

Colloque
"Gestion des eaux souterraines"
Bordeaux - 2023

Article étendu

Titre
<i>L'approche par multi-traçage géochimique et isotopique comme outil de gestion pour évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines face aux contaminations ponctuelles et diffuses : exemple d'application sur la nappe de la Vistrenque</i>
Nom des auteurs
<i>Antoine BONNIÈRE⁽¹⁾ ; Somar KHASKA⁽¹⁾ ; Corinne LE GAL LA SALLE⁽¹⁾ ; Sophie RESSOUCHE⁽²⁾ ; David VILLESSECHE⁽²⁾ ; Patrick VERDOUX⁽¹⁾</i>
Affiliation
<i>(1) Univ. Nîmes, EA 7352 CHROME, rue du Dr Georges Salan, 30021 Nîmes, France (2) EPTB Vistre Vistrenque - Pôle Eaux souterraines, 2 bis rue entre vignes, 30470, Aimargues, France</i>

Introduction

Dans un contexte global de changement climatique et d'accroissement des besoins en eau, les pressions sur les ressources en eaux souterraines se multiplient, tant sur les aspects quantitatifs que qualitatifs. Les activités anthropiques, telles que les intrants agricoles ou les rejets urbains, domestiques et industriels, peuvent être à l'origine de contaminations ponctuelles et/ou diffuses des eaux souterraines. Selon le type d'activité, des contaminants spécifiques sont introduits dans l'environnement (dans le sol ou les eaux de surface) et transférés vers la nappe (Burri *et al.*, 2019).

Plusieurs types de contaminants sont ainsi détectés dans les eaux souterraines et peuvent engendrer des pollutions impactant les captages d'alimentation en eau potable (AEP). Dans les zones agricoles, des pollutions diffuses en nitrates et pesticides mettent en péril les captages AEP. La gestion des eaux usées peut également être source de contaminants dits "émergents" dans l'environnement. Par exemple, des résidus pharmaceutiques sont retrouvés aussi bien dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines (Morin-Crini *et al.*, 2022).

Des recherches doivent alors être conduites dans le cadre d'une démarche de restauration de la qualité des masses d'eau souterraine. Pour cela, il est important de connaître l'origine précise de la pollution pour pouvoir construire un plan d'actions adapté visant à restaurer la ressource. La complexité d'une étude de l'origine des contaminants sur une zone d'alimentation de captage réside en la difficulté de relier la contamination observée à ou aux sources existantes. En effet, faire le lien entre la source de contamination et le point d'observation s'avère parfois difficile au vu des sources multiples pouvant être présentes sur la zone d'étude.

Dans un contexte où plusieurs sources de contamination se superposent, une approche par multi-traçage géochimique et isotopique peut être envisagée. Nous présenterons ici l'approche multi-traceurs pour caractériser l'origine urbaine ou agricole des contaminants au travers d'un cas d'application à la nappe de la Vistrenque.

Présentation de la zone d'étude

La nappe de la Vistrenque, située dans le Gard, est une source majeure d'eau potable pour les communes de Nîmes Métropole. Elle correspond à une nappe alluviale composée de sables et cailloutis du Villafranchien, déposés par l'ancien lit du Rhône. Son épaisseur varie de l'amont vers l'aval, de 15 à 30 m en moyenne. La nappe est bordée sur sa partie nord-ouest par l'aquifère karstique des calcaires des garrigues. Les deux aquifères sont mis en contact par la faille de Nîmes, d'orientation NNE-SSW. L'aquifère est majoritairement libre, localement sous couverture de limons ou colluvions et devient confiné vers l'aval sous une couche de sédiments quaternaires. La nappe de la Vistrenque est alimentée par recharge directe avec les précipitations dans sa partie libre. Une recharge latérale par le karst est également observée à proximité de la Garrigue (Poul *et al.*, 1970, Sassine *et al.*, 2015). La plaine de la Vistrenque est majoritairement occupée par des activités agricoles, engendrant une pression vis à vis des nitrates et pesticides. En 1994, la nappe est déclarée zone vulnérable aux nitrates par l'arrêté préfectoral au titre de la "Directive Nitrates". Actuellement 16 opérations "captages prioritaires" ont été définis sur les nappes Vistrenque et Costières pour mener des actions de restauration de la qualité de l'eau sur les paramètres nitrates et phytosanitaires.

