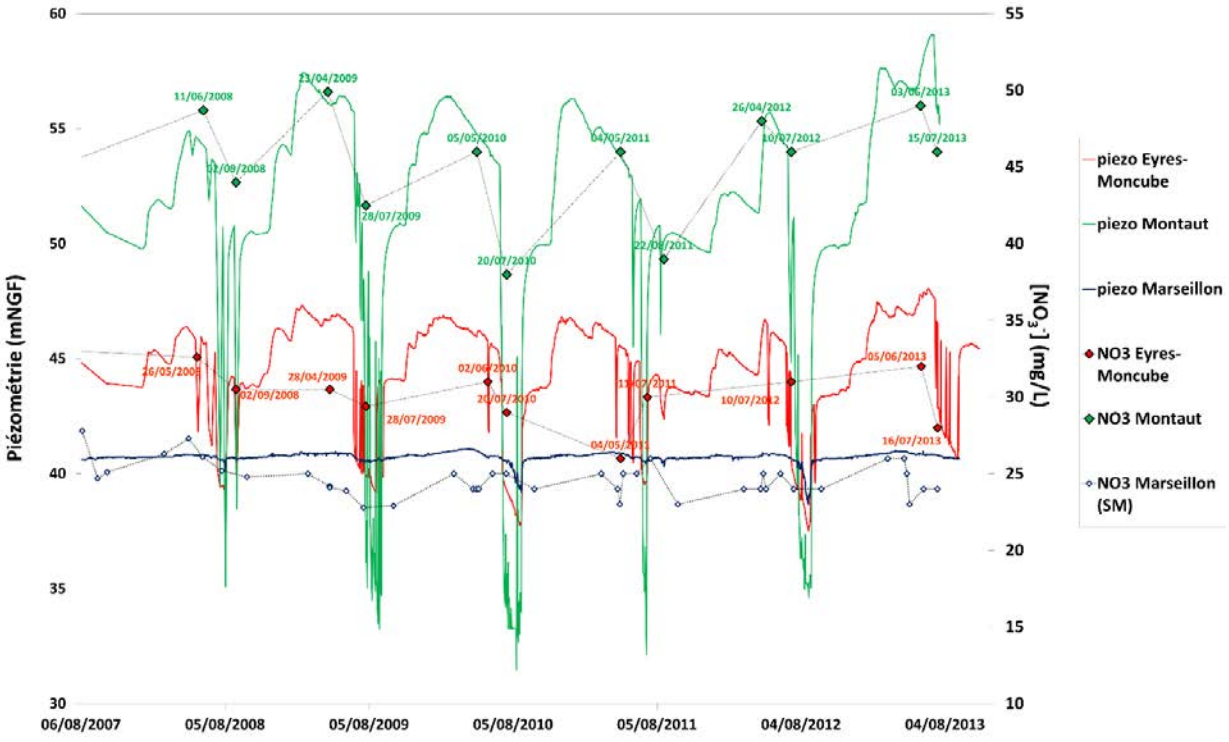


Figure 4-10 : Chroniques piézométriques mesurées à la source du Marseillon et dans les forages agricoles de Montaut, Audignon, Eyres-Moncube et sollicitant l'aquifère du Crétacé ainsi que dans le forage de Sarraziet dans le Dano-Paléocène (source : ADES)

A Montaut et Eyres-Moncube des rabattements estivaux d'une vingtaine de mètres pour le premier et d'une dizaine de mètres pour le second sont mesurés. Ils sont dus aux importants pompages agricoles pour l'irrigation du maïs. Les variations mesurées sur la source du Marseillon sont beaucoup moins importantes, les rabattements ne sont pas systématiques et ne dépassent pas les 3 m (Figure 4-10). Ceci peut s'expliquer par le fait que le puits où est mesuré le niveau du Marseillon n'est pas exploité pour l'irrigation mais aussi par le fait que le Marseillon correspond à une émergence naturelle du Crétacé, ce qui assure une alimentation constante depuis les eaux souterraines.

A Montaut, on observe une relation assez marquée entre les concentrations en nitrate et les niveaux piézométriques avec systématiquement des concentrations minimales mesurées lorsque les niveaux sont les plus bas et inversement, des concentrations maximales mesurées lorsque les niveaux remontent. Cette tendance se retrouve de manière moins marquée dans les eaux d'Eyres-Moncube. En ce qui concerne les eaux du Marseillon les concentrations en

nitrate n'apparaissent pas corrélées aux niveaux de la source. Cela traduit des phénomènes plus complexes avec la participation de plusieurs pôles d'alimentation.

La source du Marseillon est caractérisée par des concentrations en nitrate intermédiaires par rapport aux autres forages et sources de l'anticlinal d'Audignon. Les faibles variations des niveaux piézométriques et des concentrations en nitrate laissent supposer la participation d'une eau d'origine profonde, qui viendrait tamponner l'impact d'une eau plus superficielle, très visible sur les eaux de Montaut et d'Eyres-Moncube. La caractérisation isotopique de l'azote et de l'oxygène des nitrates des eaux souterraines a été menée afin d'identifier ces différents pôles d'alimentation de la source du Marseillon.

4.4 Caractérisation isotopique des nitrates des eaux souterraines

Pour ces analyses isotopiques, les échantillons ont été sélectionnés afin d'être représentatifs des deux formations aquifères (Crétacé et Dano-Paléocène) mais aussi des différentes concentrations mesurées lors de la campagne de 2011.

Concentration en NO_3 vs $\delta^{15}N$

Les compositions isotopiques de l'azote des nitrates sont présentées en fonction des concentrations sur la Figure 4-11 afin de visualiser facilement quelles sont les eaux susceptibles d'alimenter en nitrate la source du Marseillon.
Les concentrations en nitrates sont très variables au sein de l'anticlinal d'Audignon, comme il a été vu précédemment, allant de 8 mg/L pour les eaux de Montsoué Cuma à 49 mg/L à Maylis Saint Germain, Les $\delta^{15}N$ varient entre 5.6‰ (Saint Aubin Source de Peyradère) et 11‰ Audignon.

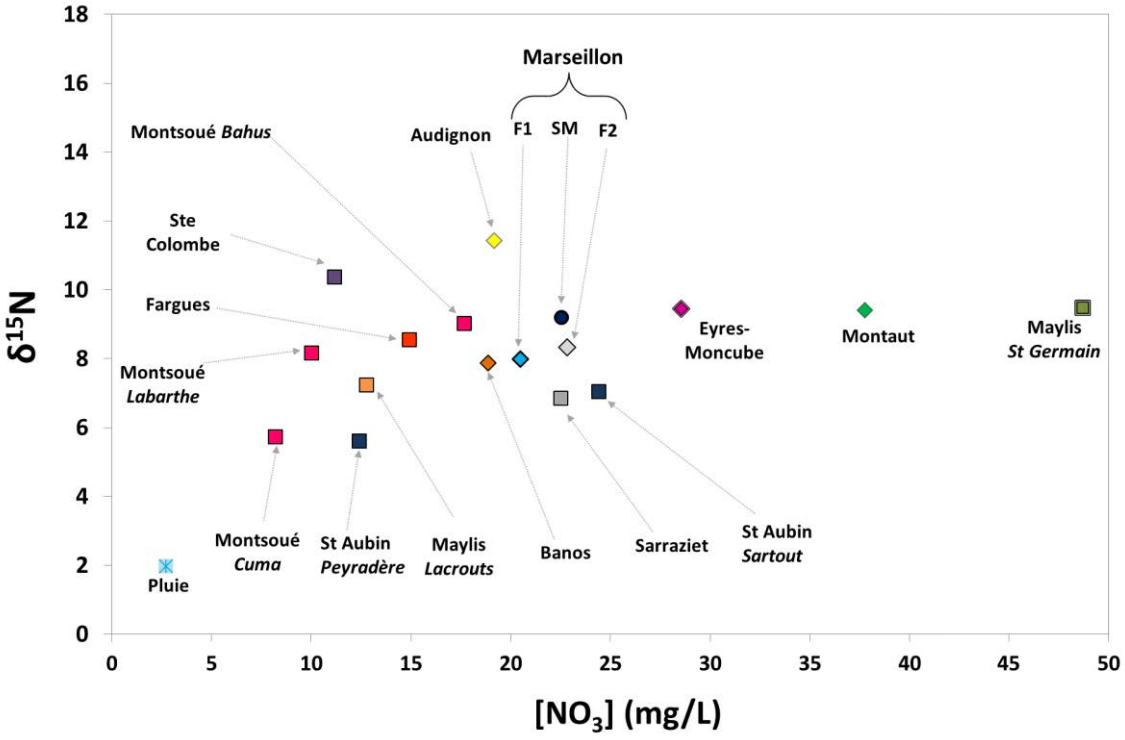


Figure 4-11 : Concentrations et composition isotopique de l'azote des nitrates des eaux souterraines régionales du Crétacé et de l'Eocène-Paléocène (les figurés vides correspondent aux échantillons non prélevés en juillet-aout 2011)

- Les eaux du Marseillon représentées par les forages F1 et F2 et les eaux de la lagune (SM) sont caractérisées par des $\delta^{15}N$ très proches, respectivement de 8, 8.3 et 9.2 ‰.

- Les eaux d'Eyres-Moncube, Montaut et Maylis St Germain présentent des nitrates avec des concentrations variables mais caractérisés par des $\delta^{15}N$ égaux avec respectivement 9.4, 9.4 et 9.5‰. Ces valeurs de $\delta^{15}N$ sont également très proches de celles de la lagune du Marseillon (9.2 ‰).

- D'un autre côté les eaux de Banos, Montsoué *Bahus*, Montsoué *Labarthe* et Fargues, présentent également des valeurs de $\delta^{15}N$ très proches des eaux du Marseillon malgré des concentrations inférieures.

- Les eaux de St Aubin Sartou et de Sarraziet qui présentent des concentrations supérieures ou égales à celles du Marseillon sont caractérisées par des $\delta^{15}N$ légèrement inférieures de 7.1 et 6.9 ‰.

- Les eaux de la source de Saint Aubin Peyradère et des forages de Montsoué Cuma et Maylis Lacrouts présentent des concentrations et des $\delta^{15}N$ inférieurs à ceux du Marseillon.

- Les eaux de Sainte Colombe et du forage d'irrigation d'Audignon F3 (cadre violet) présentent à la fois des concentrations inférieures et des $\delta^{15}N$ supérieures aux eaux de Marseillon. Ces différences peuvent être dues à des processus de dénitrification qui pourraient affecter les nitrates au cours de leur trajet.

Afin de mieux caractériser les processus affectant les nitrates, les résultats de $\delta^{18}O$ sont présentés en fonction des $\delta^{15}N$ dans la Figure 4-12

$\delta^{15}N$ vs $\delta^{18}O$

L'ensemble des échantillons des eaux souterraines (Crétacé et Dano-Paléocène) de l'anticlinal d'Audignon présentent des $\delta^{15}N$ compris entre + 5.7 et + 11.4 ‰ et des $\delta^{18}O$ entre + 2.9 et 8.5 ‰. Ces valeurs ne reflètent pas la contribution d'engrais de type nitrate, ni des nitrates atmosphériques.

Les $\delta^{18}O$ attendus pour des nitrates issus de la nitrification ont été calculés à ≈ 4 ‰ à partir des valeurs de $\delta^{18}O$-H_2O des eaux de pluies de Dax (Millot *et al.*, 2010). Les valeurs de $\delta^{18}O$ mesurées dans les eaux souterraines sont pour la grande majorité, supérieures à cette valeur. Afin de mieux distinguer les différents prélèvements, un zoom de la Figure 4-12 est proposé (Figure 4-13).

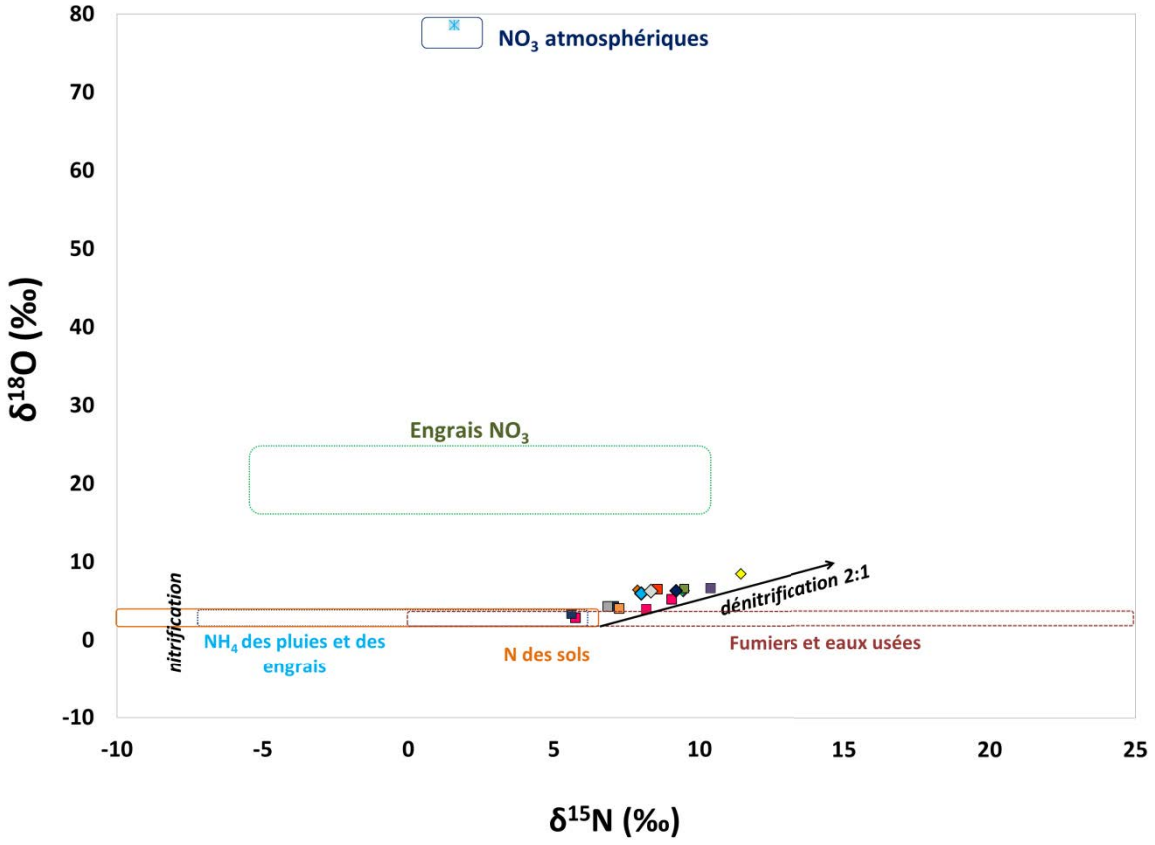


Figure 4-12 : Compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates des eaux souterraines régionales du Crétacé (losanges) et du Dano-Paléocène (carrés) et valeurs attendues dans la littérature pour les différents pôles de nitrates.

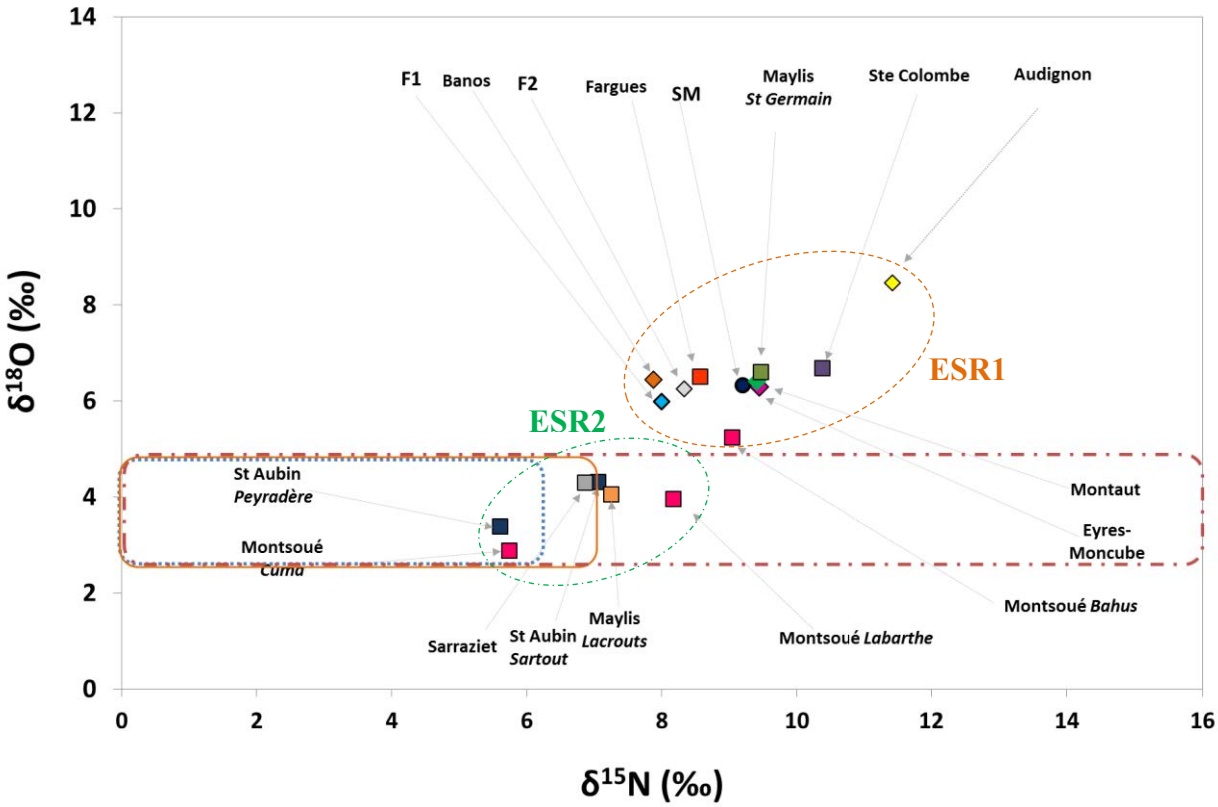


Figure 4-13 : Zoom sur les compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates des eaux souterraines régionales du Crétacé (losanges) et du Dano-Paléocène (carrés)

On constate alors que les nitrates des eaux souterraines étudiées se répartissent entre deux pôles, l'un caractérisé par des $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ faibles (respectivement +5.7‰ et + 2.9‰) et un autre avec des valeurs enrichies à la fois en $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ (jusqu'à +11.4 et +8,5 ‰).

On peut alors identifier deux groupes sur la base des valeurs de $\delta^{18}O$, nommé arbitrairement ESR1 (eaux souterraines 1) et ESR2 (eaux souterraines 2).

- Un groupe d'eaux souterraines caractérisés par des $\delta^{18}O < 4$ ‰ **(ESR2)** et donc compatibles avec une origine de nitrification et des $\delta^{18}O > 4$‰ qui impliquent d'autre processus (dénitrification, mélange).

Les $\delta^{15}N$ des nitrates du premier groupe varient de +5.7 à + 8.2‰. Pour les plus faibles valeurs (Montsoué *Cuma* Saint Aubin *Peyradère*) plusieurs sources d'azote peuvent être à l'origine de la nitrification : l'azote organique des sols, les engrais ammonium et les déchets organiques type « fumiers et eaux usées ». Compte tenu des $\delta^{15}N$ plus élevés de St Aubin Sartout, Maylis Lacrouts et Montsoué Labarthe ainsi que les concentrations en nitrates allant

jusqu'à 24.4 mg/L (Figure 4-11), une nitrification à partir de déchets organiques, de type fumier et eaux usées (animales ou domestiques) semble plus cohérente.

- L'autre groupe **(ESR1)** est caractérisé par des $\delta^{15}N$ allant de 7.9 à 11.4‰ et des $\delta^{18}O$ de 6.4 à 8.5‰. Ces valeurs sont typiquement associées à des nitrates ayant subi de la dénitrification. Deux hypothèses peuvent alors être formulées :

1) des nitrates issus de la nitrification de déchets organiques (même composition isotopique que le groupe 1) et,

2) des nitrates ayant déjà subi de la dénitrification avant d'alimenter les eaux souterraines, par exemple dans les sols.

Cependant, mises à part les eaux de Saint Aubin Sartout qui présentent une concentration en nitrate de 24.4 mg/L, toutes les eaux du 2ème groupe sont plus riches en nitrates que celles du 1er groupe. Il apparait donc plus probable que les signatures isotopiques des eaux du second groupe, dont les eaux du Marseillon, soient le résultat d'un mélange avec des eaux dénitrifiées présentant des $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ supérieurs à 8‰ et 7‰. De telles valeurs ont été largement rencontrées sur les eaux de surface (Gabas, Laudon, Drains et Fossés).

Les nitrates des eaux du Marseillon d'après ces données isotopiques apparaissent comme étant un mélange entre un pôle profond, caractérisé par des nitrates issus dont la composition isotopique reflète une nitrification de déchets organiques (eaux usées domestiques, fumiers ou lisiers) et un pôle de surface caractérisé par des $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ élevés trahissant des processus de dénitrification.

4.5 Conclusions sur la contamination en nitrate des eaux souterraines régionales

Les différentes observations, de géochimie, d'isotopes et de piézométrie menée à l'échelle régionale ont permis d'apporter des éléments de réponse aux questions posées au début de ce chapitre.

- **Comment évoluent la chimie et les concentrations en nitrate au sein du Crétacé ?**

→ dans la partie profonde et captive, représentée uniquement par le forage de Mont de Marsan, les concentrations en nitrate sont inférieures à 0.5mg/L. Au niveau de l'anticlinal de Roquefort, le Crétacé présente une concentration d'environ 10 mg/L, ce qui est nettement inférieur aux valeurs mesurées à Audignon et qui peuvent s'expliquer par l'absence de pratiques agricoles dans le secteurs de Roquefort, principalement occupé par la forêt des Landes. Enfin, au sein de l'anticlinal d'Audignon, les concentrations mesurées dans les eaux du Crétacé varient de 18 mg/L à Banos à 39 mg/L à Montaut, ce qui semble témoigner de contaminations en nitrate locales (échelle de l'anticlinal) probablement liée au fonctionnement de recharge que représente l'anticlinal et ses calcaires à l'affleurement.

- **Le Marseillon est il un cas particulier à l'échelle de l'anticlinal d'Audignon ?**

Les eaux du Marseillon sont caractérisées par des concentrations en nitrate intermédiaires par rapport aux eaux souterraines du Crétacé et du Dano-Paléocène de l'anticlinal d'Audignon. Les variations saisonnières de ces concentrations et les niveaux piézométriques beaucoup plus faibles qu'à Montaut et Eyres-Moncube peuvent être mis en relation avec le rôle d'exutoire naturel des eaux du Crétacé que représente la source du Marseillon qui assure une alimentation continue par des eaux souterraines profondes.
Ces hypothèses apportées par une approche régionale du fonctionnement des eaux souterraines et des eaux de surface ont été confrontées aux observations faites à une échelle beaucoup plus locale, au sein même de la colonne d'eau du forage F1. Ce forage de 106 m de profondeur offre une possibilité d'étudier l'évolution du faciès géochimique des eaux alimentant le forage via les quatre niveaux crépinés.

4.6 Evolution de la qualité de la colonne d'eau du F1

L'eau pompée en sortie du forage F1 constitue un mélange des différents niveaux sollicités par le pompage. Le positionnement et la taille des crépines mais surtout la nature de la roche encaissante (calcaires, dolomies, calcaires marneux) et de ses caractéristiques hydrodynamiques contrôlent la qualité chimique des eaux captées.
La Figure 4-14 présente les caractéristiques techniques du forage ainsi que la description géologique des formations rencontrées. Le diamètre de l'ouvrage est de 584 mm de 0 à 30 m de profondeur puis il est réduit à 311 mm jusqu'à 106 m de profondeur. Les quatre niveaux de crépines sont positionnés à 22-30m, 28-46m, 52-64m et 70-76m. Le massif de gravier filtrant entre le tubage et l'encaissant n'est visible qu'à partir de 74 m de profondeur.

Le log géologique permet d'observer une succession de formations calcaires avec des passages marneux et la présence de dolomies vers les niveaux les plus profonds. On note la présence de trois failles à remplissage marneux ou argileux à 48 m (2m d'épaisseur), 80m (1m d'épaisseur) et à 84.50m (3m de profondeur).

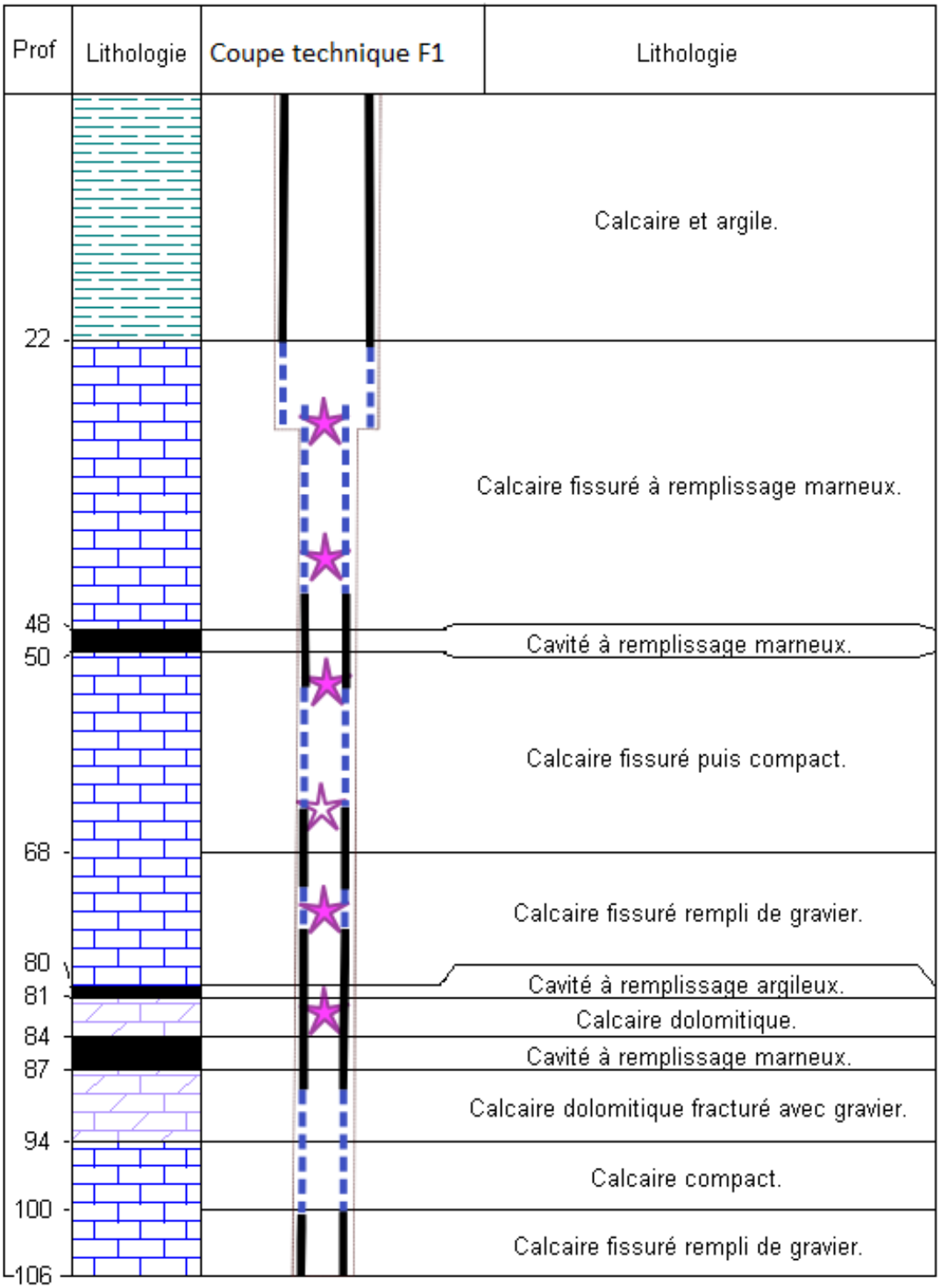


Figure 4-14 : Coupe technique du forage F1, description des formations rencontrées et positionnement des points de prélèvements (étoiles pleines : prélèvements communs à février et septembre 2011, étoile vide : prélèvement supplémentaire pour septembre)

En février puis en septembre 2011, le SIEM a procédé à des travaux d'entretien de la colonne de pompage du forage F1. La tête de forage a été relevée ainsi que les 12 mètres de colonne retenant la pompe, rendant accessible l'intérieur du forage (Figure 4-15).



Figure 4-15 : Les différentes étapes de la remontée de la pompe par les équipes d'Hydro-Assistance en février 2011. a : la tête de forage F1, b : la cabine de protection est soulevée, c : la tête de forage et la colonne sont remontées, d : la colonne de pompage en mauvais état, e : la pompe du forage F1

Des diagraphies en régime naturel et en conditions de pompage ainsi que des prélèvements d'eau aux différents niveaux de crépines (uniquement en condition de pompage) ont été réalisés. Le Tableau 4-3 reprend pour chacune des opérations, le type d'intervention réalisé en régime naturel ou en pompage ainsi que les conditions de pompage.

Tableau 4-3 : Synthèse des types de mesures et prélèvements réalisés en février et en septembre 2011 en conditions naturelles et en pompage

Campagnes	15 Février 2011	19 Septembre 2011
Examen en régime naturel	• Examen vidéo • Diagraphies (Température, Conductivité et Débit)	• Examen vidéo • Diagraphies (Température, Conductivité et Débit)
Examen en pompage	• Examen vidéo • Diagraphies (Température, Conductivité et Débit) • Diagraphie O_2 (Rennes) • Prélèvements	• Examen vidéo • Diagraphies (Température, Conductivité et Débit) • Prélèvements
Débit de pompage **Position de la pompe** **Durée de pompage**	213 m^3/h 12.2 m 2h30	270 m^3/h 18 m 2h

4.6.1 Examen vidéo de la colonne d'eau

Des inspections vidéos sur toute la longueur du forage ont été réalisées pour les 2 campagnes, à la fois en régime naturel et en condition de pompage (Figure 4-16, Tableau 4-3). Elles ont permis de diagnostiquer l'état du forage, de repréciser le positionnement des crépines et d'observer les nombreuses concrétions qui se sont formées sur les parois du tubage au cours du temps obstruant de plus en plus les ouvertures des crépines (la dernière zone de crépines de l'ouvrage est recouverte à 70 % de concrétions).

En pompage, on observe pour les deux campagnes que la partie inférieure de la colonne, en dessous de 74 m, est quasiment statique et légèrement turbide. Puis à partir de 92.10 mètres, la colonne d'eau est totalement statique avec des nuages de matières en suspension.
A la base de l'ouvrage on a pu observer la présence de crevettes d'eau douce cavernicoles lors des deux opérations. Ceci semble indiquer l'existence d'une relation directe entre l'ouvrage et une nappe d'eau libre. Cela permet de faire l'hypothèse que la base de l'ouvrage se trouve dans un contexte karstique au sein de ces formations de roches carbonatées massives.

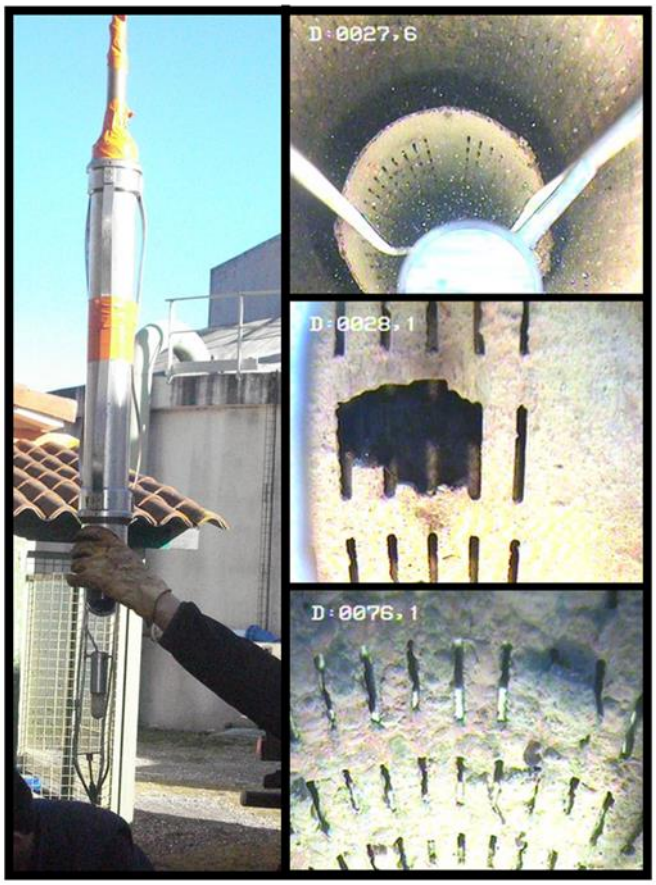


Figure 4-16 : Photos de la caméra utilisée pour les examens vidéo et images de l'intérieur du forage aux profondeurs de 27.6, 28,1 et 76,1 m

4.6.2 Diagraphies de flux

Des diagraphies de débits ont été réalisées sur l'ensemble de la colonne d'eau lors des 2 campagnes, à la fois en régime naturel et en pompage (Tableau 4-3), les résultats sont présentés sur la Figure 4-17.
Les diagraphies de production réalisées en condition de pompage témoignent d'une répartition des arrivées d'eau très hétérogène et croissante, avec des débits très faibles en profondeur et maximum vers la surface (de 0 à 30 m).

En dessous de 75 m de profondeur, seulement 2% du débit total sont produits tandis que le premier niveau (de 28 à 46 m) contribue à 66 et 84% du débit total respectivement en février et septembre 2011 (Tableau 4-4 et Figure 4-17). A 30 m la réduction du diamètre de 508 à

240 mm provoque des turbulences et rend difficile la mesure de débit dans la partie supérieure du forage. La distribution des pourcentages de débits doit être considérée avec précaution du fait du positionnement de la pompe « en surface » à 12 m en février puis 18m en septembre. Ces diagraphies ne permettent pas de juger des propriétés hydrodynamiques intrinsèques des différentes formations rencontrées le long du forage mais plutôt du fonctionnement global de celui-ci en condition de pompage.

En régime naturel, si les débits mesurés sont très faibles, on observe tout de même qu'entre les profondeurs 70 et 40 m, le débit est plus important, surtout en février.

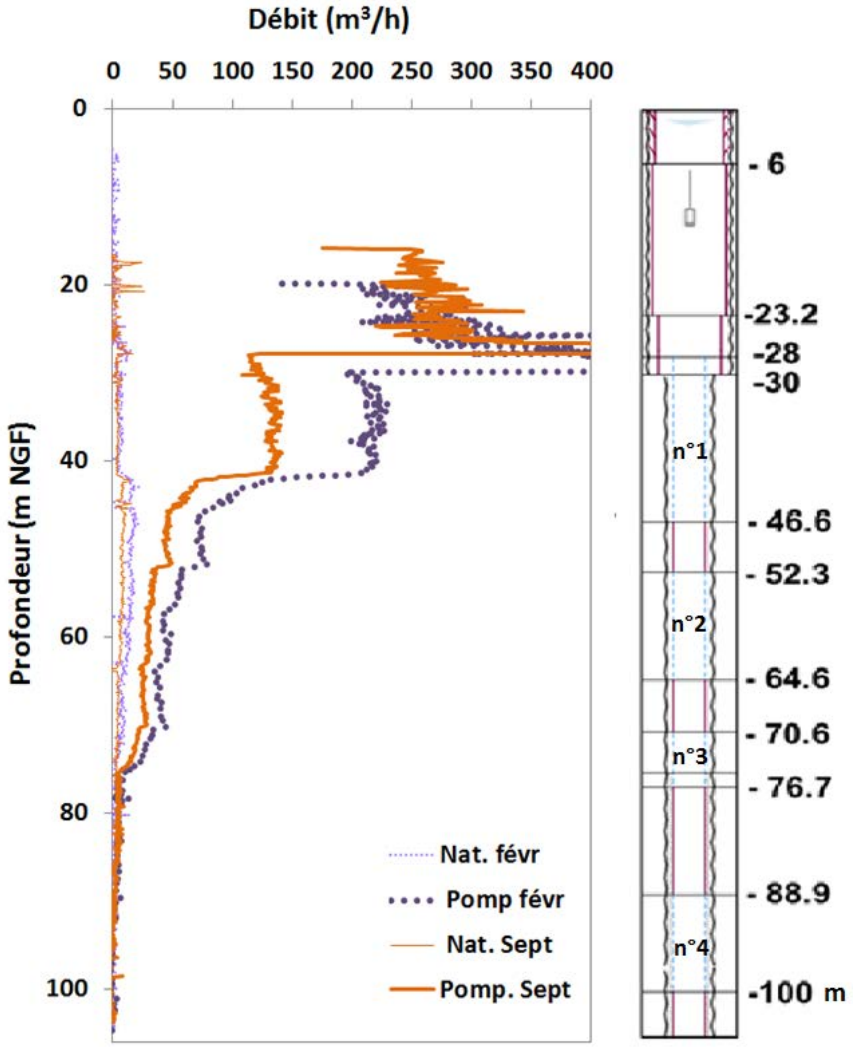


Figure 4-17 : Diagraphies de débit réalisées sur le forage F1 en février (violet) et septembre 2011 (orange) en condition de pompage (Hydro Assistance) et log technique du forage F1 avec la position des niveaux de crépines (traits bleus pointillés) et du tubage plein (traits violets pleins)

Tableau 4-4 : Pourcentages de débits le long de la colonne d'eau pour les 2 campagnes (Hydro-Assistance)

15 Février 2011		19 Septembre 2011	
Profondeur (m)	Pourcentage par rapport au débit total (%)	Profondeur (m)	Pourcentage par rapport au débit total (%)
41.1 – 42.8	43.7	28	51.1
42.8 – 46.6	22.7	41 - 42.5	23.1
52.3 – 52.6	9.6	42 - 46.3	8.7
56.5 – 57.3	4	52.3 - 64.6	7.6
63.2 – 63.4	2.7	70.6 - 75.5	7.6
70.6 – 75.4	15.4	88.9 - 93	1.9
75.4 – 91.5	1.9		

4.6.3 Diagraphies de température, conductivité et oxygène dissous

Des sondes multi-paramètres ont été introduites dans le forage F1 pour réaliser des diagraphies de conductivité et de température de la colonne d'eau. La Figure 4-18 présente les résultats obtenus en février et en septembre en régime naturel et influencé.

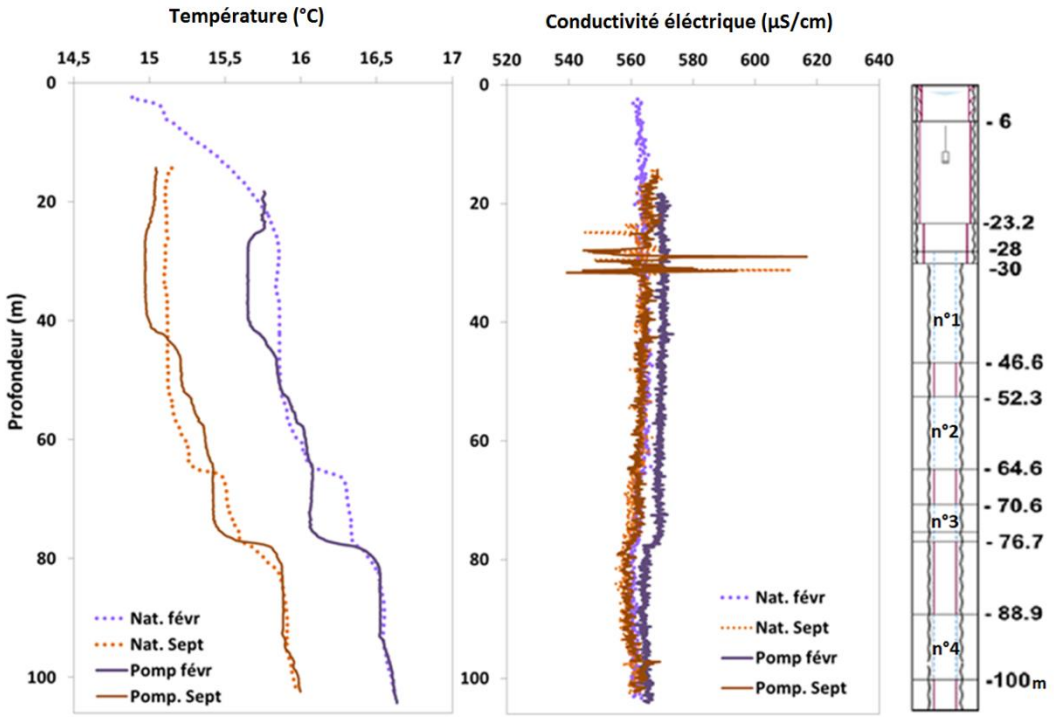


Figure 4-18 : Résultats des diagraphies réalisées en février 2011 (violet) et septembre 2011 (orange) en régime naturel (pointillés) et conditions de pompage (traits pleins)

La température

Les 4 diagraphies présentées ci-dessus (Figure 4-18) présentent toutes une tendance à l'augmentation des températures avec la profondeur, avec une différence maximale de 1°C entre la surface et 100 m de profondeur (précision ± 0.4 °C). Entre les mesures de février et septembre, on note un écart d'environ 1°C sur l'ensemble des profondeurs avec des valeurs plus élevées en février qu'en septembre ce qui ne parait pas cohérent avec les conditions météorologique de ces 2 périodes. Il pourrait donc s'agir d'un biais engendré par les sondes utilisées.

Mise à part ce léger décalage de température entre les deux campagnes, on note des profils quasiment identiques entre les diagraphies réalisées en régime naturel d'un côté et en condition de pompage de l'autre côté.

En dessous de 80 m, la température varie très peu, et les valeurs sont les mêmes entre les régimes influencé et naturel. Cela est cohérent avec les observations vidéo et de débit qui montraient de très faibles arrivées d'eau depuis ce niveau de crépines (n°4).

En régime naturel, on observe deux changements brusques de la température à 77 et 64 m de profondeur, ce qui correspond aux niveaux de base des crépines n°2 et n°3 ainsi qu'une certaine homogénéité entre 64 m et la surface. Ceci est cohérent avec les observations de débits maximums à ces profondeurs en régime naturel.

En revanche, en condition de pompage, les changements brusques de température sont observés à 78 et 40 m, ce qui correspond aux niveaux de base des crépines n°1 et n°3. Là encore, cela semble cohérent avec l'observation des débits qui montrent des niveaux producteurs à 70 et 40 m en condition de pompage.

La conductivité

Les mesures de conductivité *in-situ* permettent toutes d'observer une forte homogénéité de la minéralisation totale le long de la colonne d'eau avec des valeurs autour de 570 ± 5 µS/cm en février et 560 ± 5 µS/cm en septembre (précision à ± 1%). Lors des diagraphies de septembre, on observe entre 30 et 24 m des variations brutales de la conductivité avec des valeurs alternativement supérieures (~600 µS/cm) et inférieures (~540 µS/cm). Ce niveau correspond au sommet de la crépine n°1 et à la réduction du diamètre de tubage de 50 à 25 cm. L'absence de massif filtrant (observée en vidéo) est susceptible d'engendrer des circulations entre l'encaissant et l'intérieur du forage qui pourrait provoquer des changements de conductivité. Ces variations observées à la fois en pompage et en régime naturel pourraient également correspondre à des arrivées d'eaux ponctuelles d'origines différentes.

