

Document public

Etude isotopique de la pollution azotée de la nappe d'Alsace entre Sierentz et Ottmarsheim

Rapport final

BRGM/RP52331-FR
mai 2003

W. Kloppmann



Etude isotopique : pollution azotée de la nappe d'Alsace

Mots clés : Nappe d'Alsace, Forêt de la Hardt, nitrates, isotopes, azote, bore, strontium.

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

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

© BRGM, 2003, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Une méthodologie qui combine des traceurs chimiques avec les isotopes environnementaux de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote, du bore et du strontium a été testée sur un site d'étude dans le Sundgau (Bas-Rhin).

L'étude, sur l'initiative de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, vise à mieux contraindre l'origine de la pollution azotée des eaux superficielles et souterraines, notamment des captages d'eau potable dans la forêt de la Hardt. La première phase de l'étude, décrite dans ce rapport, a étudié la pollution azotée en conditions de basses eaux en été 2002. La combinaison de plusieurs outils chimiques et isotopiques a permis d'évaluer les échanges nappe-rivières, en particulier l'influence du Rhin et du canal Rhin-Rhône, ainsi que le rôle que jouent respectivement les stations d'épuration, les eaux d'origine domestique, les fertilisants d'origine animale et minérale sur le bassin versant et sur la nappe.

Sommaire

1. Introduction	9
2. Cadre de l'étude	10
2.1. Délimitation du secteur étudié	10
2.2. Contexte Hydrogéologique	10
2.3. Choix et Conditions de l'échantillonnage.....	11
2.3.1. Sources potentielles de pollution	11
2.3.2. Choix des sources analysées	12
2.3.3. Choix des points d'échantillonnage.....	12
2.3.4. Conditions de l'échantillonnage	14
3. Outils appliqués	17
3.1. Méthodologie proposée	17
3.2. Principes de l'utilisation des outils chimiques et isotopiques.....	18
3.2.1. Eléments majeurs et paramètres physico-chimiques.....	18
3.2.2. Espèces azotées.....	18
3.2.3. Eléments traces B, Br, Sr.....	19
3.2.4. Isotopes	19
3.2.5. Méthodes analytiques	21
4. Résultats	24
4.1. Sources.....	24
4.2. Eaux.....	26
4.2.1. Paramètres physico-chimiques et éléments majeurs.....	26
4.2.2. Nitrates, nitrites et ammonium	29
4.2.3. Eléments traces B, Br, Sr.....	29
4.2.4. Résultats isotopiques (O, H, N, B, Sr).....	32
5. Discussion	35
5.1. Composition chimique et isotopique des Sources	35
5.1.1. Boues des STEPS	35

5.1.2. Déjections animales	35
5.1.3. Fertilisants inorganiques	36
5.2. Situation actuelle de la contamination en nitrates	37
5.2.1. Rivières en basses eaux.....	37
5.2.2. Sorties des STEPs	38
5.2.3. Eaux de la nappe non polluée (fonds chimique naturel).....	39
5.2.4. Eaux de la nappe sous influence anthropique	39
5.3. Co-traceurs chimiques de la pollution en nitrates.....	42
5.3.1. Eléments majeurs	42
5.3.2. Eléments traces	44
5.4. L'influence des eaux du Rhin/Canal : les isotopes stables de l'eau.....	46
5.5. Les isotopes de l'azote (NO ₃) : traçage direct de la pollution azotée.....	48
5.6. Les isotopes du bore : co-traceur de la pollution azotée	52
5.7. Les isotopes du strontium : relations rivières / nappe / aquifère.....	56
6. Conclusions	62
6.1. Rôle des différents mécanismes de pollution par secteur d'étude (basses eaux) 62	
6.1.1. Amont et aval STEP Sierentz.....	62
6.1.2. Amont et aval STEP Dietwiller	62
6.1.3. Amont et aval Habsheim	63
6.1.4. Forêt de la Hardt et Petit-Landau.....	63
6.1.5. Aval Rixheim	63
6.2. Evaluation de la méthodologie appliquée	64
7. Perspectives.....	66
Bibliographie.....	67

Liste des illustrations

FIGURES

- Figure 1: Points d'échantillonnage, eaux superficielles, eaux souterraines et rejets des STEPS. La piézométrie de la nappe rhénane correspond aux conditions de basses eaux en 1991..... 14
- Figure 2 : Noms et numéros BSS des points d'échantillonnage..... 14
- Figure 3: Diagramme de Piper des eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude 27
- Figure 4 : Répartition des concentrations en NO_3 dans les eaux superficielles et souterraines en conditions de basses eaux..... 40
- Figure 5 : Répartition des concentrations en NO_2 dans les eaux superficielles et souterraines en conditions de basses eaux..... 41
- Figure 6 : Carte des concentrations en NH_4 dans les eaux superficielles et souterraines en conditions de basses eaux. 42
- Figure 7 : Concentrations en chlorures vs. nitrates pour l'ensemble des points de mesure..... 43
- Figure 8 : Carte des concentrations en chlorures en mg/l pour le secteur étudié. 44
- Figure 9 : Concentrations en sulfates vs. concentrations en Sr pour l'ensemble des eaux et rejets des STEPs. 45
- Figure 10 : Diagramme des isotopes stables de l'eau ($\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$) des eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude..... 48
- Figure 11 : Carte des rapports isotopiques de l'azote $\delta^{15}\text{N}$ exprimés en ‰ vs. AIR dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié 50
- Figure 12 : Rapports isotopiques ($\delta^{15}\text{N}$ exprimés en ‰ vs. AIR) de l'azote dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (Sundgau et données bibliographiques). Explications des modèles dans le texte..... 51
- Figure 13 : Rapports isotopiques ($\delta^{11}\text{B}$ exprimés en ‰ vs. NBS951) du bore dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en bore. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (Sundgau et données bibliographiques) 55
- Figure 14 : Carte des rapports isotopiques du bore exprimés en ‰ vs. NBS951 dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié 56
- Figure 17 : Rapports isotopiques ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) du strontium dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en strontium. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (Sundgau et données bibliographiques)..... 59
- Figure 15 : Carte des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié avec indication du profil A (SO-NE) de la Figure 16..... 60
- Figure 16 : profil SO-NE du Muehlgraben (point 23) via la gravière SAGRA (point 18) aux puits AEP Hardt (points 21-22). Position du profil A, voir Figure 15. 61

Figure 18 : Rapports isotopiques ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) du strontium vs. les concentrations en strontium : gamme complète des rapports isotopiques des pôles polluants potentiels déterminés dans le cadre de l'étude..... 61

TABLEAUX

Tableau 1 : Points d'échantillonnage.....	15
Tableau 2 : Echantillonnage, préparation et analyses des sources de pollution azotée.	16
Tableau 3 : Résultats des analyses chimiques sur sources liquides et solides.....	25
Tableau 4 : Résultats des analyses isotopiques sur sources liquides et solides.....	26
Tableau 5 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur les eaux superficielles et souterraines du site d'étude.....	28
Tableau 6 : Résultats chimiques obtenus sur les eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude	31
Tableau 7 : Résultats isotopiques obtenus sur les eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude	34
Tableau 8 : Composition isotopique du bore contenu dans des fertilisants (BRGM, données non publiées, Komor, 1997).....	37
Tableau 9 : tableau comparatif des concentrations en espèces azotées dans les cours d'eaux en conditions de basses eaux (études BRGM, 1981, TREDI, 2001, et rapport présent).	38
Tableau 10 : Conclusions sur l'utilité de la méthodologie appliquée dans le contexte local	65

1. Introduction

Depuis les années 1970, les concentrations en nitrates dans la nappe alluviale rhénane (Nappe d'Alsace) entre Bâle et Mulhouse augmentent de façon continue (BRGM, 1982, TREDI, 2001). Les teneurs en nitrates excèdent actuellement la limite de potabilité de 50 mg/l dans de nombreux ouvrages situés au sud et à l'ouest de la Forêt de la Hardt (Bas-Rhin). Les forages d'alimentation en eau potable (AEP) au sein de la Forêt de la Hardt se situent en aval de ces zones, dans le sens de l'écoulement de la nappe et sont, eux aussi, menacés par l'augmentation des teneurs en nitrates. Cette situation reflète la dégradation globale des ressources en eau françaises (Rapport d'évaluation sur la gestion et le bilan du PMPOA, 1999). Le suivi de la qualité de l'eau dans les zones vulnérables prévu par la directive nitrates montre, entre 1992/93 et 1997/98, une augmentation des captages qui excèdent les 50 mg/l de 12 % à 18 % ou 25 % selon les hypothèses.

Dans le cadre local des captages AEP situés dans la forêt de la Hardt, des études nombreuses et détaillées (voir la bibliographie complète dans BURGEAP, 2002) ont mis en évidence la multitude de sources et cheminements potentiels de la pollution azotée sans pouvoir trancher, *in fine*, sur l'impact respectif de ces sources. Des apports en azote peuvent venir de l'activité agricole, dans le Sundgau et la bande rhénane (cultures et élevage), des eaux usées domestiques (inefficacité des assainissements individuels, stations d'épuration sous-dimensionnées de Dietwiller et Sierentz). Les mécanismes de pollutions sont multiples, soit directs (infiltration des effluents des stations d'épuration - STEPs - dans la nappe, apport d'engrais chimiques, épandage de fumier et lisier, épandage de boues des STEP) ou indirects (pertes des petites rivières du Sundgau dans la nappe, communications avec les nappes sous-fluviales et les nappes du Bas-Sundgau). Le secteur se prête donc particulièrement à une étude méthodologique qui aurait pour but l'identification de l'origine des nitrates dans les eaux souterraines et superficielles alimentant la nappe alluviale dans la forêt de la Hardt et des processus de transport.

La présente étude utilise une méthodologie basée sur une combinaison de traceurs chimiques et isotopiques naturels. Ces derniers ont été utilisés avec succès dans le cadre d'études de dénitrification (Pauwels *et al.*, 1998, Mariotti *et al.*, 1988, Bötcher *et al.*, 1992) et des sources des nitrates (Widory *et al.*, 2001). L'originalité de l'approche proposée est la combinaison de l'analyse d'éléments traces (Br, B, Sr) avec des outils isotopiques (isotopes de l'azote, du bore, du strontium, isotopes stables de l'eau) susceptibles de fournir des informations sur les différents aspects du problème (origine de l'azote, dénitrification dans la nappe, communication eaux de surface-nappe) et de mieux contraindre les sources des nitrates. Le rapport présente les caractéristiques isotopiques et chimiques (« signature » isotopique) des polluants potentiels et du « pôle non pollué » (référence naturelle) et les résultats obtenus sur une sélection de points (puits AEP, piézomètres, rivières).

2. Cadre de l'étude

2.1. DÉLIMITATION DU SECTEUR ÉTUDIÉ

L'étude s'intéresse à la nappe phréatique des alluvions rhénanes ainsi qu'au piémont Est du Sundgau entre Sierentz au Sud et Ottmarsheim au Nord (Figure 1).

Les points échantillonnés se situent entre la commune de Sierentz, au Sud et le canal Rhin-Rhône (+ usine Peugeot) au Nord (Figure 1, Figure 2). A l'est, le secteur d'étude est limité par le Rhin, à l'ouest il comprend une partie des collines sungauiennes.

