

Document public



Projet ISOCAIX : Diagnostic isotopique et géochimique de la pollution azotée et datation des eaux des captages **CAIX 1, Somme.**



Rapport final

BRGM/RP-66637-FR
Janvier 2017



Projet ISOCAIX : Diagnostic isotopique et géochimique de la pollution azotée et datation des eaux des captages CAIX 1, Somme.

Rapport final

BRGM/RP-66637-FR

Janvier 2017

Étude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM

W. Kloppmann, F. Crastes de Paulet, M. Parmentier, L. Gourcy

Vérificateur :

Nom : Emmanuelle PETELET-GIRAUD

Date : 15/02/2017



Approbateur :

Nom : Mathilde SCAMPS

Date : 23/03/2017

Original signé

Le système de management de la qualité et de l'environnement est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



Mots-clés : Nappe de la craie, Somme, Hauts-de-France, Caix, nitrates, isotopes, azote, bore, oxygène, datation, CFC, SF₆, tritium.

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

W. Kloppmann, F. Crastes de Paulet, M. Parmentier et L. Gourcy (2017) – Projet ISOCAIX : Diagnostic isotopique et géochimique de la pollution azotée et datation des eaux des captages CAIX 1, Somme. Rapport final BRGM/RP-66637-FR, 59 p, 24 fig., 9 tabl.

Synthèse

Cette étude, cofinancée par le Syndicat Intercommunal d'Eau Potable (SIEP) du Santerre et la subvention pour charge de service public (SCSP) du BRGM, vise à mieux contraindre l'origine et les transferts de la pollution azotée des eaux souterraines dans l'Aire d'Alimentation du Captage (AAC) du champs captant de Caix 1 situé sur le territoire de la commune de Caix dans le département de la Somme.

Elle met en œuvre une méthodologie qui combine des traceurs chimiques ainsi que les isotopes environnementaux de l'azote et de l'oxygène des nitrates, du bore et du carbone inorganique dissous avec des traceurs du temps de résidence de l'eau.

Les sources de nitrates des deux zones de l'AAC, la vallée sèche de Vrély et les plateaux situés plutôt en amont du bassin, sont principalement agricoles. Nous n'avons pas trouvé signe d'une contribution significative des deux décharges investiguées, ni d'eaux usées domestiques ou d'une pollution diffuse due aux obus de la première Guerre mondiale. Pour la vallée, les sources seraient plutôt organiques, alors que, pour les plateaux, les isotopes du bore indiqueraient un apport d'engrais minéraux, même si les quantités de bore apportées à la nappe par ce biais restent très limitées.

Nous n'observons pas signes de lessivage rapide et direct de nitrates contenus dans ces engrais minéraux vers la nappe. En effet, l'absence des signatures isotopiques typiques de l'oxygène contenu dans les engrais minéraux nitrates indique un chemin différent : l'ensemble des nitrates apportés en excès aux parcelles, indépendamment de leurs sources, est d'abord fixé sous forme d'azote organique, puis minéralisé et nitrifié avant d'être exporté vers la nappe. Cette nitrification impose une nouvelle signature à l'oxygène, issu *pro parte* de l'eau et de l'air du sol. Ce chemin indirect a des implications importantes sur les temps de transfert de l'azote vers la nappe, car la fixation de l'azote peut considérablement prolonger son séjour dans le sol agricole.

Ce délai pour le transfert de l'azote s'ajoute au temps de transfert de l'eau, chargée de nitrates, dans la zone non saturée (ZNS) qui atteint une vingtaine de mètres sous les plateaux et au temps de transfert dans la nappe. Le cumul du transfert dans la ZNS et dans la nappe explique les temps de résidence moyens de l'eau, estimés sur la base de traceurs gazeux, qui atteignent 20 à 40 ans sous les plateaux alors qu'ils restent généralement inférieurs à 20 ans dans la vallée.

On peut conclure à une résilience importante du système sol-ZNS-nappe par rapport à des changements de pratiques agricoles, surtout sur les plateaux. Les captages cumulent sans doute des apports locaux et ceux de la vallée sèche directement en amont avec des flux provenant de la recharge sur les plateaux. Des actions sur le périmètre immédiat et l'amont hydraulique direct du champ captant (vallée de Vrély) pourraient générer des améliorations plus rapides que des actions sur le plateau qui auront des effets positifs plutôt à moyen terme.

Sommaire

1. Objectifs de l'étude	9
2. Cadre de l'étude.....	11
2.1. DELIMITATION DU SECTEUR ETUDIE ET CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE.	11
2.2. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN NITRATES	12
2.3. SOURCES POTENTIELLES DE POLLUTION ET CHOIX DES SOURCES ANALYSEES	13
2.3.1. Agriculture	13
2.3.2. Assainissement.....	13
2.3.3. Décharges	14
2.3.4. Les munitions comme source de pollution diffuse potentielle	16
2.3.5. Choix des points d'échantillonnage	17
3. Outils appliqués	19
3.1. METHODOLOGIE.....	19
3.1.1. Isotopes de l'azote (^{15}N , ^{14}N) et de l'oxygène (^{18}O , ^{16}O) des nitrates (NO_3):	19
3.1.2. Isotopes du bore (^{11}B , ^{10}B)	20
3.1.3. Estimation des temps de résidence des eaux souterraines par les teneurs en CFCs et SF_6	20
3.2. METHODES ANALYTIQUES.....	22
4. Résultats	25
4.1. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET ELEMENTS MAJEURS	25
4.2. RESULTATS CHIMIQUES.....	26
4.3. RESULTATS ISOTOPIQUES (O, H, N, B, SR)	28
4.4. CONCENTRATIONS EN GAZ DISSOUS	28
5. Discussion	29
5.1. SITUATION ACTUELLE DE LA CONTAMINATION EN NITRATES	29
5.1.1. Vallée sèche	29
5.1.2. Plateaux.....	29
5.2. CHIMIE DES EAUX	30

5.3. ORIGINES ET TRANSFORMATIONS DE L'AZOTE LORS DU TRANSPORT	31
5.3.1. Les isotopes de l'azote (NO ₃) : traçage direct de la pollution azotée	31
5.3.2. Quels sont les processus de stockage, de transformation et de transport de l'azote vers la nappe ?	32
5.3.3. Existe-t-il des mécanismes d'atténuation naturelle des nitrates sur l'AAC ?	35
5.3.4. Isotopes du bore : Quel est le rôle respectif des sources agricoles et des eaux usées ?	37
5.3.5. Quelle est l'influence des décharges ?	40
5.3.6. Quelle est l'influence des munitions ?	42
5.4. TEMPS DE RESIDENCE DE L'EAU (CFCS, SF ₆) ET DYNAMIQUE GLOBAL DU SYSTEME	43
6. Conclusions	49
7. Bibliographie	53

Liste des illustrations

Figure 1 : Captages Grenelles et prioritaires du département de la Somme (source carto : DDTM 80)	10
Figure 2 : Zones d'alimentation des champs captants Caix 1 et 3, piézométrie en basse eaux 1997 sur fond de la carte géologique imprimée du BRGM au 1/50 000.....	11
Figure 3 : Evolution des teneurs en nitrates et du niveau de la nappe à Caix 1 (F1.2).....	13
Figure 4 : Image satellite de la situation de l'ancienne décharge d'ordures ménagères de la Vallée de Vrély, des piézomètres d'observation et des captages Caix 1.....	15
Figure 5 : Carte de la situation de l'ancienne décharge d'ordures ménagères de la Vallée de Vrély, des piézomètres d'observation et des captages Caix 1.....	15
Figure 6: Localisation des points d'échantillonnage.....	18
Figure 7 : Courbes des concentrations atmosphériques des gaz synthétiques depuis leur première émission par l'homme.....	21
Figure 8 : Principe de l'estimation du temps de résidence à partir des teneurs en gaz atmosphériques (CFCs et SF ₆).....	22
Figure 9 : Schéma d'un modèle de recharge correspondant à celui retenu pour la craie de la Somme : Recharge à travers une zone non saturée épaisse puis transfert sur des cheminements plus ou moins longs jusqu'à l'ouvrage prélevé. Le « déclenchement du chronomètre » correspond au moment où l'eau d'infiltration est isolée de l'atmosphère.....	22
Figure 10 : Répartition des teneurs en nitrates (cercles bleus : campagne 09/2015, cercles rouges : campagne 07/2016).....	30
Figure 11: Diagramme de Piper des eaux souterraines du secteur d'étude. Pour comparaison, sur le losange cations-anions, les compositions des eaux de Caix 3 (Picot-Colbeaux <i>et al.</i> , 2017).....	31
Figure 12 : Rapports isotopiques ($\delta^{15}\text{N}$ exprimés en ‰ vs. AIR) de l'azote dissous versus les teneurs en nitrates dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (études BRGM et données bibliographiques). Explications des modèles de dénitrification (courbes pointillées) dans le texte (chapitre 5.3.3.)	32
Figure 13 : Rapports isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) et de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) des nitrates dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié. Comparaison avec les signatures de différentes sources d'azote (Kendall <i>et al.</i> , 2007).....	33
Figure 14 : Concept des transformations et du transport de l'azote dans le sol de l'AAC de Caix.....	34
Figure 15 : Budget de l'azote issu de l'application unique d'un fertilisant minéral marqué pour les plantes, la matière organique du sol (SOM) et le lessivage vers la nappe (NO ₃ -leaching) pour deux lysimètres (symboles ouverts et fermés) sur sol crayeux sur 27 ans (Sebilo <i>et al.</i> , 2013).	35
Figure 16 : Teneurs en argon et azote gazeux dissous dans les eaux souterraines de l'AAC de Caix.	36
Figure 17 : Rapports isotopiques ($\delta^{11}\text{B}$ exprimés en ‰ vs. NBS951) du bore dissous dans les drains et eaux souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en nitrates. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (cette étude et données bibliographiques).....	39
Figure 18 : Rapports isotopiques ($\delta^{11}\text{B}$ exprimés en ‰ vs. NBS951) du bore dissous dans les drains et eaux souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en bore. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (cette étude et données bibliographiques).....	40

Figure 19 : Isotopes du carbone dans le carbone total inorganique dissous des eaux de la vallée de Vrély en fonction du pH comparé aux valeurs de la nappe libre de la craie en Champagne et avec les simulations d'une dissolution des carbonates crayeux par le CO ₂ dissous dans l'eau du sol.	42
Figure 20 : Concentrations des nitrates vs. perchlorates pour les drains et eaux souterraines analysés dans le secteur d'étude.	43
Figure 21 : Concentrations en COHV dans les captages de Caix 1 (Source: SIEP)	44
Figure 22 : Délai (<i>Lag time</i> , en années) supplémentaire en fonction de la profondeur (<i>depth</i> , en m) du fait du passage par la zone non saturée de la craie (Goody <i>et al.</i> , 2006).....	45
Figure 23 : Modèle conceptuel du transfert des nitrates de l'AAC de Caix.....	46
Figure 24 : Répartition des temps de résidence moyens modèles pour l'AAC de Caix.....	48

Liste des tableaux

Tableau 1 - Caractéristiques des captages de Caix 1 (Source: BSS)	12
Tableau 2 : Points d'échantillonnage.....	17
Tableau 3 : Paramètres physico-chimiques mesurés obtenus sur les drains et eaux souterraines du secteur d'étude.....	25
Tableau 4 : Résultats chimiques (composés majeurs) obtenus sur les drains et eaux souterraines du secteur d'étude.....	26
Tableau 5 : Résultats chimiques (éléments mineurs et traces) obtenus sur les drains et eaux souterraines du secteur d'étude.....	27
Tableau 6 : Résultats isotopiques obtenus sur les drains et eaux souterraines du secteur d'étude ..	28
Tableau 7 : Résultats obtenus sur les concentrations en gaz (CFCs, SF ₆ , Ar, N ₂) dissous et Tritium dans les eaux souterraines du secteur d'étude	28
Tableau 8 : Teneurs en tritium en Unités Tritium des eaux de la vallée de Vrély et des captages.	41
Tableau 9 : Estimations des temps de résidence par les CFCs et le SF ₆	47

1. Objectifs de l'étude

Les champs captants de Caix 1 et 3 comportent respectivement 4 et 2 forages en exploitation, fournissant respectivement 2 millions et 1,3 millions de m³ d'eau potable par an. Les deux champs captants sont gérés par le Syndicat Intercommunal d'Eau Potable (SIEP) du Santerre et font actuellement l'objet d'une opération de reconquête de la qualité de l'eau (ORQUE) suite à des dépassements du seuil de potabilité pour les nitrates (50 mg/L) et à leur désignation comme captages « prioritaires » dans le cadre du Grenelle de l'environnement (Crastes de Paulet & Maton, 2015).

La présente étude, cofinancée par le SIEP et le BRGM avait pour but de mieux estimer les contributions respectives des nitrates d'origines agricoles et non-agricoles, ainsi que les cheminements et la chronologie de la pollution sur les captages du champs captant Caix 1 et des points d'eau représentatifs (puits, piézomètres) de l'AAC correspondant. Ces captages font partie des captages Grenelle de la Somme (Figure 1). Les résultats obtenus doivent aider le SIEP à mieux cibler le type de mesures à mettre en place pour réduire les apports azotés à la nappe.

L'étude tentera d'apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Est-ce qu'il existe des transferts directs d'engrais minéraux vers la nappe et quelle est leur importance par rapport aux nitrates d'origine organique ?
- Quelle est la contribution d'eaux usées domestiques ou autres sources non-agricoles dans la contamination en azote ?
- Quelle est notamment la contribution de la décharge ancienne d'ordures ménagères située en amont des captages Caix 1 ?
- Quel est le temps de résidence moyen de l'eau dans la nappe aux différents points du bassin et quelle est la conséquence sur le délai de réaction du système aux mesures de remédiation ?

Pour mener à bien ce projet, une approche multi-isotopique ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des NO_3^- dissous, $\delta^{11}\text{B}$) a été utilisée afin de caractériser l'origine, potentiellement multiple, des teneurs en nitrates dans les eaux souterraines captées ainsi que les cheminements et mécanismes de la pollution. Les isotopes de l'azote et de l'oxygène sont utilisés comme traceurs intrinsèques des nitrates permettant de distinguer différentes sources et d'identifier des processus de transformation de l'azote tels que la dénitrification dans le sol, la zone non saturée (ZNS) et la nappe. Nous avons également analysé les teneurs en gaz (argon et azote) des eaux souterraines de l'AAC afin de mieux contraindre d'éventuels processus de dénitrification. Les isotopes du bore constituent un excellent traceur des eaux usées domestiques du fait des teneurs en perborates des lessives qui se caractérisent par une signature isotopique bien définie. L'analyse des traceurs gazeux CFCs et SF_6 ainsi que du tritium permet de contraindre l'« âge » (ou plutôt le temps de résidence moyen dans l'aquifère) des eaux échantillonnées. Afin d'estimer l'impact de l'ancienne décharge en amont de Caix 1, les eaux de trois piézomètres (amont, décharge, aval) et du captage Caix 1 ont été analysées pour le tritium (^3H) dont les teneurs sont souvent très élevées dans les eaux percolant dans des décharges, ainsi que pour les isotopes du carbone inorganique dissous ($\delta^{13}\text{C}$ du CITD), marqueur de la formation de méthane dans les décharges. Les analyses chimiques sur ces 4 points ont été complétées par une sélection d'éléments

traces, notamment métalliques, susceptibles de marquer des eaux ayant transité par la décharge.

Cette étude est complémentaire à l'étude NITRAEAP (Transfert réactif et évolution spatio-temporelle des teneurs en nitrates dans la zone non saturée d'aquifères crayeux : expérimentation (labo + terrain) & modélisation numérique), menée en parallèle sur l'AAC du champs captant Caix 3 (Picot-Colbeaux *et al.*, 2017). Cette étude, soutenue par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, est focalisée sur les mécanismes des flux des nitrates dans la zone non saturée. Elle vise notamment à développer un modèle conceptuel des transferts des nitrates dans un contexte géologique crayeux au travers de modèles couplés.



Figure 1 : Captages Grenelles et prioritaires du département de la Somme (source carto : DDTM 80)

2. Cadre de l'étude

2.1. DELIMITATION DU SECTEUR ETUDIE ET CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE

Les bassins versants des deux champs captants présents sur la commune de Caix (80) actuellement en exploitation (Caix 1 et 3) abritent une ressource en eau importante permettant d'alimenter six forages ayant une production moyenne annuelle de l'ordre de 3 millions de m³. Ils desservent une population d'environ 15 000 habitants et plusieurs industries agroalimentaires. Les deux champs captants sont gérés par le SIEP du Santerre et font actuellement l'objet d'une opération de reconquête de la qualité de l'eau suite à leur désignation comme captages « prioritaires » dans le cadre du Grenelle de l'environnement. Les surfaces des BACs sont respectivement de 32,5 km² pour Caix 1 et de 20,2 km² pour Caix 3 (Figure 2)

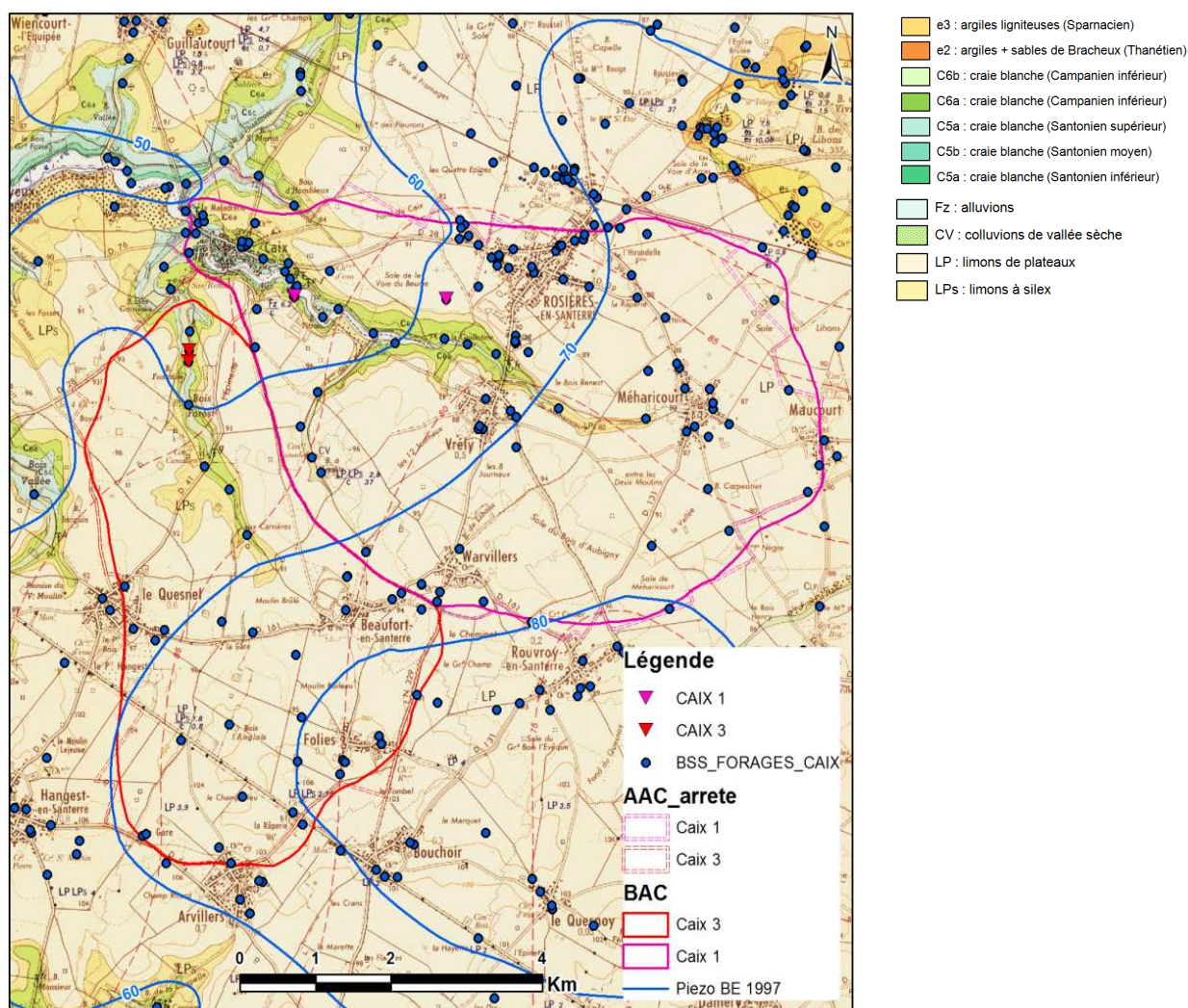


Figure 2 : Zones d'alimentation des champs captants Caix 1 et 3, piézométrie en basse eaux 1997 sur fond de la carte géologique imprimée du BRGM au 1/50 000.

Les champs captants sont implantés dans deux vallées sèches débouchant sur la Luce, affluent droit de l'Avre, elle-même affluent de la Somme. Les forages captent la craie, affleurante ou

faiblement recouverte par des limons (<1m d'épaisseur) tandis que sur les plateaux, la couverture limoneuse (limons des plateaux/limons à silex) varie entre 5 et 10 m d'épaisseur. La craie, très fracturée dans sa partie superficielle, paraît particulièrement transmissive et productive au centre des vallons (jusqu'à 300 m³/h d'après un test sur Caix 3). De plus amples informations sur la géologie locale sont fournies par Crastes de Paulet & Maton (2015).

L'écoulement régional souterrain est orienté globalement vers le nord-ouest, avec un drainage assuré par les vallées sèches et les captages. La nappe se situe à une profondeur inférieure à 5 m en vallée, et environ 15-30 m sur le plateau.