Les tendances observées sur la colonne d'eau se retrouvent globalement de février en septembre. Les données de conductivité indiquent une forte homogénéité du point de vue de la minéralisation totale de la colonne d'eau mise à part entre 24 et 30m de profondeur en septembre. Les mesures de température montrent une eau plus chaude en profondeur avec de légères variations qui correspondent aux différents niveaux producteurs : crépines n°1 et 3 en pompage et n°1 et 2 en régime naturel.

Oxygène dissous

Lors de la campagne de février 2011, une diagraphie des concentrations en oxygène dissous a été réalisée. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-19, ils montrent une diminution des valeurs d'O_2 dissous avec la profondeur, entre 3.8 et 3.2 mg/L.

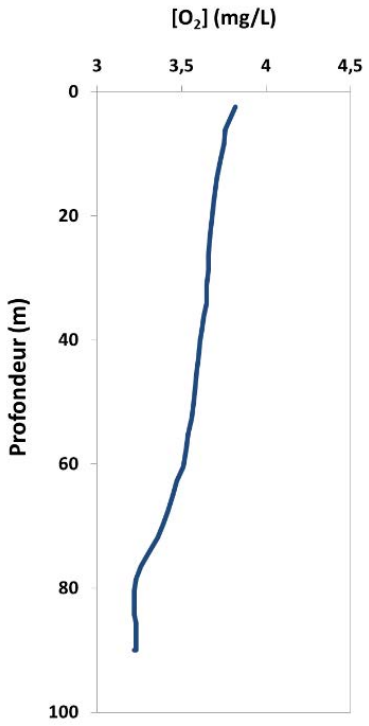


Figure 4-19 : Diagraphie des concentrations en oxygène dissous (Géosciences Rennes)

En complément de ces mesures *in situ*, des prélèvements au sein de la colonne d'eau ont été réalisés à différentes profondeurs (5 en février et 6 en septembre, Figure 4-14) grâce à une pompe immergée (MP1) reliée à un tuyau en polyéthylène. Les mesures et les prélèvements sont réalisés dans un seau rempli par débordement. En février 2011 des échantillons ont été prélevés à 30, 41, 52, 73 et 85 m de profondeur et en septembre un prélèvement à 65 m a été ajouté pour affiner davantage l'étude de la colonne d'eau, nous nous sommes arrêtés à 82 m pour le dernier prélèvement.

Ces prélèvements réalisés sans l'utilisation de « packer » (dispositif pneumatique qui se plaque contre les parois du tubage) ne permettent pas d'isoler les différents niveaux de crépines. Si l'échantillon à 85 m est représentatif de la crépine la plus profonde (n°4), l'échantillon à 73 m intègre bien évidemment l'arrivée d'eau de la crépine n°3 mais également l'eau provenant du fond de la colonne. Ainsi, le prélèvement réalisé à 30 m

correspond à l'eau provenant de la crépine n°1 mais aussi à un mélange des eaux issues des crépines n°2, 3 et 4 dans les proportions dépendant des flux mesurés lors de la diagraphie.

4.6.4 Résultats des prélèvements : pH, conductivité et température, O_2 et Redox

Des mesures de pH, conductivité et température de l'eau, ont été réalisées dans le seau sur l'eau pompée aux différentes profondeurs pour les deux campagnes. En février seulement, la concentration en oxygène dissous et le potentiel redox ont également pu être mesurés.

- ***pH, conductivité et température***

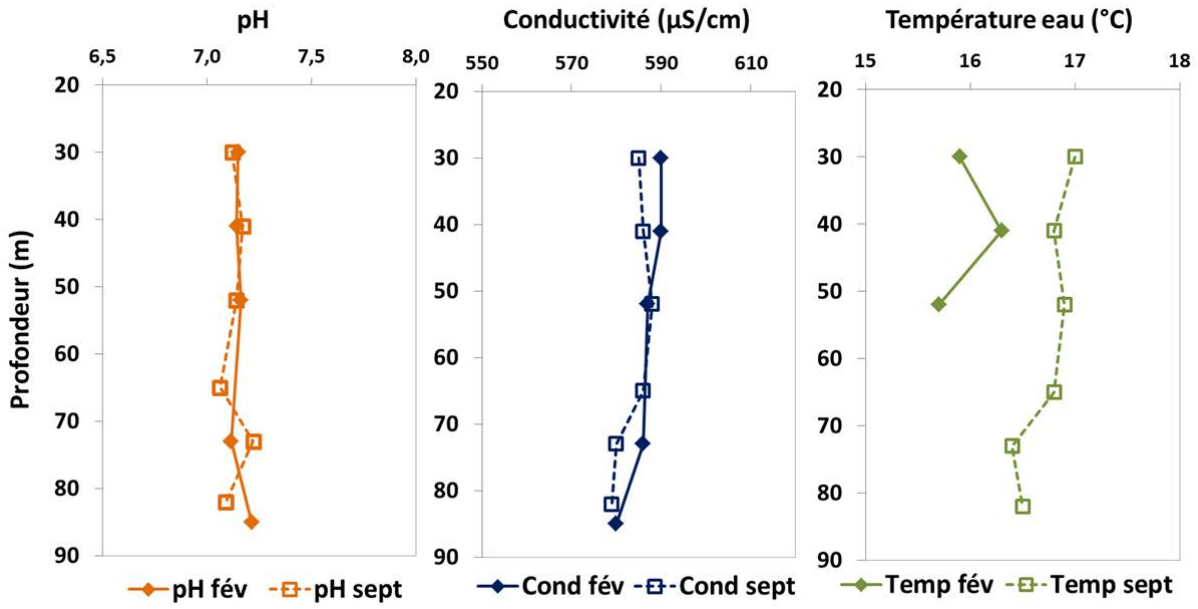


Figure 4-20 : Mesures de pH, conductivité et température pour les campagnes de février (losange pleins) et septembre 2011 (carrés vides)

Le pH ne présente pas de variations significatives avec la profondeur, ce qui semble cohérent avec l'homogénéité de la colonne d'eau observée grâce aux diagraphies.

Les mesures de conductivité varient très peu avec la profondeur, 586 ± 4 µS/cm et 584 ± 4 µS/cm respectivement en février et septembre. Ceci confirme les valeurs mesurées en diagraphie. La différence de valeurs entre les diagraphies (≈ 570 µS/cm) et les prélèvements (≈ 585µS/cm) peut s'expliquer par l'utilisation de sondes différentes.

Enfin, les mesures de températures sont difficilement comparables avec celles obtenues en diagraphies, du fait de l'absence de mesures aux profondeurs 72 et 80 m pour la campagne de février et du fait que l'eau dans le seau a potentiellement eu le temps de se rééquilibrer avec la température de l'air (plus chaud en septembre qu'en février).

- ***O_2 et Redox***

En février 2011, des mesures d'oxygène dissous et de potentiel Redox ont pu être réalisés sur les échantillons issus des différentes profondeurs (Figure 4-21).

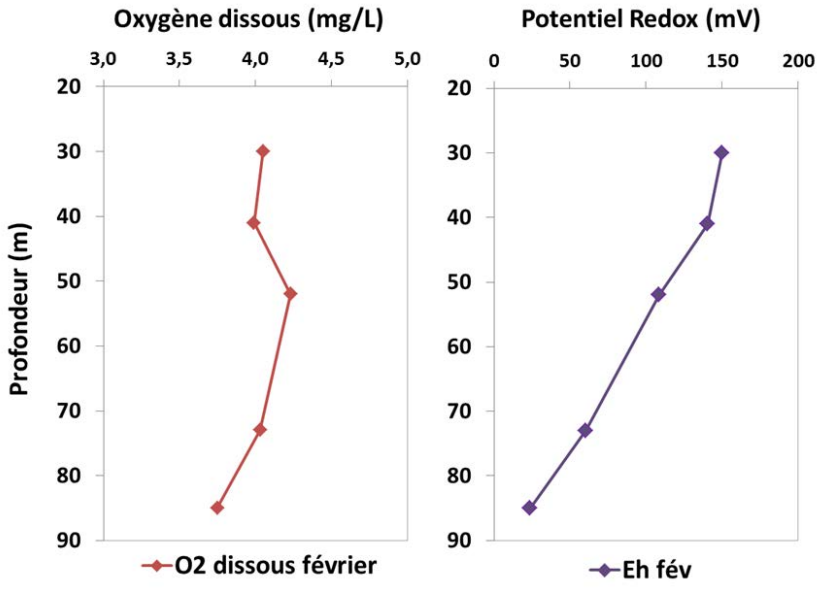


Figure 4-21 : Evolution des concentrations en oxygène dissous en mg/L et mesure du potentiel redox pour la campagne de février 2011

Les mesures d'oxygène dissous montrent une légère diminution des concentrations entre les eaux à 30 m (4 mg/L) et celles à 85 m (3.8 mg/L), avec un maximum à 53 m (4.5 mg/L). Il est possible que les échantillons aient pu se rééquilibrer avec l'oxygène atmosphérique lors de la mesure dans le seau, toutefois ces valeurs sont cohérentes avec les données de la diagraphie « O_2 » (Figure 4-19).

Le potentiel Redox de la colonne évolue de 150 à 24 mV entre 30 m et 85 m, celui-ci reste supérieur à zéro, témoignant de conditions oxydantes du milieu sur l'ensemble de la colonne d'eau.

Ces mesures réalisées dans la colonne d'eau ne permettent pas d'attester des mêmes conditions oxydantes au sein de l'encaissant.

4.6.5 Résultats : Concentrations des éléments majeurs

Pour chaque profondeur, un échantillon d'1 litre a été prélevé pour l'analyse des concentrations en éléments majeurs ainsi que les compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates. Les méthodes d'analyse sont décrites dans le chapitre 2 et en annexe.

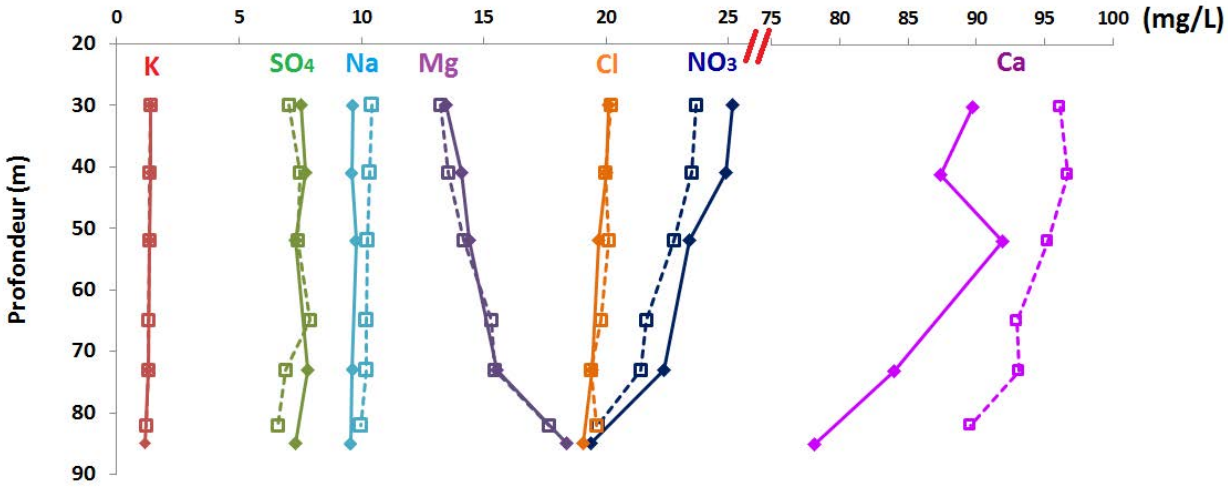


Figure 4-22 : Concentrations en (de gauche à droite) potassium, sulfates, sodium, magnésium, chlorures, nitrates et calcium en mg/L pour les campagnes de février (losange pleins) et septembre 2011 (carrés vides)

Certains éléments ne présentent pas de tendances significatives le long de la colonne d'eau. C'est le cas des K^+, SO_4^{2-}, Na^+ et des Cl^- qui sont caractérisés par des concentrations moyennes respectives de 1.3 ± 0.1 mg/L, 7.5 ± 0.2, 9.7 ± 0.1 mg/L et 19.7 ± 0.4 mg/L en février 2011 et 1.3 ± 0.1, 7.2 ± 0.5, 10.2 ± 0.2 et 19.9 ± 0.3 mg/L en septembre 2011.

D'autres éléments montrent une tendance significative avec la profondeur :

- Les concentrations en **nitrate** présentent des diminutions de 5.8 mg/L en février et de 4.6 mg/L en septembre entre les niveaux 30 et 82-85 m. Le plus fort gradient se situant entre 70 et 80 m. Les concentrations en surface (30m) sont de 25.2 et 23.7 mg/L contre 19.4 et 19.7 mg/L à 85 m.

- Les concentrations en **calcium** sont également décroissantes avec la profondeur. En février, on mesure 89.7 mg/L en surface (30m) contre 78.2 mg/L en profondeur (85m), tandis qu'en septembre on passe de 96.1 à 89.6 mg/L entre 30 et 82 m de profondeur.

- Enfin, le **magnésium** est le seul élément qui présente une augmentation significative avec la profondeur. Les concentrations en magnésium sont très proches entre les deux périodes et leur variation est du même ordre de grandeur (de 13.4 à 18.4 mg/L en février et de 13.2 à 17.6 mg/L en septembre 2011). C'est entre 70 et 80 mètres que les variations sont les plus importantes.

Les profils observés sont similaires entre février et septembre. En septembre, les concentrations en NO_3^- et Mg^{2+} sont légèrement supérieures tandis que les concentrations en Ca et Na sont inférieures à la campagne de février.
Le long de la colonne d'eau, le rapport Ca^{2+}/Mg^{2+} diminue significativement. La présence d'un réservoir calcaire-dolomitique à partir de 80 m (Figure 4-14) pourrait expliquer cette tendance. La diminution significative des teneurs en nitrates avec la profondeur pourrait avoir deux causes :

1) un apport d'eau circulant dans des niveaux aquifères différents et soumis à des niveaux de contamination moindre en nitrates et/ou

2) la dégradation des nitrates par des bactéries dénitrifiantes en milieu anaérobie

Comme il a été vu dans le chapitre 2, le processus de dénitrification qui conduit à une diminution des concentrations en nitrate s'accompagne généralement de l'enrichissement en ^{15}N des nitrates résiduels. La composition isotopique en ^{15}N des nitrates des échantillons collectés en février et septembre 2011 et caractérisés par des concentrations variables en nitrates a été mesurée.

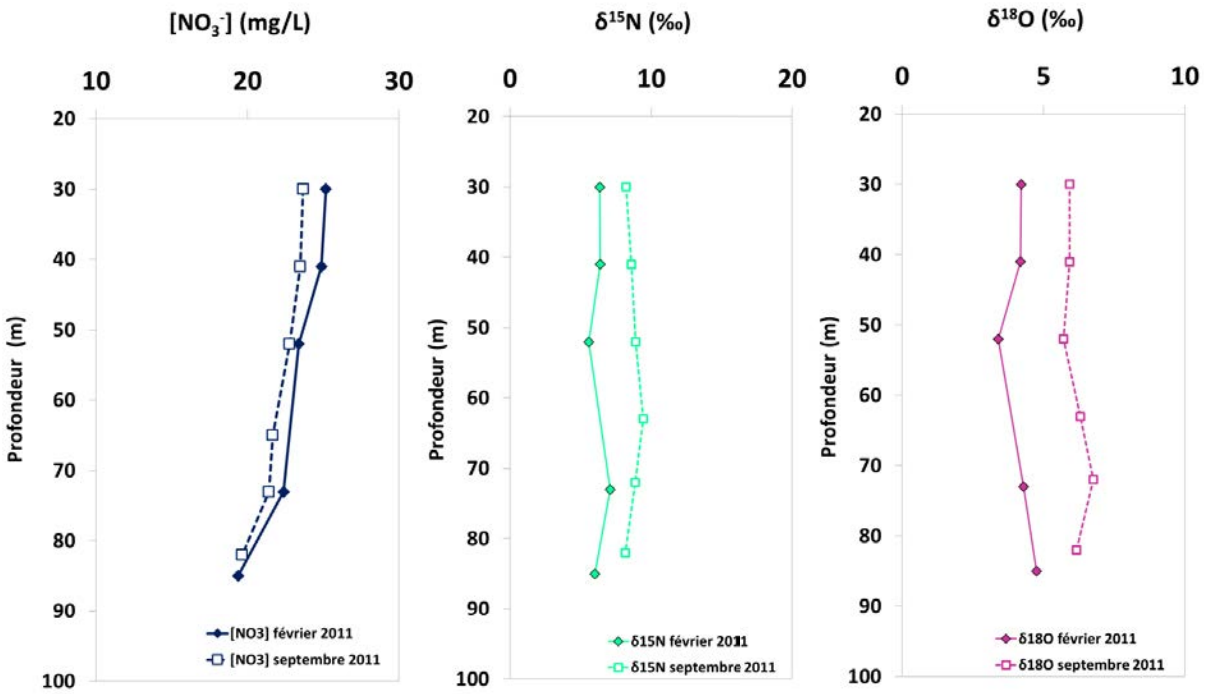


Figure 4-23 : Evolution des concentrations en nitrates (mg/L) et des compositions isotopiques de l'azote des nitrates de février et septembre 2011

Evolution avec la profondeur

Pour chacune des campagnes, les $\delta^{15}N$ et les $\delta^{18}O$ ne montrent aucune augmentation avec la profondeur (Figure 4-23). Cela indique que la diminution des concentrations en nitrates observée dans la colonne d'eau pour les deux dates, n'est pas due à de la dénitrification. Ce qui permet de retenir l'hypothèse de la contribution d'une eau d'origine différente moins chargée en nitrates. De plus, l'évolution du rapport Ca^{2+}/Mg^{2+} avec la profondeur permet de penser que cette eau a traversé des horizons différents plus riches en dolomie. Les mesures de gaz dissous (CFC et SF6) réalisées sur ces différents prélèvements sont présentées dans le chapitre 6.

Evolution entre les deux campagnes

Les concentrations en nitrate mesurées en septembre sont légèrement inférieures à celles de février. Cette différence est davantage marquée pour les prélèvements de 30 et 41m où l'on note un écart de 1.5 mg/L tandis qu'à 82 et 85m les concentrations sont similaires. Cette diminution générale des concentrations s'accompagne d'une augmentation du $\delta^{15}N$ et du $\delta^{18}O$ de février à septembre, avec des valeurs moyennes de 6.3 ± 0.6 ‰ en février et 8.7 ± 0.5 ‰ en septembre pour le $\delta^{15}N$ et de 4.2 ± 0.5 ‰ et 6.2 ± 0.4 ‰ pour le $\delta^{18}O$. Ces observations mettent en évidence la contribution d'une eau dénitrifiée qui participe à l'alimentation du forage en septembre 2011, surtout dans les horizons superficiels. Cette dénitrification peut avoir lieu au sein même de l'aquifère (Mariotti, 1994) ou bien, avant son infiltration dans le compartiment de surface, ce qui serait cohérent avec les tendances mesurées dans les eaux de surface.

Les diagraphies ainsi que les prélèvements réalisés à différentes profondeurs ont permis d'identifier une eau dans les horizons profonds (≈ 85 m) présentant un faciès géochimique différent, légèrement plus chaude, plus magnésienne et moins chargée en nitrates.
Au vu de l'ensemble de ces résultats, il semble que cette eau soit caractérisée par des temps de séjours plus longs dans des réservoirs dolomitiques conduisant à une diminution du rapport Ca/Mg.

4.7 Conclusions du chapitre 4

La caractérisation spatiale de la géochimie des eaux souterraines régionales a permis de mettre en évidence le fonctionnement particulier de l'anticlinal d'Audignon et les relations existant entre les eaux du Crétacé et du Dano-Paléocène à cette échelle. Les **contaminations en nitrates** des aquifères carbonatés étant notamment **circonscrites à la zone d'affleurement** des calcaires.
La comparaison des différents forages (et sources) de l'anticlinal a montré que les eaux du **Marseillon** présentent des **concentrations en nitrates moyennes par rapport aux autres forages** du Crétacé et du Dano-Paléocène. Les variations saisonnières des concentrations en

nitrates et des niveaux piézométriques sont beaucoup moins importantes que celles mesurées aux forages de Montaut et d'Eyres-Moncube, pourtant proches (< 5 km) et également alimentés par les calcaires du Crétacé. Ceci pourrait mettre en évidence une **plus forte contribution du pôle profond** sur l'alimentation de la source du Marseillon.

L'étude de la colonne d'eau du forage F1 (Marseillon, 106 m de profondeur) a permis de mettre en évidence ce pôle « profond », caractérisé par des eaux **légèrement plus chaudes** et **plus magnésienne**s et **moins chargée en nitrates** mais aussi une variabilité à l'échelle saisonnière de l'alimentation des niveaux plus superficiels avec la contribution d'une eau davantage dénitrifiée en septembre par rapport à février.

L'étude plus approfondie de l'évolution temporelle des faciès géochimiques des deux forages (F1 et F2) et de la lagune du Marseillon pourrait aider à la compréhension du fonctionnement et de l'alimentation de la source du Marseillon.

Chapitre 5 : Hydrodynamique et géochimie du Marseillon

Chapitre 5 : Hydrodynamique et géochimie du Marseillon

Afin de mieux caractériser l'évolution des contributions des pôles profonds et superficiels, une approche temporelle à plusieurs échelles a été menée sur la géochimie des eaux du Marseillon. Les outils isotopiques et microbiologiques ont ainsi pu être mis en parallèle des résultats obtenus sur les eaux de surface et les eaux souterraines.
Dans un premier temps, les caractéristiques hydrodynamiques de la piézométrie mesurée dans la lagune du Marseillon ont été décrites.

5.1 Evolution de la piézométrie du Marseillon

La piézométrie de la source du Marseillon a été présentée dans le chapitre 4 en parallèle des autres forages de l'anticlinal. Dans ce chapitre, la chronique du Marseillon est détaillée.

5.1.1 Variation saisonnière

Aucune tendance pluriannuelle sur les 15 ans d'enregistrement (ADES, Figure 5-1) n'est observée. Cependant, des variations saisonnières plus ou moins importantes sont observées avec une double variabilité. Les niveaux les plus hauts oscillent autour de 41 m NGF et sont atteints entre mars et mai. Les niveaux les plus bas sont enregistrés entre juillet et août et sont très variables. Certains étés, les enregistrements témoignent de chutes de plus de 2 m, comme c'est le cas en 2002, 2003, 2005, 2006, 2010 et 2012, conduisant à un assèchement de la lagune (Figure 5-2). Pour les autres années, les niveaux minima oscillent autour de 40,50 m NGF. Ces diminutions interviennent pendant les étiages et ont une origine météorologique et anthropique, liée à la recharge mais aussi aux pompages estivaux pour l'irrigation combinée à la production d'eau potable. Cette évolution est aussi observée sur d'autres piézomètres de la zone d'affleurement du Crétacé et du Dano-Paléocène (voir chapitre 4).
Lors de notre étude (cadre jaune, Figure 5-1), les étés 2011 et 2012 ont présenté des contextes hydrodynamiques très différents (Figure 5-2), avec en 2011 de faibles rabattement (niveaux minimum ≈ 40.30 m) et en 2012 des rabattements d'environ 2m (niveaux minimum ≈ 38.70 m, Figure 5-1).

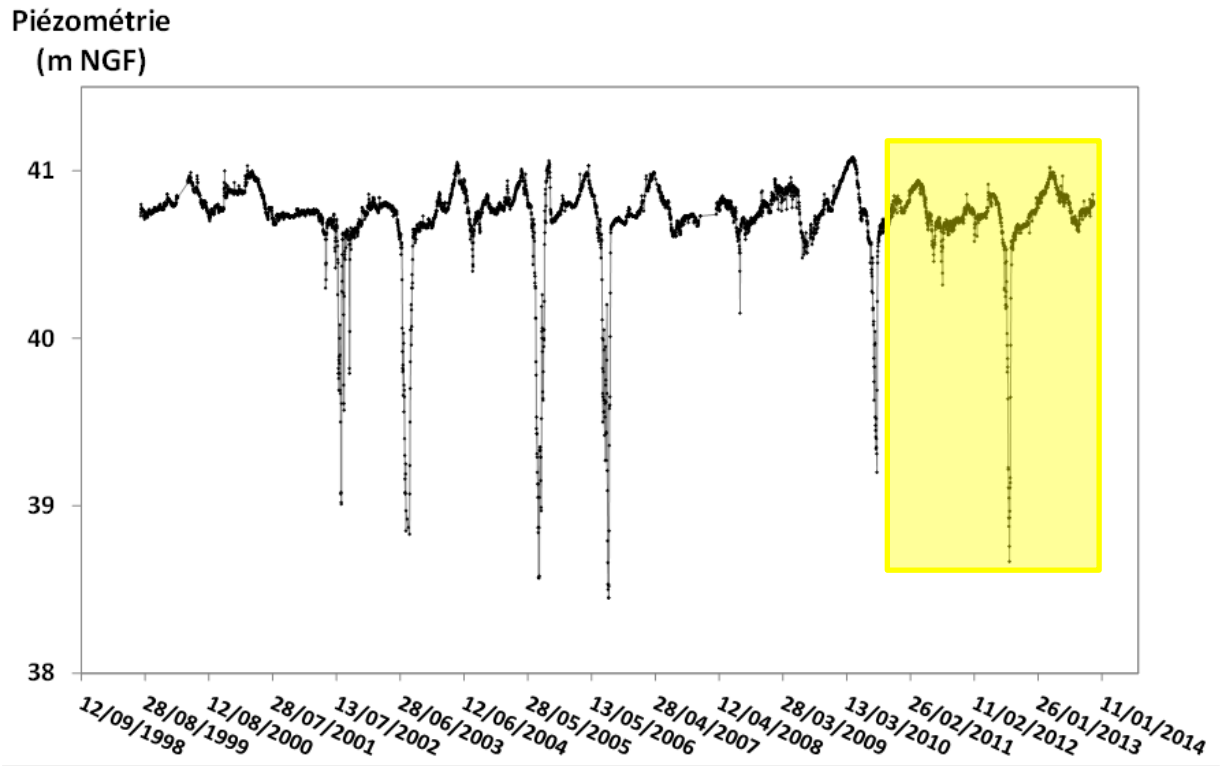


Figure 5-1 : Chronique du niveau piézométrique de la source du Marseillon (m NGF) mesurée dans le puits P1 et période d'étude (cadre jaune) (source : ADES)



Figure 5-2 : Lagune du Marseillon en août 2011 (à gauche) et août 2012 (à droite)

5.1.2 Comportement hydrodynamique en pompage

Les niveaux piézométriques sont enregistrés toutes les 30 minutes à la fois sur le puits P1 et sur le forage FR (Figure 1-8). Les deux chroniques, zoomées sur la période de juin 2011 à novembre 2013 (Figure 5-3), montrent des variations saisonnières similaires entre les deux forages, avec notamment une diminution importante des niveaux en juillet 2012. Toutefois, les amplitudes infra journalières sont très différentes avec des variations supérieures à 1m mesurées sur le forage FR et inférieures à 0,50 m sur le P1.

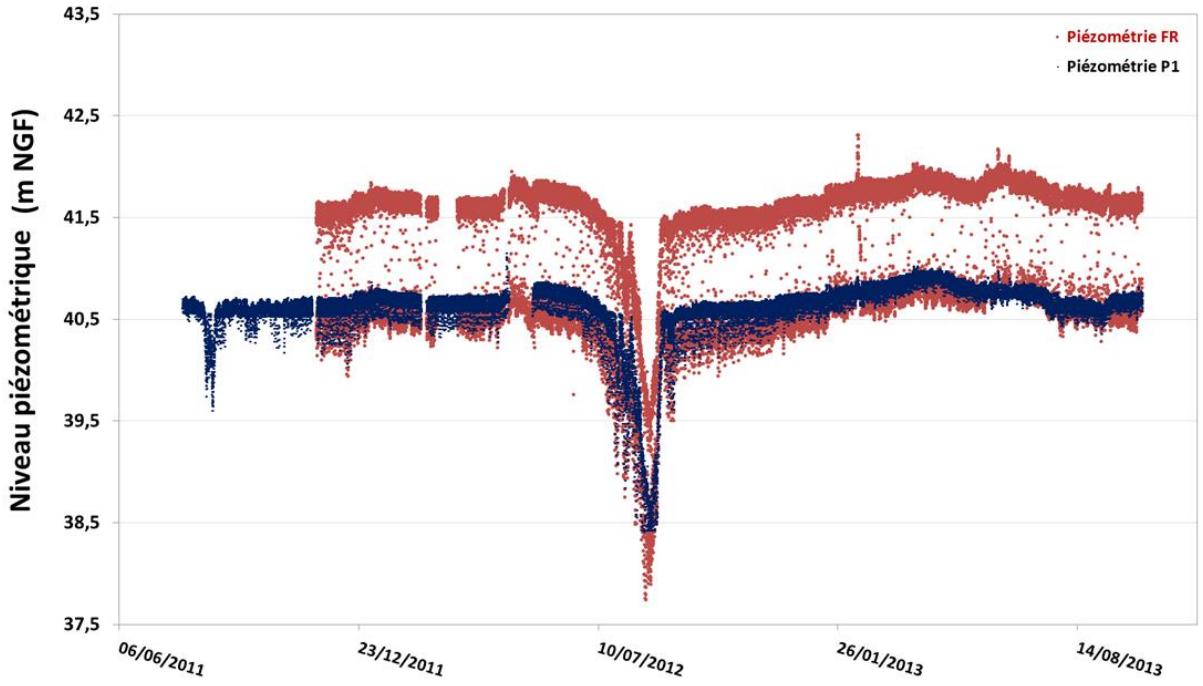


Figure 5-3 : Enregistrements semi-horaires des niveaux piézométriques mesurés dans le forage FR et le puits P1 (données CG40)

Ces variations infra journalières sont provoquées par les pompages dans les forages F1 et F2. En effet lorsque l'on surimpose les heures de fonctionnement des pompes avec les chroniques semi-horaires des niveaux piézométriques (Figure 5-4), on constate qu'en ce qui concerne le puits P1, les niveaux minima sont atteints lorsque les deux forages (F1 et F2) fonctionnent simultanément. Tandis que dans le forage FR, les rabattements apparaissent à chaque mise en fonctionnement de la pompe du forage F1 (Figure 5-4).

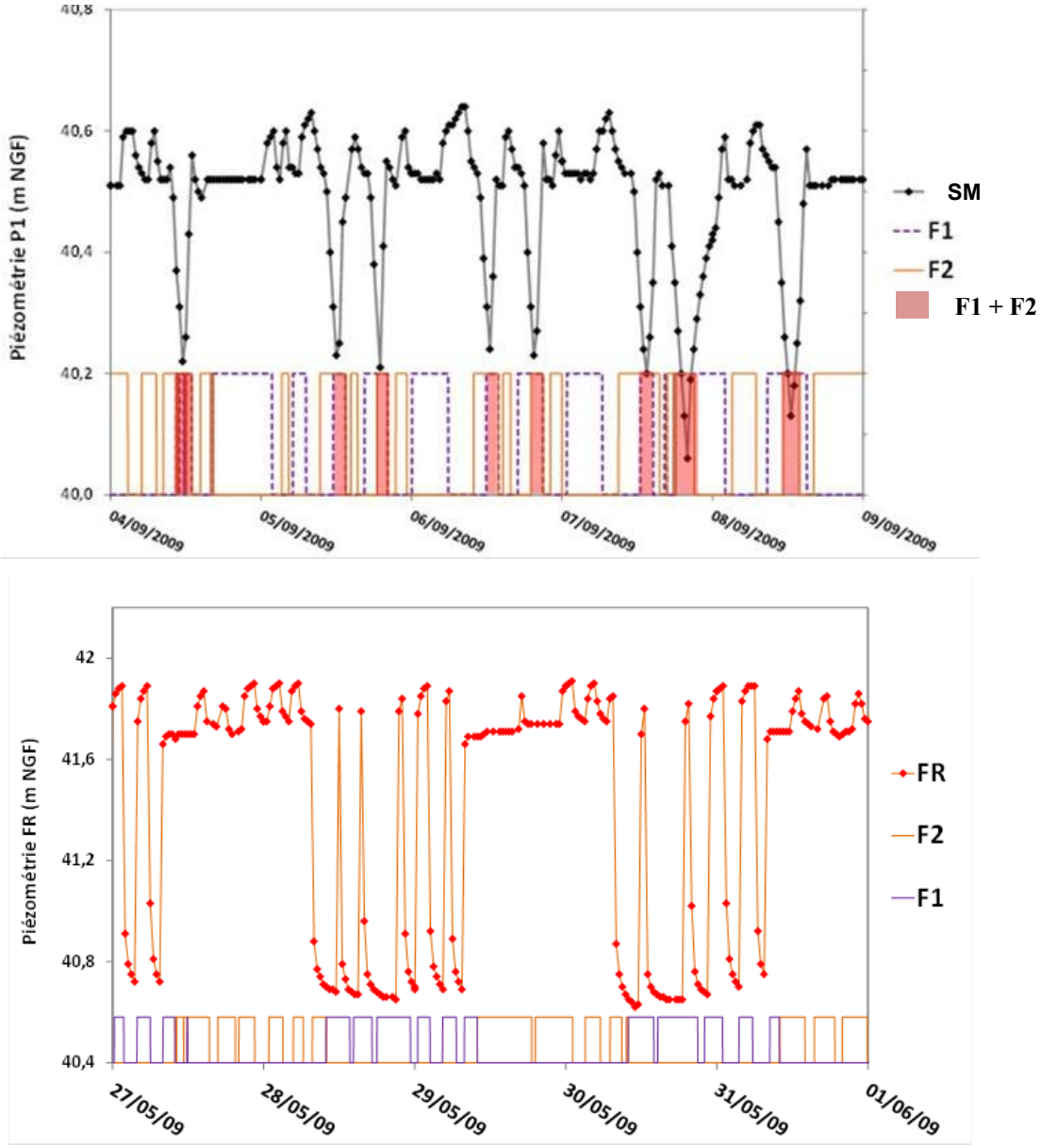


Figure 5-4 : Evolution de la piézométrie infra horaire dans P1 (graphique du haut) et FR (graphique du bas) et des fonctionnements alternatifs ou synchrones des pompes des forages F1 (en violet) et F2 (en orange)

Ces différentes réponses (amplitude, fréquence) semblent cohérentes avec la localisation des différents ouvrages, P1 étant situé à égale distance de F1 et F2 tandis que FR est très proche de F1 (Figure 1-8). De plus, les différences d'amplitude mesurées sur les deux ouvrages peuvent s'expliquer par le fait que la piézométrie de la lagune réagit de façon plus tamponnée qu'au sein d'un forage.

5.1.3 Réponse de la piézométrie à la pluviométrie

La région d'Audignon constitue à la fois un exutoire des calcaires du Crétacé via la source du Marseillon mais également une zone de recharge du fait de l'affleurement des calcaires à travers lesquels les eaux de pluie peuvent s'infiltrer.

Les chroniques de piézométrie mesurée dans la lagune ainsi que les chroniques de pluie enregistrées à Saint Sever (Figure 5-5) ont fait l'objet d'une analyse statistique dans le but d'étudier la réponse des niveaux piézométriques de la source du Marseillon à la pluie. Un corrélogramme croisé a été réalisé (Figure 5-6) avec les chroniques de pluies journalières comme fonction d'entrée et la piézométrie mesurée dans le puits P1 (valeur journalière à minuit) comme fonction de sortie.

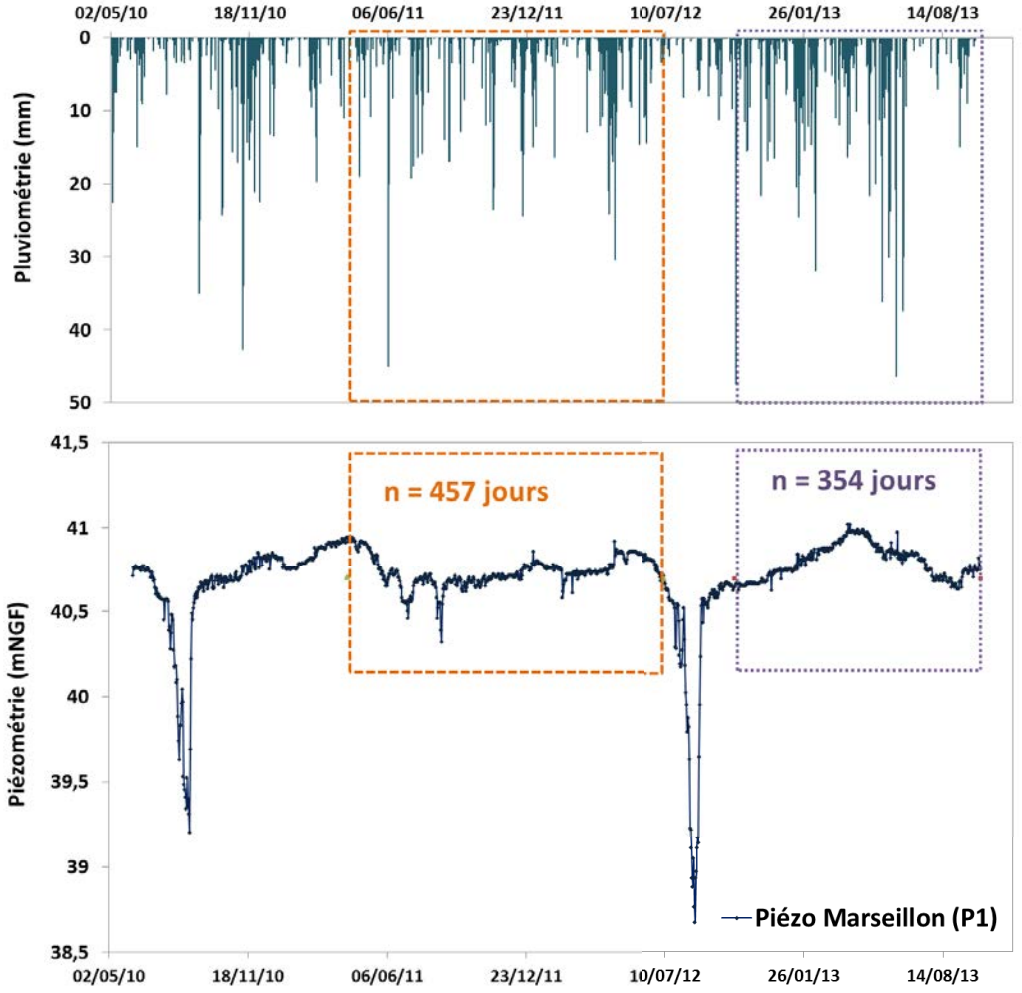


Figure 5-5 : Chroniques de la pluie journalière enregistrée à Saint Sever et la piézométrie journalière mesurée sur la lagune sur la période d'étude et périodes utilisées pour l'analyse statistique

L'analyse a été réalisée sur deux courtes périodes allant d'avril 2011 à juillet 2012 et d'octobre 2012 à octobre 2013. Ces chroniques ont été coupées ainsi afin de ne pas contenir les importants rabattements estivaux rencontrés en 2010 et 2012, partiellement dus aux pompages agricoles.

- Chronique n°1 : du 10/04/11 au 09/07/12 (n = 457 jours ≈ 15 mois)
- Chronique n°2 : du 19/10/12 au 07/10/13 (n = 354 jours ≈ 12 mois)

Pour ces deux analyses, le pas de temps d'observation (k) a été fixé à 1 jour tandis que la troncature utilisée (m) est de 60 jours.

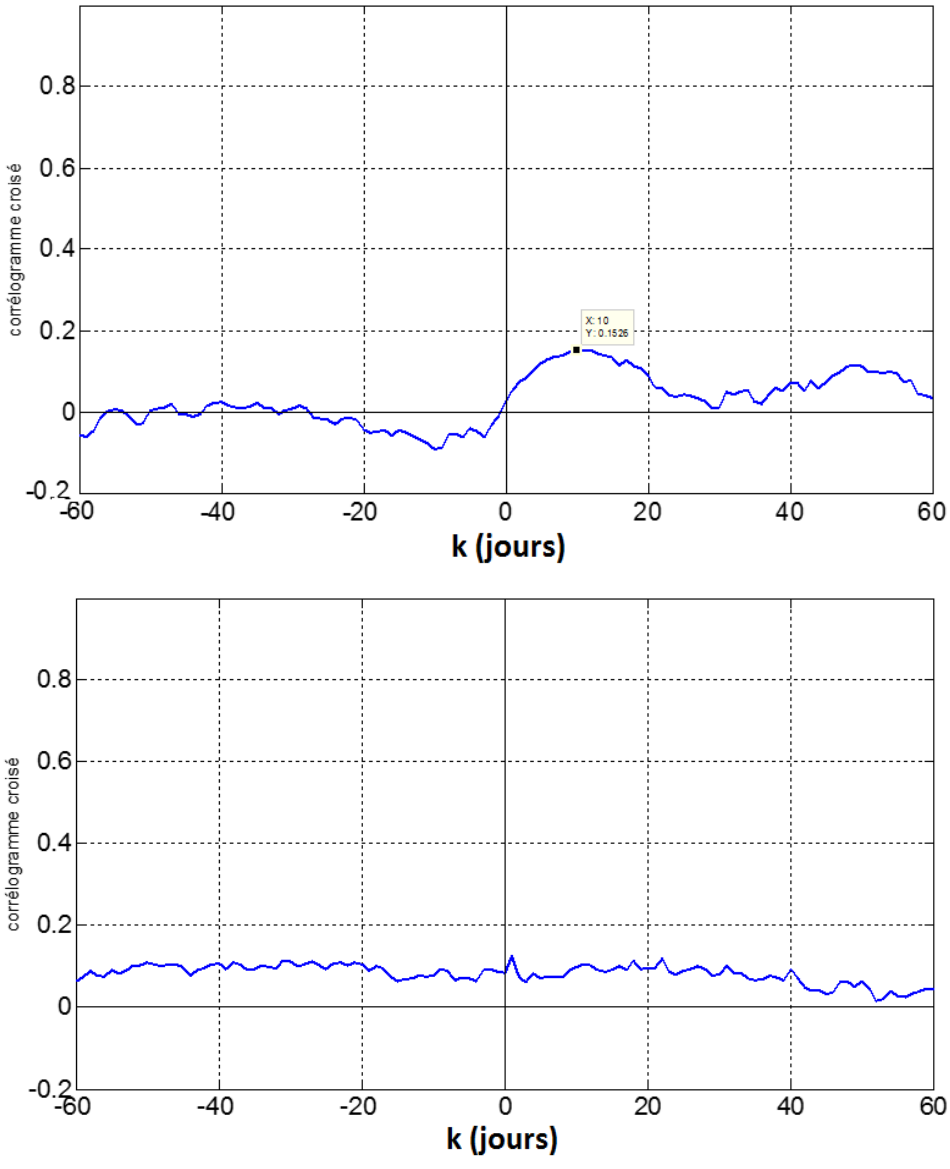


Figure 5-6 : Corrélogrammes croisés entre la pluviométrie journalière à Saint Sever et la piézométrie journalière du Marseillon sur la chronique n°1 (n= 457 jours) et la chronique n°2 (n = 354 jours) et k (pas de temps d'observation) =1, m (troncatures) =60 jours.

Les graphiques obtenus pour les deux périodes considérées sont différents. Dans le cas de la première période, le corrélogramme croisé montre une corrélation assez faible (< 0.2) avec un maximum à 10 jours. Tandis que pour la deuxième période, on peut considérer qu'il n'y a pas de corrélation significative entre la pluie et la piézométrie.
Ces deux périodes montrent que les variations de piézométrie mesurées au Marseillon ne sont pas reliées à la pluie à cette échelle de temps.