Cette délimitation comprend trois zones avec différentes activités à risque (TREDI, 2001),

- (1) le Bas-Sundgau, agricole et avec de l'habitat dispersé souvent mal assaini,
- (2) une bande entre les collines du Sundgau et la forêt de la Hardt avec agglomérations, zones industrielles, stations d'épurations (STEP), activités agricoles,
- (3) la bande rhénane à l'est de la forêt, avec des activités similaires.

Les cours d'eau ont été échantillonnés entre la zone des collines et leurs pertes respectives dans la forêt de la Hardt. En fonction de l'alimentation de la nappe et des directions de l'écoulement au sein de la nappe, nous distinguons cinq sous-unités,

- (1) le secteur "Amont et aval STEP Sierentz",
- (2) le secteur "Amont et aval STEP Dietwiller",
- (3) le secteur "Amont et aval Habsheim",
- (4) le secteur "Aval Rixheim",
- (5) la bande rhénane.

Notre "référence zéro" pour les nitrates se situe au sud de Steinbrunn-le-Bas (AEP Buchwald ancien, 04452X0024/F, Figure 1).

2.2. CONTEXTE HYDROGÉOLOGIQUE

Les principaux aquifères de la partie sud-ouest du secteur d'étude (Fossé de Sierentz) se situent à la base des cailloutis du Sundgau d'âge pliocène et au sommet des marnes à Cyrènes (oligocène) contenant des nappes locales perchées. Les cailloutis sont constitués de galets, graviers et sables et d'une fraction fine silteuse et argileuse importante.

La faille SO-NE qui sépare le fossé de Sierentz du Horst de Mulhouse-Altkirch (BRGM, 1958) s'étend sur une ligne Dietwiller-Steinbrunn-le-Haut, suivi approximativement par le Niedermattgraben. Au niveau du horst affleurent des dépôts lacustres, saumâtres et marins plus ou moins marneux d'âge latdorfien (BRGM, 1976). Seules formations aquifères dans ce secteur sont les grès calcaires du Hausteim et le calcaire à Mélanies karstifié.

L'ensemble du secteur est couvert d'une couverture de loess, parfois épaisse d'environ 10 m.

Les formations de surface sont entaillées par des petits cours d'eau atteignant les marnes rupéliennes au S et les marnes latdorfiens au N. Ces cours d'eau se perdent rapidement par infiltration dans les alluvions rhénanes ; depuis la construction de l'autoroute A35 cette infiltration s'effectue de façon ponctuelle dans des gravières à l'ouest de l'autoroute alors qu'avant, elle avait lieu dans des zones marécageuses plus étendues.

Les alluvions rhénanes constituent un réservoir aquifère de premier intérêt. Ils se caractérisent par une perméabilité moyenne de 10-3 m/s ($1 \cdot 10^{-2}$ m/s vers Sierentz, $4 \cdot 10^{-3}$ vers Habsheim) et un coefficient d'emmagasinement de l'ordre de 10 à 15 %. Leur épaisseur varie considérablement du Sud au Nord de quelques m à plus que 100 m. L'écoulement de la nappe à partir des piedmonts est SO-NE et à proximité du Rhin il s'oriente rapidement S-N. D'après la carte piézométrique de 1991 (basses eaux, Figure 1), le Rhin draine la nappe dans la partie sud et alimente la nappe dans le secteur de Petit-Landau.

2.3. CHOIX ET CONDITIONS DE L'ECHANTILLONNAGE

2.3.1. Sources potentielles de pollution

Des études antérieures (BRGM, 1982, TREDI, 2001, BURGEAP, 2002) ont mis en évidence les mécanismes potentiels de pollution pour les AEP de la Forêt de la Hardt. Les sources et cheminements probables sont les suivants :

- **Eaux usées domestiques non traitées** : 8 communes (Rantzwiller, Koetzingue, Geispitzen, Waltenheim, Magstatt-le-Haut, Steinbrunn-le-Bas, Steinbrunn-le-Haut, d'après TREDI, 2001) du Bas-Sundgau ne sont pas encore raccordées aux réseaux intercommunaux d'assainissement (STEPS de Sierentz, Dietwiller, Petit-Landau, Mulhouse). Les effluents domestiques de ces communes peuvent polluer la nappe via : (1) les fosses septiques, (2) les cours d'eau superficiels, (3) les nappes sous-fluviales.
- **Eaux usées traitées** : Les STEPs du SIVOM de Sierentz ainsi que la STEP de Dietwiller, datant de 1973 et de 1974 respectivement, ont déjà été identifiées comme sources de pollution il y a plus de 20 ans (BRGM, 1982). Les deux stations sont jugées sous-dimensionnées et d'une efficacité limitée avec des rejets de 10 et 15 tN/an respectivement pour Dietwiller et Sierentz (période de 1998 à 2000, TREDI, 2001). Par rapport à ces deux stations, la station de Petit-Landau, plus récente (1989-90), ne rejète que moins qu'un dixième en masse de N par an (1tN/a). Les communes de Rixheim, Habsheim, Zimmersheim et Eschentzwiller sont connectées à la STEP de Mulhouse qui n'a pas d'impact sur le bilan d'azote dans le secteur étudié. Les effluents des stations de Dietwiller et de Sierentz, très partiellement traitées en ce qui concerne l'azote, sont rejetés dans l'environnement via des gravières et atteignent directement la nappe sans barrière naturelle efficace. Les boues d'épuration ne sont utilisées qu'épisodiquement et à faible quantité comme fertilisants (TREDI, 2001).
- **Epandage de fertilisants organiques** : Les producteurs avec élevage recyclent une bonne partie des effluents (fumier et lisier) sur des parcelles (environ 40t/ha pour 4 ans, TREDI 2001). Les principales périodes d'épandage sont l'automne pour les fumiers devant le maïs et une période de fin d'hiver sur prairie et début printemps devant maïs et betteraves.

- **Epandage de fertilisants minéraux** : Les principaux engrais minéraux identifiés dans le secteur sont ammonitrate et azote liquide pour le blé d'hiver et colza d'hiver, l'urée, NPK, azote liquide et ammonitrage pour le maïs.
- **Décharges** : D'après l'étude du TREDI (2001), les décharges ne jouent qu'un rôle négligeable dans le bilan d'azote du secteur.

2.3.2. Choix des sources analysées

En vue de l'analyse du TREDI (2001) sur l'importance relative des différentes sources de pollution, les "pôles polluants" suivants ont été choisis pour une caractérisation chimique et isotopique.

- | | |
|---------------------------|---|
| Fertilisants organiques : | <ul style="list-style-type: none">• Fumier de bovins• Lisier de porcs |
| Fertilisants minérales : | <ul style="list-style-type: none">• Urée 46• NPK• Ammonitrate• Azote liquide |
| Boues de STEP : | <ul style="list-style-type: none">• Boue de la STEP de Sierentz• Boue de la STEP de Dietwiller |

2.3.3. Choix des points d'échantillonnage

Un seul point de référence permettant de caractériser le fond naturel exempt de toute pollution azotée a pu être identifié dans l'inventaire de la qualité des eaux Rhin supérieur. Il s'agit du point "AEP de Buchwald ancien", 0445-2X-0024/F, situé sur la commune de Steinbrunn-le-Bas dans un secteur boisé au SE du village, avec des teneurs en nitrates en dessous de 2 mg/l. Un autre point de l'inventaire (la source du Zielbrunnen, dans le Zurenwald à l'Est de Brunstadt, 0413-6X-0312/Hy) répertorié comme non pollué, n'a pu être retrouvé.

Les figures 1 et 2 donnent la localisation des points d'échantillonnage, le Tableau 1 précise la situation et le type des points.

Nous avons identifié 4 (5 avec le point dans la bande rhénane) secteurs permettant d'étudier les différents types potentiels de pollution (Figure 1):

1. **Amont et aval STEP Sierentz** avec deux mesures d'eaux superficielles du bassin versant du Sauruntz, le Mühlbach en aval Koetzingue et le Sauruntz en aval de Sierentz, la sortie de la STEP (deux points : la sortie et la gravière où les eaux traitées s'infiltrent dans la nappe) et trois points d'échantillonnage dans la nappe, le nouveau piézomètre en aval de la station d'épuration (point 4), un autre piézomètre (point 6) et l'AEP de Kembs (point 7).
2. **Amont et aval STEP Dietwiller** : Le Niedermattgraben a été échantillonné à deux points, en aval de Steinbrunn-le-Haut (point 16) et en amont de la STEP de

Dietwiller (point 10). Les points 12 et 13 sont des piézomètres en aval de Dietwiller, les points 14 et 15 des puits AEP de la commune de Sierentz.

- 3. Amont et aval Habsheim** : Sur un profil passant par Habsheim, approximativement dans le sens de l'écoulement, se situent plusieurs types de points de prélèvement : la rivière du Muehlbach en amont d'Habsheim (point 23), le piézomètre point 17 à Habsheim, la gravière de la SAGRA (point 18) et deux puits AEP Hardt Sud (points 19 et 20) ainsi que deux puits AEP Hardt (points 22 et 24). Sur le même profil, un échantillon a été prélevé dans le canal Rhin-Rhône afin d'étudier un éventuel impact de celui-ci sur la nappe.
- 4. Le secteur aval de Rixheim** avec le piézomètre Gehren (point 26) et les puits sur le terrain de l'usine Peugeot (points 27 et 27 bis). Ces points ont été choisis afin d'étudier la forte pollution azotée (teneurs en nitrates proches de 50 mg/l) dans un secteur plutôt urbanisé.
- 5. La bande rhénane de Petit-Landau** : un seul point de référence dans ce secteur entre Forêt de la Hardt et Rhin avec une activité agricole importante a été choisi afin de caractériser une anomalie en nitrates importante et d'évaluer l'impact de l'alimentation de la nappe par le Rhin (point 28).