Le SIEP dispose respectivement de 2 et 4 captages d'eau potable sur les sites dits de « Caix 3 » et « Caix 1 » (les 2 ouvrages de « Caix 2 » ont été abandonnés en 1994 suite à une pollution en chrome et solvants chlorés). Caix 1 est le champ captant le plus ancien, construit en 1921 puis étendu en 1964. Caix 3, construit en 1991, n'est actif que depuis 1995.

Les forages de Caix 1, atteignant tous l'aquifère crayeux, ont les caractéristiques suivantes :

Tableau 1 - Caractéristiques des captages de Caix 1 (Source: BSS)

Indice BSS	Dénomination SIEP	Profondeur (m)	Longueur des crépines (m)	AAC
00632X0008/F1	F1.1	50	39	Caix 1
00632X0058/F2	F1.2	55	44	Caix 1
00632X0010/F	F1.3	50	39,7	Caix 1
00632X0118/F1-4	F1.4	40	29,7	Caix 1

2.2. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN NITRATES

Depuis les années 1970, on constate une augmentation des concentrations en nitrates dans les captages, dépassant à plusieurs reprises le seuil de potabilité fixé 50 mg/L.

Depuis 1990, Caix 1 présente des teneurs en nitrate supérieures à la norme de potabilité au cours des années 1993, 1994, 2002 et 2003, avec une pointe à 60 mg/L en 2002 (Figure 3). Pour les années 2005 à 2009, la concentration en nitrates reste inférieure au seuil de potabilité mais toujours supérieures à 40 mg/L (Rapport annuel du prix et de la qualité de l'eau, SIEP du Santerre, 2009).

Entre 1995 et 2009, Caix-3 présente une teneur en nitrate comprise entre 20 et 50 mg/L. La concentration en nitrates a connu un pic en 2001, où le seuil de potabilité a été pratiquement atteint. Depuis, cette concentration tend à baisser et se stabilise autour de 25 mg/L.

Il est à noter que ces pics de concentrations correspondent à des années 2001 et 2002 qui sont des années de très hautes eaux concernant le niveau piézométrique de la nappe de la craie.

Caix 1 et 3 montrent également, ponctuellement, la présence de certains produits phytosanitaires, les concentrations restant cependant très en dessous des seuils critiques.

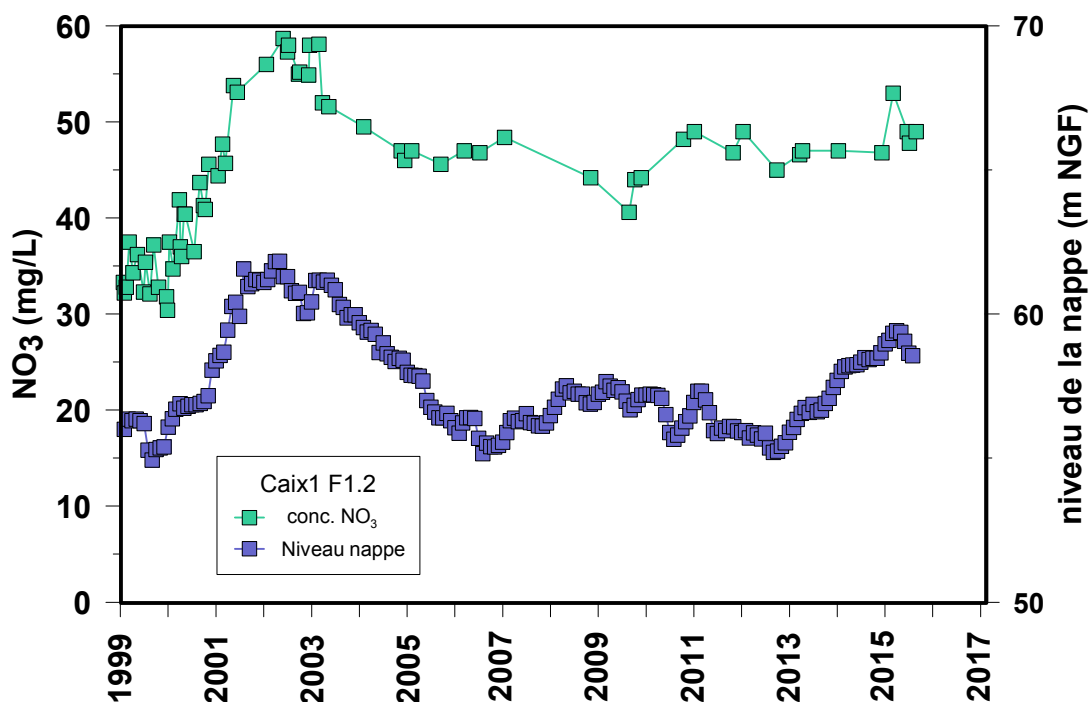


Figure 3 : Evolution des teneurs en nitrates et du niveau de la nappe à Caix 1 (F1.2)

2.3. SOURCES POTENTIELLES DE POLLUTION ET CHOIX DES SOURCES ANALYSEES

La synthèse suivante se base pour l'essentiel sur le rapport BRGM de Crastes de Paulet & Maton (2015).

2.3.1. Agriculture

Depuis plusieurs dizaines voire centaines d'années, le Santerre est connu comme une région agricole particulièrement fertile. Actuellement, plus de 90 % du territoire est voué aux terres arables, hors périmètres d'irrigation. Les surfaces artificialisées sont constituées par un tissu urbain discontinu ne représentant que 8% du territoire d'étude [rapport ANTEA/A 62655]. Les surfaces boisées sont donc particulièrement réduites. D'après le même DTMP, le service Santé Protection Animaux et Environnement de la Préfecture de la Somme recense 17 Installations Classées Elevage dont 3 soumises à Autorisation dans le secteur d'étude.

D'après les discussions entre le BRGM et le SIEP, une grande majorité des exploitations sont en polyculture, dont celle de la pomme de terre et de légumes irrigués. L'élevage, essentiellement bovin lorsqu'il est présent, est très peu répandu sur les bassins versants de Caix 1 et 3.

Concernant les pratiques d'apports d'engrais (N, K...) et les traitements (produits phytosanitaires), le DTMP propose un diagnostic précis des pratiques.

2.3.2. Assainissement

Il existe actuellement 2 stations d'épuration, respectivement sur Caix (récupérant aussi les eaux usées de Guillaucourt) et Rosières-en-Santerre (raccordée également aux réseaux de

Harbonnières, Méharicourt et Vrély). Seules Harbonnières et Rosières-en-Santerre ont un réseau d'assainissement mixte (séparatif et unitaire), les autres communes sont en 100 % séparatif. Les rejets des 2 stations s'effectuent au niveau de l'OTEU (Ouvrage de Transport des Eaux Usées), qui rejoint le milieu naturel en aval des champs captants de Caix 1 mais aussi en amont des sources de la Luce. L'existence de plusieurs zones d'épandage de boues et de bassins d'infiltration a également été relevée.

Concernant l'assainissement non collectif, le taux de conformité des installations à l'échelle du territoire de la Communauté de Communes du Santerre était de l'ordre de 11% en 2012 (ANTEA, 2012). La majorité des systèmes observés correspondent à un puits de rejet avec ou sans traitement préalable.

2.3.3. Décharges

Ancienne décharge communale de Caix

L'ancienne décharge d'ordures ménagères de Caix (Craustes de Paulet & Maton, 2015), située à moins de 1 km en amont hydraulique des captages de Caix 1 (Figure 4, Figure 5), n'a pas été référencée comme une source potentielle de pollution dans les bases BASIAS et BASOL.

Dès 1996, des soupçons de pollution se sont portés sur l'ancienne décharge d'ordures ménagères. Suite à la réalisation d'un piézomètre de 21 m de profondeur (ouvrage 00632X107), le bureau d'étude ANTEA a mis en évidence une concentration de 76 mg/L en NO₃ à proximité immédiate de la décharge (Comon, 1996). Au niveau d'un autre piézomètre situé 300 m en aval de ce dernier, la concentration chutait à 22 mg/L. Il est à noter que des concentrations anormales en Na, K, SO₄ et Cl ont également été relevées, mais qu'aucune trace d'hydrocarbures ou de métaux lourds n'avaient été retrouvée (Comon, 1996). Le rapport concluait donc que la pollution était géographiquement limitée.

Entre 2008 et 2014, le SIEP a échantillonné l'eau du piézomètre 00632X00107 et celle de 2 piézomètres respectivement placés en amont et en aval hydraulique. La concentration en nitrates dans le piézomètre bordant la décharge s'est avérée systématiquement élevée mais relativement stable au cours du temps : 68 - 79 mg/L. Dans le piézomètre 00632X0062/P4 (en amont hydraulique), la concentration en nitrates est passée de 44 à 54 mg/L entre 2012 et 2014.

Entre 2011 et 2013, des analyses ont révélé la présence dans le piézomètre proche de la décharge de : 1,1-dichloréthylène, 1,1,1-trichloroéthane, 1,1,2-trichloroéthène, trichloréthylène, tétrachloroéthylène et chloroforme dans des concentrations allant de 0,2 à 4,1 µg/L. La comparaison avec les concentrations relevées en amont et en aval indique une contamination localisée sur l'ancienne décharge.

Des pesticides, majoritairement des herbicides (atrazine, déséthyl-atrazine, lénacile, bentazone, glufosinate, glyphosate) et un fongicide (oxadixyl), ont été retrouvés de façon sporadique lors d'analyses d'eau issue des 3 piézomètres déjà mentionnés sans pour autant qu'une source principale dans l'ancienne décharge soit identifiée. Une concentration maximale a été obtenue avec la bentazone en 2013 pour le piézomètre aval : 0,079 µg/L.

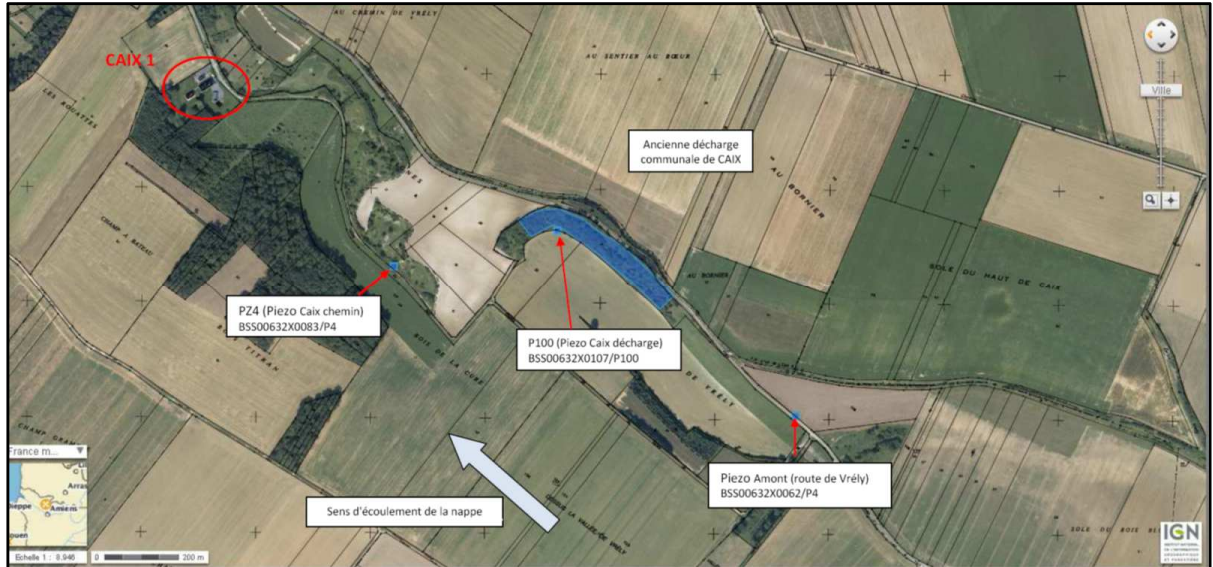


Figure 4 : Image satellite de la situation de l'ancienne décharge d'ordures ménagères de la Vallée de Vrély, des piézomètres d'observation et des captages Caix 1.

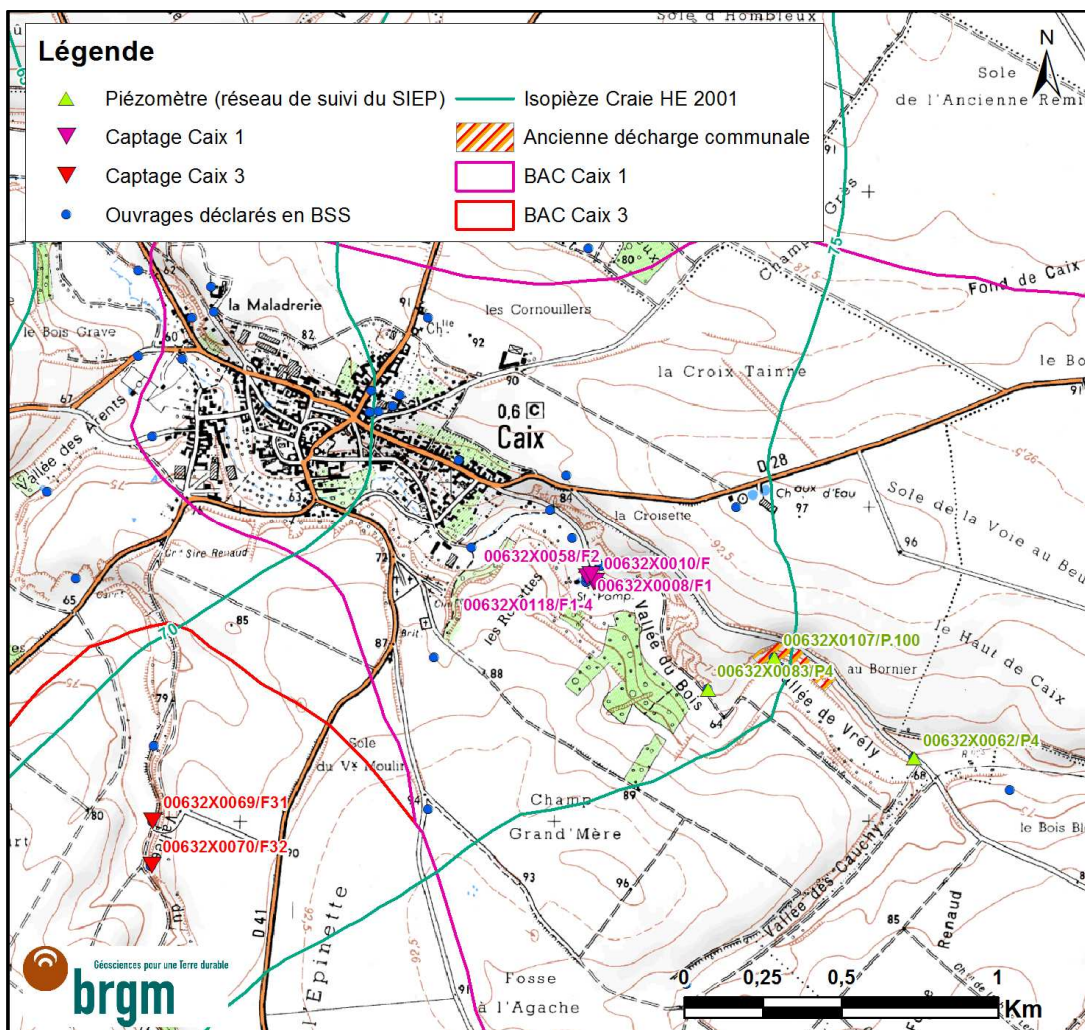


Figure 5 : Carte de la situation de l'ancienne décharge d'ordures ménagères de la Vallée de Vrély, des piézomètres d'observation et des captages Caix 1.

Décharge GURDEBECKE

L'installation de Stockage des Déchets Non Dangereux (ISDND) de Lihons, exploitée par Gurdebecke S.A., est située dans la partie S-O de la commune. Le relief y forme un léger thalweg long d'un peu moins de 1 km et orienté vers le S-O. Un peu plus loin, deux vallons très évasés (le *Sole de Rosières* et le *Sole de la Remise*) rejoignent la vallée centrale allant de Caix à Méharicourt (appelée le *Fond de Vrély*).

Un rapport du bureau d'études Archambault (Ferlan & Baron, 2012) concernant le contexte hydrogéologique du site indique les points suivants :

- le site fait partie du bassin versant hydrographique de la Luce (par l'intermédiaire de la vallée de Caix 1) ;
- la géologie au droit du site comprend, du haut vers le bas : un horizon limono-sableux, un horizon sableux, puis la craie sénonienne. Il n'y aurait donc pas d'aquifère perché *stricto sensus*, l'infiltration se faisant lentement depuis la surface jusqu'à l'aquifère de la craie ;
- d'après l'atlas hydrogéologique de la Somme (1978), le site se situerait à proximité de la ligne de partage des eaux souterraines, orientée suivant un axe NO-SE, entre les bassins de la Luce (S-O) et de la Somme (N-E). Des cartes piézométriques, réalisées à partir de 4 points de suivi en 1996, 2004 et 2009, montreraient des gradients orientés respectivement vers le N-O et le N-E.

2.3.4. Les munitions comme source de pollution diffuse potentielle

Comme le résumant Crastes de Paulet & Maton (2015), les alentours de Caix et Lihons faisaient partie d'une zone d'affrontements, qui a relativement peu bougé suite à la Bataille de la Somme : les forces alliées, en particulier françaises dans ce secteur précis, n'ont avancé que d'environ 1 km vers l'est entre juillet et novembre 1916. De nombreux témoignages de poilus détaillent les bombardements dans le secteur de Vrély, Caix, Rosières-en-Santerre...

De façon générale, le Santerre fait l'objet de découvertes régulières de munitions datant de la 1^{ère} Guerre mondiale, explosées ou non, lors de travaux publics et agricoles. En mars 2015, 1,6 t de munitions, principalement françaises et anglaises, de la 1^{ère} guerre mondiale ont été retrouvées sur le chantier d'un gazoduc du côté de Chilly (situé à moins de 10 km au SE de Caix). Plus au nord, à Allaines, 2,2 t de munitions allemandes de la 1^{ère} guerre mondiale ont été récupérées par les démineurs sur un autre chantier. Lors d'une réunion, des membres du SIEP ont confirmé que les agriculteurs locaux récupéraient régulièrement des munitions avec leurs engins agricoles.

D'après des informations recueillies dans le cadre d'un projet (en cours) d'inventaire national des sites d'activités liées aux pétardage et désobusage de munitions des 1^{ère} et 2^{nde} Guerres mondiales, ce type de sites n'a pas été référencé sur les bassins versants des captages de Caix. Les sites les plus proches seraient sur Braches (2 km au SO d'Hangest-en-Santerre) et Ablaincourt-Pressoir (1 km au NE de Lihons).¹

¹ **Remarque** : Depuis juillet 2015, le BRGM s'est vu confier par le MEDDE une mission d'inventaire des sites civils, militaires et industriels relatifs à des activités de fabrication / transport / stockage / utilisation / destruction de munitions datant des Guerres mondiales. Le rapport final relatif à cet inventaire devrait paraître au 1er semestre 2017, et fournir des données historiques plus précises sur le secteur d'étude.

2.3.5. Choix des points d'échantillonnage

La Figure 6 donne la localisation des points d'échantillonnage, le Tableau 2 précise la situation et le type des points. Le secteur étudié est partagé en deux parties, hydrogéologiquement bien distinctes : la vallée sèche de Vrély avec la craie affleurante ou sous une couverture peu épaisse, hydrologiquement en amont direct des captages, entre Caix et Méharicourt et (2) les « plateaux » topographiquement légèrement surélevés par rapport à la vallée de Vrély, avec une couverture limoneuse plus importante et une zone non saturée (ZNS) plus profonde.

Une première campagne d'échantillonnage a été effectuée du 09 au 10 septembre 2015. Elle a été complétée par une deuxième du 10 juillet 2016 (Tableau 2). Sur le terrain, les paramètres physico-chimiques suivants ont été déterminés: température, conductivité, pH, potentiel d'oxydo-réduction, oxygène dissous.