5.2 Etude des chroniques Haute Fréquence : piézométrie, conductivité et concentrations en nitrate

5.2.1 Observation des chroniques

Les concentrations en nitrate et la conductivité des eaux du Marseillon sont suivies grâce à une sonde multi paramètres située sur un tuyau où s'écoulent alternativement les eaux pompées dans le F1 et le F2. Le pas de temps de la mesure est la demi-heure, les mesures correspondent donc soit à l'eau provenant de F1 soit à celle provenant de F2. Les valeurs journalières ont été extraites des chroniques semi-horaires (valeur journalière à minuit, Figure 5-7).

Depuis juillet 2011, les concentrations en nitrate sont disponibles au centième de mg/L. Les valeurs enregistrées par la sonde présentent un décalage de 2 mg/L par rapport à nos mesures (data non présentées), les concentrations de la figure 5-7 ont donc été recalculées pour permettre une cohérence des données. Les enregistrements des nitrates entre le 29/07/11 et le 07/10/13 montrent des minimums à ≈ 21 mg/L mesurées entre fin octobre-début décembre. Les maximums annuels de concentration sont observés au cours du mois de janvier (≈ 25 mg/L en janvier 2012 et ≈ 26 mg/L fin janvier 2013). Au cours des mois d'août-septembre on observe également une augmentation des concentrations, jusqu'à 24 mg/L en août 2011, 23.5 mg/L en aout 2012 et 25 mg/L en août 2013.

Les chroniques de conductivité montrent les mêmes tendances au cours de l'année que les concentrations en nitrate. Les valeurs minimales, autour de 570 µS/cm sont mesurées en octobre-décembre et les maximales, autour de 585 µS/cm sont rencontrées en janvier et en août.

Les chroniques de température de l'eau sont de moins bonne qualité avec des lacunes très importantes. Cependant les mesures permettent d'observer que les variations de la température sont inférieures à 1°C, avec des minimums de 15.2 °C en hiver et un maximum de 15.8 °C au mois d'août 2012.

A cette échelle d'observation, on peut observer une forte similitude entre l'évolution des concentrations en nitrates et la conductivité. En revanche, ces paramètres ne semblent pas être directement reliés avec la piézométrie de la source.

Ces chroniques ont fait l'objet d'un traitement statistique afin d'observer les corrélations existantes entre ces différents paramètres.

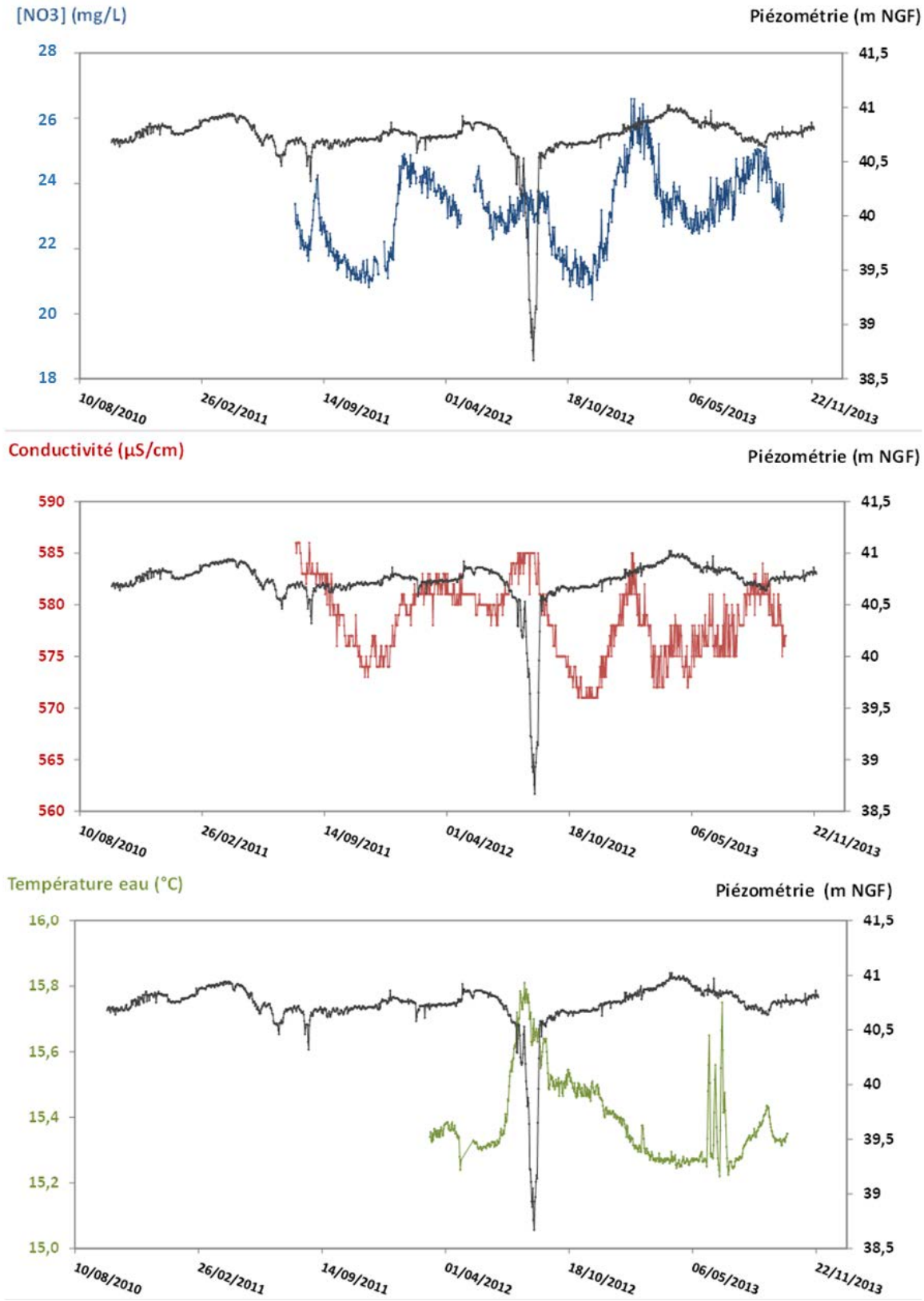


Figure 5-7 : Chroniques haute fréquence de la piézométrie mesurée dans P1, de la concentration en nitrate et de la conductivité mesurées dans le réseau commun à F1 et F2 et de la température de l'eau mesurée dans FR (données CG40).

5.2.2 Analyses statistiques

Afin d'évaluer les corrélations existantes entre les différents paramètres (niveaux piézométriques du Marseillon, conductivité et concentration en nitrate), des corrélogrammes croisés ont été réalisés sur les chroniques disponibles les plus longues et les plus complètes (Figure 5-8).

Pour ces analyses statistiques, le pas de temps choisi est journalier pour éviter l'influence importante des pompages AEP sur la piézométrie de la source. La période considérée s'étend du 02/09/11 au 07/10/13 (chronique la plus longue sans lacune).

5.2.2.1 Piézométrie vs NO_3^- et Piézométrie vs Conductivité

Les corrélogrammes croisés obtenus (Figure 5-8) mettent en évidence des corrélations significatives (r = 0.38 et 0.43) entre la piézométrie de la lagune et les concentrations en nitrate d'une part et la conductivité d'autre part. Cependant, cette corrélation est caractérisée par des temps de réponse assez longs mais du même ordre de grandeur, 79 et 96 jours, soit environ 3 mois pour ces deux paramètres.

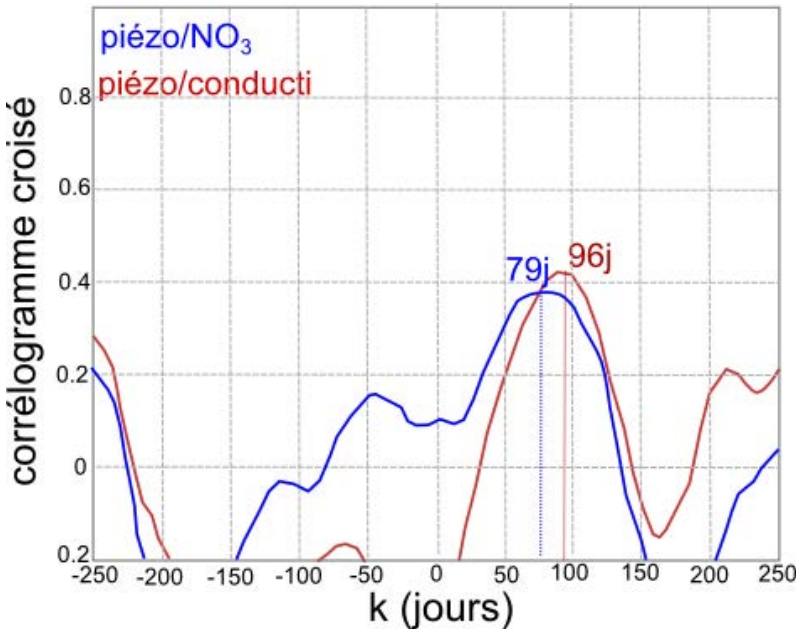


Figure 5-8 : Corrélogrammes croisés entre la piézométrie du Marseillon et les concentrations en nitrate (en bleu) et la conductivité (en rouge) mesurées sur le réseau commun à F1 et F2 (chroniques journalières n = 767 jours, pas de temps d'observation : k =1 jour, troncature : m = 250 jours.

5.2.2.2 Concentrations en nitrate VS Conductivité

L'observation des chroniques haute-fréquence montre une corrélation très forte entre l'évolution des concentrations en NO_3^- et la conductivité des eaux (Figure 5-3, Figure 5-9). Le corrélogramme croisé construit à partir des enregistrements de la conductivité en entrée et des nitrates en sortie confirme la forte corrélation existant entre ces deux paramètres ($r \approx 0.8$) et permet d'évaluer un décalage temporel de 6 à 7 jours.

Cela semble signifier que les nitrates sont associés à des masses d'eau davantage minéralisées. Or, les eaux superficielles présentent généralement des conductivités inférieures que les eaux souterraines. On observe donc ici l'influence des circulations souterraines sur l'apport de nitrates aux eaux du Marseillon.

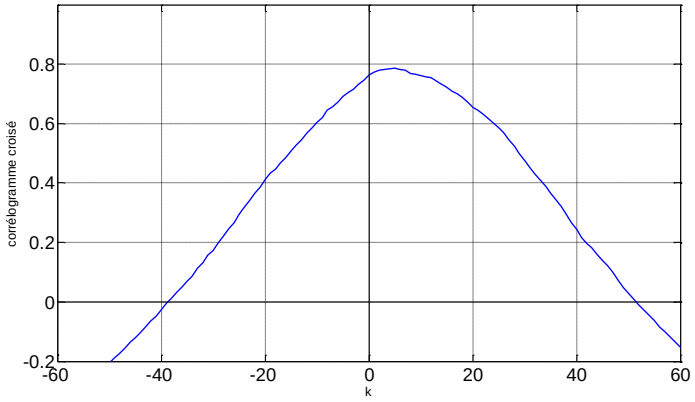


Figure 5-9 : Corrélogramme croisé entre la conductivité et les concentrations en nitrates (chroniques journalières du 19/10/12 au 07/10/13, n = 354 jours, pas de temps d'observation : k=1 jour, troncature : m=60 jours)

Les chroniques de piézométrie mesurées dans le FR et dans le puits P1 permettent d'observer des réponses différentes aux pompages réalisés alternativement ou simultanément dans F1 et F2. L'étude des chroniques acquises à haute fréquence permet d'observer une corrélation significative entre les niveaux piézométriques du Marseillon et les concentrations en nitrate d'une part et la conductivité des eaux de F1 et F2 d'autre part avec une inertie importante de l'ordre de 3 mois entre les variations de piézométrie et les variations chimiques. Ces chroniques montrent également une corrélation très forte entre la conductivité et les concentrations en nitrate, avec un décalage d'une semaine entre ces deux paramètres.

5.3 Variabilité mensuelle

Pour des raisons pratiques (exploitation de la ressource, état de la lagune) les trois points de suivi (F1 ; F2 et SM) n'ont pas pu être prélevés à toutes les campagnes. Les résultats du suivi régulier des eaux du Marseillon sont présentés dans les Figure 5-10, Figure 5-11, Figure 5-12, Figure 5-13, en parallèle de la piézométrie de la lagune. Les méthodes analytiques utilisées pour mesurer les concentrations des différents éléments offrent une précision de 5%.

- **Paramètres physico-chimiques**

Les eaux du Marseillon présentent une minéralisation moyenne avec des **conductivités** comprises entre 560 et 600 µS/cm sans variations saisonnières ou tendance particulière entre les trois points de suivis (F1, F2 et SM).
Les valeurs de pH varient entre 7 et 7.5 à l'exception de la campagne de juin 2011 où les 3 points ont des pH voisins de 8, valeurs plus proches de celles des eaux de surface.

Les températures de la lagune présentent les valeurs les plus variables, elles oscillent entre 15 et 19 °C ce qui paraît logique puisqu'elle est ouverte vers l'extérieur et est donc plus influencée par les températures de l'air. Lorsque F1 et F2 sont mesurés en même temps, il apparaît que les températures du forage F1, sont très légèrement inférieures à celles du F2. Cependant, les nombreuses lacunes de mesure ne permettent pas de valider ces observations sur l'ensemble de la période de suivi. D'autre part, ces températures supérieures ou égales à 16 °C sont des valeurs relativement élevées, notamment par rapport à d'autres forages de la zone d'affleurement.

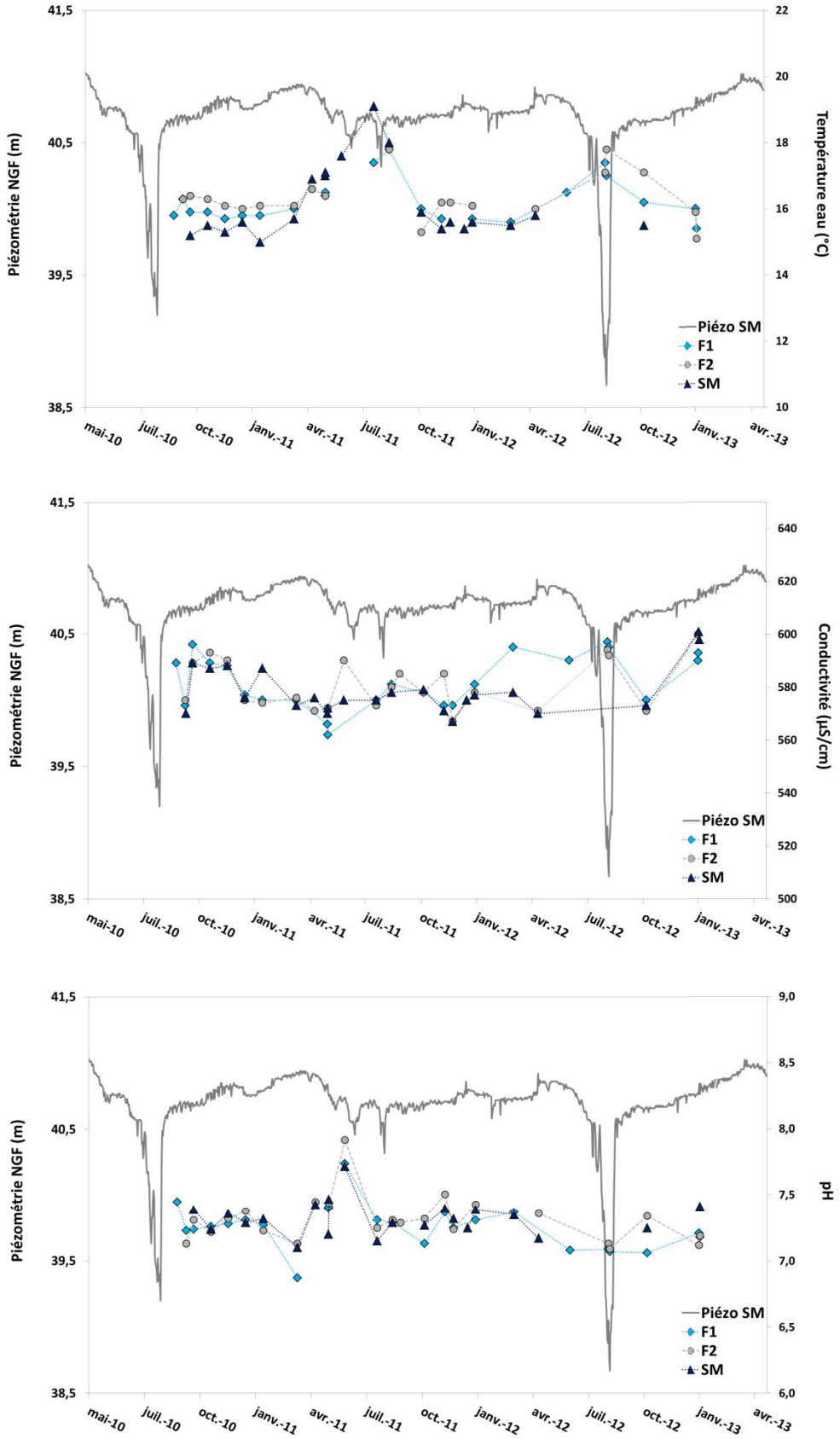


Figure 5-10 : Evolution de la température de l'eau, de la conductivité et du pH mesurés lors du suivi mensuel à sur les eaux du forage F1, F2 et SM (data UPMC)

- **Concentrations en Ca^{2+}, HCO_3^- et Mg^{2+}**

➔ Les concentrations en **calcium** des eaux du Marseillon (Figure 5-11) sont comprises entre 82 et 102 mg/L. Elles ne présentent pas d'évolution saisonnière. On observe que les prélèvements réalisés sur l'année 2011 présentent des valeurs très proches entre les trois points d'observations tandis qu'en 2012, les écarts entre les différents forages et la lagune sont plus importants sans pour autant établir de tendances nettes entre les trois points.

➔ Les concentrations en **bicarbonates** (Figure 5-11) sont comprises entre 240 et 330 mg/L et ne présentent pas de variations saisonnières non plus si ce n'est une tendance à la baisse les derniers mois.

Les ions Ca^{2+} et HCO_3^- dans les eaux souterraines et notamment le karst, ont communément une origine autochtone. Ils proviennent essentiellement de la dissolution des calcaires. Les apports atmosphériques sont négligeables. En revanche, dans certains cas (type de cultures, sols acides) des applications de chaux (CaO) sur les sols sont pratiquées et le Ca peut alors avoir une origine anthropique externe.

➔ Les concentrations en **magnésium** des eaux du Marseillon (Figure 5-11) sont comprises entre 12.4 et 16.5 mg/L et ne présentent pas de variations saisonnières. Cependant, on observe très clairement que les concentrations mesurées dans le forage F2 sont les plus importantes 14.9 ± 0.8 mg/L. Au contraire, les eaux de la lagune présentent les valeurs les plus faibles 13.6 ± 0.7 mg/L, tandis que les eaux de F1 présentent des valeurs intermédiaires de 14.3 ± 0.5 mg/L.

Le magnésium a une origine interne au système. Il provient de la dissolution des roches telles que les dolomies mais il peut également être associé à la présence d'argiles. Les apports atmosphériques sont négligeables. Dans le cas où le magnésium est purement autochtone (dissolution de dolomies), le rapport Ca/Mg est un indicateur du temps de résidence des eaux dans l'aquifère étant donné que la dissolution de la dolomie est un processus plus lent que celle de la calcite (Emblanch 1997 ; Plagnes 2000).

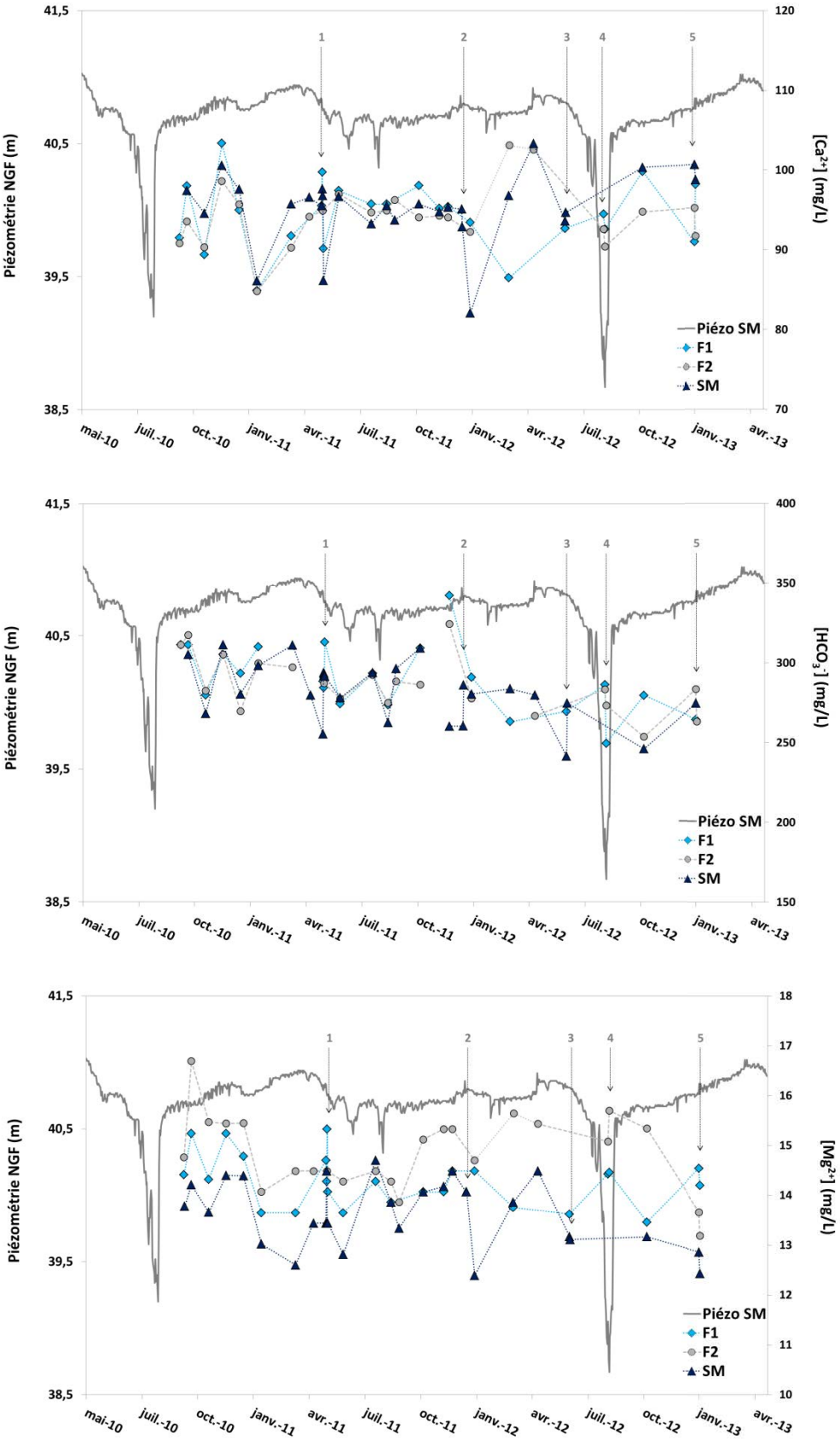


Figure 5-11 : Concentrations en Mg^{2+}, Ca^{2+} et HCO_3^- du suivi mensuel à bimestriel sur les eaux du forage F1, F2 et SM (data UPMC)

- **Concentrations en Cl^-, Na^+ et K^+**

➔ Les concentrations en **chlorures** dans les eaux du Marseillon varient entre 18 et 22 mg/L, sans tendance saisonnière. Les valeurs entre les 3 points de suivi sont très proches $[Cl]_{F1}$ = 20.3 ± 1 mg/L, $[Cl]_{F2}$ = 20.3 ± 1 mg/L et $[Cl]_{SM}$ = 20.8 ± 1.4 mg/L .

Les chlorures sont des éléments conservatifs car non impliqués dans des réactions susceptibles de les éliminer de la solution. Ils peuvent avoir des origines très diverses :

- autochtones, ils peuvent provenir de la dissolution de dépôt évaporitiques,
- allochtones, via les dépôts atmosphériques des aérosols marins (concentrations décroissantes des côtes vers l'intérieur des terres) et des rejets industriels de HCl (Meybeck 1983, 1986 ; Négrel, 1999) ou bien encore par le salage des routes, les rejets d'eaux usées et les amendements agricoles (ex : KCl). Ils sont généralement des bons traceurs des activités anthropiques exercées sur les bassins d'alimentation (Plagnes, 1997)

Les échantillons de pluie collectés au sein de la station du Marseillon (n = 5) en mars 2012, avril 2012, octobre 2012 et janvier 2013 ont permis de mesurer des concentrations météoriques variant de 1.5 à 4.7 mg/L. Ce qui est cohérent avec les valeurs mesurées par Millot *et al.*, (2010) pour les pluies de Dax allant de 1.8 à 9.6 mg/L.
Dans la région d'Audignon, le salage des routes est très exceptionnellement pratiqué et les industries sont plutôt rares. En revanche, l'utilisation de KCl en début de cultures du maïs est courante. Par ailleurs, aux alentours de la structure anticlinale, des diapirs sont observés (ex : Dax) pouvant aussi être à l'origine de remontées de formations salifères et d'un apport de chlorures dans les eaux souterraines.

➔ Les concentrations en **sodium** sont faibles et varient peu. Elles sont comprises entre 9.5 et 10.4 mg/L et les concentrations maximales forment un plateau entre août 2011 et janvier 2012. Les valeurs des trois points de suivi sont très proches.

➔ Les concentrations en **potassium** sont faibles entre 1.3 et 2.1 mg/L avec $[K]_{F1}$ = 1.5 ± 0.2 mg/L, $[K]_{F2}$ et $[K]_{SM}$ = 1.5 ± 0.1 mg/L. Aucune tendance saisonnière entre les trois points de suivi n'est observable. Ces valeurs ne semblent pas favoriser l'hypothèse d'apports de KCl sauf si le potassium est retenu dans les argiles, dans les sols ou consommé par les plantes.

Dans les eaux calcaires, les ions sodium et potassium sont généralement présents à de faibles concentrations et leur origine est souvent externe au système via les apports atmosphériques. Toutefois, ils peuvent aussi provenir de l'interaction avec des minéraux silicatés ainsi que d'échanges cationiques avec des argiles ou des substances organiques (Kloppmann, 1995). Dans les horizons de surface, le Na^+ et le K^+ sont reconcentrés par évaporation, de même que pour le Cl^-. Cependant, le K^+ est potentiellement remobilisé par activité biologique. De plus, comme dit précédemment, l'utilisation de KCl sur les champs en début de culture est fréquente. La différence de comportement entre les Cl^- (lessivés) et les K^+ (adsorbés, voir consommés) peuvent conduire à des concentrations non proportionnelles dans les eaux.

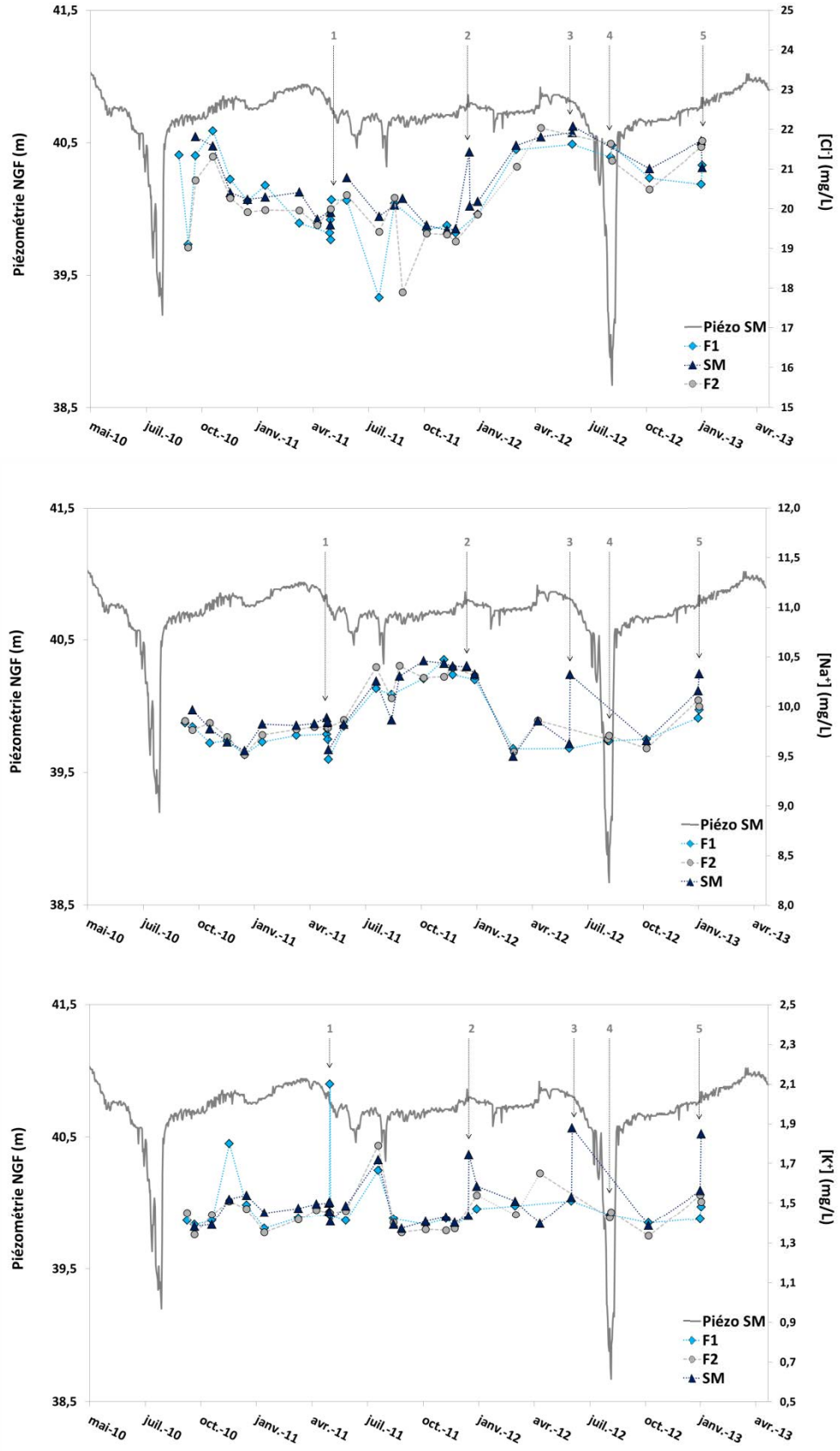


Figure 5-12 : Concentrations en Cl^-, Na^+ et K^+ du suivi mensuel à bimestriel sur les eaux du forage F1, F2 et SM (data UPMC)

- **Concentrations en NO_3^-, SO_4^{2-} et PO_4^{3-}**

➔ Les concentrations en **nitrate** des 3 points de suivi (Figure 5-13) varient entre 20.4 et 26.3 mg/L et présentent des évolutions similaires dans le temps avec des concentrations globalement plus élevées en hiver et plus faibles en été.

Même si les écarts sont faibles, on note que les concentrations en nitrate minimales sont souvent observées dans les eaux de F2 ($[NO_3^-]_{F2}$ = 23.2 ± 1.3 mg/L) et à l'inverse, des valeurs significativement plus élevées sont mesurées dans les eaux de la lagune ($[NO_3^-]_{SM}$ = 24.2 ± 1.7 mg/L).

Comme vu précédemment (chapitre I.), l'origine des nitrates est multiple mais toujours allochtone et anthropique. Les sources majeures sont constituées par les activités agricoles, via l'utilisation d'engrais et les effluents d'élevages ainsi que les eaux usées domestiques. L'azote nitrique appliqué en surface est transporté aux cours d'eau par lessivage ou s'infiltre dans la zone non saturée avant d'atteindre les eaux souterraines. De fait, il est potentiellement un très bon marqueur des activités anthropiques. Néanmoins, les processus biogéochimiques sont susceptibles de modifier les concentrations en nitrate dans les sols et les eaux de surface (ex : dénitrification, chapitre I.)

➔ Les concentrations en **sulfate** des eaux du Marseillon sont comprises entre 5 et 10 mg/L. On observe une légère tendance à l'augmentation entre les prélèvements de 2011 et ceux de 2012 avec une augmentation moyenne de l'ordre de 1 mg/L sur l'ensemble des échantillons (F1, F2 et SM) à compter d'octobre 2011 (Figure 5-12Figure 5-13).

L'ion sulfate a des origines diverses dans les eaux karstiques :

- l'oxydation de minéraux sulfurés présents dans les calcaires (ex : pyrite) ou bien la dissolution de gypse ou d'anhydrite dans les différents terrains traversés,
- les apports météoriques,
- les apports anthropiques (émissions industrielles et apports agricoles),
- origine biologique : dégradation de la matière organique dans les sols (Vieville, 1983).

Dans le cas d'une origine interne, les sulfates témoignent de temps de séjour longs, du fait de leur acquisition lente dans l'aquifère. Les sulfates peuvent également être un marqueur d'eaux ayant circulé sur des formations marno-calcaires (Lastennet 1994 ; Plagnes, 1997). Seule une

bonne connaissance du contexte géologique permet d'attribuer les concentrations en sulfates à une origine interne ou externe.

➔ Les concentrations en **phosphates** sont quasiment toujours nulles, seuls de rares pics sont observables à la fois dans les eaux des forages F1 et F2 mais aussi de la lagune (SM).

Le phosphore, dans les bassins versants non pollués est présent à des concentrations très faibles, à la limite du seuil de détection analytique, ce qui explique l'existence de pics isolés. En milieu calcique, le P a tendance à précipiter. Cependant, des concentrations en phosphates élevées, indiquent bien souvent une pollution d'origine anthropique.

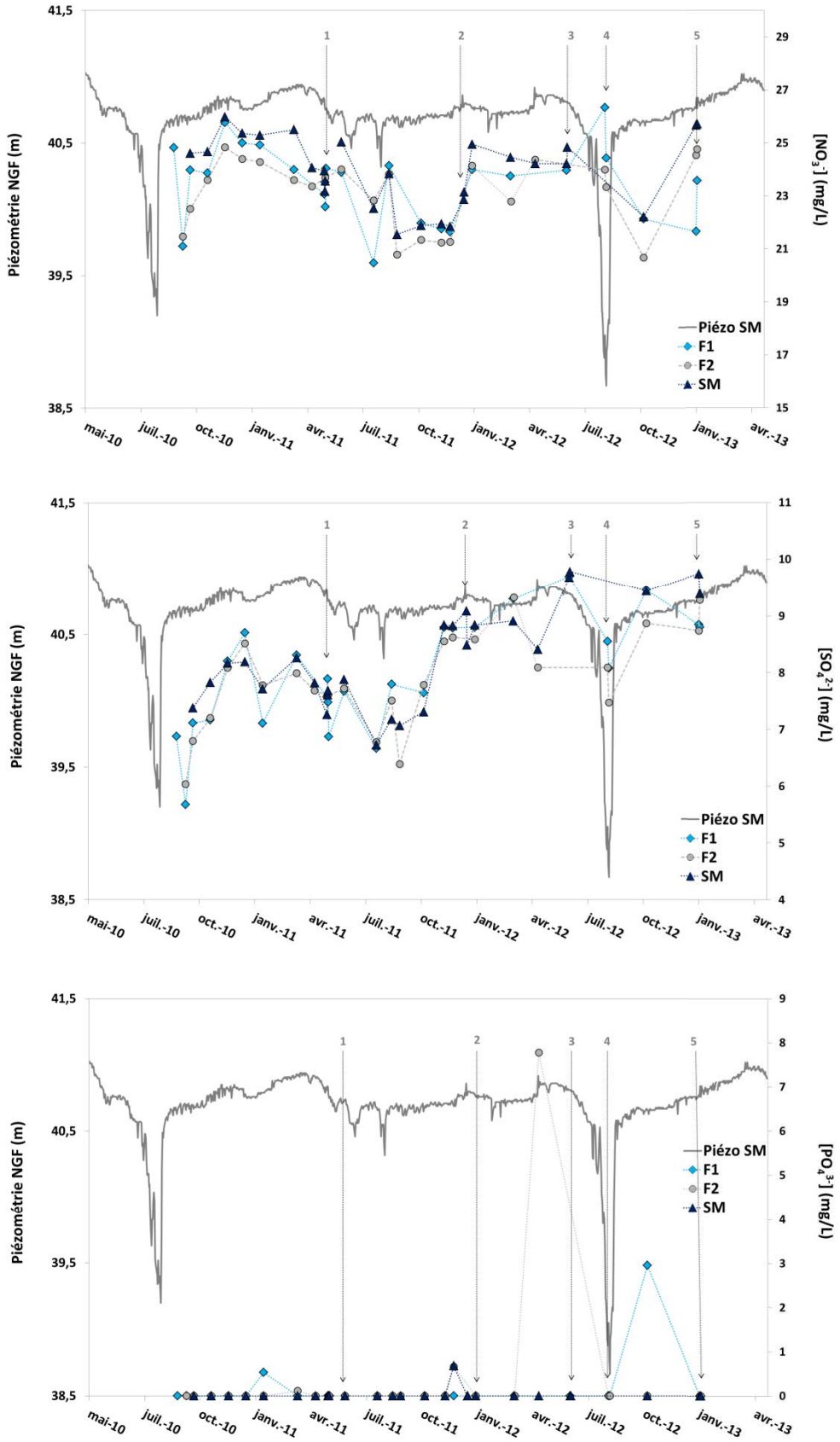


Figure 5-13 : Concentrations en NO_3^-, SO_4^{2-} et PO_4^{3-} du suivi mensuel à bimestriel sur les eaux du forage F1, F2 et SM (data UPMC)

5.3.1 Variabilité journalière

Certaines campagnes ont permis d'observer la variabilité journalière sur un ou plusieurs de ces points (flèches numérotés de 1 à 5 sur les Figure 5-10, Figure 5-11, Figure 5-12 et Figure 5-13). Il s'est agi pour certaines de suivi de crues (janvier 2012 et janvier 2013) ou bien encore de périodes sèches (mai 2011, juin et août 2012). Les points concernés par ces campagnes ainsi que les dates sont repris dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Récapitulatif des campagnes réalisées sur plus d'un jour et des points concernés (* en août 2012, la lagune est à sec, pas de prélèvements possibles)

Flèche n°	dates prélèvements	Conditions hydrologiques	F1	F2	SM
1	24-27 mai 2011	étiage	oui	non	oui
2	05-06 janvier 2012	crue	non	non	oui
3	20-21 juin 2012	étiage	non	non	oui
4	21-23 août 2012	étiage	oui	oui	non*
5	16 et 17 janvier 2013	crue	oui	oui	oui

Les résultats discutés ci-dessous sont observables sur les Figure 5-10, Figure 5-11, Figure 5-12 et Figure 5-13 et les campagnes en question sont indiquées par le numéro des flèches placées sur ces graphiques.

Certains éléments enregistrent des variations journalières du même ordre de grandeur que celles mesurées sur l'ensemble du suivi mensuel, ces variation sont présentées brièvement ci-dessous.

- En mai 2011, des prélèvements ont été réalisés sur 3 jours de suite sur le forage F1 et la lagune (SM) (flèche n°1). Ainsi, sur le forage **F1** on observe d'importantes variations de concentrations en $\mathbf{Ca^{2+}}$ (Δ_{F1} = 13 mg/L) en $\mathbf{Mg^{2+}}$ (Δ_{F1} = 1.2 mg/L), en $\mathbf{HCO_3^-}$ (Δ_{F1} = 29 mg/L), en SO_4 (Δ_{F1} = 1 mg/L) et en $\mathbf{K^+}$ (Δ_{F1} = 0.7 mg/L). Sur la **lagune**, les mesures journalières permettent d'observer des variations importantes de $\mathbf{Ca^{2+}}$ (Δ_{SM} = 11 mg/L) en $\mathbf{Mg^{2+}}$ (Δ_{SM} = 0.9 mg/L), en $\mathbf{HCO_3^-}$ (Δ_{SM} = 37 mg/L).

- En janvier 2012 (flèche n°2), les eaux de la **lagune** ont été prélevées le 5 et le 6, pendant une crue des eaux de surface. On observe alors une augmentation significative des concentrations en $\mathbf{K^+}$ (Δ_{SM} = 0.4 mg/L) et en $\mathbf{HCO_3^-}$ (Δ_{SM} = 26 mg/L) associées à une diminution des concentrations en $\mathbf{Cl^-}$ (Δ_{SM} = 1.3 mg/L).

- En juin 2012 (flèche n°3), des prélèvements sur la **lagune** ont été menés le 20 et le 21, en période sèche (pas de crues des cours d'eau). Les analyses montrent alors une augmentation significative des concentrations en $\mathbf{HCO_3^-}$ (Δ_{SM} = 33 mg/L), en $\mathbf{Na^+}$ (Δ_{SM} = 0.7 mg/L) et en $\mathbf{K^+}$ (Δ_{SM} = 0.4 mg/L).

- En août 2012 (flèche n°4), la lagune étant à sec, seuls les forages F1 et F2 ont pu être échantillonnés le 21 et le 23. On constate alors pour le **F1**, une diminution des concentrations en $\mathbf{HCO_3^-}$ (Δ_{F1} = 37 mg/L), en $\mathbf{NO_3^-}$ (Δ_{SM} = 2 mg/L) et en $\mathbf{SO_4^{2-}}$ (Δ_{SM} = 0.4 mg/L) entre les deux dates. Sur le forage **F2**, on mesure une augmentation des concentrations en $\mathbf{Mg^{2+}}$ (Δ_{F2} = 0.6 mg/L) tandis que les $\mathbf{SO_4^{2-}}$ diminuent (Δ_{F2} = 0.6 mg/L).

- En janvier 2013 (flèche n°5), les eaux des deux forages F1 et F2 et de la lagune ont été échantillonnées le 16 et le 17, pendant une crue des cours d'eau du Gabas et du Laudon. D'une manière générale, si **F2** enregistre des variations sus la majorité des éléments, ces variations sont inférieures à celles observées à l'échelle mensuelle. Les eaux du **F1** présentent une nette augmentation des $\mathbf{NO_3^-}$ (Δ_{F1} = 2 mg/L) et des $\mathbf{Ca^{2+}}$ (Δ_{F1} = 7 mg/L) tandis que les eaux de la lagune enregistrent une augmentation des concentrations en $\mathbf{K^+}$ (Δ_{SM} = 0.4 mg/L) et une diminution des $\mathbf{Cl^-}$ (Δ_{SM} = 0.6 mg/L) entre le 16 et le 17 janvier.

L'échantillonnage de ces points à des échelles journalières permet donc de mettre en évidence une variabilité significative de la chimie des eaux du Marseillon à l'échelle journalière qui n'aurait pas été observée avec un suivi uniquement hebdomadaire ou mensuel. Il met également en évidence une sensibilité plus importante des eaux du F1 et de la lagune à ces variations par rapport aux eaux du forage F2. Ces variations semblent indiquer une contribution plus ou moins importante selon les points observés, d'une eau dont la géochimie est variable. Il pourrait s'agir d'une eau superficielle.

Cette approche apporte donc une information très importante sur le fonctionnement de la source du Marseillon impliquant des transferts rapides au sein de l'aquifère, impliquant un

pôle d'origine superficielle. La dynamique de ces variations et les différences de sensibilité entre les trois points de suivi mériteraient d'être approfondie. Un suivi journalier sur une semaine avec des prélèvements synchrones sur les trois points serait une étape indispensable pour une meilleure compréhension du système.