La zone d'étude présentée ici correspond à la partie amont de la nappe de la Vistrenque. La zone des captages prioritaires de Lédenon et Meynes comporte 4 captages AEP avec des teneurs dépassant le seuil réglementaire des 50 mg/L en nitrates pour 2 d'entre eux. L'occupation du sol de l'aire d'alimentation de captages (AAC) est dominée par l'agriculture. Les zones agricoles couvrent 65% de l'AAC, dont la moitié correspond à des parcelles viticoles. En plus de l'agriculture traditionnelle, un site agro-industriel (semencier) est implanté au centre du site d'étude. En parallèle des potentielles sources agricoles, une station

de traitement des eaux usées (STEU), de 1500 équivalent habitant, rejette en moyenne 150 m³/jours d'effluents d'eaux usées traitées dans un fossé d'évacuation au centre de la zone d'étude.

Méthodologie de l'étude

Afin de caractériser l'origine des contaminants sur l'AAC, des prélèvements ont été effectués sur 17 points d'eau souterraine, 15 points d'eau de surface (sources, fossés et cours d'eau) et 5 effluents d'eaux usées traitées (effluents en sortie de la STEU et rejet d'assainissement non collectif - ANC).

Les deux formations aquifères cibles de l'étude sont les calcaires hauteriviens et barrémiens des garrigues et les alluvions villafranchiennes de la Vistrenque sub-affleurantes ou sous couverture de colluvions.

Les eaux souterraines ont été prélevées une première fois entre mai et juillet 2021, puis une seconde fois entre septembre et novembre 2022. Les cours d'eau étaient à sec pendant la première campagne estivale et ont été prélevés en janvier 2022. Les effluents de la STEU ont été prélevés en été 2021 et hiver 2022.

Afin d'étudier l'origine des contaminants sur l'AAC, plusieurs outils géochimiques et isotopiques ont été utilisés :

- les traceurs élémentaires comme les concentrations en nitrates et chlorures,
- les isotopes stables de l'azote et de l'oxygène des nitrates ($\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$),
- les isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$),
- l'analyse des pesticides et résidus pharmaceutiques.

Le détail pour chacun de ces traceurs est présenté dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Méthodes et instruments analytiques pour les différents traceurs utilisés.

Analyse	Laboratoire	Instrument & Méthode
Éléments majeurs et mineurs en solution	Université de Nîmes, Laboratoire CHROME	Chromatographie ionique (Metrohm 930 Compact IC Flex)
Concentrations en Bore	Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)	ICP-OES/AES (JY2000)
$\delta^{11}\text{B}$	Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)	MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Scientific)
$\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$	Institut d'écologie et des sciences de l'environnement (iEES Paris)	IRMS (Delta Vplus, Thermo Scientific)
Molécules organiques (pesticides et résidus pharmaceutiques)	Université de Nîmes, Laboratoire CHROME	HPLC-MS/MS (Shimadzu LCMS-8040)

Résultats et interprétations

Traceurs géochimiques

Une première approche pour caractériser les pôles géochimiques présents au niveau du site d'étude consiste à analyser les éléments majeurs (chlorures Cl^- , sodium Na^+ , potassium K^+ , magnésium Mg^{2+} , calcium Ca^{2+} et sulfates SO_4^{2-}) et mineurs (nitrates NO_3^- , ammonium NH_4^+ et bromures Br^-) en solution.

Le chlorure est un élément conservatif présent naturellement dans l'environnement. En le comparant aux autres éléments, il est possible de dégager des tendances ou des droites de mélange.

L'eau en amont de l'AAC dans la formation karstique est peu chargée en chlorures et nitrates. Plus au sud, les concentrations en chlorures des eaux de la nappe du villafranchien varient significativement de 17,7 à 102,8 mg/L et augmentent autour du centre de la zone d'étude. La concentration en chlorures de l'effluent de la station d'épuration en été est la plus élevée avec 212,7 mg/L de Cl^- .

Les nitrates sont des éléments mineurs présents naturellement à de faibles concentrations dans l'environnement (<10 mg/L). Les intrants anthropiques d'origine agricole (engrais synthétiques, fumier, etc.), urbaine (eaux usées), ou industrielle (e.g. sites gaziers) peuvent entraîner une augmentation des concentrations en azote jusqu'à obtenir des concentrations en nitrates supérieures aux normes de potabilité. Au niveau du site d'étude, les concentrations en nitrates montrent une forte variabilité. Les concentrations en NO_3^- observées varient entre 3,6 mg/L au niveau de l'effluent de la STEU et 81,7 mg/L au niveau du site agro-industriel.

Les échantillons ont été reporté dans un diagramme des concentrations en nitrate en fonction des chlorures (Figure 1). Différents pôles peuvent être définis :

- le pôle recharge : correspond aux précipitations, avec de faibles concentrations en Cl^- et NO_3^- ;
- le pôle urbain : correspond aux effluents de la STEU, avec peu de NO_3^- mais de fortes concentrations en Cl^- ;
- le pôle agricole : correspond aux points en amont piézométrique du site agro-industriel, avec une faible valeur en Cl^- et 30 mg/L de NO_3^- en moyenne ;
- le pôle agro-industriel théorique : correspondrait à la signature en Cl^- et NO_3^- au niveau du site agro-industriel, par interpolation.

