



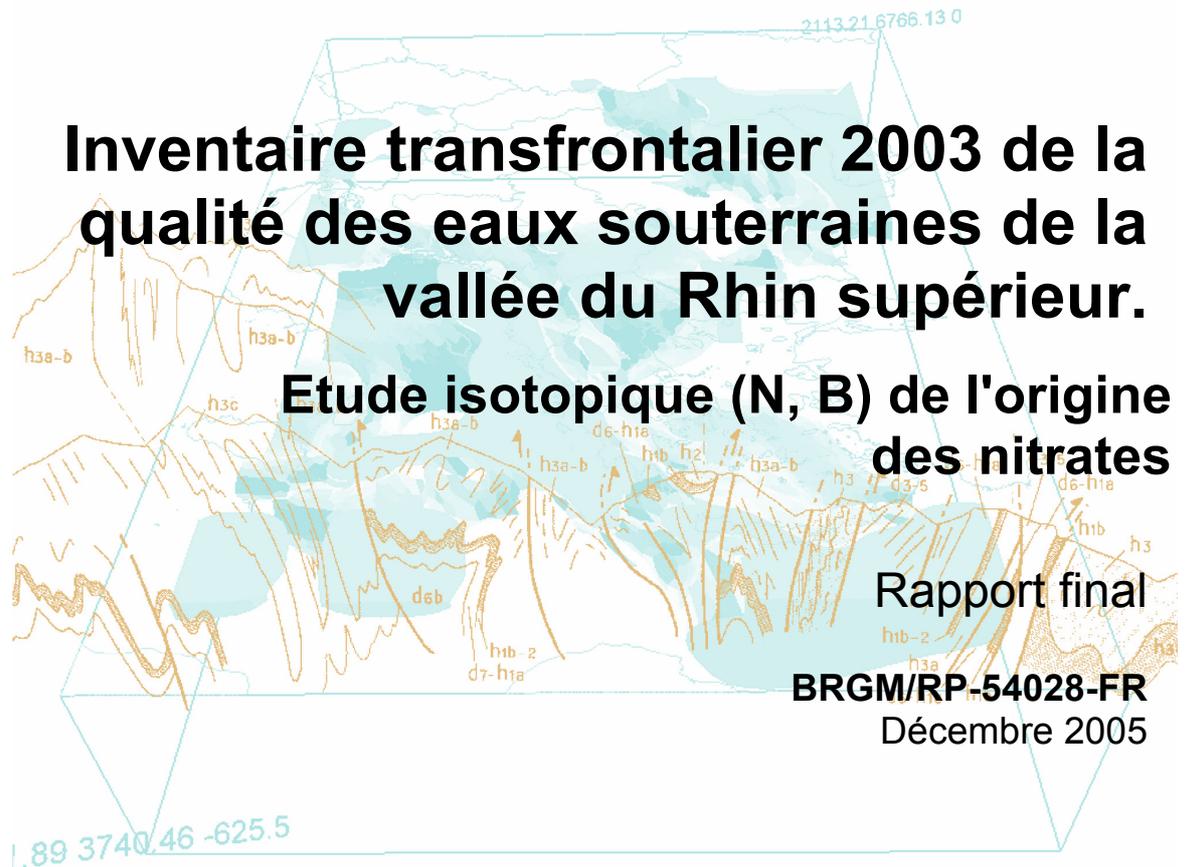
# Inventaire transfrontalier 2003 de la qualité des eaux souterraines de la vallée du Rhin supérieur.

## Etude isotopique (N, B) de l'origine des nitrates

Rapport final

BRGM/RP-54028-FR

Décembre 2005





# Inventaire transfrontalier 2003 de la qualité des eaux souterraines de la vallée du Rhin supérieur.

## Etude isotopique (N, B) de l'origine des nitrates

Rapport final

BRGM/RP-54028-FR  
Décembre 2005

Étude réalisée dans le cadre des projets  
de R&D du BRGM 2005 EAUR07

**W. Kloppmann**

Avec la collaboration de

**D. Widory, H. Pauwels, S. Schomburgk, N. Graveline, Ph. Elsass**

Vérificateur :

Nom : Laurence Chery

Date : 16/12/2005

Original signé par :

L. Chery

Approbateur :

Nom : D. Pennequin

Date : 16/12/2005

Original signé par :

D. Pennequin

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.



**Mots clés** : nitrates, nappe d'Alsace, nappe alluviale, Rhin supérieur, isotopes, bore, azote

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

Kloppmann, W., Widory, D., Pauwels, H., Schomburgk, S., Graveline, N., Elsass, P. (2005) Inventaire transfrontalier de la qualité des eaux souterraines de la vallée du Rhin supérieur. Etude isotopique (N, B) de l'origine des nitrates. Rapport BRGM/RP-54028-FR, 76 pages, 30 illustrations.

## Synthèse / Zusammenfassung

<p>L'importante nappe phréatique de la vallée du Rhin supérieur est partagée entre France (Alsace), Allemagne (Pays de Bade, Palatinat, Hesse) et Suisse (Cantons de Bâle-Ville et de Bâle-Campagne). Elle constitue une ressource en eau souterraine abondante mais vulnérable aux pressions polluantes de l'industrie, de l'agriculture et de l'habitat.</p>	<p>Der ausgedehnte Grundwasserleiter des Oberrheingrabens erstreckt sich über die drei Länder Frankreich (Elsass), Deutschland (Baden, Pfalz, Hessen) und die Schweiz (Kantone Basel-Stadt und Basel-Land). Er enthält ein umfangreiches aber durch industrielle, landwirtschaftliche Aktivitäten und Siedlungsgebiete gefährdetes Grundwasservorkommen.</p>
<p>Aussi sa qualité fait-elle l'objet d'inventaires transfrontaliers conduits tous les 5 ans environ sous l'égide de la Région Alsace. Le précédent inventaire réalisé en 1996-1997 avait mis en évidence une progression de la pollution par les nitrates : la limite de potabilité de 50 mg/l était dépassée sur 8% de la surface de la nappe côté alsacien et 10% côté badois.</p>	<p>Alle fünf Jahre wird die Grundwasserbeschaffenheit im Rahmen einer grenzüberschreitenden Erhebung untersucht, auf französischer Seite unter Leitung der Région Alsace. Die letzte Erhebung von 1996-1997 hatte eine Ausdehnung der Nitratkontamination gezeigt, die den Grenzwert von 50 mg/l der Trinkwasserrichtlinie auf 8% der Gesamtfläche im Elsass und auf 10% in Baden überschritt.</p>
<p>Cette pollution en nitrates est généralement attribuée à l'impact de l'utilisation d'engrais azotés en agriculture et dans une moindre mesure, à l'épandage de déjections animales et aux rejets d'eaux usées domestiques.</p>	<p>Diese Kontamination wird im Allgemeinen auf die Nutzung von Stickstoff-Mineraldünger zurückgeführt sowie, in geringerem Umfang, auf das Ausbringen von Gülle und das Versickerung von kommunalen Abwässern.</p>
<p>Dans le cadre du nouvel inventaire transfrontalier 2003, des analyses chimiques et isotopiques ont été réalisées dans le but d'essayer de <b>caractériser l'origine de la contamination en nitrates</b> observée dans les eaux souterraines. Ces travaux se sont appuyés sur une étude couplée des isotopes de l'azote (<math>\delta^{15}\text{N}</math>) et du bore (<math>\delta^{11}\text{B}</math>)</p>	<p>Im Rahmen der neuen grenzübergreifenden Erhebung 2003, wurden hydrochemische und isopenchemische Analysen durchgeführt. Ziel war die <b>Untersuchung der Quellen der beobachteten Nitratkontamination</b> des Grundwasserleiters. Diese Arbeiten stützen sich auf die kombinierte Studie der Stickstoff- und Bor-Isotope (<math>\delta^{15}\text{N}</math> und <math>\delta^{11}\text{B}</math>).</p>

<p>En effet, les proportions des isotopes stables de l'azote diffèrent suivant la nature de la source des nitrates, mais cette signature isotopique change également lors de la réduction des nitrates. Il est donc nécessaire de disposer d'informations complémentaires à partir d'un autre élément dont les isotopes ne sont pas fractionnés par les mêmes processus que l'azote. Les isotopes du bore, élément pouvant provenir des eaux usées, des déjections animales et de certains engrais minéraux mais aussi être d'origine géologique, ont été étudiés dans cette optique.</p>	<p>Die Proportion der stabilen Stickstoff-Isotope variiert in Abhängigkeit vom Ursprung des Nitrats, aber diese Isotopenverhältnisse ändert sich auch durch eine Nitratreduktion. Daher ist es notwendig, auf ein zweites Element, dessen Isotope nicht von denselben Prozessen fraktioniert werden, zurückgreifen zu können. In der vorliegenden Studie wurden die Isotopen des Bors, das mit Abwässer, organischen Dünger und bestimmten Mineraldünger eingetragen wird, aber auch geogen sein kann, dafür ausgewählt.</p>
<p>Les résultats présentés ici concernent l'ensemble de la nappe du Rhin supérieur (Alsace, Pays de Bade, Rhénanie-Palatinat, Sud de la Hesse), et se focalisent sur les zones où sont observés les plus importants panaches de pollution par les nitrates ainsi que sur des zones connues pour être affectées de phénomènes de dénitrification.</p>	<p>Die hier vorgestellten Ergebnisse betreffen die Gesamtheit des Grundwasserleiters des Oberrheingrabens (Elsass, Baden, Rheinland Pfalz, Südhessen). Die ausgewählten Zonen beinhalten die Kontaminationsfahnen mit den höchsten Nitratwerten sowie Bereiche mit vermutetem Nitratabbau.</p>
<p>Les eaux de la nappe ont été prélevées dans des puits ou piézomètres sélectionnés par les partenaires représentant les pays participant à l'inventaire. Les échantillons ont fait l'objet d'une caractérisation hydrogéochimique (éléments majeurs et traces, B, Sr, Br, F, Fe, Mn, espèces de l'azote, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, N Kjeldahl, N<sub>2</sub>O) préalable à l'analyse isotopique (<math>\delta^{15}\text{N}</math>, <math>\delta^{11}\text{B}</math>).</p> <p>Des analyses isotopiques ont également été menées sur des sources potentielles de nitrates (fumier, lisier), complétant ainsi la caractérisation des sources entamée au cours d'études antérieures sur le Sundgau.</p>	<p>Grundwasser-Entnahmepunkte in allen Teilbereichen wurden beprobt im Hinblick auf hydrochemische Analysen (Hauptelemente, und Spurenstoffe, B, Sr, Br, F, Fe, Mn, sowie die Stickstoffspezies NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, N<sub>k</sub>, N<sub>2</sub>O) und Isotopenanalysen (<math>\delta^{15}\text{N}</math>, <math>\delta^{11}\text{B}</math>). Die potentiellen Stickstoffquellen wurden, aufbauend auf früheren Daten aus dem Sundgau weitergehend charakterisiert.</p> <p>Isotopenanalysen von potentiellen Nitratquellen (Mist und Gülle) wurden auch ausgeführt, um die die in früheren Studien im Sundgau gewonnen Isotopensignaturen zu vervollständigen.</p>
<p>L'interprétation des résultats analytiques obtenus montre clairement la</p>	<p>Die Auswertung der Untersuchungsergebnisse ergab eine</p>

<p><b>prédominance générale des sources agricoles</b> par rapport aux eaux usées domestiques, et fait apparaître une contribution non négligeable des engrais organiques à base de déjections animales.</p>	<p>klare <b>generelle Dominanz des landwirtschaftlichen Stickstoffeintrags</b> verglichen mit kommunalen oder individuellen Abwässern, und zeigt einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag von organischem Stickstoffeintrag (Gülle) zur Nitratkontamination des Grundwasserleiters.</p>
<p>En effet les signatures isotopiques de l'azote et du bore des eaux les plus fortement contaminées en azote (teneurs supérieures à 80 mg/L, pouvant dépasser 100 voire 200 mg/L) se rapprochent d'un pôle dominé par les déjections animales et non par les engrais minéraux.</p>	<p>Die Isotopensignaturen sowohl des Stickstoffs als auch des Bors der am stärksten kontaminierten Bereiche (mit Nitratgehalt über 80 mg/L bzw. über 100 bis 200 mg/L) sind charakteristisch für tierische Ausscheidungen und nicht für Mineraldünger.</p>
<p>Compte tenu du temps de résidence prolongé des nitrates dans le sol et dans la zone non saturée, ces sources de nitrates pourraient être anciennes et ne pas nécessairement refléter les pratiques actuelles.</p>	<p>Die langen Verweildauern von Stickstoff in der Bodenzone und in der ungesättigten Zone des Grundwasserleiters bedingt dass die nachgewiesenen Stickstoffquellen nicht unbedingt die zurzeit vorherrschenden sind.</p>
<p>Les eaux présentant des teneurs plus faibles en nitrates, tout en restant proches de la limite de potabilité (teneurs de l'ordre de 40 mg/L dans le secteur Centre-plaine en Alsace notamment), montrent quant à elles une signature « mixte » entre fertilisants minéraux et déjections animales, avec un <math>\delta^{15}\text{N}</math> proche de la limite inférieure des déjections et légèrement supérieur aux fertilisants. La composition isotopique du bore est très variée pour cette gamme de teneurs en nitrates, ce qui implique une diversité des sources de bore dans le système.</p>	<p>Die Grundwässer mit niedrigeren Nitrat-Konzentrationen, immerhin nahe dem Trinkwassergrenzwert (Gehalte von 40 mg/L u. a. im Bereich der zentralen Ebene im Elsass), weisen eine Mischsignatur zwischen Mineraldüngern und organischem Nitrat auf mit <math>\delta^{15}\text{N}</math>-Wertennahe der Untergrenze des Bereichs für Tierausscheidungen und leicht über dem der Mineraldünger. Die Bor-Isotopenverhältnisse sind dagegen sehr variabel für diesen Konzentrations-Bereich, Indiz sehr verschiedenartiger Einträge von Bor ins System.</p>
<p>Ces résultats analytiques peuvent s'expliquer par différents phénomènes, et notamment par :</p> <p>(1) un changement de la signature isotopique de l'azote par dénitrification</p>	<p>Diese Beobachtungen können verschiedenartig bewertet werden; insbesondere können folgende Prozesse nicht ausgeschlossen werden:</p> <p>(1) Eine Anreicherung an <math>^{15}\text{N}</math> im verbleibenden Nitrat durch</p>

<p>dans le sol qui aurait tendance à enrichir le <math>^{15}\text{N}</math> dans les nitrates résiduels et donc à augmenter le <math>\delta^{15}\text{N}</math>.</p> <p>(2) le fait que certains types d'engrais minéraux utilisés ne contiennent qu'une concentration négligeable de bore, et ne marquent donc pas la signature isotopique de cet élément.</p> <p>(3) un mélange entre des eaux d'origines diverses, par exemple entre une recharge de plaine marquée par les engrais minéraux et des apports du Sundgau en amont plus marqués par les engrais organiques.</p>	<p>Denitrifizierung in der Bodenzone, die zu einer Zunahme der <math>\delta^{15}\text{N}</math>-Werte führt.</p> <p>(2) Bestimmte Typen von angewendeten Mineraldüngern enthalten einen geringen bis vernachlässigbaren Bor-Gehalt, und üben deswegen keinen Einfluss auf die Isotopensignatur dieses Elements.</p> <p>(3) Eine Mischung zwischen Gewässer verschiedener Herkunft, zum Beispiel zwischen eine durch Mineraldünger markierte Grundwasserneubildung in der Ebene, und eine Zuströmung mit organischer Signatur aus dem Sundgau.</p>
<p>Dans certains secteurs sous l'influence de la pollution saline de l'industrie de la potasse, le chimisme de l'eau est marqué par des éléments traces tels que les bromures et le bore, notamment en aval des terrils du côté allemand (Buggingen) et français (Ensisheim). Cette contamination n'apporte pas de nitrates mais limite, pour les secteurs concernés, l'utilisation des isotopes du bore pour l'identification des sources de pollution azotée.</p>	<p>In einigen Gebieten, die dem Einfluss der Grundwasserversalzung durch die Kaliindustrie unterliegen, wird der chemische Charakter der Grundwässer durch Spurenstoffgehalte von Bromid, und Bor markiert, u. a. im Abstrom der Kalihalden von Buggingen (D) und Ensisheim (F). Diese Kontamination führt nicht zu Nitratintrag, schränkt aber die Nutzung von Bor-Isotopen in den betroffenen Bereichen ein.</p>
<p>L'existence de <b>phénomènes de dénitrification</b> a été clairement confirmée par la composition isotopique de l'azote dans les eaux des secteurs « Offenburg-Kehl » et « Hesse-Sud », réputés pour être affectés de tels phénomènes. Les concentrations en Cl, Br, et, avec une moindre précision, celles en <math>\text{SO}_4</math> permettent d'estimer quelles devaient être les concentrations initiales en <math>\text{NO}_3</math> avant la dénitrification.</p>	<p><b>Denitrifizierungs-Prozesse</b> wurden, wie schon in früheren Studien angenommen, in den Teilbereichen "Offenburg-Kehl" und "Südhessen" durch die Stickstoffisotope deutlich nachgewiesen. Die Chlorid- und Bromidkonzentrationen sowie, mit geringerer Genauigkeit, die Sulfatgehalte erlauben es, die Ausgangskonzentrationen an Nitrat vor der Denitrifizierung zu errechnen.</p>
<p>Pour la première fois en Alsace, des analyses du contenu en monoxyde</p>	<p>Eine Premiere im Oberrheingraben ist die Untersuchung der <math>\text{N}_2\text{O}</math>-Gehalte im</p>

<p>d'azote <math>N_2O</math> des gaz dissous dans les eaux souterraines ont été réalisées. Elles ont révélé des teneurs variables, pouvant atteindre 300 fois la solubilité du <math>N_2O</math> dans une eau à l'équilibre avec l'atmosphère. Comme les nitrates, le <math>N_2O</math> aurait ici une origine agricole. Il faut noter que le <math>N_2O</math> est un puissant gaz à effet de serre, et les concentrations rencontrées laissent présager une contribution significative des eaux souterraines aux émissions de <math>N_2O</math> dans le Fossé rhénan.</p>	<p>Grundwasser. Sie erreichen das 300-fache der <math>N_2O</math>-Löslichkeit unter Gleichgewichtsbedingungen mit der Atmosphäre. Wie die Nitrate, so stammt auch das <math>N_2O</math> aus landwirtschaftlichen Einträgen. <math>N_2O</math> ist ein starkes Treibhausgas und, ausgehend von den gemessenen Gehalten, kann für das Untersuchungsgebiet von einem signifikanten Beitrag des Grundwassers zu den <math>N_2O</math>-Emissionen ausgegangen werden.</p>
---	--

## Sommaire

<b>1. La pollution nitratée de la nappe alluviale du Rhin supérieur dans un contexte transfrontalier .....</b>	<b>3</b>
1.1. INTRODUCTION .....	3
1.2. ETUDES ISOTOPIQUES DE L'ORIGINE DES NITRATES DANS LA VALLEE DU RHIN : RESULTATS ANTERIEURS .....	3
1.2.1. Etude chimique et isotopique de l'origine des nitrates dans le Sundgau ...	3
1.2.2. Etudes isotopiques des nitrates sur la partie allemande du Rhin supérieur	4
1.2.3. Etude sur le bassin de la Lauch .....	4
1.3. SECTEURS ETUDIES ET SELECTION DES SITES .....	7
1.3.1. Cadre général .....	7
1.3.2. L'azote d'origine animale dans les petites régions agricoles alsaciennes	12
1.4. ECHANTILLONNAGE .....	15
<b>2. Méthodes.....</b>	<b>17</b>
2.1. METHODOLOGIE UTILISEE .....	17
2.2. PRINCIPES DE L'UTILISATION DES OUTILS CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES	18
2.2.1. Eléments majeurs et paramètres physico-chimiques.....	18
2.2.2. Espèces azotées.....	18
2.2.3. Eléments traces .....	19
2.2.4. Isotopes.....	19
2.2.5. Méthodes analytiques .....	23
<b>3. Résultats .....</b>	<b>25</b>
3.1. SOURCES.....	25
3.2. EAUX.....	25
3.2.1. Paramètres physico-chimiques et éléments majeurs.....	25
3.2.2. Espèces azotées.....	27
3.2.3. Eléments mineurs et traces B, Br, Fe, Mg, F, Sr, carbone organique.....	32
3.2.4. Résultats isotopiques .....	34
<b>4. Discussion .....</b>	<b>39</b>

4.1. COMPOSITION CHIMIQUE ET ISOTOPIQUE DES DEJECTIONS ANIMALES	39
4.2. CADRE HYDROCHIMIQUE DE LA POLLUTION EN NITRATES	39
4.2.1. Eléments majeurs	39
4.2.2. Eléments traces	42
4.2.3. Mise en évidence d'un excès de N <sub>2</sub> O dans les eaux souterraines	45
4.3. LES ISOTOPES DE L'AZOTE (NO <sub>3</sub> ) : TRAÇAGE DIRECT DE LA POLLUTION AZOTEE	50
4.3.1. Tendances des signatures isotopiques de l'azote	50
4.3.2. Conclusions sur la base des teneurs isotopiques de l'azote	52
4.4. LES ISOTOPES DU BORE	54
4.4.1. Eaux à basses concentrations en bore	54
4.4.2. Eaux à concentrations moyennes en bore	55
4.4.3. Eaux à plus fortes concentrations en bore	56
4.4.4. Isotopes du bore et concentrations en nitrates	57
4.4.5. Conclusions sur la base des teneurs isotopiques du bore	57
<b>5. Conclusions générales</b>	<b>61</b>
5.1. EVALUATION DE LA METHODOLOGIE APPLIQUEE	61
5.2. CONCLUSIONS GENERALES SUR LA BASE DES TRACEURS ISOTOPIQUES	67
<b>6. Bibliographie</b>	<b>71</b>

## Liste des illustrations

Illustration 1 : Tableau des caractéristiques des points de prélèvement	8
Illustration 2 : Résumé de l'utilisation du sol et des facteurs d'influence pour les sites étudiés	9
Illustration 3 : Points d'échantillonnage avec dénominations et numéros des points. Les numéros de référence des ouvrages figurent dans le tableau Illustration 1. Le fond de carte reprend les concentrations en nitrates en 1997 (Inventaire qualité 1996-97) ainsi que la limite de la nappe alluviale (quaternaire-pliocène)	11
Illustration 4 : Charge en kilos d'azote pur d'origine agricole et animale par an pour les PRA	12
Illustration 5 : Poids N de chaque espèce en % de la charge totale par PRA	12
Illustration 6 : Poids relatif en terme d'émission d'azote par PRA (France)	13

Illustration 7 : Carte de la situation des points de prélèvement en France dans les PRA .....	14
Illustration 8 : Signatures isotopiques du bore contenu (a) dans les déjections animales et (b) dans les engrais minéraux .....	21
Illustration 9 : Signatures isotopiques du bore contenu dans les lessives et borates industriels.....	22
Illustration 10 Signatures isotopiques du bore contenu dans les eaux usées domestiques traitées et non traitées.....	22
Illustration 11 Signature isotopique et concentrations du bore dans du lixiviat de fumier.....	25
Illustration 12 : Diagramme de Piper de l'ensemble des points dans l'aquifère du Rhin .....	26
Illustration 13 : Tableau des résultats des mesures physico-chimiques sur le terrain .....	28
Illustration 14 : Tableau des résultats des espèces majeures .....	29
Illustration 15 : Carte des concentrations en oxygène pour l'ensemble des secteurs .....	30
Illustration 16 : Carte des concentrations en nitrates et numéro des points .....	31
Illustration 17 Tableau des résultats des espèces mineures et traces.....	33
Illustration 18 : Tableau des résultats des analyses isotopiques .....	35
Illustration 19 : Carte des rapports isotopiques de l'azote ( $\delta^{15}\text{N}$ ) .....	36
Illustration 20 : Carte des rapports isotopiques du bore ( $\delta^{11}\text{B}$ ).....	37
Illustration 21 : Diagramme chlorures vs. nitrates .....	41
Illustration 22 : Diagramme sulfates vs. nitrates.....	42
Illustration 23 : Diagramme bromures vs. nitrates .....	44
Illustration 24 : Diagramme bore vs. nitrates .....	45
Illustration 25 : Diagramme des concentrations en $\text{N}_2\text{O}$ vs. nitrates .....	49
Illustration 26 : Diagramme $\delta^{15}\text{N}$ vs. concentrations en nitrates. Gammas des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ pour différentes sources d'azote .....	53
Illustration 27 : Diagramme $\delta^{11}\text{B}$ vs. concentrations en bore et en nitrates. Gammas de valeurs pour le $\delta^{11}\text{B}$ des sources naturelles régionales et des sources anthropiques .....	59
Illustration 28 Synthèse des processus susceptibles d'influencer concentrations et spéciation de l'azote et du bore ainsi que la composition isotopiques des deux éléments .....	63
Illustration 29 Synthèse du potentiel et des limitations des traceurs chimiques ( $\text{N}_2\text{O}$ ) et isotopiques ( $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{11}\text{B}$ ) appliqués.....	65
Illustration 30 Synthèse des conclusions par secteur .....	69

# **1. La pollution nitratée de la nappe alluviale du Rhin supérieur dans un contexte transfrontalier**

## **1.1. INTRODUCTION**

La nappe d'Alsace fait partie de l'importante nappe phréatique de la vallée du Rhin supérieur partagée entre France (Alsace), Allemagne (Baden-Württemberg, Rheinland Pfalz, Hessen) et Suisse (Cantons de Bâle-Ville et de Bâle-Campagne). Les alluvions quaternaires et pliocènes du Rhin supérieur constituent un système aquifère localement subdivisé par des horizons moins perméables. Ces alluvions contiennent une ressource en eau souterraine abondante mais vulnérable aux pressions quantitatives tout autant que qualitatives de l'industrie, de l'agriculture et de l'habitat. La qualité de la ressource fait l'objet d'inventaires transfrontaliers conduits tous les 5 ans environ sous l'égide du Conseil Régional Alsace. Le précédent inventaire réalisé en 1996-1997 avait montré la grande extension de la pollution par les nitrates qui dépassaient la limite de potabilité de 50 mg/l sur 8% de la surface de la nappe côté alsacien et 10% côté badois.

Dans le cadre du nouvel inventaire transfrontalier de 2003, la Région Alsace, maître d'ouvrage de l'opération, a demandé au BRGM d'effectuer une étude isotopique des nitrates des eaux souterraines afin de caractériser leur origine, dans le but d'éclairer les interprétations faites par les hydrogéologues sur l'extension de la pollution azotée.

Au cours de deux campagnes de prélèvements, en 2003 et en 2004, des prélèvements d'eaux souterraines pour analyses isotopiques ont été réalisés afin d'examiner l'apport d'une étude couplée des isotopes de l'azote ( $\delta^{15}\text{N}$ ) et du bore ( $\delta^{11}\text{B}$ ) à la problématique de la caractérisation de l'origine de la contamination en nitrates observée dans les eaux souterraines. Les résultats présentés ici concernent l'ensemble de la nappe du Rhin supérieur (Alsace, Pays de Bade, Rhénanie-Palatinat, Sud de la Hesse), et se focalisent sur les zones où sont observés les plus importants panaches de pollution par les nitrates ainsi que sur des zones réputées affectées de phénomènes de dénitrification.