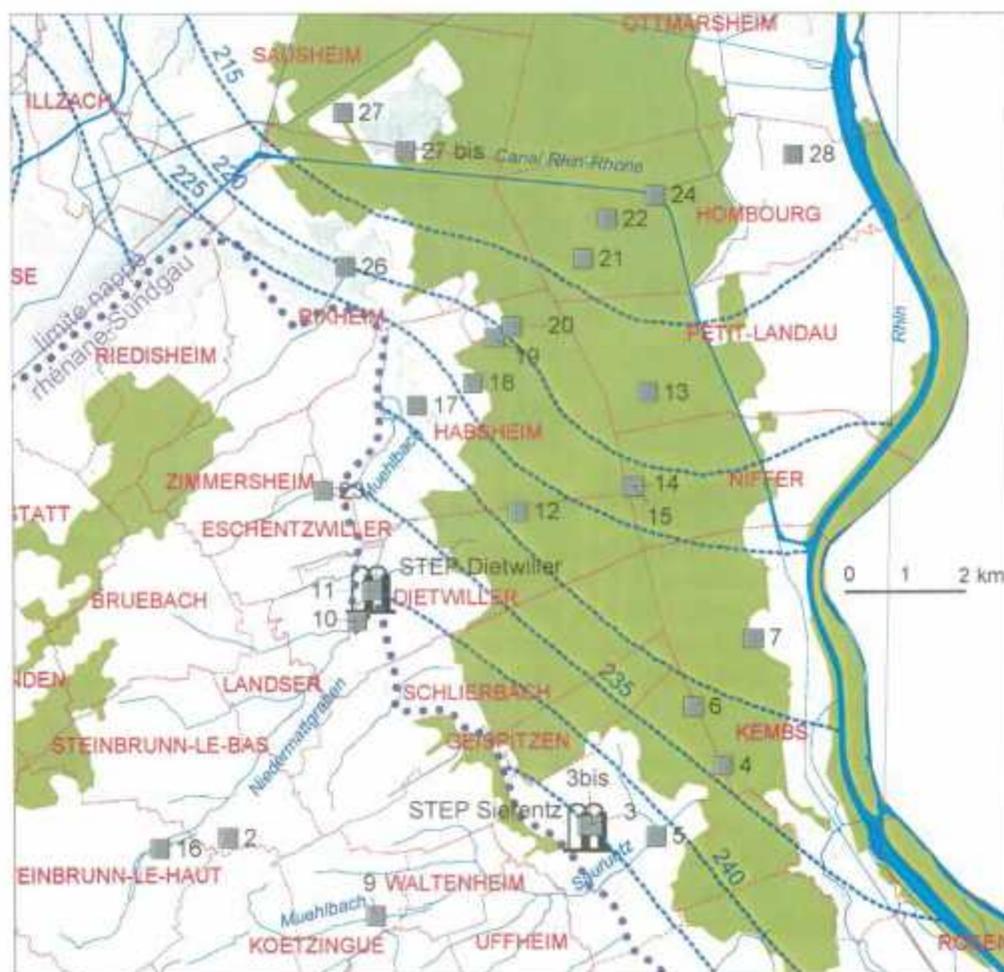


Figure 1: Points d'échantillonnage, eaux superficielles, eaux souterraines et rejets des STEPS. La piézométrie de la nappe rhénane correspond aux conditions de basses eaux en 1991.

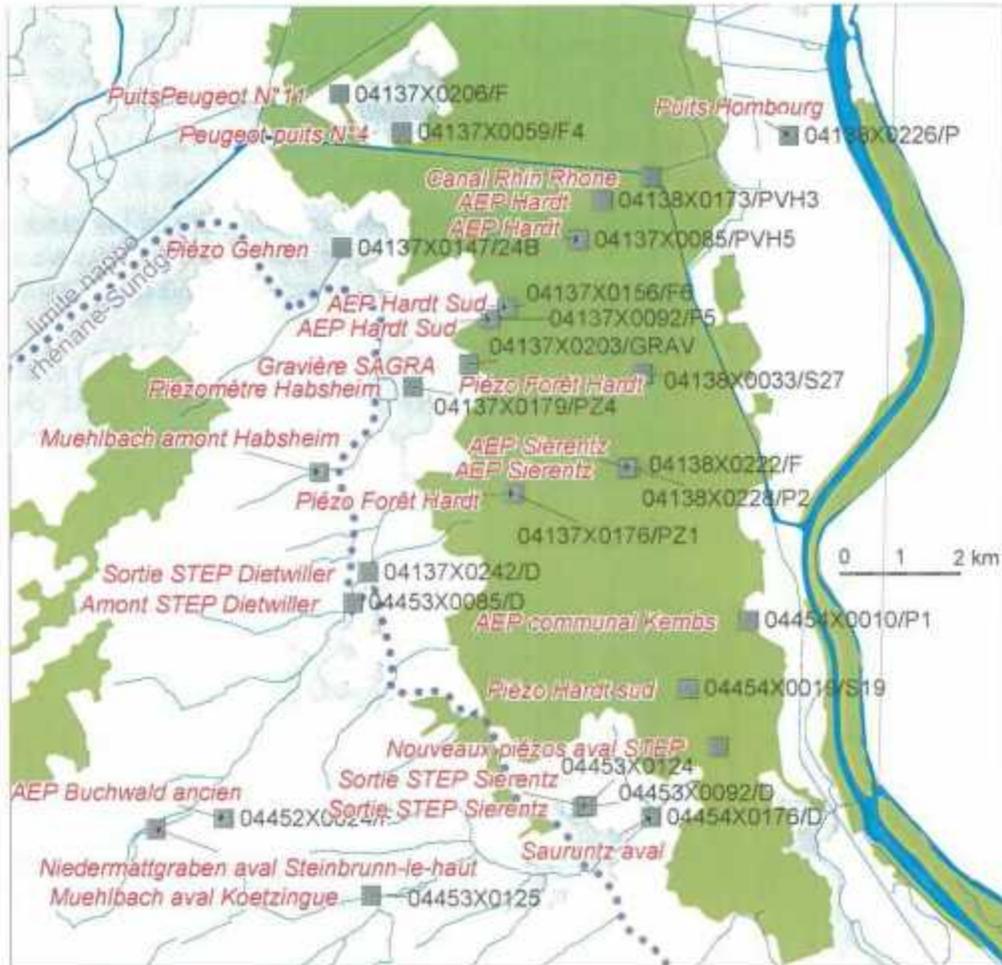


Figure 2 : Noms et numéros BSS des points d'échantillonnage.

2.3.4. Conditions de l'échantillonnage

Une première campagne d'échantillonnage a été effectuée du 2 au 4 juillet 2002. Elle a été complétée par une deuxième le 7 août, qui a permis d'échantillonner les points 12, 17, 21, 22, et 27bis. L'ensemble de ces prélèvements a été effectué en conditions de basses eaux. Sur le terrain ont été déterminés les paramètres physico-chimiques suivants : température, conductivité, pH, potentiel d'oxydo-réduction, oxygène dissous ainsi que l'alcalinité.

Les sources potentielles de pollution ont été échantillonnées en Octobre-Novembre 2002, les engrais minéraux à la Coopérative Agricole Céréalière de Colmar, l'azote liquide et les fertilisants organiques à la SCEA ferme Léhé de M. Schneider à Geispitzen. Deux échantillons de boue de STEP ont été prélevés à Dietwiller et Sierentz. Le Tableau 2 résume la provenance, le conditionnement ainsi que la préparation pour analyse et les paramètres déterminés.

Tableau 1 : Points d'échantillonnage

	Numéro	Nom	Type	n° BSS *	X	Y	Date	Heure
Référence	2	AEP Buchwald ancien	Forage	04452X0024/F	978010	2308210	04-juil	9h00
	3	Sortie STEP Sierentz		04453X0092/D	984120	2308380	02-juil	10h45
Aval de Sierentz	3bis	Sortie STEP Sierentz	Gravière	04453X0124	984203	2308401	02-juil	11h20
	4	Nouveaux piézoz aval STEP		04454X0121/PZ	986446.4	2309404.8	02-juil	12h00
	5	Saurunlz aval	Cours d'eau	04454X0176/D	985292	2308204	02-juil	8h45
	6	Piézo Hardt sud	Piézomètre	04454X0019/S19	985950	2310410	03-juil	10h15
	7	AEP communal Kembs	Puits	04454X0010/P1	986980	2311580	02-juil	14h00
	9	Muehlbach aval Koetzingue	Cours d'eau	04453X0125	980512	2306889	01-juil	18h00
	10	Amont STEP Dietwiller	Cours d'eau	04453X0085/D	980228	2311917	01-juil	16h30
Aval de Dietwiller	11	Sortie STEP Dietwiller	Effluents	04137X0242/D	980495	2312438	04-juil	9h45
	12	Piézo Forêt Hardt	Piézomètre	04137X0176/PZ1	982980	2313778	07-août	14h25
	13	Piézo Forêt Hardt	Piézomètre	04138X0033/S27	985200	2315800	03-juil	11h50
	14	AEP Sierentz	Puits	04138X0222/F	984905	2314190	02-juil	15h00
	15	AEP Sierentz	Puits	04138X0228/P2	984962	2314208	02-juil	16h00
	16	Niedermattgraben aval Steinbrunn-le-haut	Cours d'eau	04452X0066/D	976852	2308039	01-juil	17h15
	17	Piézomètre Habsheim	Piézomètre	04137X0179/PZ4	981275	2315600	37475	12h55
Aval de Habsheim	18	Gravière SAGRA	Gravière	04137X0203/GRAV	982224	2315979	02-juil	17h15
	19	AEP Hardt Sud	Puits	04137X0092/F5	982600	2316750	04-juil	11h30
	20	AEP Hardt Sud	Puits	04137X0156/F6	982890	2316950	04-juil	12h00
	21	AEP Hardt	Puits	04137X0085/PVH5	984120	2318100	37475	11h00
	22	AEP Hardt	Puits	04138X0173/PVH3	984530	2318775	37475	9h00
	23	Muehlbach amont Habsheim	Cours d'eau	04137X0244/D	979666.7	2314150	01-juil	15h30
	24	Canal Rhin Rhone	Cours d'eau	04138X0170/D	985354.1	2319179	01-juil	14h15
Aval de Rixheim	26	Piézo Gehren	Piézomètre	04137X0147/24B	980080	2317980	03-juil	14h00
	27	Puits Peugeot N°11	Puits	04137X0206/F	980050	2320626	03-juil	15h15
	27 bis	Peugeot puits N°4		04137X0059/F4	981110	2319960	07-août	15h45
Bande rhénane	28	Puits Hombourg	Puits d'irrigation	04138X0226/P	987715	2319875	04-juil	14h30

*BSS = Banque des données du sous sol, <http://infoterre.brgm.fr>

Etude isotopique : pollution azotée de la nappe d'Alsace

Tableau 2 : Echantillonnage, préparation et analyses des sources de pollution azotée.

Echantillon	Conditionnement	Provenance	Prélèvement du 12/11/2002	Préparation	Analyses
Urée 46	1 sachet de granulés	Coopérative Agricole Céréale 10 r Lavoisier 68000 COLMAR 03 89 24 68 24 (M. Becker)		dissolution d'une quantité (le maximum soluble) pesée dans 1L eau MilliQ, filtration 0,45µ	Teneurs en Sr, B, Ntotal, NO ₃ , isotopes B, Sr, N
NPK	1 sachet de granulés	Coopérative Agricole Céréale 10 r Lavoisier 68000 COLMAR 03 89 24 68 24 (M. Becker)		dissolution d'une quantité (le maximum soluble) pesée dans 1L eau MilliQ, filtration 0,45µ	Teneurs en Sr, B, Ntotal, NO ₃ , isotopes B, Sr, N
Azote liquide	1/2 litre dans flacon verre	M. Scheider (agriculteur) 2 r des Lilas 68510 GEISPITZEN	Dans stock citerne	filtration 0,45µ	Teneurs en Sr, B, Ntotal, NO ₃ , isotopes Sr, N pas les isotopes du B (flacon en verre...)
Ammonitrate	1 sachet de granulés	Coopérative Agricole Céréale 10 r Lavoisier 68000 COLMAR 03 89 24 68 24 (M. Becker)		dissolution d'une quantité (le maximum soluble) pesée dans 1L eau MilliQ, filtration 0,45µ	Teneurs en Sr, B, Ntotal, NO ₃ , isotopes B, Sr, N
Lisier brut	2 x 1 litre PE	M. Scheider (agriculteur) 2 r des Lilas 68510 GEISPITZEN	dans citerne à lisier	broyage pour liquifier et homogénéiser, centrifugation, filtration 0,45µ	Teneurs en Sr, B, Ntotal, NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , N Kieldahl, isotopes B, Sr, N sur la phase liquide
Fumier brut	2 sachets	Mr Scheider (agriculteur) 2 r des Lilas 68510 GEISPITZEN	sur tas de fumier	Ajout d'eau MilliQ jusqu'à obtenir 1 L, broyage pour liquifier et homogénéiser, centrifugation, filtration 0,45µ	Teneurs en Sr, B, Ntotal, NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , N Kieldahl, isotopes B, Sr, N sur la phase liquide
Boue d'épuration STEP Dietwiller	2 x 1 litre PE	Station d'épuration	sur conduite boue avant stockage dans citerne	broyage pour liquifier et homogénéiser, centrifugation, filtration 0,45µ	Teneurs en Sr, B, Ntotal, NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , N Kieldahl, isotopes B, Sr, N sur la phase liquide
Boue d'épuration STEP Sierentz	2 x 1 litre PE	Station d'épuration	dans le fond de l'excavation servant de rejet des boues	broyage pour liquifier et homogénéiser, centrifugation, filtration 0,45µ	Teneurs en Sr, B, Ntotal, NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , N Kieldahl, isotopes B, Sr, N sur la phase liquide