Tableau 2 : Points d'échantillonnage

Nom	N° BSS	Date	Situation
Pz route de Vrély	00632X0062/P4	09.09.2015	vallée vrély
Pz décharge Caix	00632X00107	09.09.2015	décharge
Pz chemin Caix	00632X0083/P4	09.09.2015	vallée vrély
Caix F1.4	00632X0118/FI-4	09.09.2015	captages
Caix F1.1	00632X0008/F1	09.09.2015	captages
Caix F1.3	00632X0010/F	09.09.2015	captages
Caix F1.2	00632X0058/F2	09.09.2015	captages
FA Taisne	00633X0090	10.09.2015	plateau
FA Maronet	00633X0133	10.09.2015	plateau
FA Desmis	00633X0127	10.09.2015	plateau
FA Wattel	00632X0090	10.09.2015	plateau
FA Deroo	00633X0135	10.09.2015	plateau
FA Limpens	00633X0123	10.09.2015	plateau
PZ Poulailier	00632X0095/PZPOUL	10.09.2015	plateau
Fossé Carimara drain agric.		07.07.2016	drain agricole
Décharge Gurdebecke, drain 2		07.07.2016	décharge
Ruckebush	00633X0149	07.07.2016	vallée vrély

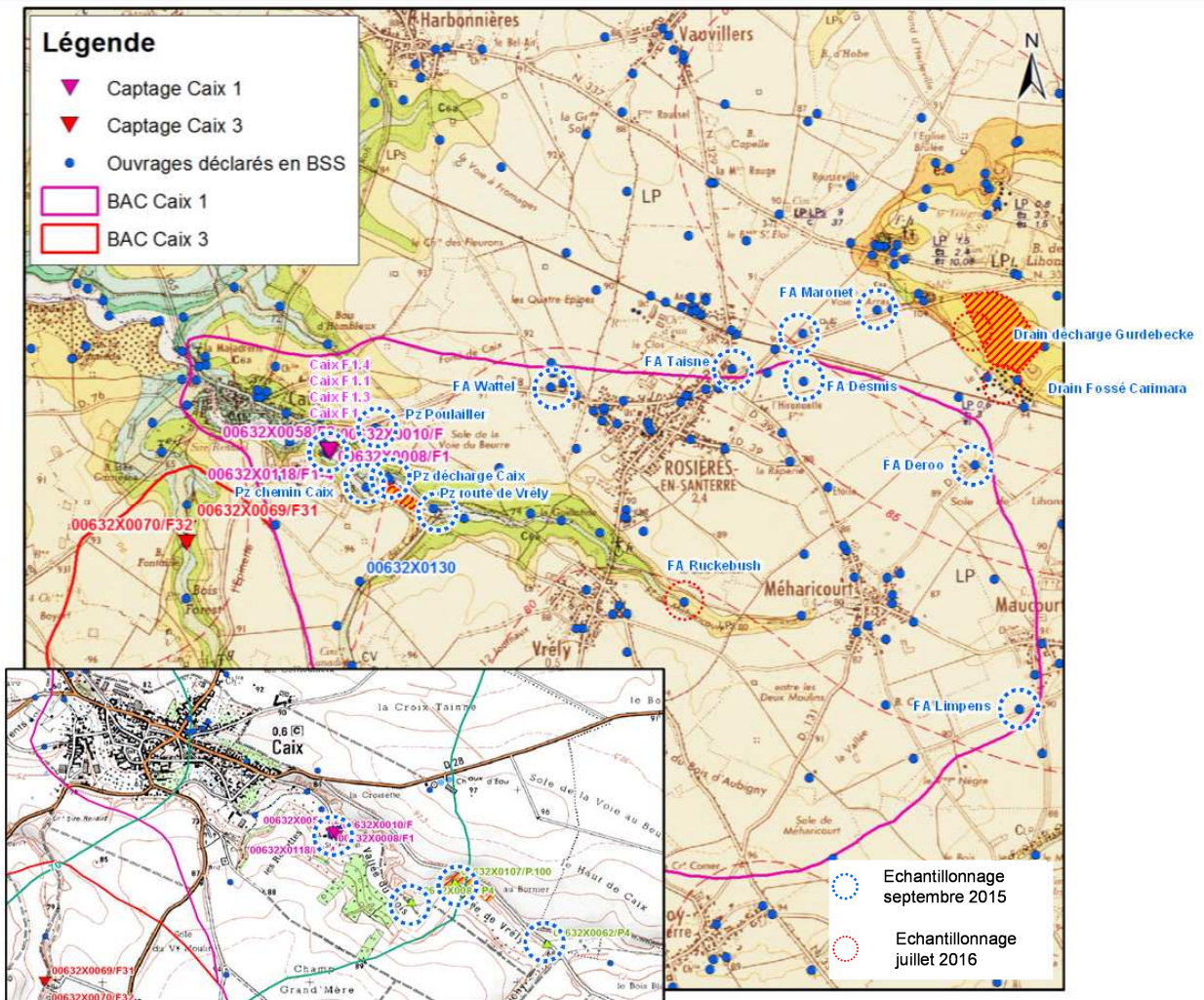


Figure 6: Localisation des points d'échantillonnage.

3. Outils appliqués

3.1. METHODOLOGIE

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 **d'origine** et celle de **l'historique** : l'eau souterraine a une origine, elle se recharge à un moment et à un endroit donné. Mais elle peut avoir été mélangée avec des eaux d'origines différentes, avoir partiellement changé de phase ou avoir interagi avec son environnement, c'est la notion de son historique. Il en est de même pour les espèces chimiques ou polluantes dissoutes dans l'eau.

En effet, les techniques isotopiques ne s'arrêtent pas aux éléments constitutifs de la molécule d'eau, elles permettent aussi un regard très précis sur certaines espèces dissoutes dans une eau naturelle. Outre la question de la pollution azotée qui est au centre de la présente étude, nous citons, à titre d'exemple le cas des sulfates : ils ont une source, telle que la dissolution de gypse (CaSO_4), le SO_2 atmosphérique ou encore l'oxydation de la pyrite (FeS_2). Mais les concentrations peuvent évoluer, par exemple par réduction microbienne des sulfates en H_2S et 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 : quelles sont les causes d'une salinisation progressive d'une ressource en eau qui la rend impropre à certains usages, 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 l'AAC de Caix nous avons sélectionné, outre la caractérisation chimique des eaux, les traceurs isotopiques suivants : isotopes stables de **l'azote**, de **l'oxygène**, les deux éléments constitutifs des nitrates (NO_3) ainsi que ceux du **bore**, co-traceur de certaines sources de pollution azotée. Dans les points en amont et aval de l'ancienne décharge communale de Caix ont été également analysés le **tritium** et les isotopes stables du **carbone**, ici appliqués comme traceurs spécifiques des eaux des décharges.

3.1.1. Isotopes de l'azote (^{15}N , ^{14}N) et de l'oxygène (^{18}O , ^{16}O) des nitrates (NO_3):

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). Les isotopes de l'azote sont un traceur intrinsèque du 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 provoquent un fractionnement isotopique qui modifie la signature d'origine. 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 nitrées produites par synthèse industrielle (engrais fertilisants),

- espèces nitratées provenant de l'oxydation des matières organiques liées aux activités humaines agricoles (fumier, lisier,...) et urbaines (effluents domestiques),
- nitrates synthétisés dans le sol par la minéralisation (puis nitrification) de la matière organique du sol.

Les rapports isotopiques de l'azote et de l'oxygène, constituants des nitrates, ont été utilisés de façon extensive pour distinguer ces diverses sources de l'azote dans les eaux superficielles et souterraines (Kendall *et al.*, 2007). 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 de processus de dénitrification naturelle dans la nappe ainsi que de processus de fixation-reminéralisation-nitrification dans le sol (Mengis *et al.*, 2001; Einsiedl & Mayer, 2006). La superposition de plusieurs sources, d'une éventuelle dénitrification et de processus secondaires peut rendre difficile une discrimination de l'origine de la pollution, mais cette ambiguïté peut être levée grâce à l'utilisation d'outils complémentaires.

Nitrates résiduels d'un processus de dénitrification : la dénitrification est un processus de réduction de l'ion nitrate en azote gazeux N_2 ou en N_2O en plusieurs étapes. Les liaisons chimiques établies par les isotopes légers (^{14}N , ^{16}O) sont plus facilement et plus rapidement brisées que celles entre les isotopes lourds (^{15}N , ^{18}O). Cet écart des forces de liaison est la cause d'une très légère différence de vitesse de réaction des deux isotopes lors de la dénitrification, ce qui induit un 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}N et le nitrate résiduel (non dénitrifié) s'enrichit en ^{15}N . De la même façon, ces nitrates résiduels seront enrichis en ^{18}O par rapport à l' ^{16}O léger. Ainsi pendant la dénitrification, alors que la concentration en nitrates diminue régulièrement, le $\delta^{15}N$ et le $\delta^{18}O$ du nitrate augmentent de façon systématique (Mariotti, 1986).

3.1.2. Isotopes du bore (^{11}B , ^{10}B)

Le bore est un élément 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. Les isotopes de bore ne sont pas fractionnés par les mêmes processus que l'azote ce qui est un atout quant à l'identification des sources de pollution. En effet, le bore se distingue comme traceur par sa forte solubilité et l'absence d'effet isotopique de processus comme les réactions d'oxydo-réduction (ex. dénitrification) qui affectent les rapports isotopiques des nitrates.

Les isotopes du bore sont, par contre, sensibles au pH, qui modifie la répartition entre les espèces dominantes d'acide borique non dissocié ($B(OH)_3$) 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 leur composition isotopique particulière du bore (voir le résumé de Vengosh, 1998 et Vengosh *et al.*, 1999), il a, en conséquence, été utilisé comme traceur dans le contexte de la caractérisation des pollutions agricoles (Komor, 1997; Leenhouts *et al.*, 1998; Kloppmann, 2003; Widory *et al.*, 2004; Widory *et al.*, 2005; Widory *et al.*, 2013; Kloppmann *et al.*, 2014; Kloppmann, 2015). La technique analytique est complexe et les isotopes du bore ne sont utilisés que par un nombre très restreint de laboratoires.

3.1.3. Estimation des temps de résidence des eaux souterraines par les teneurs en CFCs et SF₆

Généralement connus sous le nom de Fréons, les CFCs sont des gaz de synthèse utilisés dès les années 1930 dans les applications de réfrigération (CFC-12), comme agents gonflants et

dans les aérosols (CFC-11) et comme solvant pour le dégraissage (CFC-13). Après une évolution plutôt lente dans les années 50, les concentrations atmosphériques ont augmenté rapidement. A partir de 1990, avec l'application du protocole de Montréal, les concentrations atmosphériques des CFC ont commencé à stagner, puis diminuer. Ces gaz se sont répandus à l'échelle de la planète, ils se dissolvent dans les eaux d'infiltration et sont ensuite isolés de l'atmosphère dans les nappes. A l'instar des CFCs, l'hexafluorure de soufre (SF_6) est un gaz industriel, plus persistant que les CFCs et moins soumis à des contaminations locales et dont la courbe d'introduction dans l'atmosphère ne fléchit pas encore (Figure 7).

Connaissant les fonctions de l'introduction de ces gaz dans l'atmosphère, ainsi que leur solubilité dans l'eau, les concentrations mesurées dans une eau souterraine peuvent permettre de remonter, à l'aide de modèles analytiques (Figure 8), à l'instant où l'eau de recharge a atteint la nappe et ainsi estimer le temps de résidence moyen de l'eau dans la nappe (Figure 9). Ces estimations peuvent être perturbées par divers phénomènes, notamment la contamination par des sources locales ainsi que la biodégradation des traceurs mais ces effets sont facilement identifiables en combinant plusieurs traceurs (Figure 8). Les modèles de calcul « d'âge » choisis doivent être adaptés au mode de recharge de la nappe. A titre d'exemple, une nappe libre avec une recharge homogène sur toute sa surface conduit à un mélange « d'âges » à un point de prélèvement (Figure 9). Ces « âges » représentent les temps de transfert de l'eau entre le point de recharge et le point de prélèvement sur une multitude de chemins. Un volume prélevé contient donc des molécules d'eau qui ont parcouru des distances très différents et « l'âge » calculé est en fait un **temps de résidence moyen de l'eau dans la nappe en amont du point de prélèvement**.

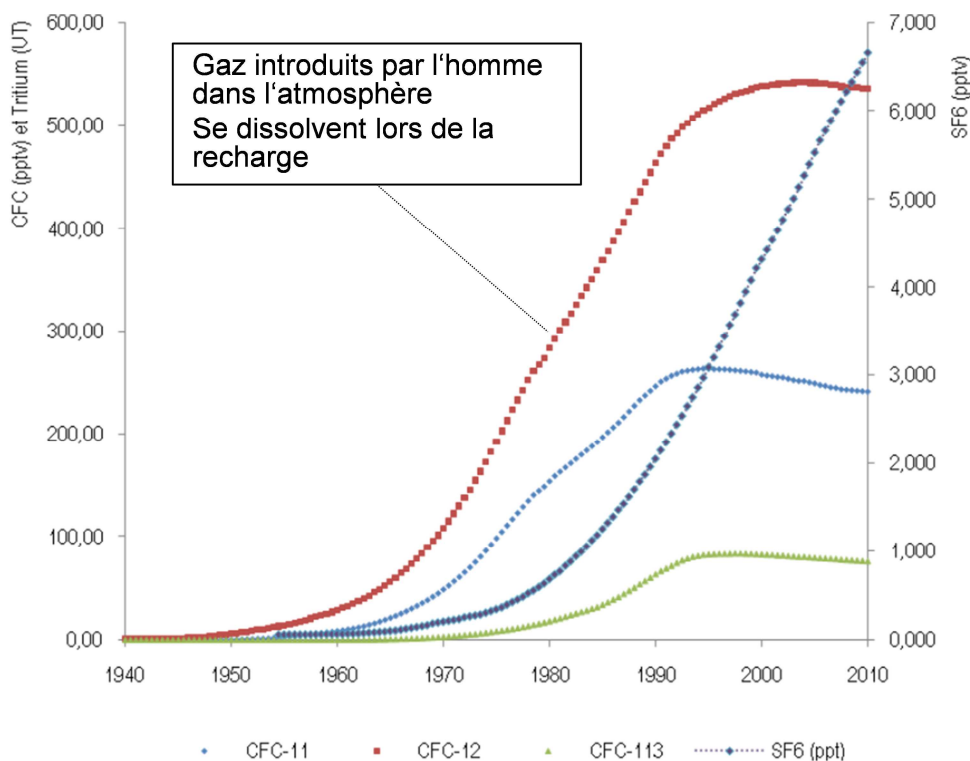


Figure 7 : Courbes des concentrations atmosphériques des gaz synthétiques depuis leur première émission par l'homme

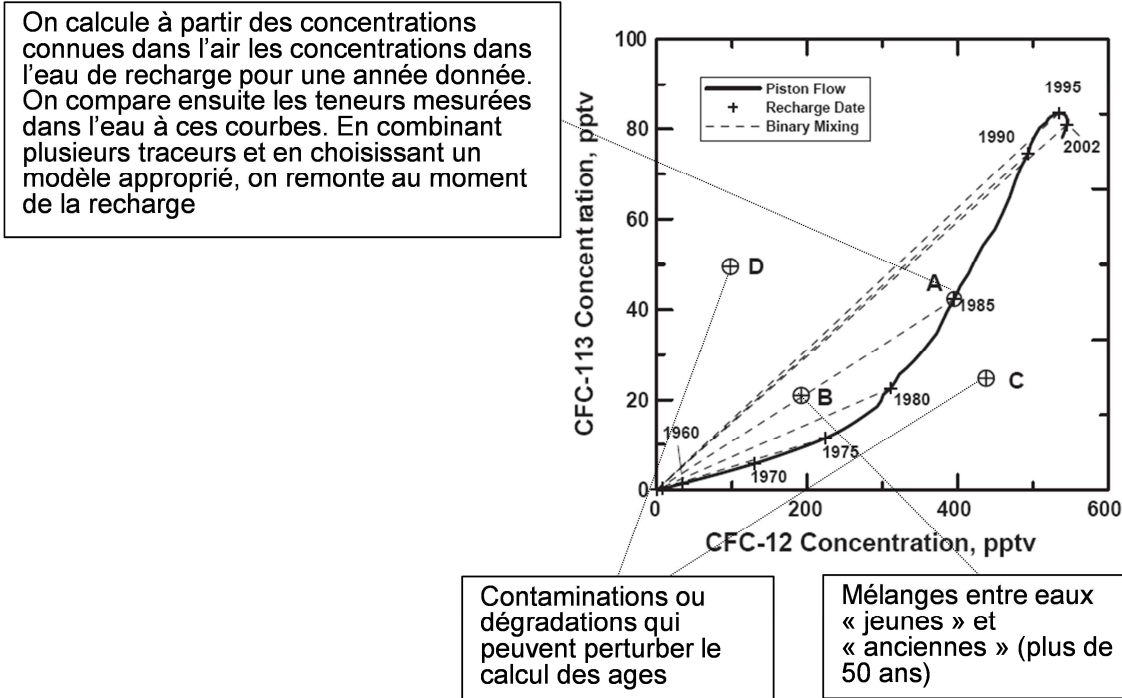


Figure 8 : Principe de l'estimation du temps de résidence à partir des teneurs en gaz atmosphériques (CFCs et SF₆)

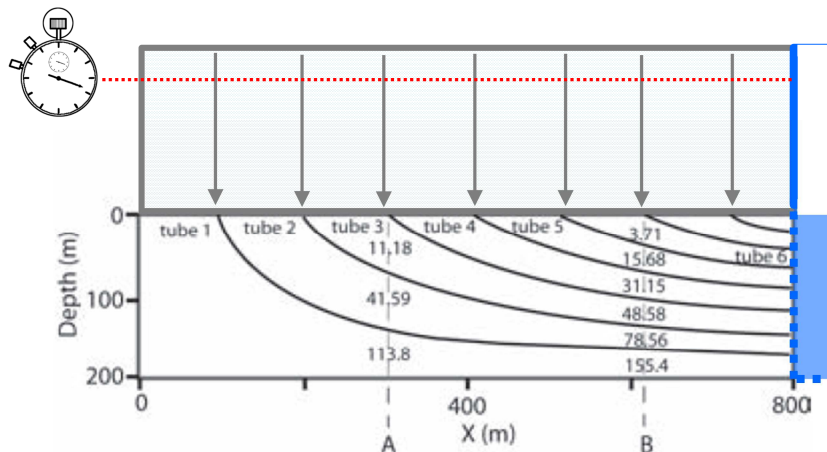


Figure 9 : Schéma d'un modèle de recharge correspondant à celui retenu pour la craie de la Somme : Recharge à travers une zone non saturée épaisse puis transfert sur des cheminements plus ou moins longs jusqu'à l'ouvrage prélevé. Le « déclenchement du chronomètre » correspond au moment où l'eau d'infiltration est isolée de l'atmosphère.

3.2. METHODES ANALYTIQUES

Les **paramètres physico-chimiques** ont été déterminés sur le terrain par des méthodes potentiométriques (**Eh, O₂, pH, conductivité**).

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

- chromatographie ionique (Dionex) selon NF EN ISO 10304-1 (juillet 2009) pour NO₃, SO₄, Cl,
- ICP-MS-AES pour Mg, Na, K,

- Analyse colorimétrique sur un système d'analyse discrète suivant la norme NF ISO 15923-1 pour NO₂ et NH₄,
- Titration/potentiométrie pour HCO₃, CO₃,
- ICP-spectrométrie d'émission pour Ca, K, Na, Fe, Mg

Les **éléments traces** ont été analysés par ICP-MS suivant NF EN ISO 17294-2 d'avril 2005.

Les **isotopes de l'azote (δ¹⁵N) et les isotopes de l'oxygène (δ¹⁸O) sur les nitrates** sont analysés par spectrométrie de masse à source gazeuse et à flux continu. Les eaux filtrées sont chimiquement purifiées par plusieurs étapes de passage sur des colonnes d'échange d'ions, de précipitation de chlorures, carbonates, sulfates et phosphates par ajout de AgCl et BaCl₂ (modifié d'après Chang *et al.*, 1999; Silva *et al.*, 2000). Des nitrates solides sont obtenus par lyophilisation sous forme d'AgNO₃. L'AgNO₃ solide est ensuite injecté dans des capsules d'argent dans un four à pyrolyse à graphite à 1450°C. Les gaz obtenus (CO et N₂) sont séparés par chromatographie gazeuse et analysés successivement par CF-IRMS (Thermo Scientific DELTA V). Les échantillons sont analysés en duplicats et l'erreur analytique reste, en général, inférieure à 0,6 ‰.

On exprime les rapports isotopiques par la notation δ, qui représente, en parts pour mille, l'écart relatif des rapports isotopiques par rapport avec un standard :

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

où R est le rapport isotopique.

Pour l'azote,

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

Le standard pour les isotopes stables de l'azote est l'azote atmosphérique (standard AIR).

Les **isotopes du bore (δ¹¹B)** 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 sous forme d'ion Cs₂BO₂⁺, 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).

Pour l'analyse des **isotopes du carbone (δ¹³C)**, le carbone inorganique total dissous (CITD) est extrait sous forme de CO₂ par acidification de l'eau avec H₃PO₄. Après purification, le CO₂ extrait sous vide est purifié avant d'être analysé par spectrométrie de masse en phase gazeuse (spectromètre utilisé MAT 252 -Finnigan/ Thermo avec double introduction -IRMS *dual inlet*). Le rapport isotopique ¹³C/¹²C est exprimé sous forme δ¹³C ‰ vs PDB.

Les **gaz, CFCs, SF₆, Ar et N₂** ont été analysés au Spurenstofflabor Dr. Oster à Wachenheim, Allemagne, par chromatographie gazeuse avec détection par capture d'électrons (Oster et al., 1996).

L'activité du **tritium** a été analysé dans par HYDROISOTOP GmbH, Schweitenkirchen, Allemagne par comptage β sur compteur à scintillation liquide après enrichissement électrolytique.