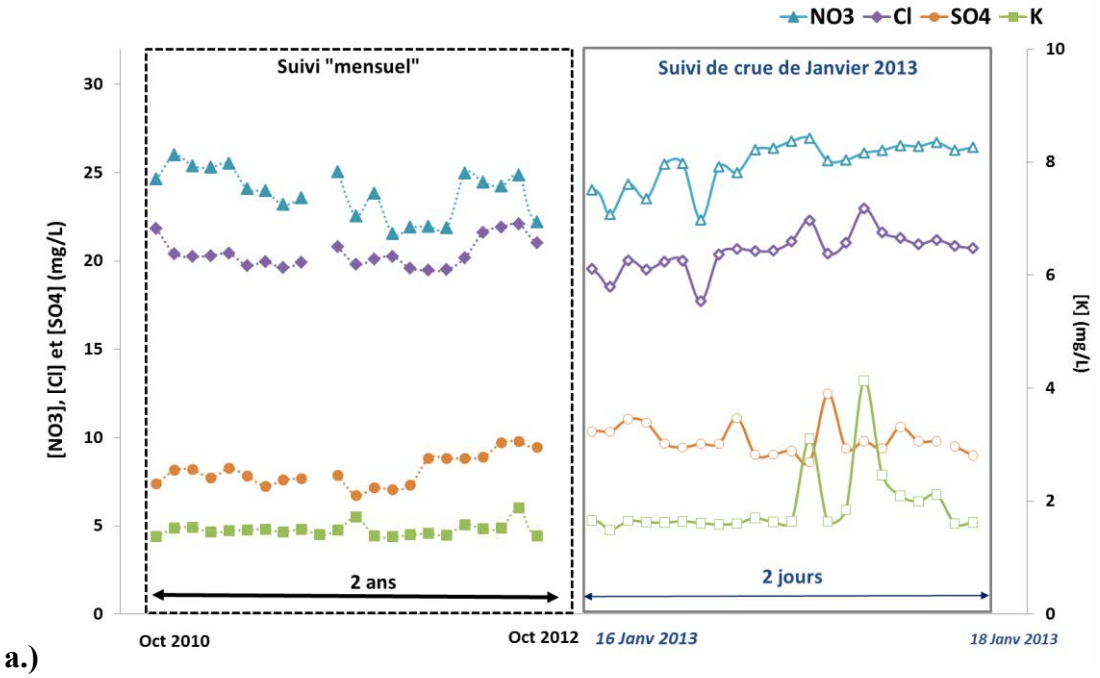
Les variations de chimie des eaux de la lagune font l'objet d'une attention particulière dans la suite de ce chapitre grâce à des suivis à pas de temps horaire en conditions de crues des eaux du Gabas et du Laudon.

5.3.2 Suivi horaire des eaux de la lagune (en période de pluie)

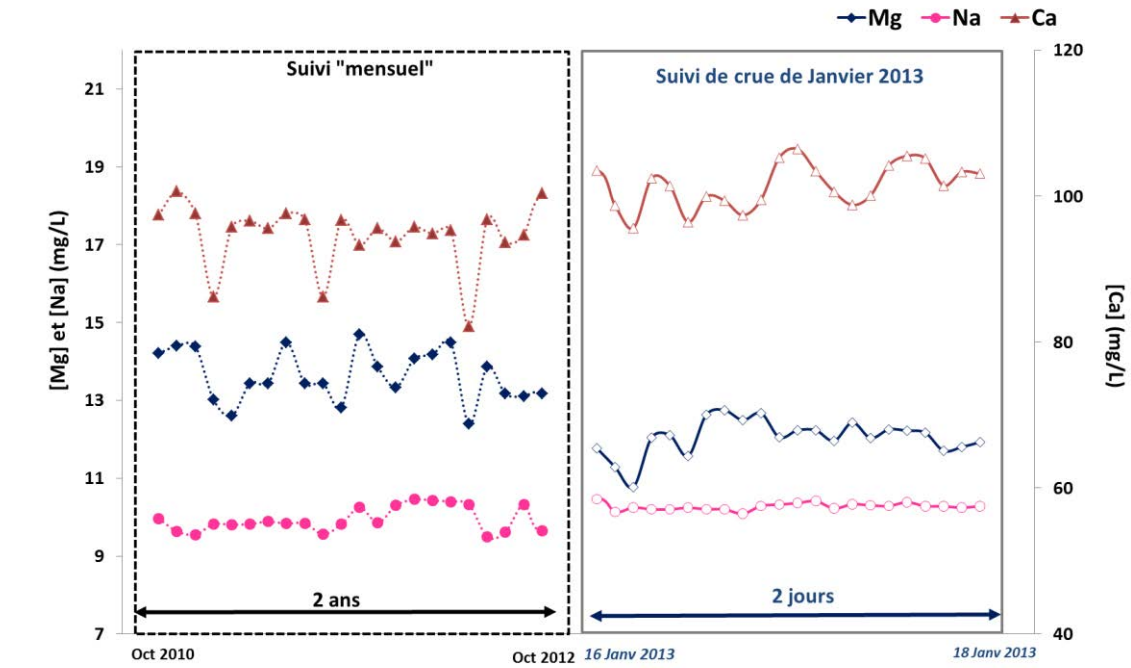
Lors de la crue de surface de janvier 2013, un préleveur automatique a permis l'échantillonnage des eaux de la lagune à un pas de temps de 2h, entre le 16/01/13 à 11h et le 18/01/13 à 7h (soit n= 22 échantillons).

La température, le pH et le HCO_3 des échantillons n'ont pas été mesurés en raison de la non conservation de ces paramètres dans des échantillons non conditionnés au moment même du prélèvement (flacons ouverts dans le préleveur automatique, à l'air libre pendant plusieurs heures).

Les concentrations en NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} et Na^+ mesurées au cours de ce suivi horaire en période de crues sont observés en parallèle avec le suivi mensuel (hors période de crue). Les résultats de ces suivis à différentes échelles de temps sont présentés dans la Figure 5-14.



a.)



b.)

Figure 5-14 : Evolution « mensuelle » hors période de crue (figurés pleins) et horaires en période de crue de janvier 2013 (figurés vides) des concentrations en NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} et K^+ (a.) et Ca^{2+}, Mg^{2+} et Na^+ (b.)

Pour certains éléments, les variations horaires sont du même ordre de grandeur que les variations mensuelles. Le tableau 5-2 synthétise les concentrations moyennes et les écart-types pour chaque élément sur les deux types de suivi.

Tableau 5-2 : Moyennes et écart type des concentrations en NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ et Na^+ mesurés sur la lagune lors du suivi mensuel en période sèche et du suivi horaire de la crue de janvier 2013.

		NO3	SO4	Cl	Ca	Mg	K	Na
suivi mensuel	moyenne	24.1	8.1	20.7	94.9	13.7	1.5	9.9
	écart type	1.7	0.9	1.5	4.7	0.7	0.1	0.3
suivi horaire	moyenne	25.5	9.9	20.5	101.4	12.1	1.9	10.3
	écart type	1.4	1.0	1.1	3.7	0.8	0.6	0.1

Les concentrations moyennes de NO_3^-, SO_4^{2-}, K^+, Ca^{2+} et Na^+ mesurées pendant la période de crue, apparaissent supérieures à celles du suivi mensuel (Tableau 5-2) tandis que les concentrations en Mg^{2+} sont inférieures. Les concentrations moyennes en Cl^- sont similaires sur les deux suivis.

Les concentrations maximales en NO_3^- (>26 mg/L) sont d'ailleurs mesurées pendant la crue, comme c'est le cas pour les SO_4^{2-} (≈12mg/L) et le K^+ (≈4 mg/L).Les concentrations de Na^+ apparaissent extrêmement constantes lors du suivi de crue et la moyenne (10.3 ± 0.1 mg/L) correspond à la fourchette haute observée sur le suivi mensuel (de 9.6 à 10.3 mg/L). Les concentrations en Mg^{2+} apparaissent nettement inférieures à celles mesurées lors du suivi mensuel de la lagune.

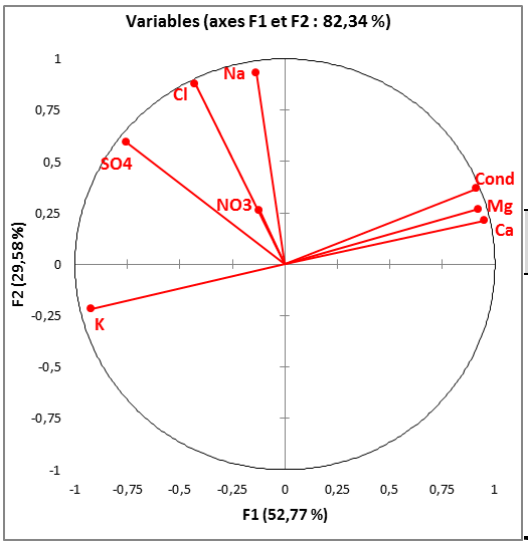
La composition chimique du Marseillon en période de pluie, montre des variations importantes en comparaison des périodes de suivi « hors crue ». Ces variations semblent indiquer une contribution significative d'une eau d'origine différente à l'alimentation du Marseillon en période de crue. La diminution des concentrations en Mg^{2+}, d'origine généralement autochtone, et l'augmentation des Ca^{2+}, NO_3^-, SO_4^{2-} et K^+, tous impliqués dans les pratiques agricoles (chaux, engrais), sont cohérents avec une origine superficielle de cette contribution.

5.3.3 Observation des suivis mensuels et horaires en ACP

Afin de visualiser l'évolution de la géochimie des eaux de la lagune en périodes pluvieuses (crue du Gabas et du Laudon), une ACP a été réalisée sur 105 échantillons dont 19 échantillons issus de F1 période sèche, 19 de F2, 18 de SM en période sèche, 25 du Laudon et 24 du Gabas (basses eaux et hautes eaux). Les échantillons horaires (préleveur automatique) prélevés sur la lagune en janvier 2012 (n=15) et janvier 2013 (n= 22) sont ajoutés en observations supplémentaires et ne contribuent pas à la création des axes (Figure 5-15).
Afin de pouvoir représenter les échantillons issus des préleveurs automatiques, les HCO_3^-, le pH et la T n'ont pas été pris en compte dans cet ACP (voir section 5.3.2).

Espace des variables

Les axes f1 et f2 représentent plus de 80 % de la variabilité totale entre les échantillons (Figure 5-15). L'axe f1 est porté positivement par les ions Ca^{2+}, Mg^{2+} et la conductivité totale et négativement par K^+ et SO_4^{2-}. L'axe f2 est porté positivement par Na^+, Cl^- et également SO_4^{2-}. Les NO_3^- sont associés à l'axe f3 (non représenté ici).



Variables	Cl	NO3	SO4	Ca	Mg	K	Na	Cond
Cl	**1**							
NO3	0,2	**1**						
SO4	0,8	0,3	**1**					
Ca	-0,2	0,0	-0,6	**1**				
Mg	-0,2	0,0	-0,5	0,9	**1**			
K	0,2	0,1	0,6	-0,9	-0,9	**1**		
Na	0,9	0,0	0,6	0,0	0,1	-0,1	**1**	
Cond	-0,1	0,1	-0,4	1,0	0,9	-0,9	0,2	**1**

Figure 5-15 : Espace des variables et matrice de corrélations de l'ACP réalisée sur les eaux du Marseillon, du Gabas et du Laudon avec les échantillons du suivi horaire de la lagune en périodes pluvieuses de janvier 2012 et janvier 2013

Une très forte corrélation apparait alors entre Ca^{2+}, Mg^{2+} et la conductivité d'une part ($r_{Ca/Mg}$ = 0.9, $r_{Ca/Cond}$ = 1 et $r_{Mg/Cond}$ = 0.9) mais aussi entre Cl^-, SO_4^{2-} et Na^+ ($r_{Cl/SO4}$= 0.8, r et $r_{Na/Cl}$ = 0.9) et enfin entre K^+ et SO_4^{2-} ($r_{K/SO4}$ = 0.6). Les NO_3^- apparaissent mal représentés par ces deux axes.

Espace des individus

L'espace des individus est composé de trois groupes bien distincts (Figure 5-16). Les eaux de surface représentées par le Gabas et le Laudon se répartissent le long de l'axe f2 dans la partie négative de l'axe f1. Les échantillons du Laudon sont représentés par les concentrations maximales en SO_4^{2-}, Cl^- et Na^+ sauf pendant les périodes de crues comme il a été vu dans le chapitre 3. Les eaux du Marseillon apparaissent distinctes des eaux de surface, puisqu'elles présentent des conductivités et des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} significativement supérieures qui traduisent leur circulation dans les réservoirs carbonatés.

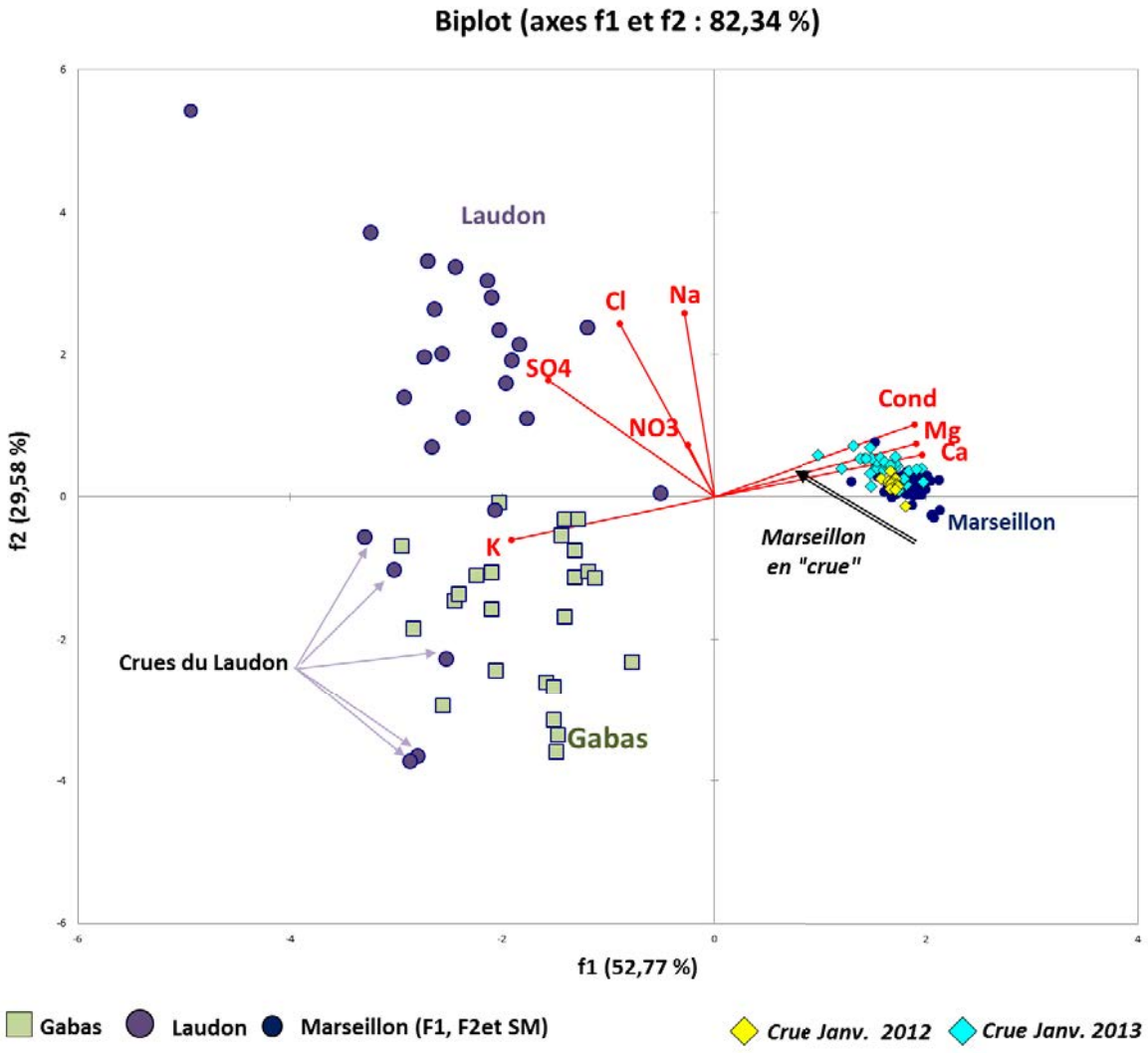


Figure 5-16 : Espace des individus de l'ACP réalisée sur les eaux du Marseillon, du Gabas et du Laudon avec les échantillons du suivi horaire de la lagune en périodes pluvieuses de janvier 2012 et janvier 2013

En ce qui concerne les échantillons correspondant aux suivis de crues de janvier 2012 (losanges jaunes) et janvier 2013 (losanges bleus), on constate que les eaux de la lagune s'écartent du pôle Marseillon et tendent vers celui du Laudon. Cette représentation traduit les changements de géochimie des eaux du Marseillon qui voient leurs concentrations en Mg^{2+} et leur conductivité diminuer et leurs concentrations en SO_4^{2-} et Cl^- augmenter.

Cet ACP permet donc de visualiser cette évolution et d'identifier les eaux du Laudon comme potentiel pôle contributif à l'alimentation de la source du Marseillon en période de crues.

Cependant, pendant ces mêmes périodes de crues, les eaux du Laudon changent de faciès géochimiques avec une diminution des concentrations en SO_4^{2-}, Cl^-, Na^+ et une augmentation de K^+ identifiés comme étant dues à la dilution par les eaux de pluies pour Cl^-, Na^+ et SO_4^{2-} et à l'apport par ruissellement pour le K^+ (chapitre 3). Il apparaît donc peu probable que les eaux du Laudon alimentent directement la source du Marseillon pendant ces périodes. En revanche, il est envisageable que la montée des niveaux dans le Laudon mette en fonctionnement des connexions karstiques dans lesquelles se seraient engouffrées antérieurement des eaux du Laudon (riches en Cl^-, Na^+ et SO_4^{2-}). Ces observations pourraient également indiquer une alimentation du Marseillon, non pas par le Laudon, mais par les pôles alimentant le Laudon, en périodes de basses eaux. Un de ces pôles ayant été identifiés comme potentiellement issus de la nappe perchée des formations des sables fauves représentée par le drain 1 (Figure 3-9).
La caractérisation isotopique des nitrates a été menée afin de confirmer et de préciser ces hypothèses de fonctionnement issues de l'étude géochimique.

5.4 Caractérisation isotopique des nitrates du Marseillon

Parmi les points du Marseillon dont les compositions isotopiques ont été déterminées on compte 21 échantillons provenant du F1, 14 issus de F2 et 8 de la lagune.

$[NO_3^-]$ / $\delta^{15}N$-NO_3

La Figure 5-17 présente l'évolution des concentrations en nitrate et la composition isotopique du $\delta^{15}N$ des eaux du Marseillon correspondant à différentes périodes hydrologiques. Les figurés vides correspondent aux prélèvements réalisés pendant les périodes de crues des eaux de surface (Figure 3-14). Il est important de noter à ce stade que ces échantillons de crues ne correspondent pas aux mêmes évènements selon le point considéré. En effet pour des raisons de contraintes de production, les forages ont parfois dus être arrêtés lors de ces périodes, notamment en raison de turbidité importante de l'eau pompée. Sur le forage F1, les échantillons des crues de novembre 2011 et janvier 2013 ont pu être caractérisés, sur le forage F2, les crues d'avril 2012 et de janvier 2013 et enfin sur la lagune, les crues de janvier 2012, avril 2012 et janvier 2013.

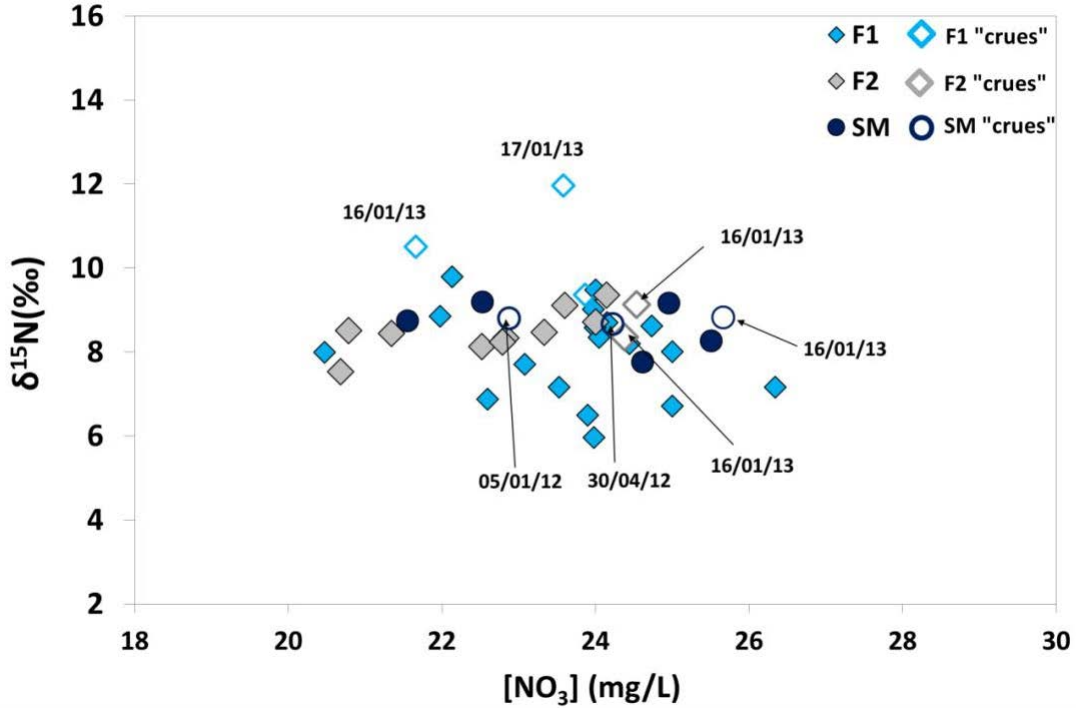


Figure 5-17 : Concentrations et compositions isotopiques du ^{15}N des nitrates des échantillons issus du suivi temporel des points F1, F2 et SM du Marseillon et des points du Laudon et Gabas (les figurés vides, correspondent à des périodes de crues des eaux de surface)

Les échantillons des forages F1 et F2 de la lagune (SM) ont été sélectionnés pour représenter l'amplitude des concentrations rencontrées dans les eaux du Marseillon, de 20 à 27 mg/L.
Les nitrates des eaux du F1 présentent la plus large gamme de $\delta^{15}N$ allant de +6 à +12 ‰, tandis que ceux du forage F2 et de la lagune varient entre +7.5 et +9.3 ‰ pour le premier et +7.8 à 9.2 ‰ pour le second.

$\delta^{15}N$-NO_3^-/ $\delta^{18}O$-NO_3

La Figure 5-18 représente les variations du $\delta^{15}N$ en fonction des $\delta^{18}O$ des différents points sélectionnés du Marseillon.

Les nitrates des eaux du forage **F2** et de la **lagune** présentent des $\delta^{18}O$ de +5.0 à +6.5‰ pour le premier et de +4.6 à +6.3‰. Ces valeurs témoignent de l'existence de processus de dénitrification car le $\delta^{18}O$ attendu pour un nitrate issu de la nitrification de déchets organiques est d'environ +4 ± 0.5‰.

Les compositions isotopiques des nitrates mesurés sur le **forage F1** sont beaucoup plus variables que sur le F2 et la lagune. Elles s'étirent des faibles valeurs de $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$, respectivement de +6 ‰ et + 3.7 ‰ mesurés le 19.10.10, jusqu'aux valeurs maximales représentées par les eaux prélevées en période de crues qui présentent des $\delta^{15}N$ compris entre +9.4 et +12‰ et des $\delta^{18}O$ compris entre +6.4 et +7.2‰. ‰. Ces observations sont cohérentes avec les conclusions issues des analyses géochimiques qui semblaient montrer des différences dans l'alimentation des différents forages et de la lagune. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les forages et la source ne recoupent pas les mêmes niveaux.

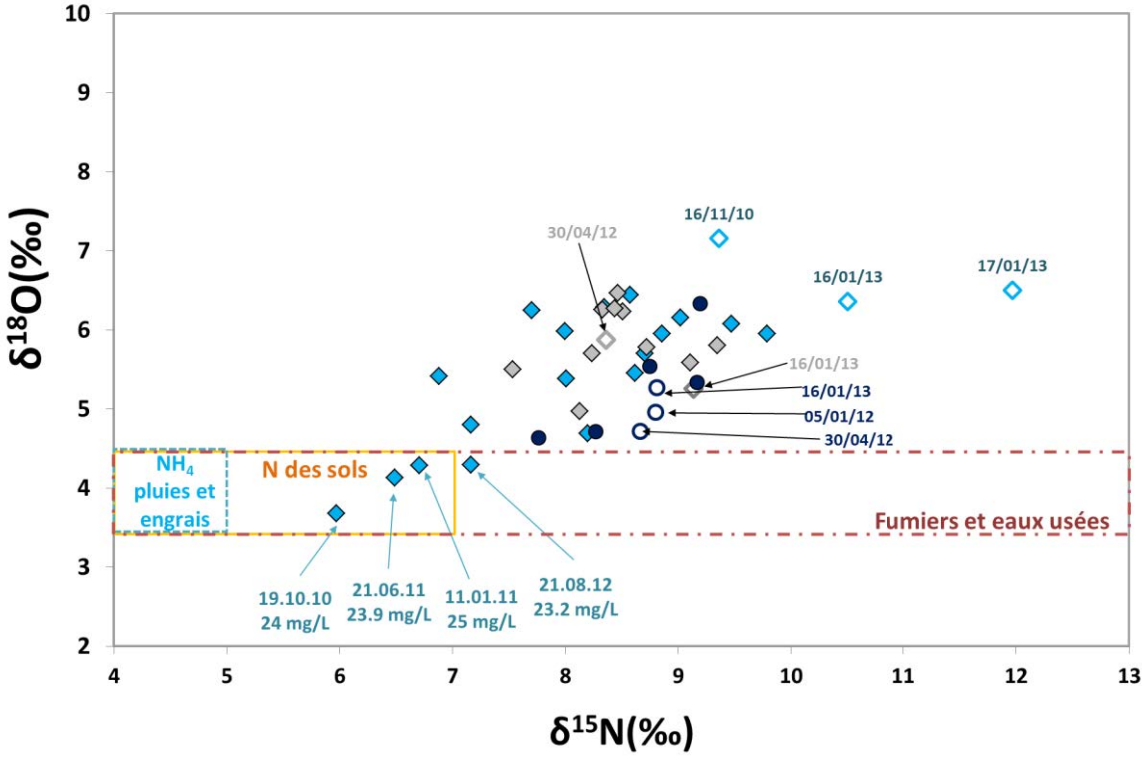


Figure 5-18 : Compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates dans les eaux des forages F1 et F2 et la lagune du Marseillon (SM). Les figurés vides correspondent aux prélèvements réalisés en période de crues des cours d'eau du Gabas et du Laudon.

Les compositions isotopiques les plus faibles (19/10/10, 21/06/11, 11/01/11 et 21/08/12) sont cohérentes avec des nitrates issus de la nitrification de l'azote des sols mais également des fumiers et eaux usées. Etant donné les concentrations en nitrate comprises entre 23.2 et 25 mg/L (Figure 5-18) pour ces échantillons, la nitrification des déchets organiques parait être une source de nitrate plus probable pour les eaux du Marseillon.

Les nitrates qui présentent des $\delta^{18}O$ supérieures à +4‰ témoignent de l'existence de processus de dénitrification. En effet, l'augmentation conjointe des $\delta^{15}N$ et des $\delta^{18}O$, comme observée dans la Figure 5-18 est engendrée par la consommation bactérienne des nitrates (Mariotti, 1982, 1994 ; Böttcher *et al.*, 1990 ; Sebilo *et al.,* 2001). Cependant, cet enrichissement en isotopes lourds n'est pas associé à une diminution des concentrations en nitrate (Figure 5-17). Ceci indique que le processus de dénitrification mis en évidence par ces $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ élevés, ne se déroule pas au sein même de l'aquifère, puisqu'alors, la consommation des nitrates conduirait à une diminution des concentrations dans les eaux du F1 associée à l'augmentation des $\delta^{15}N$ et des $\delta^{18}O$. Le phénomène de dénitrification se déroulerait alors, au moins en partie, antérieurement à l'alimentation de la source du Marseillon.

Ces observations s'accordent avec les résultats obtenus lors des prélèvements réalisés aux différentes profondeurs du forage F1 (chapitre 4) et qui témoignaient de l'absence de dénitrification au sein de la colonne d'eau et de la contribution d'une eau plus dénitrifiée en septembre qu'en février.

Les échantillons prélevés dans le F1 pendant la crue de janvier 2013 présentent les $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ les plus élevés. Cela semble cohérent avec les conclusions issues des analyses géochimiques sur les suivis de crue de janvier 2013, sur une influence des eaux de surface, et potentiellement celles du Laudon à l'alimentation des eaux du Marseillon.

Cela indique également qu'en période de crue, la contribution des eaux de surface est plus importante, enrichissant les signatures isotopiques (tant les $\delta^{15}N$ que les $\delta^{18}O$) ou bien que l'eau de surface qui alimente le Marseillon pendant les crues est caractérisée par des valeurs les plus élevées de $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$.

Cette évolution temporelle des $\delta^{15}N$ et des $\delta^{18}O$ des nitrates du F1 pourrait alors s'expliquer :

- par une contribution constante d'une eau de surface subissant une dénitrification plus ou moins poussée avant de rejoindre les eaux du Marseillon (Figure 5-19)
- une contribution variable d'une eau de surface caractérisée par des $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ élevés, qui produirait, par mélange, les compositions isotopiques observées dans le forage F1 (Figure 5-19).

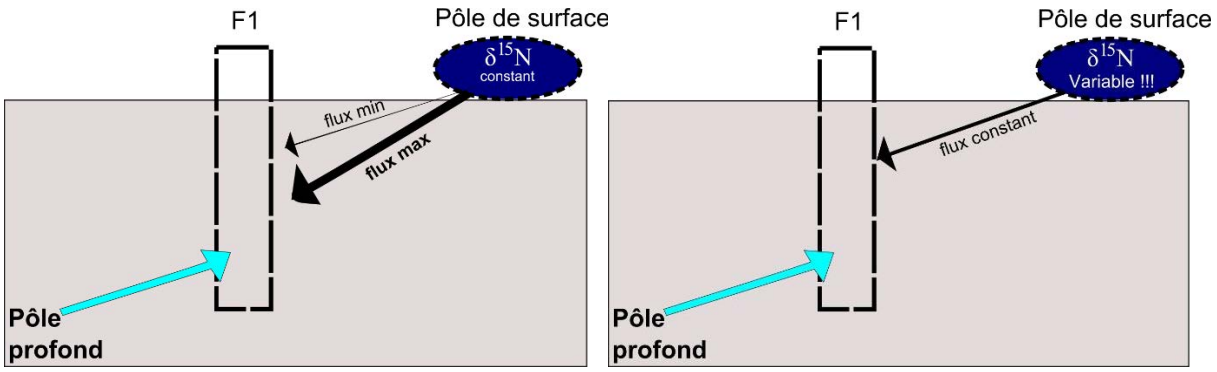


Figure 5-19 : Schémas conceptuels des deux hypothèses expliquant les variations de $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des nitrates du forage F1.

Si l'on réalise la synthèse de l'ensemble des données isotopiques des nitrates obtenues sur les eaux du F1, des eaux souterraines régionales et des eaux du Laudon, on obtient la figure 5-20. Le cercle vert correspond aux gammes de valeurs rencontrées dans les eaux souterraines formant le groupe ESR2 (Saint Aubin Peyradère, Saint Aubin Sartout, Montsoué Cuma, Sarraziet, Maylis Lacrouts, Montsoué Labarthe). Le cercle orange correspond aux valeurs mesurées sur le groupe ESR1 (Banos, Fargues, Sainte Colombe, Montaut, Eyres-Moncube, Maylis Saint Germain).

On constate alors que l'étendue des gammes rencontrées dans les eaux de F1, sont encadrées par les valeurs mesurées dans le groupe ESR1 pour les valeurs les plus enrichies et ESR2 pour les valeurs les plus faibles.

On observe également que les eaux du Marseillon et les eaux du Laudon forment deux groupes bien distincts en dehors des périodes de crues. En effet, comme pour l'analyse géochimique, on constate que les échantillons de crues sont caractérisés par des signatures isotopiques différentes du reste des échantillons, à la fois pour les eaux de surface (chapitre 3) mais aussi pour les nitrates du F1 (Figure 5-20). En période de crues, les compositions isotopiques des nitrates du Laudon tendent vers les valeurs, plus faibles, mesurées dans le F1 et les nitrates du F1 tendent vers celles, plus élevées des nitrates du Laudon correspondant aux périodes sèches.

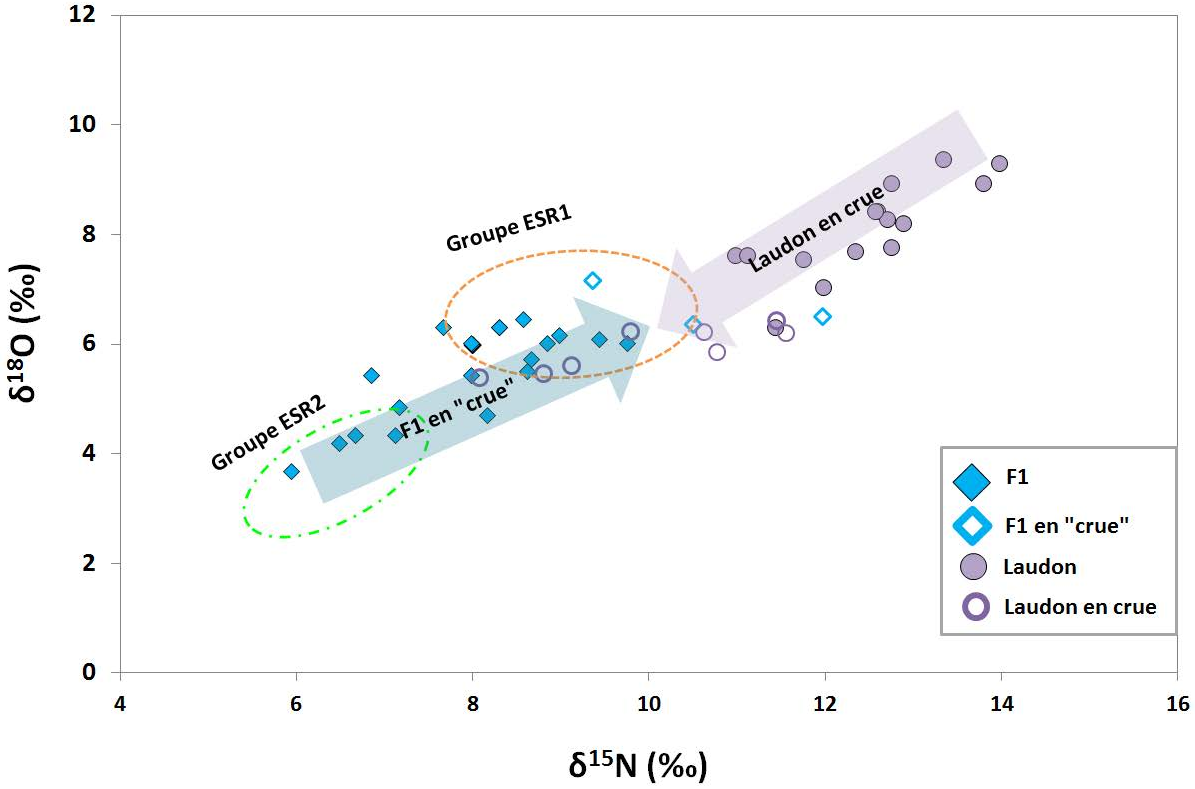


Figure 5-20 : Compositions isotopiques du ^{15}N et du ^{18}O des nitrates des échantillons issus du suivi temporel des points F1 du Laudon (les figurés vides, correspondent à des périodes de crues des eaux de surface), les cercles orange et vert correspondent à l'étendue des gammes mesurées sur le groupe ESR1 et ESR2 respectivement (Figure 4-13)

Si la contribution d'une eau de surface, et notamment via le Laudon, semble être mise en évidence dans l'alimentation en nitrate de la source du Marseillon, la caractérisation de la nature de ces nitrates pourrait aider à l'identification des voies de transferts des nitrates depuis la surface. L'analyse des isotopes du bore et des microorganismes des eaux du Marseillon a été menée dans ce but.

5.5 Apport de l'isotopie du bore

La composition isotopique et la concentration en bore des eaux du Marseillon ont été analysées sur les échantillons de F1 (n=8), de F2 (n=7) et SM (n=6). Ces points ont été sélectionnés pour la variabilité des concentrations en nitrates qu'ils présentent.

Les valeurs mesurées sur les forages F1 et F2 et lagune (SM) sont très proches. Les eaux du F1, sont caractérisées par des concentrations en bore comprises entre 2.4 et 12.6 µg/L et des $\delta^{11}B$ moyens de 25.2 ± 1.8‰. Les eaux du F2 présentent des concentrations allant de 4.6 à 12.2 µg/L et des $\delta^{11}B$ moyens de 24.8 ± 1.1‰. Enfin, les concentrations dans les eaux de la lagune varient de 4.4 à 12.7 µg/L et les $\delta^{11}B$ moyens sont de 23.8±0.8‰.

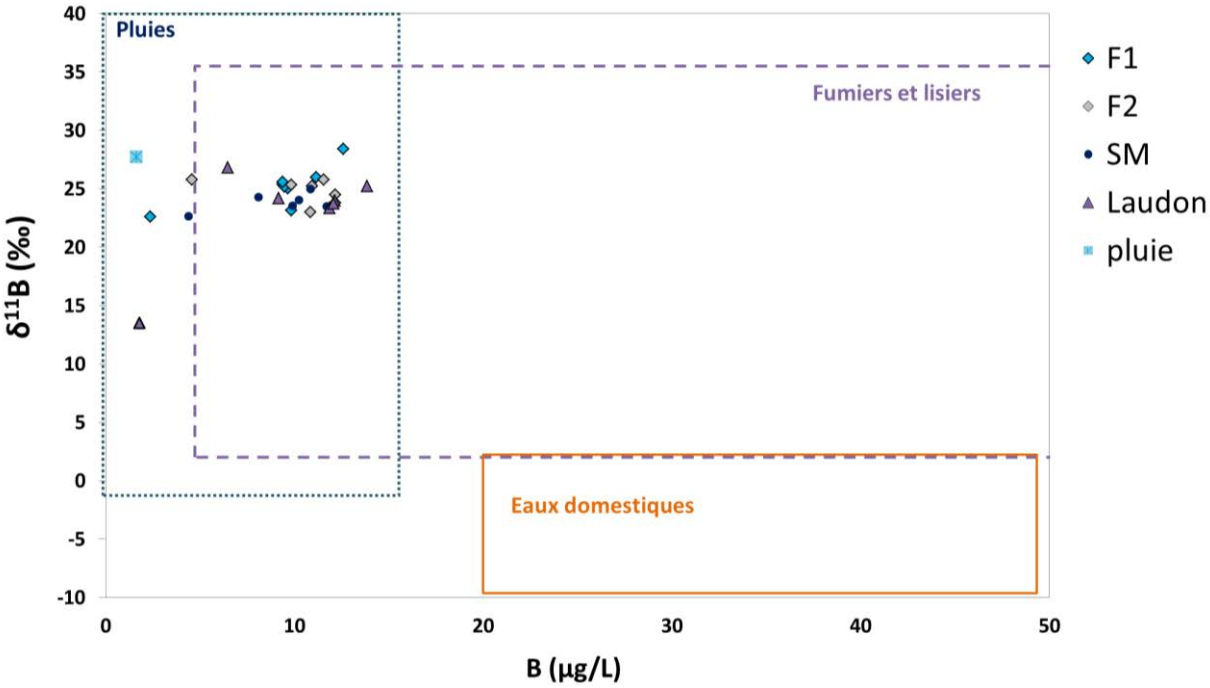


Figure 5-21 : Concentrations et compositions isotopiques du bore des échantillons des eaux du Marseillon (F1, F2 et SM), du Laudon, et des eaux souterraines de Montaut, Eyres-Moncube, Banos et Audignon

Ces valeurs sont très proches de celles mesurées dans le Laudon. On constate que les échantillons datant du 12.08.11 correspondent aux concentrations minimales pour le Marseillon (F1, F2 et SM) mais aussi pour le Laudon.

Pour rappel, il a été montré dans le chapitre 3 que les pôles potentiels de bore de la zone d'étude (eaux usées et déchets animaux) sont caractérisés par des signatures isotopiques proches, avec un $\delta^{11}B$ des eaux usées domestiques égal à -2.8 ± 6.6‰ et un $\delta^{11}B$ des déchets

animaux 2.6 ± 5.9‰, ce qui rend difficile la distinction entre les deux pôles. De plus la présence d'argiles dans les cours d'eau pourrait être à l'origine des faibles concentrations et des $\delta^{11}B$ élevées mesurées dans le Laudon et dans les eaux souterraines. Les carbonates peuvent également être une source de bore avec des $\delta^{11}B$ compris entre 0 et 35 ‰ (figure 2-4). Ces valeurs sont cohérentes avec celles observées pour les eaux souterraines et les cours d'eau étudiés ici.

Ainsi, les valeurs mesurées dans les eaux du Marseillon ne peuvent donc pas non plus être attribuées à l'un ou l'autre des pôles potentiels de bore (animal, humain, météorique ou lithologique). Cependant ces analyses semblent confirmer une relation entre les eaux du Marseillon et les eaux de surface représentées par le Laudon.

5.6 Apport des outils microbiologiques

Au cours de cette étude, un certain nombre d'échantillons ont pu être prélevés sur les eaux du Marseillon, et analysés en microbiologie. Ainsi, ce sont 16 échantillons prélevés au sein de la lagune, 21 sur le forage F1 (+9 sur les différentes profondeurs de F1) et 9 sur le forage F2 qui ont été analysés. Une grande partie de ces échantillons a été prélevée lors de la dernière campagne de prélèvements, en janvier 2013, qui correspondait à une période de crue des eaux du Gabas et du Laudon. Cela correspond à 4 prélèvements, sur chacun des points, avec des prélèvements non synchrones.
Contrairement aux résultats présentés sur les eaux de surface, la détection des indicateurs « classiques », que sont les Entérocoques et *E. Coli* sont déjà une information précieuse car les eaux souterraines, en l'absence de connexions avec le compartiment de surface, ne sont pas censées être affectées par des contaminations fécales.

5.6.1 Résultats des marqueurs classiques (Entérocoques et *E. Coli*)

Ces résultats sont présentés dans la Figure 5-22, pour chacun de ces points car les dates de prélèvements sont différentes.