## **1.2. ETUDES ISOTOPIQUES DE L'ORIGINE DES NITRATES DANS LA VALLEE DU RHIN : RESULTATS ANTERIEURS**

### **1.2.1. Etude chimique et isotopique de l'origine des nitrates dans le Sundgau**

Une méthodologie combinant des traceurs chimiques avec les isotopes environnementaux de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote, du bore et du strontium a

été testée sur un site d'étude dans le Sundgau, Bas-Rhin (Kloppmann, 2003). Cette étude, sur l'initiative de l'Agence de l'eau Rhin-Meuse, visait à mieux contraindre l'origine de la pollution azotée des eaux superficielles et souterraines, notamment des captages d'eau potable dans la forêt de la Hardt en conditions de basses eaux en été 2002. La combinaison de plusieurs outils chimiques et isotopiques (isotopes de l'azote, du bore, de l'oxygène, de l'hydrogène et du strontium) a permis d'évaluer les échanges nappe-rivières, en particulier l'influence du Rhin et du canal Rhin-Rhône, ainsi que le rôle que jouent respectivement les stations d'épuration, les eaux d'origine domestique, les fertilisants d'origine animale et minérale sur le bassin versant et sur la nappe.

### 1.2.2. Etudes isotopiques des nitrates sur la partie allemande du Rhin supérieur

L'entreprise Hydroisotop a effectué à plusieurs reprises des études de caractérisation des eaux souterraines de la partie allemande de la nappe alluviale du Rhin (Göppel & Eichinger, 1997) pour le compte du Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU). Les objectifs et les outils appliqués étaient multiples (composantes de la recharge, temps de résidence de l'eau dans la nappe, origine de la salinisation, origine des nitrates). Afin de différencier entre les différents apports d'origine agricole (fertilisants, déjection animales) et domestique (eaux usées) et l'azote du sol, les isotopes de l'azote et de l'oxygène ont été mesurés sur des eaux souterraines de la partie allemande de la nappe du Rhin, dans les secteurs de Freiburg, Offenburg, Karlsruhe, Heidelberg/Mannheim. Les isotopes stables de l'eau ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$ ) ont permis de déterminer l'influence du filtrat de rive du Rhin (en général pauvre en nitrates donc un pôle diluant). Sur la base de datations des eaux souterraines, l'influence d'eaux anciennes, non polluées, a pu être mise en évidence pour certains secteurs (Nord de Freiburg). Les sources sont principalement agricoles, engrais minéraux et déjections animales à des proportions variables selon les secteurs. La signature isotopique d'origine est quasiment systématiquement modifiée par des processus de dénitrification, légère dans la majorité des secteurs (Karlsruhe, Heidelberg) mais localement forte, en particulier dans le secteur d'Offenburg-Kehl.

### 1.2.3. Etude sur le bassin de la Lauch

En 1995, dans le cadre du contrôle sanitaire des pesticides mené par la DDASS du Haut-Rhin, des analyses réalisées sur le **captage de Merxheim-Gundolsheim** ont révélé la présence d'**atrazine, de simazine et de diuron** à des teneurs supérieures à la CMA.

L'étude hydrogéologique, hydrochimique et isotopique du BRGM (Kloppmann *et al.*, 2004) visait à définir au mieux le périmètre d'alimentation du captage AEP afin de préciser la zone sur laquelle doit porter le plan d'action. Des analyses des **isotopes stables de l'eau** ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$ ) montrent que la nappe intègre la recharge sur l'année avec une composante hivernale dominante. On observe un apport de la nappe à la rivière Lauch en conditions de basses eaux, ainsi qu'un effet d'altitude sur l'ensemble du bassin versant. Les **analyses chimiques complètes des éléments majeurs** et de quelques éléments traces tels que le **strontium et le bore** différencient entre les eaux

influencées par une STEP et les eaux non influencées. Les **isotopes du bore** confirment une composante significative de l'eau de la Lauch dans l'AEP. La signature isotopique est caractéristique des eaux domestiques. Les analyses des **isotopes du strontium** (rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) confirment l'étroite relation entre la Lauch et l'AEP. Des analyses des **isotopes de l'azote** ( $^{15}\text{N}$ ) semblent indiquer une origine des nitrates différente pour les cours d'eau (eaux domestiques et/ou engrais minéraux) et pour la nappe (tendance vers des signatures typiques des fertilisants organiques). Ce contraste pourrait refléter une variabilité temporelle : les sources d'azote en été, déterminant la signature isotopique des rivières au moment du prélèvement, pourraient être différentes de celles prépondérantes pendant la période de la recharge de la nappe.



### **1.3. SECTEURS ETUDIÉS ET SÉLECTION DES SITES**

#### **1.3.1. Cadre général**

Les points d'échantillonnage ont été sélectionnés sur l'ensemble de la vallée du Rhin supérieur dans les secteurs les plus pollués en nitrates aussi bien du côté allemand que du côté français. La carte des concentrations en nitrates pour la partie sud de la nappe du Rhin (Baden-Württemberg, France) montre en effet des « langues » de pollution, le plus souvent en provenance des piémonts, et dirigées dans le sens de l'écoulement général, de la bordure de la nappe alluviale vers son centre, donc vers le Rhin. Certaines zones contaminées, comme le secteur « Langue Centre Plaine » ne peuvent pas être reliées à des sources de contamination en bordure de la nappe mais sont associées à une activité au sein même de la vallée.

La stratégie d'échantillonnage consistait à sélectionner dans ces zones à forte pollution nitratée, les points les plus contaminés, afin de se situer dans une gamme de concentrations favorable à l'identification des sources. D'autres points ont été choisis dans des secteurs où des études antérieures avaient démontré l'existence de phénomènes de dénitrification dans la nappe susceptibles de diminuer sensiblement les concentrations initiales en nitrates (secteur « Offenburg-Kehl », points 30, 31). Le chapitre 1.3.2 donne des indications sur les sources animales pour l'azote dans les petites régions agricoles (PRA), le tableau de l'illustration 1 donne les caractéristiques de points de prélèvement, le tableau de l'illustration 2 résume l'utilisation des sols et donne le contexte de la pollution en azote pour chacun des secteurs.

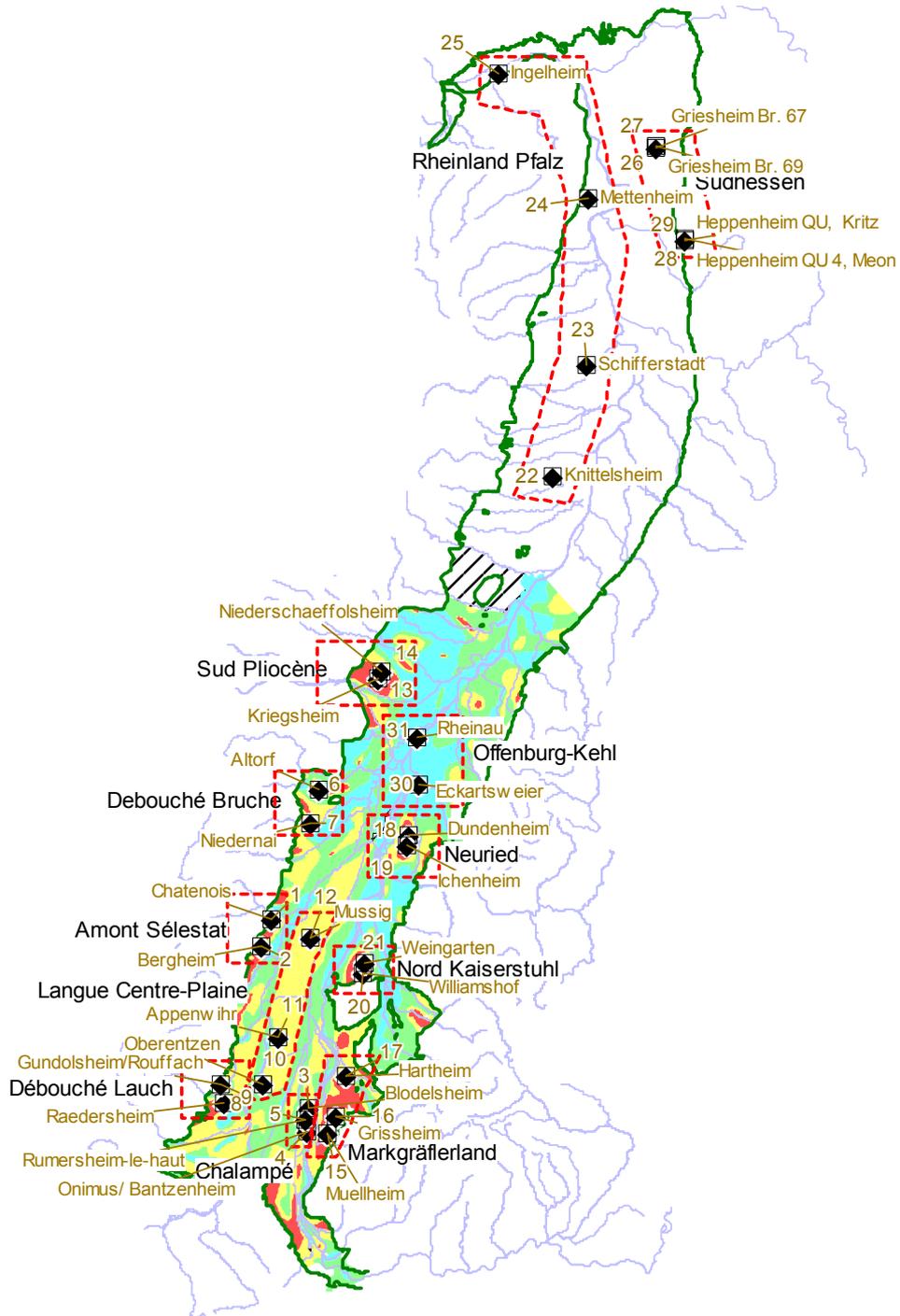
Illustration 1 : Tableau des caractéristiques des points de prélèvement

Numéro	Dénomination	Nom du point	Secteur	BSS	Remarques	X Lamb2E X	Y Lamb2E Y	PRA	Date	Niveau piezo m
1	Chatenois	CHATENOIS	Amont Sélestat	03077X0083	MP1 420l	976499,00	2374870,00	Région sous-Vosgienne	04/12/03	10,4
2	Bergheim	BERGHEIM	Amont Sélestat	03423X0071	MP1 220l	974900,00	2368600,00	Région sous-Vosgienne	04/12/03	14,04
3	Blodelsheim	BLODELSHEIM	Chalampé	03788X0032	AEP	988720,00	2333080,00	Hardt	28/10/03	
4	Onimus/Bantzenheim	ONIMUS/BANTZENHEIM	Chalampé	04134X0146	Pompage agricole	988580,00	2327710,00	Hardt	28/10/03	
5	Rumersheim-le-haut	RUMERSHEIM-LE-HAUT	Chalampé	04134X0195	Pompage agricole	988000,00	2330540,00	Hardt	29/10/03	
6	Altorf	ALTORF	Débouché Bruche	02714X0147	Robinet de l'étable	984546,00	2404873,00	Plaine du Rhin	02/12/03	
7	Niedernai	NIEDERNAI	Débouché Bruche	02718X0105	Pompage agricole	983309,00	2397385,00	Plaine du Rhin	02/12/03	
8	Raetersheim	RAEDERSHEIM	Débouché Lauch	03785X0097	Pompe privée	969500,00	2332600,00	Plaine du Rhin	29/10/03	
9	Gundolsheim/Rouffach	GUNDOLSHEIM/ROUFFACH	Débouché Lauch	03785X0094	Robinet station service	968400,00	2336650,00	Plaine du Rhin	29/10/03	
10	Oberentzen	OBERENTZEN	Langue Centre-Plaine	03787X0147	MP1 300l	977770,00	2337600,00	Plaine du Rhin	28/10/03	3,15
11	Appenwihr	APPENWIHR	Langue Centre-Plaine	03783X0078	MP1 162l	980390,00	2348610,00	Hardt	28/10/03	4,05
12	Mussig	MUSSIG	Langue Centre-Plaine	03424X0009	AEP	985831,00	2371533,00	Ried	29/10/03	
13	Kriegsheim	KRIEGSHEIM	Sud Pliocène	02342X0030	MP1 140l	995977,00	2431231,00	Plaine du Rhin	02/12/03	4,8
14	Niederschaeffolsheim	NIEDERSCHAEFFOLSHEIM	Sud Pliocène	02342X0031	Pompe privée	996572,00	2432950,00	Plaine du Rhin	02/12/03	
15	Muellheim	GWM 1336 B, MUELLHEIM	Markgräflerland	0133/021-6	MP1 200l	993368,16	2327616,13		28/10/03	22,13
16	Grisshheim	GWM B 20 GRISSHHEIM	Markgräflerland	0025/021-0	MP1 210l	994802,77	2331763,70		03/12/03	17,53
17	Hartheim	GWM PH 25 HAUSEN	Markgräflerland	0179/020-9	MP1 200l	996466,41	2340887,63		03/12/03	10,88
18	Dundenheim	GWM 6, NEURIED	Neuried	0196/065-3	MP1 160l	1005755,88	2396640,39		02/12/03	3,3
19	Ichenheim	GWM B36 1, NEURIED	Neuried	0203/065-7	MP1 260l	1005452,73	2394017,60		03/12/03	3,76
20	Williamshof	TB WILLIAMSHOF, NORDKAI	Nord Kaiserstuhl	0055/068-3	Pompage continu	998249,31	2364399,27		03/12/03	
21	Weingarten	TB1 WEINGARTEN, NORDKAI	Nord Kaiserstuhl	0050/068-6	Pompage continu	998210,24	2366679,39		03/12/03	
22	Knittelsheim	1231 KNITTELSHEIM	Rheinland-Pfalz	1231		1031283,34	2480233,73		07/07/04	9,71
23	Schifferstadt	1461 SCHIFFERSTADT, QUECKBRUNNERHOF	Rheinland-Pfalz	1461		1036395,34	2506022,06		07/07/04	4,15
24	Mettenheim	2017 METTENHEIM	Rheinland-Pfalz	2017		1033740,24	2543611,87		07/07/04	4,88
25	Ingelheim	2057 A INGELHEIM AM RHEIN	Rheinland-Pfalz	2057		1011058,86	2570183,96		07/07/04	2,82
26	Griesheim Br. 69	GRIESHEIM BR. 69, WASSERWERK I	Sud Hessen	12697	Pompage en continu	1047891,27	2556545,85		08/07/04	
27	Griesheim Br. 67	GRIESHEIM BR. 67, WASSERWERK I	Sud Hessen	12696	Pompage en continu	1047955,66	2556380,53		08/07/04	
28	Heppenheim QU 4, Meon	HEPPENHEIM QU 4, MEON	Sud Hessen	13750	Source captée	1056228,57	2536295,02		08/07/04	
29	Heppenheim QU, Kritz	HEPPENHEIM QU, KRITZ	Sud Hessen	13734	Source captée	1056245,18	2535864,36		08/07/04	
30	Eckartsweier	GWM 1093, ECKARTSWEIER	Offenburg-Kehl	125/114-0		1007031,59	2408224,53		09/07/04	3,38
31	Rheinau	GWM 154 OILTANK	Offenburg-Kehl	175/113-6		1005859,91	2418818,36		09/07/04	2,22

Illustration 2 : Résumé de l'utilisation du sol et des facteurs d'influence pour les sites étudiés

Secteur/ Sektor	Nom du site/ Ortsname	Indice BSS/ GWM-Nummer	Utilisation du sol/ Flächennutzung
Amont Sélestat	1. Chatenois 2. Bergheim	03077X0083 03423X0071	Vignes, bovins
Chalampé	3. Blodelsheim 4. Onimus/ Bantzenheim 5. Rumersheim-le- haut	03788X0032 04134X0146 04134X0195	Maïs, bovins <b>Industrie agro-alimentaire</b>
Débouché Bruche	6. Altorf 7. Niedernai	02714X0147 02718X0105	Maïs, bovins, serres/maraîchage
Débouché Lauch	8. Raedersheim 9. Gundolsheim/ Rouffach	03785X0097 03785X0094	03785X0097 : Maïs, bovins, vignes 03785X0094 : vignes, maïs, bovins
Langue Centre- Plaine	10. Oberentzen 11. Appenwihr 12. Mussig	03787X0147 03783X0078 03424X0009	03787X0147 : Maïs, bovins, serres/maraîchage 03783X0078 : Beaucoup de maïs, bovins, serres/maraîchage 03424X0009 : Maïs, vaches, bovins
Sud Pliocène	13. Kriegsheim 14. Niederschaef- folsheim	02342X0030 02342X0031	Maïs, bovins, serres/maraîchage
Markgräflerland	15. Muellheim 16. Grissheim 17. Hartheim	0133/021-6 0025/021-0 0179/020-9	<i>Markgräflerland</i> : Nitrates en provenance des vignes dans les piémonts et de l'agriculture intensive dans la plaine du Rhin. Au sud du Kaiserstuhl : maïs et céréales  133/021-6: (1) D'après photo satellite : pâturage, agriculture dans bassin versant. (2) Facteurs d'influence : agriculture, industrie/artisanat, route nationale, ligne de chemin de fer, rivière, décharge, site contaminé.
Neuried	18. Dundenheim 19. Ichenheim	0196/065-3 0203/065-7	<i>Neuried</i> : Au Nord de Lahr, dans le secteur d'Ichenheim, sur la basse terrasse, cultures particulières comme le tabac, les fertilisants sont facilement lessivés des sols. 196/065-3: (1) D'après photo satellite : pâturage, agriculture dans bassin versant. (2) Facteurs d'influence : forêt, agriculture, exploitation gaz et pétrole, pipelines, décharge abandonnée. 203/065-7: (1) D'après photo satellite : Forêt de conifères, jachères, agriculture dans

			bassin versant. (2) Facteurs d'influence : forêt, agriculture, exploitation gaz et pétrole, pipelines, autoroute, rivière, décharge en exploitation (résidus minières, déchets de construction)
Nord Kaiserstuhl	20. Williamshof 21. Weingarten	0055/068-3 0050/068-6	<i>Nord Kaiserstuhl</i> : En aval du Kaiserstuhl dans le secteur Forchheim/Weisweil, les fortes teneurs en nitrates sont dues principalement à la viticulture du Kaiserstuhl. La couverture peu perméable de loess est la raison du faible taux de renouvellement de la nappe qui empêche une dilution des nitrates efficace. <i>55/068-3</i> : (1) D'après photo satellite: Agriculture, industrie, agglomérations, viticulture dans le bassin versant. (2) Facteurs d'influence : Agriculture, vigne, zoo, bétail d'embouche, agglomérations. Le point est sous l'influence directe d'un <b>élevage d'oies</b> extensif. <i>50/068-6</i> : (1) D'après photo satellite: agglomérations, (2) Facteurs d'influence : agriculture, agglomérations; décharge mixte hors service
Rheinland-Pfalz	22. Knittelsheim 23. Schifferstadt 24. Mettenheim 25. Ingelheim	1231 1461 2017 2057	<i>Knittelsheim</i> : dominé par des cultures de céréales, maïs, partiellement : tabac. <i>Schifferstadt</i> : ferme expérimentale pour culture de légumes. <i>Mettenheim</i> : dominé par viticulture, dans les dernières années aussi asperges. <i>Ingelheim</i> : vergers (dans le passé des extractions importantes d'eau de la nappe, puissance de l'aquifère faible de 10-12 m, larges zones avec nitrates élevés)
Süd Hessen	26. Griesheim Br. 69, 27. Griesheim Br. 67, 28. Heppenheim QU 4, Meon 29. Heppenheim QU, Kritz	12697 12696 13750 13734	<i>12697, 12696</i> : champs/forêt <i>13750, 13734</i> : cultures spéciales, cultures permanentes
Offenburg-Kehl	30. Eckartsweier 31. Rheinau	125/114-0 175/113-6	<i>Zone de dénitrification d'Offenburg-Kehl</i> : <i>125/114-0</i> : (1) D'après photo satellite: jachères, pâturage sur le bassin versant. (2) Facteurs d'influence : forêt, agriculture, village, cimetière, collecteur d'eaux usées, STEP, rivière; <i>175/113-6</i> : (1) D'après photo satellite: ripisylve. (2) Facteurs d'influence : Agriculture, station d'essence, dépôt de pétrole, exploitation pétrole/gaz naturel, pipelines...



*Illustration 3 : Points d'échantillonnage avec dénominations et numéros des points. Les numéros de référence des ouvrages figurent dans le tableau Illustration 1. Le fond de carte reprend les concentrations en nitrates en 1997 (Inventaire qualité 1996-97) ainsi que la limite de la nappe alluviale (quaternaire-pliocène)*

### 1.3.2. L'azote d'origine animale dans les petites régions agricoles alsaciennes

**Les données** sont issues de la typologie des exploitations agricoles alsaciennes (Chambre d'agriculture région Alsace, 2003) Nous disposons du nombre d'animaux de chaque espèce et de chaque catégorie (sont différenciées les vaches laitières des veaux etc.) par petites régions agricoles (PRA).

Pour chaque type d'animal (espèce et « vocation ») nous avons utilisé les différents coefficients azote selon le CORPEN.

Ainsi nous pouvons analyser les résultats des charges d'azote absolu par petites régions agricoles (Illustration 4) :

Plaine	Ried	Colline	Hardt	TOTAL
2 341 445	875 169	2 922 059	71 449	6 210 121

*Illustration 4 : Charge en kilos d'azote pur d'origine agricole et animale par an pour les PRA*

Il semble intéressant de considérer les chiffres par unité de surface (Illustration 5) pour se rendre compte de la réelle charge à l'hectare quoiqu'il serait encore plus intéressant de faire ce calcul en le ramenant à la surface agricole utile ; notons que la part de la surface agricole utile dans la superficie totale est plus importante dans les collines sous vosgiennes que dans la plaine, plus urbanisée.

	Plaine	Ried	Collines	Hardt	Total
Bovin	73	75	83	45	77
Porcin	12	13	7	40	10
Volaille	10	11	8	10	9
Ovin	5	1	3	5	4
Total	100	100	100	100	100

*Illustration 5 : Poids N de chaque espèce en % de la charge totale par PRA*

Les **bovins** représentent dans toutes les régions l'espèce qui contribue le plus à la fourniture en azote. Dans la Hardt les porcs sont presque aussi importants relativement que les bovins en poids azoté.

Une analyse plus détaillée (Illustration 6) permet de spécifier l'importance de ce poids azoté par petites régions (Illustration 7). Par unité de surface (toutes surfaces confondues) c'est dans les collines sous vosgiennes que les charges azotées sont les plus importantes, suivi du Ried puis de la Plaine. Dans la Hardt l'élevage est peu présent.

Les ovins sont de loin le groupe le moins important. Volailles et porcs ont des poids azotés comparables dans toutes les régions agricoles sauf dans la Hardt où les porcs sont relativement plus nombreux. De façon générale l'azote issu des bovins est largement majoritaire. En termes de pollution locale il serait intéressant d'analyser les charges azotées par unité de surface en considérant les surfaces dont chaque éleveur dispose pour épandre. D'autre part nous aurions pu réduire la surface d'analyse en nous limitant à la zone correspondant à la nappe phréatique, sachant que quasiment 100% de la plaine, du Ried et de la Hardt sont compris dans cette zone et que seulement une petite partie des collines sous-vosgiennes y est incluse.

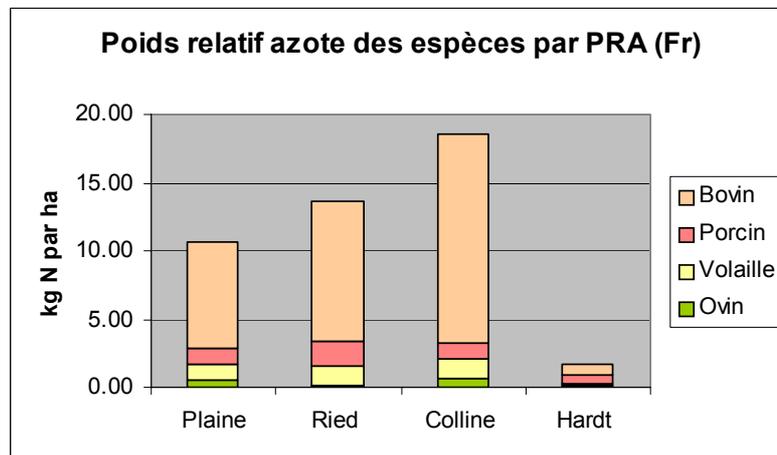


Illustration 6 : Poids relatif en terme d'émission d'azote par PRA (France)

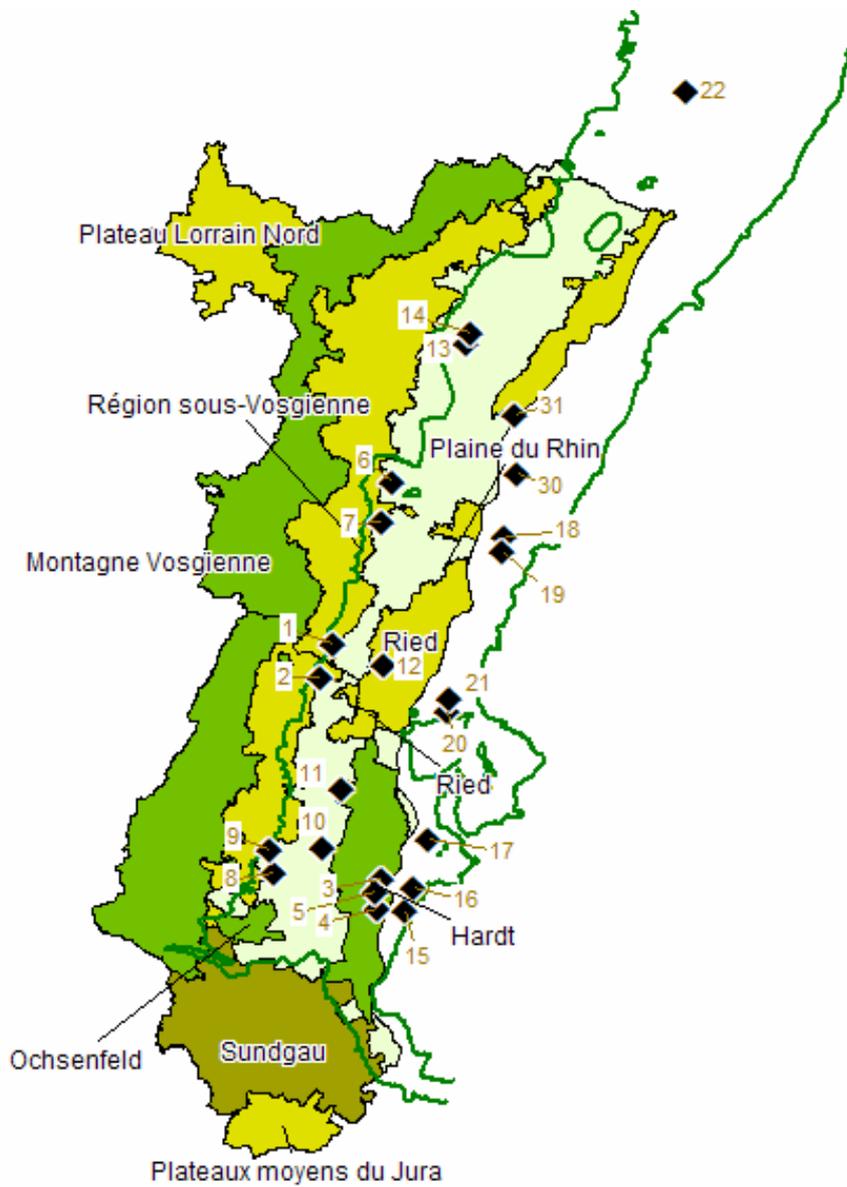


Illustration 7 : Carte de la situation des points de prélèvement en France dans les PRA

#### **1.4. ECHANTILLONNAGE**

La campagne de prélèvements 2003 a été réalisée en octobre et décembre 2003, 14 échantillons ont été pris en Alsace et 7 au Pays de Bade (Illustration 1, Illustration 3).