4. Résultats

4.1. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET ELEMENTS MAJEURS

Tableau 3 : Paramètres physico-chimiques mesurés obtenus sur les drains et eaux souterraines du secteur d'étude

Nom	N° BSS	Date	Situation	T	pH	Eh corr	conductivité à 25°C	O ₂	O ₂
				(°C)		(mV)	(µS/cm)	(% sat.)	(ppm)
Pz route de Vrély	00632X0062/P4	09.09.2015	vallée vrély	12	7	439.9	876	80	8.7
Pz décharge Caix	00632X00107	09.09.2015	décharge	12	6.9	390.5	943	71	7.7
Pz chemin Caix	00632X0083/P4	09.09.2015	vallée vrély	12	6.9	367.8	801	78	8.4
Caix F1.4	00632X0118/FI-4	09.09.2015	captages	11	7	401.4	820	77	8.5
Caix F1.1	00632X0008/F1	09.09.2015	captages	12	6.9	422.2	841	76	8.2
Caix F1.3	00632X0010/F	09.09.2015	captages	11	6.9	396.4	826	77	8.5
Caix F1.2	00632X0058/F2	09.09.2015	captages	11	7	370.4	842	76	8.2
FA Taisne	00633X0090	10.09.2015	plateau	12	7.1	334.1	1109	89	9.5
FA Maronet	00633X0133	10.09.2015	plateau	11	7.1	419.4	950	92	10.1
FA Desmis	00633X0127	10.09.2015	plateau	11	7.3	360.2	795	95	10.5
FA Wattel	00632X0090	10.09.2015	plateau	12	7.1	351.5	995	92	9.9
FA Deroo	00633X0135	10.09.2015	plateau	11	7.3	265.0	800	93	10.1
FA Limpens	00633X0123	10.09.2015	plateau	12	7.2	438.0	819	90	9.7
PZ Poulailler	00632X0095/PZPOUL	10.09.2015	plateau	12	7.1	350.0	698	88	9.5
Fossé Carimara drain agric.		07.07.2016	drain agr	16	7.9	373.2	851	91	8.3
Décharge Gurdebecke, drain2		07.07.2016	décharge	17	7.5	342.8	999	93	8.7
Ruckebush	00633X0149	07.07.2016	vallée vrély	12	7.1	328.4	797	68	7.4

4.2. RESULTATS CHIMIQUES

Tableau 4 : Résultats chimiques (composés majeurs) obtenus sur les drains et eaux souterraines du secteur d'étude

Nom	Ca	Mg	Na	K	HCO3	Cl	SO4	NO3	NO2	NH4
Limite de quantification (LQ)	0.5	0.5	0.5	0.5	10	0.5	0.5	0.5	0.01	0.05
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Pz route de Vrély	127.6	23.6	16.3	5.9	405	47	32	57	<LQ	<LQ
Pz décharge Caix	134.9	24	19.9	9.5	406	45.8	50.3	76.9	<LQ	<LQ
Pz chemin Caix	116.1	23.9	12.2	4.8	393	38.8	24.1	44.7	<LQ	<LQ
Caix F1.4	121.1	23.4	13.2	5.6	395	41.2	26.6	48.2	<LQ	<LQ
Caix F1.1	121.3	23.8	14.1	6	397	43	27.8	51.2	<LQ	<LQ
Caix F1.3	119.5	23.1	13.2	5.6	395	40.9	26.9	48	<LQ	<LQ
Caix F1.2	121.9	24.4	14.2	5.9	398	43.3	28.7	52	<LQ	<LQ
FA Taisne	151.9	19	43.9	1.5	365	128	52.9	61.2	0.01	<LQ
FA Maronet	126.2	22.8	9.9	29.6	348	85	37.5	52.6	<LQ	<LQ
FA Desmis	127.6	18.7	9.7	0.9	354	33.4	42.8	63.3	<LQ	<LQ
FA Wattel	156.8	16.9	13.1	2.4	426	52.8	24	64.6	<LQ	<LQ
FA Deroo	118.7	26	8.8	1.5	381	49.3	28.3	30.3	0.02	<LQ
FA Limpens	122.9	23.6	9.3	1.9	381	43.6	29.1	47.4	<LQ	<LQ
PZ Poulailier	115.3	14.4	9	0.8	355	36.6	15.2	26.5	<LQ	<LQ
Fossé Carimara drain agric.	138.2	18	20.7	4.5	340	63.7	70	35.5	0.11	<LQ
Décharge Gurdebecke, drain2	170.6	18.5	20	0.9	436	62	64.3	34.7	<LQ	<LQ
Ruckebush	118	26.8	14.5	5.5	391	36.7	33.1	45.7	<LQ	<LQ

* les chiffres en gras correspondent à des valeurs particulièrement élevées par rapport à la moyenne, le dégradé de couleurs visualise les concentrations en nitrates.

Tableau 5 : Résultats chimiques (éléments mineurs et traces) obtenus sur les drains et eaux souterraines du secteur d'étude

Nom	Ba	Be	CO3	COT	Cd	ClO4-	Co	Cr	Cu	F
Limite de Quantification (LQ)	0.05	0.01	10	0.5	0.01	0.5	0.05	0.1	0.1	0.1
	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l
Pz route de Vrély	33.8	< LQ	< LQ	0.6	< LQ	0.7	0.07	0.64	0.19	0.2
Pz décharge Caix	38.5	< LQ	< LQ	0.8	< LQ	0.6	0.07	0.37	0.13	0.2
Pz chemin Caix	33.3	< LQ	< LQ	0.6	< LQ	0.8	0.05	0.57	0.12	0.2
Caix F1.4	35.2	< LQ	< LQ	0.7	< LQ	0.7	0.06	0.64	0.61	0.2
Caix F1.1	33.7	< LQ	< LQ	0.7	< LQ	0.7	0.06	0.59	1.19	0.2
Caix F1.3	34.8	< LQ	< LQ	0.6	< LQ	< LQ	0.05	0.64	0.94	0.2
Caix F1.2	33.3	< LQ	< LQ	0.7	< LQ	0.5	< LQ	0.52	0.8	0.2
FA Taisne	36.2	< LQ	< LQ	1	< LQ	< LQ	0.09	0.76	0.31	0.2
FA Maronet	53.4	< LQ	< LQ	0.7	< LQ	< LQ	< LQ	1.58	0.1	0.2
FA Desmis	29.4	< LQ	< LQ	0.7	< LQ	0.6	0.05	0.71	0.12	0.2
FA Wattel	37.1	< LQ	< LQ	1.6	< LQ	< LQ	0.15	0.23	0.25	0.2
FA Deroo	34.6	< LQ	< LQ	0.5	< LQ	0.5	0.06	0.23	0.43	0.2
FA Limpens	31.1	< LQ	< LQ	0.7	< LQ	0.8	< LQ	0.93	0.16	0.1
PZ Poulailler	25.8	< LQ	< LQ	0.6	< LQ	< LQ	0.05	0.74	< LQ	0.1
Fossé Carimara drain agric.	37.6	< LQ	< LQ	2.1	0.02	< LQ	0.09	0.69	1.9	0.1
Décharge Gurdebecke, drain2	39.1	< LQ	< LQ	1.1	0.01	< LQ	< LQ	0.64	0.51	0.2
Ruckebush	36.5	< LQ	< LQ	0.6	< LQ	5.2	< LQ	0.45	0.37	0.2

Nom	Fe	Li	Mn	Ni	PO4	PTOT	Pb	SiO2	Sr	Zn
Limite de Quantification (LQ)	0.02	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.05	0.5	0.1	0.5
	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l
Pz route de Vrély	< LQ	2.84	< LQ	0.31	0.07	< LQ	< LQ	13.2	373	< LQ
Pz décharge Caix	< LQ	3.03	< LQ	0.34	< LQ	< LQ	< LQ	13.7	411	0.76
Pz chemin Caix	< LQ	2.58	< LQ	0.33	0.07	< LQ	< LQ	12.8	345	1.41
Caix F1.4	< LQ	2.54	< LQ	0.3	< LQ	0.05	0.07	12.8	341	2.03
Caix F1.1	< LQ	2.59	< LQ	0.29	< LQ	0.05	0.15	12.9	343	1.49
Caix F1.3	< LQ	2.53	< LQ	0.29	< LQ	0.05	0.09	12.7	336	2.05
Caix F1.2	< LQ	3.24	< LQ	0.27	< LQ	< LQ	0.1	13.2	346	1.73
FA Taisne	< LQ	2.53	4.61	0.2	0.07	0.07	< LQ	14.6	315	2.15
FA Maronet	< LQ	3.83	0.3	0.16	0.1	< LQ	< LQ	15.2	318	3.66
FA Desmis	< LQ	2.47	0.19	0.1	0.07	< LQ	< LQ	14.3	274	1.81
FA Wattel	< LQ	3.4	0.32	0.99	< LQ	0.1	0.06	13.7	346	6.6
FA Deroo	0.216	2.74	20.2	0.49	< LQ	0.13	0.05	13.5	357	2.92
FA Limpens	< LQ	2.56	0.24	0.22	0.06	0.75	< LQ	13.3	310	11.1
PZ Poulailler	< LQ	2.14	< LQ	0.33	< LQ	0.11	< LQ	12.6	253	0.72
Fossé Carimara drain agric.	< LQ	3.55	1.79	0.76	< LQ	0.08	< LQ	11.7	349	1.07
Décharge Gurdebecke, drain2	< LQ	2.88	0.24	0.32	0.05	0.12	< LQ	11.2	350	1.45
Ruckebush	< LQ	3.39	0.27	0.37	< LQ	0.06	< LQ	12.8	367	1.07

* les chiffres en gras correspondent à des valeurs particulièrement élevées par rapport à la moyenne

4.3. RESULTATS ISOTOPIQUES (O, H, N, B, SR)

Tableau 6 : Résultats isotopiques obtenus sur les drains et eaux souterraines du secteur d'étude

Nom	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$		$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$		$\delta^{11}\text{B}$		$\delta^{13}\text{C}$	
	‰ vs AIR	±	‰ vs SMOW	±	‰ vs NBS951	±	‰ vs PDB	±
Pz route de Vrély	5.2	0.5	2.9	0.5	8.95	0.3	-11.40	0.1
Pz décharge Caix	6.8	0.5	3.0	0.5	16.96	0.3	-10.90	0.1
Pz chemin Caix	5.4	0.5	2.7	0.5	7.72	0.3	-11.20	0.1
Caix F1.4	5.2	0.5	3.1	0.5	7.31	0.3	nd	nd
Caix F1.1	6	0.5	3.5	0.5	8.18	0.3	-10.00	0.1
Caix F1.3	6.3	0.9	2.4	0.5	7.46	0.3	nd	nd
Caix F1.2	6.4	0.5	3.8	0.5	9.37	0.3	-10.80	0.1
FA Taisne	4	0.7	3.8	0.6	1.19	0.3	nd	nd
FA Maronet	5.8	0.6	5.2	0.5	-2.17	0.3	nd	nd
FA Desmis	4.8	0.5	3.2	0.5	1.63	0.3	nd	nd
FA Wattel	5.6	0.6	2.9	0.5	9.46	0.3	nd	nd
FA Deroo	4.4	0.7	2.5	0.5	-3.84	0.3	nd	nd
FA Limpens	4.7	0.5	3.5	0.5	-0.59	0.3	nd	nd
PZ Poulailler	5.1	0.5	4.3	0.5	-1.10	0.3	nd	nd
Fossé Carimara drain agric.	6.7	0.5	5.5	0.6	7.19	0.3	nd	nd
Décharge Gurdebecke, drain2	6.5	0.6	4.6	0.5	8.54	0.3	nd	nd
Ruckebush	5.3	0.6	2.9	0.5	7.52	0.3	nd	nd

* les chiffres en gras correspondent à des valeurs particulièrement élevées par rapport à la moyenne, le dégradé de couleurs visualise les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$.

4.4. CONCENTRATIONS EN GAZ DISSOUS

Tableau 7 : Résultats obtenus sur les concentrations en gaz (CFCs, SF₆, Ar, N₂) dissous et Tritium dans les eaux souterraines du secteur d'étude

Nom	CFC-12		CFC-11		CFC-113		SF ₆		Tritium		Ar	N ₂
	±	±	±	±	±	±	±	±	±			
	[pmol/l]		[pmol/l]		[pmol/l]		fmol/l		UT		µmol/L	µmol/L
Pz route de Vrély	4.5	0.3	24	5	0.6	0.1	2.5	0.3	4.3	0.8	17.11	650
Pz décharge Caix	18	4	47	15	2.9	0.3	1.8	0.2	5.4	0.7	17.32	676
Pz chemin Caix	4.6	0.3	13	3	1.6	0.2	1.5	0.2	3.2	0.7	17.11	682
Caix F1.4	4	0.3	15	3	0.8	0.1	2.1	0.3	4.5	0.7	16.93	675
Caix F1.1	4.5	0.3	20	5	0.7	0.1	1.9	0.2	4.6	0.7	16.63	644
Caix F1.3	4	0.3	14	3	0.8	0.1	2.2	0.3	3.7	0.7	17.22	749
Caix F1.2	5.2	0.3	21	5	0.7	0.1	1.8	0.2	4.8	0.9	16.77	621
FA Taisne	2.4	0.2	5.4	0.6	0.6	0.1	1.8	0.2	8.8	0.9	17.37	689
FA Maronet	2.2	0.2	3.9	0.4	9	2	2.2	0.3	5.4	0.8	18.57	738
FA Desmis	1.8	0.1	29	6	0.27	0.05	1.1	0.2	6.1	0.9	18.01	727
FA Wattel	8.3	0.9	4	0.4	0.43	0.05	2.8	0.3	5	0.9	15.86	590
FA Deroo	2.3	0.2	3.6	0.4	0.36	0.05	2.3	0.3	5.8	1.2	17.6	702
FA Limpens	1.8	0.1	2.9	0.3	0.27	0.05	1.4	0.2	5.4	0.6	17.55	697
PZ Poulailler	2.2	0.2	3.7	0.4	0.35	0.05	1.7	0.2	4.6	0.8	17.4	662

5. Discussion

5.1. SITUATION ACTUELLE DE LA CONTAMINATION EN NITRATES

5.1.1. Vallée sèche

Les concentrations de nitrates sont relativement élevées et homogènes en aval de Méharicourt, (45 et 52 mg/L) à l'exception de la zone immédiatement en amont et au niveau de la décharge de Caix (57 mg/L pour le Pz route de Vrély, 77 mg/L pour le Pz de la décharge de Caix). L'anomalie au niveau de la décharge s'avère très localisée même si le piézomètre du chemin de Caix (00632X0083/P4) ne semble pas situé en aval direct de la décharge. Compte-tenu de la position de ce dernier, il est alors difficile de délimiter avec précision l'étendue de cette anomalie qui pourrait débiter en amont (57 mg/L au Pz route de Vrély) et s'étendre plus en aval sans pourtant atteindre, au même niveau de contamination, les captages, qui n'excèdent pas les 52 mg/L.

5.1.2. Plateaux

Au nord de Rosières-en-Santerre se situe une zone avec des forages agricoles montrant des teneurs en nitrates entre 53 et 65 mg/L. Les alentours de la décharge de Gurdebecke semblent moins concernés par la pollution azotée, les teneurs des drains, celui de la décharge et celui, agricole, de la Fossé Carimara se situant autour de 35 mg/L. La FA Deroo est dans la même gamme. On peut aussi noter les valeurs relativement basses du Pz du Poulailler (00632X0095/PZPOUL) avec 26,5 mg/L.

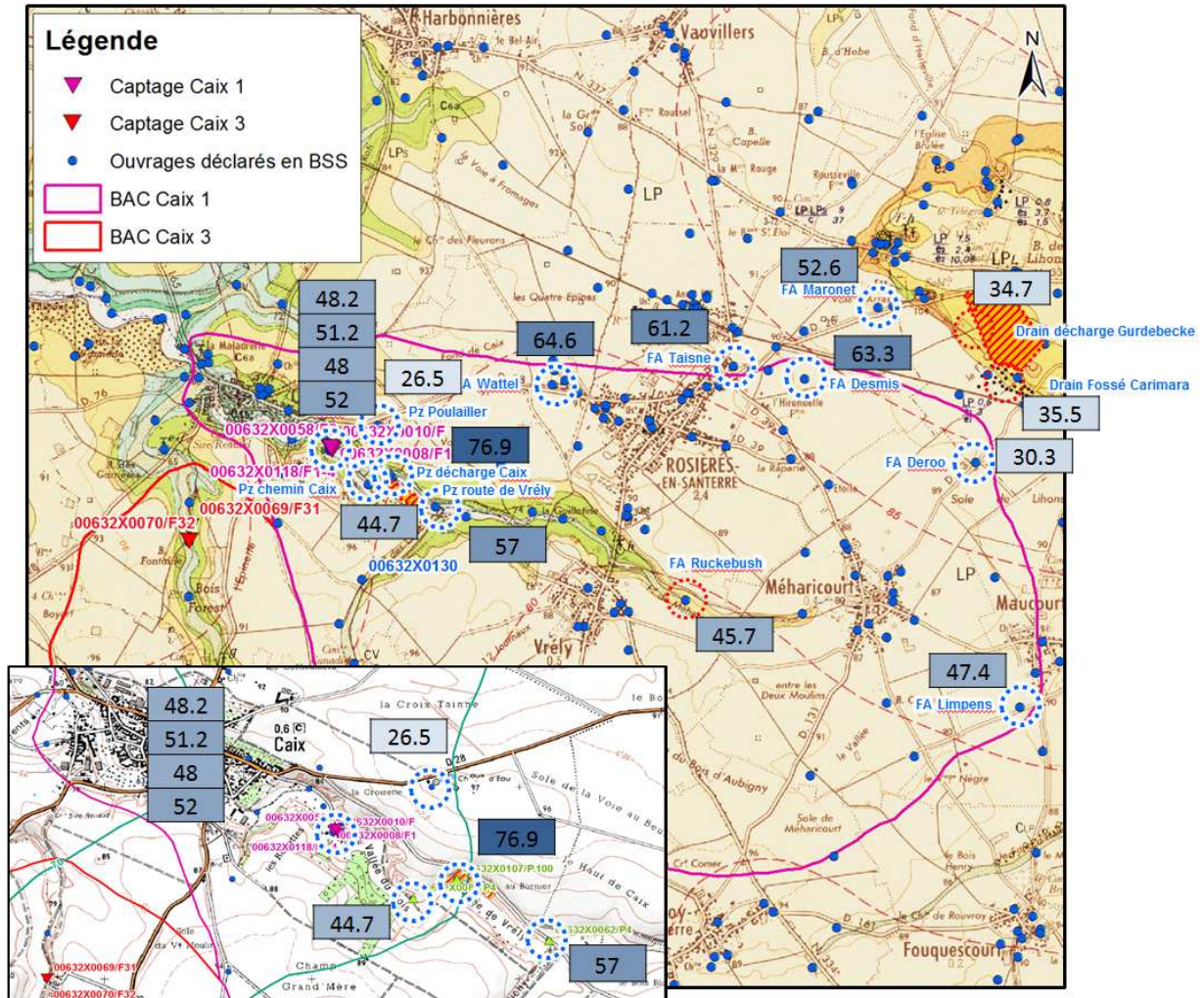


Figure 10 : Répartition des teneurs en nitrates (cercles bleus : campagne 09/2015, cercles rouges : campagne 07/2016)

5.2. CHIMIE DES EAUX

Une majorité des eaux superficielles et souterraines montrent une minéralisation modérée avec des conductivités électriques inférieures à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et des teneurs totales en espèces dissoutes (TDS) de 573 à 823 mg/L.

Les eaux sont toutes oxydantes avec des potentiels d'oxydo-réduction (Eh) positifs et des teneurs en oxygène dissous comprises entre 68% et 95% de la saturation, y compris pour les deux points d'observation des décharges.

Le faciès chimique (diagramme de Piper dans Figure 11) de l'ensemble des eaux est très homogène, il s'agit d'un faciès bicarbonaté-calcique typique pour des eaux issues d'aquifères carbonatés tels que la craie. Il convient de noter (Tableau 4) des particularités des forages agricoles FA Taisne et FA Maronnet : les deux sont plus concentrés que la moyenne en chlorures (128 mg/L et 85 mg/L), associés à des teneurs plus élevées de sodium (43,9 mg/L) dans le cas de FA Taines et en potassium (29,6 mg/L) dans le cas de FA Maronnet.

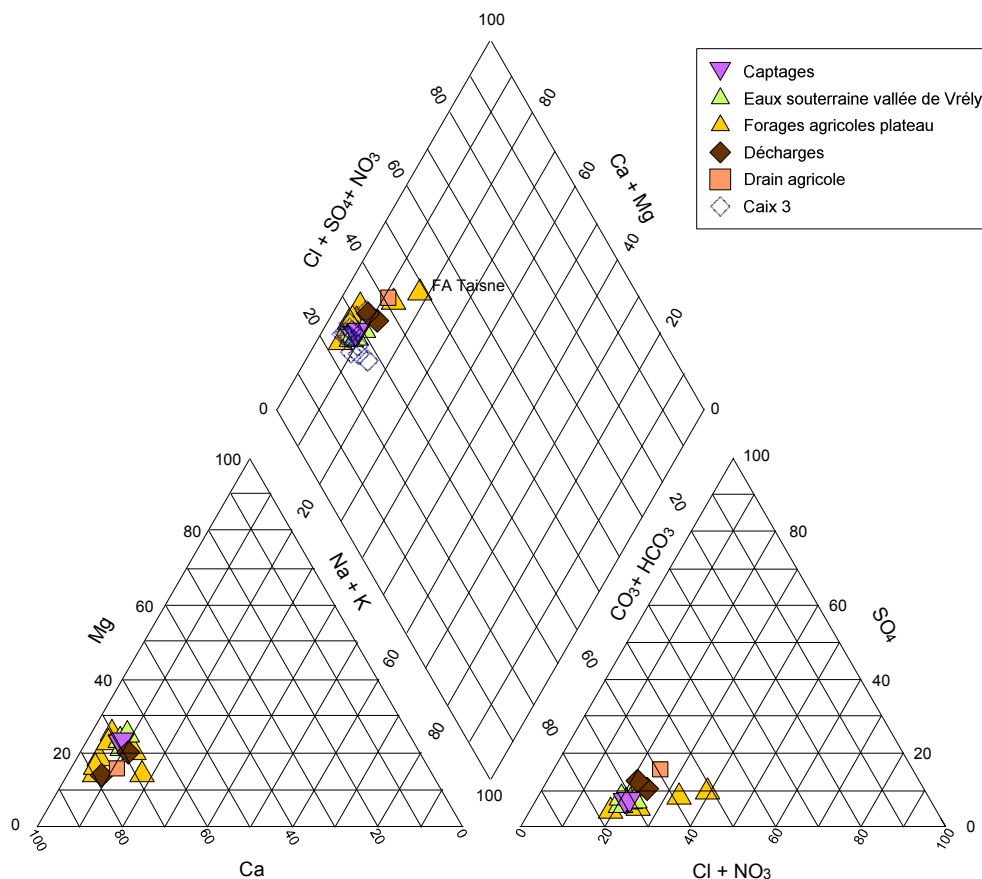


Figure 11: Diagramme de Piper des eaux souterraines du secteur d'étude. Pour comparaison, sur le losange cations-anions, les compositions des eaux de Caix 3 (Picot-Colbeaux *et al.*, 2017)

5.3. ORIGINES ET TRANSFORMATIONS DE L'AZOTE LORS DU TRANSPORT

5.3.1. Les isotopes de l'azote (NO₃) : traçage direct de la pollution azotée

Comme évoqué en chapitre 3.1, les isotopes de l'azote et de l'oxygène sont des traceurs dits « intrinsèques » de la pollution en nitrates : ils sont transportés de la même façon et à la même vitesse que le contaminant. Lors des transformations des nitrates par différents processus dans le sol, dans la zone non saturée et dans la nappe, les rapports isotopiques changent de façon caractéristique. Les sources initiales peuvent alors devenir plus difficile à identifier, mais il est possible de mieux comprendre si et où l'azote est stocké et comment il est transporté jusqu'à la nappe.