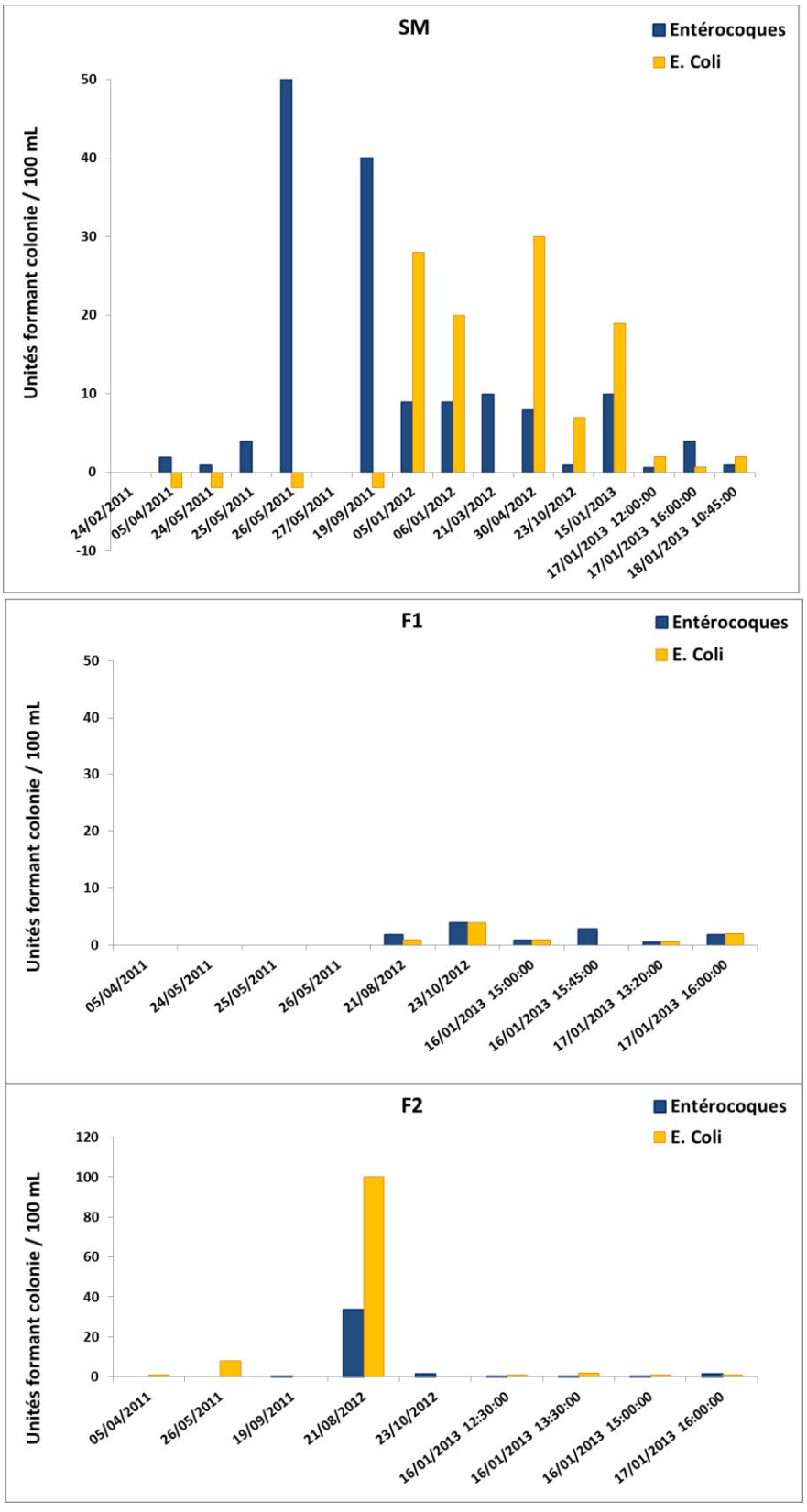


Figure 5-22 : Résultats des cultures microbiologiques pour la détection d'Entérocoques et *d'E. Coli* réalisées sur les échantillons de la lagune (SM, n = 16) et des forages F1 (n = 10) et F2 (n = 9). Les valeurs négatives correspondent à des plaques de cultures illisibles.

- ***La lagune du Marseillon***

Sur les 16 échantillons de la lagune, 14 ont mis en évidence la présence d'Entérocoques et 8 celle *d'E. Coli* dans des concentrations allant de 1 à 50 UFC/100mL (unités formant colonies par 100 mL) pour les premiers et de 1 à 30 UFC/100mL pour les seconds. Les eaux de la lagune montrent donc des épisodes de contamination fécale fréquents mais avec des faibles concentrations.

- ***Le forage F2***

Sur les 9 échantillons provenant de F2, des Entérocoques et des *E. Coli* ont été détectés sur 7 échantillons avec des concentrations < 20 UFC/100 mL excepté pour l'échantillon du 21/08/12 qui présente un pic 34 UFC /100 mL pour les Entérocoques et à 100 UFC/100 mL pour *E. Coli*. Ces prélèvements témoignent donc de contamination fécale fréquente, dont les concentrations peuvent être très variables.

- ***Le forage F1***

Sur les 10 échantillons prélevés au robinet du forage F1, 6 indiquent la présence d'Entérocoques parmi lesquels 5 échantillons présentent des *E. Coli*. Ces épisodes sont caractérisés par des concentrations très faibles, toujours inférieures à 5 UFC/100mL.
En plus du suivi temporel sur les eaux du F1, des prélèvements aux différentes profondeurs du F1 (Figure 4-14, Figure 5-23) ont été réalisés et analysés en microbiologie. Si en février aucune contamination n'a été détectée, en septembre 2011, des entérocoques et des E. Colis ont été mesurés sur l'ensemble des profondeurs à des concentrations très faibles (Figure 5-23). Ce résultat est surprenant, compte tenu de l'identification d'une eau d'origine différente pour les profondeurs les plus importantes du forage. Néanmoins, l'absence de cimentation entre les parois et le tubage peut conduire à des circulations au sein du forage et être à l'origine de la présence de microorganismes en profondeurs.
Le suivi microbiologique temporel et spatial réalisé sur le F1 ne permet d'observer que quelques épisodes de contamination fécale de très faibles concentrations.

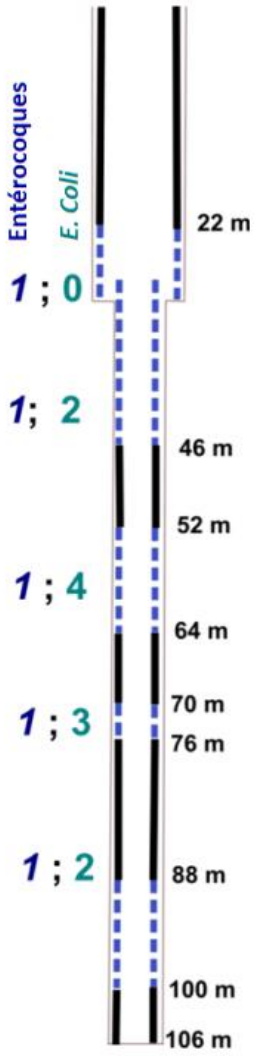


Figure 5-23 : Concentrations des Entérocoques et en *E. Coli* en UFC/100 ml (unités formant colonies) des échantillons prélevés à différentes profondeurs au sein du F1 en septembre 2011.

5.6.2 Discussion sur les indicateurs classiques

Les analyses microbiologiques réalisées sur les eaux brutes du Marseillon à différentes périodes confirment l'existence de contaminations fécales par la mise en évidence d'Entérocoques et d'E. Coli déjà rapportée par Oller en 1986 (pour la lagune) et des observations réalisées dans le cadre du suivi sanitaire de l'ARS.

Les différents points du Marseillon n'ont pas été prélevés le même nombre de fois ni forcément aux mêmes dates, cependant, il apparait que les eaux de la lagune sont les plus fréquemment sujettes à des contaminations fécales. Ceci semble cohérent avec le fait que la lagune est ouverte vers l'extérieur et qu'elle est donc davantage soumise aux contaminations provenant de la surface.

Les eaux des deux forages présentent également des traces de contamination fécale à plusieurs reprises mais avec des concentrations plus faibles mis à part pour le prélèvement du 21/08/12 dans le F2 qui présente un fort pic, qu'on ne mesure pas dans le forage F1 pour la même date. Ce résultat est intéressant car il montre d'une part, une différence entre les deux forages, que l'on peut rapprocher à une alimentation qui peut être différente ou bien à des temps de transferts différents. D'autre part, cet échantillon correspond à un temps sec, avec un niveau piézométrique très bas (38.7 m NGF), (lagune à sec, pas de prélèvement) et non pas à une période de crue. Or les observations issues des traceurs géochimiques et isotopiques ont principalement mis en évidence des « connexions » entre les eaux du Marseillon et la surface en période pluvieuse (crues des cours d'eau).

Toutefois, ces données de microbiologie sont cohérentes avec les observations faites sur les concentrations en élément majeurs qui montraient une variation des concentrations, notamment de nitrates, sur les eaux du F2 entre le 21/08/12 et le 23/08/12 (Figure 5-13).

Enfin, on constate que tous les échantillons correspondant à des périodes de crues des eaux de surface (janvier 2012, avril 2012 et janvier 2013), prélevés dans F1, F2 et SM sont caractérisés par la détection d'indicateurs classiques de contamination fécale, bien qu'à des concentrations très variable selon les points considérés (F1, F2 et SM).

La détection de ces micro-organismes implique que ces derniers soient vivants puisque la mesure repose sur une mise en culture. Or ces organismes, qui se développent dans les intestins des animaux à sang chaud, ont une durée de vie limitée une fois présents dans l'environnement (3 à 5 jours). Cela signifie donc que ces organismes sont transférés depuis la surface vers les eaux du Marseillon en moins de 5 jours. Ces résultats attestent donc de l'existence de transferts rapides entre les eaux de surface et les eaux du Marseillon. Au vu des concentrations, il apparait peu probable que cela concerne des débits très importants, mais une telle alimentation pourrait alors expliquer les variations journalières de géochimie mesurées sur l'ensemble des eaux du Marseillon (Figure 5-11, Figure 5-12, Figure 5-13 et Tableau 5-1).

Cependant, la nature de cette connexion n'est pas claire. Les concentrations supérieures des eaux de la lagune pourraient faire penser que ces contaminations ont lieu par des ruissellements en surface ou par des écoulements sub-souterrains depuis le lit du Laudon et la lagune. Les contaminations détectées dans les forages seraient alors potentiellement dues au pompage d'une partie de l'eau de la lagune. Cette hypothèse ne semble pas valable pour l'épisode du 21/08/12 puisque la lagune était à sec à cette date-là.

5.6.3 Résultats des marqueurs alternatifs (Bactéroidales et bactériophages)

Sur les échantillons présentés ci-dessus, en plus des marqueurs classiques, des marqueurs dits, « alternatifs » ont été recherchés. Ces marqueurs possèdent la particularité d'être spécifiques de leurs hôtes. Ainsi, lorsque les Bactéroidales sont retrouvés dans les eaux, des marqueurs spécifiques « humain », « porcin » ou « ruminant » peuvent être identifiés. Si leur concentrations sont supérieures à 10^4 copies/100mL alors leur présence est significative et renseigne sur l'origine de la contamination. Les bactériophages sont un autre type de traceurs microbiologiques. Leur génogroupe suit une distribution statistique entre une origine animale (GI et GIV) et humaine (GII et GIII).
Les résultats obtenus sur les eaux de la lagune (SM) et des forages F1 et F2 sont présentés dans la Figure 5-24).

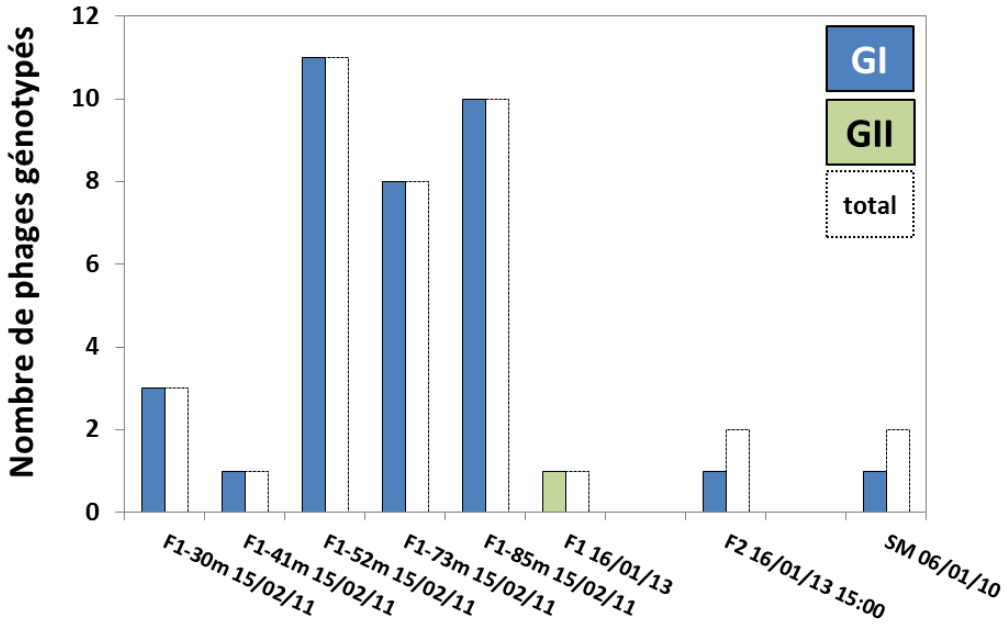


Figure 5-24 : Résultat du génotypage des phages détectés dans les eaux des forages F1 et F2 et de la lagune, les rectangles blancs correspondent aux nombres de phages détectés, les rectangles bleus correspondent aux nombre de phages de type GI et les rectangles verts correspondent aux nombres de phages de type GII.

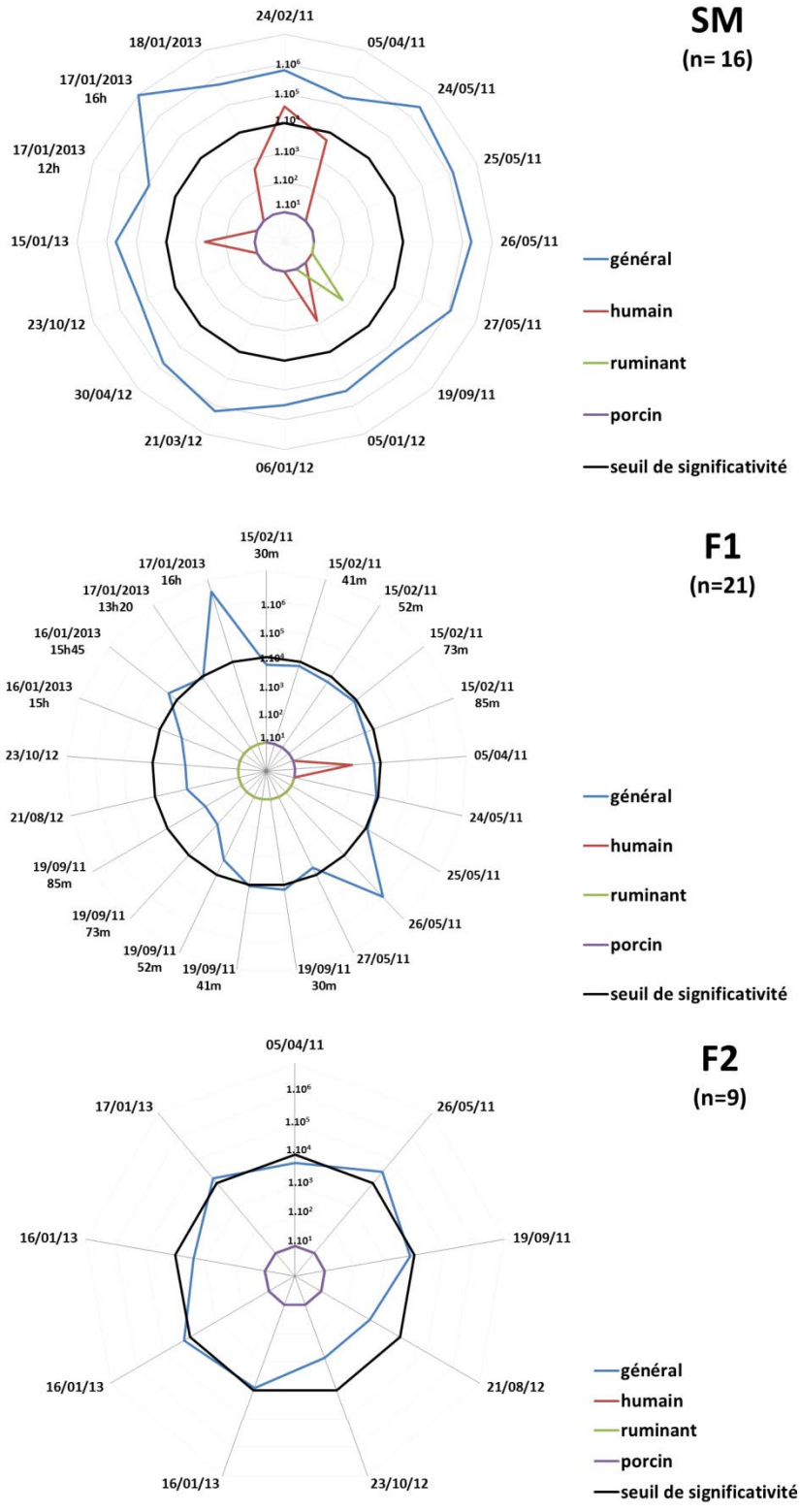


Figure 5-25 : Représentation des concentrations en Bactéroidales de type « humain », « ruminant » et « porcin » mesurés sur les eaux de la lagune (SM) et des forages F1 et F2. Le cercle noir en pointillés correspond au seuil de significativité, le cercle central correspond aux concentrations inférieures au seuil de détection, qui est variable.

La lagune du Marseillon

En ce qui concerne les Bactéroidales, les analyses réalisées sur les eaux de la lagune (SM) indiquent la présence de Bactéroidales de type « humain » à 5 reprises dans les eaux de la lagune, mais seul l'échantillon du 24/02/11 présente une concentration supérieure au seuil de significativité. Cette date correspond à un épisode de crue des eaux de surface. Un pic de Bactéroidale de type « ruminant » a également été mesuré, le 19/09/11 mais à une concentration de 10^3 copies/100mL, inférieure au seuil de significativité. Pour les phages, lors de la campagne de 06/01/12 (crue des eaux de surface), un phage de type GII a été détecté. Cependant, ce résultat peut être discuté car il repose sur le génotypage de seulement deux phages quand la littérature (projet MARQUOPOLEAU) en recommande 12 au minimum. Toutefois, malgré les faibles intensités de ces évènements, les marqueurs alternatifs semblent aller dans le sens d'une contamination fécale, faible, d'origine humaine dont la détection semble être favorisée en période de crues.

Le forage F1

Des Bactéroidales « humains » n'ont été détectés que sur l'échantillon du 05/04/11 à une concentration inférieure à la limite de quantification (< 1426 copies/100 mL). Aucun phage de type GII n'a été détecté. En revanche des phages de type GI ont été détectés et génotypés sur toutes les profondeurs du forage de la campagne de février 2011 bien qu'aucun Entérocoques ni *E. Coli* n'ai été détecté. Enfin, l'un des prélèvements de janvier 2013 a permis la détection d'un phage de type GI. Toutefois, si la présence de phages de type GII est un indice très robuste sur l'existence de contamination humaine, la seule présence de phages de type GI ne permet pas d'être aussi catégorique sur la nature de la contamination fécale des eaux. En effet, le GI correspond au génogroupe le plus résistant dans l'environnement.

Le forage F2

Aucun Bactéroidales spécifique n'a été détecté dans les eaux issues du forage F2, seul 1 phage de type GI a été mis en évidence dans un des échantillons du 16/01/13. Ces résultats ne permettent pas d'attester de la nature des contaminations fécales régulières mises en évidence par les marqueurs classiques (Entérocoques et E. Coli, Figure 5-22)

5.6.4 Résultats du test marqueurs « canards »

Lors de la dernière campagne, en janvier 2013, les échantillons ont pu faire l'objet d'une analyse supplémentaire visant à mettre en évidence la présence d'un marqueur spécifique d'une contamination fécale par des canards et poulets. Les résultats sont présentés sous forme de tableau (Tableau 5-3).

Tableau 5-3 : Synthèse des résultats du test de présence du marqueur de contamination fécale de type « canard » réalisé sur les échantillons de la campagne de janvier 2013 des eaux deF1, F2 et SM

Nom de l'échantillon	Date et heure du prélèvement	Résultats du test "canard"
SM	15/01/2013	positif
SM	17/01/13 12:00	negatif
SM	17/01/13 16:00	negatif
SM	18/01/13 10:40	positif
F1	16/01/13 15:00	negatif
F1	16/01/13 15:45	negatif
F1	17/01/13 13:20	negatif
F1	17/01/13 16:00	negatif
F2	16/01/13 12:30	negatif
F2	16/01/13 13:30	negatif
F2	16/01/13 15:45	negatif
F2	17/01/13 16:00	negatif

Pour l'ensemble des prélèvements issus des forages F1 et F2 le test s'est révélé négatif. Aucune contamination fécale d'origine « canard » n'a pu être mise en évidence. En revanche, sur 2 échantillons de la lagune, le test s'est révélé positif. En ce qui concerne la contamination d'origine « canard », il peut s'agir de contamination très localisée, due à la présence de volatiles sur la lagune même ou bien d'une contamination par les eaux de surface. En effet, le marqueur « canard » avait été détecté sur tous les échantillons du Laudon et du Gabas pour cette campagne (Tableau 3-6).

L'ensemble des résultats fournis par les traceurs microbiologiques permet de mettre en évidence des contaminations fécales d'origines humaines et animales à de très faibles concentrations. Ces faibles concentrations peuvent être dues à des temps de transferts trop longs, ne permettant pas la survie des microorganismes ou bien du fait de très faibles flux provenant de la surface vers le Marseillon. Néanmoins ces observations sont cohérentes avec les résultats de l'étude géochimique et isotopique qui montrent une influence des eaux de surface plus ou moins importantes en fonction du temps.

5.7 Conclusions sur le chapitre 5

Les eaux du Marseillon sont caractérisées par des variations saisonnières assez faibles des niveaux piézométriques et de l'ensemble des éléments géochimiques. Les concentrations en nitrate oscillent entre 21 et 26 mg/L pour l'ensemble des points de suivis (F1, F2 et SM). Néanmoins, les suivis journaliers réalisés à des périodes hydrologiques différentes dont des crues des cours d'eau, sur un, deux ou trois des points du Marseillon montrent des variations de la géochimie des eaux du Marseillon, du même ordre de grandeur que les variations annuelles pour certains éléments (variables en fonction des dates et des points observés). Enfin, les suivis horaires des eaux de la lagune réalisés pendant les crues de janvier 2012 et janvier 2013 indiquent un changement de faciès géochimique des eaux de la lagune vers des compositions des eaux de surface et notamment celles du Laudon en basses eaux.

La contribution des eaux de surface, et potentiellement celle du Laudon, semble être également confirmée par les compositions isotopiques des nitrates mesurées dans le F1, qui présentent des variations importantes entre un pôle caractérisé par des $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ compatibles avec celles de nitrates issus de l'azote des sols et un pôle fortement dénitrifié, compatibles avec celles mesurées dans le Laudon en période de basses eaux. Enfin, les marqueurs microbiologiques classiques ont mis en évidence des épisodes de contamination fécale des eaux (*E. Coli* et Entérocoques), ainsi que la présence de marqueurs spécifiques d'une contamination fécale d'origine humaine et animale à des concentrations très faibles (inférieures au seuil de significativité). Néanmoins, les différents outils utilisés convergent vers une hypothèse de connexion hydraulique entre les eaux du Marseillon et les eaux du Laudon.

Ces données, mises en parallèle de celles du chapitre 4 permettent de décrire les eaux du Marseillon comme étant issu d'un mélange entre un pôle profond, dont la concentration en nitrate est constante et un pôle superficiel avec des concentrations et des compositions isotopiques variables.

Chapitre 6 : Quantification de l’alimentation du Marseillon

Chapitre 6 : Quantification de l'alimentation du Marseillon

Les précédents chapitres ont permis d'élaborer des hypothèses de fonctionnement des différentes masses d'eau et notamment sur l'alimentation du forage F1 avec la contribution d'un pôle profond et d'un pôle de surface récent.

Ce chapitre a pour objectif d'intégrer l'ensemble de ces informations pour quantifier les contributions des différents réservoirs qui alimentent en eau et par conséquent en nitrates le Marseillon, et plus spécifiquement, le forage F1. Pour cela, les outils de datation, qui ont été présentés dans le chapitre 2 ainsi qu'un modèle de mélange basé sur des compositions isotopiques ont été utilisés.

6.1 Résultats des mesures de Datation (CFCs et SF6)

Les concentrations en CFC-11, CFC-12, CFC-113 et SF6 ont été mesurées en février et septembre 2011 sur les échantillons prélevés aux différentes profondeurs du forage F1 en collaboration avec la plateforme CONDATe Eau de l'Observatoire des sciences de l'Univers de Rennes. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 6-1.

Tableau 6-1: Concentrations des SF6 et CFC-12, CFC-11 et CFC-113 (en pptv) pour les campagnes de février et septembre 2011 sur les différentes profondeurs du forage F1

Date	Nom échantillon	Profondeur	SF6	CFC-12	CFC-11	CFC-113
		m	pptv	pptv	pptv	pptv
15-févr-11	F1-41	41	1.79	631.4	127.9	27.8
	F1-52	52	1.76	605.8	70.5	14.5
	F1-73	73	1.66	619.8	20.0	1.2
	F1-85	85	1.47	545.1	16.7	1.0
19-sept-11	F1-30	30	2.66	578.7	297.8	27.1
	F1-41	41	2.20	575.5	297.4	29.5
	F1-52	52	1.82	565.5	280.4	28.4
	F1-73	73	1.48	536.6	249.9	29.2
	F1-82	82	< LD	497.7	205.3	25.2

Les prélèvements réalisés au cours de ces deux campagnes présentent des résultats différents en ce qui concerne les CFCs avec, en février, des CFC-11 et CFC-113 très proches de la limite de détection pour les profondeurs 85 et 73 m alors qu'en septembre, les concentrations sont dans des gammes qui peuvent être utilisées pour calculer un âge (Tableau 6-1). Dans les deux cas, le CFC- 12 est en excès et est donc ininterprétable en termes d'âge. Pour les deux campagnes, les concentrations en SF6 diminuent avec la profondeur, et de façon plus marquée en septembre, avec à 85m, une concentration en SF6 inférieure à la limite de détection (<0.6 pptv).

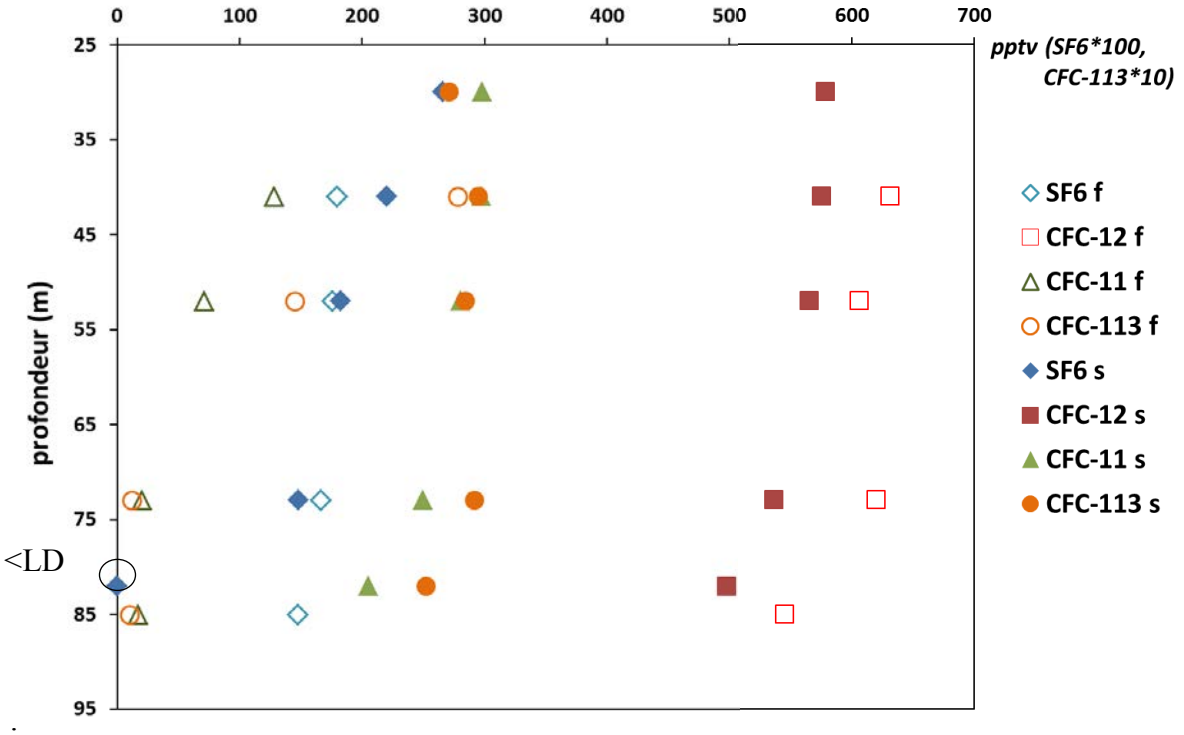


Figure 6-1: Représentation des concentrations en SF6, CFC-13, CFC-11 et CFC-112 (en pptv) aux différentes profondeurs de F1 en février (f) et septembre (s) 2011

L'absence de CFCs en profondeur lors de la campagne de février pourrait s'expliquer par deux phénomènes :

1) une dégradation des CFCs en février qui pourrait être due à des conditions plus réductrices du milieu en février qu'en septembre (chapitre 2, section 2.5.2)

2) un changement de réservoir contributif avec des masses d'eau et des mélanges différents selon la profondeur avec vraisemblablement la contribution d'une eau plus ancienne en février

La présence de SF6 en profondeur lors de la campagne de février va à l'encontre de l'hypothèse d'une eau très ancienne (> 60 ans) tandis que la mise en évidence d'une diminution importante du potentiel redox (de 250 à 23 mV entre 30 et 85m) rend possible une dégradation préférentielle des CFCs, les SF6 étant moins sensibles (Sebol *et al*., 2007). L'absence de mesure du potentiel Redox en septembre 2011 ne permet pas de valider cette hypothèse sur la deuxième campagne.
Malgré ces différences entre les deux campagnes, les concentrations en gaz dissous mesurées présentent une évolution cohérente avec la profondeur, plus ou moins marquée selon le gaz considéré et la date. Ceci témoigne de mélanges d'eaux d'âges différents, les eaux les plus récentes se trouvant en plus grande proportion en surface.

6.1.1 Calculs de mélanges

Dans le cas du Marseillon la notion d'âge des eaux n'a pas réellement de sens car les modèles utilisés pour les calculs d'âge supposent des écoulements de type piston, ce qui n'est pas toujours le cas avec les circulations dans des réseaux karstiques.
Les CFCs et SF6 sont alors utilisés comme traceurs d'une eau récente et permettent de calculer des proportions de mélange en utilisant les concentrations des traceurs deux à deux.
Seuls les résultats de la campagne de septembre 2011 sont exploitables et plus particulièrement les concentrations en SF6 et CFC-113. Elles sont représentées sur la Figure 6-2 en parallèle des concentrations atmosphériques mesurées depuis 1940.

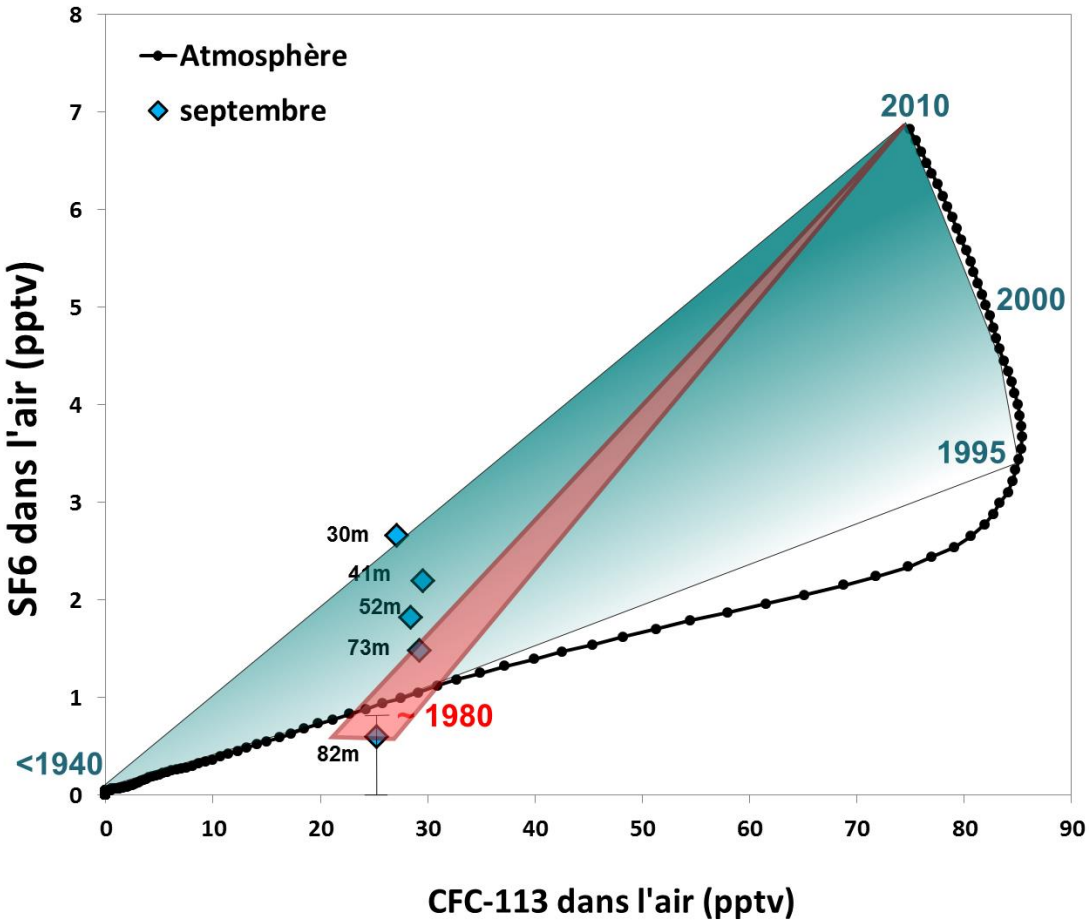


Figure 6-2 : Evolution des concentrations en CFC-113 et SF6 de l'air entre 1940 et 2010 (un point tous les 6 mois) et dans les eaux du forage F1 en septembre 2011. Les triangles de couleurs illustrent les deux hypothèses de mélanges pouvant être à l'origine de ces concentrations dans les eaux du F1.

A 82 m les concentrations en SF6 sont inférieures à la limite de détection, soit ≤ 0.6-0.8 pptv. Ce qui correspond à un âge apparent maximum de 1980.

Deux hypothèses sur l'âge apparent du pôle profond (>80 m) peuvent alors être présentées. Ces hypothèses sont issues des travaux réalisés avec l'équipe de Géosciences Rennes basé sur l'utilisation d'un modèle de mélange à 2 composantes.

- L'hypothèse n°1 (en rouge sur la figure 6-2) suppose que l'eau présente dans le F1 à 82 m est la plus ancienne du système. En considérant des concentrations en CFC-113 (20-25 pptv) et SF6 à 0.6-0.8 pptv, on peut lui attribuer une période d'infiltration dans le système dans les années 1980 dans une proportion calculée allant de 90 % (selon le CFC-113) à 70 % (selon le SF6) complété par une eau plus récente infiltrée au cours de l'année, dans des proportions de 10 à 30%

- L'hypothèse n°2 (en bleu sur la figure 6-2) est basée sur la participation d'une eau rechargée avant 1940 et donc dépourvue de CFCs et SF6. Il faut alors imaginer un mélange constitué à 60-75 % de cette eau ancienne complété par une eau infiltrée il y a 10-15 ans (1995-2000) dans des proportions allant de 25 à 40% selon les données des différentes campagnes de mesures.

6.1.2 Validation des taux de mélange

Les hypothèses sur les taux de mélange entre les différents pôles d'eaux susceptibles de contribuer à l'alimentation du F1 présentées ci-dessus ont été testées avec les concentrations en nitrates. La méthode consiste à vérifier si les âges et les proportions des eaux contributives données par les résultats sur les gaz dissous permettent de retrouver les concentrations en nitrate effectivement mesurées sur le F1.

Afin de caractériser les concentrations en nitrate des eaux rechargées aux différentes dates intervenant dans les hypothèses d'alimentation, nous utilisons les chroniques de concentrations en nitrate du Gabas mesurées à Montaut (données AEAG, Tableau 6-) en considérant, que le cours d'eau est représentatif de l'évolution des usages des sols et des pratiques agricoles et qu'il intègre une grande partie de ce qu'il se passe sur la zone d'étude du Marseillon.

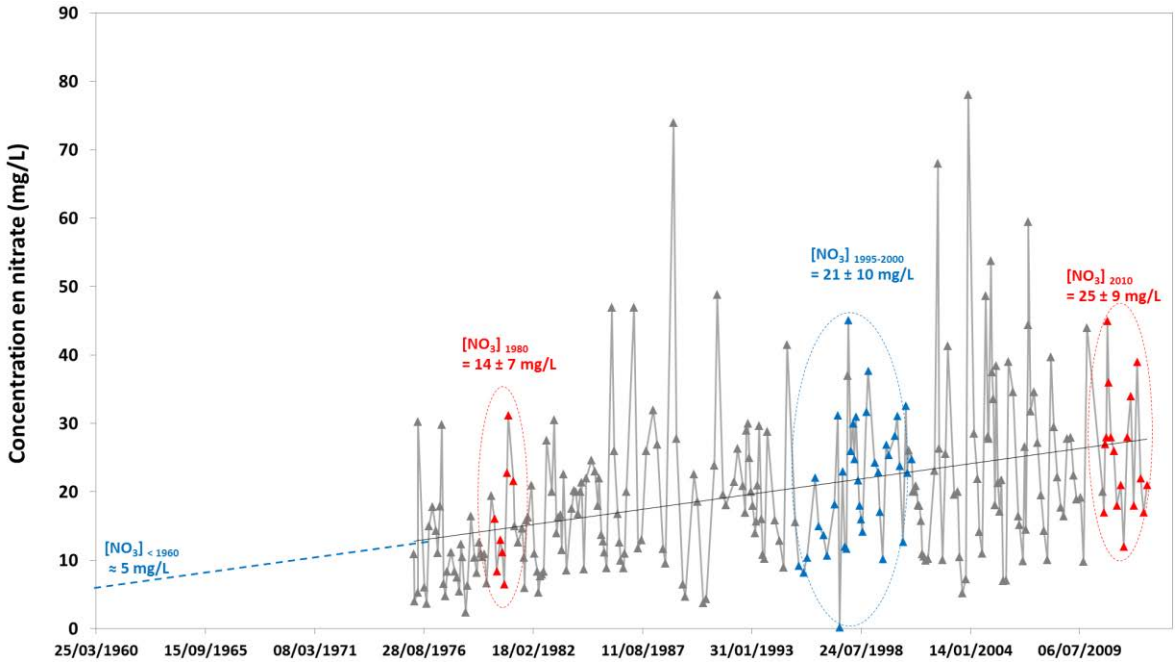


Figure 6-3 : Evolutions des concentrations en nitrate des eaux du Gabas mesurées à Montaut et concentrations moyennes (et écart type) des eaux de 1960 (estimées), de 1980, 1995-2000 et 2010.

On observe sur ce graphique une tendance à l'augmentation à long terme des concentrations en nitrates de la rivière avec les premières mesures en 1976 à 10.9 mg/L et une moyenne autour de 25 mg/L en 2012. Les variations saisonnières sont très marquées avec les concentrations minimales mesurées entre juin et octobre et les maximales de novembre à mars, les amplitudes annuelles sont fortes, généralement comprises entre 20 et 30 mg/L.

Les concentrations moyennes mesurées pour 1980, 1995-2000 et 2010 sont respectivement de 14 ± 7, 21 ± 10 et 25 ± 9 mg/L. En prolongeant la courbe de tendance jusqu'en 1960, on peut déterminer par lecture graphique une concentration d'environ 5 mg/L. Ce sont ces valeurs qui ont servi aux calculs de mélange à partir des proportions déduites des concentrations en SF6 et CFC-113 des échantillons de septembre 2011.
Ces valeurs ont été affectées aux proportions minimales et maximales de chaque pôle de mélange.

Hypothèse n°1 :

La première hypothèse indique la contribution majoritaire (de 90 à 70 %) d'une eau de 1980 et dans une moindre mesure (de 10 à 30%) d'une eau actuelle (> 2010). Les résultats des deux simulations sont présentés dans le Tableau 6-2.

Tableau 6-2 : Synthèse des calculs de mélanges réalisés avec les paramètres de l'hypothèse n°1

$[NO_3^-]$	Mesurées	Calcul n°1	Calcul n°2
Gabas 1980	14 ± 7 mg/L	90%	70%
Gabas > 2010	25 ± 9 mg/L	10%	30%
F1 à 82 m	19 mg/L	**15 mg/L**	**17 mg/L**

Les résultats montrent que calculs réalisés avec les valeurs moyennes des concentrations (Figure 6-3, Tableau 6-2) conduisent à des valeurs proches (15 et 17 mg/L) de celles effectivement mesurées sur le forage F1 à 82 m (19 mg/L). Toutefois, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer les concentrations en CFC-113 et SF6 mesurées dans les niveaux supérieurs de la colonne d'eau de F1.

Hypothèse n° 2 :

Pour la seconde hypothèse, les calculs prennent en compte une eau de plus de 60 ans dans des proportions allant de 60 à 75 %, dépourvue de CFCs et SF6 complétée avec une eau rechargée entre 1995 et 2000. L'ensemble des calculs sont présentés dans le Tableau 6-3.

Tableau 6-3 : Synthèse des calculs de mélanges réalisés avec les paramètres de l'hypothèse n°2 (* concentration déduite graphiquement)

$[NO_3^-]$	Mesurées	Calcul n°1	Calcul n°2
Gabas < 1940	5 mg/L*	60%	75%
Gabas 1995-2000	25 ± 9 mg/L	40%	25%
F1 à 82 m	19 mg/L	**11 mg/L**	**9 mg/L**

Les concentrations en nitrates calculées avec ces proportions et les âges considérés sont inférieures (11 et 9 mg/L) à celles mesurées dans le forage F1 à 82 m (19 mg/L). On peut alors conduire le raisonnement inverse, qui consiste à calculer la concentration nécessaire dans les eaux de 1995-2000 pour obtenir les 23.5 mg/L mesurés dans le forage F1 en gardant les autres valeurs (pourcentage de mélange et concentration égale à 5 mg/L pour une eau antérieure à 1960). Il vient alors, selon le pourcentage choisi (75/25 % ou 60/40 %), des concentrations en nitrates théoriques de 79 mg/L et 51 mg/L (pour la période 1995-2000). Ces concentrations apparaissent bien supérieures à celles mesurées sur le Gabas, particulièrement pour des eaux de 1995 à 2000. Cependant plusieurs prélèvements d'eaux superficielles de drains et de fossés ont montré des concentrations en nitrate de cet ordre-là (Figure 3-13) et pourraient expliquer les concentrations en nitrates des eaux du F1. Les cours d'eau seraient alors déjà largement dénitrifiés, comme l'ont montré les compositions isotopiques des nitrates du Gabas et du Laudon. La recharge de l'aquifère en dehors du bassin versant du Gabas, avec des cours d'eau davantage contaminées par les nitrates ne peut être exclue.

Cette hypothèse n°2 permet d'expliquer les concentrations en CFC-113 et SF6 des différents prélèvements du forage F1, avec une composante de plus en plus récente en allant vers la surface. En effet, le prélèvement réalisé à 30 m semble résulter de la contribution d'une eau actuelle (>2010).

Indépendamment des deux hypothèses présentées ci-dessus (Figure 6-2), des calculs de proportions ont été réalisés afin de quantifier la contribution d'une eau de 2010 à l'alimentation des différentes profondeurs en utilisant un modèle à deux pôles « ancien » et « actuel ».