Les prélèvements ont été sélectionnés par les services géologiques d'Alsace et du Bade-Wurtemberg dans des langues de contamination en nitrates (> 40 mg/l) cartographiées dans le cadre de l'inventaire transfrontalier de 1996-1997 (Région Alsace, 2000). On a privilégié les langues de nitrates remarquables pour lesquelles on pense connaître l'origine des nitrates, ou au contraire dont l'origine n'est pas claire.

La campagne de juillet 2004 a permis d'étendre la zone d'investigation vers le Nord et d'échantillonner dans les zones d'Offenburg-Kehl, de Rhénanie-Palatinat et dans la partie de la nappe alluviale située dans le Sud de la Hesse. Là, encore, les points les plus contaminés ont été privilégiés avec des concentrations allant jusqu'à 278 mg/l afin de se rapprocher des pôles de pollution en terme de signature isotopique. Les seules exceptions sont le secteur Offenburg-Kehl, ciblé pour la mise en évidence des processus de dénitrification, et la zone de Griesheim (secteur « Südhessen ») qui montrent des teneurs faibles, inférieures à 10 mg/l en nitrates.

Au total, 31 points d'eau souterraines ont été échantillonnés pour une caractérisation hydrogéochimique et isotopique.



## 2. Méthodes

### 2.1. METHODOLOGIE UTILISEE

Les "isotopes environnementaux" sont naturellement présents dans l'hydrosphère par opposition aux traceurs isotopiques artificiellement introduits dans un système afin d'étudier son comportement. Le point commun des applications de ces traceurs est la notion de **source** et celle de **l'histoire** : l'eau souterraine a une origine, elle se recharge à un moment et à un endroit donnés, c'est la notion de source. Mais elle peut avoir partiellement changé de phase ou avoir interagi avec son environnement, c'est la notion de son histoire. Il en est de même pour les espèces chimiques dissoutes dans l'eau.

Les isotopes stables de la molécule d'eau ( $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}$ , et deutérium,  $^2\text{H}$ ) portent la "signature" de son origine : à quelle époque, sous quel climat, à quelle altitude s'est infiltrée l'eau ? Cette signature peut changer de façon caractéristique par des processus comme l'évaporation ou des interactions avec les roches ou des gaz avec lesquels l'eau est entrée en contact.

Les techniques isotopiques ne s'arrêtent pas aux éléments constitutifs de l'eau, elles permettent aussi un regard très précis sur les espèces dissoutes dans une eau naturelle. A titre d'exemple nous citons le cas des sulfates : ils ont une source, la dissolution de gypse, le  $\text{SO}_2$  atmosphérique ou encore l'oxydation de la pyrite. Mais les concentrations peuvent évoluer, par exemple par réduction microbienne des sulfates en  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{HS}^-$ , les espèces dissoutes ont donc, en quelque sorte, une histoire qui est inscrite dans leur composition isotopique. D'autres questions pratiques de la gestion de l'eau peuvent être abordées avec les techniques isotopiques : d'où proviennent les nitrates dans une nappe, quelles sont les causes d'une salinisation progressive d'une ressource en eau qui la rend imbuvable, avec quelles roches l'eau est-elle entrée en contact lors de son cheminement souterrain ? Telles sont les questions auxquelles les isotopes stables d'éléments dissous comme l'azote, le bore, le strontium, le carbone et le soufre peuvent nous donner des éléments de réponse.

Dans le cas de l'étude de l'origine de la pollution azotée de la nappe rhénane dans le secteur étudié nous avons sélectionné, outre la caractérisation chimique des eaux et des sources potentielles, les isotopes stables de **l'azote** et du **bore**.

**Isotopes de l'azote ( $^{15}\text{N}$ ,  $^{14}\text{N}$ )** : les rapports isotopiques de l'azote ont été utilisés de façon extensive pour caractériser les sources de l'azote dans les eaux superficielles et souterraines. Le fait que la signature isotopique des nitrates change de façon systématique lors de la réduction des nitrates, permet de mettre en évidence l'existence d'un processus de dénitrification naturel dans la nappe. La superposition de plusieurs sources et d'une éventuelle dénitrification peut rendre difficile une discrimination de l'origine de la pollution et nécessite l'utilisation d'outils complémentaires.

**Isotopes du bore ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{10}\text{B}$ )** : le bore est un élément presque omniprésent dans l'eau, qui montre de très forts contrastes isotopiques dans le milieu naturel, ce qui lui confère un potentiel certain pour la discrimination de sources de pollution. De plus les isotopes de bore ne sont pas fractionnés par les mêmes processus que l'azote.

## 2.2. PRINCIPES DE L'UTILISATION DES OUTILS CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES

### 2.2.1. Eléments majeurs et paramètres physico-chimiques

La composition chimique d'une eau est en partie déterminée par son environnement naturel (composition des eaux de recharge, activité biologique et interactions au sein de la zone non saturée, échanges avec l'aquifère) mais reflète également l'impact anthropique. La chimie donne une indication quant à l'ampleur du phénomène de pollution ainsi que sur les caractéristiques du milieu et peut ainsi apporter des contraintes aux mécanismes mis en jeu.

Dans le cadre de la présente étude, les paramètres physico-chimiques ont été déterminés sur le terrain afin d'éviter toute modification postérieure lors du conditionnement et du transport de l'échantillon :

**température, conductivité, pH, potentiel d'oxydo-réduction, oxygène dissous** ainsi que **l'alcalinité totale** par la méthode de Gran.

Les espèces majeures déterminées sont **Ca, Mg, Na, K, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, Cl**.

### 2.2.2. Espèces azotées

La pollution azotée ne se réduit pas aux nitrates. Des limites de potabilité ont été également fixées pour les nitrites et l'ammonium (0,5 mg/l). L'analyse des espèces réduites de l'azote (NO<sub>2</sub> et NH<sub>4</sub>) permet la mise en évidence des processus d'oxydation ou nitrification (ammonium en nitrites puis en nitrates, (Équation 1) et de réduction notamment de dénitrification (Équation 2 : nitrates en azote gazeux via nitrites NO et N<sub>2</sub>O), ou de réduction en NH<sub>4</sub>.



L'azote sous forme organique peut constituer une fraction non négligeable dans les eaux superficielles (pour le secteur étudié, voir BRGM 1982) mais reste généralement proche de la limite de détection dans les eaux souterraines.

Les espèces azotées analysées sur les eaux sont **NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**, **azote Kjeldahl N<sub>K</sub>** (le N<sub>K</sub> représente l'azote ammoniacal et organique).

### 2.2.3. Eléments traces

Certains éléments traces peuvent accompagner des pollutions de types divers sans être nécessairement polluants eux-mêmes. Nous avons choisi pour cette étude le bore qui s'est révélé, dans des études antérieures (BRGM, 1982, Vengosh *et al.* 1999), un excellent traceur des eaux domestiques dans les nappes et eaux superficielles. Il est considéré comme polluant dans la Directive européenne sur l'eau potable avec une valeur limite de 1 mg/l. Une première étude hydrochimique du secteur entre Bâle et Mulhouse (BRGM, 1982) avait déjà identifié le bore comme indicateur de l'impact des stations d'épuration. Les rapports bromures/chlorures sont susceptibles de donner des indications sur certains types de pollution (la pollution saline de la nappe mais aussi l'impact des eaux des STEPS souvent riches en chlorures).

D'autres traces fournissent une indication sur l'état d'oxydo-réduction de la nappe et donc sur son potentiel de dénitrification. Parmi les principales espèces contrôlées par des réactions d'oxydo-réduction se trouvent le fer et le manganèse.

Les éléments traces analysés dans cette étude sont **B, Br, Sr, F, Fe, Mn**.

### 2.2.4. Isotopes

#### a) *Isotopes de l'azote*

Le traçage isotopique naturel par l'azote est d'un intérêt certain pour la détermination de l'origine et le suivi des transformations de l'ion nitrate au sein d'un aquifère (notamment de la dénitrification de l'aquifère). Les isotopes de l'azote sont inhérents au polluant même ; ils sont transportés de la même façon et le caractérisent de façon directe.

Les différents mécanismes intervenant dans les transformations chimiques de l'azote dans le sol (cycle interne de l'azote) provoquent un fractionnement isotopique. On peut ainsi établir des modèles d'évolution isotopique de l'azote au sein des sols, de la zone non saturée et dans les eaux et évaluer les sources et/ou le rôle de mécanismes qui changent la spéciation de l'azote comme la dénitrification.

Sur un bassin versant, les principales sources d'azote dissous (nitrates, nitrites, sels ammoniacaux, azote élémentaire) sont les suivantes :

- espèces nitratées produites par synthèse industrielle (engrais minéraux),
- espèces nitratées provenant de l'oxydation de matières organiques liées aux activités humaines agricoles (fumier, lisier...) et urbaines (effluents domestiques),
- nitrates produits par la minéralisation (puis nitrification) de la matière organique du sol.

Les compositions isotopiques permettent de distinguer ces diverses origines.

**Nitrates issus des engrais** : les engrais sont synthétisés à partir de l'azote de l'air. Des mesures de compositions isotopiques d'engrais utilisés ont été réalisées (nitrate de chaux, nitrate de potasse, Ammonitrate, nitrate de soude, sulfate d'ammonium) et les  $\delta^{15}\text{N}$  varient entre -4,1 et +3,8 ‰ vs. AIR (Shearer *et al.*, 1974, Mariotti, 1984, Freyer et Aly, 1975, Berger *et al.*, 1977, Bergé, 1983). L'azote de synthèse sous forme d'urée présente une valeur proche de 0. L'azote minéral des engrais de synthèse a une composition isotopique proche de celle de l'azote de l'air, le  $\delta^{15}\text{N}$  est, en règle générale, inférieur à 3 ‰. Les techniques de préparation de ces engrais à partir de l'azote atmosphérique ne sont donc que faiblement fractionnantes.

**Nitrates issus des déchets organiques humains ou agricoles** : Les déchets organiques d'origine humaine ou animale ayant subi une longue maturation, sont le siège d'une fermentation ammoniacale. L'ammonium formé peut se volatiliser partiellement sous forme d'ammoniac  $\text{NH}_3$ . L'ammoniac isotopiquement plus léger se volatilise plus rapidement que celui isotopiquement plus lourd (i.e. plus de  $^{15}\text{N}$ ). Lorsqu'une volatilisation succède à un processus de nitrification, et si la transformation est totale, le nitrate final a la même composition isotopique en  $^{15}\text{N}$  que l'ammonium de départ. Les valeurs du  $\delta^{15}\text{N}$  de ces déchets sont systématiquement supérieures à 9 ‰ (Kreitler, 1975; Showers *et al.*, 1990; Heaton *et al.*, 1983; Ben Halima, 1977; Aravena *et al.*, 1993, Bergé, 1983)

**Nitrates issus de la minéralisation de la matière organique** : leur composition isotopique est sous le contrôle de la composition isotopique de l'azote minéralisable, des fractionnements isotopiques de chacune des étapes comme de chacun des autres effets isotopiques accompagnant les transformations que peuvent subir les produits intermédiaires. Les nitrates produits naturellement dans des sols présentent des teneurs comprises entre 6 et 9 ‰ (Shearer *et al.*, 1974; Heaton, 1986; Rennie *et al.*, 1976; Ben Halima, 1977; Mariotti, 1984).

**Nitrates résiduels d'un processus de dénitrification** : la dénitrification est un processus qui voit la réduction de l'ion nitrate en azote moléculaire (Équation 2). Les liaisons chimiques établies par l'isotope léger sont plus facilement et plus rapidement brisées que celles faisant intervenir l'isotope lourd ; ceci est la cause d'une très légère différence de vitesse de réaction des deux isotopes ou fractionnement isotopique. Dès la première étape, la rupture de la liaison N-O s'accompagne d'un fractionnement isotopique. L'azote moléculaire, qui apparaît comme produit final, est enrichi en  $^{14}\text{N}$  et le nitrate résiduel (non dénitrifié) s'enrichit en  $^{15}\text{N}$ . Ainsi pendant la dénitrification, alors que la concentration en nitrates diminue régulièrement, le  $\delta^{15}\text{N}$  du nitrate augmente de façon importante (Mariotti, 1986).

## **b) Isotopes du B**

Les isotopes du bore ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{10}\text{B}$ ) constituent un nouveau traceur potentiel de l'origine de la salinité dans les eaux souterraines dans différents contextes géologiques (aquifères côtiers, socle profond, bassins sédimentaires). Ils sont particulièrement utiles quand il s'agit de distinguer entre une origine marine ou non marine des sels dissous. Le bore se distingue comme traceur dans l'eau souterraine par :

- sa forte solubilité,
- son omniprésence dans le milieu aquatique,
- l'absence d'effets isotopiques de processus comme les réactions d'oxydo-réduction qui affectent les rapports isotopiques des nitrates et sulfates ou l'évaporation, à condition qu'elle n'aille pas jusqu'à la précipitation de sels, qui affecte les isotopes stables de l'eau.

Les isotopes du bore sont, par contre, sensibles au pH, qui modifie la répartition entre les espèces dominantes d'acide borique non dissocié ( $B(OH)_3^0$ ) et de borate ( $B(OH)_4^-$ ) et aux processus d'adsorption/désorption sur les argiles.

Certains polluants comme les engrais, les eaux usées et les cendres volantes se caractérisent par la composition isotopique particulière du bore (voir le résumé de Vengosh, 1998 et Vengosh *et al.*, 1999) qui a été utilisé comme traceur dans le contexte de la caractérisation des pollutions agricoles (Leenhouts *et al.*, 1998, Komor, 1997). Les figures des Illustration 8 à Illustration 10 résument les gammes du  $\delta^{11}B$  rencontré dans les sources anthropiques. La technique analytique est complexe et les isotopes du bore ne sont utilisés que par un nombre très restreint de laboratoires.

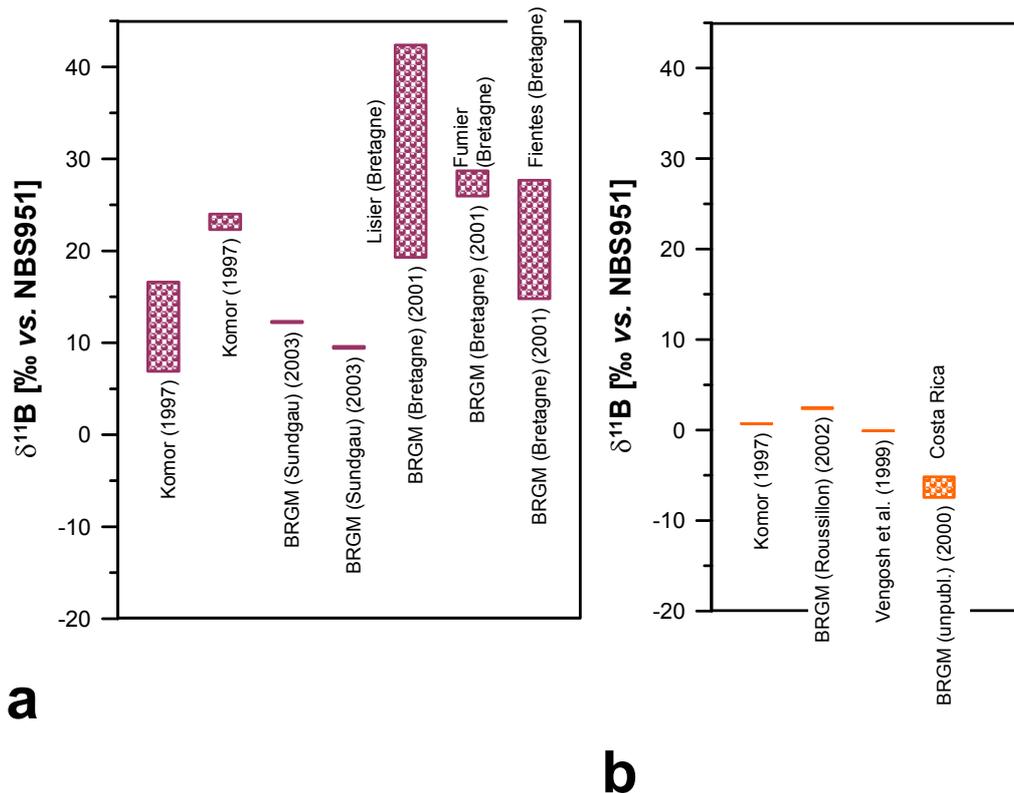


Illustration 8 : Signatures isotopiques du bore contenu (a) dans les déjections animales et (b) dans les engrais minéraux

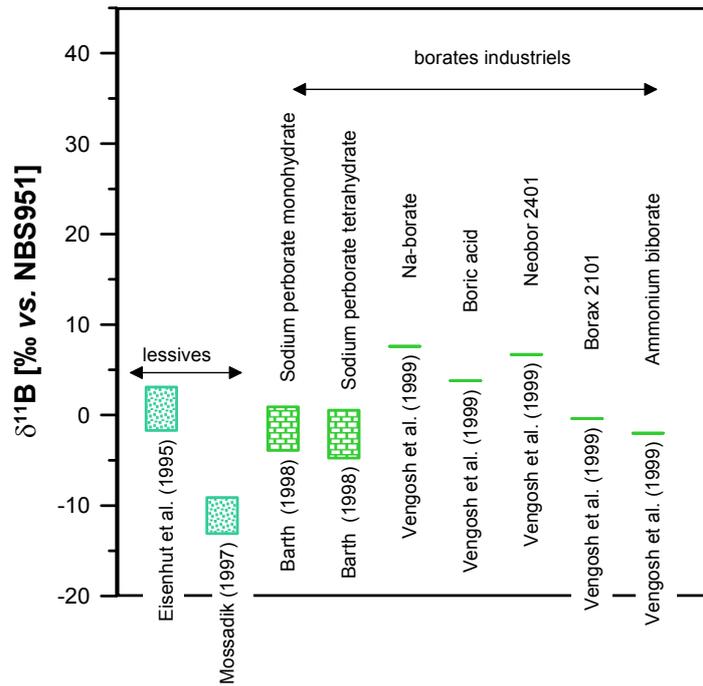


Illustration 9 : Signatures isotopiques du bore contenu dans les lessives et borates industriels

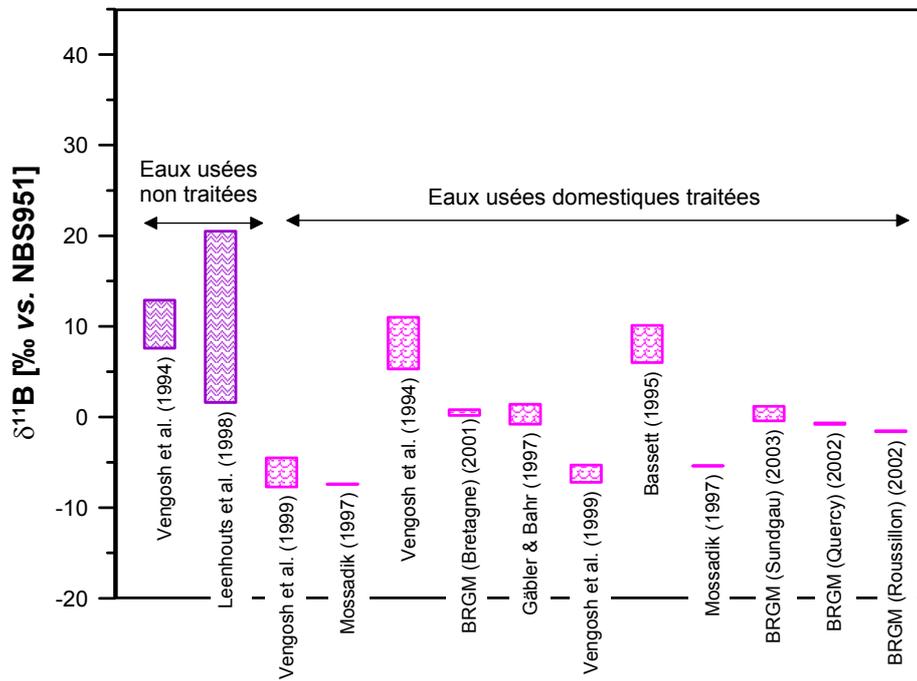


Illustration 10 Signatures isotopiques du bore contenu dans les eaux usées domestiques traitées et non traitées.

## 2.2.5. Méthodes analytiques

### Eaux

Les **paramètres physico-chimiques** ont été déterminés sur le terrain par des méthodes potentiométriques (**Eh, O<sub>2</sub>, pH**) ou par titration (alcalinité par la méthode de Gran).

Les concentrations des **espèces majeures** ont été déterminées par des méthodes standard :

- chromatographie ionique pour NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, Cl,
- ICP-MS-AES pour Mg, Na, K,
- spectrométrie d'absorption moléculaire pour NO<sub>2</sub>,
- analyse en flux (FFA et FIA) et détection spectrométrique pour NH<sub>4</sub>,
- méthodes potentiométriques pour HCO<sub>3</sub>.

Les **éléments traces, B, Br, Sr** ont été analysés par ICP-MS.

Les **isotopes de l'azote (δ<sup>15</sup>N)** sont analysés par spectrométrie de masse à source gazeuse. La préparation des échantillons suit le procédé décrit par Kreitler (1975). Les espèces azotées sont d'abord concentrées par évaporation. Les nitrates sont ensuite réduits par l'alliage de Devarda. L'ammoniac formé est piégé sous forme de NH<sub>4</sub>Cl dans de l'acide chlorhydrique. Ce chlorure d'ammonium est mis à réagir avec du LiOBr. L'azote formé est piégé sur du charbon actif. Il est ensuite analysé par spectrométrie de masse. On utilise la notation δ, exprimée en parts pour mille pour exprimer les rapports isotopiques par rapport avec un standard :

$$\text{Équation 3} \quad \delta = \left[ \frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right] \cdot 1000$$

où R est le rapport isotopique.

Pour l'azote,

$$\text{Équation 4} \quad \delta^{15}\text{N} = \left[ \frac{\left( \frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left( \frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right] \cdot 1000$$

L'étalon de référence, dont la teneur en  $^{15}\text{N}$  est stable, est l'azote atmosphérique. La précision des mesures est de  $\pm 0,2 \text{ ‰}$ . Deux modes de préparation spécifiques ont été utilisés pour les engrais solides :

- Pour **NPK solide**, le matériel a été directement réduit par l'alliage de Devarda, piégé sous forme  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , qui réagit ensuite avec  $\text{LiOBr}$  pour former du  $\text{N}_2$  qui est piégé sur charbon actif.
- Pour **Ammonitrate solide** : Attaque directe de l'échantillon par  $\text{LiOBr}$  et récupération de l'azote après passage sur charbons actifs.

Les **isotopes du bore ( $\delta^{11}\text{B}$ )** sont mesurés par spectrométrie de masse par thermoionisation à source solide (TIMS) sur un Finnigan MAT 261. Une préparation préalable est nécessaire pour transformer le bore en forme d'ion  $\text{Cs}_2\text{BO}_2^+$ , la procédure utilisée dans le laboratoire du BRGM est celle de Mossadik (1997). De façon analogue aux isotopes de l'azote, les valeurs sont reportées sous forme d'unité delta par rapport au standard NBS-951 (acide borique) distribué par le NBS (National Bureau of Standards). La valeur obtenue durant la période d'analyses par le laboratoire pour le standard NBS-951 est de  $4,04923 \pm 126 (2\sigma_m, n = 27)$ . La reproductibilité externe sur la détermination du rapport  $\delta^{11}\text{B}$  est de  $\pm 0,29 \text{ ‰}$ .

### ***Déjections animales***

La lixiviation de déjections animales suit le protocole décrit dans Kloppmann (2003) : Ajout d'eau MilliQ jusqu'à obtenir 1l, broyage pour liquéfier et homogénéiser, centrifugation et filtration  $0,45\mu$ . Les analyses des teneurs en bore et du  $\delta^{11}\text{B}$  sur le lixiviat sont faites de façon analogue à celle des eaux.

## 3. Résultats

### 3.1. SOURCES

Un échantillon de fumier de bovins a été prélevé chez un éleveur à Holtzheim (M. Arsène IMBS, rue du Calvaire, 67810 Holtzheim) et analysé pour les teneurs en bore et la composition isotopique du bore. Le tableau de l'illustration 11 résume les résultats.

*Illustration 11 Signature isotopique et concentrations du bore dans du lixiviat de fumier*

échantillon	Bore (mg/kg)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰ vs. NBS 951)	$\pm 2\sigma$ (m) (‰)
	LQ 0.1 mg/kg		
Lixiviat de fumier de bovins, Holtzheim	2,7	4,18	0,09

### 3.2. EAUX

#### 3.2.1. Paramètres physico-chimiques et éléments majeurs

La plupart des eaux de la nappe montrent une minéralisation modérée avec des conductivités avec un minimum de 453  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour Rheinau avec une teneur totale en espèces dissoutes (TDS) de 336 mg/l. Les eaux les plus minéralisées avec des TDS supérieurs à 1g/l et des conductivités allant de 1140 à 1731  $\mu\text{S}/\text{cm}$  sont Kriegsheim (13), Niederschaeffolsheim (14), Grissheim (16), Williamshof (20) et Mettenheim (24).

A deux exceptions près, les eaux montrent des potentiels d'oxydo-réduction Eh (NHE) positifs entre 25 et 174 mV. Des valeurs plus basses sont observées pour Schifferstadt (23) et Griesheim (27) avec -20 et -10 mV. Les teneurs en oxygène permettent de mieux différencier les zones où l'on peut s'attendre à des conditions réductrices, *a priori* favorables à des processus de dénitrification. On identifie deux secteurs avec des basses teneurs en  $\text{O}_2$  (0 à 20 %) : Au nord, la zone Mettenheim-Griesheim-Heppenheim et au centre, le secteur Offenburg-Kehl (Illustration 15). Localement, l'oxygène est réduit pour le point Williamshof (20) dans le secteur Nord-Kaiserstuhl avec 10%.

Le faciès chimique des eaux souterraines est dans l'ensemble relativement homogène, il s'agit d'eaux à prédominance calcique, bicarbonatées pour la plupart, avec des teneurs non négligeable de chlorures et sulfates et des teneurs en nitrates systématiquement élevées. Le diagramme de Piper (Illustration 12) montre la bonne homogénéité des teneurs relatives en cations (systématiquement >50% de Ca et jusqu'à 30 % de Mg, surtout pour les points des deux secteurs allemands au Nord). Le seul point qui soit dominé par les alcalins est Grissheim (16), situé dans la zone d'influence du terril de Buggingen (Kali Salz AG) qui montre un faciès chloruré-nitraté-sodique. Les teneurs en Cl s'échelonnent entre 8,6 mg/l pour Eckartsweier et 344 mg/l pour Grissheim. Egalement élevés (>100 mg/l) sont Appenwihr (11) et Mettenheim (24).

Le triangle des anions (Illustration 12) montre la variabilité des teneurs en nitrates et en chlorures (Cl+NO<sub>3</sub> de 5 à 55%) et une nette différenciation sud-nord sur le plan des teneurs en sulfates. L'ensemble des points des secteurs « Rheinland-Pfalz » et « Südhessen » est enrichi en sulfates par rapport à la moyenne des points allant jusqu'à 35% pour Griesheim (26) et Schifferstadt (23).