Les valeurs du $\delta^{15}\text{N}$ pour les drains (Fossé Carimara et décharge Gurdebecke) et pour eaux souterraines du plateau et de la vallée de Vrély se situent dans une gamme très étroite de +4,0 à +6,8 ‰ vs. AIR (Figure 12). Ces valeurs sont comparables avec celles mesurées dans des études antérieures, dans le Haut-Rhin (Kloppmann, 2003; Kloppmann *et al.*, 2014) et en Bourgogne (Kloppmann, 2015). La comparaison avec les signatures des sources primaires (partie droite de la Figure 12) montre que les eaux de l'AAC de Caix 1 se situent à la limite de deux domaines, celui des **sources organiques**, avec des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ supérieures à +5 ‰, tels que les fumiers ou lisiers mais aussi l'urée de certains fertilisants et les eaux usées domestiques, et celui des **sources minérales** (engrais minéraux contenant nitrates ou ammonium ou les deux). On observe de légères différences avec des signatures plus proches de +7 ‰ pour les deux décharges et le drain de la Fossé Carimara ainsi que pour deux des

quatre captages (1.2 et 1.3) et des valeurs inférieures à +5‰ pour certains forages du plateau, les premières tendant donc vers une origine plutôt organique, les dernières plutôt vers un pôle minéral sans qu'une distinction univoque soit possible.

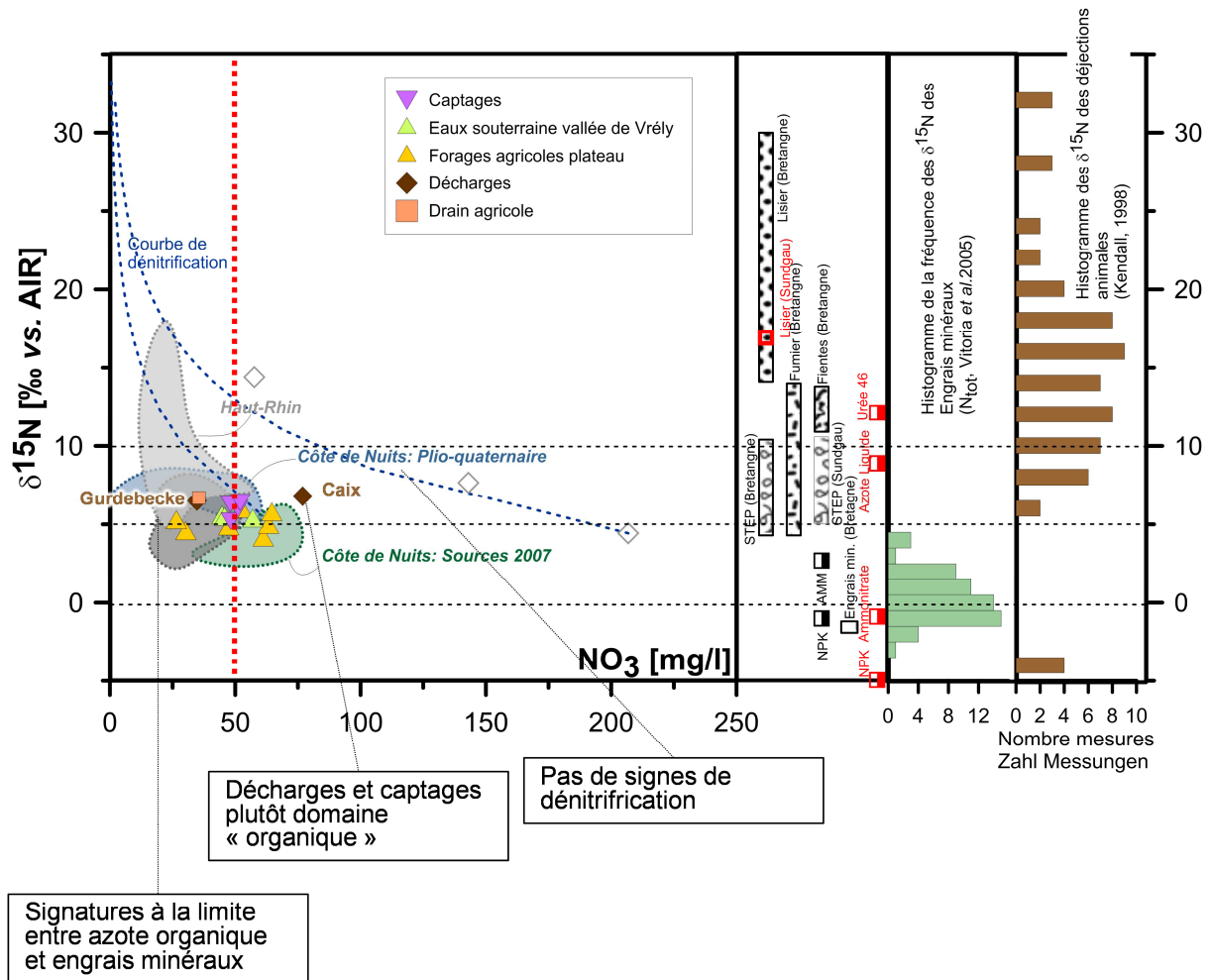


Figure 12 : Rapports isotopiques ($\delta^{15}N$ exprimés en ‰ vs. AIR) de l'azote dissous versus les teneurs en nitrates dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (études BRGM et données bibliographiques). Explications des modèles de dénitrification (courbes pointillées) dans le texte (chapitre 5.3.3.)

5.3.2. Quels sont les processus de stockage, de transformation et de transport de l'azote vers la nappe ?

La combinaison des isotopes de l'azote avec les isotopes de l'oxygène permet en principe une meilleure discrimination entre les nitrates d'origine organique et minérale (Figure 12). Il apparaît que la composition isotopique de l'ensemble des points analysés, est très homogène, aussi bien pour l'oxygène, avec des valeurs variant entre +2,4 et +5,5 ‰, que pour l'azote. Aucun des points ne montre la signature caractéristique de fertilisants minéraux contenant l'azote sous forme de nitrates. L'ensemble des points se situe à la limite des domaines des nitrates issus de la nitrification d'ammonium (fertilisants, sol) selon $NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$ et ceux issus de la minéralisation et nitrification d'azote organique (fertilisants organiques ou eaux usées domestiques).

L'absence totale des signatures des fertilisants minéraux contenant des nitrates (NPK, Ammonitrate...), alors que nous avons d'autres indicateurs de la présence de fertilisants minéraux (voir chapitre sur les isotopes du bore, chapitre 5.3.4), nous fait penser à une **modification et homogénéisation du signal d'entrée par des processus dans le sol**. En effet, certaines études de terrain (ex. Einsiedl & Mayer, 2006), ou expérimentales (Mengis *et al.*, 2001, Sebilo *et al.*, 2013) suggèrent qu'une partie significative de l'azote des fertilisants minéraux appliqués en excès sur des sols agricoles est d'abord **immobilisée** sous forme d'azote organique, soit par les bactéries du sol, soit sous forme de débris végétaux. Il est ensuite **minéralisé** pour former de l'ammonium NH_4^+ plus **nitriqué** en nitrate (via des nitrites) selon $NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$. C'est majoritairement ce nitrate « secondaire » qui est finalement lessivé et transporté vers la nappe.

L'oxygène des nitrates produits par la nitrification d'ammonium est généralement considéré comme étant dérivé à un tiers de l'oxygène atmosphérique dissous et à deux tiers de l'oxygène de l'eau selon :

$$\delta^{18}O_{NO_3} = 2/3 (\delta^{18}O_{H_2O}) + 1/3 (\delta^{18}O_{O_2}) \text{ (Kendall et al., 2007 et références citées)}$$

Connaissant la composition moyenne de la recharge efficace (moyenne de la nappe avec $\delta^{18}O$ d'environ -7.2 ‰ pour le département de la Somme, Millot *et al.*, 2010) et celle de l'oxygène de l'air (+23,5 ‰), on obtient un $\delta^{18}O_{NO_3}$ de +3,0 ‰, proche de la valeur médiane de +3,2 ‰ observée pour l'ensemble des valeurs. La Figure 13 montre cette valeur théorique (ligne pointillée verte).

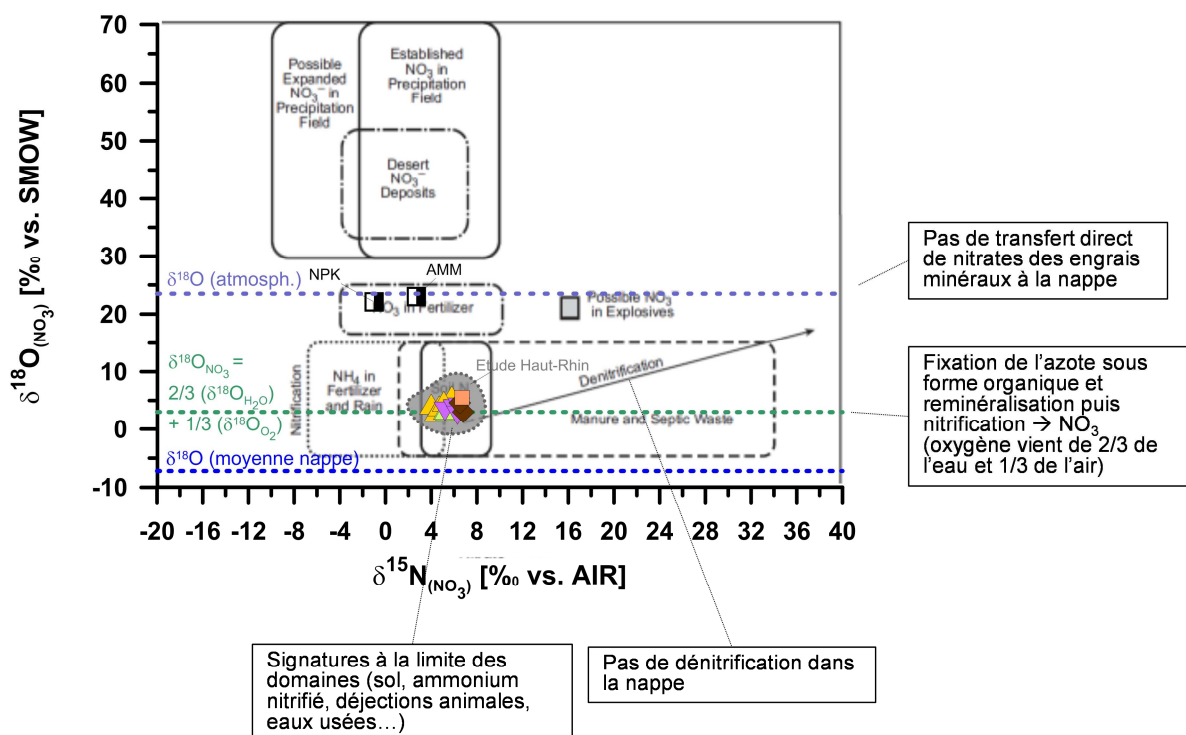


Figure 13 : Rapports isotopiques de l'azote ($\delta^{15}N$) et de l'oxygène ($\delta^{18}O$) des nitrates dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié. Comparaison avec les signatures de différentes sources d'azote (Kendall *et al.*, 2007).

Nous observons donc les signes d'une fixation de l'ensemble de nitrates dans le sol, quelle que soit leur origine, avant l'exportation vers la nappe. Cette observation a des implications importantes sur la vitesse des transferts de l'azote vers les captages. Une étude d'importance majeure (Sebilo *et al.*, 2013) a été menée dans un contexte géologique tout à fait comparable à celui de Caix, sur des sols crayeux près de Chalons en Champagne. Deux monolithes de sol non perturbé de dimensions de 2x2x2 m ont été isolés et équipés pour être utilisés comme lysimètres. Une seule application d'un fertilisant minéral marqué isotopiquement (artificiellement très enrichi en ¹⁵N) a été effectuée en 1982. Ces lysimètres ont été par la suite cultivés normalement avec une rotation betteraves/pois/blé d'hiver et une application adaptée de fertilisants non marqués.

Après 27 ans de culture continue, 12-15% de l'azote de cette unique application de fertilisant marqué sont encore présents dans le sol sous forme d'azote organique, 61-65% avait été absorbés par les cultures et 8-12% ont été exportés vers la nappe. Les auteurs estiment qu'une élimination complète de ce stock durera un siècle.

L'immobilisation des nitrates dans le sol sous forme d'azote organique, comme nous avons pu la mettre en évidence via les isotopes de l'oxygène des nitrates, augmente donc considérablement le temps de résidence de l'azote dans le système sol-ZNS-nappe et se rajoute au temps de transfert dans la zone non saturée et dans la nappe (voir chapitre 5.4). Ceci a un impact important sur le temps de réponse du bassin par rapport à des mesures correctives visant à réduire l'excès en nutriments.

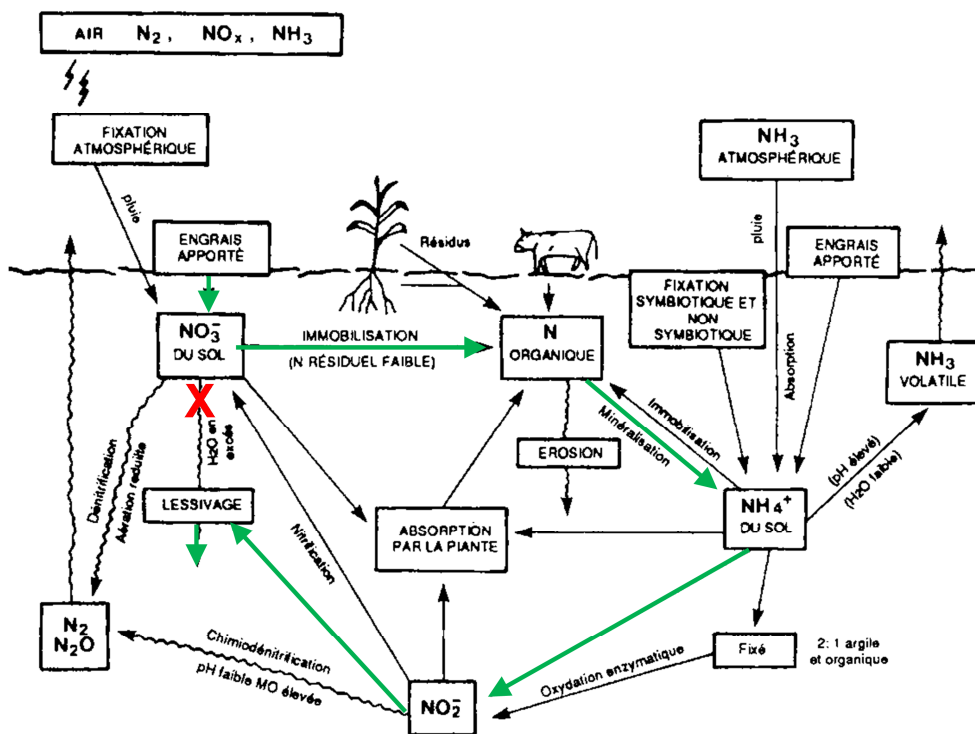


Figure 14 : Concept des transformations et du transport de l'azote dans le sol de l'AAC de Caix.

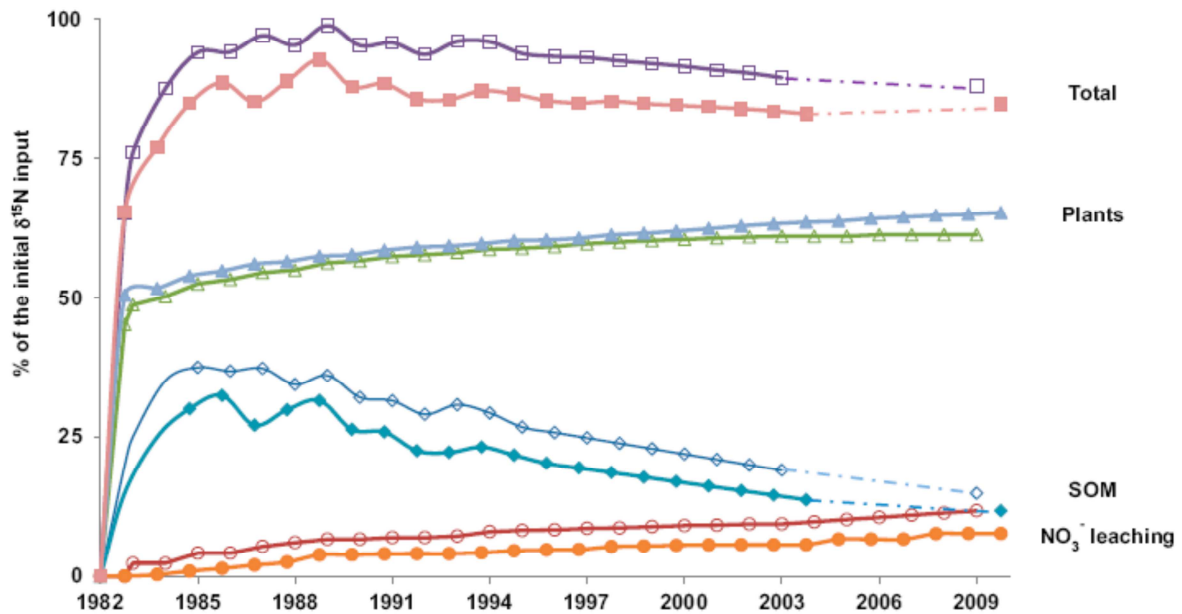


Figure 15 : Budget de l'azote issu de l'application unique d'un fertilisant minéral marqué pour les plantes, la matière organique du sol (SOM) et le lessivage vers la nappe (NO_3^- -leaching) pour deux lysimètres (symboles ouverts et fermés) sur sol crayeux sur 27 ans (Sebilo *et al.*, 2013).

En conclusion nous pouvons dire que :

- Les signatures isotopiques des nitrates se situent à la limite des signatures « organiques » (fertilisants organiques, urée ou eaux usées) et « minérales » (fertilisants minéraux contenant, à part variable, de l'azote sous forme nitrates et ammoniacale) ;
- Nous n'observons pas de transfert direct et rapide de nitrates issus du lessivage de fertilisants minéraux (sous forme nitrates) vers la nappe ;
- L'ensemble de l'azote en excès, qu'il soit issu de fertilisants minéraux ou de matière organique semble passer par des processus de fixation, minéralisation et nitrification dans le sol avant d'être lessivé vers la nappe. Ces processus devraient augmenter le temps de résidence de l'azote dans le sol pour un temps indéterminé ;
- Il n'y a pas de signe de dénitrification dans les signatures isotopiques des nitrates (voir le chapitre 5.3.3 suivant).

5.3.3. Existe-t-il des mécanismes d'atténuation naturelle des nitrates sur l'AAC ?

Nous avons utilisé différents indicateurs des processus de dénitrification qui pourraient atténuer la pollution azotée via une transformation partielle de l'azote en azote gazeux N_2 ou N_2O . De tels processus ont été mis en évidence dans un certain nombre de bassins versants en France et à l'étranger (Pauwels *et al.*, 2000, Widory *et al.*, 2004, Widory *et al.*, 2013).

La première indication sur l'existence de conditions qui favoriseraient la dénitrification dans l'aquifère sont les paramètres d'oxydo-réduction, à savoir le taux d'oxygène dissous et le potentiel redox (Eh). Les taux d'oxygène dans la nappe varient entre 68% et 93% du taux de saturation (Tableau 3) et les valeurs Eh entre 265 et 440 mV. Ces valeurs sont typiques pour une nappe bien oxygénée, un milieu oxydant qui ne favorise pas la dénitrification.

Le deuxième indicateur est représenté par les teneurs en gaz dissous : azote (N_2) et argon (Ar). Le dernier n'est, en tant que gaz noble, nullement affecté par des réactions chimiques dans la nappe et varie uniquement par des processus chimiques (équilibre avec l'eau, entrainement et dissolution de bulles d'air dans la zone non saturée appelé « excès d'air »). En comparant les deux gaz dissous (Figure 16), nous pouvons estimer tout excès d'azote venant d'une dénitrification éventuelle. La quasi-totalité des points s'explique par l'équilibre de l'eau souterraine avec l'air du sol lors de l'infiltration auquel s'ajoute, à des proportions variables, de l'excès d'air. Seuls les captages montrent une légère déviation de ce schéma notamment Caix 1.2 qui pourrait indiquer un apport d'azote par dénitrification où alors une température de recharge plus élevée que la température moyenne de 11°C , ce qui est peu probable.