Pour le pôle « ancien », deux simulations ont été faites en fonction de l'âge potentiel de l'eau à 82 m (basé sur les concentrations en SF6 et CFC-113). Le pôle « actuel » correspond à une eau de 2010. Les résultats de ces simulations sont présentés dans le Tableau 6-4.

Tableau 6-4 : Calculs des pourcentages d'eau de 2010 aux différents niveaux prélevés calculés à partir des concentrations en SF6 d'un pôle « ancien » et d'un pôle récent.

		Simulation 1	Simulation 2
pole ancien à 82 m	[SF6] pptv	0,6	0,83
	année	limite analytique	1980
eau récente	[SF6] pptv	7,04	7,04
	année	2010	2010
pourcentage d'eau récente à la profondeur :	30 m	32%	29%
	41 m	25%	22%
	52 m	19%	16%
	73 m	14%	10%
	82 m	0%	0%

Les différentes simulations donnent des résultats similaires avec une valeur proche de 0% d'eau de 2010 à 82 m jusqu'à environ 30% à 30 m. Cependant, pour utiliser ces pourcentages il faut garder à l'esprit qu'il s'agit de prélèvements qui intègrent à chaque fois l'ensemble de la colonne d'eau sous-jacente (prélèvements sans « packers ») ainsi que de l'existence de circulations entre la parois rocheuse et le tubage (absence de cimentation).

Il est important de noter que les diagraphies de production en pompage avait permis d'estimer qu'environ 80 % du débit total produit par le F1 proviennent des 50 premiers mètres (Tableau 4-4). La contribution d'une eau actuelle à l'alimentation du forage F1 est donc significative.

Au vu de ces résultats, obtenus sur la campagne de septembre 2011, il apparaît que si l'hypothèse n°1 semble pouvoir expliquer les concentrations en CFC-113 et SF6 mesurées à 82 m, elle ne permet pas d'expliquer celles des niveaux supérieurs.
L'hypothèse n°2 qui présente un mélange entre une eau rechargée avant les années 1940 et d'une composante de plus en plus récente, dans des proportions croissantes, à mesure qu'on se rapproche de la surface permet d'expliquer les concentrations en gaz dissous observées dans le forage F1 mais nécessite une source de nitrate ayant des concentrations supérieures à celles mesurées dans les cours d'eau. De telles concentrations ne sont toutefois pas incohérentes avec celles mesurées sur les différents drains et fossés rencontrés dans la zone d'étude.

Ce mélange de composantes avec des temps de séjour variables (< 1940 jusqu'à 2011) témoigne de l'alimentation complexe du Marseillon qui résulte, d'une part de son rôle d'exutoire à l'échelle régionale et de la circulation des eaux souterraines dans des porosités différentes : matricielles et karstiques (Delbart *et al.*, 2014).

La grande proportion d'eau plus ancienne (> 60 ans) circulant dans la porosité matricielle des carbonates pourrait alors expliquer l'important « effet tampon » observé sur les concentrations en nitrates et les niveaux piézométriques de la source du Marseillon à une échelle annuelle, voir pluriannuelle. Tandis que les 30 % d'eau actuelle circulant potentiellement dans le réseau karstique pourraient être la cause des variations journalières et horaires mises en évidence sur les eaux du Marseillon ainsi que de la présence de micro-organismes.

6.2 Calculs de mélanges basés sur les $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des nitrates

Les résultats d'isotopie du $\delta^{15}N$ et du $\delta^{18}O$ des nitrates ont permis d'identifier des pôles distincts contribuant à l'alimentation en eau et en nitrate de la source du Marseillon. Les proportions de chacun de ces pôles ont été évaluées grâce à l'utilisation d'un modèle de mélange bayésien qui utilise les valeurs de $\delta^{15}N$ et du $\delta^{18}O$ des pôles potentiels identifiés et du mélange considéré.

6.2.1 Principe du modèle SIAR

Il s'agit d'un modèle statistique dénommé SIAR (Stable Isotope Analyses in R = Analyse des isotopes stables sous R) qui se base sur un réseau bayésien (méthode d'inférence permettant de calculer la probabilité d'un évènement à partir d'autres évènements déjà évalués) pour calculer des proportions de chacun des pôles à la composition d'un mélange (Peterson et Fry, 1987 ; Bugalho *et al*., 2008; Moore et Semmens, 2008 ; Xue *et al*., 2009 ; El Gaouzi *et al.*, 2013). Il utilise les moyennes et les écarts types en $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ de chaque pôle potentiel de nitrate identifié ainsi que les $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ du mélange considéré (ex : un forage ou une source). Le calcul de mélange s'appuie sur cette équation :

$$\delta_M = f_1 * (\delta_1 + \gamma_1) + f_2 * (\delta_2 + \gamma_2) + \dots f_n * (\delta_n + \gamma_n)$$

$$\text{où } f_1 + f_2 + \ldots f_n = 1$$

Avec $\delta_{M,}$ la signature isotopique du mélange, δ_i la composition isotopique du pôle i, f_i, le pourcentage de contribution du pôle i dans le mélange M et γ_i le fractionnement isotopique au sein de chaque pôle.

La sortie de ce modèle se fait sous la forme de gammes de pourcentages de contribution de chacun des pôles au sein du mélange. Le modèle ne tient pas compte des concentrations en nitrates pour réaliser ces calculs, ainsi les proportions proposées par le modèle peuvent par la suite être testées avec les concentrations des pôles afin de valider les résultats et du mélange (El Gaouzi, 2011 ; El Gaouzi *et al*., 2013).

Dans cette étude le SIAR a été utilisé pour quantifier les contributions de différents pôles potentiels de nitrates à l'alimentation du Marseillon, pôles identifiés préalablement grâce à l'approche multi-traceurs.

6.2.2 Choix des données d'entrées

Le modèle SIAR a été appliqué sur les valeurs isotopiques mesurées dans le F1 car c'est le point du Marseillon le mieux caractérisé à la fois par les données isotopiques et de datation. Etant donné les différences de comportements entre les périodes « sèches » et les périodes « pluvieuses » (qui se traduisent sur le terrain par des crues des cours d'eau), l'analyse a été menée séparément sur 18 échantillons de F1 en période sèche et sur 3 échantillons en période pluvieuse, correspondant aux crues de novembre 2011 et janvier 2013.

Les pôles de nitrates ont été choisis par rapport aux conclusions construites à partir des différents types de traceurs. D'après les différents outils utilisés, les nitrates mesurés sur le forage F1 semblent résulter du mélange de 2 principaux pôles : dit « ancien/profond » et « récent/surface ». Le pôle ancien antérieur à 1940 ne peut pas être utilisé ici car ces eaux-là sont par définition dépourvues de nitrates. Nous avons donc travaillé ici avec les différentes masses d'eau présentées dans les chapitres 3, 4 et 5.
Le pôle profond est ici représenté par les eaux souterraines régionales, collectées au cours de l'été 2011. Ces forages sont caractérisés par des $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ très variables qui s'organisent en deux groupes nommés ESR1et ESR2 (Figure 4-13, Figure 5-20).

- les eaux d'ESR1 ont des $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ correspondant aux valeurs maximales rencontrées sur le F1 (hors période de crue). Parmi ces échantillons, seuls Eyres-Moncube et Montaut **(ESR1c)** ont été sélectionnés car ils présentent des concentrations en nitrate supérieures à celles du Marseillon (au contraire de Banos par exemple) et sont donc davantage susceptibles de représenter une source de nitrate pour les eaux de F1.

- les eaux souterraines **ESR2** du Dano-Paléocène dont les $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ correspondent aux valeurs minimales rencontrées sur le F1. La moyenne et l'écart type ont été calculés sur les sept forages (et sources) de ce groupe.

Les eaux du Laudon ont été choisies pour représenter le pôle « récent/surface » car elles intègrent spatialement et dans le temps les sources et processus qui existent en surface et qui sont susceptibles de contribuer à l'alimentation en eau et donc en nitrates, des eaux pompées dans le forage F1. Les $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ du Laudon sont différents entre les périodes de basses eaux et les épisodes de crues (Figure 3-15Tableau 6-4). Afin de bien distinguer l'influence des périodes de charge des cours d'eau par rapport aux niveaux plus bas, les compositions isotopiques des nitrates du Laudon ont été séparées en deux groupes :

- les eaux du Laudon en périodes de basses eaux « étiage » (**laudonE**, n=15), qui correspondent aux $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ les plus enrichis et qui attestent de dénitrification en surface, potentiellement au sein de la nappe perchée des formations des sables fauves ;

- les eaux du Laudon en crues (**laudonC**, n=7), qui présentent les $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ les plus faibles et qui représentent les nitrates présents sur les surfaces exposées au ruissellement.

Tableau 6-4 : valeurs moyennes et écart-types des compostions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates des quatre pôles considérés, entrés dans le modèle SIAR.

Pôles	codes figures	n	$\delta^{15}N$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)
Laudon en crue	laudonC	7	10.0 ± 1.1	5.9 ± 0.3
Laudon en étiage	laudonE	15	11.6 ± 1.6	7.3 ± 1.3
Montaut & Eyres-Moncube	ESR1c	2	9.4 ± 0.0	6.4 ± 0.1
ESR groupe 2	ESR2	7	6.9 ± 1.0	3.8 ± 0.5

Pour ces pôles, aucun fractionnement isotopique associé (γ) n'a été introduit dans le modèle car les pôles considérés ne sont pas des pôles « purs » et intègrent déjà les différents processus liés à ces nitrates et responsables de leurs concentrations.

L'ensemble de ces données isotopiques utilisées en entrée du modèle est représenté sur la Figure 6-4.

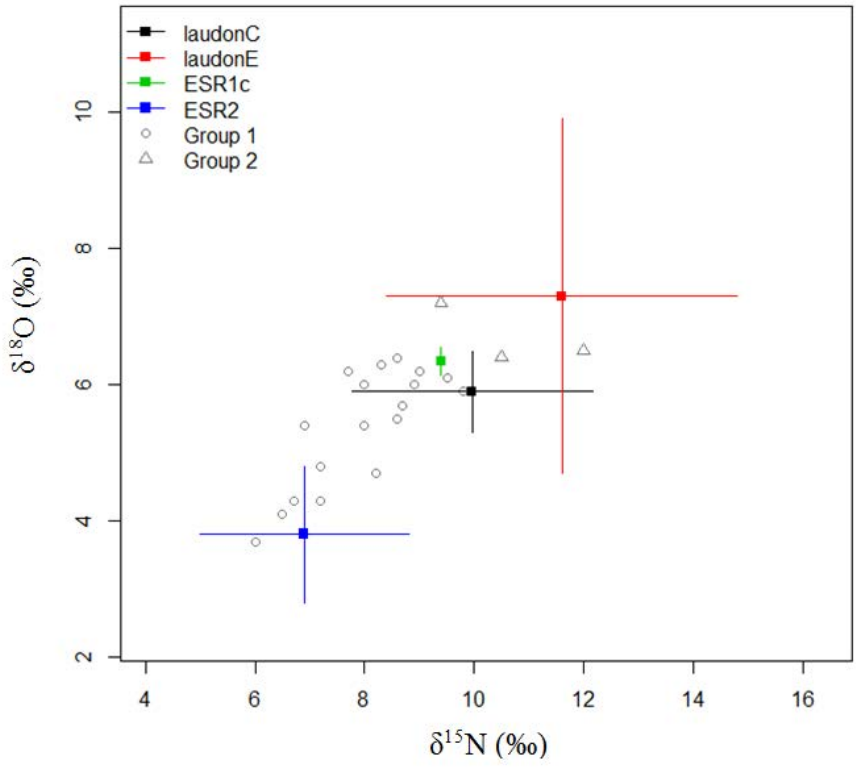


Figure 6-4 : $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des nitrates mesurés dans le forage F1 en période sèche (Group 1, ronds blancs) et périodes de crues des eaux de surface (Group 2, triangles blancs) et moyennes et écart types des pôles potentiels de nitrates considérés

6.2.3 Résultats du modèle

La contribution de chacun de ces pôles à l'alimentation en nitrate des eaux du F1 est représentée ci-dessous par des diagrammes en boites (Figure 6-5). Pour un pôle donné, les différentes boîtes représentent respectivement la distribution des 95, 75 et 50 % des échantillons. Pour la suite de la discussion, les proportions correspondant à 50% seront considérées.

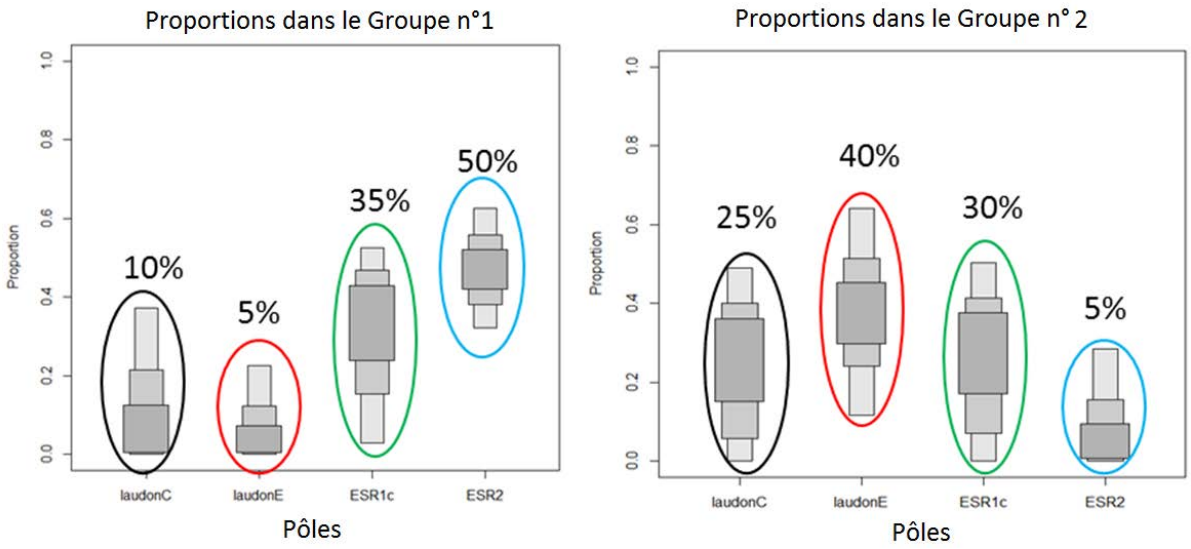


Figure 6-5 : Distribution des proportions de contributions relatives de chaque pôle à l'alimentation en nitrate des eaux de F1 en période sèche (groupe 1) et en période de crues des eaux de surface (groupe 2). Les différents rectangles emboités correspondent (du plus grand au plus petit) à la distribution de 95 %, 75% et 50 % des échantillons.

- Pour les échantillons de F1 en période sèche (groupe 1, Figure 6-5), ce sont les nitrates de type « eaux souterraines » qui participent majoritairement. Les nitrates des eaux du groupe ESR2 montrent une contribution de 45 à 55 % et ceux d'Eyres-Moncube et Montaut de 25 à 40%. Les nitrates de type « surface » ne participent qu'à moins de 10 % pour le pôle « Laudon en crue » et moins de 5 % pour celui du « Laudon en étiage ». Cela semble cohérent avec la forte corrélation observée entre les concentrations en nitrates et la conductivité des eaux du Marseillon (Figure 5-9). Les circulations souterraines représentent donc la contribution majoritaire à la présence de nitrates dans les eaux du Marseillon.

- En période pluvieuse (Figure 6-5), ce sont les nitrates du pôle « Laudon en étiage » qui devient le pôle le plus influent avec une contribution allant de 30 à 50 % tandis que, le pôle « Laudon en crue » et ESR1c (Eyres-Moncube et Montaut) montrent des contributions similaires, allant de 15 à 35 %. Le pôle ESR2 ne contribue plus qu'à moins de 10 % pour ces trois échantillons.

Ces différences de contributions entre les deux périodes sont cohérentes avec les observations faites dans le chapitre 5 sur la base des données de chimie (Figure 5-16) et isotopiques (Figure 5-20). Afin de valider les proportions obtenues en sortie du modèle pour chaque pôle, les concentrations en nitrate mesurées dans les eaux du F1 (hors et pendant les périodes de crues) sont comparées avec celles calculées à partir des résultats du modèle.
Les résultats du modèle ainsi que les valeurs utilisées pour la validation des résultats, sont présentés dans le Tableau 6-5.

Tableau 6-5 : Valeurs moyennes et écart-types des concentrations en nitrate observées dans les 4 pôles considérés dans le mélange testé par le modèle SIAR et gamme de pourcentages de contributions de ces pôles à l'alimentation en nitrate des eaux du forage F1 du Marseillon pour les périodes sèches (Groupe 1) et les périodes de crues des cours d'eau (Groupe 2) issues du modèle.

Pôles	n	[NO3] (mg/L)	Contributions calculées	
		moyenne	F1 "sec"	F1 "crue"
Laudon en crue	7	**26.9 ± 8.9**	**0 - 10 %**	**15 - 30 %**
Laudon en étiage	15	**24.2 ± 4.5**	**0 - 5%**	**30 - 50%**
Montaut & Eyres-Moncube	2	**33.2 ± 6.6**	**25 - 40 %**	**15 - 35 %**
ESR groupe 2	7	**12.4 ± 3.1**	**45 - 55 %**	**0 - 10 %**

Pour le premier groupe correspondant aux périodes « sèches », en considérant, les concentrations moyennes des différents pôles et en faisant varier les pourcentages de contribution de chacun, on obtient une concentration minimale en NO_3^- de 20.7 mg/L et maximale de 22.7 mg/L pour le F1 quand les mesures indiquent une concentration réelle de 23.7 ± 1.3 mg/L. On peut donc considérer que pour ce groupe, les valeurs indiquées par le SIAR sont cohérentes et peuvent être validées.

Pour le deuxième groupe, correspondant aux échantillons du forage F1 lors des périodes de crues des eaux de surface, les concentrations obtenues par calcul vont de 25 à 28.2 mg/L tandis que la concentration moyenne mesurée sur les eaux du F1 pour ce groupe est de 23 ± 1.2 mg/L. Cette différence entre les valeurs calculées et mesurées pour le groupe 2, peut facilement s'expliquer par le fait que les $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ attribués aux pôles souterrains dans cette simulation correspondent à un échantillonnage unique ayant eu lieu en période sèche (été 2011). Il est tout à fait raisonnable de supposer que les compositions isotopiques des eaux souterraines d'ESR2 et ESR1c auraient été différentes dans des conditions pluvieuses et de crue des cours d'eau.

A ce stade, l'absence de suivi temporel de la chimie et des isotopes des nitrates des eaux souterraines régionales ne permet pas d'obtenir une meilleure quantification de la contribution respective des différents pôles de nitrate. De plus, si le pôle « récent » est facilement accessible, le pôle « ancien » circulant dans la porosité matricielle n'a pas été caractérisé. Sa concentration en nitrate ainsi que la composition isotopique de ces nitrates permettraient de mieux contraindre le modèle de mélange.

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

Les eaux souterraines sont la principale source d'alimentation en eau potable dans le bassin de l'Adour. La qualité de cette ressource est donc primordiale. Par conséquent, la protection des eaux souterraines contre toute forme de pollution est un enjeu d'intérêt majeur. Avec l'augmentation des activités humaines, du fait de l'intensification de l'agriculture notamment, les concentrations en nitrate dans les eaux souterraines deviennent une menace pour la qualité des eaux distribuées. Déterminer l'origine de ces nitrates est alors une première étape indispensable vers une gestion raisonnée des ressources en eaux

L'objectif de ce travail était de tester la faisabilité d'une approche multi-traceurs pour la détermination de l'origine des nitrates dans les eaux souterraines. Elle s'appuie sur l'étude de la source karstique du Marseillon située dans le département des Landes (Sud-Ouest de la France). Cette ressource en eau potable primordiale pour la région sud-Adour correspond à l'exutoire naturel des calcaires du Crétacé qui affleurent au sommet de l'anticlinal d'Audignon. Le rôle de la structure d'Audignon en tant que zone de recharge et zone d'émergence de grands aquifères régionaux n'est pas encore bien compris.

L'usage du sol agricole de la zone d'étude et la présence de calcaires karstifiés à l'affleurement constituent potentiellement des sources multiples (engrais minéraux et organiques, effluents d'élevage et eaux usées domestiques) et des voies de transfert favorisées de la surface vers les eaux souterraines.
Une stratégie d'échantillonnage à différentes échelles spatiales et temporelles a été menée entre octobre 2010 et janvier 2013 sur les eaux du Marseillon, mais aussi sur les eaux souterraines et superficielles régionales.

Outre les outils classiques (hydrodynamique, hydrochimie), l'originalité de ce travail repose sur le couplage d'outils isotopiques ($\delta^{15}N\text{-}NO_3$, $\delta^{18}O\text{-}NO_3$ et $\delta^{11}B$) et de marqueurs microbiologiques (bactériophages et Bactéroidales) pour la caractérisation de l'origine des nitrates, complété par l'estimation des temps de transfert par la datation des eaux (CFCs et SF6).

Synthèse des résultats

La nature et la dynamique des nitrates du **compartiment de surface**, susceptible d'alimenter la source du Marseillon, ont été caractérisées. Les compositions isotopiques des différents pôles potentiels de nitrates (engrais, eaux usées domestiques, sols, déchets organiques) ont été utilisées dans le but de caractériser plus finement les sources. En s'appuyant sur ces résultats, il apparait que les nitrates des eaux de surface provenant des deux rivières les plus proches du captage, le **Laudon et le Gabas**, sont issus de la nitrification de déchets organiques, soumis par la suite à un processus de dénitrification dont l'ampleur varie dans le temps. Les valeurs les plus élevées de $\delta^{15}N$ (>11‰) et $\delta^{18}O$ (> 7‰), sont mesurées pendant les basses eaux et témoignent d'une alimentation par des eaux significativement dénitrifiées pouvant provenir des nappes souterraines superficielles par exemple les formations aquifères des sables fauves (rencontrées sur les affleurements calcaires et les sols). Les valeurs les plus faibles de $\delta^{15}N$ (< 11‰) et de $\delta^{18}O$ (< 7‰), rencontrées pendant les hautes eaux, indiquent une contribution d'une eau moins dénitrifiée pouvant correspondre au lessivage des surfaces agricoles (augmentation des concentrations en K^+ et des PO_4^{3-}). L'analyse isotopique du bore, présent à de faibles concentrations (<12µg/L) et caractérisé par des $\delta^{11}B$ élevés (23.1 ± 3.3 ‰) n'a pas permis de discriminer une origine animale ou humaine de ces nitrates. Les marqueurs microbiologiques ont mis en évidence des contaminations fécales mixtes, d'origine humaine et animale.

Le comportement biogéochimique du Marseillon a été replacé dans un contexte **plus régional** (comparaison avec d'autres forages de l'anticlinal) pour la période estivale de 2011. Les chroniques de concentrations en nitrate des différents forages ont montré que les eaux du Marseillon sont caractérisées par des concentrations relativement stables et intermédiaires (≈ 25 mg/L) par rapport aux autres forages (de 18 mg/L à Banos à 39 mg/L à Montaut). Ceci semble indiquer la contribution d'une eau potentiellement moins chargée en nitrate. Ce pôle a pu être approché par l'étude des différents niveaux captés par le forage F1 (106 m de profondeur) qui a montré une diminution des concentrations en nitrate vers les niveaux les plus profonds, associée à la diminution du rapport Ca/Mg pouvant être attribuée à un temps de résidence plus important de cette eau dans des réservoirs dolomitiques.

La caractérisation géochimique des **eaux du Marseillon (F1, F2 et SM)** a permis d'observer des variations journalières pouvant être du même ordre de grandeur que les variations saisonnières mettant ainsi en évidence des temps de transfert rapides au sein de l'aquifère. Lors de deux épisodes de crues, le suivi horaire des eaux de la lagune a permis de mettre en évidence des variations géochimiques pouvant être attribuées à l'influence des eaux de surface de la même nature que les eaux du Laudon en période de basses eaux. Les nitrates mesurés dans le forage F1 présentent des compositions isotopiques variables, traduisant une alimentation par des eaux plus ou moins dénitrifiées, compatibles avec les variations mesurées en surface. Enfin, des micro-organismes indicateurs de contamination fécale d'origine humaine et animale détectées à des concentrations faibles (inférieures au seuil de significativité) semblent confirmer l'impact des eaux de surface et potentiellement du Laudon.

La mesure des gaz dissous (CFCs et SF6) aux différents niveaux crépinés du forage F1 a permis de quantifier la contribution de ces pôles « profond » et « superficiel ». Ainsi, ces traceurs ont mis en évidence une eau relativement ancienne, avec une recharge antérieure aux années 1940, dépourvues de CFCs, SF6 et de nitrates, dans une proportion allant de 60 à 75 % de l'alimentation du forage. Les 40-25 % restants correspondent à de l'eau plus ou moins récente rechargée entre 1995 et 2011 en fonction des profondeurs considérées. Cette proportion d'eau récente peut alors expliquer les variations journalières (et horaires observées dans la lagune) de la géochimie des eaux du Marseillon et la présence de micro-organismes dans l'ensemble des eaux du Marseillon. Cet apport récent proviendrait des eaux de surface, probablement via des connexions karstiques et de façons plus marquées lors des épisodes de crues. Ces nitrates semblent être issus de la nitrification de déchets organiques de type fumiers ou eaux usées domestiques ou animale (compositions isotopiques des nitrates et indicateurs microbiologiques).

En utilisant une approche locale avec des outils différents de ceux habituellement employés dans les études hydrogéologiques à grande échelle, ce travail contribue également à la compréhension des processus de recharge des aquifères captifs du bassin Aquitain. Il apporte des éléments de réponse quant à l'influence quantitative et surtout qualitative des zones d'affleurements des calcaires du Crétacé et du Paléocène dans l'écoulement général du bassin qui constitue une ressource majeure en eau potable de France.

Perspectives

Cette méthodologie originale pourrait être complétée par une approche hydrodynamique menée à un pas de temps infra-journalier sur les débits de la source du Marseillon et ceux du Laudon afin de quantifier les transferts de l'un vers l'autre dans des conditions hydrologiques différentes. Cela nécessiterait l'installation d'une station hydrologique sur le Laudon, chose que nous n'avons pas été en mesure de mettre en place pour la durée de la thèse.

Un projet de traçage artificiel avait été envisagé afin de tester l'existence d'une connexion hydraulique entre le Laudon et la source du Marseillon en injectant un traceur coloré dans les eaux du Laudon. Cette opération n'a pu être réalisée en raison des fortes contraintes liées à la production et la distribution d'eau potable. Toutefois, le protocole qui avait été préparé est disponible en Annexe 4.

La caractérisation de l'eau circulant dans la porosité matricielle de l'aquifère et alimentant les niveaux les plus profonds du forage F1 serait une valeur précieuse afin d'affiner les calculs de mélanges contribuant à l'alimentation du Marseillon. Des carrotages dans les réservoirs en question pourraient permettre d'accéder à cette eau (par broyage) et d'en déterminer les concentrations en nitrates et si de leur composition isotopique. Des mesures de datation de ce pôle profond seraient également très intéressantes pour comprendre non seulement le mode d'alimentation du Marseillon mais aussi son rôle d'exutoire à l'échelle régionale. L'utilisation de ^{14}C pourrait être envisagée.

L'adsorption du bore sur les argiles a réduit l'intérêt de ce traceur dans notre cas du fait du fractionnement isotopique engendré. Des tests d'adsorption du bore dans des colonnes d'eau contenant de l'argile seraient très intéressants à mener afin de pouvoir quantifier l'influence de ce phénomène à la fois sur les compositions isotopiques et sur les concentrations dans la phase liquide résiduelle.

Enfin, cette méthodologie pourrait être testée, voir adaptée, sur d'autres contextes hydrogéologiques qui présenteraient des problématiques vis-à-vis des nitrates et préférentiellement des transferts rapides depuis la surface.

Limites et transférabilité

L'approche spatio-temporelle à plusieurs échelles et les différents outils utilisés sont repris ici afin d'en apporter une vision éclairée et d'élaborer les premiers lignes d'une approche méthodologique pouvant être repris et adapté dans d'autres contextes.

- **L'approche temporelle** à différents pas de temps a permis d'observer des fonctionnements mettant en jeu des vitesses de circulation différentes. Néanmoins, afin de mieux caractériser la variabilité journalière des eaux du Marseillon, *des prélèvements journaliers sur plus de dix jours réalisés sur les trois points (F1, F2 et SM) permettraient de comparer les caractéristiques des différents niveaux recoupés.* Les suivis horaires de la qualité des eaux de la lagune en période pluvieuse ont mis en évidence une alimentation différente des eaux de la lagune. Cependant, l'utilisation de préleveurs automatiques ne permet pas de mesurer tous les paramètres habituellement mesurés en cas de prélèvement « manuel » (T°, pH, HCO_3^-). Ceci rend les comparaisons entre période de pluies et périodes sèches un peu plus délicates. *Par ailleurs, un suivi sur les eaux des forages pendant ces périodes de pluvieuses pourrait permettre une comparaison des contributions superficielles entre les différents points du Marseillon.*

  - A favoriser : les prélèvements synchrones entre les différents points de suivi, sur plusieurs jours successifs, en période sèche et en période de crue des cours d'eau.

- **L'approche spatiale** visait à comparer le Marseillon avec les forages présents à l'échelle de l'anticlinal. Pour des raisons d'exploitation des forages, seules les périodes d'irrigation ont pu être échantillonnées. Cela ne permet pas d'observer l'évolution de la géochimie en fonction des variations de la piézométrie, ni de la confronter à l'évolution temporelle des eaux du Marseillon.

  - A favoriser : des prélèvements plus réguliers, correspondant à différentes conditions hydrologiques sur un nombre plus restreint de forages.

- A l'échelle locale, les diagraphies et les prélèvements aux différentes profondeurs du forage F1 a permis d'identifier puis de caractériser les différents pôles alimentant le forage. Néanmoins, l'utilisation d'une pompe immergée n'a pas permis d'isoler les différents niveaux de crépines.

    - A favoriser : l'utilisation d'un système de « packer » pour des prélèvements à différentes profondeurs.

- L'utilisation des **isotopes du nitrate et du bore** s'est appuyée sur l'identification et la caractérisation préalable des différents pôles potentiels de nitrate de la zone d'alimentation de la source du Marseillon. Le but étant de resserrer au maximum les larges gammes rencontrées dans la bibliographie et de coller au mieux au contexte local et régional.

    - A favoriser : l'identification et la caractérisation des pôles de nitrate et de bore et des conditions pouvant favoriser des fractionnements isotopiques et en particulier l'influence de la présence d'argile pour le bore.

- La recherche et la caractérisation des **indicateurs microbiologiques alternatifs** (Bactéroidales et bactériophages) permettant d'identifier différentes sources de contaminations fécales, ont été utilisées dans le cas du Marseillon car des épisodes de contamination fécale sur les eaux brutes avaient été observés par divers suivis (présence d'*E.Coli* et Entérocoques). Les faibles concentrations en indicateurs classiques et alternatifs mesurées sur le Marseillon peuvent s'expliquer par la faible proportion d'eau récente mise en évidence dans l'alimentation de la source (10 à 30%).

    - A favoriser : la recherche de marqueurs classiques dans un premier temps, puis des indicateurs spécifiques.

- Les concentrations en **gaz dissous CFCs et SF6** ont été utilisées dans cette étude car la littérature faisait état de rajeunissement des eaux au niveau de l'anticlinal d'Audignon. Les concentrations qui ont été mesurées aux différentes profondeurs du forage F1 correspondent à deux périodes hydrologiques semblables. Les mêmes mesures réalisées en période de crue permettraient alors d'identifier et de quantifier l'apport superficiel. La

caractérisation du potentiel redox du milieu permet d'identifier les conditions favorables à la dégradation des CFCs.

- A favoriser : Les mesures de CFCs et SF6 pendant des périodes hydrologiques extrêmes à coupler avec des mesures de potentiel redox simultanées.

Dans le cas d'un autre captage faisant face à une problématique de contamination en nitrate certaines étapes et certains outils qui ont été utilisés dans ce travail pourront être repris tandis que d'autres ne présenteront pas d'intérêt. Ces étapes ont été synthétisées sous la forme d'un algorithme (Figure C-1) qui a pour objectif d'être un nouvel outil pratique pour la définition de la stratégie d'étude de l'origine des NO_3^- dans les eaux souterraines.

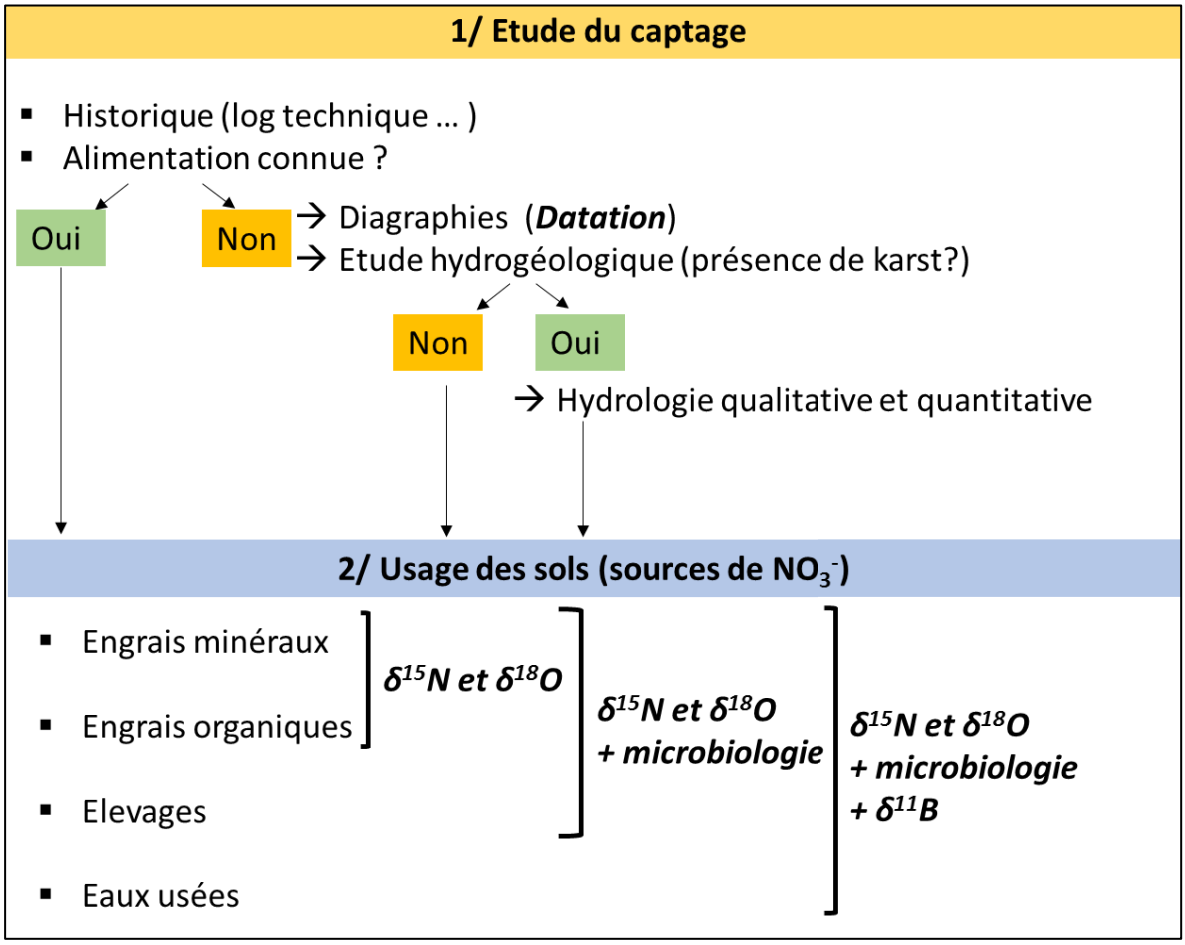


Figure C-1 : Algorithme des étapes et des outils pouvant être repris dans le cadre d'une étude de l'origine des nitrates dans un captage

Bibliographie

Bibliographie

Aravena, R., Evans, M.L., Cherry, J.A., 1993. Stable Isotopes of Oxygen and Nitrogen in Source Identification of Nitrate from Septic Systems. Ground Water 31, 180–186.

Ayraud, V., 2005. Détermination du temps de résidence des eaux souterraines : application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes. Thèse de l'Université de Rennes 1.

Ayraud, V., Aquilina, L., Pauwels, H., Labasque, T., Pierson-Wickmann, A.-C., Aquilina, A.-M., Gallat, G., 2006. Physical, biogeochemical and isotopic processes related to heterogeneity of a shallow crystalline rock aquifer. Biogeochemistry 81, 331–347.

Barth, S., 1998. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. Water Research 32, 685–690.

Barth, S., 2000. Boron Isotopic Compositions of Near-Surface Fluids: A Tracer for Identification of Natural and Anthropogenic Contaminant Sources. Water, Air, & Soil Pollution 124, 49–60.

Bassett, R.L., Buszka, P.M., Davidson, G.R., Chong-Diaz, D., 1995. Identification of Groundwater Solute Sources Using Boron Isotopic Composition. Environmental Science & Technology 29, 2915–2922.

Blanch, A.R., Belanche-Muñoz, L., Bonjoch, X., Ebdon, J., Gantzer, C., Lucena, F., Ottoson, J., Kourtis, C., Iversen, A., Kühn, I., Mocé, L., Muniesa, M., Schwartzbrod, J., Skraber, S., Papageorgiou, G.T., Taylor, H., Wallis, J., Jofre, J., 2006. Integrated Analysis of Established and Novel Microbial and Chemical Methods for Microbial Source Tracking. Applied and Environmental Microbiology 72, 5915–5926.

Bourgine, B., Capedville, J.P., Razin, Ph., Sourisseau, B., Vairon, J., 1997. Outil de gestion des systèmes aquifères du Sud du bassin Adour-Garonne – Concept géologique et hydrogéologique – Rapport R 39538.

Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S., Schmidt, H.-L., 1990. Using isotope fractionation of nitrate - nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. Journal of Hydrology 114, 413–424.

Briand, C., Plagnes, V., Sebilo, M., Louvat, P., Chesnot, T., Schneider, M., Ribstein, P., Marchet, P., 2013. Combination of nitrate (N, O) and boron isotopic ratios with microbiological indicators for the determination of nitrate sources in karstic groundwater. Environmental Chemistry 10, 365–369.

Bronders, J., Tirez, K., Desmet, N., Widory, D., Petelet-Giraud, E., Bregnot, A., Boeckx, P., 2012. Use of Compound-Specific Nitrogen (d15N), Oxygen (d18O), and Bulk Boron (d11B) Isotope Ratios to Identify Sources of Nitrate-Contaminated Waters: A Guideline to Identify Polluters. Environmental Forensics 13, 32–38.

Bugalho, M.N., Barcia, P., Caldeira, M.C., Cerdeira, J.O., 2008. Stable isotopes as ecological tracers: an efficient method for assessing the contribution of multiple sources to mixtures. Biogeosciences 5, 1351–1359.

Busenberg, E., Plummer, L.N., 1992. Use of chlorofluorocarbons (CCl3F and CCl2F2) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of central Oklahoma. Water Resources Research 28, 2257–2283.

Chaton, E., 2013. Modélisation des conditions de recharge à partir des gaz nobles atmosphériques dissous: application aux aquifères côtiers de Recife (Brésil). Stage de M2, Université de Rennes.

Chetelat, B., Gaillardet, J., 2005. Boron Isotopes in the Seine River, France : A Probe of Anthropogenic Contamination. Environmental Science & Technology 39, 2486–2493.

Choi, W.-J., Lee, S.-M., Ro, H.-M., Kim, K.-C., Yoo, S.-H., 2002. Natural 15N abundances of maize and soil amended with urea and composted pig manure. Plant and Soil 245, 223–232.

Darling, W.G., Gooddy, D.C., MacDonald, A.M., Morris, B.L., 2012. The practicalities of using CFCs and SF6 for groundwater dating and tracing. Applied Geochemistry, 13th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI -13) 27, 1688–1697.

Delbart, C., Barbecot, F., Valdes, D., Tognelli, A., Fourre, E., Purtschert, R., Couchoux, L., Jean-Baptiste, P., 2014. Investigation of young water inflow in karst aquifers using SF6–CFC–3H/He–85Kr–39Ar and stable isotope components. Applied Geochemistry, *In press*.

Douez, O., 2007. Réponse d'un système aquifère multicouche aux variations paléoclimatiques et aux sollicitations anthropiques-Approche par modélisation couplée hydrodynamique, thermique et géochimique. Thèse de l'Université de Bordeaux 3 – Institut EGID.

Dowd, S.E., Callaway, T.R., Wolcott, R.D., Sun, Y., McKeehan, T., Hagevoort, R.G., Edrington, T.S., 2008. Evaluation of the bacterial diversity in the feces of cattle using 16S rDNA bacterial tag-encoded FLX amplicon pyrosequencing (bTEFAP). BMC Microbiology 8, 125.

Durka, W., Schulze, E.-D., Gebauer, G., Voerkeliust, S., 1994. Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from 15N and 18O measurements. Nature 372, 765–767.

El Gaouzi, F.-Z.J., 2011. Caractérisation de l'origine des eaux dans les sources karstiques du bassin de Paris par des mesures isotopiques. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris IV.

El Gaouzi, F.-Z.J., Sebilo, M., Ribstein, P., Plagnes, V., Boeckx, P., Xue, D., Derenne, S., Zakeossian, M., 2013. Using δ15N and δ18O values to identify sources of nitrate in karstic springs in the Paris basin (France). Applied Geochemistry 35, 230–243.

Emblanch, C., 1997. Les équilibres chimiques et isotopiques du Carbone dans les aquifères karstiques : étude en région méditerranéenne de montagne sur le bassin expérimental de la fontaine de Vaucluse. Thèse de l'Université d'Avignon.

Franks, A.H., Harmsen, H.J.M., Raangs, G.C., Jansen, G.J., Schut, F., Welling, G.W., 1998. Variations of Bacterial Populations in Human Feces Measured by Fluorescent In Situ Hybridization with Group-Specific 16S rRNA-Targeted Oligonucleotide Probes. Applied and Environmental Microbiology 64, 3336–3345.

Furuse, K., Ando, A., Osawa, S., Watanabe, I., 1981. Distribution of ribonucleic acid coliphages in raw sewage from treatment plants in Japan. Applied and Environmental Microbiology 41, 1139–1143.

Green, H.C., Dick, L.K., Gilpin, B., Samadpour, M., Field, K.G., 2012. Genetic Markers for Rapid PCR-Based Identification of Gull, Canada Goose, Duck, and Chicken Fecal Contamination in Water. Applied and Environmental Microbiology 78, 503–510.

Guingand, G., & Roullin, J., 1978. Contribution à l'étude structurale et hydrogéologique de la ride d'Audignon. DEA, Université Bordeaux 3

Heaton, T.H.E., Vogel, J.C., 1981. "Excess air" in groundwater. Journal of Hydrology 50, 201–216.

Hold, G.L., Smith, E.A., Rappé, M.S., Maas, E.W., Moore, E.R., Stroempl, C., Stephen, J.R., Prosser, J.I., Birkbeck, T.H., Gallacher, S., 2001. Characterization of bacterial communities associated with toxic and non-toxic dinoflagellates: Alexandrium spp. and Scrippsiella trochoidea. FEMS Microbiology Ecology 37, 161–173.

Kendall, C., 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In Isotope Tracers in Catchment Hydrology, (ed. C. Kendall and J.J. MCDonnell), pp 521-576. Elsevier, Amsterdam.