3. Outils appliqués

3.1. MÉTHODOLOGIE PROPOSÉE

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

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

Les techniques isotopiques ne s'arrêtent pas aux éléments constitutifs de l'eau, elles permettent aussi un regard très précis sur les espèces dissoutes dans une eau naturelle. A titre d'exemple nous citons le cas des sulfates : ils ont une source, la dissolution de gypse, le SO_2 atmosphérique ou encore l'oxydation de la pyrite. 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 : d'où proviennent les nitrates dans une nappe, quelles sont les causes d'une salinisation progressive d'une ressource en eau qui la rend imbuvable, avec quelles roches l'eau est-elle entrée en contact lors de son cheminement souterrain ? Telles sont les questions auxquelles les isotopes stables d'éléments dissous comme l'azote, le bore, le strontium, le carbone et le soufre peuvent nous donner des éléments de réponse.

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

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

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

Isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) : du fait de la masse de cet élément, les isotopes du strontium ne sont pas fractionnés et témoignent donc directement des sources de cet élément dans les eaux (naturelles : roches..., anthropiques : engrais...).

Isotopes stables de l'eau (^1H , ^2H , ^{16}O , ^{18}O) : leur comportement est étroitement lié aux mécanismes de recharge (altitude et température de la condensation, origine des masses de vapeur, évaporation) et à l'hydrodynamique (mélange de masses d'eau dans la nappe).

3.2. PRINCIPES DE L'UTILISATION DES OUTILS CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES

3.2.1. Eléments majeurs et paramètres physico-chimiques

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

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

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

Les espèces majeures déterminées sont **Ca, Mg, Na, K, SO₄, NO₃, HCO₃, CO₃, Cl**.

3.2.2. Espèces azotées

La pollution azotée ne se réduit pas aux nitrates. Des limites de potabilité ont été également fixées pour les nitrites et l'ammonium (0,5 mg/l). L'analyse des espèces réduites de l'azote (NO₂ et NH₄) permet la mise en évidence des processus d'oxydation ou nitrification (ammonium en nitrites puis en nitrates, (Équation 1) et de réduction (nitrates en azote gazeux via nitrites NO et N₂O), ou dénitrification (Équation 2).



L'azote sous forme organique peut constituer une fraction non négligeable dans les eaux superficielles (pour le secteur étudié, voir BRGM 1982) mais reste généralement proche de la limite de détection dans les eaux souterraines. En conséquence, l'azote Kjeldahl n'a pas été déterminé de façon systématique dans le cadre de la présente étude. Si l'on voulait établir un bilan global de l'azote dans le secteur étudié, il serait néanmoins indispensable de disposer d'une quantification de ce paramètre.

Les espèces azotées analysées sur les eaux sont **NO₃, NO₂, NH₄**.

Pour les sources potentielles de la pollution, l'azote Kjeldahl N_K a également été analysé (le N_K représente l'azote ammoniacal et organique).

3.2.3. Eléments traces B, Br, Sr

Certains éléments traces peuvent accompagner des pollutions de types divers sans être nécessairement polluants eux-mêmes. Nous avons choisi pour cette étude le bore qui s'est révélé, dans des études antérieures (BRGM, 1982, Vengosh *et al.* 1999), un excellent traceur des eaux domestiques dans les nappes et eaux superficielles. Il est considéré comme polluant dans la Directive européenne sur l'eau potable avec une valeur limite de 1 mg/l. Une première étude hydrochimique du secteur entre Bâle et Mulhouse (BRGM, 1982) avait déjà identifié le bore comme indicateur de l'impact des stations d'épuration. Les teneurs en strontium sont indispensables à l'interprétation du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Les rapports bromures/chlorures sont susceptibles de donner des indications sur certains types de pollution (la salinisation de la nappe mais aussi l'impact des eaux des STEPS souvent riches en Cl).

Les éléments traces analysés dans cette étude sont donc **B, Br, Sr**.

3.2.4. Isotopes

Isotopes de l'azote

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

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

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

- espèces nitratées produites par synthèse industrielle (engrais fertilisants),
- espèces nitratées provenant de l'oxydation de 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 compositions isotopiques permettent de distinguer les origines.

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

Nitrates issus des déchets organiques humains ou agricoles : Les déchets organiques d'origine humaine ou animale ayant subi une longue maturation, sont le siège d'une fermentation ammoniacale. L'ammonium formé peut se volatiliser partiellement sous forme d'ammoniac NH_3 . L'ammoniac isotopiquement plus léger se volatilise plus rapidement que celui isotopiquement plus lourd (i.e. plus de ^{15}N). Lorsqu'une volatilisation succède à un processus de nitrification, et si la transformation est totale, le nitrate final a la même composition isotopique en ^{15}N que l'ammonium de départ. Les valeurs du $\delta^{15}\text{N}$ de ces déchets sont systématiquement supérieures à 9 ‰ (Kreitler, 1975; Showers *et al.*, 1990; Heaton *et al.*, 1983; Ben Halima, 1977; Aravena *et al.*, 1993, Bergé, 1983, Donville et Bergé, 1985)

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

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

Isotopes du B

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

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

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

Certains polluants comme les engrais, les eaux usées et les cendres volantes se caractérisent par la composition isotopique particulière du bore (voir le résumé de Vengosh, 1998 et Vengosh *et al.*, 1999) qui a été utilisé comme traceur dans le contexte de la caractérisation des pollutions agricoles (Leenhouts *et al.*, 1998, Komor,

1997). La technique analytique est complexe et les isotopes du bore ne sont utilisés que par un nombre très restreint de laboratoires.

Isotopes stables de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)

Les rapports isotopiques des précipitations, des eaux superficielles et des eaux souterraines présentent des variations caractéristiques a peuvent être utilisés pour caractériser:

- l'altitude de la recharge,
- la contribution des eaux superficielles (rivières, Canal, Rhin),
- la contribution des eaux "fossiles" infiltrées lors de périodes climatiques plus froides,
- le degré de mélange dans la nappe.

Dans le contexte présent, les isotopes stables ont été analysés sur un nombre restreint d'échantillons afin d'élucider le rôle du Rhin et du canal Rhin-Rhône sur la recharge de la nappe.

Isotopes du Sr

Les isotopes du Sr constituent un traceur fiable (car non fractionnant) des sources du strontium dissous dans l'eau. Ainsi, le dépistage des interactions entre l'eau et son encaissant est possible. Le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) d'une eau est directement relié à celui du minéral ou des associations minéralogiques avec lesquels l'eau a interagi (altération d'une roche silicatée ou carbonatée). Les variations isotopiques observées dans les eaux peuvent être issues du mélange de Sr de compositions isotopiques différentes provenant de différentes sources. Dans le cas simple où deux sources de rapports isotopique ou chimique distincts sont présentes, la composition du mélange peut être déterminée.

Les variations du rapport isotopique du strontium dans un hydrosystème donnent ainsi des informations sur (1) l'origine et les proportions de mélange des différents composants fluides ainsi que sur (2) la nature et l'intensité des processus d'interaction roche-eau liés notamment à l'altération et à l'érosion.

Le strontium dissous dans l'eau peut également provenir des activités anthropiques (notamment agricoles) sur le bassin versant. Les compositions isotopiques d'engrais et de déjections animales ont été déterminés dans quelques cas isolés (Négre, 1999, Widory *et al.*, 2001).

3.2.5. Méthodes analytiques

Les **paramètres physico-chimiques** ont été déterminés sur le terrain par des méthodes potentiométriques (Eh, O_2 , pH) ou par titration (alcalinité par la méthode de Gran).

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

- chromatographie ionique pour NO_3 , SO_4 , Cl,
- ICP-MS-AES pour Mg, Na, K,
- spectrométrie d'absorption moléculaire pour NO_2 ,
- analyse en flux (FFA et FIA) et détection spectrométrique pour NH_4 ,

- méthodes potentiométriques pour HCO_3^- .

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

Les isotopes de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) sont analysés par spectrométrie de masse à source gazeuse. La préparation des échantillons suit le procédé décrit par Kreitler (1975). Les espèces azotées sont d'abord concentrées par évaporation. Les nitrates sont ensuite réduits par l'alliage de Devarda. L'ammoniac formé est piégé sous forme de NH_4Cl dans de l'acide chlorhydrique. Ce chlorure d'ammonium est mis à réagir avec du LiOBr . L'azote formé est piégé sur du charbon actif. Il est ensuite analysé par spectrométrie de masse. On utilise la notation δ , exprimée en parts pour mille pour exprimer les rapports isotopiques par rapport avec un standard :

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

où R est le rapport isotopique.

Pour l'azote,

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

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

- Pour **NPK solide**, le matériel a été directement réduit par l'alliage de Devarda, piégé sous forme NH_4Cl , qui réagit ensuite avec LiOBr pour former du N_2 qui est piégé sur charbon actif.
- Pour **Ammonitrate solide** : Attaque directe de l'échantillon par LiOBr et récupération de l'azote après passage sur charbons actifs.

Les isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$) sont mesurés par spectrométrie de masse par thermoionisation à source solide (TIMS) sur un Finnigan MAT 261. Une préparation préalable est nécessaire pour transformer le bore en forme d'ion Cs_2BO_2^+ , la procédure utilisée dans le laboratoire du BRGM est celle de Mossadik (1997). De façon analogue aux isotopes de l'azote, les valeurs sont reportées sous forme d'unité delta par rapport au standard NBS-951 (acide borique) distribué par le NBS (National Bureau of Standards). La valeur obtenue durant la période d'analyses par le laboratoire pour le standard NBS-951 est de $4,04923 \pm 126$ ($2\sigma_m$, $n = 27$). La reproductibilité externe sur la détermination du rapport $\delta^{11}\text{B}$ est de $\pm 0,3 \text{ ‰}$.

Les isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) sont également mesurés par spectrométrie de masse par thermoionisation à source solide (TIMS) sur un Finnigan MAT 262. L'analyse se fait sur mono-filament au W, les mesures sont comparées au standard

NBS 987 (valeur certifiée de 0,710240). L'erreur interne est donnée à 2σ entre 0,000007 et 0,000009. La valeur obtenue sur 23 déterminations du standard NBS987 analysé durant la période des mesures est de $0,710224 \pm 23$ (2σ).