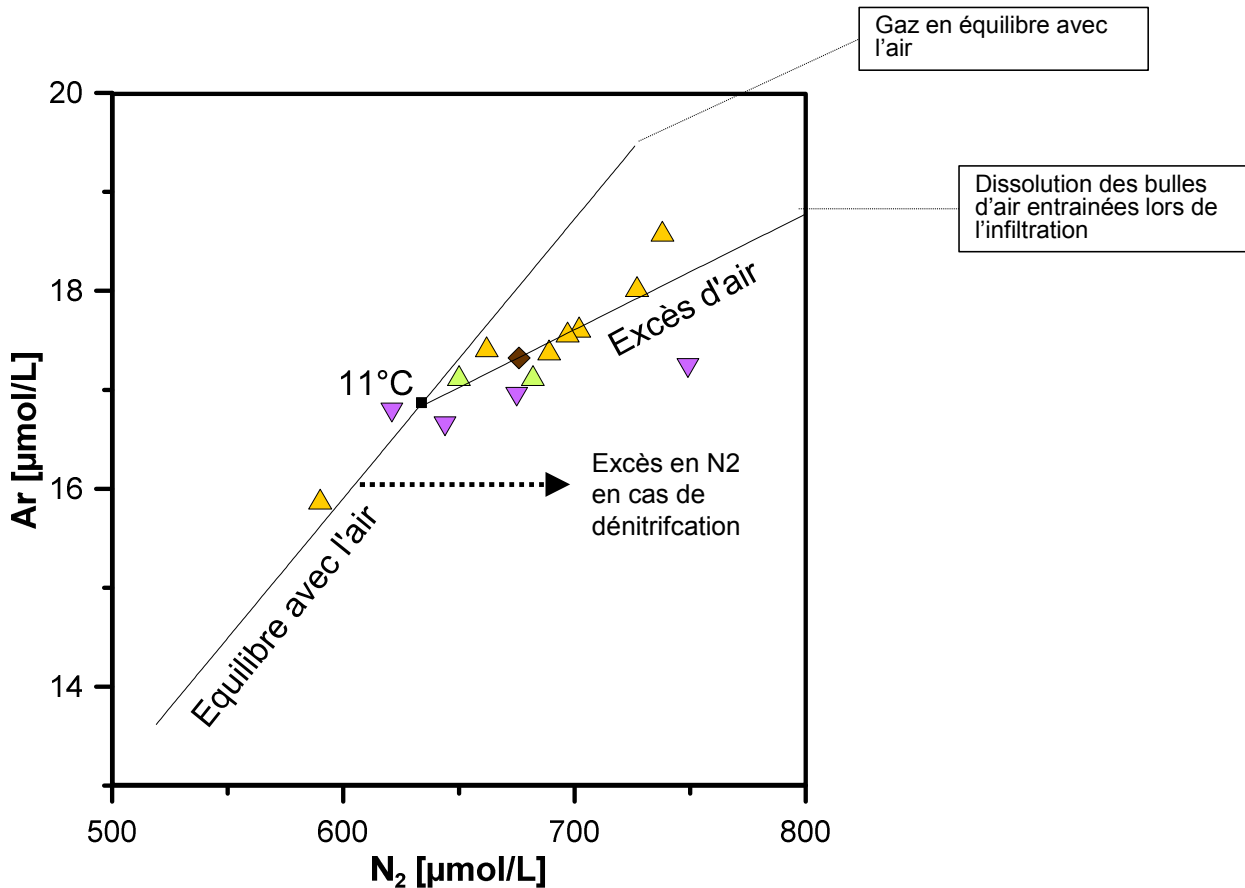


Figure 16 : Teneurs en argon et azote gazeux dissous dans les eaux souterraines de l'AAC de Caix.

Le troisième indicateur est représenté par sont les isotopes de l'azote et de l'oxygène des nitrates. Comme souligné dans le chapitre 3.1.1, la dénitrification bactérienne favorise l'azote et l'oxygène isotopiquement léger qui se transforme préférentiellement en gaz (N_2 ou N_2O), laissant les nitrates résiduels enrichis en isotopes lourds. Ce processus devrait faire évoluer la composition isotopique des nitrates sur des droites caractéristiques de pente 1 à 2 dans le diagramme $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 13). Il paraît évident, que, compte-tenu de l'homogénéité des signatures pour l'ensemble des eaux, qu'aucune dénitrification significative ne peut être mise en évidence.

En conclusion, les conditions géochimiques dans la nappe ne favorisent pas une dénitrification et nous n'avons pas d'indication d'un tel processus dans les signatures isotopiques des nitrates à l'échelle du bassin de Caix 1. Cette conclusion paraît importante en matière de gestion de la

ressource puisqu'aucune atténuation naturelle de la pollution en nitrates ne peut être espérée au niveau de l'AAC.

5.3.4. Isotopes du bore : Quel est le rôle respectif des sources agricoles et des eaux usées ?

Les isotopes du bore (rapport ^{11}B vs. ^{10}B exprimé en $\delta^{11}\text{B}$ vs. NBS951) font apparaître deux groupes de points bien distincts à des taux de nitrates similaires :

- (1) Le premier groupe comprend les captages de Caix 1 et les autres points de la vallée de Vrély, à l'exception du piézomètre de la décharge (00632X00107), ainsi qu'un forage agricole du plateau (FA Wattel, 00632X0090) et les deux drains analysés, le drain agricole de la fosse Carimara et le drain de la décharge de Gurdebecke. Les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ de ce groupe s'échelonnent entre +7,19‰ et +9,46‰. Les concentrations se situent entre 22 et 36 $\mu\text{g/L}$ pour les points de la vallée de Vrély.
- (2) Le deuxième groupe comprend les autres forages agricoles du plateau avec des valeurs proches de 0‰ ou négatives jusqu'à -3,84‰ et avec des concentrations moins élevées, proches du fond géochimique (de 11 à 24,3 $\mu\text{g/L}$)

Le piézomètre de la décharge de Caix sort clairement de ces deux groupes avec une valeur $\delta^{11}\text{B}$ nettement plus élevée proche de +17‰ sans que la concentration soit plus élevée que les autres points de la vallée. Nous pouvons constater que cette anomalie isotopique est très localisée, tout comme celle des concentrations en nitrates au même point, puisque ni directement en amont ni directement en aval de la décharge (piézomètres de la route de Vrély et du chemin de Caix) nous observons des valeurs aussi élevées (voir discussion sur l'impact des décharges, chapitre 5.3.5).

Le premier groupe se situe dans la gamme des déjections animales mesurées dans nos études antérieures dans un contexte continental (Sundgau et Bourgogne, Kloppmann, 2003; Kloppmann *et al.*, 2014; Kloppmann, 2015)². Nous postulons une origine majoritairement organique pour ce groupe qui comprend les captages de Caix 1.

Le deuxième groupe fait apparaître une ou plusieurs sources avec un $\delta^{11}\text{B}$ proche de 0‰ ou négatif. Pour les points avec les valeurs les plus élevées (FAs Taisne et Desmis), une contribution locale d'eaux usées (fosses septiques ?) n'est pas exclue. Pour le FA Taisne, les teneurs élevées en chlorures et en sodium constituent un autre indice allant dans le même sens (Tableau 4).

Pour les points à $\delta^{11}\text{B}$ négatif, une contribution d'engrais minéraux paraît probable. En effet, sur des cultures de betteraves, le bore est systématiquement apporté comme oligo-élément. L'ITB (Institut Technique de la Betterave (ITB), 2006) recommande sur sols limoneux des apports allant de 0,5 à 3 kg/ha. Les apports au sol dépendent des teneurs naturelles en bore du sol et vont de 0 à 2 kg/ha (toujours pour des sols limoneux) et se font surtout avec des tétraborates de sodium. Les apports aux végétaux (1 à 2 fois 0,5 kg/ha) se font par pulvérisation foliaire sous forme de tétra- ou pentaborates. Il en résulte que le bore peut être considéré comme co-traceur pertinent des fertilisations spécifiques aux betteraves. Nous avons pu analyser un produit actuellement d'usage sur l'AAC Caix 1, le Chelal@B (BMS Micro-Nutrients, 2013) fabriqué à partir de solutions d'acide borique et monoéthanolamine (MEA) en stabilisant le bore

² On peut noter sur la Figure 17 que les lisiers dans un contexte maritime (Bretagne, Widory *et al.*, 2004) sont enrichis en ^{11}B , sans doute du fait de la contribution de bore marin.

en solution par chélation. Nous observons un $\delta^{11}\text{B}$ très négatif (-13,16‰). L'utilisation de ce type de produit (ou de produit similaire à $\delta^{11}\text{B}$ négatif) pourrait expliquer la tendance observée pour les FAs du plateau. Certains FAs dans ce groupe montrent d'autres signes de fertilisants minéraux, notamment des teneurs en potassium élevées (pour le FA Maronet, 29,6 mg/L accompagnées de concentrations en chlorures de 85 mg/L) et en manganèse (20µg/L pour FA Deroo). Ce dernier est utilisé, comme le bore, sur la culture de betterave, quoique moins systématique et susceptible d'être fixé sur le sol.

Il faut nuancer ces conclusions en gardant en mémoire les gammes de concentrations (Figure 18). Il n'y a clairement pas un apport en bore très important à la nappe sous les plateaux qui accompagnerait les fortes teneurs en nitrates. Au contraire, les concentrations sont plutôt moins élevées (d'un facteur 2) que celles observées dans la vallée de Vrély. Même si les signatures sont en effet compatibles avec des engrais minéraux, leur apport en bore à la nappe reste limité.

Les conclusions sur la base des isotopes sont les suivantes :

- Il semble clairement que les sources du bore, associé aux nitrates, sont différentes dans l'axe de la vallée sèche de Vrély dans laquelle se situent les captages Caix 1 et sur les plateaux limoneux. Dans la vallée, on identifie des sources de type « organique » (déjections animales). Nous pouvons exclure un apport important d'eaux usées domestiques pour cette zone.
- Sur les plateaux, les signatures négatives du bore sont compatibles avec certains fertilisants minéraux, spécifiques à la culture de betterave, même si l'assainissement non collectif pourrait jouer un rôle local (fosses septiques) et si l'apport en bore de ces sources à la nappe reste limité.
- La signature très spécifique du bore du piézomètre d'observation de l'ancienne décharge en amont de Caix 1 ne se retrouve pas en aval, ni dans le piézomètre du chemin de Caix, ni dans les captages, où l'on trouve les mêmes valeurs qu'en amont de la décharge.

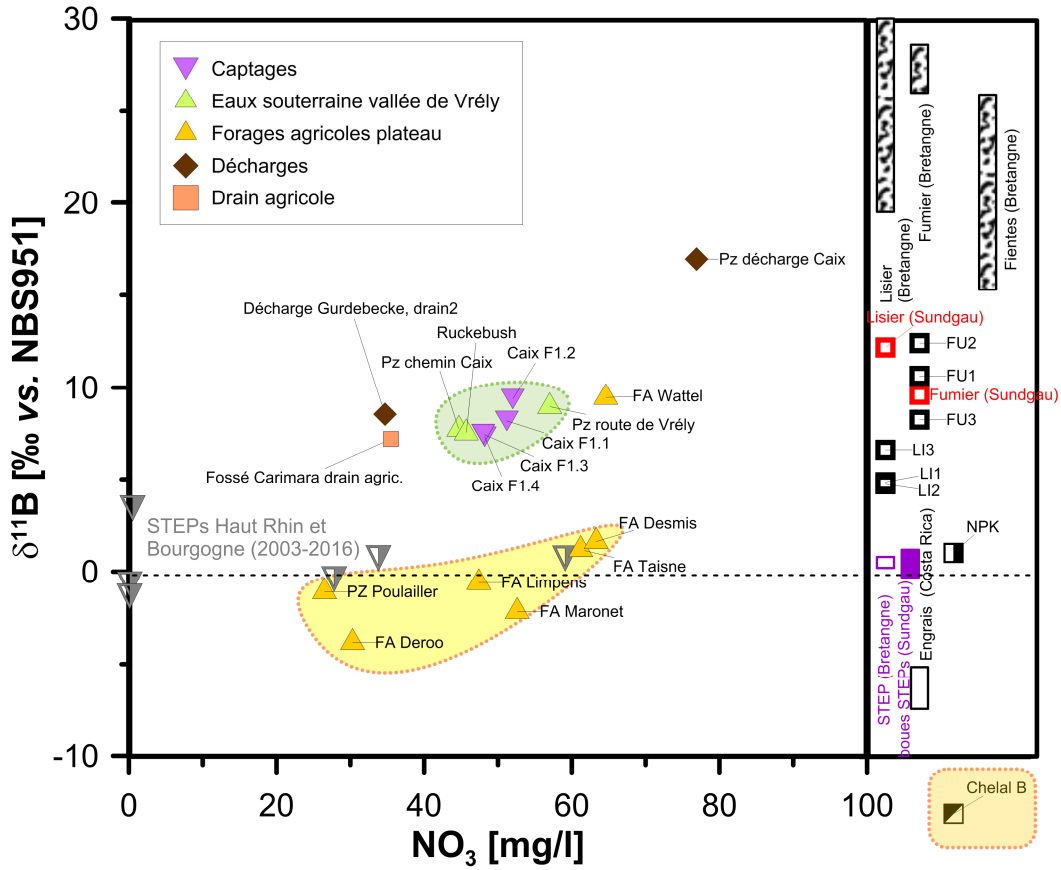


Figure 17 : Rapports isotopiques ($\delta^{11}\text{B}$ exprimés en ‰ vs. NBS951) du bore dissous dans les drains et eaux souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en nitrates. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (cette étude et données bibliographiques).

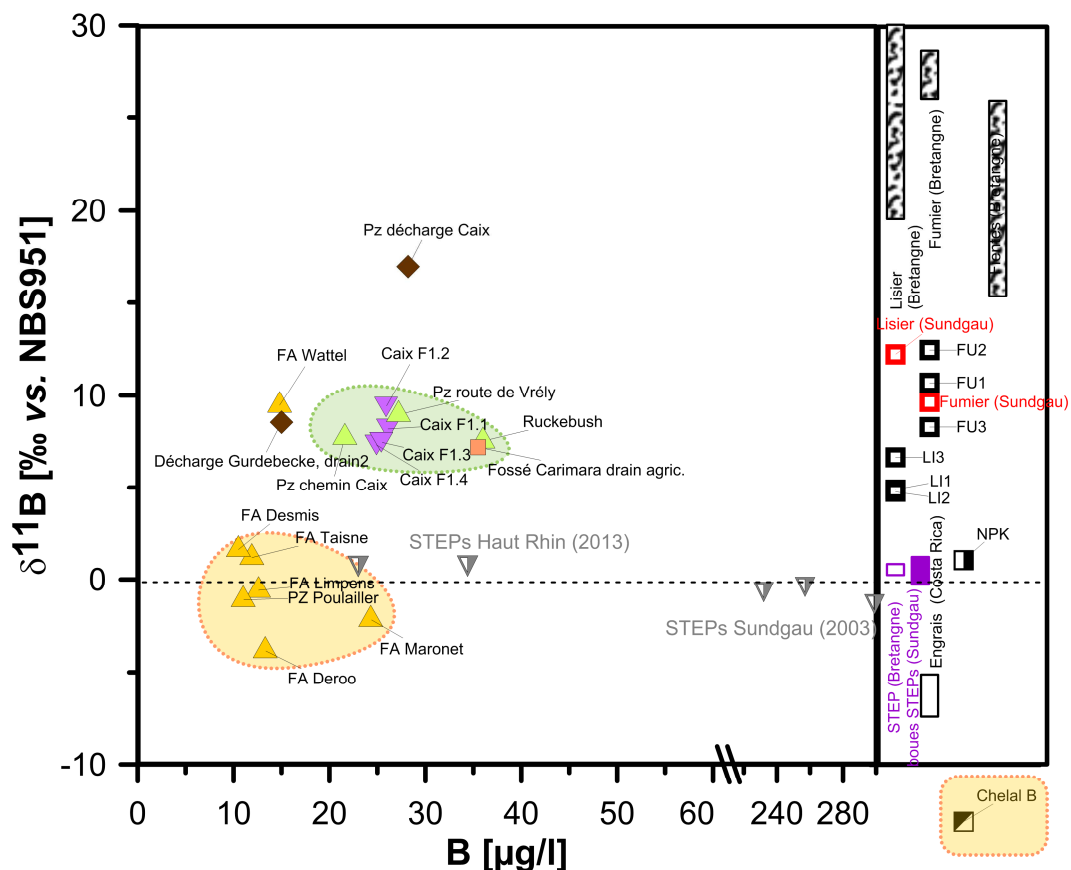


Figure 18 : Rapports isotopiques ($\delta^{11}\text{B}$ exprimés en ‰ vs. NBS951) du bore dissous dans les drains et eaux souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en bore. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (cette étude et données bibliographiques)

5.3.5. Quelle est l'influence des décharges ?

Comme nous venons de le constater, la seule caractéristique bien distincte de l'eau du piézomètre de l'ancienne décharge (00632X0083/P4) en amont de Caix 1, à savoir son enrichissement en isotope ^{11}B ($\delta^{11}\text{B}$ de +16,96‰), ne se retrouve pas dans les points d'observation en aval. Or, la concentration en nitrates particulièrement élevée de ce point (76,9 mg/L) pourrait laisser penser qu'il y a une source de nitrates locale importante. Mais, ni en amont (Pz route de Vrély, 57mg/L) ni en aval (Pz chemin Caix, 44,7 mg/L), nous retrouvons ces teneurs élevées qui constituent une anomalie en effet très locale.

Comme le montre le diagramme de piper (Figure 11), le chimisme du piézomètre associé à la décharge est en tout point similaire aux autres eaux de la nappe crayeuse si l'on fait abstraction des fortes valeurs en nitrates. Ceci est également vrai pour les éléments traces, où le point 00632X0083/P4 ne montre aucune anomalie, notamment pour les métaux lourds.

Nous avons analysé certains traceurs spécifiques des eaux des décharges, à savoir le tritium et les isotopes du carbone inorganique dissous.

Le tritium est fréquemment mesuré à des teneurs/activités élevées dans des lixiviats de décharge d'ordures ménagères comparées à celles des eaux souterraines environnantes. Ceci est dû aux anciennes peintures phosphorescentes pour lesquelles une quantité minime suffit pour significativement marquer les eaux en contact avec les déchets (Hackley *et al.*, 1996; Kerfoot *et al.*, 2003).

Nous ne constatons pas d'anomalie en tritium dans le piézomètre de la décharge comparé aux eaux souterraines en amont ou aval (Tableau 8). La teneur mesurée est de 5,4 UT alors que les eaux des décharges communales anciennes atteignent fréquemment des centaines d'UT et plus. Le tritium ne marque donc pas plus que les paramètres hydrochimiques les eaux avoisinant la décharge.

Tableau 8 : Teneurs en tritium en Unités Tritium des eaux de la vallée de Vrély et des captages.

	Tritium
	UT
Pz route de Vrély	4.3
Pz décharge Caix	5.4
Pz chemin Caix	3.2
Caix F1.4	4.5
Caix F1.1	4.6
Caix F1.3	3.7
Caix F1.2	4.8

Les isotopes du carbone inorganique dissous (CITD) des eaux de drainage des décharges sont fréquemment marqués par un fort enrichissement en ^{13}C (Haarstad & Maehlum, 2013). Ceci est une conséquence de la méthanisation de la matière organique, le méthane produit étant très appauvri en ^{13}C , laissant le CO_2 enrichi, qui se dissout ensuite et fait augmenter le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone dissous dans l'eau souterraine.

Là encore, nous n'observons pas d'effet de la décharge. En effet, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ des eaux souterraines de toute la vallée sèche sont assez homogènes et tout à fait comparables aux valeurs naturelles observées ailleurs dans la nappe de la craie (Kloppmann *et al.*, 1996). Nous avons pu modéliser la dissolution de la craie par les eaux de recharge riches en CO_2 du sol et ce modèle explique parfaitement les valeurs observées.

La deuxième décharge investiguée est celle de Gurdebecke. La composition des eaux prélevées au drain de cette décharge ne montre, en outre des concentrations en nitrates modérées (34,7 mg/L), pas d'anomalie chimique (éléments majeurs et traces) ou isotopique (isotopes du bore et des nitrates). Le chimisme ressemble très fortement à celui du drain agricole voisin du Fossé Carimara.

En conclusion, nous n'avons pas trouvé d'indication d'un impact quelconque des deux décharges sur la nappe si ce n'est une forte anomalie très localisée des concentrations de nitrates supérieures à 70 mg/L dans le piézomètre d'observation de l'ancienne décharge de Caix. Historiquement, depuis sa création, ce piézomètre a toujours affiché des valeurs dans la même gamme (68 - 79 mg/L, Crastes de Paulet & Maton, 2015).