Kendall, C., Elliott, M., Wankel, S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystemd. In Stable isotopes in Ecology and Environmental Science, 2nde edition, Chapter 12, pages 375-449. Blackwell Publishing.

Khalil, M.a.K., Rasmussen, R.A., 1989. The potential of soils as a sink of chlorofluorocarbons and other man-made chlorocarbons. Geophysical Research Letters 16, 679–682.

Klopmann, W., 1995. Datation des eaux de la nappe de la craie (France et Allemagne) : approche chimique et isotopique. Thèse de l'Université Paris-Sud.

Kloppmann, W., Chikurel, H., Picot, G., Guttman, J., Pettenati, M., Aharoni, A., Guerrot, C., Millot, R., Gaus, I., Wintgens, T., 2009. B and Li isotopes as intrinsic tracers for injection tests in aquifer storage and recovery systems. Applied Geochemistry 24, 1214–1223.

Komor, S.C., 1997. Boron Contents and Isotopic Compositions of Hog Manure, Selected Fertilizers, and Water in Minnestoa. Journal of Environment Quality 26, 1212.

Kroopnick, P., Craig, H., 1972. Atmospheric Oxygen: Isotopic Composition and Solubility
Fractionation. Science 175, 54–55.

Labasque, T., Ayraud, V., Aquilina, L., Le Corre, P., 2006. Dosage des composés chlorofluorcarbonés et du tetrachlorure de carbone dans les eaux souterraines. Application à la datation des eaux. Géosciences Rennes, Cahiers techniques de Géosciences Rennes n°4, Rennes.

Lachassagne, P., Sourisseau, B., Amraoui, N., Izac J.L.,1998. Outil de gestion des systèmes aquifères du Sud du Bassin Adour Garonne- Synthèse des données et concept hydrogéologique. BRGM.

Ladouche, B., Duvail, C., Marchal, J.P., Le Strat, P., Chery, L., 2003. Détermination de l'origine des nitrates dans l'aquifère du Roussillon par le traçage isotopique des sources d'azote (Commune de Pia, Pyrénées Orientales). Rapport BRGM/RP-52745-FR, 54p.

Lastennet, R., 1994. Rôle de la zone non saturée dans le fonctionnement des aquifères karstiques. Thèse de l'Université d'Avignon.

Layton, A., McKay, L., Williams, D., Garrett, V., Gentry, R., Sayler, G., 2006. Development of Bacteroides 16S rRNA Gene TaqMan-Based Real-Time PCR Assays for Estimation of Total, Human, and Bovine Fecal Pollution in Water. Applied and Environmental Microbiology 72, 4214–4224.

Leenhouts, J.M., Basset, R. l., Iii, T.M., 1998. Utilization of Intrinsic Boron Isotopes as Co-Migrating Tracers for Identifying Potential Nitrate Contamination Sources. Ground Water 36, 240–250.

Lemarchand, D., Gaillardet, J., Göpel, C., Manhès, G., 2002. An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. Chemical Geology 182, 323–334.

Lemarchand, D., 2006. Etude des mécanismes de fractionnement isotopique du bore lors de son interaction avec les acides humiques et les oxydes de fer et de manganèse. Thèse de l'université Paul Sabatier, Toulouse III.

Leser, T.D., Amenuvor, J.Z., Jensen, T.K., Lindecrona, R.H., Boye, M., Møller, K., 2002. Culture-Independent Analysis of Gut Bacteria: the Pig Gastrointestinal Tract Microbiota Revisited. Applied and Environmental Microbiology 68, 673–690.

Letolle, R., 1980. Nitrogen-15 in the natural environment, in Fritz, P., and Fontes, J.Ch., Eds., Handbook of environmental isotope geochemistry 1, p. 407–433.

Li, S.-L., Liu, C.-Q., Li, J., Xue, Z., Guan, J., Lang, Y., Ding, H., Li, L., 2013. Evaluation of nitrate source in surface water of southwestern China based on stable isotopes. Environmental Earth Sciences 68, 219–228.

Liu, C.-Q., Li, S.-L., Lang, Y.-C., Xiao, H.-Y., 2006. Using δ15N and δ18O Values To Identify Nitrate Sources in Karst Ground Water, Guiyang, Southwest China. Environmental Science & Technology 40, 6928–6933.

Louvat, P., Bouchez, J., Paris, G., 2011. MC-ICP-MS Isotope Measurements with Direct Injection Nebulisation (d-DIHEN): Optimisation and Application to Boron in Seawater and Carbonate Samples. Geostandards and Geoanalytical Research 35, 75–88.

Lovelock, J.E., Maggs, R.J., Wade, R.J., 1973. Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic. Nature 241, 194–196.

MacDonald, A.M., Darling, W.G., Ball, D.F., Oster, H., 2003. Identifying trends in groundwater quality using residence time indicators: an example from the Permian aquifer of Dumfries, Scotland.Hydrogeology Journal 11, 504–517.

Mariotti, A., Létolle, R., 1977. Application de l'étude isotopique de l'azote en hydrologie et en hydrogéologie - Analyse des résultats obtenus sur un exemple précis: Le Bassin de Mélarchez (Seine-et-Marne, France). Journal of Hydrology 33, 157–172.

Mariotti, A., 1982. Apport de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.

Mariotti, A., 1994. Dénitrification in situ dans les eaux souterraines, processus naturels ou provoqués : une revue. Hydrogéologie. 3 : 43-68.

Mayer, B., Bollwerk, S.M., Mansfeldt, T., Hütter, B., Veizer, J., 2001. The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 2743–2756.

McIlvin, M.R., Altabet, M.A., 2005. Chemical Conversion of Nitrate and Nitrite to Nitrous Oxide for Nitrogen and Oxygen Isotopic Analysis in Freshwater and Seawater. Analytical Chemistry 77, 5589–5595.

Meybeck, M., 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances, dissolved loads of rivers and surface water quantity/quality relationships. Proc. Hamburg symposium, 1983, Published by International Association of Hydrological Sciences ; IAHS Publication 141, Editors Webb B.W. : 173-192.

Meybeck, M., 1986. Chemical composition of headwater streams in France. Sciences Geologiques – Bulletin, 39 (1): 3-77

Mengis, M., Schif, S.L., Harris, M., English, M.C., Aravena, R., Elgood, R., MacLean, A., 1999. Multiple Geochemical and Isotopic Approaches for Assessing Ground Water NO3− Elimination in a Riparian Zone. Ground Water 37, 448–457.

Mieszkin, S., Yala, J.-F., Joubrel, R., Gourmelon, M., 2010. Phylogenetic analysis of Bacteroidales 16S rRNA gene sequences from human and animal effluents and assessment of ruminant faecal pollution by real-time PCR. Journal of Applied Microbiology 108, 974–984.

Millot, R., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., Négrel, P., 2010. Multi-isotopic composition (δ7Li–δ11B–δD–δ18O) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization. Applied Geochemistry 25, 1510–1524.

Moore, J.W., Semmens, B.X., 2008. Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models. Ecology Letters 11, 470–480.

Négrel, P., 1999. Geochemical Study of a Granitic Area – The Margeride Mountains, France: Chemical Element Behavior and 87Sr/86Sr Constraints. Aquatic Geochemistry 5, 125–165.

Negrel, Ph., Colin, A., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Millot, R. et Roy, S., 2006. CARISMEAU : Caractérisation isotopique et géochimique des masses d'eau dans le bassin Adour-Garonne : interconnections et hétérogénéités. Rapport de phase 1. Rapport BRGM/RP- 55069-FR. 128p.,62 ill.

Novotny, C.P., Lavin, K., 1971. Some Effects of Temperature on the Growth of F Pili. Journal of Bacteriology 107, 671–682.

Ogorzaly, L., Tissier, A., Bertrand, I., Maul, A., Gantzer, C., 2009. Relationship between F-specific RNA phage genogroups, faecal pollution indicators and human adenoviruses in river water.Water Research 43, 1257–1264.

Oller, G., 1986. Enquête hydrogéologique sanitaire pour la définition des plans de périmètres de protection de la Source de Marseillon à Audignon (Landes).

Ostrom, N.E., Knoke, K.E., Hedin, L.O., Robertson, G.P., Smucker, A.J.., 1998. Temporal trends in nitrogen isotope values of nitrate leaching from an agricultural soil. Chemical Geology 146, 219–227.

Peterson, B.J. & Fry, B., 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. The Annual Review of Ecology 18, 293-320.

Vitoria, L., Otero, N., Soler, A., Canals, À., 2004. Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N, S, O, C, and Sr). Environmental Science Technology 38, 3254–3262.

Paris, G., Bartolini, A., Donnadieu, Y., Beaumont, V., Gaillardet, J., 2010. Investigating boron isotopes in a middle Jurassic micritic sequence: Primary vs. diagenetic signal. Chemical Geology 275, 117–126.

Paris, T., Chesnot, T., 2010. Etude concernant l'origine fécale des contaminations microbiennes, analyse bibliographique. Rapport définitif, IPL Santé Environnement Durables Est.

Plagnes, V., 1997. Structure et fonctionnement des aquifères karstiques. Caractérisation par la géochimie des eaux. Thèse de l'Université de Montpellier II.

Pruvost, J., Connan, O., Marty, Y., Corre, P.L., 1999. A sampling device for collection and analysis of volatile halocarbons in coastal and oceanic waters. Analyst 124, 1389–1394.

Reischer, G.H., Kasper, D.C., Steinborn, R., Mach, R.L., Farnleitner, A.H., 2006. Quantitative PCR Method for Sensitive Detection of Ruminant Fecal Pollution in Freshwater and Evaluation of This Method in Alpine Karstic Regions. Applied and Environmental Microbiology 72, 5610–5614.

Schaper, M., Jofre, J., Uys, M., Grabow, W.o.k., 2002. Distribution of genotypes of F-specific RNA bacteriophages in human and non-human sources of faecal pollution in South Africa and Spain. Journal of Applied Microbiology 92, 657–667.

Schneider, M., 2011. Etude de l'origine de la contamination fécale de ressources hydriques : Apport du génotypage, par (RT-) qPCR, des Bactériophages ARN-F spécifiques et des Bacteroidales. Rapport de Master, Université de Nancy.

Sebilo, M., Billen, G., Grably, M. et Mariotti, A., 2001. Caractérisation et quantification des processus de dénitrification riparienne à l'échelle du bassin versant : Cas du Grand Morin. Rapport d'activité 2000 du programme Piren-Seine.

Sebilo, M., 2003. Utilisation du traçage isotopique naturel pour caractériser et quantifier les processus de nitrification et dénitrification à l'échelle du réseau hydrographique de la Seine. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris IV.

Sebol, L.A., Robertson, W.D., Busenberg, E., Plummer, L.N., Ryan, M.C., Schiff, S.L., 2007. Evidence of CFC degradation in groundwater under pyrite-oxidizing conditions. Journal of Hydrology 347, 1–12.

Seiler, R.L., 2005. Combined use of 15N and 18O of nitrate and 11B to evaluate nitrate contamination in groundwater. Applied Geochemistry 20, 1626–1636.

Seurinck, S., Defoirdt, T., Verstraete, W., Siciliano, S.D., 2005. Detection and quantification of the human-specific HF183 Bacteroides 16S rRNA genetic marker with real-time PCR for assessment of human faecal pollution in freshwater. Environmental Microbiology 7, 249–259.

Suau, A., Bonnet, R., Sutren, M., Godon, J.-J., Gibson, G.R., Collins, M.D., Doré, J., 1999. Direct Analysis of Genes Encoding 16S rRNA from Complex Communities Reveals Many Novel Molecular Species within the Human Gut. Applied and Environmental Microbiology 65, 4799–4807.

Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S., Kasher, R., 1994. Boron Isotope Application for Tracing Sources of Contamination in Groundwater. Environmental Science & Technology 28, 1968–1974.

Vieville, J., 1993. Etude hydrogéologique du massif de l'étang de Lers (Pyrénées ariégeoises). Thèse de l'Université de Montpellier II.

Wada, E., Hattori, A., 1978. Nitrogen isotope effects in the assimilation of inorganic nitrogenous compounds by marine diatoms. Geomicrobiology Journal 1, 85–101.

Wassenaar, L.I., 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^-. Applied Geochemistry 10, 391–405.

Widory, D., Kloppmann, W., Chery, L., Bonnin, J., Rochdi, H., Guinamant, J.-L., 2004. Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. Journal of Contaminant Hydrology 72, 165–188.

Widory, D., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Bronders, J., Tirez, K., Boeckx, P., 2013. Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: the δ15N, δ18O and δ11B triptych. Isotopes in Environmental and Health Studies 49, 29–47.

Widory, D., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Ladouche, B., 2005. Tracking the Sources of Nitrate in Groundwater Using Coupled Nitrogen and Boron Isotopes: A Synthesis. Environmental Science & Technology 39, 539–548.

Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Van Cleemput, O., Berglund, M., Boeckx, P., 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. Water Research 43, 1159–1170.

Zhu, X.Y., Zhong, T., Pandya, Y., Joerger, R.D., 2002. 16S rRNA-Based Analysis of Microbiota from the Cecum of Broiler Chickens. Applied and Environmental Microbiology 68, 124–137.

Annexes

Annexe 1 ----------

CSIRO PUBLISHING

Environ. Chem. **2013**, *10*, 365–369
http://dx.doi.org/10.1071/EN13036

Rapid Communication

Combination of nitrate (N, O) and boron isotopic ratios with microbiological indicators for the determination of nitrate sources in karstic groundwater

Cyrielle Briand,[A,F] *Valérie Plagnes,*[A] *Mathieu Sebilo,*[B] *Pascale Louvat,*[C] *Thierry Chesnot,*[D] *Maude Schneider,*[D] *Pierre Ribstein*[A] *and Pierre Marchet*[E]

[A]UPMC University of Paris 06, UMR Sisyphe, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France.
[B]UPMC University of Paris 06, UMR Bioemco, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France.
[C]Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris-Diderot, UMR CNRS 7154, 1 rue Jussieu, F-75238 Paris Cedex, France.
[D]Eurofins Expertises Environnementales, Microbiologie, Santé-Environnement, rue Lucien Cuenot/site St Jacques II, F-54521 Maxeville, France.
[E]Agence de l'Eau Adour-Garonne, 90 rue du Férétra, F-31078 Toulouse Cedex 4, France.
[F]Corresponding author. Email: briandcyrielle@gmail.com

Environmental context. Nitrate contamination of drinking water quality may be critical, particularly in rural areas where agricultural practices may release large amounts of nitrogen. Knowledge of the source of such contamination, mandatory for water supply management, can be successfully acquired by combining the natural stable isotopes of nitrate, boron isotopic ratios and microbiological indicators.

Abstract. A new approach based on measurements of nitrate and boron isotopic composition associated with microbiological indicators for the determination of nitrate origin in karstic groundwater (SW, France) is presented. Nitrate and boron isotopic data indicate an animal source of nitrate ($\delta^{15}N\text{–}NO_3^- > 5‰$, $\delta^{18}O\text{–}NO_3^- < 10‰$ and $\delta^{11}B$ ~25‰). Microorganism detection (bacteriophages) confirmed contamination from animal sources and proved fast water transfer (2–3 days) from surface to groundwater.

Received 16 February 2013, accepted 3 August 2013, published online 25 October 2013

Nitrate produced by anthropogenic activities is an important environmental issue, particularly in agricultural regions and especially when water is used as drinking water. Determination of the source of nitrate among the many potential sources is the first step towards water quality improvement.

Recent studies have proven the efficiency of the coupled use of nitrate (N and O) and boron isotope ratios to identify the origin of nitrate in water.[1–3] Nitrate from mineral fertilisers is characterised by atmospheric values of $\delta^{15}N$ (~0‰) and $\delta^{18}O$ (~23.5‰), whereas nitrate derived from organic fertilisers, livestock effluents and sewage is usually enriched in ^{15}N ($\delta^{15}N$ varies from +8 up to +20‰) because of ammonium volatilisation.[4–8] As animal and domestic waste $\delta^{15}N$ overlap, additional tracers such as boron are used to discriminate between these two sources.[3]

Boron is a co-migrant of nitrate and a tracer of domestic water input to the environment.[9] Furthermore, it is not affected by processes affecting nitrate (e.g. denitrification).[3] Although fertiliser $\delta^{11}B$ exhibits a wide range of values (−10 to 60‰), these ratios are significantly different from sewage (−2 to +2‰) and manure contaminations (5–50‰).[1–3,9]

In addition to this dual isotopic approach, we tested microbiological indicators (bacteriophages and *Bacteroidales*) to characterise the origin of faecal contamination occurring in groundwater.[10–14] F-specific RNA bacteriophages (FRNAPHs) are viruses, infecting bacteria of the gastrointestinal flora, with genogroups associated with animal (GI and GIV) or human (GII and GIII) faeces.[10–12,15] *Bacteroidales* is an order of Bacteria present in high numbers in the gastrointestinal tract of warm-blooded animals with host-specific distribution (humans, ruminants and pigs).[13,14,16] The use of microbiological markers allows a better discrimination among organic contaminants and gives complementary information on the transfer times within an aquifer (with a lifetime lasting a few days in the environment).

This new multidisciplinary approach was used to determine the origin of increasing nitrate concentrations in karstic groundwater located in an agricultural area. The borehole studied (F1) was dug up to 100 m deep in a Cretaceous limestone outcropping at the top of an anticline (Fig. 1). It is used for drinking water production for the South Aquitaine region (SW France), but nitrate concentrations have steadily increased from 5 mg L^{-1} in the 1970s to 25 mg L^{-1} since 2004 and traces of faecal contaminants have frequently been detected in the groundwater. The limestone aquifer is fed by deep groundwater but also by local recharge in the carbonate outcropping area (Fig. 1). The karstic nature of limestone potentially favours fast communication from surface to groundwater.

Water samples were regularly collected from this borehole from October 2010 to October 2012 at the pump outlet.

Journal compilation © CSIRO 2013 Open Access

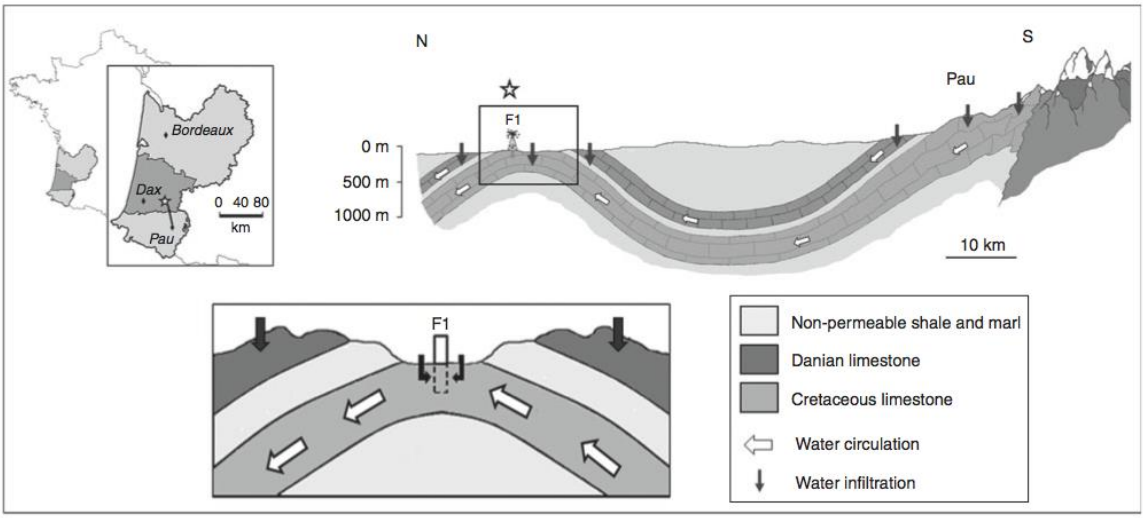


Fig. 1. Geographic location of the F1 borehole (white star) and geologic structure of the anticline. Magnification of the F1 borehole and the conceptual alimentation model.

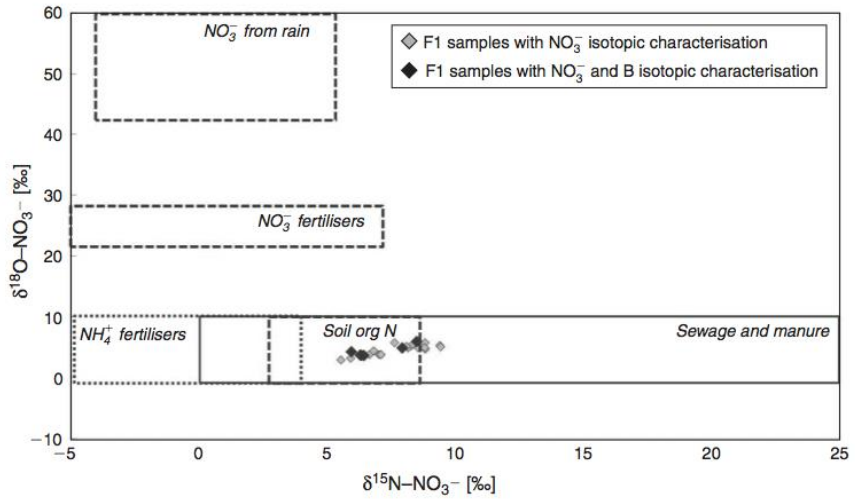


Fig. 2. Nitrate isotopic values of F1 water and comparison with those noted in the literature as potential sources of nitrate.[1–3]

Multilevel sampling was carried out twice (February and September 2011) using a mini pump within the borehole. All the samples were filtered through a 0.45-µm nylon membrane.

For nitrate concentrations, samples were stored frozen and were measured by high-performance liquid chromatography (HPLC Dionex, AS12 column). For the characterisation of the N and O isotopic composition of nitrate, samples were poisoned with $HgCl_2$ and analysed after reduction to nitrite through a granular cadmium-filled column. Nitrite was then converted into nitrous oxide by adding azide.[17] The determination of $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ of N_2O was performed through a purge-and-trap and continuous-flow isotope ratio mass spectrometry system (DeltaVplus Thermo coupled with Gas Bench II). The method was calibrated with nitrate standards (USGS-32, $\delta^{15}N = 180$ ‰, $\delta^{18}O = 25.7$ ‰; USGS-34, $\delta^{15}N = 1.8$ ‰, $\delta^{18}O = 27.9$ ‰ and USGS-35 $\delta^{15}N = 2.7$ ‰, $\delta^{18}O = 57.5$ ‰). The linearity of the analysis was checked with an internal nitrate standard (IAEA, $\delta^{15}N = 4.7$ ‰, $\delta^{18}O = 25.6$ ‰). The precision was 1.2 ‰ for $\delta^{15}N$ and 1.3 ‰ for $\delta^{18}O$.

For boron analyses, samples were acidified to pH 2 with HNO_3. Boron concentrations were determined by inductively coupled plasma optical–atomic emission spectroscopy (ICP OES/AES) JY2000. The $^{11}B/^{10}B$ isotopic ratios were measured by a multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer (Neptune, ThermoScientific) using a direct-injection nebuliser (d-DIHEN, Analab).[18] Boron was first extracted from the samples using ion exchange chromatography. A volume of 5–30 mL of the samples at pH 9 was introduced into a column filled with 50 µL of resin (Amberlite IRA-743). Boron was retained on the resin and then eluted with dilute

Table 1. Nitrate and boron concentrations and associated isotopic compositions

F1, samples collected at the pump outlet; F1-xm, sample collected at a depth of x m as indicated. CFU, colony forming units; Inv. flora, Invasive flora; PFU, plaque forming unit

Sample name	Sampling date	$[NO_3^-]$	$\delta^{15}N$	$\delta^{18}O$	[B]	$\delta^{11}B$	Aerobic mesophilic flora		Total coliform	Standard fecal indicator		Bacteriophages	
							36 °C	22 °C		*E. coli*	Enterococci	Total	Genogroup G1
		(mg L^{-1})	(‰)	(‰)	(µg L^{-1})	(‰)	(CFU mL^{-1})	(CFU mL^{-1})	(CFU/100 mL)	(CFU/100 mL)	(CFU/100 mL)	(PFU/3 L)	(PFU/3L)
F1	19-Oct-10	23.9	5.9	3.3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
F1	11-Jan-11	25.0	6.7	3.9	9.4	25.0	–	–	–	–	–	–	–
F1-30 m	15-Feb-11	25.2	6.3	3.8	10.9	25.1	29	23	4	<1	<1	3	3
F1-41 m	15-Feb-11	24.9	6.3	3.8	11.2	25.7	18	19	10	<1	<1	1	1
F1-52 m	15-Feb-11	23.4	5.6	3.0	–	–	40	29	10	<1	1	11	11
F1-73 m	15-Feb-11	22.4	7.0	3.9	–	–	50	35	11	<1	<1	9	8
F1-85 m	15-Feb-11	19.4	6.0	4.4	9.3	25.0	161	282	570	<1	<1	10	10
F1	09-Mar-11	25.0	7.9	5.0	11.3	25.4	–	–	–	–	–	–	–
F1	05-Apr-11	24.0	8.5	6.1	10.6	25.2	16	118	1	<1	<1	<1	–
F1	24-May-11	23.1	7.6	5.9	–	–	Inv.flora	18	1	<1	<1	<1	–
F1	25-May-11	23.5	7.1	3.9	–	–	<1	12	<1	<1	<1	<1	–
F1	26-May-11	22.6	6.8	4.5	10.7	25.6	8	25	6	<1	<1	<1	–
F1	27-May-11	24.0	8.3	5.4	–	–	–	–	–	–	–	<1	–
F1	21-Jun-11	23.9	6.4	3.8	–	–	–	–	–	–	–	–	–
F1	12-Aug-11	20.5	8.0	5.1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
F1-30 m	19-Sep-11	23.7	8.2	5.0	–	–	Inv.flora	59	<1	<1	1	<1	–
F1-41 m	19-Sep-11	23.5	8.6	4.8	–	–	Inv.flora	37	2	2	1	<1	–
F1-52 m	19-Sep-11	22.8	8.8	4.8	–	–	14	45	5	4	1	<1	–
F1-73 m	19-Sep-11	21.4	8.8	5.9	–	–	65	230	3	3	1	<1	–
F1-85 m	19-Sep-11	19.6	8.1	5.9	–	–	107	154	<1	2	1	<1	–
F1	28-Oct-11	22.0	8.8	5.3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
F1	19-Jan-12	24.0	9.4	5.2	–	–	–	–	–	–	–	–	–
F1	21-Aug-12	24.4	7.1	4.2	–	–	30	110	5	1	2	<1	–
F1	23-Oct-12	22.1	–	–	–	–	–	–	4	4	4	<1	–

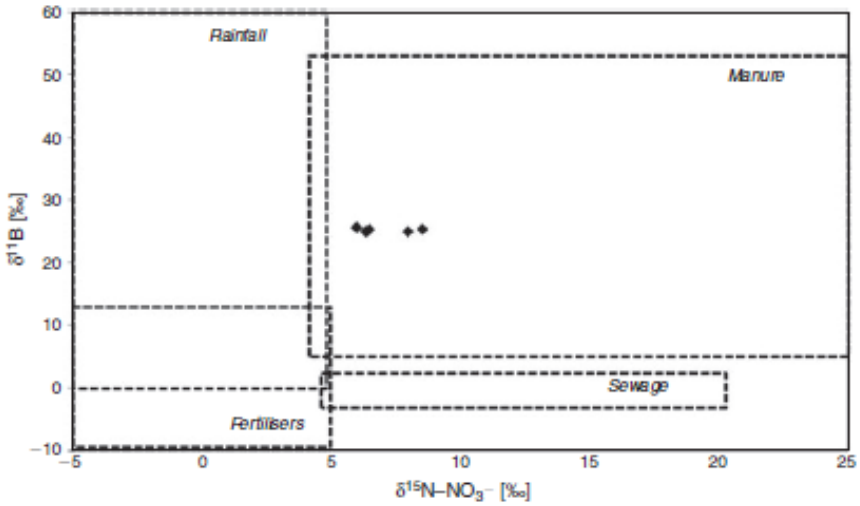


Fig. 3. Relationship between $\delta^{15}N$–NO_3^- and $\delta^{11}B$ of F1 water and comparison with those noted in the literature as potential sources of nitrate and its co-migrant boron.[4–6]

HNO_3 (0.1 and 0.5 N).[18,19] $\delta^{11}B$ values were calculated by bracketing sample measurements with NBS-951 boron standard measurements. The external reproducibility of $\delta^{11}B$ measurements for natural water samples was 0.25‰ (2 s.d.).

For microbiological analyses, specific sampling bottles with sodium thiosulfates were used. Standardised methods were used to determine the concentration of total coliforms and *Escherichia coli*, *Enterococcus* species and total aerobic mesophilic flora.[20–22] FRNAPHs were enumerated by concentrating 3 L of a water sample using the membrane filtration–elution method.[23] Infectious FRNAPHs were counted (double agar-layer technique).[24] FRNAPHs contained in one plaque were collected, re-suspended in 1 mL of phosphate buffered saline (PBS) with 15 % glycerol and stored at −20 °C until genotyping, which was performed using a one-step real-time reverse-transcription polymerase chain reaction (RT-qPCR) kit (QuantiTech Probe RT–PCR, Qiagen) and previously described primers and probes.[11] To search for *Bacteroidales*, 2 L of sample water were filtered through a 0.22-µm pore size polycarbonate membrane. The filter was immersed in a guanidinium thiocyanate (GITC) lysis solution and stored at −80 °C until DNA extraction with a Qiamp DNA minikit (Qiagen). Previously described primers and probes were used to quantify ruminant (Rum-2-Bac),[14] pig (Pig-2)[13] and human (HF183)[16] *Bacteroidales* markers. Standard curves were calculated for plasmids containing the target sequence. The presence of PCR inhibitor factors was monitored by adding a known plasmid concentration to the sample. The results were expressed as several copies in 100 mL of water. PCR reactions were performed in duplicate for each sample with a Rotor gene 6000 thermocycler.

Nitrate concentrations measured in the borehole varied from 19.4 to 25.2 mg L^{-1}. The lowest values (19.4 and 19.6 mg L^{-1}) correspond to the deepest samples (85 m) from February and September 2011. This is consistent with the conceptual model of a double alimentation of the borehole: deep and slightly contaminated water and nitrate-contaminated surface water with a rapid infiltration rate.

The $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ ranges usually reported in the literature for the different potential sources of nitrate are presented in Fig. 2 with our isotopic data for the groundwater samples. Our $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ data fall within the organic boxes (sewage, manure or soil organic nitrogen-derived nitrate) with respective values of 5.6–9.4 and 3.0–6.1 ‰ (Table 1, Fig. 2).

Boron concentrations and isotopic compositions were measured for six samples, chosen to be representative of temporal and spatial variations. B concentrations varied only slightly, with an average value of 10.6 ± 0.7 µg L^{-1}. The $\delta^{11}B$ of these samples are rather homogeneous with an average value of 25.3 ± 0.3 ‰ (Table 1, Fig. 3). Combined $\delta^{15}N$ and $\delta^{11}B$ (Fig. 3) data correspond to values usually reported for nitrate originating from an animal source. It excludes nitrate derived from domestic effluents. This could be derived from manure spreading on maize fields or from localised livestock effluents.

The occurrence of the total viable count in the water of the F1 borehole ranged between <1 and 282 CFU mL^{-1} (colony-forming units per millilitre). Low coliform bacteria concentrations were observed in most water samples. However, standard faecal indicators (*E. coli* and *Enterococcus*) were detected in only three campaigns – September 2011, August 2012 and October 2012 – with concentrations under 4 CFU per 100 mL. FRNAPHs were detected in February 2011 at different depths of the F1 borehole with 3, 1, 11, 9 and 10 plaque forming units (PFU per 3 L) at respective 30-, 41-, 52-, 73- and 85-m depths. These concentrations are actually the same order of magnitude and cannot be considered significantly different for the five depths. Genotyping methods concluded that all these phages belong to genogroup I, which is generally associated with animal faecal pollution. Nevertheless, more extensive FRNAPH genotyping would be necessary to corroborate these preliminary results. Moreover, none of the host-specific *Bacteroidales* markers (human, porcine or ruminant) were detected, suggesting that another animal effluent could be responsible for faecal contamination occurring in the spring (duck and chicken farming are dominant in the studied area). Furthermore, the very short life span of microorganisms in groundwater (<2 days for bacteriophages)[25] proves that transfer from the surface to groundwater could be very fast, possibly favoured by karstic channels.

The determination of the origin of nitrate is an essential preliminary step for water resource management and remediation. In agricultural areas, where there can be multiple nitrate

sources, the combination of nitrate and boron isotopic composition can be very helpful to differentiate the different sources. Moreover, in the case of faecal contamination, and when groundwater potentially receives direct infiltration from the surface, characterisation of microorganisms provides valuable information on the source of the contamination.

This new approach was applied here to the case of a karstic spring where nitrate concentrations have gradually increased over the last 40 years and where episodic faecal contaminations are measured.

The combined approaches indicate that borehole F1 water is contaminated with nitrate from animal effluents. The existence of rapid surface water transfer due to the karstic nature of the aquifer allows the detection of these specific microorganisms.

Acknowledgements

This work was supported by the Agence de l'Eau Adour-Garonne. The authors thank the Syndicat Intercommunal des Eaux du Marseillon for the technical assistance and the field knowledge they contributed.

References

[1] D. Widory, W. Kloppman, L. Chery, J. Bonnin, H. Rochdi, J. L. Guinamant, Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *J. Contam. Hydrol.* **2004**, *72*, 165. doi:10.1016/J.JCONHYD.2003.10.010

[2] R. L. Seiler, Combined use of ^{15}N and ^{18}O of nitrate and ^{11}B to evaluate nitrate contamination in groundwater. *Appl. Geochem.* **2005**, *20*, 1626. doi:10.1016/J.APGEOCHEM.2005.04.007

[3] J. Bronders, K. Tirez, N. Desmet, D. Widory, E. Petelet-Giraud, A. Breignot, P. Boeckx, Use of compound-specific nitrogen ($\delta^{15}N$), oxygen ($\delta^{18}O$), and bulk boron ($\delta^{11}B$) isotope ratios to identify sources of nitrate-contaminated waters: a guideline to identify polluters. *Environ. Forensics.* **2012**, *13*, 32. doi:10.1080/15275922.2011.643338

[4] C. Kendall, Tracing nitrogen sources and cycling in catchment, in *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* (Eds C. Kendall, J.J. McDonnell) **1998**, pp. 519–576 (Elsevier: Amsterdam).

[5] S.V. Panno, K.C. Hackley, H. H. Hwang, W. R. Kelly, Determination of the sources of nitrate contamination in karts springs using isotopic and chemical indicators. *Chem. Geol.* **2001**, *179*, 113. doi:10.1016/S0009-2541(01)00318-7

[6] L. I. Wassenaar, M. J. Hendry, N. Harrington, Decadal geochemical and isotopic trends for nitrate in a transboundary aquifer and implications for agricultural beneficial management practices. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 4626. doi:10.1021/ES060724W

[7] F.-Z. J. El Garouzi, M. Sebilo, P. Ribstein, V. Plagnes, P. Boeckx, D. Xue, S. Derenne, M. Zakeossian, Using $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ values to identify sources of nitrate in karstic springs in the Paris basin (France). *Appl. Geochem.* **2013**, *35*, 230. doi:10.1016/J.APGEOCHEM.2013.04.015

[8] S. L. Li, C. Q. Liu, J. Li, Z. Xue, J. Guan, Y. Lang, H. Ding, L. Li, Evaluation of nitrate source in surface water of southwestern China based on stable isotopes. *Environ. Earth Sci.* **2013**, *68*, 219. doi:10.1007/S12665-012-1733-9

[9] B. Chetelat, J. Gaillardet, Boron isotopes in the Seine River, France: a probe of anthropogenic contamination. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 2486. doi:10.1021/ES048387J

[10] M. Schaper, J. Jofre, M. Uys, W. O. K. Grabow, Distribution of genotypes of F-specific RNA bacteriophages in human and non-human sources of faecal pollution in South Africa and Spain. *J. Appl. Microbiol.* **2002**, *92*, 657. doi:10.1046/J.1365-2672.2002.01600.X

[11] L. Ogorzaly, C. Gantzer, Development of real-time RT-PCR methods for specific detection of F-specific RNA bacteriophage genogroups: application to urban raw wastewater. *J. Virol. Methods* **2006**, *138*, 131. doi:10.1016/J.JVIROMET.2006.08.004

[12] A. R. Blanch, L. Belanche-Muñoz, X. Bonjoch, J. Ebdon, C. Gantzer, F. Lucena, J. Ottoson, C. Kourtis, A. Iversen, I. Kühn, L. Mocé, M. Muniesa, J. Schwartzbrod, S. Skraber, G. T. Papageorgiou, H. Taylor, J. Wallis, J. Jofre, Integrated analysis of established and novel microbial and chemical methods for microbial source tracking. *Appl. Environ. Microbiol.* **2006**, *72*, 5915. doi:10.1128/AEM.02453-05

[13] S. Mieszkin, J. P. Furet, G. Corthier, M. Gourmelon, Estimation of pig fecal contamination in a river catchment by Real-Time PCR using two pig-specific bacteroidales 16S rRNA genetic markers. *Appl. Environ. Microbiol.* **2009**, *75*, 3045. doi:10.1128/AEM.02343-08

[14] S. Mieszkin, J. F. Yala, R. Joubrel, M. Gourmelon, Phylogenetic analysis of bacteroidales 16S rRNA gene sequences from human and animal effluents and assessment of ruminant faecal pollution by real-time PCR. *J. Appl. Microbiol.* **2010**, *108*, 974. doi:10.1111/J.1365-2672.2009.04499.X

[15] F. C. Hsu, Y. S. Shieh, J. Duin, M. J. Beekwilder, M. D. Sobsey, Genotyping male-specific RNA coliphages by hybridization with oligonucleotide probes. *Appl. Environ. Microbiol.* **1995**, *61*, 3960.

[16] S. Seurinck, T. Defoirdt, W. Verstraete, W. S. D. Siciliano, Detection and quantification of the human-specific HF183 bacteroides 16S rRNA genetic marker with real-time PCR for assessment of human faecal pollution in freshwater. *Environ. Microbiol.* **2005**, *7*, 249. doi:10.1111/J.1462-2920.2004.00702.X

[17] P. Semaoune, M. Sebilo, J. Templier, S. Derenne, Is there any isotopic fractionation of nitrate associated with diffusion and advection? *Environ. Chem.* **2012**, *9*, 158. doi:10.1071/EN11143

[18] P. Louvat, J. Bouchez, G. Paris, MC-ICP-MS isotope measurements with direct injection nebulisation (d-DIHEN): optimisation and application to boron in seawater and carbonate samples. *Geostand. and Geoanal. Res.* **2011**, *35*, 75. doi:10.1111/J.1751-908X.2010.00057.X

[19] D. Lemarchand, J. Gaillardet, C. Göpel, G. Manhès, An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. *Chem. Geol.* **2002**, *182*, 323. doi:10.1016/S0009-2541(01)00329-1

[20] *ISO 9308-1. Water quality – detection and enumeration of* Escherichia coli *and coliform bacteria. Part 1. Membrane filtration method* **2000** (International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland).

[21] *ISO 7899-2. Water quality – detection and enumeration of intestinal* enterococci. *Part 2. Membrane filtration method* **2000** (International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland).

[22] *ISO 6222. Water quality – enumeration of culturable micro-organisms – colony count by inoculation in a nutrient agar culture medium* **1999** (International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland).

[23] J. Méndez, A. Audicana, A. Isern, J. Llaneza, B. Moreno, M. L. Tarancon, J. Jofre, F. Lucena, Standardised evaluation of the performance of a simple membrane filtration-elution method to concentrate bacteriophages from drinking water. *J. Virol. Methods* **2004**, *117*, 19. doi:10.1016/J.JVIROMET.2003.11.013

[24] *ISO 10705-1. Water quality – detection and enumeration of bacteriophages. Part 1. Enumeration of F-specific RNA bacteriophages* 2001 (International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland).

[25] L. Ogorzaly, I. Bertrand, M. Paris, A. Maul, C. Gantzer, Occurrence, survival, and persistence of human adenoviruses and F-Specific RNA phages in raw groundwater. *Appl. Environ. Microbiol.* **2010**, *76*, 8019. doi:10.1128/AEM.00917-10

Annexe 2 ----------

Protocole détaillé de l'analyse de la composition isotopique des nitrates

- ***Réduction des NO_3^- en NO_2^-***

La première étape consiste à réduire les NO_3^- en NO_2^-. Pour cela des échantillons (préparés à 20 µM sont passés à travers une colonne de verre contenant du cadmium en grain, préalablement activé grâce à une solution de sulfate de cuivre ($CuSO_4$ à 2%). Une pompe péristaltique délivre un débit de sortie régulier de 5 ml/min.

Afin de s'assurer que la transformation des nitrates en nitrites soit complète, des standards internationaux : « nitrates » (IAEA, $\delta^{15}N$ = +4.7‰, $\delta^{18}O$ = +25.7 ‰, USGS-34, $\delta^{15}N$=-1.8‰, $\delta^{18}O$ = -27.9‰, USGS-35, $\delta^{15}N$=+2.7‰, $\delta^{18}O$ = +57.5‰ , USGS-32 $\delta^{15}N$=+180‰, $\delta^{18}O$ = +25.7‰ et IAEA-N3) et « nitrites » (MAA1, $\delta^{15}N$=-63‰, MAA2, $\delta^{15}N$=+2.3‰) sont utilisés et subissent les mêmes réactions.

- ***Réduction du NO_2^- en N_2O***

La deuxième étape consiste à transformer les NO_2 en oxyde nitreux (N_2O) en utilisant de l'azoture de sodium (azide) préparé dans un tampon acétique (McIlvin et Altabet, 2005).
Les échantillons et les standards sont préparés à une concentration de 1 µM de nitrites pour un volume de 15 mL (solution tampon 35.5 mg NaCl /L) dans des vials en verre scellés avec des septums en téflon (Figure 2-3).
L'azide est introduit dans les vials à travers le septum à l'aide d'une seringue. Les NO_2^- sont alors transformés en N_2O. Au bout d'une heure, la réaction est stoppée par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour empêcher la formation de N_2.
Le NO_2 gazeux s'accumule dans l'espace de tête (head-space) du vial. Il va alors pouvoir être analysé sur un spectromètre de masse isotopique couplé à un gaz bench.

Si l'ensemble des conditions est respecté (testé grâce aux standards internationaux), les compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des NO_2 est représentatif de celles des nitrates initialement présents dans l'échantillon.

- ***Mesure au spectromètre de masse isotopique***

Le laboratoire Bioemco est équipé d'un spectromètre de masse de rapport isotopique DeltaVplus de chez Thermo Scientific. Ce type d'appareil permet la mesure simultanée des $\delta^{15}N$ et du $\delta^{18}O$.

Les vials contenant le N_2O sont positionnés dans un passeur automatique et un double système d'aiguille permet de flusher l'échantillon à l'hélium et d'aspirer le gaz présent dans l'espace de tête du vial (Thermofinnigan Gas Bench II). Le gaz est alors poussé par un flux d'hélium et circule à travers des pièges à eau avant de passer dans une boucle immergée dans de l'azote liquide pour condenser et retenir le N_2O tandis que les gaz non condensés (He, N_2) sont évacués vers l'atmosphère.