Les isotopes stables de l'eau ($\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$) sont déterminés sur un spectromètre de masse à source gazeuse Finnigan MAT 252 selon la technique d'équilibration eau-gaz décrite par Epstein et Mayeda (1953) et Oshumi et Fujini (1986). Les valeurs sont exprimées en ‰ par rapport au standard VSMOW. L'incertitude analytique, basée sur des analyses répétées de standards est de $\pm 0,8$ ‰ pour $\delta^2\text{H}$ et $\pm 0,1$ ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$.

4. Résultats

4.1. SOURCES

Le Tableau 3 résume la composition chimique des sources liquides et solides analysées.

Tableau 3 : Résultats des analyses chimiques sur sources liquides et solides

sources solides	B	Sr	Cl	CI	N	N	NO ₃	NO ₃	NH ₄	NO ₂	N total
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	(N _{Kjeldahl} + N-NO ₃ + N-NO ₂) g/kg N
Urée 46	69.7	824	30	0	33.5	0.045	450	0.045			335.1016
NPK	0.8	521	115000	11.5	13.3	231000	23.1				185.1613
Ammonitrate	0.4	4.5	<100	<0.01	29.3	590000	59				426.2258
Fumier Brut	1.3	1.5	810	0.08	0.06	<20	<0.002	230	<10		0.604516

sources liquides	B	Sr	Cl	CI	N	NO ₃	NH ₄	NO ₂	N total
	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	(N _{Kjeldahl} + N-NO ₃ + N-NO ₂) mg/l N
Azote Liquide	41	42	<5		748000	596000			882580.6
Lisier Brut	490	720	<5		420	675	390	<2	572.4194
Boue STEP	260	680	130		60	<2	70	<2	60.45161
Dietwiller									
Boue STEP Sierentz	290	430	210		80	5	70	<2	81.12903

Des difficultés techniques ont été rencontrées lors de la détermination des rapports isotopiques du bore sur les engrais analysés dans le cadre de la présente étude :

- 1 - impossibilité de mettre une quantité suffisante de granule en solution
- 2 - précipité très important lors du passage en pH basique, et donc impossibilité de séparer l'échantillon et d'effectuer une mesure par spectromètre de masse.

Tableau 4 : Résultats des analyses isotopiques sur sources liquides et solides

		$\delta^{15}\text{N}$ ‰ vs. AIR	2σ ‰	$\delta^{11}\text{B}$ ‰ vs. NBS 951	2σ ‰	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
sources solides	Urée 46	12.1	0.3	n.d.**		0.704062	0.000009
	NPK	-5.0	0.3	n.d.**		0.703454	0.000009
	Ammonitrate	-0.9	0.3	n.d.**		0.705375	0.000009
	Fumier Brut	n.d.*		9.60	0.17	0.707681	0.000009
	Azote Liquide	8.9	0.3	n.d.**		0.719780	0.000012
sources liquides	Lisier Brut	16.9	0.3	12.18	0.12	0.708147	0.000010
	Boue STEP	n.d.*		-0.43	0.12	0.708863	0.000009
	Dietwiller						
	Boue STEP Sierentz	n.d.*		1.17	0.25	0.708604	0.000010

* quantité en nitrates insuffisante

** quantité en nitrates insuffisantes ou extraction de B sur résine spécifique impossible

4.2. EAUX

4.2.1. Paramètres physico-chimiques et éléments majeurs

La plupart des eaux de la nappe et des cours d'eau montrent une minéralisation modérée avec des conductivités 690 et 960 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et des teneurs totales en espèces dissoutes (TDS) de 510 à 780 mg/l. Les rejets des STEPs sont systématiquement plus élevés, les conductivités se situent entre 1190 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Dietwiller) et 2260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Sierentz) et les valeurs de TDS entre 740 et 1560 mg/l. Le piézomètre en aval de la STEP de Sierentz (n° 4) montre, lui aussi, une conductivité élevée de 1095 $\mu\text{S}/\text{cm}$. L'eau du canal Rhin-Rhône, quant à elle, est moins minéralisée que la nappe et les cours d'eau locaux, la conductivité se limite à 310 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et la TDS à 250 mg/l.

L'ensemble des eaux de la nappe et des cours d'eau est oxydant avec des potentiels d'oxydo-réduction (Eh) positifs et des teneurs en oxygène dissous comprises entre 30 % et la saturation. Les seules exceptions sont les rejets de la station de Sierentz avec des Eh proches de 0 (conditions réductrices) et très peu d' O_2 dissous (3,2 et 23 %). La teneur en O_2 du piézomètre en aval de la station (n° 4) est également très réduite (0,5 %).

Le faciès chimique de l'ensemble des eaux est relativement homogène, il s'agit d'un faciès bicarbonaté-calcique typique pour des eaux issues d'aquifères carbonatés

(diagramme de Piper dans Figure 3). Là encore les rejets des stations de Sierentz et de Dietwiller, ainsi que le point n° 4 (piézomètre aval STEP Sierentz) se distinguent par un faciès chimique plus alcalin et chloruré (type Na-Ca-Cl-HCO₃). Les concentrations en Na et Cl restent en dessous de 30 mg/l et de 57 mg/l pour la majorité des eaux. Elles atteignent, par contre, 235 et 406 mg/l pour les rejets de Sierentz, 92 et 135 mg/l pour Dietwiller et sont également élevées dans la nappe en aval de Sierentz (69 et 99 mg/l). Les teneurs en K dans les rejets des stations excèdent également la moyenne de la nappe d'un facteur 4 à 8 alors que les concentrations en cations bivalents (Ca, Mg) et en sulfates ne sont pas discriminant.

Le "pôle non contaminé" (AEP Buchwald ancien, n° 2), ainsi que le canal Rhin-Rhône montrent les concentrations les plus basses de l'ensemble des échantillons pour Na, K, Cl. Les teneurs en sulfates du puits n° 2 sont, par contre, les plus élevées (78 mg/l). Les concentrations en Ca, Mg, HCO₃ de l'AEP Buchwald ne sortent pas de la gamme des eaux souterraines ou superficielles, pour le canal Rhin-Rhône, elles sont significativement plus basses que celles des eaux locales.

Le Tableau 5 donne les résultats obtenus pour les paramètres physico-chimiques.

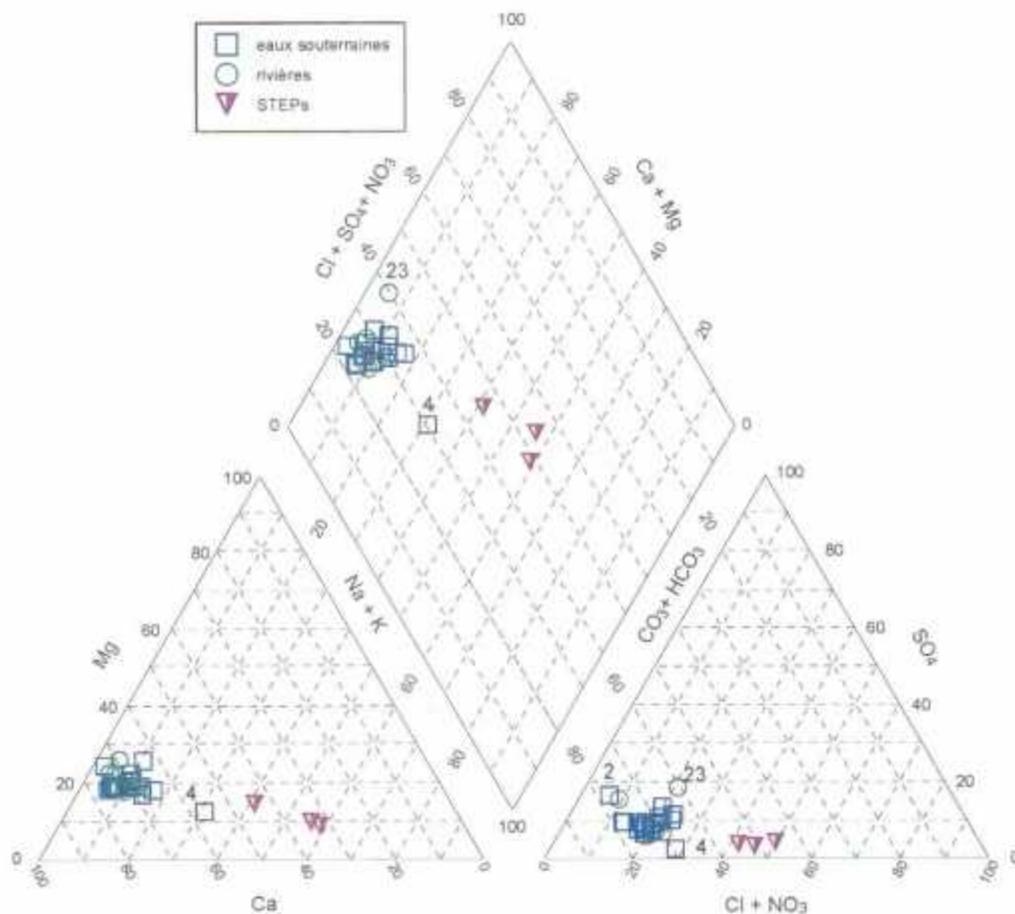


Figure 3: Diagramme de Piper des eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude

Tableau 5 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur les eaux superficielles et souterraines du site d'étude.

	Numéro	Nom	T	pH	Eh	Conductivité	O ₂	Alcalinité
			°C		mV	(25°C) µS/cm	%	meq/l
Référence	2	AEP Buchwald ancien	10.2	6.89	283	883	31	7.7
	3	Sortie STEP Sierentz	17	7.29	5	2260	3.2	10.6
Aval de Sierentz	3bis	Sortie STEP Sierentz	21.1	7.41	52	1476	23.9	7.4
	4	Nouveaux piézos aval STEP	11.8	6.87	303	1095	0.5	7.7
	5	Sauruntz aval	15.5	7.87	448	898	69	6.6
	6	Piézo Hardt sud	10.6	7.14	427	808	78	6.1
	7	AEP communal Kembs	10.7	7.16	362	728	80.6	5.5
	9	Muehlbach aval Koetzingue	16.4	7.73	471	937	43.4	6.8
Aval de Dietwiller	10	Amont STEP Dietwiller	15.4	7.89	459	832	80.2	6.3
	11	Sortie STEP Dietwiller	18.1	7.61	355	1190	38.5	5.6
	12	Piézo Forêt Hardt	11.7	7.24	363	828	46	6.2
	13	Piézo Forêt Hardt	11.2	7.02	403	803	78	5.8
	14	AEP Sierentz	10.3	7.18	401	710	95.8	5.8
	15	AEP Sierentz	10.6	7.22	298	709	78.4	5.8
Aval de Habsheim	16	Niedermattgraben aval Steinbrunn-le-haut	15.6	7.54	454	813	76.4	6.2
	17	Piezomètre Habsheim	12.5	6.98	378	963	82	6.7
	18	Gravière SAGRA	21.7	7.8	392	700	105	4.4
	19	AEP Hardt Sud	12.5	7.36	448	735	78.8	5.8
	20	AEP Hardt Sud	16.3	7.4	380	766	43.5	6.1
	21	AEP Hardt	11.1	7.03	361	889	90	6.0
	22	AEP Hardt	10.4	7.08	405	765	89	5.6
	23	Muehlbach amont Habsheim	20.4	7.99	335	800	101.4	5.1
Aval de Rixheim	24	Canal Rhin Rhone	23	8.8	272	309	121.4	2.4
	26	Piézo Gehren	13.4	7.07	414	905	78	5.9
	27	PuitsPeugeol N°11	13	7.28	408	857	65	6.0
	27 bis	Peugeol puits N°4	19.2	7.02	323	914	66	6.3
Bande rhénane	28	Puits Hombourg	14.1	7.12	293	685	93.3	5.6

4.2.2. Nitrates, nitrites et ammonium

L'ensemble de la nappe est affecté par des teneurs anormalement élevées en nitrates. Seul le "pôle non contaminé" de l'AEP de Buchwald n'excède pas 2 mg/l, le canal Rhin-Rhône est également très peu contaminé (5 mg/l) alors qu'aucune eau des rivières et de la nappe montre des teneurs inférieures à 20 mg/l. Les cours d'eau varient entre 30 et 49 mg/l, les eaux de la nappe entre 22 et 53 mg/l.