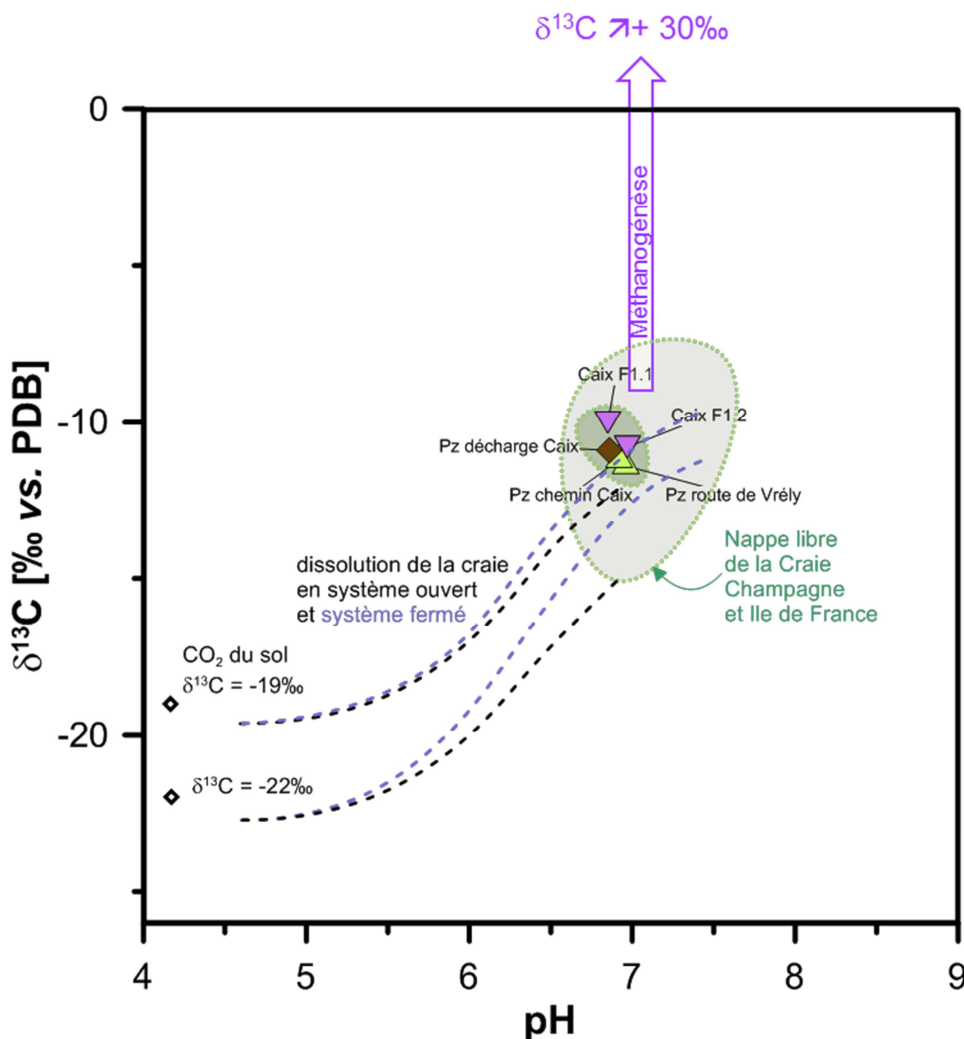


Figure 19 : Isotopes du carbone dans le carbone total inorganique dissous des eaux de la vallée de Vrély en fonction du pH comparé aux valeurs de la nappe libre de la craie en Champagne et avec les simulations d'une dissolution des carbonates crayeux par le CO₂ dissous dans l'eau du sol.

5.3.6. Quelle est l'influence des munitions ?

Pour investiguer sur le rôle d'une éventuelle influence de la présence, diffuse ou plus localisée de munitions, héritées de la première guerre mondiale, nous avons systématiquement analysé les concentrations en perchlorate des eaux souterraines de cette étude. Les concentrations déterminées restent pour la plupart des échantillons proches ou inférieures à la limite de quantification de 0,5 µg/L à l'exception de la FA de Ruckebush, légèrement plus élevée (5,2 µg/L). Les valeurs des captages mesurées par le BRGM sont inférieures à celles déterminées lors du programme de suivi de routine. Les raisons pour cette divergence ne pourraient être déterminées que par une intercomparaison directe des résultats des laboratoires impliqués sur des échantillons tests. En toute circonstance, même les valeurs les plus élevées restent largement en-dessous de celles mesurées dans la nappe de la craie sous certaines zones de combats (Hubé, 2013).

L'absence de toute corrélation entre perchlorates et nitrates (Figure 20) exclut une contribution des munitions à la charge d'azote dans l'AAC de Caix 1. On peut également exclure une contribution en perchlorates de certains types d'engrais minéraux, notamment salpêtre ou

nitrate du Chili, qui contiennent naturellement du perchlorate, ou de munitions recyclées en engrais.

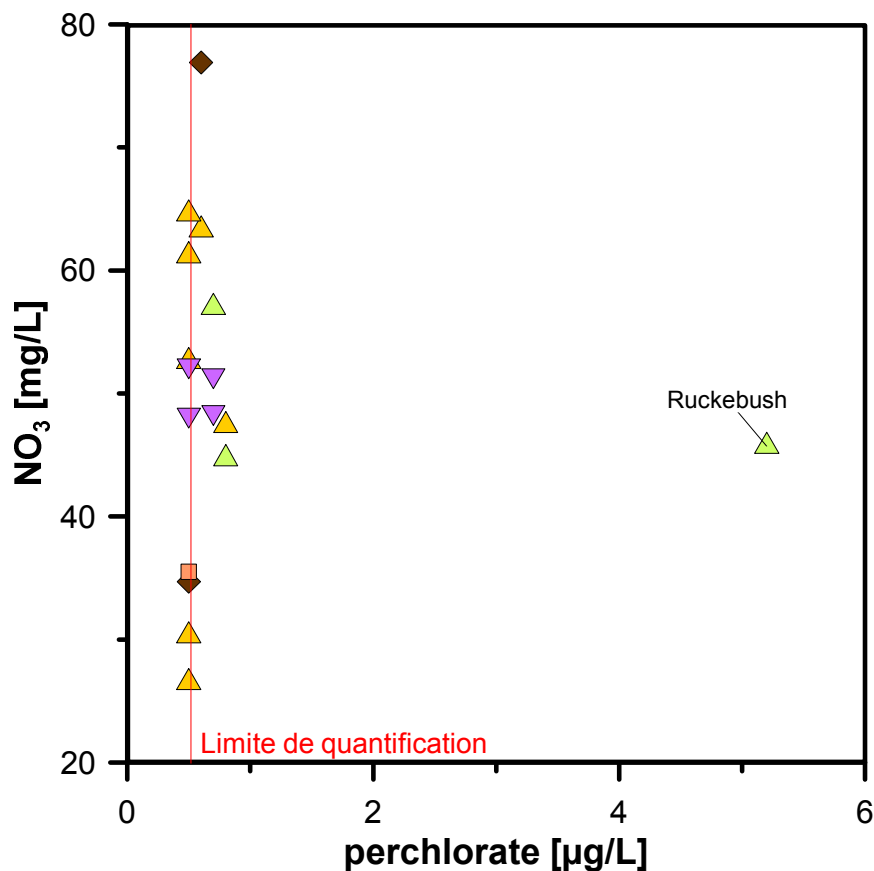


Figure 20 : Concentrations des nitrates vs. perchlorates pour les drains et eaux souterraines analysés dans le secteur d'étude.

5.4. TEMPS DE RESIDENCE DE L'EAU (CFCS, SF₆) ET DYNAMIQUE GLOBAL DU SYSTEME

Comme souligné dans le chapitre 3 résumant la méthodologie, les outils de « datation » par les concentrations en CFCs et en SF₆ permettent d'estimer le temps de résidence moyen (TRM) dans l'aquifère, selon des modèles types (flux piston, mélange exponentiel, mélange entre composante vieille et jeune) sous certaines conditions. D'abord, l'eau doit être isolée de l'atmosphère ce qui limite la méthode aux eaux souterraines et exclut les eaux de surface. Ensuite, les apports en CFCs et SF₆ doivent être exclusivement d'origine atmosphérique globale, toute contamination industrielle locale ou ponctuelle interdisant une datation par le traceur concerné. Et finalement, toute (bio-)dégradation d'un traceur dans la nappe induit des pertes de ce traceur, et donc des erreurs sur la datation. La comparaison du comportement de plusieurs traceurs permet, en général, d'identifier très facilement d'éventuelles contaminations ou pertes de traceurs.

Nous constatons que la méthode est applicable, avec au moins un des traceurs, sur l'ensemble des points de cette étude. Par contre, les eaux de l'axe de la vallée sèche de Vrély montrent systématiquement un apport local pour l'ensemble des CFCs attribuable à des activités industrielles actuelles ou anciennes. La base BASIAS permet d'identifier deux anciennes entreprises de tannage/mégisserie et une de teinturerie à Méharicourt en aval de la vallée. Des solvants chlorés sont fréquemment utilisés en teinturerie et plus rarement en tannerie (pour le

dégraissage de certains peaux, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), 2013). L'ancien aérodrome de Rosières-Méharicourt pourrait constituer une autre source ponctuelle de solvants chlorés. Nous disposons d'une chronique de suivi des COVs (Figure 21) depuis la fin des années 1990 (Crastes de Paulet & Maton, 2015) qui fait en effet apparaître des concentrations en trichloréthylène supérieures à la limite de détection mais bien inférieures à la limite de potabilité (10 µg/L) de 2011 à 2014 indiquant une contamination locale antérieure en amont des captages. Notons également qu'en 1994, un troisième champ captant (Caix 2) a été fermé à cause de la présence de nitrates, solvants chlorés (TCE : 100 à 500 µg/L) et chrome.

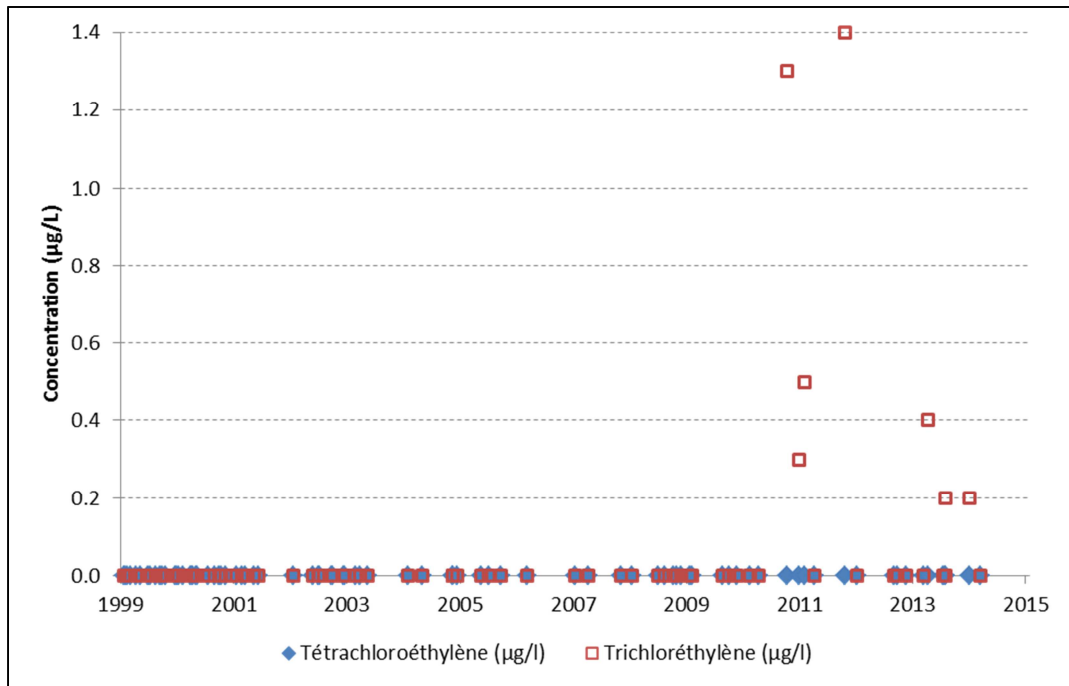


Figure 21 : Concentrations en COHV dans les captages de Caix 1 (Source: SIEP)

Le Tableau 9 résume les conclusions sur le temps de résidence ainsi que sur les limites de l'applicabilité de la méthode. Les traceurs exploitables et pris en compte dans le calcul des temps de résidence sont indiqués dans le tableau.

Le modèle le plus adapté semble le modèle exponentiel, correspondant à une recharge homogène sur toute la surface de l'AAC. Les temps de résidence ont été recalculés sur la base des teneurs en argon (Ar) et azote gazeux dissous permettant de corriger de façon plus précise l'excès d'air entraîné lors de la recharge et qui influe sur le calcul des âges modèles.

Dans le cas de Caix F1.3 (00632X0010/F), le calcul de l'excès d'air et de la température de recharge à partir des teneurs en argon et azote donne une valeur peu probable pour cette dernière (15,4°C). Nous avons donc pris en compte la température de la nappe mesurée à ce point de 11,2°C qui se situe dans la gamme de 11 à 11,8°C pour l'ensemble des eaux souterraines prélevées.

On peut constater une différence entre les temps de résidence dans l'axe de la vallée de Vrély avec des valeurs globalement inférieures à 20 ans (à l'exception près du piézomètre du chemin de Caix, avec un temps de résidence moyen (TRM) de 34 ans). Il convient de souligner que l'apport local en CFCs dans les points de la vallée limite les traceurs utilisables au seul SF₆ ce qui augmente l'incertitude sur les âges modèles. Les TRM les plus élevés se situent sur le plateau, dans la partie est de l'AAC, ce qui peut paraître paradoxal pour une ligne de partage

des eaux souterraines (amont du bassin versant). Nous attribuons ces âges modèles élevés (de l'ordre de 30 à 50 ans) à l'épaisseur de la zone non saturée. En effet (Tableau 9), cette épaisseur varie, pour les forages agricoles du plateau, entre 14 à 20 m (>30 m pour le forage du poulailler 00632X0095/PZPOUL).

Dans un contexte tout à fait comparable d'un aquifère crayeux sous couverture paléogène et quaternaire dans le sud de l'Angleterre, Goody *et al.* (2006) ont estimé, en prenant en compte la diffusion des gaz dans la porosité des fractures et leur transport sous forme dissoute dans la porosité interstitielle de la craie, la durée du transfert des gaz vers la surface de la nappe. **Il en résulte, pour une gamme de 15 à 20 m de profondeur de la nappe (épaisseur de la ZNS), une durée de 20 à 25 ans.** Néanmoins, comme le démontrent Darling *et al.* (1998) pour la craie anglaise, des échanges de gaz libres peuvent être rapides entre la surface du sol et la surface de la nappe. En principe, l'« horloge » des gaz environnementaux est « remise à zéro » quand l'eau s'équilibre avec l'air contenant ces gaz et commence à « tourner » dès que l'eau est isolée de l'atmosphère. Ceci est le cas dans la nappe (en dessous du niveau piézométrique) mais cet isolement peut intervenir plus haut dans certains cas.

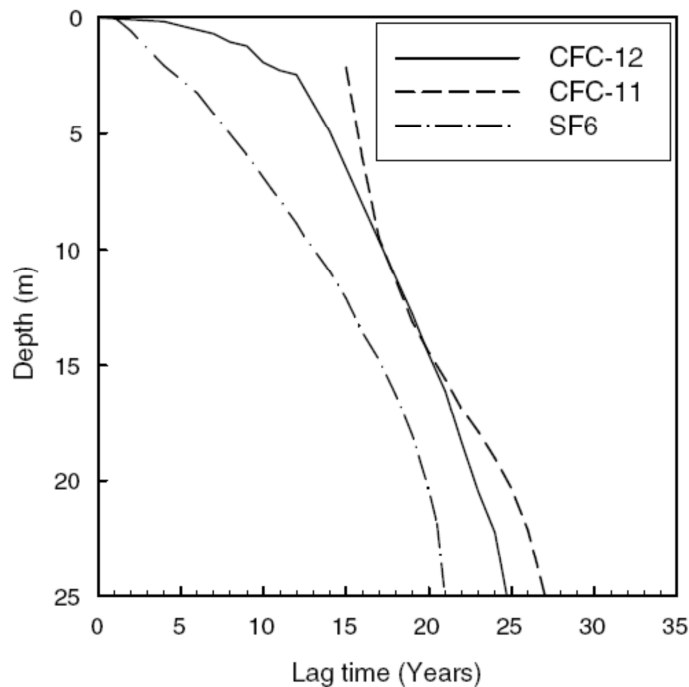


Figure 22 : Délai (*Lag time*, en années) supplémentaire en fonction de la profondeur (*depth*, en m) du fait du passage par la zone non saturée de la craie (Goody *et al.*, 2006).

Le milieu poreux de la craie est tout à fait particulier, se caractérisant par une double porosité, celle liée à la fracturation et la porosité matricielle des blocs de craie entre les fractures. Dans le cas de Caix, nous partons du principe qu'une partie significative des flux d'eaux et d'azote passent par la porosité matricielle. L'étude hydrodynamique sur Caix 3 (Picot-Colbeaux *et al.*, 2017) démontre (1) que cette porosité interstitielle est saturée, (2) que la porosité des fractures n'est hydrauliquement active que lors d'épisodes pluvieux exceptionnels, (3) que la couverture de limons est très peu perméable.

Les temps de résidence, calculés pour les puits du plateau, reflètent donc

- (1) La moyenne des temps de transfert **dans la nappe** entre l'ensemble des points de recharge et le point de prélèvement,
- (2) Le temps de transfert **dans la zone non saturée**, au moins sur une partie de son épaisseur. En effet, nous ne connaissons pas la profondeur exacte de la fermeture du système par rapport aux gaz atmosphériques, qui « déclenche l'horloge » de la datation par les gaz.

Le modèle conceptuel qui en résulte (Figure 23) converge très bien avec les conclusions de l'étude hydrodynamique, focalisée sur le transport réactif des nitrates (NITREAP). La recharge sur les plateaux s'effectue à travers une ZNS épaisse, constituée en partie par des limons peu perméables. Le transfert de l'eau plus ou moins chargée de nitrates s'effectue verticalement et lentement (de l'ordre de moins de 1m/an) essentiellement à travers la porosité interstitielle. Les temps de résidence moyens (TRM) estimés pour les puits agricoles en amont de l'AAC reflètent ce transfert lent de l'ordre de la quinzaine à vingtaine d'années. Il s'ajoute le transfert dans la nappe même. Comme le démontre la Figure 23, chaque volume d'eau prélevée dans un puits est un mélange d'eaux avec des cheminements plus ou moins longs dans la nappe. Le TRM que nous calculons est donc en effet un temps de transfert (ou de résidence) moyen qui reflète cette diversité de chemins. Lors d'évènements pluvieux exceptionnels, une composante d'infiltration « rapide » passant par le réseau des fractures peut se superposer à ces transferts lents, notamment sur les pentes, où la couverture limoneuse est érodée et dans les talwegs où la fracturation de la craie est plus intense.

Les temps de résidence de chacun des captages AEP sont hétérogènes et reflètent des chemins d'écoulement très divers. Une partie significative devrait provenir de la vallée sèche en amont, où la craie est plus perméable et productive et où les perméabilités liées aux fractures sont élevées. Il se rajoute la recharge locale dans un périmètre restreint autour des forages et des cheminements plus longs depuis le plateau.

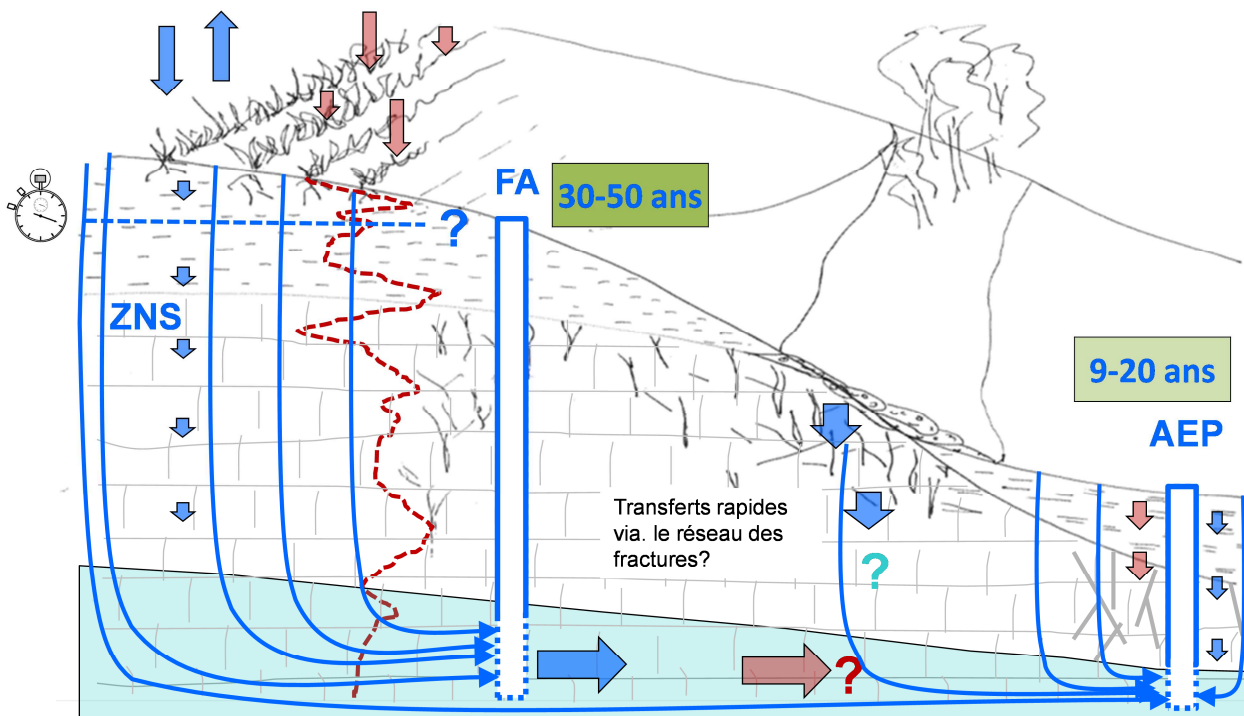


Figure 23 : Modèle conceptuel du transfert des nitrates de l'AAC de Caix.