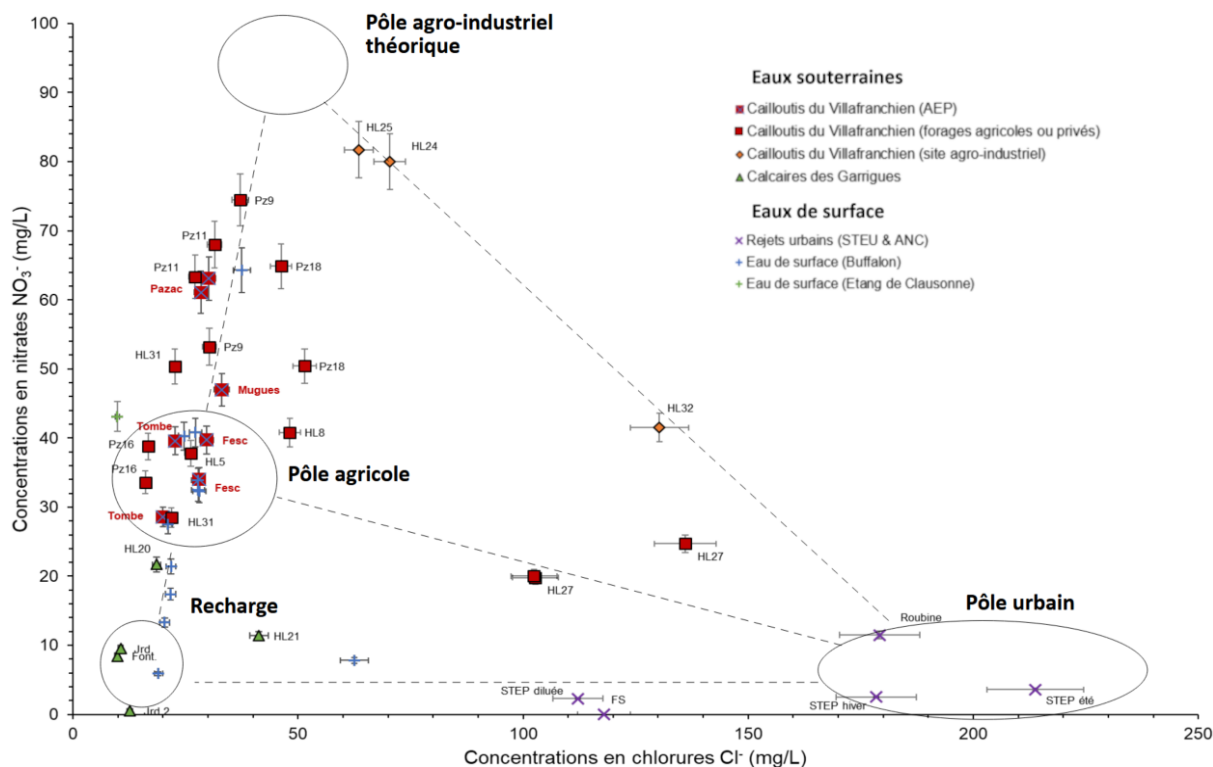


Figure 1 : Modèle conceptuel des mélanges entre les pôles géochimiques de l'AAC sur fond de graphique NO_3^- vs Cl^- (mg/L). (err.5%).

Sur base de cette projection, les captages AEP ne semblent pas être affectés par le pôle eaux usées urbaines. Les captages avec les concentrations les plus élevées se rapprochent du pôle riche en nitrates qui pourrait correspondre à une source de contamination locale par les activités du site agro-industriel.

Traceurs isotopiques

Les traceurs isotopiques peuvent être utilisés afin d'affiner les tendances observées.

Les nitrates, de formule chimique NO_3^- , sont obtenus par combinaison de 2 isotopes de l'azote (^{14}N et ^{15}N) et 3 isotopes de l'oxygène (^{16}O , ^{17}O et ^{18}O). Les isotopes l'azote et de l'oxygène des nitrates sont des traceurs d'origine et de transformation de l'ion nitrate permettant de différencier (Kendall, 1998) :

- les nitrates atmosphériques ;
- les engrais agricoles ;
- des nitrates produits par nitrification :
 - o des eaux usées animales/humaines ;
 - o du NH_4^+ des engrais et précipitations ;
 - o de la nitrification issue de la matière organique des sols.

Le bore (B) est un oligo-élément présent naturellement dans l'environnement. Le $\delta^{11}\text{B}$ exprime le ratio entre les isotopes ^{10}B et ^{11}B . Le couplage des isotopes du bore avec le $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ doit permettre de différencier l'origine des nitrates en faisant la distinction entre les nitrates issus d'engrais synthétiques (minéraux), d'engrais organiques (fumier, lisier, fientes) ou d'effluents urbains (STEU ou ANC) (Widory *et al.*, 2004).