Le N_2O est relâché du piège à froid et est poussé par un faible flux d'hélium (3 mL/min) jusqu'au chromatographe à phase gazeuse, qui permet la séparation du N_2O des H_2O et CO_2 résiduels. Le N_2O obtenu est alors conduit jusqu'au spectromètre de masse de rapport isotopique (IRMS). Dans une source ionisante, un filament de tungstène chauffé, arrache des électrons aux molécules gazeuses ce qui produit des ions chargés positivement. Le faisceau d'ions va alors passé dans un champ magnétique qui va permettre la séparation des différents ions selon leur rapport masse/charge. Les différents faisceaux ainsi produits vont rencontrer des détecteurs (cages de Faraday) qui mesurent le courant de chacun des flux ioniques.

Annexe 3 ----------

Principe de l'ACP

« L'ACP est la méthode d'analyse factorielle la plus utilisée. Elle consiste à calculer un nombre réduit de nouvelles dimensions qui sont des combinaisons linéaires de dimensions originelles des données. Ces nouvelles dimensions sont non corrélées (indépendantes) et expriment le maximum de variance des données. Les nouveaux axes sont les vecteurs propres, ordonnés par valeurs propres décroissantes, de la matrice de covariance des données. Autrement dit ce sont les principaux axes de dispersion du nuage de données classées en ordre d'importance décroissante. Les valeurs propres correspondantes indiquent la part de variance exprimée sur chaque axe. Les premiers axes rendent donc généralement compte de la plus grande partie de la variance. Les composantes principales sont les nouvelles valeurs des données sur chaque axe ainsi obtenu. Cette méthode peut jouer un double rôle de compression des données et d'outils d'exploration dans des domaines fortement multidimensionnels. En effet les axes principaux ainsi calculés permettent à la fois une réduction des données et une interprétation plus facile du domaine traité, car les nouvelles dimensions sont souvent très significatives » (Delichère et Memmi 2002).

L'ACP permet donc de :

- Visualiser et analyser rapidement les corrélations entre les variables,
- Visualiser et analyser les observations initialement décrites par les variables sur un graphique à 2 ou 3 dimensions,
- Construire un ensemble de facteurs non corrélés qui peuvent ensuite être réutilisés par d'autres méthode (ex : régression linéaire multiple).

La principale limite de l'ACP vient du fait que c'est une méthode de projection et que la perte d'information induite par la projection peut entraîner des interprétations erronées.

Quelques règles d'interprétation :

La matrice de corrélation

La matrice de corrélation fournit déjà quelques informations concernant les relations existant entre les variables. Plus le coefficient de corrélation entre 2 variables est proche de 1 et plus ces variables seront corrélées. Cette première analyse permet donc de déterminer les variables redondantes (celles qui ont un coefficient de corrélation égal à 1).

L'étude des valeurs propres de corrélation

La somme des valeurs propres dans une analyse normée est égal au nombre de variables, la valeur propre moyenne est donc égale à 1. On s'intéressera en général aux axes ayant des valeurs propres nettement supérieures à la moyenne. Si les données sont fortement structurées, la décroissante des valeurs propres sera irrégulière, dans le cas contraire (décroissance régulière) l'analyse factorielle ne donnera pas e résultats très intéressants.

Les pourcentages de variances des axes représentent la part de variance totale expliquée par chaque axe. La somme des pourcentages de variance est donc égale à100 %. Dans le cas idéal les 2 premières valeurs propres correspondent à un pourcentage élevé de la variabilité et de la représentation graphique des variables sur les 2 premiers axes est alors satisfaisante.

Dans le cas où les axes 2 et 3 ont des pourcentages de variance très proches, il est nécessaire de réaliser à la fois une représentation graphique sur les axes 1 et 2 et sur les axes 1 et 3. Pour réaliser cette analyse des pourcentages de variances, il faut tenir compte du nombre de variables et d'individus. Un pourcentage de variance égale à 10 % est faible si l'ACP a été réalisée sur une dizaine de variables. Par contre il est important si le nombre de variables est égale à 100. Dans le cas où les variables sont redondantes, le nombre de facteurs sera réduit. Le nombre de dimensions « utiles » est détecté par cette méthode d'analyse.

Le cercle des corrélations

Le cercle des corrélations correspond à la projection des variables sur les axes principaux qui correspondent en général aux 2 premières valeurs propres. Lorsque les variables sont proches du centre du graphique il n'est pas possible de les interpréter. Dans un pareil cas il faut soit se référer à la matrice de corrélation soit à une représentation graphique sur d'autres axes. Par contre si les variables sont loin du centre du graphique, il est possible de les interpréter en fonction de l'angle alpha que les vecteurs des variables forment entre eux :

- Si 2 variables sont proches l'une de l'autre elles sont significativement corrélées (alpha proche de 0° et r proche de 1)
- Si 2 variables sont symétriquement opposées par rapport au centre du graphique, elles sont significativement anti-corrélées (alpha proche de 180° et r proche de -1)
- Si 2 variables sont orthogonales entre elles, elles sont significativement indépendantes (alpha proche de 90 ° et r proche de 0)

Le cercle des corrélations est également utile pour interpréter la signification des axes. Des variables fortement corrélées à un axe vont contribuer à sa définition. On peut alors interpréter les composantes principales en fonction des regroupements de certaines variables et de l'opposition avec d'autres. La table des cosinus permet de vérifier qu'une variable est fortement liée à un axe : plus le cosinus est élevé (en valeur absolue) plus la variable est liée à l'axe.

Annexe 4 ----------

Protocole de traçage artificiel

Objectifs :

Les eaux du Marseillon montrent des concentrations en nitrate qui ont augmenté significativement au cours des dernières décennies ainsi que des épisodes faibles mais fréquents de contamination fécale. Ces indices témoigneraient d'une contribution d'eau de surface relativement rapide, marquée par les activités anthropiques.

L'objectif du traçage artificiel est de tester l'existence de connexions hydrauliques entre le ruisseau du Laudon et les eaux du Marseillon via des pertes à travers les calcaires karstifiés affleurant dans le lit du ruisseau.





❖ Principe de l'opération :

Dans les milieux karstiques, les traçages artificiels sont couramment utilisés afin de répondre à différentes questions : vers où s'écoule l'eau, d'où vient elle, existe-t-il une liaison hydraulique entre deux points donnés?

Il y a deux catégories d'essais de traçage:

- les traçages de reconnaissance dont la finalité est de déterminer l'appartenance d'un point (injection) au bassin d'alimentation d'une source captée ou non,
- les traçages de simulation dont la finalité est de connaître de façon approfondie les paramètres caractéristiques du transit du traceur entre le point d'injection et le point de restitution.

Notre cas porte sur le premier des deux types de traçage. En effet, la question posée dans le cadre du travail de thèse est de savoir si les eaux du Laudon contribuent ou non à l'alimentation de la source du Marseillon.

Il y a plusieurs étapes pour assurer le bon déroulement d'un essai de traçage :

❖ Choix du point d'injection

Dans notre cas, il s'agit d'une injection à partir d'un cours d'eau potentiellement affecté par des pertes diffuses. En effet sur la zone choisie (Figure 1), le Laudon recoupe des bancs calcaires qui présentent des formes de karstification à travers lesquelles l'eau pourrait s'infiltrer et rejoindre des conduits karstiques en connexions avec la source du Marseillon. A ce niveau, les géologues ont référencé une faille de direction Est-Ouest (traits pointillés rouges) mettant à l'affleurement les marnes de l'Albien dans le compartiment sud. Du fait de la présence de ces formations imperméables, le compartiment sud est potentiellement déconnecté du compartiment nord et si les eaux du Laudon s'y engouffrent il apparait peu probable que ces eaux se retrouvent à la source du Marseillon. En conséquence, nous choisissons la zone située entre la confluence avec la Casterra et le pont situé sur la route du Marseillon pour notre traçage (cadre violet).

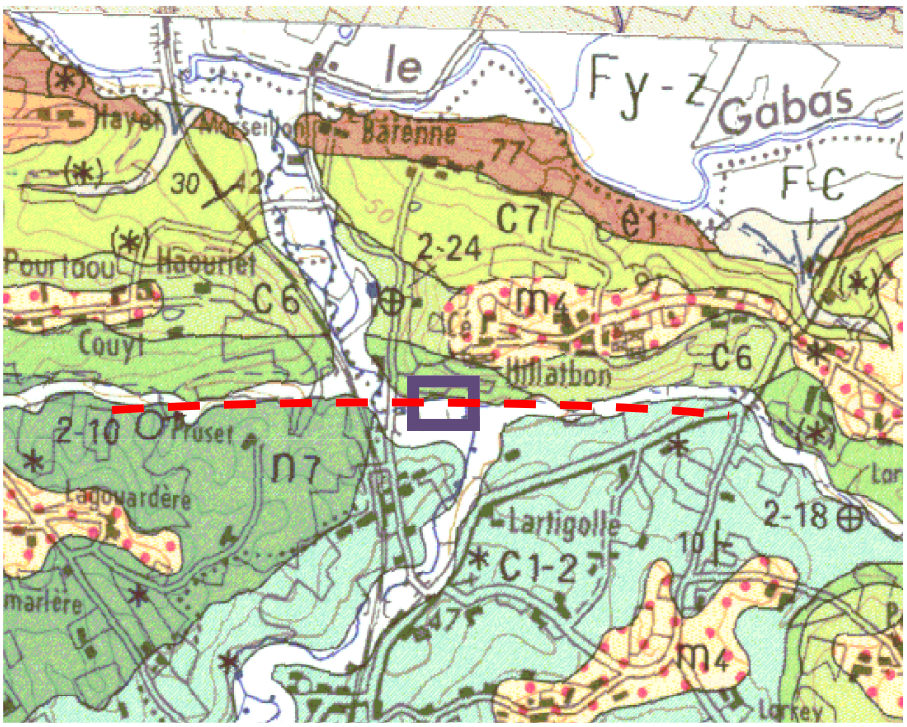


Figure A4-1 : carte géologique du site. Localisation de la zone de pertes éventuelles (carré violet) et de la faille Est-Ouest (pointillés rouges)

❖ Choix du traceur :

Nous avons choisi d'utiliser l'uranine (également appelée fluorescéine) qui est un traceur fluorescent **ne présentant aucun danger de toxicité pour l'homme, la faune et la flore.** Il se présente sous forme de poudre. Il s'agit du traceur fluorescent le plus fréquemment utilisé en raison de sa très grande sensibilité de détection, de sa faible tendance à l'adsorption et de son prix relativement bas. Dans les conditions les plus favorables, la limite de détection peut descendre jusqu'à 0,02 µg/L. Cependant **l'uranine est très sensible à la lumière et à la chloration.**

La couleur de l'uranine dans l'eau est jaune-vert. La visibilité à l'œil nu dépend principalement de l'épaisseur de la couche d'eau, dans une bouteille d'un litre par exemple, la limite de visibilité est à environ 70 µg/L.

❖ Quantité de traceur :

La première étape décisive pour la détermination de la quantité du traceur à injecter est en général la collecte des informations disponibles. Malheureusement, il n'existe pas d'études antérieurs sur les calcaires du Crétacé de la zone d'étude ou sur la source du Marseillon qui nous renseigneraient sur les caractéristiques hydrodynamiques de l'aquifère.

La contrainte principale dans notre cas, est que l'eau de la source du Marseillon est utilisée pour la production d'eau potable, nous devons donc calculer une quantité de traceurs qui soit à la fois détectable par les appareils de mesure de fluorescence et inférieurs à la limite de visibilité à l'œil nu.

Le calcul de la masse de traceur à injecter est basé à la fois, sur le débit du Laudon et celui estimé des pertes potentielles à travers les calcaires, le débit naturel de la source du Marseillon, le débit de pompage des 2 forages.

Nous avons calculé la concentration maximale d'uranine à l'intérieur du réservoir d'injection pour que l'eau pompée en sortie de forage soit inférieur à la limite de visibilité à l'oeil nu.

Pour le calcul :

- Limite de détection à l'oeil nu = 70 µg/L
- Q Laudon = 200 L/s ; cela correspond au débit de base du cours d'eau
- Q perte Laudon = 10 L/s ; soit 5 % du débit du cours d'eau, cela correspond à une estimation approximative maximale basée sur l'observation de terrain

- Q Source Marseillon = 170 L/s ; estimation faite par Oller en 1986 (étude hydrogéologique)
- Q forage = 110 L/s ; 400 m^3/h (F1 +F2)
- Q reservoir = 0.05 L/s
- Volume reservoir = 500 L

→En considérant ces valeurs, nous arrivons à une concentration maximale de 8 g/L dans le réservoir, ce qui correspond à 800 g d'uranine dilués dans 100 litres et 4 kg dilués dans 500 litres.

Nous prévoyons donc d'injecter 4 kg au maximum sur plusieurs heures.

Toutefois, en l'absence de données plus précises et en dépit de toutes ces précautions, il est impossible d'assurer que l'eau en sortie de station ne soit pas colorée. Toutefois si ces précautions ne suffisaient pas et que l'eau en sortie de pompage était colorée il est à savoir que ***la présence d'uranine dans l'eau distribuée ne présente aucun danger pour la santé des consommateurs.***

❖ Suivi de restitution du traceur

Le suivi se fera sur les deux forages d'exploitation F1 et F2 pour suivre l'arrivée et l'évolution du traceur dans les écoulements souterrains. Ces 2 points seront équipés chacun d'un fluorimètre de terrain qui mesure la fluorescence de l'eau en continu (pas de mesure : quelques secondes à quelques minutes). Ils seront placés dans des seaux positionnés sous les robinets des forages. L'eau sera donc renouvelée par débordement. **Les fluorimètres permettent de suivre le passage du traceur en temps réel et de façon continue.**

En complément de ces mesures en continu, des prélèvements seront réalisés à un pas de temps plus espacé, toutes les heures pendant les premiers jours puis quotidiennement les jours suivant dans le cas où le traceur n'aurait pas encore été détecté. Les échantillons d'eau seront par la suite analysés au laboratoire CETRAHE de l'Université d'Orléans sur des spectrophotomètres de laboratoire, qui possèdent des seuils de détection plus bas que les appareils de terrain et qui permettent de distinguer les différentes espèces susceptibles de fluorescer dans l'eau (par exemple la matière organique). **Ces prélèvements ponctuels permettront de valider les suivis en continu.**

❖ Stratégie de pompage

Pour que l'opération se déroule au mieux, il faudrait que les pompages se fassent sur les 2 forages de façons synchrones le plus longtemps possible, idéalement jusqu'à ce que le traceur soit détecté. L'eau pompée pourra être mise en dérivation ou non en fonction des besoins du SIEM.

❖ Mode Opératoire

Jour 1 : Installation du matériel :

- le réservoir qui contiendra le traceur avec le système de tuyau sera installé sur une rive du Laudon.
- calibration des fluorimètres
- installation des fluorimètres sur chacun des forages, sur la lagune et le Laudon
- installation des préleveurs automatiques sur chacun des forages et la lagune
  (Pour les forages, un seau sera placé sous chaque robinet, les fluorimètres et les tuyaux des préleveurs seront plongés dedans et l'eau se renouvellera par débordement)

Jour 2 :

- Réalisation des blancs : des prélèvements et des mesures seront réalisés avant injection du traceur sur les eaux du Laudon, des forages et de la lagune

- Préparation du traceur, la poudre sera diluée avec l'eau du Laudon dans le réservoir directement sur site

- En fin de journée,

  - **début des pompages sur les deux forages**
  - début des mesures en continu des fluorimètres et début des prélèvements automatiques toutes les heures sur chaque forage
  - début de l'injection du traceur en continu

Jour 3 :

- Récupération des enregistrements des fluorimètres et discussion avec le SIEM sur la stratégie pour la suite de l'opération en fonction de l'arrivée ou non du traceur

- Récupération des échantillons des préleveurs et conditionnement des échantillons pertinents pour l'analyse en laboratoire.

A partir du Jour 4 :

- La stratégie de pompage, d'échantillonnage sera a adapter selon les résultats des mesures des fluorimètres en fonction du temps d'arrivée et du temps de restitution du traceur.

❖ Information de la population

Les traçages artificiels ne sont soumis à aucune réglementation et ne nécessitent aucune autorisation.

Toutefois et selon la demande du SIEM nous prévoyons d'envoyer un courrier signé de l'UPMC en collaboration avec le SIEM et l'agence de l'eau Adour Garonne à destination des riverains du Laudon, de la propriétaire de la partie avale du Marseillon et des autorités compétentes (Syndicat de Rivière, commune de Banos et Police de l'eau).

Cyrielle Briand

Université Pierre et Marie Curie

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1-1 : Localisation du bassin versant de l'Adour, des régions Aquitaine et Midi-Pyrénées et des fleuves Garonne et Adour. 21
Figure 1-2 : Carte du bassin versant de l'Adour, du réseau hydrographique et localisation des villes principales 22
Figure 1-3 : Répartition des principaux agrosystèmes du bassin de l'Adour (d'après l'Atlas de l'eau du Bassin de l'Adour, 2011) 23
Figure 1-4 : Extensions des aquifères superficiels et captifs du Bassin de l'Adour (Atlas de l'eau du Bassin de l'Adour, 2011) 24
Figure 1-5 : Classe de qualité des eaux de surface vis à vis des nitrates pour 2008-2009 (Système d'évaluation de la qualité des eaux, modifié d'après l'Atlas de l'eau du Bassin de l'Adour, 2011) 26
Figure 1-6 : Délimitation des SAGE Midouze, Adour Amont et du PGE Luys-Louts, ainsi que des zones des PAT (Plan d'Actions Territoriale), PAD (Programme d'Actions Départementales), CCAE (Convention Cadre Agriculture et Environnement) du SAGE Adour Amont. (Modifié d'après Pollution diffuse d'Origine Agricole, Programmes d'actions et bilans, 2008) 27
Figure 1-7 : Carte de France et zoom sur la région Aquitaine pour la localisation de la zone d'étude (étoile) et photographie de la lagune du Marseillon 30
Figure 1-8 : Plan de la station du Marseillon et de son périmètre de protection immédiat (PPI) et les différents ouvrages (F1, F2, P1, P2 et FR) ainsi que la lagune et le réseau hydrographique 31
Figure 1-9 : Coupes techniques des forages F1, F2 et FR (en noir : le tubage, en pointillé bleus : les crépines, et en hachuré : la cimentation) et log lithologique de F1 (Source : Infoterre) 33
Figure 1-10 : Evolution des concentrations en nitrate des eaux de la lagune et des forages du Marseillon (* Oller 1986, site internet ADES) 34
Figure 1-11 : Schéma de l'anticlinal d'Audignon (d'après CG40, comm. pers) 35
Figure 1-12 : Carte de la géologie de l'anticlinal d'Audignon. Localisation des sources du Marseillon et de Peyradère et positionnement du trait de coupe de la figure 1-13 (d'après Oller, 1986). 36
Figure 1-13 : Coupe Nord-Sud de l'anticlinal d'Audignon (d'après Oller 1986) 37
Figure 1-14 : Localisation de la source du Marseillon (SM) et de Banos (SB) vis-à-vis du Gabas et du Laudon, des cours d'eau temporaires « i » et Casterra. Les étoiles représentent les affleurements karstifiés (l'étoile orange correspond à la localisation des photos de la figure 1-16, d'après Oller, 1986) 40
Figure 1-15 : Réseau hydrographique zoomé sur le bassin versant du Gabas et ouvrages de transfert et de stockage d'eau. V = volume de stockage des réservoirs, Compagnie d'Aménagement des Coteaux de Gascogne (CACG, comm. pers) 41
Figure 1-16 : Photos du lit du Laudon traversant les calcaires karstifiés du Crétacé (localisation indiquée par l'étoile orange de la figure I-14) 42
Figure 1-17 : Carte de l'occupation des sols (données Corin Land Cover) et ombrage du modèle numérique de terrain au 1/5ème (données AEAG) de la partie aval du bassin versant du Gabas et localisation de la source du Marseillon 44

Figure 1-18 : Photos des différents ouvrages destinés à l'irrigation dans la région d'Audignon. a. pompes de prélèvements dans le Laudon, b. systèmes de batardeaux pour augmenter le niveau dans le Laudon, , c. et d. forages agricoles d'Eyres-Moncube (Crétacé), e. pompe immergée dans le Gabas 45
Figure 1-19 : Représentation des campagnes de prélèvements assurées par l'UPMC et chroniques de piézométrie de la source du Marseillon (data ADES) et du débit du Gabas (data Banque Hydro) 47
Figure 1-20 : Prélèvement des eaux de la source de Banos 48
Figure 1-21: Localisation des points de suivi, les cadres coloriés correspondent aux points suivis pendant toute la période de l'étude 49
Figure 1-22: Photos d'un préleveur automatique d'une capacité de 24 flacons de 1litre 50
Figure 1-23: Photo des préleveurs automatiques (de gauche à droite) au point SM, L01 et G01 50
Figure 1-24 : Localisation des forages suivis pour la caractérisation des eaux souterraines régionales du Crétacé (vert) et de la masse d'eau Eocène-Paléocène (rouge) sur fond de carte géologique au 1/50 000 ème (BRGM, Infoterre) 52
Figure 1-25 : Représentation schématique des sources et voies de transferts potentiels de nitrates dans la zone d'étude. En vert, les calcaires du Crétacé, en rouge, les calcaires du Dano-Paléocène. 54
Figure 1-26: Localisation des différents points échantillonnés comme vecteurs potentiels de nitrates 55
Figure 1-27 : Photo du drain 1 et de son environnement immédiat 55
Figure 1-28: Fossé drainant 1 56

Chapitre 2

Figure 2-1: Principales transformations de l'azote dans les écosystèmes (d'après Kendall 1998) 64
Figure 2-2 : Compositions isotopiques attendues des $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des nitrates issus de différentes sources (Kendall, 1998) 67
Figure 2-3: Photos de la colonne et de la pompe (à gauche), pour la réduction des nitrates et nitrites et des vials avant réduction des nitrites en N_2O (à droite) 69
Figure 2-4: Synthèse des compositions isotopiques observées pour différentes sources naturelles et anthropiques du bore (établie à partir des travaux de (1) Vengosh, 1994; (2) Einhut, 1995 ; (3) Komor, 1997; (4) Mossadik, 1997; (5, 6) Barth, 1998, 2000; (7, 8) Widory 2004, 2013 ; (9) Kloppmann, 2009 ; (10) Petelet, 2009 ; (11) Millot, 2010 et (12) Bronders, 2012 70
Figure 2-5 : Synthèse bibliographique des compositions isotopiques attendues des $\delta^{11}B$ et $\delta^{15}N$ des différentes sources de nitrates et de bore (d'après Wassenaar, 1995 ; Kendall, 1998 ; Panno, 2011 ; Widory *et al*., 2013, Briand *et al*., 2013) 71
Figure 2-6: Evolution des concentrations des CFCs (en pico mol/L) et SF_6 (en femto mol/L) dans les eaux souterraines de l'hémisphère nord pour une température de recharge de 10°C et une altitude proche du niveau de la mer (Darling, 2012) 79
Figure 2-7: Ampoule en acier de 30 ml utilisée pour le prélèvement des CFCs 82
Figure 2-8: Montage analytique de mesure des CFCs réalisé à Géosciences Rennes (Labasque *et al*., 2006) 83

Chapitre 3

Figure 3-1 : Evolutions du débit du Gabas à Poursiugues et du Laudon à Audignon mises en parallèle des chroniques des lâchers de barrage sur le Gabas et de la pluviométrie mesurée à Saint-Sever (source : Banque hydro, CACG, CG40 et météociel) 88
Figure 3-2 : Corrélogramme croisé entre les chroniques journalières de pluviométrie mesurée à Saint-Sever (data météociel) en fonction d'entrée et du débit du Gabas mesuré à Poursiugues (CG40, banque hydro) en fonction de sortie, (pas de temps, k = 1 et une troncature : m = 30 jours) sur la période de 04/08/99 au 05/07/07 (n=2896) 89
Figure 3-3 : Profils en longs des concentrations en nitrate (en mg/L) du Gabas et de ses affluents (data AEAG, UPMC) pour les dates du 16/11/10, 06/09/11, 19/01/12 et 22/10/12. Le code couleur est arbitraire et propre à chaque date afin de mettre en évidence les variations spatiales. 90
Figure 3-4 : Evolution de la conductivité électrique, du pH et de la température des eaux du Gabas et du Laudon mesurées lors des campagnes UPMC (carrés : le Gabas, ronds : le Laudon, couleurs : basses eaux, vides : crues) 96
Figure 3-5 : Evolution des concentrations en HCO_3^-, Ca^{2+} et Mg^{2+} des eaux du Gabas et du Laudon mesurées lors des campagnes UPMC (carrés : le Gabas, ronds : le Laudon, couleurs : basses eaux, vides : crues) 97
Figure 3-6 : Evolution des concentrations en Na^+, Cl^- et K^+ des eaux du Gabas et du Laudon mesurées lors des campagnes UPMC (carrés : le Gabas, ronds : le Laudon, couleurs : basses eaux, vides : crues) 98
Figure 3-7 : Evolution des concentrations en NO_3^-, SO_4^{2-} et PO_4^{3-} des eaux du Gabas et du Laudon mesurées lors des campagnes UPMC (carrés : le Gabas, ronds : le Laudon, couleurs : basses eaux, vides : crues) 99
Figure 3-8 : Espace des variables de l'ACP construites sur 57 échantillons des eaux superficielles de la zone d'étude pour la période estivale de 2011 (data UPMC) 101
Figure 3-9 : ACP réalisée sur 17 échantillons du Gabas hors crues ; 17 échantillons du Laudon hors crues ; 23 échantillons de drains, fossés et affluents du Laudon toutes périodes confondues. En observation supplémentaire, les échantillons du Gabas et du Laudon en crues. 103
Figure 3-10 : Concentrations en chlorures et rapports molaires des NO_3^-/Cl^- des échantillons du suivi mensuel du Gabas et du Laudon et des pôles et vecteurs potentiels de nitrate identifiés dans la zone d'étude. Les dates soulignées et les figurés vides correspondent aux périodes de crues. 105
Figure 3-11 : Concentrations en chlorures et rapports molaires des NO3/Cl des suivis mensuels et suivis de crues du Gabas et du Laudon, la flèche violette indique le sens de l'évolution pour les échantillons du Laudon en crue et la flèche verte pour le Gabas en crue. Crue 1 : février 2011, Crue 2 : janvier 2012, Crue 3 : Avril 2012 et Crue 4 (uniquement sur le Laudon : Janvier 2013. 107
Figure 3-12 : $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des différents pôles de nitrates de la zone d'étude. Pour les échantillons solides (sols, perles urées, déchets organiques, le $\delta^{15}N$ correspond au $\delta^{15}N$ de l'azote total et le $\delta^{18}O$ est une valeur théorique calculée sur le principe d'incorporation d'oxygène de l'air (≈ 23.5‰) et de l'eau du milieu lors de la nitrification. 111
Figure 3-13 : Concentrations en nitrate et compositions isotopiques de l'azote 15 des nitrates des échantillons du compartiment de surface ainsi que des pôles et processus responsables des signatures isotopiques des nitrates (les figurés vides correspondent aux échantillons en période de crue). 113

Figure 3-14 : Compositions isotopique de l'azote et de l'oxygène des nitrates des eaux du compartiment de surface et valeurs attendues, issues de la littérature, pour les différents pôles potentiels de nitrate (modifié d'après Kendall, 1998) 114
Figure 3-15 : Compositions isotopique de l'azote et de l'oxygène des nitrates des eaux du Gabas et du Laudon ainsi que les tendances attendues dans le cas de dénitrification et de nitrification. Les figurés vides correspondent aux périodes de crues. 116
Figure 3-16 : Concentrations et composition isotopique du bore contenu dans les échantillons du compartiment de surface. 119
Figure 3-17 : Représentation des concentrations en Bactéroidales (UFC/100mL), mesurées sur les eaux de surface. Les figurés vides correspondent aux valeurs inférieures à limite de quantification (variable). Les étoiles noires correspondent aux échantillons pour lesquels des bactériophages de type GII ont été détecté. 124
Figure 3-18 : Localisation des différents points échantillonnés et représentation qualitative de la nature des contaminations fécales observées 125

Chapitre 4

Figure 4-1 : Localisation des forages des différentes masses d'eau pour la caractérisation spatiale de la chimie des eaux souterraines régionales (ronds et carrés verts : base et sommet du Crétacé, losanges oranges : Eocène-Paléocène, pentagone bleus : Oligocène, triangle rouge : Miocène, triangles violets : Mio-Pliocène 133
Figure 4-2: Espace des variables de l'ACP construites sur 56 observations de chimie des eaux souterraines régionales pour la période estivale de 2011 (data ADES et UPMC) 137
Figure 4-3 : Espace des individus de l'ACP construites sur 56 observations de chimie des eaux souterraines régionales pour la période estivale de 2011 (vert : base du crétacé sup, kaki : sommet du crétacé sup, orange : éocène-paléocène, violet : éocène, bleu : oligocène, rouge : miocène, data ADES) 139
Figure 4-4 : Carte des concentrations en nitrate des eaux souterraines régionales (du Mio-Pliocène au crétacé supérieur) pour l'été 2011 sur fond d'occupation des sols (Corine Land Cover, data ADES, UPMC) 142
Figure 4-5 : Distributions des concentrations en nitrates (été 2011) en fonction de la profondeur des ouvrages des masses d'eau de la base et du sommet du Crétacé supérieur, de l'Eocène-Paléocène, de l'Oligocène, du Miocène et du Mio-Pliocène (data ADES et UPMC) 143
Figure 4-6 : Carte géologique de l'anticlinal d'Audignon et concentrations en nitrates (classées en 5 catégories) des eaux souterraines du Crétacé (losanges noirs) et du Dano-Paléocène (carrés blancs) pour l'été 2011 (data Infoterre, ADES et UPMC). Les formations 146
Figure 4-7 : Evolution des concentrations en nitrate des forages du Crétacé et de l'Eocène-Paléocène de l'anticlinal d'Audignon (data ADES) 147
Figure 4-8 : Chroniques à partir de 2002 des concentrations en nitrate des eaux de Crétacé mesurées dans les forages de Montaut, Eyres-Moncube et Marseillon (data ADES, UPMC). Les flèches indiquent les dates qui ont permis l'analyse spatiale. 149
Figure 4-9 : Chroniques à partir de 2002 des concentrations en nitrate des eaux du Dano-Paléocène mesurées dans les forages de Maylis St Germain, St Aubin Sartout et Sarraziet (data ADES). Les flèches indiquent les dates qui ont permis l'analyse spatiale. 151
Figure 4-10 : Chroniques piézométriques mesurées à la source du Marseillon et dans les forages agricoles de Montaut, Audignon, Eyres-Moncube et sollicitant l'aquifère du Crétacé ainsi que dans le forage de Sarraziet dans le Dano-Paléocène (source : ADES) 153

Figure 4-11 : Concentrations et composition isotopique de l'azote des nitrates des eaux souterraines régionales du Crétacé et de l'Eocène-Paléocène (les figurés vides correspondent aux échantillons non prélevés en juillet-aout 2011)..... 155
Figure 4-12 : Compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates des eaux souterraines régionales du Crétacé (losanges) et du Dano-Paléocène (carrés) et valeurs attendues dans la littérature pour les différents pôles de nitrates. 157
Figure 4-13 : Zoom sur les compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates des eaux souterraines régionales du Crétacé (losanges) et du Dano-Paléocène (carrés) 158
Figure 4-14 : Coupe technique du forage F1, description des formations rencontrées et positionnement des points de prélèvements (étoiles pleines : prélèvements communs à février et septembre 2011, étoile vide : prélèvement supplémentaire pour septembre) 162
Figure 4-15 : Les différentes étapes de la remontée de la pompe par les équipes d'Hydro-Assistance en février 2011. a : la tête de forage F1, b : la cabine de protection est soulevée, c : la tête de forage et la colonne sont remontées, d : la colonne de pompage en mauvais état, e : la pompe du forage F1..... 163
Figure 4-16 : Photos de la caméra utilisée pour les examens vidéo et images de l'intérieur du forage aux profondeurs de 27.6, 28,1 et 76,1 m..... 165
Figure 4-17 : Diagraphies de débit réalisées sur le forage F1 en février (violet) et septembre 2011 (orange) en condition de pompage (Hydro Assistance) et log technique du forage F1 avec la position des niveaux de crépines (traits bleus pointillés) et du tubage plein (traits violets pleins) 166
Figure 4-18 : Résultats des diagraphies réalisées en février 2011 (violet) et septembre 2011 (orange) en régime naturel (pointillés) et conditions de pompage (traits pleins)..... 168
Figure 4-19 : Diagraphie des concentrations en oxygène dissous (Géosciences Rennes) 170
Figure 4-20 : Mesures de pH, conductivité et température pour les campagnes de février (losange pleins) et septembre 2011 (carrés vides) 171
Figure 4-21 : Evolution des concentrations en oxygène dissous en mg/L et mesure du potentiel redox pour la campagne de février 2011 172
Figure 4-22 : Concentrations en (de gauche à droite) potassium, sulfates, sodium, magnésium, chlorures, nitrates et calcium en mg/L pour les campagnes de février (losange pleins) et septembre 2011 (carrés vides) 173
Figure 4-23 : Evolution des concentrations en nitrates (mg/L) et des compositions isotopiques de l'azote des nitrates de février et septembre 2011 175

Chapitre 5

Figure 5-1 : Chronique du niveau piézométrique de la source du Marseillon (m NGF) mesurée dans le puits P1 et période d'étude (cadre jaune) (source : ADES)..... 182
Figure 5-2 : Lagune du Marseillon en août 2011 (à gauche) et août 2012 (à droite)..... 182
Figure 5-3 : Enregistrements semi-horaires des niveaux piézométriques mesurés dans le forage FR et le puits P1 (données CG40)..... 183
Figure 5-4 : Evolution de la piézométrie infra horaire dans P1 (graphique du haut) et FR (graphique du bas) et des fonctionnements alternatifs ou synchrones des pompes des forages F1 (en violet) et F2 (en orange)..... 184
Figure 5-5 : Chroniques de la pluie journalière enregistrée à Saint Sever et la piézométrie journalière mesurée sur la lagune sur la période d'étude et périodes utilisées pour l'analyse statistique..... 185
Figure 5-6 : Corrélogrammes croisés entre la pluviométrie journalière à Saint Sever et la piézométrie journalière du Marseillon sur la chronique n°1 (n= 457 jours) et la chronique n°2 (n = 354 jours) et k (pas de temps d'observation) =1, m (troncatures) =60 jours..... 186

Figure 5-7 : Chroniques haute fréquence de la piézométrie mesurée dans P1, de la concentration en nitrate et de la conductivité mesurées dans le réseau commun à F1 et F2 et de la température de l'eau mesurée dans FR (données CG40). 189
Figure 5-8 : Corrélogrammes croisés entre la piézométrie du Marseillon et les concentrations en nitrate (en bleu) et la conductivité (en rouge) mesurées sur le réseau commun à F1 et F2 (chroniques journalières n = 767 jours, pas de temps d'observation : k =1 jour, troncature : m = 250 jours. 190
Figure 5-9 : Corrélogramme croisé entre la conductivité et les concentrations en nitrate mesurées sur le réseau commun à F1 et F2 (chroniques journalières du 19/10/12 au 07/10/13, n = 354 jours, pas de temps d'observation : k=1 jour, troncature : m=60 jours) 191
Figure 5-10 : Evolution de la température de l'eau, de la conductivité et du pH mesurés lors du suivi mensuel à sur les eaux du forage F1, F2 et SM (data UPMC) 193
Figure 5-11 : Concentrations en Mg^{2+}, Ca^{2+} et HCO_3^- du suivi mensuel à bimestriel sur les eaux du forage F1, F2 et SM (data UPMC) 195
Figure 5-12 : Concentrations en Cl^-, Na^+ et K^+ du suivi mensuel à bimestriel sur les eaux du forage F1, F2 et SM (data UPMC) 198
Figure 5-13 : Concentrations en NO_3^-, SO_4^{2-} et PO_4^{3-} du suivi mensuel à bimestriel sur les eaux du forage F1, F2 et SM (data UPMC) 201
Figure 5-14 : Evolution « mensuelle » hors période de crue (figurés pleins) et horaires en période de crue de janvier 2013 (figurés vides) des concentrations en NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} et K^+ (a.) et Ca^{2+}, Mg^{2+} et Na^+ (b.) 205
Figure 5-15 : Espace des variables et matrice de corrélations de l'ACP réalisée sur les eaux du Marseillon, du Gabas et du Laudon avec les échantillons du suivi horaire de la lagune en périodes pluvieuses de janvier 2012 et janvier 2013 207
Figure 5-16 : Espace des individus de l'ACP réalisée sur les eaux du Marseillon, du Gabas et du Laudon avec les échantillons du suivi horaire de la lagune en périodes pluvieuses de janvier 2012 et janvier 2013 209
Figure 5-17 : Concentrations et compositions isotopiques du ^{15}N des nitrates des échantillons issus du suivi temporel des points F1, F2 et SM du Marseillon et des points du Laudon et Gabas (les figurés vides, correspondent à des périodes de crues des eaux de surface) 211
Figure 5-18 : Compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates dans les eaux des forages F1 et F2 et la lagune du Marseillon (SM). Les figurés vides correspondent aux prélèvements réalisés en période de crues des cours d'eau du Gabas et du Laudon. 212
Figure 5-19 : Schémas conceptuels des deux hypothèses expliquant les variations de $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des nitrates du forage F1. 214
Figure 5-20 : Compositions isotopiques du ^{15}N et du ^{18}O des nitrates des échantillons issus du suivi temporel des points F1 du Laudon (les figurés vides, correspondent à des périodes de crues des eaux de surface), les cercles orange et vert correspondent à l'étendue des gammes mesurées sur le groupe ESR1 et ESR2 respectivement (Figure 4-13) 215
Figure 5-21 : Concentrations et compositions isotopiques du bore des échantillons des eaux du Marseillon (F1, F2 et SM), du Laudon, et des eaux souterraines de Montaut, Eyres-Moncube, Banos et Audignon rajouter animal 216
Figure 5-22 : Résultats des cultures microbiologiques pour la détection d'Entérocoques et *d'E. Coli* réalisées sur les échantillons de la lagune (SM, n = 16) et des forages F1 (n = 10) et F2 (n = 9). Les valeurs négatives correspondent à des plaques de cultures illisibles. 218
Figure 5-23 : Concentrations des Entérocoques et en *E. Coli* en UFC/100 ml (unités formant colonies) des échantillons prélevés à différentes profondeurs au sein du F1 en septembre 2011. 220
Figure 5-24 : Résultat du génotypage des phages détectés dans les eaux des forages F1 et F2 et de la lagune, les rectangles blancs correspondent aux nombres de phages détectés, les

rectangles bleus correspondent aux nombre de phages de type GI et les rectangles verts correspondent aux nombres de phages de type GII. 223
Figure 5-25 : Représentation des concentrations en Bactéroidales de type « humain », « ruminant » et « porcin » mesurés sur les eaux de la lagune (SM) et des forages F1 et F2. Le cercle noir en pointillés correspond au seuil de significativité, le cercle central correspond aux concentrations inférieures au seuil de détection, qui est variable. 224

Chapitre 6

Figure 6-1: Représentation des concentrations en SF6, CFC-13, CFC-11 et CFC-112 (en pptv) aux différentes profondeurs de F1 en février (f) et septembre (s) 2011 232
Figure 6-2 : Evolution des concentrations en CFC-113 et SF6 de l'air entre 1940 et 2010 (un point tous les 6 mois) et dans les eaux du forage F1 en septembre 2011. Les triangles de couleurs illustrent les deux hypothèses de mélanges pouvant être à l'origine de ces concentrations dans les eaux du F1. 234
Figure 6-3 : Evolutions des concentrations en nitrate des eaux du Gabas mesurées à Montaut et concentrations moyennes (et écart type) des eaux de 1960 (estimées), de 1980, 1995-2000 et 2010. 236
Figure 6-4 : $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ des nitrates mesurés dans le forage F1 en période sèche (Group 1, ronds blancs) et périodes de crues des eaux de surface (Group 2, triangles blancs) et moyennes et écart types des pôles potentiels de nitrates considérés 243
Figure 6-5 : Distribution des proportions de contributions relatives de chaque pôle à l'alimentation en nitrate des eaux de F1 en période sèche (groupe 1) et en période de crues des eaux de surface (groupe 2). Les différents rectangles emboités correspondent (du plus grand au plus petit) à la distribution de 95 %, 75% et 50 % des échantillons..... 244

Conclusion générale et Perspective

Figure C-1 : Algorithme des étapes et des outils pouvant être repris dans le cadre d'une étude de l'origine des nitrates dans un captage……256

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Liste des forages et des dates de prélèvement par le CG40, l'ASA (association de syndicats d'irrigants) et l'UPMC..... 51
Tableau 3-1 : Synthèse des concentrations moyennes et écart-types des différents éléments mesurés dans les eaux du Laudon (n= 28) et du Gabas (n=27) pour l'ensemble des prélèvements réalisés entre octobre 2010 et janvier 2013..... 93
Tableau 3-2 : Matrice des corrélations des différentes variables de l'ACP réalisée sur 57 échantillons des eaux superficielles de la zone d'étude pour la période estivale de 2011 (data UPMC) 101
Tableau 3-3 : Compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates des échantillons de pluie et d'eaux usées 109
Tableau 3-4 : Composition isotopique de l'azote total des échantillons solides de perles urées, de déchets organiques et de sols prélevés au nord de la station du Marseillon (GS) et à l'est (FS).. 109
Tableau 3-5 : Concentrations massiques et compositions isotopiques du bore des échantillons solides de perles urées (engrais), de déjections fraiches de canard et de vache, du fumier de volaille et des échantillons des eaux de sortie de STEP, de drain domestique et de pluie mesurée à Marseillon en mars 2012. 117
Tableau 3-6 : Pourcentage d'échantillons caractérisés par une contamination fécale d'origine humaine (bactéroidales et phage GII), ruminant et porcin et résultats positifs (P) ou négatifs (N) du test réalisé avec le marqueur « oie-canard-poulet»..... 125
Tableau 4-1 : Caractéristiques techniques et compositions chimiques des eaux souterraines régionales, les concentrations correspondent à des mesures ponctuelles (data UPMC et ADES) 136
Tableau 4-2 : Matrice des corrélations de l'ACP réalisées sur 56 échantillons d'eaux souterraines régionales pour la période estivale de 2011 (data ADES et UPMC)..... 138
Tableau 4-3 : Synthèse des types de mesures et prélèvements réalisés en février et en septembre 2011 en conditions naturelles et en pompage 164
Tableau 4-4 : Pourcentages de débits le long de la colonne d'eau pour les 2 campagnes (Hydro-Assistance)..... 167
Tableau 5-1 : Récapitulatif des campagnes réalisées sur plus d'un jour et des points concernés (* en août 2012, la lagune est à sec, pas de prélèvements possible) 202
Tableau 5-2 : Moyennes et écart type des concentrations en NO_3, SO_4, Cl, Ca, Mg, K et Na mesurés sur la lagune lors du suivi mensuel en période sèche et du suivi horaires de la crue de janvier 2013. 206
Tableau 5-3 : Synthèse des résultats du test de présence du marqueur de contamination fécale de type « canard » réalisé sur les échantillons de la campagne de janvier 2013 des eaux deF1, F2 et SM 226
Tableau 6-1: Concentrations des SF6 et CFC-12, CFC-11 et CFC-113 (en pptv) pour les campagnes de février et septembre 2011 sur les différentes profondeurs du forage F1 231
Tableau 6-2 : Synthèse des calculs de mélanges réalisés avec les paramètres de l'hypothèse n°1. (Les moyennes « supérieures » et « inférieures » sont calculées en additionnant ou soustrayant la valeur de l'écart type à la moyenne) 237
Tableau 6-3 : Synthèse des calculs de mélanges réalisés avec les paramètres de l'hypothèse n°2 237