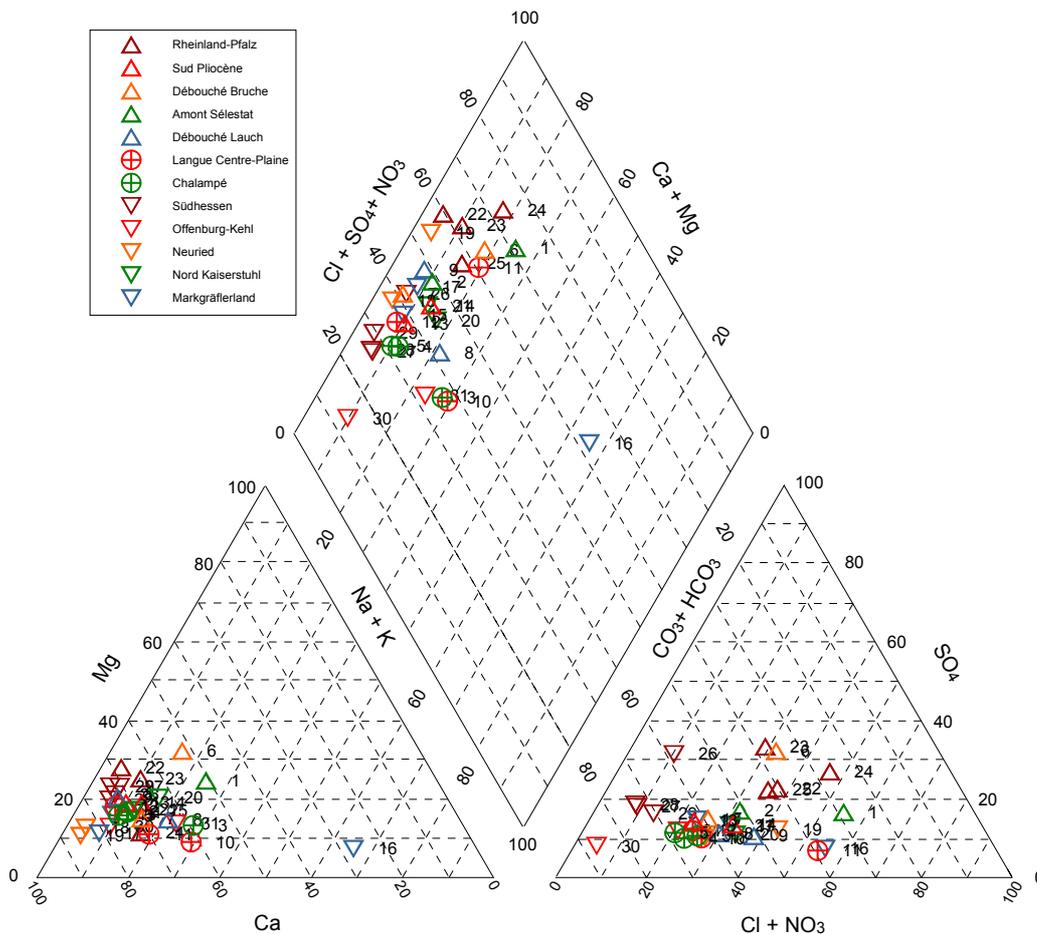


Illustration 12 : Diagramme de Piper de l'ensemble des points dans l'aquifère du Rhin

Le tableau de l'illustration 13 contient les résultats des analyses physico-chimiques sur le terrain.

### 3.2.2. Espèces azotées

Les points d'échantillonnage ont été sélectionnés par rapport à leurs teneurs en nitrates. Par conséquent, la majorité des eaux dépasse les 50 mg/l fixés par la Directive Européenne sur l'eau potable. Les points extrêmes sont Mettenheim (24) et Ichenheim (19) avec des concentrations respectivement de 278 et 236 mg/l. Les concentrations les plus basses se situent dans les secteurs « Offenburg-Kehl » et « Südhessen » avec des teneurs inférieures à 10 mg/l pour les points 26, 27, 30 et 31.

Les nitrates constituent l'espèce azotée prédominante, les nitrites et l'ammonium se situant systématiquement proche des limites de détection respectives de 0,1 et de 0,01 mg/l. Seul le point Williamshof (20) montre des teneurs en ammonium élevées avec 18,2 mg/l (1,01 mM N) accompagnées par une concentration en nitrates de 167 mg/l. Le point Müllheim (15) est légèrement au dessus des autres en nitrites avec 0,13 mg/l. L'azote Kjeldahl reste en dessous de la limite de détection de 0,5 mg/l pour l'ensemble des points sauf pour le point Williamshof (20) avec 13,5 mg/l (0,96 mM N). L'azote Kjeldahl est, pour ce site, l'équivalent de la concentration en ammonium et ne comprend pas d'azote organique. Ce site localisé en aval d'un élevage d'oies en plein air, est particulièrement pollué aussi bien en espèces oxydées qu'en espèces réduites de l'azote. Une oxydation complète de l'azote sous forme d'ammonium en nitrates amènerait un supplément de 62 mg/l en  $\text{NO}_3$  ce qui ferait de Williamshof un des points les plus élevés en nitrates avec une teneur totale de 229 mg/l.

Les teneurs en  $\text{N}_2\text{O}$  gazeux ont été déterminées pour une sélection de points dans les secteurs « Rheinland-Pfalz », « Südhessen », pour Dundenheim (18), Altorf (6) et Williamshof (20). Au total, les teneurs en  $\text{N}_2\text{O}$  de 13 échantillons de la zone d'étude ont été mesurés. Les concentrations varient entre moins de 3nM/l et 3300 nM/L, Les teneurs les plus élevées peuvent être associées aussi bien aux teneurs les plus élevées en  $\text{NO}_3$  qu'aux teneurs les plus faibles en nitrates, comme par exemple dans les zones *a priori* réductrices, dans la partie nord de la nappe (Südhessen, Rheinland Pfalz).

Sur les 13 échantillonnages, 5 ont été réalisés en 2003 (Williamshof, Bergheim, Niedernay, Niederschaeffolsheim, Hartheim - 20, 2, 7, 14, 17). Ces échantillons n'ont pu être analysés suffisamment tôt après leur prélèvement, les résultats doivent être considérés avec précaution car une fuite au cours du stockage ne peut être exclue. Nous considérerons le résultat obtenu comme une limite inférieure à la concentration réelle. Pour le point 20, la concentration en  $\text{N}_2\text{O}$  de l'eau est inférieure à 7.5 nM. Pour les autres points (2, 7, 14, 17) la concentration se situe entre 240 et 480 nM. Les teneurs les plus élevées sont observées dans les échantillons prélevés en 2004 et analysés dans un court délai après le prélèvement. Le tableau de l'illustration 14 résume les résultats des analyses chimiques sur les éléments majeurs et les espèces azotés.

Illustration 13 : Tableau des résultats des mesures physico-chimiques sur le terrain

Numéro	dénomination	Secteur	T °C	pH	Eh(NHE) mV	Cond(20°C) µS/cm	O <sub>2</sub> %	Alcalinité meq/l
1	Chatenois	Amont Sélestat	12,2	6,5	174	581	69	1,7
2	Bergheim	Amont Sélestat	12,3	7,2	139	858	31	4,37
3	Blodelsheim	Chalampé	11,8	7,7	90	653	96	4,77
4	Onimus/ Bantzenheim	Chalampé	11,3	7,2	162	691	60	5,5
5	Rumersheim-le- haut	Chalampé	12,4	7,4	122	563	87	4,44
6	Altorf	Débouché Bruche	10,1	7	95	418	88	1,61
7	Niedernai	Débouché Bruche	11,4	7,5	66	804	79	5,72
8	Raetersheim	Débouché Lauch	17,4	7,2	135	578	82	3,63
9	Gundolsheim/Rou- ffach	Débouché Lauch	12,4	7,4	108	562	100	3,18
10	Oberentzen	Langue Centre- Plaine	12,5	7,4	104	695	88	4,69
11	Appenwihr	Langue Centre- Plaine	15	7,3	66	936	92	3,96
12	Mussig	Langue Centre- Plaine	11,6	7,3	130	631	81	4,49
13	Kriegsheim	Sud Pliocène	12,2	7,4	125	1140	64	9,14
14	Niederschaeffols- heim	Sud Pliocène	12,7	7,2	120	1230	74	7,63
15	Muellheim	Markgräflerland	12,1	7,2	71	838	93	6,07
16	Grissheim	Markgräflerland	12,2	7,2	89	1731	90	7,11
17	Hartheim	Markgräflerland	12,6	7,3	78	670	76	4,17
18	Dundenheim	Neuried	12,9	7,2	60	798	48	5,91
19	Ichenheim	Neuried	13,5	7,2	104	1010	70	5,1
20	Williamshof	Nord Kaiserstuhl	18,6	7	102	1175	10	7,93
21	Weingarten	Nord Kaiserstuhl	12	7,3	88	815	52	5,17
22	Knittelsheim	Rheinland-Pfalz	12,1	7,3	149	1066	94	4,2
23	Schifferstadt	Rheinland-Pfalz	11,7	7,1	-20	1281	36	4,94
24	Mettenheim	Rheinland-Pfalz	12,3	7,1	69	1706	0,2	4,36
25	Ingelheim	Rheinland-Pfalz	11,1	7,1	70	1072	67	4,545
26	Griesheim Br. 69	Süd Hessen	19,9	6,9	25	883	0	5,43
27	Griesheim Br. 67	Süd Hessen	12,1	7,1	-10	585	0	4,4
28	Heppenheim QU 4, Meon	Süd Hessen	11,5	6,9	117	619	74	4,81
29	Heppenheim QU, Kritz	Süd Hessen	11,2	7	120	713	7,3	5,29
30	Eckartsweier	Offenburg-Kehl	12,1	7	88	547	16	5,36
31	Rheinau	Offenburg-Kehl	13,1	7,5	65	453	0	3,02

Illustration 14 : Tableau des résultats des espèces majeures

Numéro	dénomination	Secteur	Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	NH <sub>4</sub> mg/l	HCO <sub>3</sub> mg/l (calc.)	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	NO <sub>3</sub> mg/l	NO <sub>2</sub> mg/l	N <sub>2</sub> O nM	NKJ mg/l
1	Chatenois	Amont Sélestat	61	18	28	11	<0.1	104	42	47,3	128	<0.01		<0.5
2	Bergheim	Amont Sélestat	129	18	18	7	<0.1	267	43	69,8	93,6	<0.01	480	<0.5
3	Blodelsheim	Chalampé	83	11	43	3	<0.1	291	38	38	53,7	<0.01		<0.5
4	Onimus/ Bantzenheim	Chalampé	108	15	18	2,5	<0.1	336	34	39,3	59,3	<0.01		<0.5
5	Rumersheim-le- haut	Chalampé	89	11	11	5	<0.1	271	22	35,5	44,6	<0.01		<0.5
6	Altorf	Débouché Bruche	51	15	18	2,4	<0.1	98	28	69,9	41,1	<0.01		<0.5
7	Niedernai	Débouché Bruche	119	41	12	1,9	<0.1	349	48	69,7	71	0,02	380	<0.5
8	Raetersheim	Débouché Lauch	74	10	13	25	<0.1	221	17	33,4	86,7	0,02		<0.5
9	Gundolsheim/Ro uffach	Débouché Lauch	82	14	8,7	1,5	<0.1	194	36	31,4	83,8	<0.01		<0.5
10	Oberentzen	Langue Centre- Plaine	84	7,4	44	3	<0.1	286	47	35,9	43,2	0,03		<0.5
11	Appenwihr	Langue Centre- Plaine	128	12	38	2,8	<0.1	242	170	33,1	40,8	0,02		<0.5
12	Mussig	Langue Centre- Plaine	94	14	11	1,7	<0.1	274	38	40	38,5	<0.01		<0.5
13	Kriegsheim	Sud Pliocène	217	35	34	0,8	<0.1	558	69	101	90	0,03		<0.5
14	Niederschaeffols heim	Sud Pliocène	194	33	42	3,8	<0.1	465	83	90,9	133	0,01	260	<0.5
15	Muellheim	Markgräflerland	137	18	15	3,9	<0.1	370	46	69,7	63,1	0,13		<0.5
16	Grissheim	Markgräflerland	102	17	234	82	<0.1	434	344	66,9	52,7	<0.01		<0.5
17	Hartheim	Markgräflerland	124	10	13	1,7	<0.1	254	47	46,8	67,6	<0.01	240	<0.5
18	Dundenheim	Neuried	162	15	8,8	1,4	<0.1	361	37	45,9	99	<0.01		<0.5
19	Ichenheim	Neuried	196	15	10	1,7	<0.1	311	35	66,3	236	<0.01		<0.5
20	Williamshof	Nord Kaiserstuhl	170	33	36	26	18	484	78	75,2	167	0,02	<7,5	14
21	Weingarten	Nord Kaiserstuhl	132	20	20	12	<0.1	315	62	59,9	75,6	<0.01		<0.5
22	Knittelsheim	Rheinland-Pfalz	145	36	11	0,5	<0.1	256	51	114	152	<0.01	200	
23	Schifferstadt	Rheinland-Pfalz	176	42	31	1,4	<0.1	301	72	211	114	0,01	780	
24	Mettenheim	Rheinland-Pfalz	240	23	49	28	<0.1	266	113	213	278	0,04	2500	
25	Ingelheim	Rheinland-Pfalz	150	23	35	5	<0.1	277	71	115	112	<0.01	3300	
26	Griesheim Br. 69	Süd Hessen	139	25	13	2,4	0,2	331	29	140	8,2	0,03	1200	
27	Griesheim Br. 67	Süd Hessen	88	17	8,5	1,5	<0.1	268	17	51,8	3,7	0,01	2300	
28	Heppenheim QU 4, Meon	Süd Hessen	100	16	8,3	1,6	<0.1	293	9,7	58,4	16,8	<0.01		
29	Heppenheim QU, Kritz	Süd Hessen	110	21	6,9	1,5	<0.1	323	15	58,6	35,3	<0.01		
30	Eckartswieier	Offenburg-Kehl	95	9,6	8,9	7,7	<0.1	327	8,6	23,7	4,2	<0.01	<3,9	
31	Rheinau	Offenburg-Kehl	57	7,5	23	2,8	<0.1	184	30	25,6	5,8	<0.01	<2,9	

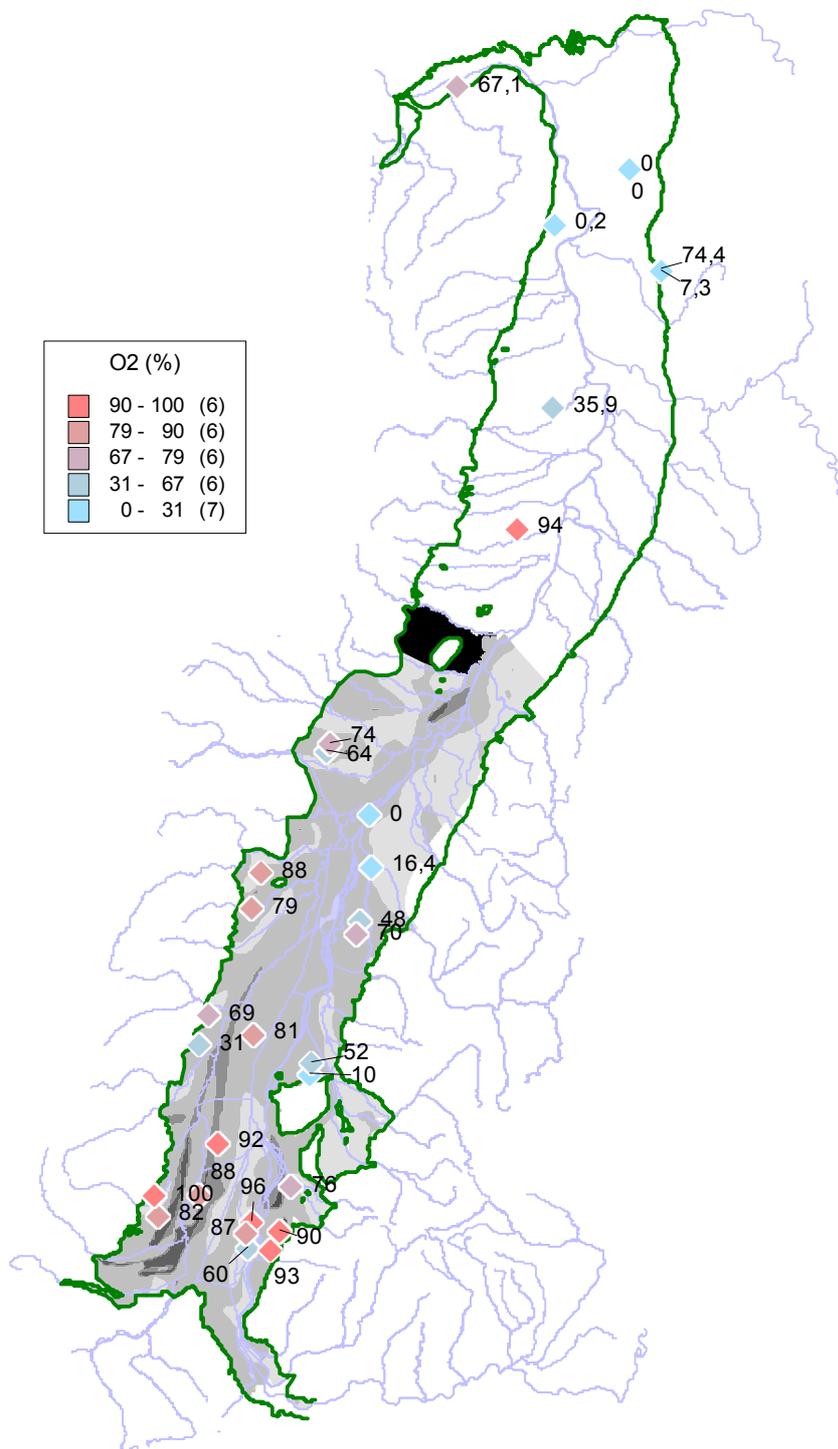


Illustration 15 : Carte des concentrations en oxygène pour l'ensemble des secteurs

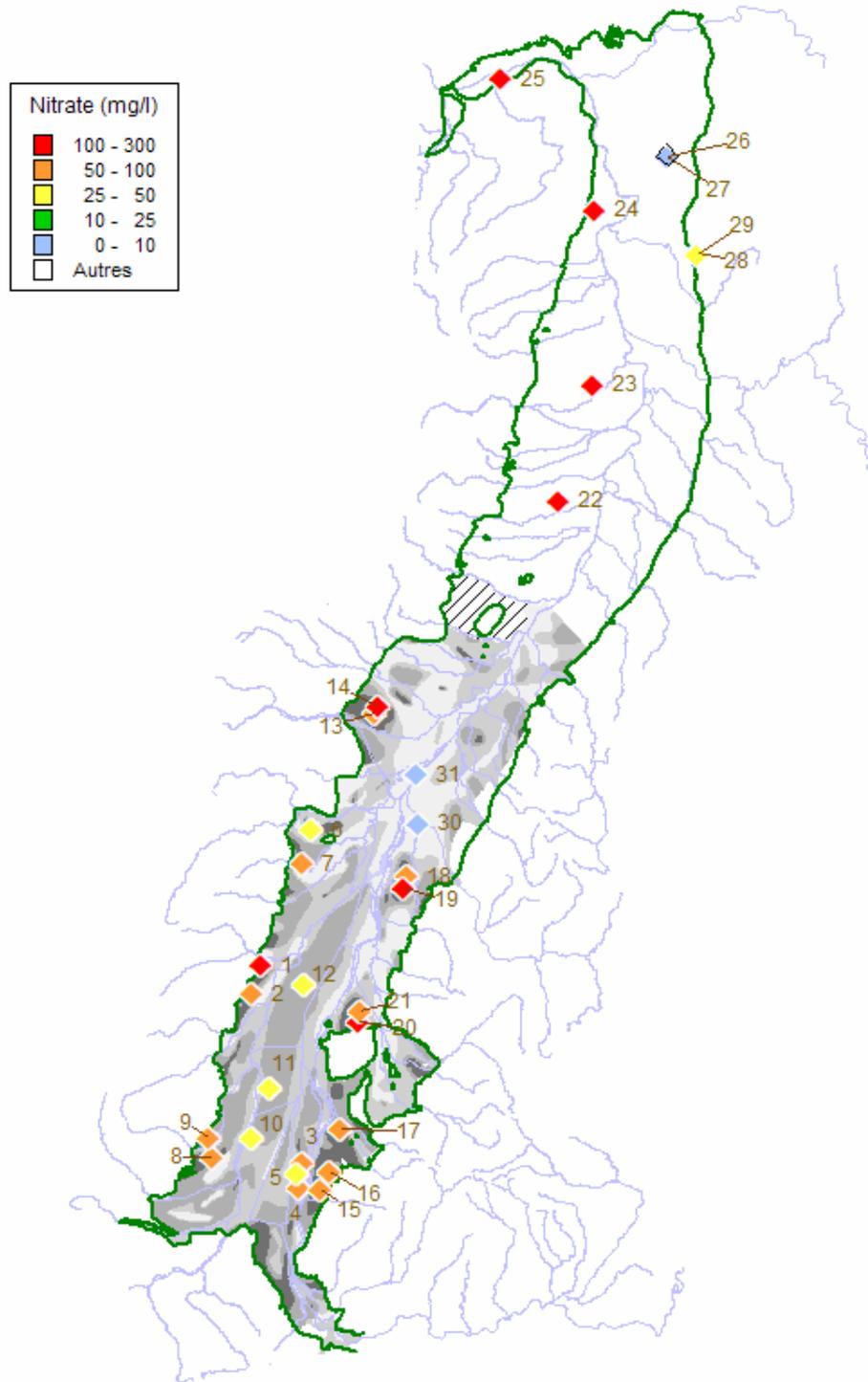


Illustration 16 : Carte des concentrations en nitrates et numéro des points

### 3.2.3. Eléments mineurs et traces B, Br, Fe, Mg, F, Sr, carbone organique

Les concentrations en bore varient largement, entre 7 et 238 mg/l. Des valeurs élevées sont observées dans les secteurs « Sud Pliocène » (219 mg/l pour Kriegsheim) et « Amont Sélestat » (238 mg/l pour Chatenois). Des valeurs également élevées par rapport à la moyenne, qui se situe à 55 mg/l, ont été mesurées à Grissheim (158 mg/l) et à Mettenheim (158 mg/l). Les concentrations en bore se sont révélées, dans plusieurs études, un bon traceur de l'influence des stations d'épuration (Kloppmann, 2003).

Les concentrations en **bromures** montrent un contraste très net entre un groupe d'eaux à basses teneurs en chlorures (<90 mg/l) et à basses teneurs en Br (<84 µg/l) qui est le plus représenté et un groupe à teneurs en bromures et chlorures élevées. Ce dernier correspond aux points Appenwihr et Oberentzen (11 et 10) situés dans le secteur « Langue Centre-Plaine » et au point Grissheim (16) du secteur « Markgräflerland ». Ces trois points sont susceptibles d'être influencés par les langues de salure partant des terrils des MDPA et de la Kali Salz AG et montrent des concentrations en bromures supérieures à 300 µg/l. L'ensemble des points du secteur « Rheinland-Pfalz » occupe une position intermédiaire avec des concentrations en Br s'échelonnant entre 88 et 212 µg/l.

Les teneurs en **strontium**, mesurées uniquement dans la partie sud de la nappe, montrent des contrastes modérés entre 200 et 860 µg/l. Les valeurs sont régionalement élevées dans les secteurs « Chalampé » et « Markgräflerland », donc dans le Sud-Est de la nappe. D'autres teneurs élevées se trouvent aux points Williamshof (20), Mussig (12) et Niedernai (7).

Les concentrations en **fer** et en **manganèse** restent pour la grande majorité des points en dessous des limites de détection de 0,02 mg/L et de 5 µg/L (0,1 pour certains) respectivement. Ces faibles concentrations montrent des conditions oxydantes ou peu réductrices dans la nappe. La seule exception notable est Williamshof (20), en aval d'un élevage d'oies, avec des concentrations en Mn de 125 µg/l. Ce fait est à mettre en relation avec une faible concentration en oxygène dissous et une forte concentration en **carbone organique total (COT)**. Williamshof montre la concentration en COT la plus élevée avec 3.6 mg/l sachant que la majorité des points se situe en dessous de 1 mg/l.

Les concentrations en **fluor** sont très peu contrastées entre <0,1 et 0,2 mg/l.

Illustration 17 Tableau des résultats des espèces mineures et traces

Numéro	dénomination	Secteur	B µg/l	Br µg/l	Sr µg/l	Fe mg/l	Mn µg/l	F mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	COT mg/l	CO D mg/l
1	Chatenois	Amont Sélestat	238	<50	200	<0.02	0,6	0,1	19,2	1,2	1,2
2	Bergheim	Amont Sélestat	40	<50	451	<0.02	<0.1	0,2	15,6	1	0,9
3	Blodelsheim	Chalampé	27	65	653	<0.02	<5	<0.1	6,3	<1	<1
4	Onimus/ Bantzenheim	Chalampé	126	65	860	<0.02	<5	<0.1	6,4	<1	<1
5	Rumersheim-le- haut	Chalampé	39	59	569	<0.02	<5	<0.1	5,9	<1	<1
6	Altorf	Débouché Bruche	13	52	225	<0.02	0,6	0,1	24,2	1	0,9
7	Niedernai	Débouché Bruche	20	62	707	<0.02	0,7	0,2	16,8	1,3	1,1
8	Raetersheim	Débouché Lauch	64	70	225	<0.02	<5	<0.1	18,2	4,6	4,2
9	Gundolsheim/Ro uffach	Débouché Lauch	7	62	301	<0.02	<5	<0.1	15	<1	<1
10	Oberentzen	Langue Centre- Plaine	39	340	362	<0.02	<5	<0.1	9,7	<1	<1
11	Appenwahr	Langue Centre- Plaine	17	412	460	<0.02	<5	<0.1	10,7	<1	<1
12	Mussig	Langue Centre- Plaine	20	64	501	<0.02	<5	<0.1	9,3	<1	<1
13	Kriegsheim	Sud Pliocène	219	66	408	<0.02	5,9	0,2	14,9	1	1,1
14	Niederschaeffols heim	Sud Pliocène	103	84	371	<0.02	2	0,2	15,6	1,4	1,3
15	Muellheim	Markgräflerland	33	68	477	<0.02	<5	<0.1	11	<1	<1
16	Grissheim	Markgräflerland	158	423	540	<0.02	0,1	0,1	14,3	0,7	0,6
17	Hartheim	Markgräflerland	22	52	332	<0.02	<0.1	0,2	15	0,6	<0.5
18	Dundenheim	Neuried	21	<50	442	<0.02	0,4	0,1	14,4	1	1
19	Ichenheim	Neuried	32	<50	465	<0.02	1,5	0,1	13,9	1,7	1,4
20	Williamshof	Nord Kaiserstuhl	41	<50	532	<0.02	125	0,2	14,6	3,2	2,9
21	Weingarten	Nord Kaiserstuhl	34	<50	367	<0.02	1,2	0,1	13,9	1	0,8
22	Knittelsheim	Rheinland-Pfalz	7,6	88						1	
23	Schifferstadt	Rheinland-Pfalz	63	210						1,3	
24	Mettenheim	Rheinland-Pfalz	153	212						1,8	
25	Ingelheim	Rheinland-Pfalz	58	107						1,3	
26	Griesheim Br. 69	Süd Hessen	20	51						0,8	
27	Griesheim Br. 67	Süd Hessen	4,9	<50						0,6	
28	Heppenheim QU 4, Meon	Süd Hessen	7,3	<50						1	
29	Heppenheim QU, Kritz	Süd Hessen	7	<50						0,8	
30	Eckartsweier	Offenburg-Kehl	41	<50						2,3	
31	Rheinau	Offenburg-Kehl	29	75						0,7	

### 3.2.4. Résultats isotopiques

Les rapports isotopiques de l'**azote** ont été déterminés pour l'ensemble des 31 échantillons sauf pour Griesheim (27) où la faible teneur en nitrates (3,6 mg/l) ne permettait pas l'analyse isotopique. La moyenne du  $\delta^{15}\text{N}$  se situe à 7,7 ‰ vs. AIR avec un écart-type relativement faible de 2,9 ‰. Une grande majorité des échantillons (80%) se situent dans la gamme de 5 à 10 ‰. On trouve dans ce groupe les deux échantillons les plus pollués en nitrates, Mettenheim (24) et Ichenheim (19).