Les exceptions à cette règle constituent les rejets de la station de Sierentz et le piézomètre aval (n° 4) qui contiennent peu de nitrates (0,1 mg/l pour les rejets, 13 mg/l pour le piézomètre aval). La majeure partie de l'azote dans ces eaux réductrices est sous forme réduite (24,6 à 45 mg/l de NH_4^+ dans les rejets) ou partiellement oxydée en nitrites (9,7 mg/l NO_2^- au point n° 4). Au point n° 4 on observe déjà une oxydation partielle en NO_3 (13 mg/l). Par rapport à Sierentz, les rejets de la station de Dietwiller sont moins riches en espèces oxydées de l'azote (27,8 mg/l NO_3 et 0,21 mg/l NO_2) et surtout en ammonium (<0,1 mg/l).

Les cours d'eau contiennent jusqu'à 1,1 mg/l d'ammonium (Mühlbach aval Koetzingue) et jusqu'à 16,2 mg/l de nitrites (Sauruntz aval Sierentz, n°5). Les concentrations en ammonium dans la nappe sont systématiquement inférieures à 0,1 mg/l, celles en nitrites inférieures à 0,4 mg/l.

Les valeurs de nitrates, nitrites et ammonium doivent être comparées aux normes de la potabilité (50 mg/l en nitrates, 0,5 mg/l en nitrites, 0,5 mg/l en ammonium, Directive Européenne 98/83/CE, Décret N° 2001-1220 du 12 décembre 2001), et la Directive Européenne 75/440/CEE du 16 juin 1975 concernant la qualité requise des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire (50 mg/l en nitrates, 0,05 mg/l en ammonium).

4.2.3. Eléments traces B, Br, Sr

Bore

Les teneurs en bore sont très contrastées et varient entre 15 $\mu\text{g/l}$ pour la référence "non polluée" de l'AEP Buchwald et 299 $\mu\text{g/l}$ pour les rejets de la STEP de Sierentz. Les eaux des cours d'eau restent en dessous des 66 $\mu\text{g/l}$ et celles de la nappe sont inférieures à 97 $\mu\text{g/l}$. Les rejets des STEP sont clairement marqués par des concentrations en bore élevées (257 $\mu\text{g/l}$ pour Dietwiller, 232 à 299 $\mu\text{g/l}$ pour Sierentz). Le bore se confirme donc comme traceur sensible des rejets de STEP (BRGM, 1982). Les concentrations peuvent être comparées avec celles d'Octobre 1981 (BRGM, 1982), plus élevées encore, de 960 $\mu\text{g/l}$ et 3000 $\mu\text{g/l}$ pour Dietwiller et Sierentz respectivement.

Les teneurs en bore de la nappe immédiatement en aval de la Station de Sierentz (n°4) sont identiques à celles des rejets de la station (259 $\mu\text{g/l}$), ce qui illustre le potentiel du B comme marqueur d'eaux usées domestiques. Les isotopes du bore permettront de confirmer et de peaufiner les conclusions basées sur les concentrations (chapitres 4.2.4 et 5.6).

D'autres échantillons qui montrent des teneurs en bore relativement élevées (>60 $\mu\text{g/l}$) sont le Sauruntz en aval de Sierentz (n° 5), le piézomètre Hardt Sud (n° 7), l'AEP Hardt Sud (n° 20), et l'ensemble des points dans la nappe en aval de Rixheim (piézomètre Gehren, puits Peugeot 4 et 11).

Bromures

Le niveau de la référence "non contaminée" se situe à 19 µg/l. Les eaux superficielles et souterraines contiennent plus de bromures, pour la plupart entre 40 et 60 µg/l. Les bromures marquent les rejets des stations d'épuration, au moins en ce qui concerne la STEP de Sierentz (98 à 117 µg/l). Ni les concentrations dans la nappe en aval de Sierentz (45 µg/l au point n° 4), ni à la sortie de la STEP de Dietwiller (49 µg/l) ne sont très élevées.

Le canal Rhin-Rhône (97 µg/l) ainsi que l'ensemble des puits en aval de Rixheim (piézomètre Gehren, puits Peugeot 4 et 11 avec des teneurs entre 61 et 103 µg/l) montrent des teneurs élevées par rapport à la moyenne.

Strontium

Les teneurs en strontium sont dans l'ensemble relativement peu contrastées. Elles sont surtout assez homogènes dans deux secteurs de l'étude, entre 320 et 388 µg/l dans le secteur amont et aval de Sierentz, et entre 857 et 873 µg/l en aval de Rixheim. Les valeurs dans les secteurs en amont et aval de Dietwiller et de Habsheim varient plus, la valeur maximale est atteinte dans le Muehlbach amont Habsheim avec 1 456 µg/l. La grande majorité des points se situe donc proche de la valeur de la référence "non polluée" avec 513 µg/l. Les eaux des STEPS sont peu marquées et proches des niveaux naturels (452 et 313 µg/l pour Sierentz et 516 µg/l à la sortie de Dietwiller).

Tableau 6 : Résultats chimiques obtenus sur les eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude

	n°	Nom	Ca	Mg	Na	K	NH ₄	NO ₃	NO ₂	CO ₃	HCO ₃	Cl	SO ₄	B	Br	Sr
			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l
Réf. zéro nitrates	2	AEP Buchwald ancien	136	27.3	5	1	<0.1	1.9	0.03	<3	467	22.1	78.5	15	19	513
	3	Sortie STEP Sierentz	132	22.4	235	24.5	45	<0.1	0.06	<3	643	406	46.6	232	117	452
	3bis	Sortie STEP Sierentz	85.6	13.7	167	16.5	24.6	0.1	0.03	<3	464	241	23.1	299	98	313
Aval de Sierentz	4	Nouveaux piézos aval STEP	121	16	68.6	11.7	4	13.1	9.65	<3	420	99.1	12.3	259	45	320
	5	Sauruntz aval	127	21.7	24.3	5.3	0.3	35.2	16.2	13	391	55.7	29.7	66	57	388
	6	Piézo Hardt sud	122	19.4	13.2	3.2	<0.1	38.1	0.02	<3	386	36.5	26.7	29	37	359
Aval de Dietwiller	7	AEP communal Kembs	113	17.2	12	1.5	<0.1	28.6	0.01	<3	359	32.2	28.3	27	34	325
	9	Muehlbach aval Koetzingue	136	22.8	22.9	4.7	1.1	29.9	24.8	<3	443	57.7	32.1	61	61	406
	10	Amont STEP Dietwiller	131	24.7	11.3	2.1	0.2	48.6	12.6	<3	406	43.5	29.9	29	48	557
	11	Sortie STEP Dietwiller	94.4	18.4	92.8	12.7	<0.1	27.8	0.21	<3	338	135	18.5	257	49	516
	12	Piézo Forêt Hardt	110	19.60	17	4.3	<0.1	22.3	0.01	<3	380	44.1	31.8	56	30	566
	13	Piézo Forêt Hardt	118	18.6	14.7	2	<0.1	37.2	0.02	<3	376	39.9	30.4	57	46	379
	14	AEP Sierentz	111	17.3	11.6	1.9	<0.1	24	0.01	<3	366	23.2	34.8	33	43	381
	15	AEP Sierentz	109	17.1	10.2	1.7	<0.1	24.3	0.01	<3	365	21.7	35	23	42	383
	16	Niedermattgraben aval Steinbrunn-le-haut	127	23.6	8.3	1.8	0.3	46.7	0.38	<3	399	36.1	24.8	27	41	513
	17	Piézomètre Habsheim	140	21.3	12	4	<0.1	52.9	0.04	<3	418	42.3	50.9	36.9	48	719
Aval de Habsheim	18	Gravière SAGRA	85.3	20.6	14.5	3.1	<0.1	32.3	0.19	<3	282	40.1	33.5	49	47	565
	19	AEP Hardt Sud	102	20.1	14.5	2.9	<0.1	33.2	0.02	<3	342	36.7	33.2	53	44	594
	20	AEP Hardt Sud	110	19.1	16.8	2.5	<0.1	25.3	<0.01	<3	367	38	33	72	44	579
	21	AEP Hardt	115	19.4	25	2.2	<0.1	22.8	<0.01	<3	379	55.3	40.3	56.9	46	584
	22	AEP Hardt	108	16.4	12	1.8	<0.1	22.5	0.02	<3	350	32.1	35	28.8	30	383
Aval de Rixheim	23	Muehlbach amont Habsheim	118	26.7	8.7	2.3	<0.1	39.6	0.16	<3	303	38.1	72.3	27	51	1465
	24	Canal Rhin Rhone	45.7	6.8	6.5	1.5	0.1	4.9	0.1	<3	153	8.1	24.6	30	97	366
	26	Piézo Gehren	118	19.6	30.7	6.2	<0.1	40.3	0.03	<3	377	56.5	51.7	72	61	873
	27	Puits Peugeot N°11	118	17.6	27.2	3.6	<0.1	25.2	0.02	<3	368	49.8	58.1	97	103	857
	27 bis	Peugeot puits	123	20.2	21	5	<0.1	44.4	0.02	<3	387	45.2	48.2	60.7	45	824
Bande rhénane	28	Puits Hombourg	107	15.4	9.2	2	<0.1	38.1	<0.01	<3	332	27.3	32.8	53	82	690

4.2.4. Résultats isotopiques (O, H, N, B, Sr)

Isotopes stables de l'eau

Une sélection de points d'eau souterraine a été analysée pour déterminer leur composition en isotopes stables ($\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$). Sur les 9 échantillons analysés, 6 se situent sur la droite locale des précipitations (DML, Figure 10) dans un domaine de valeurs très limitées entre -8,2 et -8,5 ‰ vs. SMOW en $\delta^{18}\text{O}$ et -56 et -59,6 ‰ vs. SMOW en $\delta^2\text{H}$. L'eau de la gravière SAGRA se situe à droite de la DML, elle est enrichie en ^2H et en ^{18}O par rapport aux eaux de la nappe. L'eau du canal Rhin-Rhône est, avec des valeurs de -11,1 et -78,4 ‰ ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$), très appauvrie en isotopes lourds comparée à la nappe. L'eau du puits Hombourg (n° 28) occupe une position intermédiaire entre la moyenne des eaux de la nappe et l'eau du canal.

L'eau de la STEP de Sierentz est très légèrement enrichie en ^2H et en ^{18}O par rapport aux eaux de la nappe, sans pour autant s'éloigner de la droite météorique locale.