Sur le secteur d'étude, l'analyse des isotopes des nitrates des eaux des formations du Villafranchien montre des valeurs comprises entre 2,9 et 8,5 ‰ vs Air- N_2 en $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$. Les rapports isotopiques du $\delta^{11}\text{B}$ montrent une variabilité significative allant de 4,7 à 33,6 ‰ vs

NBS 951.

Le couplage des isotopes de l'azote et du bore permet de mettre en évidence les sources potentielles de nitrates. Ici, trois des captages AEP montrent une tendance vers une signature de nitrates issus de la nitrification d'engrais minéraux. Le quatrième captage montre lui une signature en nitrates similaire aux signatures isotopiques d'engrais organiques de fumier.

Enfin, les trois forages les plus proches de la zone de rejet de l'effluent de la station d'épuration (HL25, HL27 et HL32, Fig.1) montrent une tendance vers une signature isotopique similaire aux signatures isotopiques des effluents de station de traitement des eaux usées d'origine urbaine.

Les traceurs isotopiques confirment les observations faites avec les traceurs géochimiques. Les captages AEP semblent impactés par des nitrates d'origine agricole, principalement issus d'engrais synthétiques.

Traceurs organiques

Les traceurs géochimiques et isotopiques ont mis en évidence une signature d'effluents d'eaux usées urbaines dans la nappe sur au moins trois forages. Bien que n'étant pas à l'origine de la pollution en nitrates, l'infiltration d'effluents urbains peut être une source potentielle de contaminants émergents sur les eaux souterraines du secteur d'étude.

Certains résidus pharmaceutiques peuvent être utilisés comme traceurs organiques pour contraindre l'étendue du panache. La carbamazépine est un antiépileptique et une molécule persistante pouvant être retrouvée dans les nappes (Clara et al., 2004). Ici, les concentrations en carbamazépine sur les eaux souterraines varient de 0 à 1000 ng/L. Ces résidus pharmaceutiques, ainsi qu'un cortège d'autres molécules organiques, ont été détectés sur trois des captages AEP (moyenne de 30 ng/L pour la somme de carbamazépine et son métabolite l'époxy-carbamazépine).

Conclusion

La comparaison des différents traceurs étudiés a permis de mettre en évidence la présence d'une forte contamination agricole diffuse à laquelle se superpose une source de pollution ponctuelle localisée au centre de la zone d'étude. La signature en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ et $\delta^{11}\text{B}$ des captages AEP semble être impactée par des nitrates issus d'engrais synthétiques. Cependant, la combinaison du $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, des pharmaceutiques et $\delta^{11}\text{B}$ indique la présence d'une infiltration d'effluents traités d'eau de STEU au droit de la zone d'étude.

L'utilisation de l'approche multi-traceurs permet une meilleure compréhension de l'origine des contaminants. Les traceurs géochimiques permettent d'identifier les différents pôles géochimiques présents et de sélectionner ainsi les traceurs isotopiques adéquats. L'origine des contaminants peut alors être confirmée par l'utilisation de traceurs isotopiques tels que les isotopes stables de l'azote et du bore. Selon le site d'étude, des traceurs complémentaires, tels que les traceurs organiques, peuvent permettre de mieux contraindre l'origine des contaminants.

Références

- Burri, N.M., Weatherl, R., Moeck, C. and Schirmer, M., 2019. A review of threats to groundwater quality in the anthropocene. *Science of the Total Environment*, 684, pp.136-154.
- Clara, M., Strenn, B. and Kreuzinger, N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water research*, 38(4), pp.947-954.
- Kendall, C., 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In *Isotope tracers in catchment hydrology* (pp. 519-576). Elsevier.
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A.R.L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M.R., Picos-Corrales, L.A. and Moreno-Pirajan, J.C., 2022. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), pp.2311-2338.
- Poul, X., Bayer, F., Buard, C., 1975. Etude hydrogéologique de la Costière – Vistrenque (Gard). Rapport BRGM 75 SGN 220 LRO, 120 p.
- Sassine, L., Khaska, M., Ressouche, S., Simler, R., Lancelot, J., Verdoux, P. and La Salle, C.L.G., 2015. Coupling geochemical tracers and pesticides to determine recharge origins of a shallow alluvial aquifer: case study of the Vistrenque hydrogeosystem (SE France). *Applied Geochemistry*, 56, pp.11-22.
- Widory, D., Kloppmann, W., Chery, L., Bonnin, J., Rochdi, H. and Guinamant, J.L., 2004. Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *Journal of contaminant hydrology*, 72(1-4), pp.165-188.