Trois eaux sont significativement enrichies en  $^{15}\text{N}$  par rapport à la majorité des eaux : deux eaux avec une faible concentration en nitrates (5,8 et 8,2 mg/l), Griesheim (26) où nous avons mesuré un  $\delta^{15}\text{N}$  de 15,4 ‰, et Rheinau avec un  $\delta^{15}\text{N}$  de 12 ‰. Les nitrates au Williamshof (20) sont nettement plus concentrés (167 mg/l) mais également enrichis en  $^{15}\text{N}$  ( $\delta^{15}\text{N}$  de 15,6 ‰), voir Illustration 19.

Seules deux eaux toutes deux situées dans le secteur « Sudhessen » montrent des  $\delta^{15}\text{N}$  inférieurs à 5 ‰ ; il s'agit des deux points de Heppenheim (28 et 29). Le point 29 est à 4,3 ‰, le point 28 a le  $\delta^{15}\text{N}$  le plus bas de l'ensemble avec 0,9 ‰, dans les deux cas, les concentrations en nitrates sont modérées à faibles (35,3 et 16,8 mg/l).

Les rapports isotopiques du **bore** ( $\delta^{11}\text{B}$ ) couvrent une gamme totale de 50 ‰, ce qui représente une partie significative de la variabilité connue dans la nature (Illustration 20). Les contrastes isotopiques du bore dans le système de l'aquifère rhénan sont donc extrêmes et on pourrait espérer un bon potentiel de discrimination des sources du bore, éventuellement associées aux sources de nitrates.

Les eaux les moins riches en bore (<10 µg/l) se situent dans une gamme d'environ 0 à +10 ‰ vs. NBS951, à l'exception notable de Knittelsheim (22) qui montre un  $\delta^{11}\text{B}$  de -19 ‰, parmi les plus bas jamais mesurés dans une eau naturelle.

La gamme allant de 10 à 100 µg/l en bore se caractérise par une variabilité très grande de -7,4 ‰ (Eckartsweier, 30) à 30,3 ‰ (Ichenheim, 19) sans qu'on puisse facilement distinguer des sous-ensembles.

Les eaux les plus enrichies en bore (>100 µg/l) forment deux groupes distincts, les points 14 et 16 (Niederschaeffolsheim et Grissheim) ont des rapports  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  élevés ( $\delta^{11}\text{B}$  de 25,4 à 30,3 ‰). Le deuxième groupe (points 4, 24, 13, 1) est nettement appauvri en  $^{11}\text{B}$  par rapport au premier avec des valeurs de  $\delta^{11}\text{B}$  de 4,7 ‰ (Onimus/Bantzenheim) à 11 ‰ (Chatenois).

Les résultats des analyses isotopiques figurent dans le tableau de l'illustration 18.

Illustration 18 : Tableau des résultats des analyses isotopiques

Numéro	dénomination	Secteur	$\delta^{15}\text{N}$ (‰ vs. AIR)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰ vs. NBS 951)	$\pm 2\sigma$ (m) (‰)
1	Chatenois	Amont Sélestat	10,6	11,0	0,06
2	Bergheim	Amont Sélestat	6,4	13,2	0,11
3	Blodelsheim	Chalampé	6,0	20,2	0,08
4	Onimus/ Bantzenheim	Chalampé	7,8	4,7	0,07
5	Rumersheim-le- haut	Chalampé	6,6	11,2	0,16
6	Altorf	Débouché Bruche	8,2	1,8	0,13
7	Niedernai	Débouché Bruche	7,6	-1,2	0,08
8	Raetersheim	Débouché Lauch	10,0	6,8	0,10
9	Gundolsheim/Ro uffach	Débouché Lauch	6,2	8,5	0,09
10	Oberentzen	Langue Centre- Plaine	6,0	23,0	0,11
11	Appenwihr	Langue Centre- Plaine	6,2	16,8	0,14
12	Mussig	Langue Centre- Plaine	5,9	10,6	0,10
13	Kriegsheim	Sud Pliocène	8,0	6,5	0,13
14	Niederschaeffols heim	Sud Pliocène	8,4	30,2	0,08
15	Muellheim	Markgräflerland	5,9	6,9	0,08
16	Grissheim	Markgräflerland	6,0	25,4	0,09
17	Hartheim	Markgräflerland	6,9	5,3	0,10
18	Dundenheim	Neuried	7,3	20,7	0,12
19	Ichenheim	Neuried	9,0	30,3	0,06
20	Williamshof	Nord Kaiserstuhl	15,6	13,2	0,08
21	Weingarten	Nord Kaiserstuhl	8,5	19,8	0,09
22	Knittelsheim	Rheinland-Pfalz	5,3	-19,0	0,05
23	Schifferstadt	Rheinland-Pfalz	7,9	19,1	0,06
24	Mettenheim	Rheinland-Pfalz	6,8	6,9	0,08
25	Ingelheim	Rheinland-Pfalz	6,6	14,0	0,10
26	Griesheim Br. 69	Süd Hessen	15,4	29,8	0,06
27	Griesheim Br. 67	Süd Hessen		6,2	0,05
28	Heppenheim QU 4, Meon	Süd Hessen	0,9	9,1	0,10
29	Heppenheim QU, Kritz	Süd Hessen	4,3	-1,2	0,10
30	Eckartsweier	Offenburg-Kehl	8,1	-7,4	0,06
31	Rheinau	Offenburg-Kehl	12,0	4,2	0,12

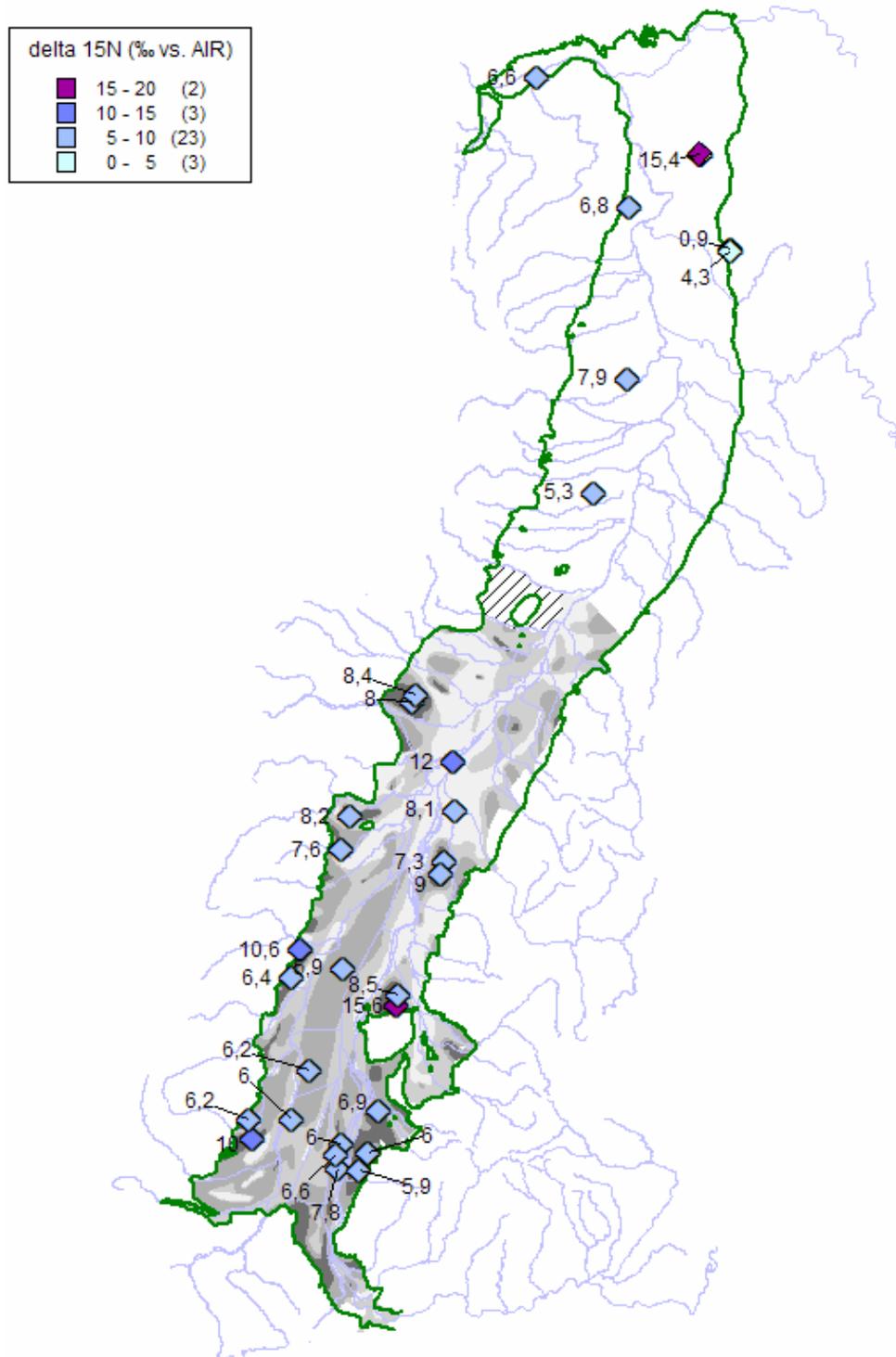


Illustration 19 : Carte des rapports isotopiques de l'azote ( $\delta^{15}N$ )

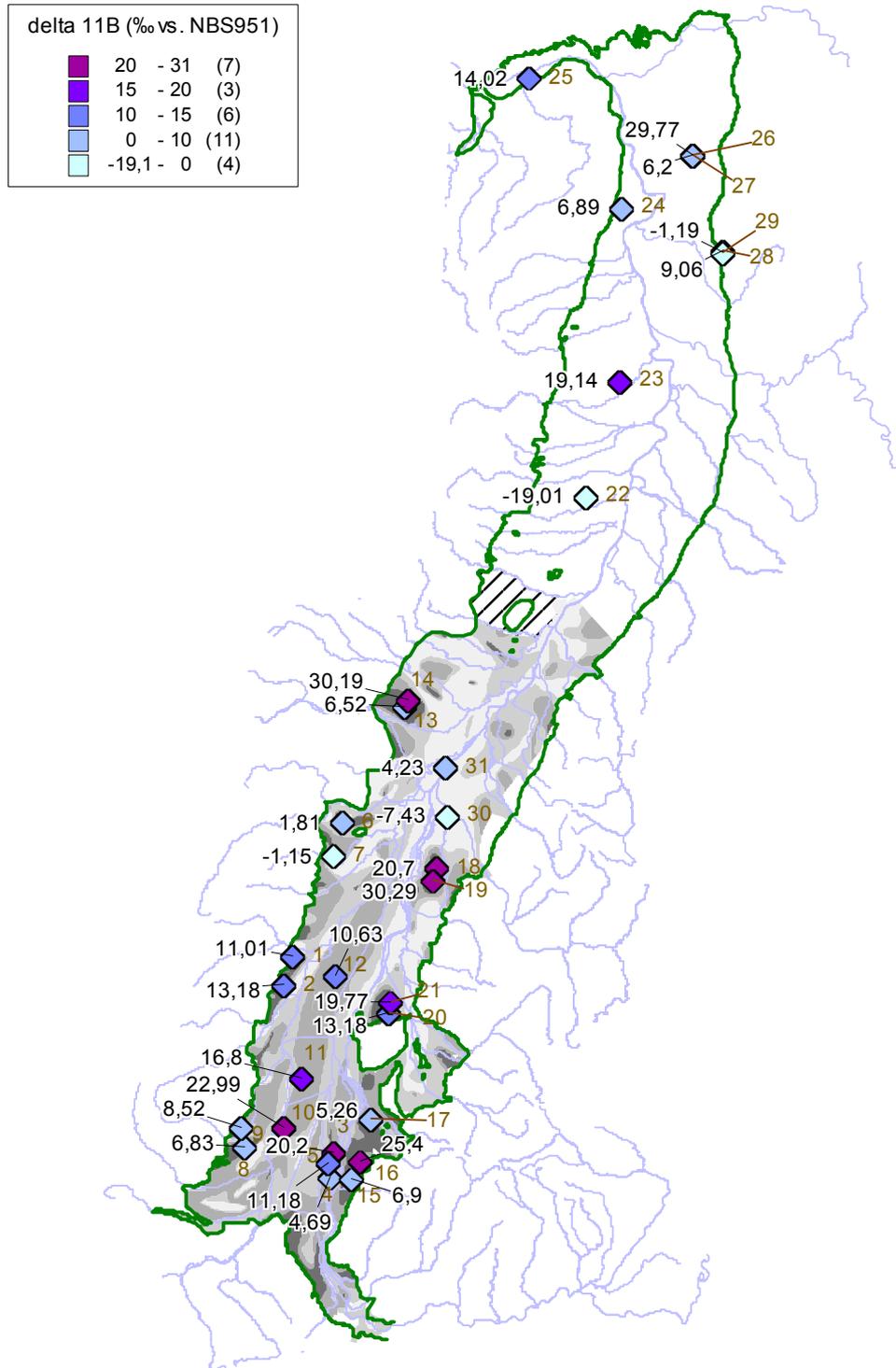


Illustration 20 : Carte des rapports isotopiques du bore ( $\delta^{11}B$ )



## 4. Discussion

### 4.1. COMPOSITION CHIMIQUE ET ISOTOPIQUE DES DEJECTIONS ANIMALES

La teneur en bore de l'échantillon de fumier de Holtzheim est, avec 2,7 mg/kg un peu plus élevée que celle obtenue sur un fumier dans le Sundgau (1,3 mg/kg, Kloppmann, 2003) mais reste dans le même ordre de grandeur.

La composition isotopique du bore est proche des résultats obtenus sur des lixiviats de déjections animales dans le Sundgau. Ces dernières, fumiers et lisiers se situent entre 9.6 et 12.18 ‰ vs. NBS951 alors que le fumier de Holtzheim est un peu plus appauvri en  $^{11}\text{B}$  avec un  $\delta^{11}\text{B}$  de 4,18 ‰. On peut constater une certaine homogénéité régionale dans la composition isotopique des déjections animales. Les résultats obtenus sur la vallée du Rhin couvrent une gamme d'environ 4 à 12 ‰ alors que les  $\delta^{11}\text{B}$  des déjections en Bretagne sont significativement plus élevés (15 à 42 ‰, Widory *et al.*, 2001). Les valeurs mesurées se situent en revanche dans la gamme que donne Komor (1997) pour les lisiers aux Etats-Unis (6,9 à 16,6 ‰).

On peut en conclure que la signature isotopique du bore contenu dans les déjections animales n'est pas homogène d'une région à l'autre. Etant donné que les sources principales du bore dans le métabolisme des animaux sont l'eau d'abreuvement et la nourriture (via pâturage ou apports contrôlés d'oligo-éléments), les contrastes régionaux peuvent s'expliquer par des différences de la composition isotopique des sols, eux-mêmes conditionnés par la géologie du substratum ainsi que par la composition des pluies. L'enrichissement des déjections en  $^{11}\text{B}$  en Bretagne peut être mis en relation avec la composition des pluies à proximité de la côte, probablement proche de celle de l'eau de mer (39,5 ‰).

Cette disparité géographique nécessite une étude des sources spécifique pour chaque région étudiée.

### 4.2. CADRE HYDROCHIMIQUE DE LA POLLUTION EN NITRATES

#### 4.2.1. Eléments majeurs

Les concentrations en **chlorures** permettent de discriminer plusieurs catégories d'eaux polluées. Des fortes concentrations en chlorures ont été observées pour les stations d'épuration du Sundgau et certaines eaux souterraines en aval de ces STEP sont marquées par les chlorures et éléments traces (B, Br) des effluents (Kloppmann, 2003). Les seuls points de la présente étude à montrer des concentrations de Cl dans cette gamme (150 à 350 mg/L) sont Grissheim (16) et Appenwihr (11). Pour les deux,

une influence des terrils des résidus miniers est probable, car ils se situent en aval des terrils des MDP A (11) et de la Kali Salz AG (terril de Buggingen, 16) dans des panaches de salure identifiés (Illustration 21). L'ensemble des autres points montrent une assez bonne corrélation des teneurs en chlorures dans la gamme jusqu'à 100 mg/L avec les nitrates ce qui indique une origine agricole pour les deux composants. Les eaux les moins contaminées en chlorures et nitrates sont celles d'Offenburg-Kehl et de Südhessen. Les chlorures comme traceur conservatif, permettent d'estimer les teneurs initiales en nitrates avant toute dénitrification (voir chapitre 4.3.2) sur la base de la corrélation ( $\text{NO}_3 = 1.94 * \text{Cl} - 1.96$ ) des points hors salure. Il semble justifié de considérer ces points comme initialement peu pollués. Pour le point 31 (Rheinau) on peut calculer une teneur initiale en nitrates de 60 mg/l et pour le point 26 (Griesheim) de 59 mg/l. Malgré le manque d'évidence sur la base des isotopes de l'azote (voir chapitre 4.3), on peut également soupçonner de la dénitrification pour le point 27. La concentration en nitrates avant dénitrification aurait été de 31 mg/l.

Les concentrations en sulfates mettent en évidence une tendance similaire de corrélation avec les nitrates mais moins bien définie que celle des chlorures. Dans le diagramme  $\text{SO}_4$  vs.  $\text{NO}_3$  (Illustration 22) on observe une très nette anomalie en sulfates pour l'ensemble des points de Rheinland-Pfalz ainsi que pour le point 26 du secteur Hessen-Süd (Griesheim, Brunnen 69). Le fait que ce point montre des concentrations élevées en sulfates sans qu'elles soient liées à des teneurs élevées en nitrates pourrait indiquer une perte en nitrates par dénitrification (voir discussion chapitre 4.3). La corrélation nitrates-sulfates rend probable une source anthropique pour les sulfates. La nette délimitation spatiale des fortes teneurs en sulfates (points au Nord du Fossé rhénan supérieur) pourrait néanmoins indiquer une relation avec le fond géochimique (par exemple une dissolution de gypse).

Les teneurs en potassium montrent une corrélation mal définie avec les nitrates et une nette anomalie pour le point Grissheim (16) qu'on peut mettre en relation avec les terrils de sel de potasse de Buggingen. On n'observe pas d'augmentation analogue pour les points en aval des terrils français (10 et 11).

Conclusions sur la base des éléments majeurs :

- Les teneurs en chlorures, et, à un moindre degré, celles en sulfates, sont corrélées aux concentrations en nitrates et constituent donc un co-traceur de la pollution nitratée. Cette corrélation  $\text{Cl}^-$  vs.  $\text{NO}_3^-$  permet d'évaluer le degré approximatif de la dénitrification pour certains points (voir chapitre 4.3) affectés par ce mécanisme (points 31, 26, probablement 27) et d'estimer la concentration initiale en nitrates.
- Les teneurs en chlorures élevées pour les points 16 et 11 indiquent une influence de la salure issue des terrils de l'industrie extractive de la potasse.
- Les teneurs en sulfates sont systématiquement élevées pour les points dans le secteur « Rheinland-Pfalz ». Ce sont aussi les points les plus contaminés en nitrates. Les concentrations en sulfates semblent donc co-traceur de la pollution

azotée même si l'on ne peut exclure un fond géochimique élevé (dissolution de sulfates évaporitiques ?).

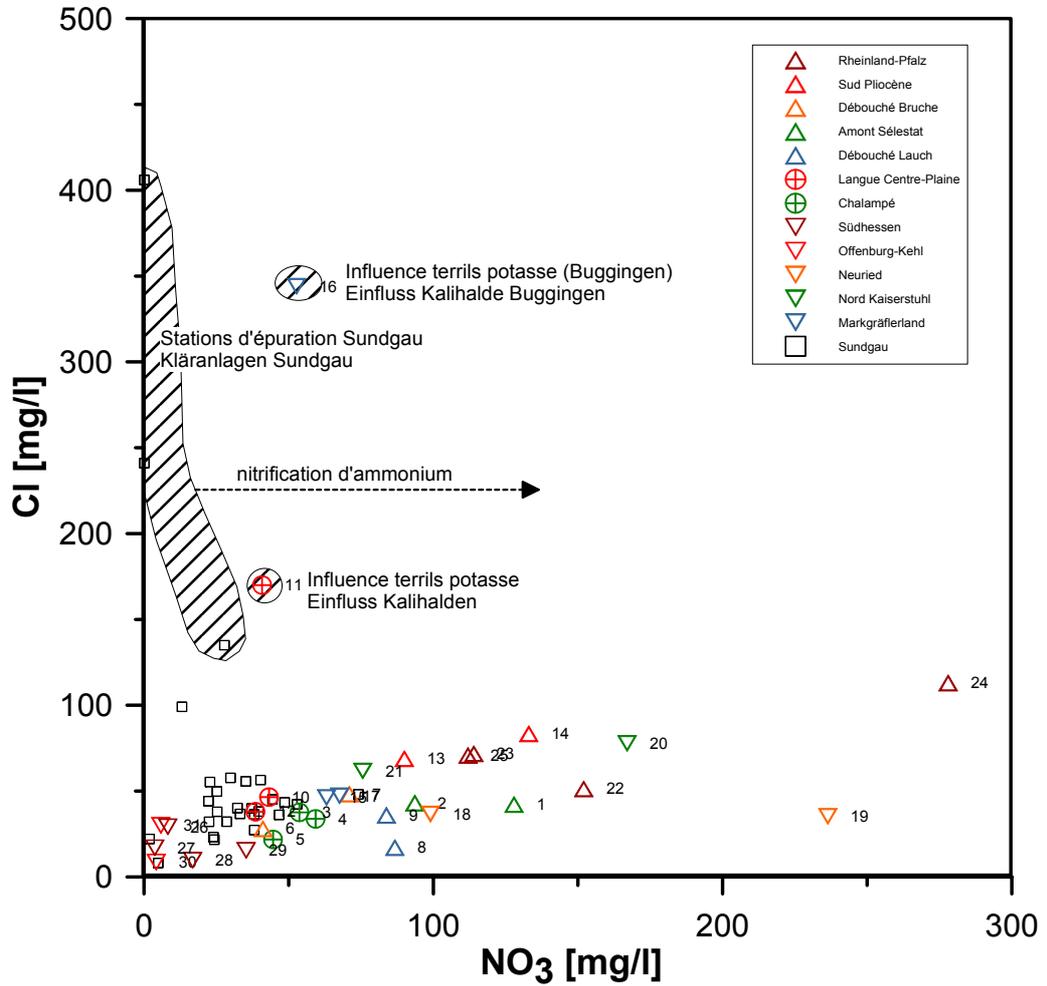


Illustration 21 : Diagramme chlorures vs. nitrates

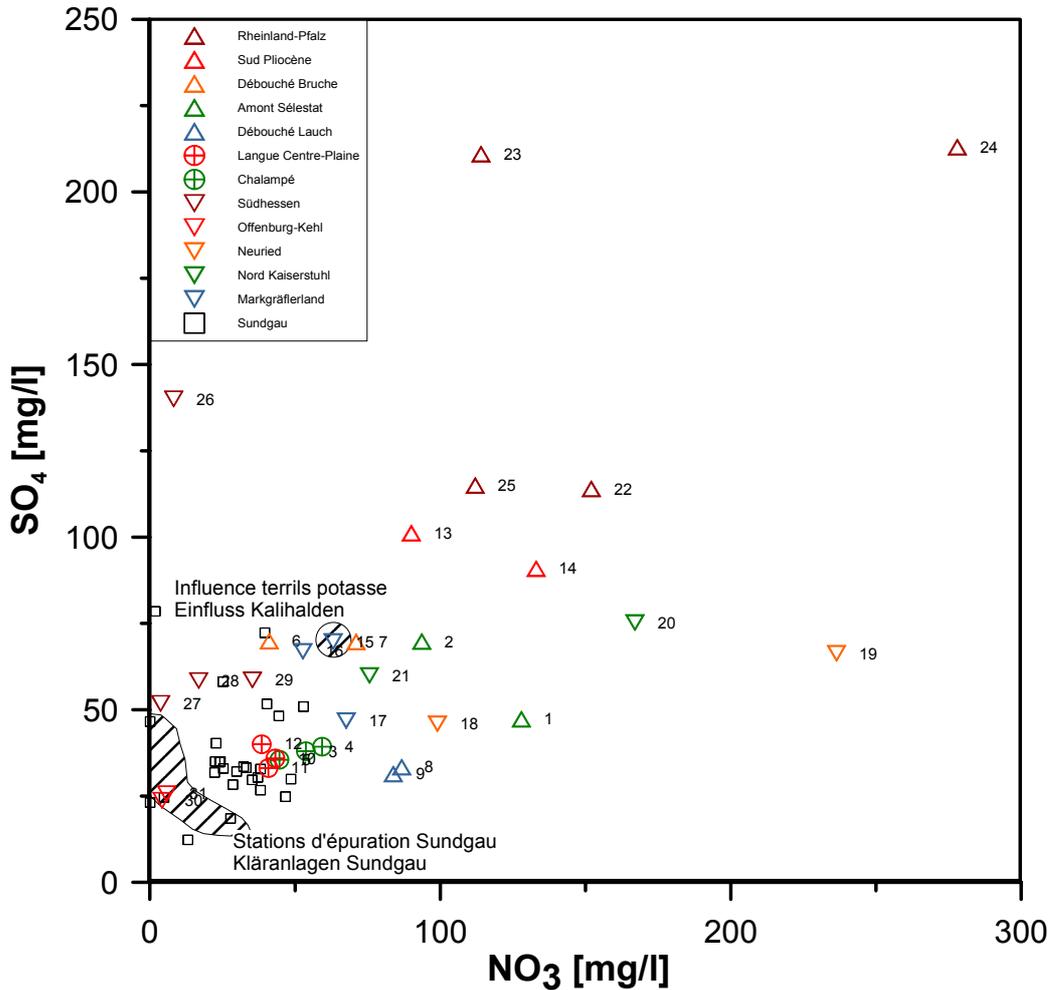


Illustration 22 : Diagramme sulfates vs. nitrates

#### 4.2.2. Eléments traces

Les bromures permettent d'identifier clairement les points en aval des terrils de sel, aussi bien du côté allemand que du côté français. Les points 10, 11 et 16 (Oberentzen, Appenwihr, Grissheim) forment un groupe avec de fortes concentrations en Br sans que les nitrates soient supérieurs à la moyenne.

Pour l'ensemble des autres points, les bromures sont assez bien corrélés avec les nitrates (Illustration 23). Comme pour les chlorures et les sulfates, les points du secteur « Rheinland-Pfalz » présentent les teneurs les plus élevées. Les effluents des stations d'épuration du Sundgau sont également enrichies en Br mais à des concentrations inférieures à 120 µg/l et avec des teneurs en nitrates modérées. Les bromures semblent donc un bon indicateur d'une pollution d'origine agricole mais ne permettent pas d'en différencier différents types.

Le diagramme **bore** vs. nitrates (Illustration 24) montre une dispersion assez forte des points. Certains points sont élevés en bore dans une gamme de pollution nitratée modérée. L'influence de la salure se fait ressentir pour Grissheim mais pas pour Oberentzen et Appenwihr. Les points Châtenois (1) et Kriegsheim (13) montrent des concentrations en bore dans la gamme des effluents des STEPs. Une influence d'eaux usées d'origine domestique semble probable pour ces points, éventuellement une telle composante joue aussi un rôle pour le point 4 (Onimus/ Bantzenheim).