Isotopes de l'azote

Les eaux de la nappe et des cours d'eau montrent dans leur majorité une signature isotopique de l'azote assez homogène entre +7 et +9,5 ‰ vs. AIR pour des concentrations d'azote allant de 4,9 à 53 mg/l en nitrates. Les exceptions à cette règle sont les points n° 5, 9, 20, 12 qui sont enrichis en ^{15}N et s'échelonnent entre +10,6 et +17 ‰. L'échantillon le plus enrichi en isotopes lourds est celui du rejet de Dietwiller avec +33 ‰. Deux échantillons sont, au contraire, appauvris en ^{15}N par rapport à la moyenne de la nappe, les points n° 14 et 15 (les puits AEP de Sierentz). Il convient de constater que les points les plus enrichis (n° 12) et les plus appauvris (n° 14 et 15) se situent à l'aval de la station de Dietwiller.

Pour la référence "non polluée", les teneurs en nitrates étaient trop faibles pour une analyse isotopique. Ceci était également le cas pour les eaux sorties de la STEP de Sierentz. Le point n° 4 en aval de la station a pu être analysé, il a une composition isotopique tout à fait comparable avec la moyenne de la nappe ($\delta^{15}\text{N}=9$ ‰).

Isotopes du bore

Tout comme les concentrations de bore, les rapports isotopiques du bore ($\delta^{11}\text{B}$ vs. NBS951) sont très contrastées pour les eaux de la nappe. Les points extrêmes sont la référence non polluée, l'AEP de Buchwald avec une concentration faible (15 $\mu\text{g/l}$) et un $\delta^{11}\text{B}$ négatif de -7,45 ‰ vs. NBS951 et l'échantillon n° 22, également peu riche en bore et un $\delta^{11}\text{B}$ de +25,6 ‰. La majorité des points de la nappe et l'ensemble des cours d'eau se situent proches de 0 ‰. La gamme des valeurs pour les cours d'eau est réduite et s'étend de -0,12 à 3,6 ‰.

Les STEPS ainsi que le point n° 4 en aval direct de la STEP de Sierentz se caractérisent par de fortes teneurs (>200 $\mu\text{g/l}$) en bore et une composition isotopique très homogène entre -1,6 et -0,4 ‰.

Isotopes du strontium

Le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ augmente avec la concentration en Sr. Le point le plus enrichi en ^{87}Sr (le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ le plus "radiogénique") est l'eau du Mühlbach en amont de Habsheim (n° 23) avec un rapport de 0,70903 et la concentration la plus élevée en Sr de 1465 $\mu\text{g/l}$. L'ensemble des eaux de surface s'échelonne entre ce point extrême et les points du secteur de Sierentz (3bis et 7) qui sont pauvres en Sr et montrent un rapport bas (0,78569).

Le pôle "non contaminé" occupe une position intermédiaire aussi bien pour les concentrations en Sr que pour le rapport isotopique.

Les eaux à la sortie des STEPS sont homogènes au sein d'un secteur (bas rapport pour Sierentz) mais contrastent si l'on compare les deux stations Dietwiller, avec un rapport relativement élevé, et Sierentz. Le bon regroupement des points par secteur (ou bassin versant), indique que le Sr pourrait se révéler un traceur utile des relations entre rivières et nappe et entre la nappe et l'aquifère.

Le Tableau 7 donne les résultats des analyses isotopiques effectuées sur les eaux souterraines et superficielles du secteur d'étude.

Tableau 7 : Résultats isotopiques obtenus sur les eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude

	n°	Nom	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{11}\text{B}$	2σ (int)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ (int)
			‰ vs. VSMOW	‰ vs. VSMOW	‰ vs. AIR	‰ vs. NBS951			
Réf. zéro nitrates	2	AEP Buchwald ancien			n.d.	-7.45	0.16	0.708823	0.000008
	3	Sortie STEP Sierentz	-8.2	-56.5	n.d.	-0.69	0.08	0.708618	0.000008
	3bis	Sortie STEP Sierentz			n.d.	-1.36	0.12	0.708617	0.000009
Aval de Sierentz	4	Nouveaux piézos aval STEP			9	-1.56	0.13	0.708749	0.000008
	5	Sauruntz aval	-8.4	-59.4	10.6	0.69	0.09	0.708746	0.000008
	6	Piézo Hardt sud			8.2	1.56	0.11	0.708725	0.000008
	7	AEP communal Kembs			8.6	7.56	0.15	0.708569	0.000008
	9	Muehbach aval Koetzingue			12.2	0.46	0.11	0.708799	0.000007
	10	Amont STEP Dietwiller			7.3	-0.66	0.07	0.708768	0.000007
Aval de Dietwiller	11	Sortie STEP Dietwiller			33	-0.41	0.17	0.708854	0.000008
	12	Piézo Forêt Hardt			17	-0.99	0.11	0.708899	0.000008
	13	Piézo Forêt Hardt	-8.5	-59.6	8.2	21.08	0.09	0.708678	0.000008
	14	AEP Sierentz			5.6	15.34	0.17	0.708610	0.000009
	15	AEP Sierentz			5.3	14.39	0.14	0.708578	0.000008
	16	Niederamtgraben aval Steinbrunn-le- haut			6.9	-0.12	0.1	0.708665	0.000008
Aval de Habsheim	17	Piézomètre Habsheim			7.8	3.91	0.1	0.708943	0.000009
	18	Gravière SAGRA	-7.7	-55.7	9.5	3.48	0.1	0.708869	0.000007
	19	AEP Hardt Sud			9.4	2.83	0.12	0.708877	0.000009
	20	AEP Hardt Sud			13.3	-1	0.11	0.708823	0.000008
	21	AEP Hardt	-8.5	-59.4	9.4	17.61	0.09	0.708774	0.000008
	22	AEP Hardt	-8.5	-58.4	8.1	25.61	0.09	0.708606	0.000008
Bande rhénane Rixheim	23	Muehbach amont Habsheim			8.4	3.59	0.06	0.709027	0.000008
	24	Canal Rhin Rhone	-11.1	-78.4	7.9	2.04	0.07	0.708413	0.000009
	26	Piézo Gehren			8.5	-3.34	0.06	0.708981	0.000009
	27	PuitsPeugeot N°11			9	7.53	0.13	0.708819	0.000007
	27 bis	Peugeot puits N°4	-8.5	-58.1	7.6	-0.79	0.09	0.708926	0.000008
	28	Puits Hombourg	-9.8	-68.7	7.2	18.35	0.15	0.708405	0.000009

5. Discussion

5.1. COMPOSITION CHIMIQUE ET ISOTOPIQUE DES SOURCES

5.1.1. Boues des STEPS

Les boues des deux stations d'épuration Sierentz et Dietwiller montrent une composition chimique similaire avec des teneurs en azote relativement élevées, essentiellement sous forme d'ammonium (70 mg/l) et d'azote organique (N_K de 60 à 80 mg/l). Les teneurs en nitrates et nitrites sont proches de la limite de détection. Les concentrations en Cl (130 et 210 mg/l) et B (260 et 290 mg/l) sont élevées, les concentrations en Sr (680 et 430 $\mu\text{g/l}$) n'excèdent guère la moyenne des eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude (513 $\mu\text{g/l}$ pour l'eau de référence non polluée).

La composition isotopique des boues est très similaire à celle des eaux rejetées. Le $\delta^{11}\text{B}$ est proche de 0 ‰ (-0,4 ‰ pour Dietwiller, 1,2 ‰ pour Sierentz) et peut être comparé à la gamme observée pour les effluents : -1,4 à -0,4 ‰. Ces valeurs reflètent l'influence des Na-perborates utilisées comme additifs dans les lessives. Les valeurs mesurées sur les lessives d'Europe et des Etats-Unis (Heumann *et al.* 1995, Eisenhut *et al.*, 1996) varient entre -2,9 et 3,1 ‰ et se situent dans la gamme plus générale des Na-perborates industriels (-4,8 à 0,9 ‰, Barth, 1998). La variabilité du $\delta^{11}\text{B}$ des eaux usées d'origine domestique est donc faible et ce pôle est bien défini.

Les rapports isotopiques de l'azote des nitrates n'a pas pu être déterminé pour les deux boues, faute de quantité de nitrates suffisante.

Les rapports isotopiques du Sr des deux boues sont très proches des valeurs mesurées sur les eaux rejetées. Le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ à la sortie de la STEP de Dietwiller (0,70885) correspond à celui mesuré sur la boue (0,70886). Il est plus élevé que le rapport mesuré sur effluents et boue de Sierentz (0,70862 et 0,70860 respectivement). On note que la signature isotopique du Sr n'est pas homogène entre les stations d'épuration.

5.1.2. Déjections animales

Les compositions chimiques pour lisier et fumier ne sont pas directement comparables, le premier ayant une consistance liquide qui a permis de l'analyser directement après filtration (concentration exprimée en mg/l). Le lisier, avec une consistance plutôt solide, a dû être lixivié avant analyse. Les teneurs déterminées sur le lixiviat ont été ramenées aux teneurs du solide (exprimées en mg/kg).

Le **fumier** est dominé par l'azote sous forme d'ammonium et d'azote organique avec un total de 608 mg/kg. Les teneurs en chlorures et en bore sont élevées pour le fumier (810 mg/kg de Cl, 1300 $\mu\text{g/kg}$ de B).

L'azote du **lisier** est partiellement oxydé et la concentration en NO_3 s'élève à 675 mg/l (152 mg/l de N). Néanmoins l'ammonium reste prédominant avec 390 mg/l (303 mg/l d'azote). Les concentrations en chlorures restent en dessous de 5 mg/l pour le lisier. Les teneurs en bore du lisier sont relativement élevées avec 490 $\mu\text{g/l}$, comparées aux teneurs de 260 à 290 $\mu\text{g/l}$ pour les boues des STEPS et à la moyenne de 40 $\mu\text{g/l}$ pour la nappe.

Fumier et lisier bruts montrent des rapports isotopiques du bore clairement enrichies en ^{11}B par rapport aux eaux usées domestiques. Les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ sont élevées pour

les deux types de déjections (9,6 et 12,2 ‰ pour fumier et lisier) mais n'atteignent pas les valeurs mesurées sur des lisiers, fientes et fumiers en Bretagne (15 à 42 ‰, Widory *et al.*, 2001). Les valeurs mesurées se situent en revanche dans la gamme que donne Komor (1997) pour des lisiers aux Etats-Unis (6,9 à 16,6 ‰).

La composition isotopique de l'azote a pu être déterminée pour le lisier, le $\delta^{15}\text{N}$ de 16,9 ‰ est élevé par rapport aux eaux et se situe dans la gamme déterminée pour des lisiers en Bretagne (Widory *et al.*, 2001).

Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des deux échantillons se situent clairement en dessous de la gamme mesurée pour les eaux et ils sont significativement inférieurs à celles rencontrés sur des déjections animales en Bretagne (Widory *et al.*, 2001). Ces dernières montrent des valeurs assez radiogéniques, supérieures à 0,709 et allant jusqu'à 0,712 pour des parcelles d'épandage.

5.1.3. Fertilisants inorganiques

L'azote liquide ne contient que très peu de Cl, B, Sr mais essentiellement de l'azote sous forme réduite (748 g/l de N_k) et oxydée (135 g/l de N-NO_3). L'Urée 46 est relativement peu chlorurée mais contient des quantités très importantes de bore et de strontium, ses teneurs en nitrates étant négligeables par rapport au N organique. Le NPK se distingue surtout par ses fortes teneurs en Cl (115 g/kg) et en strontium (0,5 g/kg). Les teneurs en bore de l'Ammonitrate et du NPK sont comparables à celles des déjections animales.