Tableau 9 : Estimations des temps de résidence par les CFCs et le SF₆

N° BSS	Echant.	CFC-11	CFC-12	CFC-113	SF6	Temps de residence moyen en ans (modèle exp)	Temps de residence moyen en ans (modèle combiné piston-exponentiel)	Profondeur ouvrage	Epaisseur ZNS approx. (m)
00632X0062/P4	Pz route de Vrély				x	9		12	5-9
00632X00107	Pz décharge Caix				x	23		21	5-9
00632X0083/P4	Pz chemin Caix				x	34	25	20	5-9
00632X0118/FI-4	Caix F1.4				x	20			5-9
00632X0008/F1	Caix F1.1				x	19		50	5-9
00632X0010/F	Caix F1.3				x	15	23	50	5-9
00632X0058/F2	Caix F1.2				x	16		55	5-9
00633X0090	FA Taisne	x		x	x	10-24	11-18	50	14-20
00633X0133	FA Maronet	x	x		x	19-25	15-19	42	14-20
00633X0127	FA Desmis		x	x		36-55	21	48	14-20
00632X0090	FA Wattel	x	x		x	16	6-12	55	14-20
00633X0135	FA Deroo	x	x	x	x	17-30	21	50	14-20
00633X0123	FA Limpens		x	x		36-44	21-27	40	14-20
00632X0095/PZPOUL	FA Poulailier		x	x		22-28	15-20	53	>30

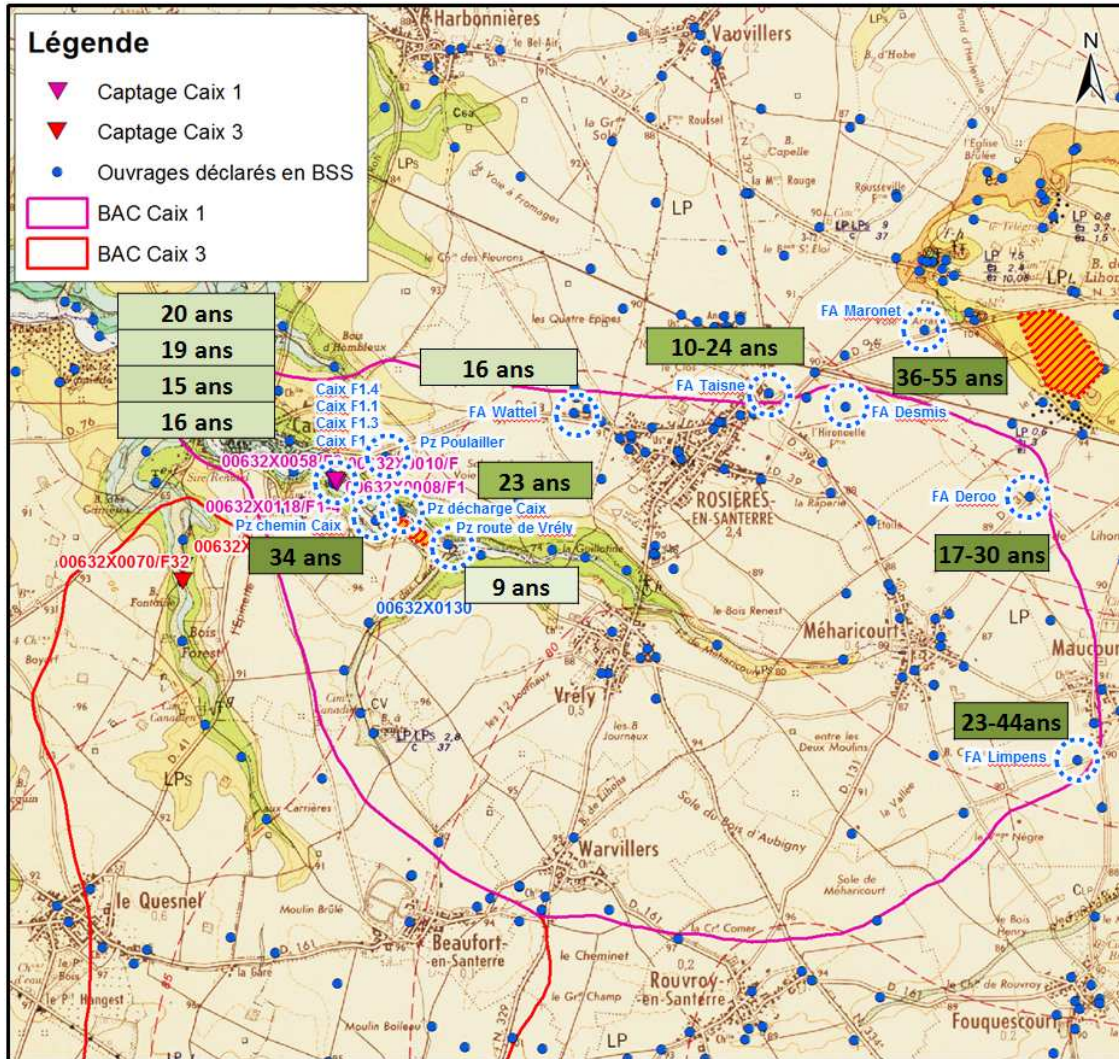


Figure 24 : Répartition des temps de résidence moyens modèles pour l'AAC de Caix

6. Conclusions

Les conclusions sont structurées par rapport aux questions posées sur le fonctionnement de l'AAC de Caix 1 en général et sur les captages en particulier.

Quelles sont les sources de contamination en nitrates des captages de Caix ?

Les captages s'insèrent dans une continuité amont-aval propre à la vallée sèche de Vrély. En effet, à l'exception du piézomètre d'observation de l'ancienne décharge, les caractéristiques chimiques et isotopiques sont très similaires dans la vallée. Quant aux sources d'azote, elles seraient plutôt de nature « organique » (déjections animales ou humaines ou fertilisants organiques) que « minérales » (fertilisants inorganiques). Des engrais/amendements organiques sont utilisés par 33 exploitations sur seulement un quart environ de la surface des AAC de Caix 1 et Caix 3 (1090 ha par rapport à 5309 ha, ANTEA, 2012), de façon épisodique, tous les 3-5 ans, ce qui rend difficile une cartographie de leur répartition. Il s'agit essentiellement de composte et de vinasses (ANTEA, 2012).

Nous n'observons pas de signe de transfert **direct et rapide** de nitrates contenus dans des engrais minéraux vers les captages. Ceci ne veut pas dire que ces derniers ne jouent aucun rôle dans la contamination mais que les nitrates contenus dans des engrais nitrates (type NPK) ou mixtes (type ammonitrate) sont d'abord transformés et fixés dans le sol avant de contribuer à la contamination de la nappe (voir plus bas).

Nous n'avons pas d'indice de la contribution de l'assainissement, de l'ancienne décharge de Caix ou des munitions à la charge des nitrates. Malgré les concentrations élevées en nitrates dans un périmètre très restreint à proximité de la décharge (seulement au piézomètre 00632X00107), celles-ci ne semblent pas impacter les eaux en aval direct.

Quelles sont les sources de nitrates à l'échelle de l'AAC ?

Les résultats isotopiques (isotopes du bore) mais aussi l'estimation des temps de résidence moyens de l'eau font apparaître une certaine dichotomie entre vallée et plateau :

- Une contribution d'engrais minéraux semble dominer sur une grande partie du plateau, peut-être du fait des apports spécifiques de bore, notamment pour la culture des betteraves même si le transfert de bore à la nappe reste limité ;
- Un impact local d'assainissement individuel n'est pas à exclure pour certains forages agricoles (isotope du bore compatibles avec des eaux usées, teneurs en chlorures élevées) ;
- Nous observons pour la vallée une contamination locale en composés organochlorés, insignifiante sur le plan sanitaire mais limitant pour la datation des eaux en amont direct du champ captant Caix 1. La source se situe en amont de la décharge de Caix et peut être ancienne (potentiellement des activités anciennes de tannerie ou teinturerie à Méharicourt) ;
- Le temps de résidence moyen est plus grand dans les parties amont (plateau) de l'AAC que dans la vallée.

Quel est le rôle des décharges ?

Les eaux dans le périmètre immédiat des deux décharges investiguées (ancienne décharge de Caix dans la vallée de Vrély, décharge Gurdebecke), à savoir le piézomètre d'observation de la décharge Caix et le drain 2 de la décharge de Gurdebecke, ne se distinguent que peu des eaux de la nappe environnante, pour les paramètres investigués. Notamment, aucune anomalie en éléments traces (y compris métaux lourds) n'a été détectée.

Les traceurs analysés spécifiquement pour identifier un impact éventuel de la **décharge de Caix**, tritium et isotopes du carbone inorganique, ne montrent pas les caractéristiques habituelles des lixiviats de décharge. Dans la limite de ces connaissances, n'ayant pas à notre disposition de données de l'intérieur de cette décharge, nous présumons une absence de fuite ou d'impact manifeste. Il reste néanmoins à noter que le piézomètre d'observation de la décharge montre les teneurs les plus élevées de nitrates dans tout l'AAC (supérieures à 70 mg/L). Ces concentrations restent pour le moment sans explication, compte-tenu du fait que leurs signatures isotopiques (N et O) sont identiques à celles observées en amont et aval de la décharge et ne sont pas celles attendues pour des fertilisants minéraux. On peut, a priori, exclure un apport massif par d'éventuels résidus d'engrais au sein de la décharge.

Le drain de la **décharge de Gurdebecke** montre, au contraire de celle de Caix, des teneurs en nitrates peu élevées (inférieures à 35 mg/L). Sa composition chimique et isotopique ressemble sur tous les plans au drain agricole de la Fossé Carimara et semble peu impactée par des déchets et peu impactant pour la nappe, ceci toujours dans la limite des paramètres analysés qui se limitent aux composés inorganiques et ne prennent pas en compte d'éventuels contaminations organiques ou microbiologiques.

Quel est le rôle des eaux usées domestiques ?

Des eaux usées d'origine domestique, traitées ou non traitées ne contribuent pas à la contamination des captages et puits/piézomètres en amont, dans la vallée de Vrély, entre Caix et Méharicourt. Cette conclusion se base essentiellement sur les isotopes du bore mais est confortée par une absence d'anomalies en chlorures.

Pour certains forages agricoles du plateau, un apport local de l'assainissement individuel n'est pas à exclure, notamment pour le FA Taisne qui montre un chimisme un peu particulier (Cl et Na élevés).

Pouvons-nous identifier d'autres sources non-agricoles ?

L'absence de corrélation entre nitrates et perchlorates qui, pour la plupart des points, restent proche de la limite de détection de nos techniques d'analyse, nous fait conclure à une absence d'apport d'azote par des munitions de la première guerre mondiale.

Quels processus se déroulent lors du cheminement de l'azote des sources de pollution en surface aux captages ?

En dépit des signes de contribution d'engrais minéraux sur le plateau (isotopes du bore), nous n'observons pour aucun des points analysés la signature caractéristique des engrais minéraux nitrates dans les isotopes de l'oxygène des nitrates. L'homogénéité de ces dernières montre une transformation systématique des excès en nitrates minéraux en (1) azote organique (fixation) puis en (2) ammonium du sol (minéralisation) et (3) nitrates « secondaires » (nitrification).

Ces transformations successives de l'azote devraient prolonger significativement le temps de séjour de l'azote dans le sol, compte tenu des travaux scientifiques en la matière. Nous n'observons donc en aucun cas un **lessivage direct et rapide** de nitrates contenus dans les engrais minéraux. Il faut prendre en considération, que les prélèvements ont été effectués hors période de grosses pluies donc sans mise en action des circulations au sein des fractures qui pourraient éventuellement permettre des circulations rapide et donc être marquées isotopiquement par des nitrates non transformés (Picot-Colbeaux *et al.*, 2017).

Aucun des indicateurs des processus de **dénitrification** dans le sol, la ZNS ou la nappe, mis en œuvre dans le cadre de cette étude (paramètres physico-chimiques, gaz dissous argon et azote, isotope de l'oxygène et de l'azote) permet de conclure sur un tel processus. On ne peut donc pas compter sur une atténuation naturelle de la contamination en nitrates dans l'AAC de Caix 1.

Quelle est le temps de réponse de l'AAC par rapport aux mesures prises ?

Les datations des eaux souterraines font apparaître des temps de résidence **moyens** de l'ordre de 10 à 20 ans pour la vallée sèche et jusqu'à 50 ans pour les plateaux. Nous présumons que ce délai supplémentaire pour les plateaux tient du fait d'un transfert lent dans la zone non saturée qui se caractérise par une couverture limoneuse peu perméable et un flux « quasi-saturé » dans la matrice crayeuse (en système fermé vis-à-vis de l'atmosphère).

Il faudrait donc prendre en compte la dynamique de trois compartiments :

- (1) le sol agricole où la transformation et fixation des apports azotés en N organique peuvent constituer un stock qui ne se libérera que très progressivement ce qui peut engendrer des délais considérable (jusqu'à quelques décennies) entre un arrêt de l'application et la fin du lessivage vers les nappes (après minéralisation et nitrification) ;
- (2) la zone non saturée où le flux matriciel dans la porosité interstitielle de la craie est lent (ordre de grandeur : 1 m/a). Nous n'excluons pourtant pas des transferts rapides en cas d'évènements pluvieux exceptionnels (voir rapport NITREAP) qui peuvent atteindre la nappe plus rapidement en faisant varier le niveau de la nappe. Ces variations de niveau peuvent libérer une partie de l'azote stocké dans la zone non saturée, mécanisme qui expliquerait la réaction simultanée des teneurs en nitrates et variations piézométriques pour certaines années ;
- (3) la nappe elle-même avec des transferts de l'ordre de la décennie.

Le temps de résilience du système complet (sol-ZNS-nappe) paraît donc très important.

Pour ce qui concerne les captages, le temps de résidence moyen estimé se composerait d'apports plus lents par la recharge sur les plateaux et des transferts plus rapides au sein de la vallée de Vrély dans le périmètre direct des captages et en amont. Des mesures prises sur les pratiques agricoles dans un périmètre restreint autour des captages devraient avoir un effet plus rapide, sans que nous puissions préjuger de l'ampleur et de l'échéance précise de cet effet. Comme les sources de nitrates des captages semblent spécifiques à la vallée, un renforcement des efforts sur la zone immédiatement en amont semblent justifié. Ceci ne devrait pas empêcher des actions sur l'ensemble de l'AAC qui porteront leurs fruits à moyen ou long terme.

7. Bibliographie

- ANTEA (2012) Opération de préservation de la qualité sur les captages de Caix 1 et Caix 3. Recensement des sources potentielles de pollution. Diagnostic Territorial Multi Pression et élaboration d'un programme d'action. Report n° A62665/A, ANTEA, 113 pp.
- BMS Micro-Nutrients (2013) Chelal@B Information technique: BMS MICRO-NUTRIENTS FRANCE SAS.
- Chang C. C. Y., Langston J., Riggs M., Campbell D. H., Silva S. R., Kendall C. (1999) A method for nitrate collection for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ analysis for water with low nitrate concentrations. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **56**, 1856-1864.
- Comon D. (1996) Champ captant "CAIX 1"-Contrôle de la qualité de la nappe de la craie il l'aval d'une ancienne décharge d'ordures ménagères - Compte rendu des travaux - Interprétation des résultats. Report n° A 05389, ANTEA, 11 pp.
- Crastes de Paulet F., Maton D. (2015) Synthèse d'informations concernant la contamination des captages d'eau potable de Caix (80). Rapport final. Report n° BRGM/RP-64848-FR, BRGM, 29 pp.
- Darling W. G., Kinniburgh D. G., Gooddy D. C. Gas compositions and processes in the unsaturated zone of the chalk and triassic sandstone aquifers, England. *Isotope techniques in the study of environmental change : proceedings of an International Symposium on Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*, Vienna, 14-18 April 1997, **IAEA-SM-349/14**, 275-283.
- Einsiedl F., Mayer B. (2006) Hydrodynamic and microbial processes controlling nitrate in a fissured-porous karst aquifer of the Franconian Alb, Southern Germany. *Environmental Science & Technology*, **40**, 6697-6702.
- Ferlan S., Baron P. (2012) Etudes des volets géologiques et hydrogéologiques pour la qualification technique du projet d'extension de l'ISDND de Lihons. Lieu-dit « Sole du Fosse Carimara » sur la commune de Lihons (80). Rapport d'étude. Report n° CMC 02591-R1, ARCHAMBAULT
- Gooddy D. C., Darling W. G., Abesser C., Lapworth D. J. (2006) Using chlorofluorocarbons (CFCs) and sulphur hexafluoride (SF₆) to characterise groundwater movement and residence time in a lowland Chalk catchment. *Journal of Hydrology*, **330**, 44-52.
- Haarstad K., Maehlum T. (2013) Tracing solid waste leachate in groundwater using delta(13) C from dissolved inorganic carbon. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **49**, 48-61.
- Hackley K. C., Liu C. L., Coleman D. D. (1996) Environmental Isotope Characteristics of Landfill Leachates and Gases. *Ground Water*, **34**, 827-836.
- Hubé D. (2013) Potentialités d'un marquage des eaux souterraines par des substances pyrotechniques en relation avec des zones de combats de la première guerre mondiale

- Le cas des perchlorates. Rapport final. Report n° BRGM/RP-62008-FR, BRGM, Orléans, 26 pp.

Institut national de recherche et de sécurité (INRS) (2013) Tanneries et mégisseries. Report n° FAR 17

Institut Technique de la Betterave (ITB) (2006) Oligoéléments. In: Guide de culture de la betterave industrielle, Institut Technique de la Betterave (ITB) (Ed.), 12-14.

Kendall C., Elliott E. M., Wankel S. D. (2007) Tracing Anthropogenic Inputs of Nitrogen to Ecosystems. In: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science 2nd ed., K. Lajtha, & R. H. Michener (Eds.): Blackwell Scientific Publications.

Kerfoot H. B., Baker J. A., Burt D. M. (2003) The use of isotopes to identify landfill gas effects on groundwater. *Journal of Environmental Monitoring*, **5**, 896-901.

Kloppmann W. (2003) Etude isotopique de la pollution azotée de la nappe d'Alsace entre Sierentz et Ottmarsheim. Report n° RP-52331-FR, BRGM 71 pp.

Kloppmann W. (2015) Diagnostic isotopique d'une contamination en nitrates, Nuits-Saint-Georges. Report n° RP-65105-FR, BRGM, 19 pp.

Kloppmann W., Dever L., Edmunds W. M. (1996) Redox zones in the chalk aquifer of the Paris and North German basins. *Hydrological Sciences Journal-Journal Des Sciences Hydrologiques*, **41**, 311-326.

Kloppmann W., Urban S., Gourcy L. (2014) Etude isotopique de la pollution azotée des captages Kabis et St. Louis, Haut-Rhin. Report n° RP-62777-FR, BRGM, 57 pp.

Komor S. C. (1997) Boron contents and isotopic compositions of hog manure, selected fertilizers, and water in Minnesota. *Journal of Environmental Quality*, **26**, 1212-1222.

Leenhouts J. M., Bassett R. L., Maddock T. (1998) Utilization of intrinsic boron isotopes as co-migrating tracers for identifying potential nitrate contamination sources. *Ground Water*, **36**, 240-250.

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

Mengis M., Walther U., Bernasconi S. M., Wehrli B. (2001) Limitations of Using $\delta^{18}\text{O}$ for the Source Identification of Nitrate in Agricultural Soils. *Environmental Science & Technology*, **35**, 1840-1844.

Millot R., Petelet-Giraud E., Guerrot C., Negrel P. (2010) Multi-isotopic composition ($\delta^{17}\text{O}$ - $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{13}\text{C}$) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization. *Applied Geochemistry*, **25**, 1510-1524.

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 application à différents environnements. Unpublished Ph.D. Thesis, Univ. d'Orléans, France, Orléans, France

Oster H., Sonntag C., Münnich K. O. (1996) Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resour. Res.*, **32**, 2989-3001.

- Pauwels H., Foucher J. C., Kloppmann W. (2000) Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes. *Chemical Geology*, **168**, 307-324.
- Picot-Colbeaux G., Surdyk N., Péru H., Devau N., Thiéry D., Parmentier M., Crastes de Paulet F., Touzelet S. (2017) Caractérisation et modélisation des transferts de nitrates sur le bassin versant de Caix (80). Rapport final. Report n° BRGM/RP-66376-FR, BRGM
- Sebilo M., Mayer B., Nicolardot B., Pinay G., Mariotti A. (2013) Long-term fate of nitrate fertilizer in agricultural soils. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **110**, 18185-18189.
- Silva S. R., Kendall C., Wilkinson D. H., Ziegler A. C., Chang C. C. Y., Avanzino R. J. (2000) A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *Journal of Hydrology*, **228**, 22-36.
- Widory D., Kloppmann W., Chery L., Bonnin J., Rochdi H., Guinamant J. L. (2004) Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *Journal of Contaminant Hydrology*, **72**, 165-188.
- Widory D., Petelet-Giraud E., Brenot A., Bronders J., Tirez K., Boeckx P. (2013) Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: the delta N-15, delta O-18 and delta B-11 triptych. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **49**, 29-47.
- Widory D., Petelet-Giraud E., Negrel P., Ladouche B. (2005) Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: A synthesis. *Environmental Science & Technology*, **39**, 539-548.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Centre scientifique et technique
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009
45060 – Orléans Cedex 2 – France
Tél. : 02 38 64 34 34 - www.brgm.fr

BRGM Hauts-de-France
Synergie Park
6^{ter} rue Pierre et Marie Curie
59260 Lezennes - France
Tél. : 03 20 19 15 40