Conclusions sur la base des éléments traces :

- Les bromures permettent de différencier les eaux impactées par la salinisation en aval des résidus de l'exploitation de la potasse. Ce sont les points Grissheim (aval du terail de Buggingen), Oberentzen et Appenwihr (aval des terrils des MDPAs).
- Le bore indique pour certains points (Châtenois, Kriegsheim) une influence des eaux usées domestiques, via une STEP ou de l'assainissement individuel.
- Les bromures et, à un moindre degré, le bore sont corrélés aux concentrations en nitrates. Une origine commune peut leur être conférée, mais seule l'analyse isotopique (en B) permettra de différencier, les différentes sources d'origine agricole (fertilisants, déjections animales).

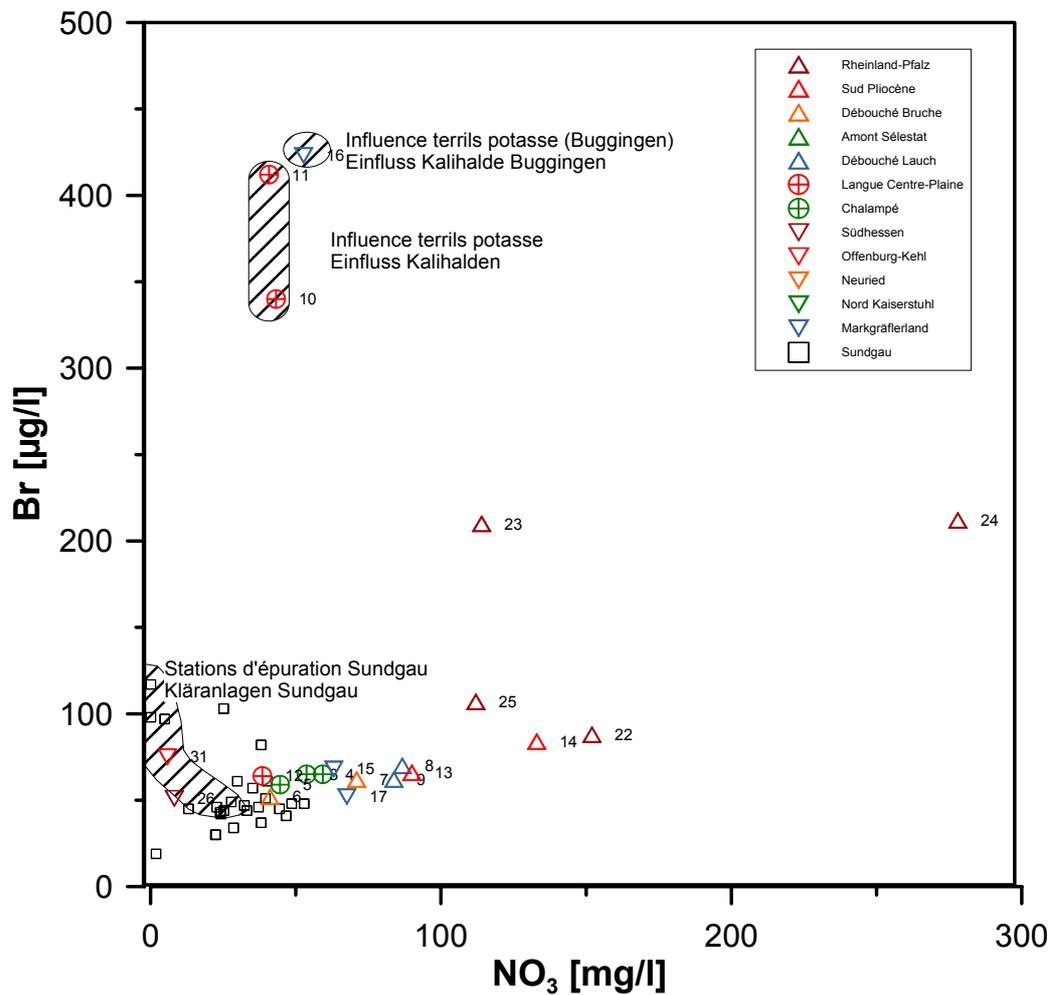


Illustration 23 : Diagramme bromures vs. nitrates

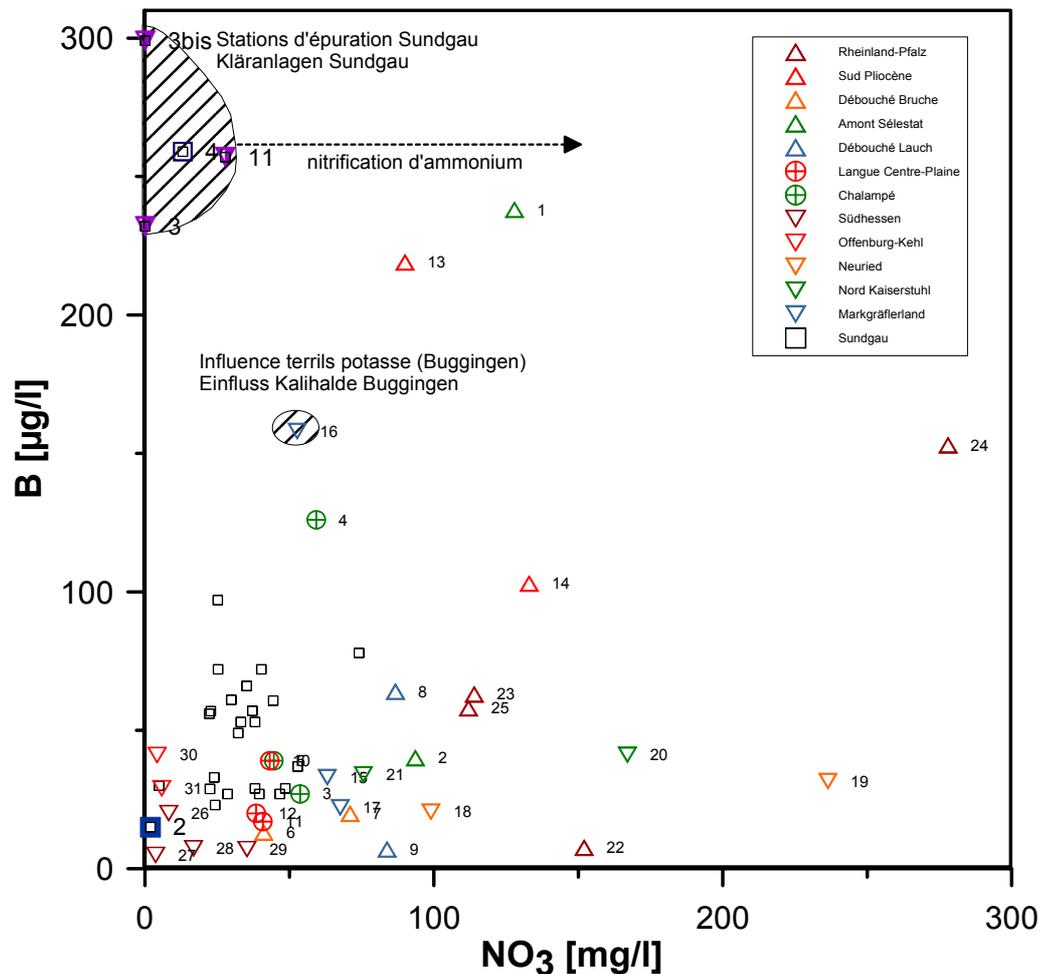


Illustration 24 : Diagramme bore vs. nitrates

#### 4.2.3. Mise en évidence d'un excès de N<sub>2</sub>O dans les eaux souterraines

##### **Tendance des teneurs en N<sub>2</sub>O**

L'activité agricole est génératrice de pollution en azote, les types de pollution principalement connus étant la pollution des eaux de surface et souterraines par les nitrates (NO<sub>3</sub>) et la pollution atmosphérique en oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O). La concentration en N<sub>2</sub>O dans l'atmosphère se situe autour de seulement 310 ppb, mais de par ses capacités radiatives importantes (près de 300 fois supérieures à celles du CO<sub>2</sub>), c'est un puissant gaz à effet de serre dont la concentration tend à croître annuellement de 0,3 %. Le secteur agricole, serait responsable de 15% des émissions, essentiellement liées à l'utilisation massive d'engrais. Ces chiffres sont évalués à partir des émissions au champ. Pour réduire les émissions de N<sub>2</sub>O, des techniques rationnelles d'utilisation d'engrais sont et continueront à être développées, mais jusqu'alors les études suivent uniquement l'émission depuis le sol cultivé et ne tiennent pas compte des espèces

lessivées vers les eaux souterraines. Toutefois, quelques rares études menées à l'étranger rapportent la présence de concentrations élevées en N<sub>2</sub>O dans les eaux souterraines chargées en nitrates et suggèrent que ces concentrations liées à l'utilisation d'engrais pourraient contribuer significativement aux teneurs en N<sub>2</sub>O dans l'atmosphère (Ronen et al. 1988 ; Mühlherr and Hiscock , 1998) Ces teneurs seraient dues à la nitrification. La teneur en N<sub>2</sub>O ou le rapport N<sub>2</sub>O/NO<sub>3</sub> pourraient également être un indicateur de processus ou d'origine de la pollution azotée.

Dans un premier temps, les teneurs relevées dans les eaux souterraines du secteur d'étude, jusqu'à 3300nM/l sont à comparer à la solubilité du N<sub>2</sub>O dans une eau à l'équilibre avec l'atmosphère. Celle-ci se calcule à partir de la loi de Henry :

$$K_h = P_i / x_i$$

où K<sub>h</sub> est la constante de Henry, P<sub>i</sub> la pression partielle de N<sub>2</sub>O dans l'atmosphère et X<sub>i</sub>, la fraction molaire de N<sub>2</sub>O dans l'eau.

A 12 °C ( température moyenne des échantillons) , K<sub>h</sub>, la constante de Henry est égale à 0.1128 mm Hg

Sachant que la concentration moyenne du N<sub>2</sub>O dans l'atmosphère se situe autour de 310 ppb, la solubilité (nombre de mole de N<sub>2</sub>O dissous dans 1 litre d'eau ) est d'environ 11 nM/l On peut alors noter que 4 des 5 échantillons prélevés en 2003, malgré une perte potentielle de N<sub>2</sub>O avant analyse, présentent des concentrations en N<sub>2</sub>O de 20 à 40 fois supérieures à la solubilité du N<sub>2</sub>O dans une eau à l'équilibre avec le N<sub>2</sub>O atmosphérique. Ces valeurs indiquent clairement que les eaux se sont chargées en N<sub>2</sub>O au cours de leur transfert vers la nappe.

Les échantillons prélevés en 2004 (22-27, 30-31) présentent également des résultats contrastés, depuis moins 2,9 nM/l jusqu'à 3300 nM/l. Les échantillons les plus concentrés en N<sub>2</sub>O (24 à 27) présentent des teneurs 100 à 300 fois supérieures à la solubilité du N<sub>2</sub>O.

Sur les 13 échantillons analysés, 10 échantillons présentent des teneurs supérieures à la solubilité du N<sub>2</sub>O dans une eau à l'équilibre avec l'atmosphère. Du N<sub>2</sub>O est donc acquis par l'eau souterraine au cours de son transfert dans le sol ou au-delà du sol.

Les échantillons prélevés dans les secteurs « Offenburg-Kehl » (points 30, 31) et « Südhessen » (points 26 et 27) sont tous marqués par un processus de dénitrification. On rappelle que la dénitrification consiste en la réduction des nitrates en une espèce gazeuse, généralement de l'azote (N<sub>2</sub>), mais qu'en fait elle correspond à la réaction séquentielle suivante :



Cette réaction n'est pas forcément complète, et peut s'arrêter à n'importe quel stade intermédiaire. Il apparaît clairement que dans le secteur « Offenburg-Kehl », la dénitrification est complète, puisque les teneurs en N<sub>2</sub>O sont si faibles, qu'elles en sont inférieures à la solubilité du N<sub>2</sub>O. Par contre, dans le secteur « Südhessen » la

dénitrification s'arrête à la production de  $N_2O$ , engendrant des concentrations supérieures à 1000 nM/l (Illustration 25)

### **Conclusions sur la base des teneurs en $N_2O$**

Les rapports molaires  $N-N_2O/N-NO_3$  sont également assez variables, dans le secteur de dénitrification de Südhessen, ils atteignent 18 et  $76 \cdot 10^{-3}$ . La variabilité est moins forte dans les autres secteurs où elle est comprise entre 0 à  $3,6 \cdot 10^{-3}$ .

Le point 20 (Williamshof), chargé en  $NO_3$ , mais également en  $NH_4$ , est marqué par une très faible teneur en  $N_2O$ . Est-ce que cette absence de  $N_2O$  permet d'identifier les processus responsables de la présence des 2 éléments précités : la réduction des  $NO_3$  en  $NH_4$  ou l'oxydation (nitrification) du  $NH_4$  en  $NO_3$  ? La connaissance de ce processus permettrait de mieux contraindre l'origine de la pollution azotée. En fait, deux hypothèses peuvent être formulées

1) Le processus de réduction des  $NO_3$  en  $NH_4$  directement dans l'aquifère apparaît possible. La nitrification (oxydation du  $NH_4$  en  $NO_3$ ) est reconnue comme source de production de  $N_2O$ , ce processus serait donc peu probable

2) Cependant, le processus de nitrification ne peut être exclue. En effet, si le milieu est suffisamment réducteur la dénitrification peut co-habiter. Cette dénitrification serait complète et consommerait intégralement le  $N_2O$ . Par ailleurs, la nitrification partielle pourrait se produire dans le sol avant infiltration dans le sous-sol d'une eau chargée à la fois en  $NO_3$  et  $NH_4$ . Dans ce cas, le  $N_2O$  gazeux pourrait être perdu vers l'atmosphère et n'entrera pas dans la nappe.

Le point 22 est également remarquable pour sa faible teneur en  $N_2O$  comparée à la teneur en  $NO_3$  (rapport molaire de  $0,16 \cdot 10^{-3}$  pour une concentration en  $NO_3$  de 152 mg/l). Le processus à l'origine des  $NO_3$  est donc générateur de peu de  $N_2O$ .

Le point 24 (Mettenheim) contient du  $N_2O$  en quantité significative et peu différente des autres échantillons. Les points 23 et 25 contiennent des teneurs similaires en  $NO_3$ , mais significativement différentes en  $N_2O$ , Cette variabilité pourrait être liée à une intensité différente des processus dans les sols (nitrification et dénitrification) que l'on retrouve également sur la valeur du  $\delta^{15}N$  (6,6 et 7,9 ‰ respectivement)

### **Evaluation de la contribution de la nappe du Rhin supérieur aux émissions de $N_2O$**

La réduction de l'accroissement des teneurs en  $N_2O$  dans l'atmosphère nécessite l'identification et la quantification de toutes les sources potentielles, naturelles ou anthropiques. La présence de  $N_2O$  à des teneurs élevées est donc mise en évidence dans les eaux souterraines de la nappe du Rhin Supérieure. Lorsque les eaux souterraines rejoignent la surface, du fait de la faible solubilité du  $N_2O$  à la Pression atmosphérique, celui-ci part directement dans l'atmosphère. Les données disponibles dans le secteur ne sont pas suffisantes pour évaluer correctement la contribution des

eaux souterraines aux émissions de N<sub>2</sub>O vers l'atmosphère dans le secteur d'étude. Toutefois, une première estimation peut être menée, au moins pour vérifier si cette contribution est potentiellement significative. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître le volume d'eau souterraine qui pour une surface donnée rejoint le réseau de surface (alimentation eaux de surface, pompages, débordements...) et lui appliquer une concentration moyenne en N<sub>2</sub>O. La concentration moyenne est estimée à partir des mesures réalisées en 2004. Si on omet les valeurs mesurées dans les secteurs de dénitrification, considérant que c'est un cas particulier, les teneurs moyennes en N<sub>2</sub>O est de 1695 nM/l.

Dans un secteur de 1059 Km<sup>2</sup>, situé entre Colmar et Mulhouse, le calage en régime permanent d'un modèle hydrodynamique, basé sur les données d'octobre 1986, a permis de déterminer un flux d'entrée/sortie dans la nappe de 18010 l/s (Modèle de la Nappe d'Alsace, Noyer *et al.*, 1998). A partir de ces valeurs de flux entrée/sortie d'eau et de concentrations moyennes de N<sub>2</sub>O dans l'eau, il apparaît que l'émission d'azote sous forme de N<sub>2</sub>O est d'environ 0,255 Kg /hec/an. Pour comparer ces émissions, aux émissions directes par la production agricole, il faut corriger la valeur calculée de la superficie agricole. Si on considère que 50% de la superficie est occupée par l'agriculture, l'émission de d'azote sous forme de N<sub>2</sub>O est de 0,510.Kg par hectare cultivé et par an. Les émissions moyennes d'azote des cultures de céréales et de légumes se situent entre 2 et 2,5 Kg /hec/an, ce qui signifie que la contribution des eaux souterraines pourrait se situer entre 20 et 25 % de l'émission par les sols agricoles.

Cette première estimation de la contribution des eaux souterraines aux émissions de N<sub>2</sub>O vers l'atmosphère prend en compte uniquement les pertes de N<sub>2</sub>O lorsque les eaux souterraines rejoignent le réseaux de surface, les transferts de N<sub>2</sub>O à travers la zone non-saturée ne sont pas pris en compte. Dans certains secteurs ceux-ci sont probablement très significatifs. Notamment dans le secteur de Südhessen où la dénitrification produit du N<sub>2</sub>O dans la nappe, entraînant un gradient de concentration important en N<sub>2</sub>O

### **Eléments de conclusion**

Des teneurs significatives en N<sub>2</sub>O au delà de la solubilité de ce gaz dans une eau en équilibre avec l'atmosphère ont été identifiées dans 10 des 13 échantillons d'eau de la nappe du Rhin supérieur. Les 3 échantillons contenant peu de N<sub>2</sub>O sont marqués par des processus de réduction des nitrates (dénitrification) allant jusqu'à la consommation du N<sub>2</sub>O. Les teneurs en N<sub>2</sub>O semblent plus tracer les processus affectant les teneurs en NO<sub>3</sub> dans l'eau que l'origine de la pollution azotée. Toutefois, la connaissance des processus peut contribuer à l'identification de la source de pollution.

Pour respecter leur engagement du protocole de Kyoto, visant à combattre l'accroissement de l'effet de serre, les états de l'Union Européenne doivent réduire globalement de 8% leurs émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2010. Pour la France, les émissions doivent se stabiliser au niveau de 1990, alors que l'augmentation actuelle, si elle perdurait, conduirait à une croissance des émissions de

l'ordre de 20%. De par ses fortes capacités radiatives les objectifs de réduction de gaz à effet de serre concernent le N<sub>2</sub>O.

Par ailleurs, la réduction de l'accroissement des teneurs en N<sub>2</sub>O dans l'atmosphère nécessite l'identification et la quantification de toutes les sources potentielles, naturelles ou anthropiques. L'importance de la contribution des eaux souterraines est beaucoup moins connue que celle des autres sources anthropiques (sols cultivés, rivières, estuaires, combustion de biomasse). Cette étude montre que dans le cas de la nappe du Rhin supérieur, cette contribution peut ne pas être négligeable.

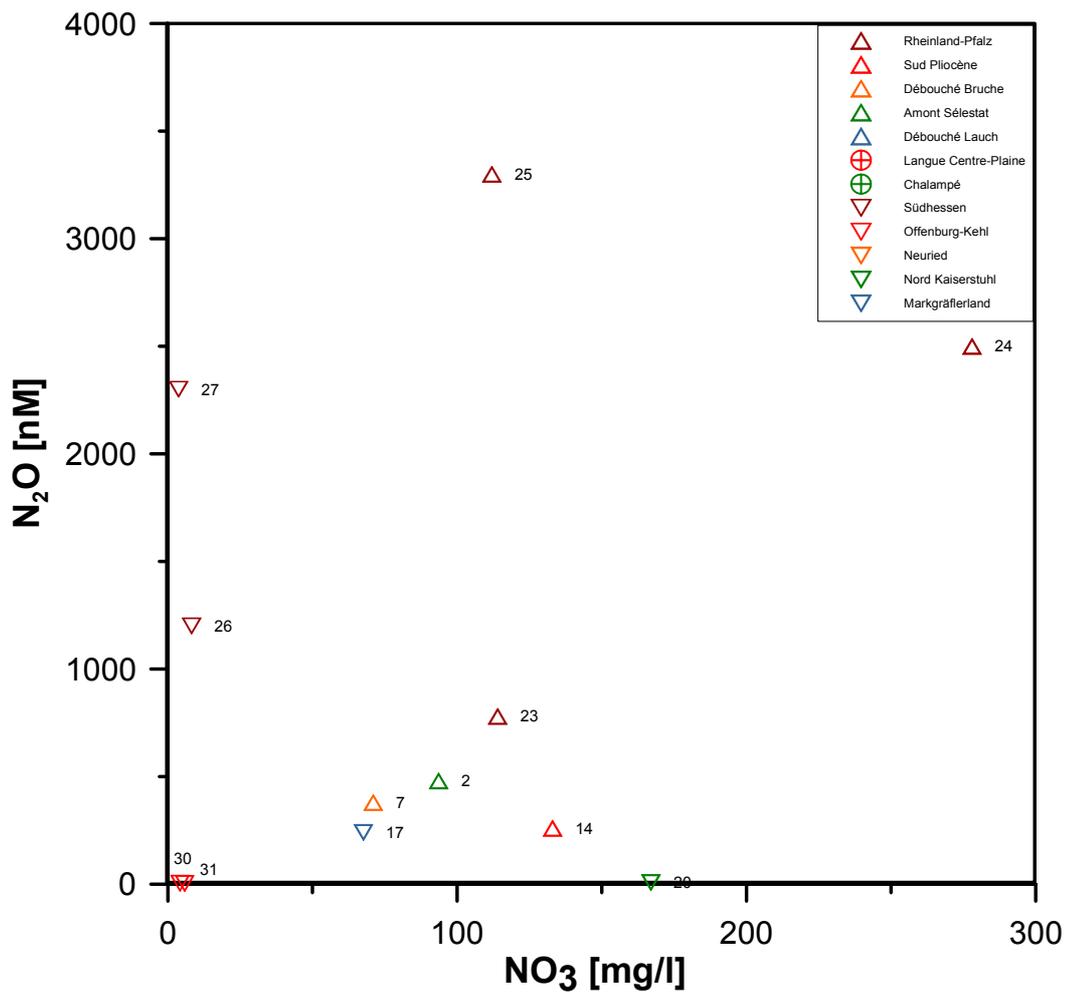


Illustration 25 : Diagramme des concentrations en N<sub>2</sub>O vs. nitrates

### 4.3. LES ISOTOPES DE L'AZOTE (NO<sub>3</sub>) : TRAÇAGE DIRECT DE LA POLLUTION AZOTEE

#### 4.3.1. Tendances des signatures isotopiques de l'azote

La moyenne géométrique des concentrations en nitrates et du  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ensemble des points se situe à 54 mg/l et à 7 ‰ vs. AIR (Illustration 26). Les points des secteurs « Langue Centre-Plaine », « Chalampé » et « Markgräflerland » forment un nuage assez serré autour de cette moyenne dans le diagramme  $\delta^{15}\text{N}$  vs. NO<sub>3</sub> (Illustration 26). La signature isotopique de ce groupe se situe dans la partie basse des déjections animales mais peut aussi être considérée comme intermédiaire entre celle des déjections animales et celle des engrais minéraux.

Partant de ce groupe « moyen », plusieurs tendances se dessinent :

1. Un enrichissement en <sup>15</sup>N (augmentation du  $\delta^{15}\text{N}$ ) avec des concentrations en nitrates croissantes. Les points extrêmes de cette évolution sont Williamshof (20) et, avec un moindre enrichissement en <sup>15</sup>N, Ichenheim (19). Les points des secteurs « Sud Pliocène » (13, 14), « Amont Selestat » (1, 2), « Débouché Lauch » (8, 9) et « Neuried » (18, 19) se situent dans cette tendance.
2. Un appauvrissement en <sup>15</sup>N (diminution du  $\delta^{15}\text{N}$ ) vers des basses teneurs en nitrates pour des points du secteur « Südhessen » (points 28, 29).
3. Une augmentation des concentrations en nitrates à  $\delta^{15}\text{N}$  constant. Cette tendance est définie par les points du secteur « Rheinland-Pfalz » (22 à 25) avec, comme point extrême, Mettenheim (24).
4. Un enrichissement en <sup>15</sup>N à de très basses concentrations en nitrates. On observe cette évolution pour deux points des secteurs « Offenburg-Kehl » (Rheinau, 31) et « Südhessen » (Griesheim, 26), le point avec le  $\delta^{15}\text{N}$  le plus élevé (15,4 ‰) après Williamshof.

Ces tendances reflètent des contributions variables de différents types de pollution et des évolutions géochimiques dans la nappe ayant un impact sur les teneurs en nitrates.

La **première tendance (augmentation des teneurs avec augmentation du  $\delta^{15}\text{N}$ )** peut être mise en relation avec une contribution croissante des déjections animales. Le point Williamshof, où l'élevage de volailles est le facteur prépondérant, montre le  $\delta^{15}\text{N}$  le plus élevé mesuré dans la nappe. La volatilisation de NH<sub>3</sub> gazeux isotopiquement plus léger (appauvri en <sup>15</sup>N) est responsable de l'enrichissement de l'ammonium résiduel. Sa nitrification est accompagnée d'un fractionnement isotopique, le nitrate produit étant appauvri en <sup>15</sup>N. Le fait que la concentration en N<sub>2</sub>O soit proche de 0 indiquerait une nitrification partielle en surface avant infiltration de l'eau vers la nappe ou la concomitance d'un processus de dénitrification..

On peut calculer l'augmentation potentielle des concentrations en nitrates si tout l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) mesuré dans la nappe à Williamshof était minéralisé et nitrifié (229 mg/l). Une telle nitrification complète produirait des nitrates qui auraient une composition isotopique similaire à celle des sources. Néanmoins, une nitrification partielle d'ammonium entraînerait un enrichissement progressif du  $\text{NH}_4^+$  résiduel en  $^{15}\text{N}$  ce qui changerait aussi la composition des nitrates produits vers des  $\delta^{15}\text{N}$  plus positifs. Une nitrification/minéralisation dans la nappe, plus loin du point de contamination, pourrait donc montrer une composition isotopique des nitrates encore plus enrichie en  $^{15}\text{N}$ .

La **deuxième tendance (appauvrissement en  $^{15}\text{N}$  par rapport à la moyenne)** pour les points 28 et 29 du secteur « Südhessen » est la seule indication d'une contribution prédominante des fertilisants avec un  $\delta^{15}\text{N}$  proche de 0 ‰. Les concentrations sont néanmoins basses pour ces échantillons et le point 29, plus concentré que le point 28, montre une augmentation du  $\delta^{15}\text{N}$ , donc plutôt une contribution d'azote type « déjections » si l'on néglige le fractionnement dans le sol.

La **troisième tendance (augmentation des nitrates à  $\delta^{15}\text{N}$  constant)** pour les points du secteur « Rheinland-Pfalz » indique une certaine homogénéité des sources d'azote dans ce secteur, avec une composition isotopique intermédiaire entre déjections animales et fertilisants. Cette évolution à  $\delta^{15}\text{N}$  constant n'exclut en effet pas une contribution d'azote des fertilisants minéraux pour les raisons suivantes :

- Un mélange des deux types de sources (déjections et fertilisant minéraux) peut conduire à la signature observée pour l'ensemble des points.
- Le cycle interne de l'azote qui mobilise l'azote avant son infiltration et son transport vers la nappe est susceptible d'enrichir les nitrates résiduels en  $^{15}\text{N}$ . La signature d'originelle de la source polluante aurait pu être plus basse que celle mesurée dans la nappe, donc se situer dans le domaine des engrais minéraux.
- Sur la base des rapports isotopiques de l'azote on ne peut pas exclure une contribution d'eaux usées dans la pollution azotée dans le secteur « Rheinland-Pfalz » et pour certaines des eaux montrant une signature typique pour les déjections animales (points 1 et 14 par exemple). Cette hypothèse sera vérifiée à l'aide des isotopes du bore.

La **quatrième tendance (diminution des nitrates accompagnée d'un enrichissement en  $^{15}\text{N}$ )** s'explique par une dénitrification dans la nappe. Les points concernés (30, 31, 26) se situent dans les secteurs « Offenburg-Kehl » et « Südhessen ». Les conditions locales dans la nappe sont en effet propices à une réduction des nitrates, avec des valeurs de Eh et des concentrations en  $\text{O}_2$  basses (Illustration 15). La zone d'Offenburg-Kehl a été déjà identifiée comme concernée par une dénitrification dans des études antérieures (Göppel et Eichinger, 1997) qui mettent en avant les fortes teneurs en matière organique des sédiments proches des zones humides accompagnant le Rhin.

Nous avons simulé la dénitrification d'une eau proche de la composition isotopique et chimique moyenne de la nappe (Müllheim, 15) avec 63,1 mg/l de nitrates et un  $\delta^{15}\text{N}$  de 5,9 ‰, prenant en compte un facteur de fractionnement  $\varepsilon$  de -4 ‰ entre  $\text{N}_2$  et  $\text{NO}_3$ . La courbe correspondante dans le diagramme  $\delta^{15}\text{N}$  vs.  $\text{NO}_3$  (Illustration 26) montre l'enrichissement en isotopes lourds qui accompagne la dénitrification. Le modèle explique en effet bien la position des points 31 et 26 dans le diagramme.

#### 4.3.2. Conclusions sur la base des teneurs isotopiques de l'azote

1. Seul deux points se situent clairement dans le domaine des signatures isotopiques des engrais minéraux et ces points montrent des concentrations en nitrates faibles. Plusieurs explications sont possibles :
  - a. Les engrais minéraux contribuent moins à la pollution en nitrates, peut-être en raison d'une meilleure maîtrise des quantités appliquées que dans le cas des fertilisants organiques.
  - b. Les engrais minéraux contribuent à la pollution mais leur signature isotopique est mélangée à celle des fertilisants organiques. Les rapports isotopiques de l'azote se situent en effet, pour la majorité des échantillons dans la partie basse des valeurs des déchets organiques, donc proches de la limite des deux types de fertilisants.
  - c. Les engrais minéraux contribuent à la pollution en nitrates mais leur signature d'origine a été modifiée, à des degrés variables, par des processus du cycle interne de l'azote dans le sol avant transfert des nitrates vers la nappe.
2. Le point Williamshof (20) où la source de la pollution azotée est bien contrainte (élevage) montre en effet une signature isotopique qui se situe clairement dans le domaine des déjections animales.
3. On observe pour la plupart des secteurs à fortes teneurs en nitrates une tendance d'augmentation du  $\delta^{15}\text{N}$  avec la concentration. Ceci montre une contribution significative des déjections animales pour les points les plus pollués.
4. Pour certains de ces points, une contribution des eaux usées (assainissement individuel ou collectif) ne peut pas être exclue.
5. Dans deux secteurs (« Offenburg-Kehl », « Südhessen ») on observe des signes d'une dénitrification dans la nappe que l'on peut mettre en relation avec les conditions d'oxydo-réduction locales.

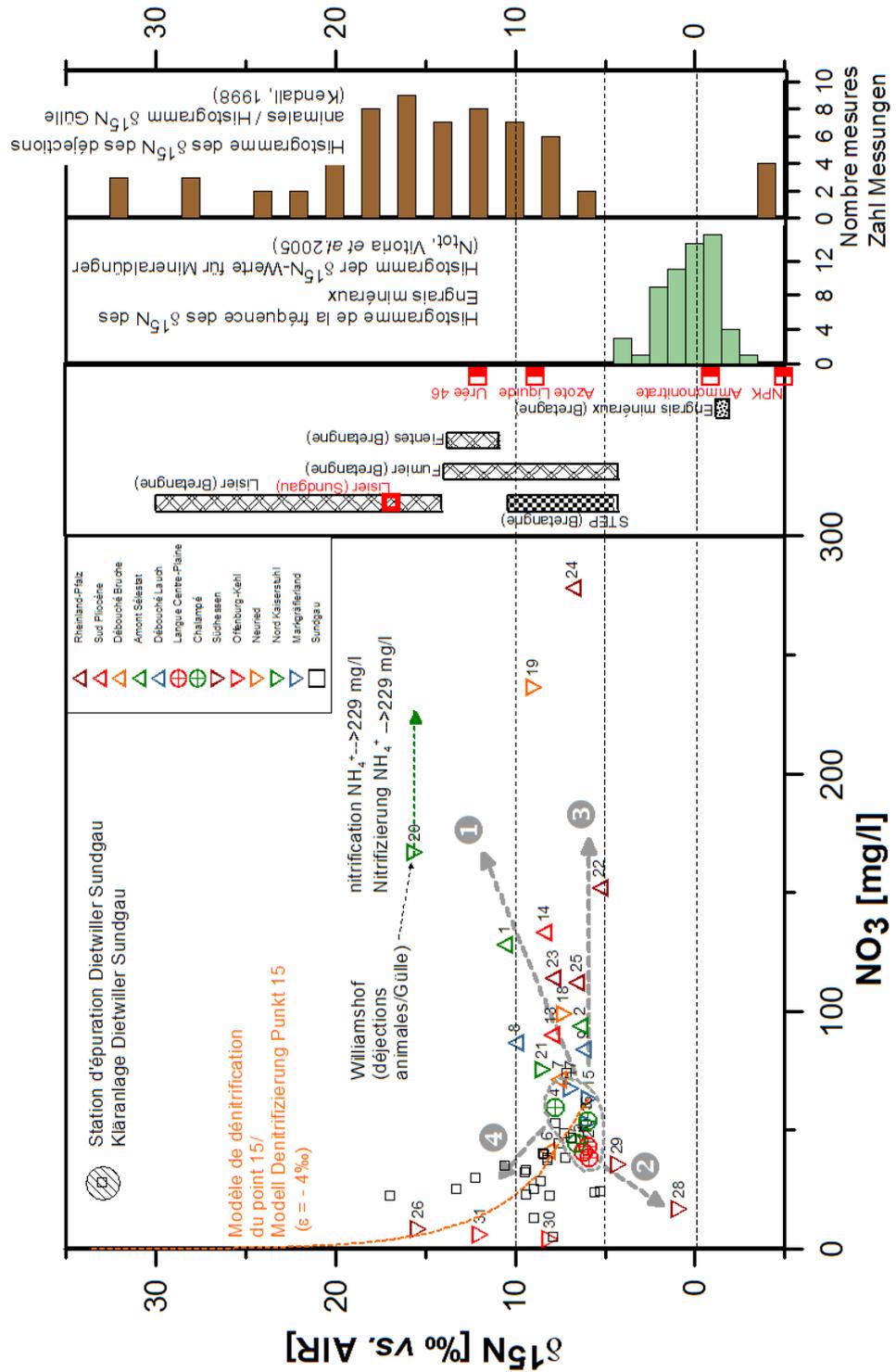


Illustration 26 : Diagramme  $\delta^{15}\text{N}$  vs. concentrations en nitrates. Gammes des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  pour différentes sources d'azote

#### 4.4. LES ISOTOPES DU BORE

Comme il a été dit dans le chapitre 4.2.2, le bore ne montre pas de corrélation avec les nitrates pour l'ensemble des points, contrairement, par exemple aux chlorures ou aux bromures. Certains types de pollution azotée ne sont manifestement pas associés à un apport de bore significatif. Néanmoins, le bore peut aider à contraindre les conditions hydrogéochimiques dans la nappe ainsi que les pressions anthropiques exercées sur l'aquifère et à vérifier certaines hypothèses émises sur la base de la systématique isotopique de l'azote.

Afin de structurer la discussion suivante, nous allons considérer plusieurs gammes de concentration en bore et les mettre en relation avec les signatures isotopiques.

##### 4.4.1. Eaux à basses concentrations en bore

Les pluies côtières de la Guyane (Chetelat *et al.*, 2005) et les pluies du Sud de l'Angleterre (Mather et Porteous, 2001), montrent des concentrations en bore inférieures à 16 µg/l. Les pluies côtières en Guyane ont un signal isotopique assez bien contraint (Illustration 27) le  $\delta^{11}\text{B}$  allant de 30 à 45 ‰ vs. NBS951 et clairement déterminé par celui de la mer (39,5 ‰). Les eaux de pluie dans le Sud de l'Angleterre couvrent, au contraire, une gamme extrêmement étendue de -13 à +48 ‰ montrant la variabilité potentielle du signal pluie. Ne disposant d'aucune donnée isotopique sur le bore contenu dans les pluies continentales en France, nous ne pouvons établir d'hypothèses sur la composition isotopique des pluies sur la vallée du Rhin.

Les eaux souterraines dans la gamme de concentrations en bore de 0 à 16 µg/l se situent, à une exception près, dans une gamme de  $\delta^{11}\text{B}$  proche de 0 ‰ (-1 à +10 ‰). L'eau d'un site, considéré comme exempt d'impact anthropique dans le Sundgau, est plus négatif (-7,45 ‰). Ces valeurs peuvent être comparées avec celles mesurées dans des sources et rivières dans le Buntsandstein au SE de Strasbourg allant de +4 à +9 ‰ et avec la gamme mesurée dans des eaux des terrains triasiques du Sud de l'Allemagne et du Nord de la Suisse (Barth, 2000). Les alluvions du Rhin, montrent, sur toute l'étendue du graben du Rhin, une hétérogénéité lithologique certaine, incluant des composantes silicatées, issues des roches cristallines du socle, et calcaires, des terrains sédimentaires du Secondaire du bassin amont. On peut donc considérer que les teneurs isotopiques à basse concentration de bore reflètent l'interaction des eaux de pluie avec les roches des piémonts et des alluvions.

Le point de Knittelsheim (22) montre néanmoins une signature isotopique très particulière, très appauvrie en  $^{11}\text{B}$ , avec un  $\delta^{11}\text{B}$  de -19 ‰ parmi les plus bas jamais mesurés. Aucune source connue, géologique ou anthropique, ne peut expliquer cette valeur. Seule une étude dans un environnement comparable à la plaine du Rhin, la plaine alluviale de la rivière du Cornia en Toscane a révélé des  $\delta^{11}\text{B}$  aussi bas que -20 ‰ pour la fraction argileuse qui aurait hérité le bore par contact avec des fluides géothermaux (Pennisi *et al.*, soumis). Les valeurs les plus basses mesurées pour les eaux souterraines de la plaine du Cornia, sont néanmoins autour de -7 ‰. Le

fractionnement isotopique du bore lors de l'adsorption sur les argiles fait que la fraction du bore restant en solution est enrichie en  $^{11}\text{B}$  et celle adsorbée appauvrie. Partant d'une eau avec un  $\delta^{11}\text{B}$  déjà négatif, l'adsorption peut fixer un bore encore plus négatif. Sa mobilisation successive par désorption peut expliquer une valeur aussi négative que -19 ‰.

#### 4.4.2. Eaux à concentrations moyennes en bore

La variabilité isotopique dans la gamme de concentrations de 16  $\mu\text{g/l}$  à 100  $\mu\text{g/l}$  est très forte avec des valeurs de  $\delta^{11}\text{B}$  allant de -7,4 à +30 ‰ (Eckartsweier et Ichenheim) sans qu'il y ait une tendance générale de corrélation avec les concentrations en bore.

Les valeurs les plus positives excèdent celles mesurées dans le Sundgau (Kloppmann, 2003) de 5 ‰. Des sources anthropiques de bore mesurées dans la région n'atteignent pas plus que +12,5 ‰ (lisier dans le Sundgau, Kloppmann, 2003). Des signatures plus positives ont été trouvées pour certaines déjections animales en Bretagne (lisiers jusqu'à 42,4 ‰ (Widory *et al.*, 2004). Il semble néanmoins que les rapports isotopiques des déjections en Alsace sont systématiquement moins élevés qu'en Bretagne, peut être un reflet des signatures marines via les pluies qui se retrouvent, via l'eau ou la nourriture dans l'organisme des animaux (voir chapitre 4.1). D'autres sources, qui relèvent du fond géochimique, sont les évaporites triasiques et tertiaires. Pour les eaux salines naturelles, du Keuper régional et des diapirs tertiaires sous la plaine du Rhin, des valeurs entre +25 et +30 ‰ ont été mesurées (Kloppmann *et al.*, 2001, Barth, 2000). Les eaux des saumures des Mines de Potasse d'Alsace (MDPA) se situent dans la même gamme. Localement, dans le contexte de la salure du secteur Fessenheim-Breisach (Bauer *et al.*, 2005), des valeurs plus élevées ont été mesurées dans la nappe du Rhin, allant jusqu'à +35 ‰ pour les eaux peu salines et jusqu'à +57 ‰ pour des eaux salines. Cet enrichissement en  $^{11}\text{B}$  a été expliqué par le fractionnement lors de l'adsorption partielle du bore sur des argiles ou par le procédé d'extraction de la potasse (Kloppmann *et al.*, 2001).

On conclut donc que les valeurs  $\delta^{11}\text{B}$  les plus élevées mesurées dans le cadre de cette étude peuvent être mises en relation avec des évaporites, éventuellement avec un enrichissement supplémentaire en  $^{11}\text{B}$  dû à une adsorption sur la fraction argileuse de l'aquifère.

Les valeurs  $\delta^{11}\text{B}$  les plus basses, dans la gamme de concentrations de 16 à 100  $\mu\text{g/l}$  peuvent être mises en relation soit (1) avec des eaux usées domestiques (stations d'épuration STEPs, ou assainissement individuel), soit (2) avec des engrais minéraux.

Dans le premier cas, les concentrations en bore seraient élevées, dans la gamme de 200 à 300  $\mu\text{g/l}$  pour le Sundgau (STEPs et nappe en aval des STEPs, Kloppmann, 2003) et pouvant atteindre les 1000  $\mu\text{g/l}$ , en raison des borates contenus dans les lessives, ce qui n'est pas le cas pour les eaux en question.

Les seuls échantillons dans la gamme des engrais (environ +2 à -10 ‰) sont Niedernai (7) et Eckartsweier (30). Dans le dernier cas, les teneurs en nitrate sont inférieures à 10 mg/L probablement en raison de la dénitrification.

L'ensemble des autres eaux occupe des positions intermédiaires de façon assez homogène sans qu'on puisse faire un groupement. Pour ces eaux, diverses sources naturelles ou anthropiques du bore peuvent être envisagées, eaux superficielles (Rhin et affluents) interaction avec les roches, salure (d'origine anthropique ou naturelle), autres types de pollution et, également, la pollution d'origine agricole. On note néanmoins que peu de ces eaux ont une signature qui puisse être mise exclusivement en relation avec des engrais minéraux ou des eaux usées domestiques alors que de nombreuses signatures sont compatibles avec (mais pas forcément déterminées par) des déjections animales de la région.

#### 4.4.3. Eaux à plus fortes concentrations en bore

Aucune des eaux investiguées n'atteint des concentrations en bore qui pourraient limiter leur usage comme eau potable (limite de 1000 µg/l de la Directive Européenne sur l'eau potable). Des eaux usées des STEP's contiennent parfois des concentrations proches de la limite de potabilité mais les valeurs mesurées pour des effluents de station d'épuration dans la région se situent plutôt autour de 200 à 300 µg/l (Kloppmann, 2003).

Dans la gamme de 100 à 300 µg/l (domaine 3 sur l'illustration 27) nous distinguons deux groupes d'eau. Le premier montre des signatures isotopiques enrichies en  $^{11}\text{B}$ , avec des  $\delta^{11}\text{B}$  qui se situent entre +25 et +30 ‰. Il s'agit des points 16 et 14. Pour le premier (Grissheim), un impact certain de la salure des mines de potasses allemandes (terril de Buggingen) a été identifié sur la base des éléments majeurs et traces. L'influence de la potasse peut être exclue pour le point 14 (Niederschaeffolsheim) dans le secteur « Sud Pliocène » mais des concentrations élevées en chlorures ont été néanmoins mesurées dans la région de Haguenau. Les concentrations en chlorures (90 mg/l) se situent, pour le point 14, au dessus de la moyenne tout comme pour le point 13 avoisinant. Il y a donc une influence potentielle d'évaporites sur les teneurs en bore et sa signature isotopique. Cette dernière se situe dans la gamme typique des évaporites du Keuper ou du Tertiaire du Fossé rhénan.

Le deuxième groupe monte jusqu'à 238 µg/l en bore (point 1) mais à des valeurs  $\delta^{11}\text{B}$  nettement moins positives. Ce groupe comprend les points 1 (Châtenois), 4 (Onimus-Bantzenheim), 13 (Kriegsheim) et 24 (Mettenheim) tous situés dans des secteurs différents. Les concentrations en bore laissent soupçonner une influence d'eaux usées domestiques mais les valeurs de  $\delta^{11}\text{B}$  ne tombent pas tout à fait dans la gamme des eaux usées, plus basse. Il y a donc probablement une influence mixte d'eaux usées avec un autre type d'eau, plus enrichi en  $^{11}\text{B}$  et également concentré en bore. Les points 23 à 25, définissent une tendance vers des valeurs de  $\delta^{11}\text{B}$  plus bas à nitrates et bore

Dans le cas du secteur « Sud Pliocène » (points 13 et 14) un impact d'eaux usées et salines semble probable.

Le point 4 (Onimus-Bantzenheim) se situe sur une courbe de mélange dans le diagramme  $\delta^{11}\text{B}$  vs. bore définie par les points du **secteur Chalampé** (Illustration 27). En extrapolant cette tendance vers une concentration infinie en bore on trouve comme

signature isotopique du pôle polluant de -0.2 ‰. Cette valeur se situe dans la gamme des engrais minéraux ou celle des eaux usées. Compte tenu de l'existence d'une usine agro-alimentaire dans le secteur, une pollution par des engrais, riches en bore, paraît probable. Une autre hypothèse serait une pollution par des eaux usées communales. Une étude plus détaillée incluant l'analyse des engrais produits dans le secteur et plus de points dans la nappe pourrait lever les incertitudes sur l'origine de la pollution.

#### 4.4.4. Isotopes du bore et concentrations en nitrates

L'illustration 27a montre la relation entre le  $\delta^{11}\text{B}$  et la concentration en nitrates. On peut constater une grande variabilité des signatures isotopiques (-10 à +30 ‰) du bore pour les eaux à basse teneur en nitrates (<50 mg/l) et une convergence vers un pôle très pollué en nitrates et un  $\delta^{11}\text{B}$  beaucoup mieux contraint proche de +10 ‰. Les points extrêmes de cette convergence sont Williamshof (20) et Mettenheim (24) les deux se situant à +6,9 et +13,2 ‰. Ces signatures sont compatibles avec celles des déjections animales en Alsace se situant entre +4,2 et +12,2 ‰ (Kloppmann, 2003 et cette étude).

Il convient également de noter que les eaux dont la composition isotopique est *a priori* compatible avec du bore en provenance de fertilisants minéraux (autour de 0 ‰) montrent des concentrations en nitrates faibles à modérées.

Le troisième point de ce triangle est constitué par des eaux à faibles concentrations en nitrates et des  $\delta^{11}\text{B}$  très positifs, à mettre en relation avec de la salure.

Trois points sortent de ce schéma, les points 14 et 19 montrant de fortes concentrations en nitrates et des valeurs  $\delta^{11}\text{B}$  proches de 30 ‰ et le point 22, également concentré mais très appauvri en  $^{11}\text{B}$  ( $\delta^{11}\text{B}$  de -19 ‰). Pour ces points, les signatures isotopiques du bore sont incompatibles avec des sources agricoles connues dans la région, on peut en conclure que les sources de la contamination azotée n'amènent peu ou pas de bore comparé aux autres source de bore et que le bore n'est clairement pas un co-traceur des nitrates, au moins dans ces trois cas.

#### 4.4.5. Conclusions sur la base des teneurs isotopiques du bore

1. Les sources de bore dans le système aquifère des alluvions du Rhin sont multiples et ne se limitent pas aux sources agricoles. La salure joue un rôle certain, l'interaction avec les composantes des alluvions (y compris les échanges avec des argiles) et avec les roches des piémonts et/ou de la base des alluvions se superpose aux signatures des sources de l'azote.
2. Des teneurs en bore relativement importantes accompagnées par des signatures intermédiaires entre les eaux usées et les eaux influencées par la salure peuvent indiquer un impact d'eaux usées domestiques (STEPs ou assainissement local) pour certains points (1, 13, éventuellement 24 et 4).

3. Les eaux les plus polluées en nitrates convergent vers une signature compatible avec celle des déjections animales en Alsace (notamment point 20). Pour le point 24, une contribution supplémentaire d'eaux usées ou d'engrais est possible.
4. Certaines eaux montrent une signature isotopique du bore compatible avec celle des engrais minéraux mais ce ne sont pas les eaux les plus contaminées par les nitrates. Des signatures intermédiaires entre les engrais et les déjections animales sont observées pour un grand nombre d'échantillons. La tendance d'appauvrissement en  $^{11}\text{B}$  dans le secteur Chalampé peut être extrapolée vers une source du type « engrais minéraux »
5. Certaines eaux dont la composition isotopique du bore est incompatible avec des sources agricoles connues dans la région montrent que le bore n'est pas dans tous les cas un co-traceur de la pollution nitratée. Ceci peut être dû au fait que :
  - a. Les sources d'azote ne sont pas forcément plus riches en bore que les sources appartenant au fond géochimique. Si une source agricole n'apporte que peu ou pas de bore dans le système, elle reste « invisible » sur le plan isotopique.
  - b. Le bore est réactif, notamment en contact avec des argiles, ce qui peut changer sa composition isotopique initiale.
  - c. Les sources de bore sont manifestement très diversifiées dans la nappe du Rhin comme en témoigne l'extrême variabilité des signatures isotopiques qui n'est comparable à aucune autre nappe connue. L'outil isotopique du bore est donc difficile à appliquer à l'échelle régionale. Il peut néanmoins amener des éléments de réponse à des questions locales comme l'apport d'une STEP à la pollution en azote d'une section de la nappe (Kloppmann, 2003)

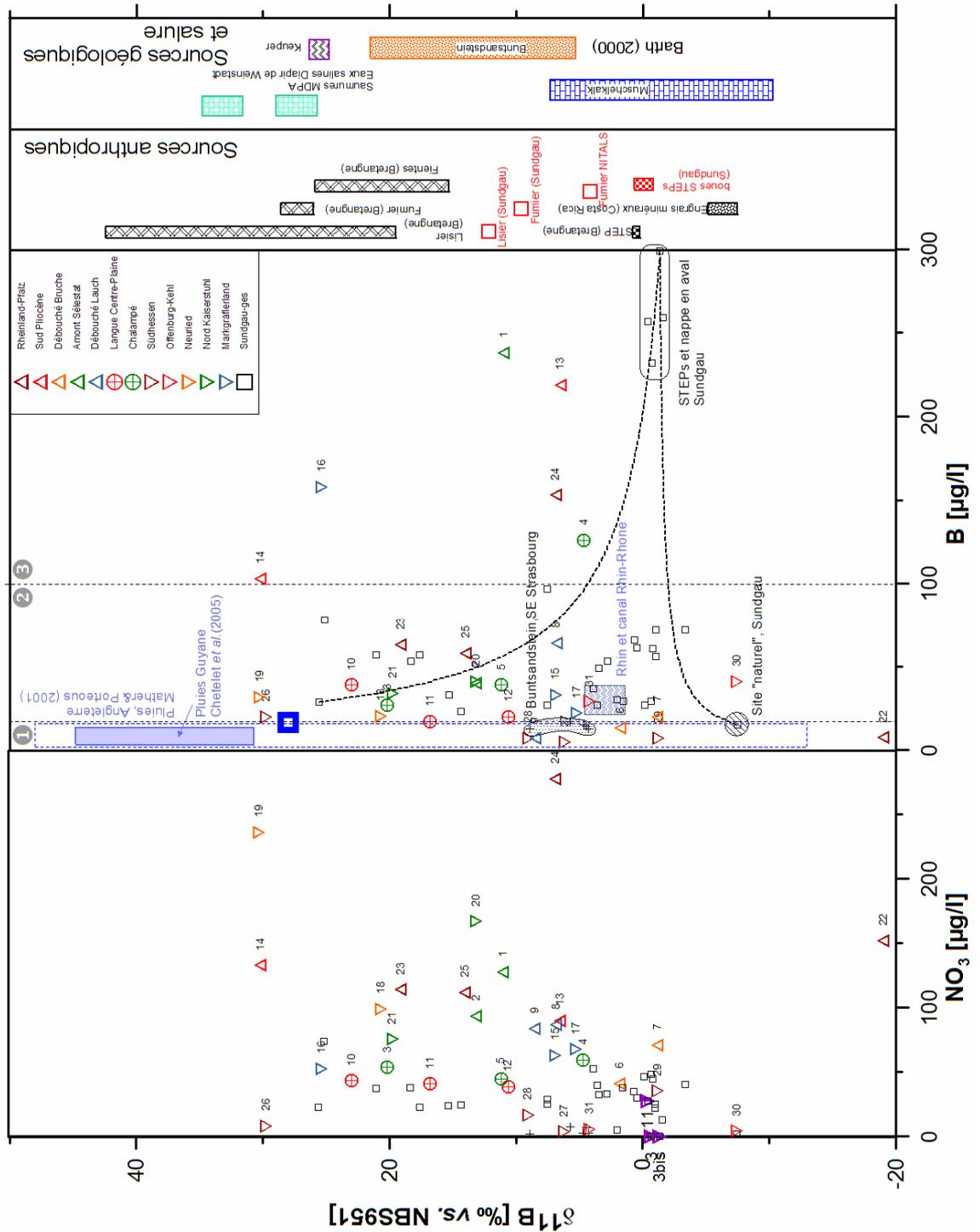


Illustration 27 : Diagramme  $\delta^{11}B$  vs. concentrations en bore et en nitrates. Gammes de valeurs pour le  $\delta^{11}B$  des sources naturelles régionales et des sources anthropiques



## 5. Conclusions générales

### 5.1. EVALUATION DE LA METHODOLOGIE APPLIQUEE

Dans un contexte supra-régional, sur une vaste surface à usage très diversifié et sur un système aquifère avec un fond géochimique complexe, comme c'est le cas pour l'aquifère du Rhin supérieur, la méthodologie appliquée, basée sur des traceurs chimiques et isotopiques, doit être appliquée avec précaution. L'identification des sources prépondérantes d'azote est tout à fait possible. Il ne semble par contre envisageable d'atteindre un degré de certitude qui permettrait de **chiffrer** la contribution relative des différentes sources de nitrates. La littérature actuelle sur l'utilisation des isotopes de l'azote pour la discrimination des sources d'azote dans l'eau souterraine converge vers la même conclusion. L'identification sans ambiguïté des sources est possible dans le cas d'une source prédominante et d'un contraste isotopique significatif entre le fond naturel et la source de contamination (Bedard-Haughn *et al.*, 2003, Robinson, 2001). Une estimation **quantitative** ne peut être envisagée que dans un contexte local bien contraint et disposant de données pour un nombre significatif de points et d'une bonne connaissance de la composition isotopique des sources réellement présentes sur le plan local.

Les isotopes de l'azote peuvent, en revanche, être utilisés avec succès pour mettre en évidence une dénitrification dans la nappe et la combinaison avec des traceurs conservatifs comme les chlorures ou les bromures permet d'estimer le degré de dénitrification.

La combinaison de la systématique de l'azote avec celle du bore a été jugée prometteuse dans un certain nombre d'études locales (Widory *et al.*, 2001, 2004, Kloppmann, 2003). Dans le contexte régional de la vallée du Rhin supérieur dans sa globalité, les résultats restent qualitatifs pour les raisons suivantes :

(1) Les sources du bore dans le système aquifère du Rhin supérieur sont multiples et comprennent des sources naturelles qui relèvent du fond géochimique (pluies, interaction eau-roche, évaporites) ainsi que des sources anthropiques (salure, eaux usées, agriculture). Cette diversité induit une variabilité extrême des signatures isotopiques, surtout dans la gamme des concentrations basses et moyennes en nitrates et en bore.

(2) Les sources agricoles d'azote ne contiennent pas nécessairement des concentrations en bore suffisantes pour que ce dernier soit un co-traceur idéal de la contamination azotée. Ceci est notamment le cas pour les fertilisants minéraux qui montrent des concentrations en bore très variables et parfois très faibles (Kloppmann, 2003).

(3) Les signatures isotopiques du bore sont susceptibles d'évoluer par des interactions avec les minéraux argileux contenus dans le système aquifère du

Rhin supérieur. On observe, dans certains cas, des enrichissements en  $^{11}\text{B}$  caractéristiques d'adsorption préférentielle de  $^{10}\text{B}$  sur les argiles. La signature initiale est ainsi perturbée et difficilement interprétable en terme de sources de bore et, indirectement, de sources d'azote.

Les tableaux suivants résument le potentiel et les limites des traceurs isotopiques appliqués, le tableau Illustration 28 en termes de processus et le tableau Illustration 29 en termes d'utilisation des traceurs.

*Illustration 28 Synthèse des processus susceptibles d'influencer concentrations et spéciation de l'azote et du bore ainsi que la composition isotopiques des deux éléments*

Processus	Impact sur la concentration/spéciation de l'azote	Impact sur la composition isotopique
Nitrification d'ammonium dans le sol ou dans la nappe	Transformation partielle de l'ammonium dissous en nitrates, production de N <sub>2</sub> O	Léger appauvrissement en <sup>15</sup> N du nitrate produit par rapport à l'ammonium initial. Pas d'effet sur le δ <sup>11</sup> B.
Dénitrification dans le sol ou dans la nappe	Transformation partielle des nitrates dissous en N <sub>2</sub> O et N <sub>2</sub> .	Enrichissement des nitrates résiduels en <sup>15</sup> N (δ <sup>15</sup> N supérieur à celui des nitrates initiaux). Pas d'effet sur le bore.
Volatilisation d'ammoniac à partir de sources d'ammonium organique ou réduites (ammonium)	Pertes en azote de déjections animales sous forme de NH <sub>3</sub> , enrichissement de l'ammonium résiduel en <sup>15</sup> N.	Enrichissement de l'ammonium contenu dans les déjections animales en <sup>15</sup> N. Les nitrates issus de la nitrification de cet ammonium enrichi auront aussi un δ <sup>15</sup> N élevé.
Mélanges de sources par : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mélange d'eaux (recharge locale avec flux régional dans le contexte d'un aquifère libre)</li> <li>• Mobilisation d'azote ou de bore fixé dans le sol</li> <li>• Application mixte de différents fertilisants ou contamination mixte ponctuelle/régionale (STEP dans contexte agricole)</li> </ul>	Selon les mélanges ou mobilisations	Signatures mixtes (N, B) entre les différentes sources. Un mélange à deux pôles est quantifiable à condition de connaître les concentrations et signatures isotopiques des pôles (ou faire des hypothèses). Des mélanges multi-pôles ne peuvent être interprétés que qualitativement en terme de contribution relative des sources.

<p>Salinisation de la nappe par :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Dissolution naturelle d'évaporites dans le sous-sol</li> <li>• Lixiviation de déchets solides de l'exploitation de potasse</li> <li>• Saumures résiduelles de l'exploitation de potasse</li> </ul>	<p><i>A priori</i> pas d'impact sur la spéciation de l'azote dissous</p>	<p>Superposition de la signature isotopique du bore accompagnant la salinisation de la nappe avec celles des sources agricoles. Signature caractéristique pour les évaporites ou les saumures issues de la dissolution naturelle ou artificielle de ces sels. Le bore associé à la salinisation est souvent prédominant par rapport aux autres sources, dans ce cas : impossibilité de l'utiliser comme co-traceur de la pollution agricole.</p>
<p>Interactions des eaux de la nappe avec les minéraux de l'aquifère (en particulier avec la fraction argileuse)</p>	<p>Diffusion, échanges et fixation de <math>\text{NH}_4^+</math>. Désorption-adsorption de bore sur des minéraux argileux. Mobilisation du bore contenu dans les roches constituant de l'aquifère.</p>	<p>Les échanges et la fixation de <math>\text{NH}_4^+</math> ont des effets isotopiques mineurs.</p> <p>L'adsorption du bore sur la fraction argileuse de l'aquifère entraîne un enrichissement du bore résiduel (restant en solution) en <math>^{11}\text{B}</math>, donc augmentation du <math>\delta^{11}\text{B}</math>.</p>

Illustration 29 Synthèse du potentiel et des limitations des traceurs chimiques ( $N_2O$ ) et isotopiques ( $\delta^{15}N$ ,  $\delta^{11}B$ ) appliqués

Traceur chimique ou isotopique	Potentiel	Limites
$\delta^{11}B$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le bore est un élément très mobile et omniprésent dans les eaux de surface et souterraines ainsi que dans la plupart des matériaux géologiques, industriels (engrais) et biologiques (déjections). Comme le bore est un élément essentiel pour animaux et plantes, on peut s'attendre à sa présence systématique dans le contexte agricole.</li> <li>• Contrastes isotopiques très prononcés entre les différentes sources de bore anthropiques → gamme très large de signatures et pouvoir discriminant fort.</li> <li>• Certaines sources de nitrates contiennent des concentrations en bore importantes (eaux usées domestiques) et avec une signature très homogène. → bon potentiel pour les discriminer</li> <li>• Signatures des différentes sources de pollution azotées sont soit globalement (engrais) soit régionalement (déjections animales) homogènes pour chaque groupe de sources → potentiel d'identification des sources pour des études régionales.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sources multiples autres que les sources anthropiques dans le contexte de l'aquifère rhénan (roches variées, salure, activité géothermale) → fond géochimique complexe.</li> <li>• La superposition des signatures naturelles et anthropiques nuit au pouvoir de discrimination.</li> <li>• Le traceur peut être non conservatif dans certains contextes géologiques, fractionnement isotopique par adsorption, désorption sur des argiles présentes dans l'aquifère alluvial → signal isotopique initial peut être modifié par des réactions avec les alluvions.</li> <li>• Les polluants azotés (déjections, fertilisants) contiennent du bore à des concentrations très variables et parfois négligeables par rapport aux autres sources non agricoles → danger de « ne pas voir » des sources d'azote avec le bore.</li> <li>• Nécessité de déterminer la signature des sources (notamment des déjections animales) pour chaque étude régionale (contraste entre régions côtières et continentales, contrastes lithologiques (?), nourriture)</li> <li>• La présence dans les eaux souterraines de bore lié à des applications d'engrais ne présume en rien de l'excès de fertilisation azotée → du bore peut être lessivé vers la nappe alors que l'azote a été intégralement assimilé par les végétaux</li> </ul>

$\delta^{15}\text{N}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Différentiation de fertilisants minéraux et organiques sur la base des signatures isotopiques assez contrastées des deux types de polluants</li> <li>• La dénitrification est un processus dont le fractionnement est bien connu. Une tendance d'enrichissement en <math>^{15}\text{N}</math> et de réduction des teneurs en nitrates est un bon indicateur de ce processus.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de différenciation entre déjections animales (fertilisants, élevages) et humaines (eaux usées) car superposition des signatures.</li> <li>• La dénitrification dans le sol et dans la nappe enrichi les nitrates résiduels en <math>^{15}\text{N}</math>, modifie donc la signature initiale de la source. Si l'évolution des concentrations en <math>\text{NO}_3</math> et du <math>\delta^{15}\text{N}</math> pour un site donné n'est pas bien contrainte (par des points à différents degrés de dénitrification), il est difficile d'estimer l'impact de la dénitrification sur la signature initiale.</li> <li>• Les processus de transformation du cycle de l'azote dans le sol sont complexes et peuvent engendrer des modifications significatives de la signature isotopique des sources avant que la pollution azotée ne quitte le sol et atteigne la nappe.</li> </ul>
$\text{N}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Des excès en <math>\text{N}_2\text{O}</math> par rapport à l'équilibre avec l'atmosphère indiquent des processus de nitrification et/ou de dénitrification dans la nappe (en système fermé par rapport à l'atmosphère).</li> <li>• La présence de <math>\text{N}_2\text{O}</math> peut indiquer le stade de dénitrification (dénitrification complète- jusqu'au <math>\text{N}_2</math> ou pas)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les concentrations en <math>\text{N}_2\text{O}</math> seules ne permettent pas de distinguer les processus (nitrification-dénitrification), elles doivent être complétées par des analyses isotopiques de l'azote</li> <li>• Les concentrations de <math>\text{N}_2\text{O}</math> ne sont pas utilisables comme traceurs des différentes sources d'azote dans le système</li> </ul>

La variabilité des teneurs en  $N_2O$  semble plus liée aux processus qui se déroulent dans les sols qu'à l'origine de la pollution azotée. La mise en évidence de ces processus peut toutefois, en posant des contraintes sur le fractionnement isotopique en  $^{15}N$ , contribuer à identifier l'origine de la pollution azotée. Au delà de l'identification de l'origine de la pollution azotée, cette étude a démontré que des concentrations significatives en  $N_2O$  pouvaient être rencontrées dans l'aquifère de la nappe du Rhin supérieur. Or, il s'agit d'un puissant gaz à effet de serre dont la réduction des émissions est dictée par le protocole de Kyoto, et la contribution des eaux souterraines aux émissions de ce gaz, aujourd'hui méconnue, pourrait être significative.

## 5.2. CONCLUSIONS GENERALES SUR LA BASE DES TRACEURS ISOTOPIQUES

- Les signatures isotopiques des eaux les plus contaminées en azote (sous forme de nitrates et, pour Williamshof, de nitrates et d'ammonium) convergent vers un pôle qui serait dominé par les déjections animales. Les deux systématiques isotopiques (bore et azote) sont concordantes sur ce point.
- On n'observe pas d'eaux fortement polluées en nitrates pour lesquelles les signatures isotopiques du bore et des nitrates indiquent la dominance des engrais minéraux. Seule exception est le secteur Chalampé où la tendance va vers un pôle engrais et/ou eaux usées. Pour d'autres secteurs très pollués, la signature est mixte déjections-engrais minéraux.
- L'eau de référence de Williamshof montre une signature azote et bore typique pour les déjections animales. Une moindre contribution des engrais par rapport aux déjections animales au bilan total d'azote est donc probable pour les eaux les plus polluées. On ne peut néanmoins pas exclure :

(1) un changement de la signature isotopique de l'azote produit au cours des différents processus impliqués dans le cycle interne de l'azote dans le sol (nitrification, volatilisation, dénitrification) qui aurait tendance à enrichir le  $^{15}N$  dans les nitrates résiduels et donc augmenter le  $\delta^{15}N$ .

(2) un manque de sensibilité de l'outil bore pour la détection des engrais dû à une concentration négligeable de cet élément dans certains types d'engrais.

- Les eaux qui ont des teneurs en nitrates proches de la concentration moyenne montrent une composition « mixte » entre fertilisants minéraux et déjections animales avec un  $\delta^{15}N$  proche de la limite inférieure des déjections et à la limite supérieure des fertilisants (données bibliographiques). Le bore, par contre a une composition très variable pour cette gamme de teneurs en nitrates, témoin d'une multitude de sources de bore dans le système.
- La prépondérance des signatures « organiques » dans les eaux à fortes teneurs en nitrates et leur part dans les eaux à moyennes concentrations peut surprendre dans certains secteurs (langue centre plaine...) où les pratiques

agricoles actuelles laissent supposer des apports de nitrates essentiellement dus aux engrais minéraux. Il faut prendre en considération le décalage potentiel dans le temps entre le signal d'entrée (l'application d'un fertilisant) et le moment où ce signal est détecté dans la nappe. Les traces d'une application d'azote marquée artificiellement en  $^{15}\text{N}$  étaient encore détectables après 15 ans sous un sol sur craie (Sebilo *et al.*, 2004). L'azote est en fait fixé, cyclé et progressivement relargué par un réservoir de matière organique. Il s'ensuit le transfert dans la Zone non saturée qui, lui aussi, selon l'épaisseur et la nature de la roche, peut durer des années voir des dizaines d'années. Il est donc possible de retrouver dans la signature isotopique des nitrates détectés dans la nappe les traces de sources anciennes qui ont peu à voir avec les applications actuelles.

- Les concentrations ainsi que la composition isotopique du bore sont un bon indicateur des eaux usées domestiques et une telle contribution semble probable pour un groupe d'eaux de différents secteurs.
- Les isotopes de l'azote indiquent une dénitrification pour les eaux des secteurs « Offenburg-Kehl » et « Südhessen ». Les concentrations en Cl, Br, et, avec une moindre précision, celles en  $\text{SO}_4$  permettent d'estimer les concentrations initiales en  $\text{NO}_3$  avant la dénitrification.

Le tableau suivant (Illustration 30) résume les conclusions pour les différents secteurs investigués (du Sud au Nord) .

Illustration 30 Synthèse des conclusions par secteur

Secteur (points)	Conclusions
Chalampé (3, 4, 5)	Les isotopes de l'azote indiquent une source mixte engrais synthétiques-déchets <sup>1</sup> organiques et/ou un engrais dont la signature isotopique a été modifiée au cours du cycle interne de l'azote dans le sol. L'évolution des concentrations en bore et de sa signature isotopique indiquent une pollution par des engrais minéraux riches en bore et à $\delta^{11}\text{B}$ proche de 0 ‰ et/ou des eaux usées (4). Compte tenu de la présence d'une usine agro-alimentaire dans le secteur, l'hypothèse d'un impact d'engrais minéraux sur la nappe paraît probable. En augmentant le nombre de points de prélèvement dans la nappe, la corrélation $\delta^{11}\text{B}$ -B pourrait être mieux contrainte.
Markgräflerland (15, 16, 17)	Les isotopes de l'azote indiquent une source mixte engrais minéraux-déchets organiques et/ou un engrais à la signature modifiée, la signature isotopique du bore se situe dans le domaine des déjections animales pour les points 15 et 17. Le point 16 (Grissheim) est clairement marqué par la pollution saline amenant des chlorures, bromures et du bore avec une signature isotopique caractéristique des saumures de la potasse.
Débouché Lauch (8, 9)	La signature isotopique de l'azote est mixte pour le point 9 avec une tendance vers le pôle organique (ou : dénitrification) pour le point 8. Ceci confirme les conclusions d'une étude antérieure (Kloppmann <i>et al.</i> , 2004) alors que les concentrations en nitrates sont nettement supérieures à celles de la Lauch et celles dans la nappe influencée par la Lauch. L'influence des eaux domestiques (STEP de Merxheim) n'est pas sensible, cette station amenant très peu de nitrates.
Langue Centre Plaine (10, 11, 12)	Les concentrations et les signatures isotopiques des nitrates sont proches de la moyenne de la nappe du Rhin avec une signature « mixte » engrais synthétiques-déjections. Chlorures, bromures, et isotopes du bore indiquent une influence de la salure sur les points 10 et 11 (Oberentzen, Appenwihr)
Nord Kaiserstuhl (20, 21)	Les signatures isotopiques de l'azote et du bore indiquent une prédominance des déjections animales pour le point 20 (Williamshof, élevage) qui contient également de l'ammonium mais peu de $\text{N}_2\text{O}$ . Le point 21 (Weingarten) a une signature « mixte » avec un $\delta^{15}\text{N}$ nettement moins élevé mais est

<sup>1</sup> Les signatures isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$  « mixtes » à la limite entre les engrais minéraux et des fertilisants organique peuvent aussi s'expliquer par une modification de la signature isotopique au cours des processus du cycle interne de l'azote (notamment dénitrification) auquel s'intègrent les engrais minéraux après leur épandage. Cette hypothèse de modification de la signature isotopique est discutée cas par cas.

	enrichi en $^{11}\text{B}$ , signe probable d'une adsorption du bore sur des argiles car l'influence de la salure est peu probable.
Amont Selestat (1, 2)	Le point 2 (Bergheim) a une signature « mixte » en N alors que le B concorde avec des déjections animales. Le point 1 (Chatenois) est plus clairement dans le domaine des déjections, les fortes concentrations en bore pourraient néanmoins indiquer une contribution d'eaux usées domestiques.
Neuried (18, 19)	La tendance à l'augmentation du $\delta^{15}\text{N}$ avec la concentration en nitrates indique une contribution plus importante des déjections animales pour le point 19 (Ichenheim) que pour le point 18. Le bore pourrait être affecté par une adsorption sur des argiles.
Débouché Bruche (6, 7)	Les isotopes de l'azote indiquent une source mixte, le bore, bas en concentration se situe entre une signature « engrais synthétique » et les signatures naturelles des roches triasiques en amont dans le bassin de la Bruche.
Offenburg-Kehl (30, 31)	Les concentrations basses en nitrates peuvent être attribuées à la dénitrification dans cette partie plutôt réductrice de la nappe, due à de fortes teneurs en matière organique dans l'aquifère. Les isotopes du bore se situent entre engrais minéraux et la signature du Rhin (Kloppmann, 2003), d'autres études ont conclu à une contribution du filtrat de rive du Rhin sur la base des isotopes stables de l'eau (Göppel et Eichinger, 1997), accompagné de dénitrification.
Sud Pliocène (13, 14)	La tendance à l'augmentation du $\delta^{15}\text{N}$ avec les concentrations en nitrates indique une contribution croissante de déjections animales. Concentrations et rapports isotopiques du bore sont très divergents, le point 13 (Kriegsheim) pourrait contenir une composante d'eaux usées domestiques.
Rheinland Pfalz (22, 23, 24, 25)	Pour l'ensemble de ces points, les teneurs en chlorures, bromures, sulfates et, à un moindre degré, en bore sont significativement élevées, ce qui est attribué à la pollution diffuse en nitrates mais une relation avec le fond géochimique paraît également possible. Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ indiquent une source « mixte » à la limite des engrais minéraux et animaux.
Südhessen (26, 27, 28, 29)	Des signes de dénitrification sont observés pour les points 26 et 27 (Griesheim) : peu d'oxygène, peu de nitrates et enrichissement isotopique pour le point 26. Les points 28-29 (Heppenheim) montrent des concentrations modérées à faibles en nitrates et une signature « engrais minéraux ». Les faibles concentrations en bore (dans la gamme des pluies) ne permettent pas de conclure sur les sources en nitrates.

## 6. Bibliographie

Aravena R., Evans M.L., Cherry J.A. (1993) – Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. *Groundwater*, 31, 180-186.

Barth S. R. (2000) – Utilization of boron as a critical parameter in water quality evaluation: implications for thermal and mineral water resources in SW Germany and N Switzerland. *Environ. Geol.*40, 73-89.

Bauer M., Eichinger L., Elsass Ph., Kloppmann W., Wirsing G. (2005) – Isotopic and hydrochemical studies of groundwater flow and salinity in the Southern Upper Rhine Graben. *Geologische Rundschau-International Journal of Earth Sciences*,94, 565-579

Bedard-Haughn A., van Groenigen J.W., van Kessel C. (2003) – Tracing  $^{15}\text{N}$  through landscapes: potential uses and precautions. *Journal of Hydrology* 272 (2003) 175–190.

Ben Halima A. (1977) – Apport de la géochimie isotopique de l'azote à la connaissance des sources de pollution azotées des eaux par les nitrates sur l'exemple de la Brie. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Univ. Paris VI, 76p.

Bergé P. (1983) – Détection par traçage isotopique de l'origine des pollutions azotées d'un aquifère alluvial de la vallée de la Garonne. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Univ Paul Sabatier, Toulouse, 183p.

Berger G., Bosch B., Letolle R., Marcé A., Mariotti A., Megnien C. (1976) – Recherches sur l'origine des nitrates dans les eaux souterraines de la Beauce. Rapport BRGM 76 SGN 444 BDP.

BRGM (1982) – Origine des nitrates dans les eaux souterraines de la plaine d'Alsace, secteur Bâle-Mulhouse. Rapport BRGM, SGR Alsace, 28p, 8 fig., 8 annexes.

Chetelat, B., Gaillardet J., Freydier R., Négrel Ph. (2005) – Boron isotopes in precipitation: Experimental constraints and field evidence from French Guiana. *EPSL*, in press.

Freyer H.D. et Aly A.I.M. (1975) – Nitrogen-15 variations in fertilizer nitrogen. *J.Environ. Qual.*, 3, 405-406.

Göppel M., Eichinger L. (1997) – Isotopenhydrologische und hydrochemische Untersuchungen im Bereich des Oberrheingrabens. Rapport Hydroisotop.

Heaton T.H.E. (1986) – Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. *Chem. Geology*, 59, 87-102.

Heaton T.H.E., Talma A.S., Vogel J.C.(1983) – Origin and history of nitrate in confined groundwater in the western Kalahari. *J.Hydrol.*, 62, 243-262.

Kloppmann (2003) – Etude isotopique de la pollution azotée de la nappe d'Alsace entre Sierentz et Ottmarsheim. Rapport BRGM BRGM/RP-52331-FR, 69 p, 18 fig.

Kloppmann W., Petelet E., Bauer M., Durand S., Elsass Ph., Schmitt A.D., Chabaux F., Wirsing (2001) G. – Reconnaissance transfrontalière de l'aquifère profond dans la bande rhénane entre Fessenheim et Breisach. Grenzüberschreitende Erkundung des tiefen rheinnahen Grundwasserleiters zwischen Fessenheim und Breisach. Synthèse des résultats hydrochimiques et isotopiques. Zusammenfassung der hydrochemischen und isotopechemischen Ergebnisse. Rap. BRGM/RP-51338-FR, 41 p., 9 fig.

Kloppmann W.; Chabart M.; Schomburgk S. (2004) – Transferts piémont-nappe dans la région de Merxheim (Haut-Rhin). Transferts piémont-nappe (Merxheim, 68). Phase 2 : Etude géochimique et isotopique. Rapport BRGM/RP-52975-FR. 41 pages, 8 figures.

Komor S.C., (1997) – Boron contents and isotopic compositions of hog manure, selected fertilizers, and water in Minnesota. J.Environ.Qual. ,26, 1212-1222.

Komor S.C., Anderson H.W. (1993) – Nitrogen Isotopes as Indicators of Nitrate Sources in Minnesota Sand-Plain Aquifers. Ground Water, 31, No. 2, p 260-270.

Kreitler C.W.(1975) – Determining the source of nitrate in groundwater by nitrogen isotopes studies. Thesis Univ. Texas, Austin. Bur. Econ.Geol., Rep.Invest, 83, 57p.

Leenhouts J.M., Bassett R.L., Maddock T.(1998) – Utilization of Intrinsic Boron Isotopes as Co-Migrating Tracers for Identifying Potential Nitrate Contamination Sources. Groundwater, 36, 2, 240-250.

Mariotti A. (1984) – Utilisation des variations naturelles d'abondance isotopique en  $^{15}\text{N}$  pour tracer l'origine des pollutions des aquifères par les nitrates. IAEA SM-270/11 Coll. Intern. Isotope hydrology 1983, Vienna, 605-633.

Mariotti A. (1986) – La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification : une revue. Journal of hydrology, 88, 1-23.

Mather J. D. et N. C. Porteous, (2001) – The geochemistry of boron and its isotopes in groundwaters from marine and non-marine sandstone aquifers. Applied Geochemistry, 16, 821-834.

Mossadik H. (1997) – Les isotopes du bore, traceurs naturels dans les eaux : mise au point de l'analyse en spectrométrie de masse à source solide et applications à différents environnements. Thèse doct. Sciences, Univ. Orléans, 200p.

Mühlherr I.H. et Hiscock K.M. (1998) – Nitrous oxide production and consumption in British limestone aquifers. Journal of Hydrology 21, 126-139

Noyer M.L., Menjot A., Elsass P., Thierry D., Martin J.C. (1998) Modèle de la nappe d'Alsace. Projet de développement 312. Rapport final. Rapport BRGM/RR-40335-FR.

Oshumi T., Fujini H. (1986) – Isotope exchange technique for preparation of hydrogen gas in mass spectrometric D/H analysis of natural waters. *Analytical Sciences*, 2, 489-490.

Région Alsace (2001) Inventaire 1996-97 de la qualité des eaux souterraines dans la vallée du Rhin supérieur.

Rennie D.A., Paul E.A., Johns L.E.(1976) – Natural nitrogen-15 abundance of soil and plant samples. *Can. J. Soil. Sci.*, 56, 43-50.

Robinson D., (2001) –  $\delta^{15}\text{N}$  as an integrator of the nitrogen cycle. *Trends Ecol. Evol.* 16, 153–162.

Ronen D., Magaritz M., Almon E.(1988) – Contaminated aquifers are a forgotten component of the global  $\text{N}_2\text{O}$  budget. *Nature* 335, 57-59

Sebilo M., Mariotti A., Nicolardot B., Mayer B., Mary B., Billen G. (2004) Rôle de la matière organique des sols sur le lessivage des nitrates en sols de craie : Apport de la biogéochimie isotopique. Rapport d'activités 2004 du Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine PIREN-Seine.

Shearer G.B., Kohl D.H., Commoner B.(1974) – The precision of determination of the natural abundance of nitrogen-15 in soils, fertilizers, and shelf chemicals. *Soil science*, 118, 308-316.

Showers W.J., Eisenstein D.M., Paerl H.W., Rudek J. (1990) – Stable isotope tracers of nitrogen sources to the Neuse river, NC, UNC Water Resources Research Instit. Report n°253.

TREDI (2001) – Etude diagnostic sur la contamination en nitrates et produits phytosanitaires de la nappe rhénane sous la Forêt de la Hardt. Rapport TREDI Services 2166-01/TS. 104 pp.

Vengosh A. (1998) – Boron isotopes and groundwater pollution. *Water & Environment News*, 3, 15-16.

Vengosh A., Barth S., Heumann K.G., Eisenhut S. (1999) – Boron isotopic composition of freshwater lakes from Central Europe and possible contamination sources. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 27, 416-421

Widory D., Cery L., Mouglin B., Talbo H., Bonnin J., Plancard D., Rochdi-Ghandour H. (2001) – Traçage isotopique des sources de nitrates dans les eaux souterraines : cas du bassin de l'Arguenon (Côtes-d'Armor). Rapport BRGM/RP-51091-FR, 135 p

Widory D., Kloppmann W., Chery L., Bonnin J., Rochdi H., Guinamant JL. (2004) – Nitrates in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. – *Journal of Contaminant Hydrology*, 72, 165-188.

Chambre d'Agriculture d'Alsace (2003) Typologie des exploitations alsaciennes. Observatoire économique, Déc. 2003.

Vitoria L., Otero N., Soler A., Canals A. (2005) Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N, S, O, C, and Sr). Environ. Sci. Technol.2004, 38,3254-3262

Kendall, C. (1998). "Tracing nitrogen sources and cycling in catchments", In: C. Kendall and J.J. McDonnell (Eds.), Isotope Tracers in Catchment Hydrology, Elsevier, Amsterdam, pp. 519-576.





**Centre scientifique et technique  
Service EAU**

3, avenue Claude-Guillemin  
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34