Les quatre types de fertilisants étudiés n'ont pas pu être analysés pour les isotopes du bore du fait de la difficulté de mise en solution et/ou précipitation lors du passage sur la résine spécifique (voir chap. 4.1). Nous utilisons par la suite des valeurs déterminées lors d'une étude pilote du BRGM sur la composition isotopique des engrais (NPK) au Costa Rica et les quelques valeurs disponibles dans la littérature (Komor, 1997). Les valeurs des engrais de l'étude BRGM comprises entre -7,45 et -5,16 ‰ témoignent de la prédominance de borates de calcium ou de Na-Ca-borates dans ces engrais (Vengosh *et al.*, 1999). D'autres engrais montrent une signature isotopique qui s'apparente plutôt à des borates de sodium qui, quant à eux, ont un $\delta^{11}\text{B}$ proche de 0, tout comme les eaux domestiques dans lesquelles dominent des perborates de sodium issues des lessives. Dans l'état actuel de cette étude, nous ne disposons pas d'éléments qui permettent de dire lequel des types d'engrais (Ca-borates ou Na-borates) prédomine dans la région du Sundgau. Nous basons donc la discussion sur la gamme complète des engrais minéraux.

Tableau 8 : Composition isotopique du bore contenu dans des fertilisants (BRGM, données non publiées, Komor, 1997).

Echantillon	B (mg/l)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰ vs. NBS952)	Source
Nitrate d'ammonium (lixivié après 16 h d'agitation)	22,4	0,7	Komor, 1997
Urée de synthèse (lixivié après 16 h d'agitation)	<0,46	0,4	Komor, 1997
Urée de synthèse (lixivié après 16 h d'agitation)	0,36	-2,0	Komor, 1997
NPK		-5,16 à -7,45	BRGM, non publ.

Les rapports isotopiques de l'azote montrent d'assez larges variations pour les différents types de fertilisants. Les engrais contenant le N essentiellement sous forme oxydée, NPK et Ammonitrate sont appauvris en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N}$ de -5 à -0,9 ‰), l'Urée 46 est enrichie avec un $\delta^{15}\text{N}$ de 12,1 ‰, l'azote liquide occupe une position intermédiaire. Des valeurs autour de 0 ‰ sont typiques des engrais minéraux (synthèse dans Clark et Fritz, 1997), les valeurs positives pour l'urée synthétique et l'azote liquide sont plutôt atypiques et se confondent avec celles typiques des déjections animales et des effluents domestiques.

Les rapports isotopiques du strontium qui varient de 0,70345 à 0,70538 pour Ammonitrate, Urée 46 et NPK sont très bas comparés aux valeurs reportées par Négrel (1999), qui se situent plutôt dans la gamme de 0,70794 à 0,70830. La valeur très radiogénique de l'azote liquide de presque 0,72 est loin de la gamme des valeurs mesurées pour les eaux du secteur de l'étude et des quelques données de la littérature. Il est néanmoins peu probable que ce fertilisant ait un impact sur la signature isotopique des eaux compte tenu de ses faibles teneurs en strontium (42 $\mu\text{g/l}$).

5.2. SITUATION ACTUELLE DE LA CONTAMINATION EN NITRATES

5.2.1. Rivières en basses eaux

Sur les six points d'eau superficielle, 5 montrent des concentrations en nitrates élevées, entre 30 et 49 mg/l, le sixième, le canal Rhin-Rhône est exempt de toute contamination nitratée. Les concentrations en nitrites rencontrées sont systématiquement supérieures à 0,1 mg/l. La valeur maximale rencontrée au point 9 (Mühlbach aval Koetzingue) est de 25 mg/l, concentration qui se retrouve, un peu atténuée (16 mg/l) plus en aval, dans le même bassin versant du Sauruntz (point 5). Le point 9 est également contaminé en ammonium (1,3 mg/l). A cette pollution aux espèces réduites prédominantes se rajoute celle émise par la STEP de Sierentz, prédominée par l'ammonium (voir chapitre 5.2.2).

On constate une nette augmentation dans les deux bassins versants (du Sauruntz et du Niedermattgraben), si l'on compare ces valeurs avec celles obtenues il y a 22 ans, également sous conditions d'eaux basses (BRGM, 1981) d'un facteur 2 à 3 en NO_3 depuis 1981.

La pollution importante en NO₂ et en NH₄ sans qu'il y ait évidence de dénitrification dans ces eaux superficielles (voir chap. 5.5) peut être interprétée dans le sens d'une prédominance d'azote d'origine domestique par rapport aux apports agricoles qui seraient plutôt sous forme oxydée (nitrates). Il reste à constater que les valeurs maximales de 15 mg/l de la somme des espèces azotées mesurées dans les rivières (exprimée en mg/l de N) excèdent, en conditions de basses eaux, les valeurs maximales rencontrées dans la nappe.

Tableau 9 : tableau comparatif des concentrations en espèces azotées dans les cours d'eaux en conditions de basses eaux (études BRGM, 1981, TREDI, 2001, et rapport présent).

Numéro	cours d'eau	Etude	Date	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Σ NH ₄ , NO ₂ , NO ₃
				mg/l	mg/l	mg/l	mg/l N
5	Sauruntz aval Sierentz	cette étude	2 juillet 2002	0.3	16.2	35.2	13.1
13 (TREDI)	Sauruntz aval Sierentz	TREDI 2001	09-10 mai 2001 (matin)	0.38	0.17	39	9.2
13 (TREDI)	Sauruntz aval Sierentz	TREDI 2001	09-10 mai 2001 (a.m.)	0.11	0.12	38	8.7
13 (TREDI)	Sauruntz aval Sierentz	TREDI 2001	12-13 juin 2001 (matin)	0.57	0.2	50	11.8
13 (TREDI)	Sauruntz aval Sierentz	TREDI 2001	12-13 juin 2001 (a.m.)	0.47	0.17	50	11.7
	Sauruntz aval Sierentz	BRGM 1981	1 octobre 1981	0.35	0.42	17.2	4.3
9	Muehbach aval Koetzingue (b.v. Sauruntz)	cette étude	1 juillet 2002	1.1	24.8	29.9	15.2
11 (TREDI)	Muehbach aval Koetzingue (à Waltenheim)	TREDI 2001	09-10 mai 2001 (matin)	0.09	0.09	33	7.5
11 (TREDI)	Muehbach aval Koetzingue (à Waltenheim)	TREDI 2001	09-10 mai 2001 (a.m.)	0.36	0.2	40	9.4
11 (TREDI)	Muehbach aval Koetzingue (à Waltenheim)	TREDI 2001	12-13 juin 2001 (matin)	0.21	0.14	51	11.7
11 (TREDI)	Muehbach aval Koetzingue (à Waltenheim)	TREDI 2001	12-13 juin 2001 (a.m.)	0.4	0.21	50	11.7
10	Niedermattgraben amont STEP Dietwiller	cette étude	1 juillet 2002	0.2	12.6	48.6	15.0
	Niedermattgraben amont STEP Dietwiller	BRGM 1981	1 octobre 1981	1.44	0.55	13	4.2
16	Niedermattgraben aval Steinbrunn-le-haut	cette étude	1 juillet 2002	0.3	0.38	46.7	10.9
23	Muehbach amont Habsheim	cette étude	1 juillet 2002	<0.1	0.16	39.6	9.0
24	Canal Rhin Rhone	cette étude	1 juillet 2002	0.1	0.1	4.9	1.2

5.2.2. Sorties des STEP_s

Les concentrations en nitrates et en nitrites de la STEP de Sierentz sont proches de 0 alors que les concentrations en NH₄ atteignent 45 mg/l. Cette prédominance de l'ammonium reflète les conditions très réductrices (Eh négatif et O₂ bas) et sont le signe d'une nitrification quasiment absente. Ces eaux très réductrices ne sont que partiellement oxydées lors de leur infiltration et du transport dans la nappe jusqu'au piézomètre en aval de la station (point 4, voir chap. 5.2.4). Une oxydation complète de 45 mg/l d'ammonium donnerait une concentration en nitrates de 155 mg/l. Ce

processus est limité par la quantité d'oxygène dissous disponible dans la nappe. La teneur d'O₂ au point 4 est de 0,5%, l'oxygène est donc en très grande partie consommé par la nitrification partielle de l'ammonium en nitrites et des nitrites en nitrates.

L'échantillon prélevé à la sortie de la STEP de Dietwiller ne montre que des concentrations modérées en nitrates (28 mg/l) et des teneurs en ammonium et en nitrites basses (respectivement <0,1 mg/l et 0,21 mg/l). Il semble donc que la nitrification soit efficace. Les concentrations en nitrates sont, par ailleurs, moins élevées que celles en amont de la station (49 mg/l).

5.2.3. Eaux de la nappe non polluée (fonds chimique naturel)

Le seul point connu non contaminé en nitrates se situe dans un bois à l'Est de Steinbrunn-le-Haut. Nitrates (1,9 mg/l), nitrites et ammonium sont quasiment absents. Il pourrait s'agir d'une nappe d'étendue restreinte alimentée essentiellement par les précipitations locales.

5.2.4. Eaux de la nappe sous influence anthropique

La pollution en nitrates est particulièrement forte à la périphérie ouest de la forêt de la Hardt avec des concentrations qui dépassent les 50 mg/l à Habsheim (point 17). Dans la partie centrale et Est de la forêt, seuls les points 6 et 13 dépassent les 30 mg/l, le point 6 est situé en aval de la station de Sierentz, la valeur élevée du piézomètre 13 semble isolée et ne peut être rattachée à un panache de pollution. Ces valeurs doivent être comparées à la valeur du fonds naturel (point 2) qu'elles excèdent d'un facteur 10. Le point 28 dans la plaine agricole de Petit-Landau montre une teneur en nitrates élevée avec 38 mg/l. Dans ce secteur, les eaux de la nappe sont partiellement rechargées par l'eau du Rhin comme montrent les isotopes stables de l'eau (chapitre 5.4). Si l'on corrige la dilution par l'eau du Rhin, la concentration en nitrates atteindrait 74 mg/l. On est ici en face d'une importante pollution azotée qui est atténuée par l'effet d'un mélange avec du filtrat de rive non contaminé.

Les nitrites restent dans l'ensemble de la nappe inférieurs à 0,1 mg/l. La seule anomalie importante se situe en aval direct de la station de Sierentz avec 9,7 mg/l de nitrites. C'est également le seul point de la nappe où l'ammonium est supérieur à la limite de potabilité avec 4 mg/l. Compte tenu du caractère chimique (majeurs, bore) et isotopique (chap. 5.6) de cette eau, sa pollution est directement imputable à la STEP et se situe dans son panache de pollution. L'azote des effluents sous forme réduite (NH₄, N organique) est partiellement oxydé au point 4 en NO₂ et NO₃. Le facteur limitant de ce processus est la quantité d'oxygène disponible et on constate sa consommation presque complète (0,5%). Dans ces conditions, les espèces réduites seraient stables s'il n'avait pas lieu un apport d'eau oxygénée supplémentaire par la recharge de la nappe en surface.

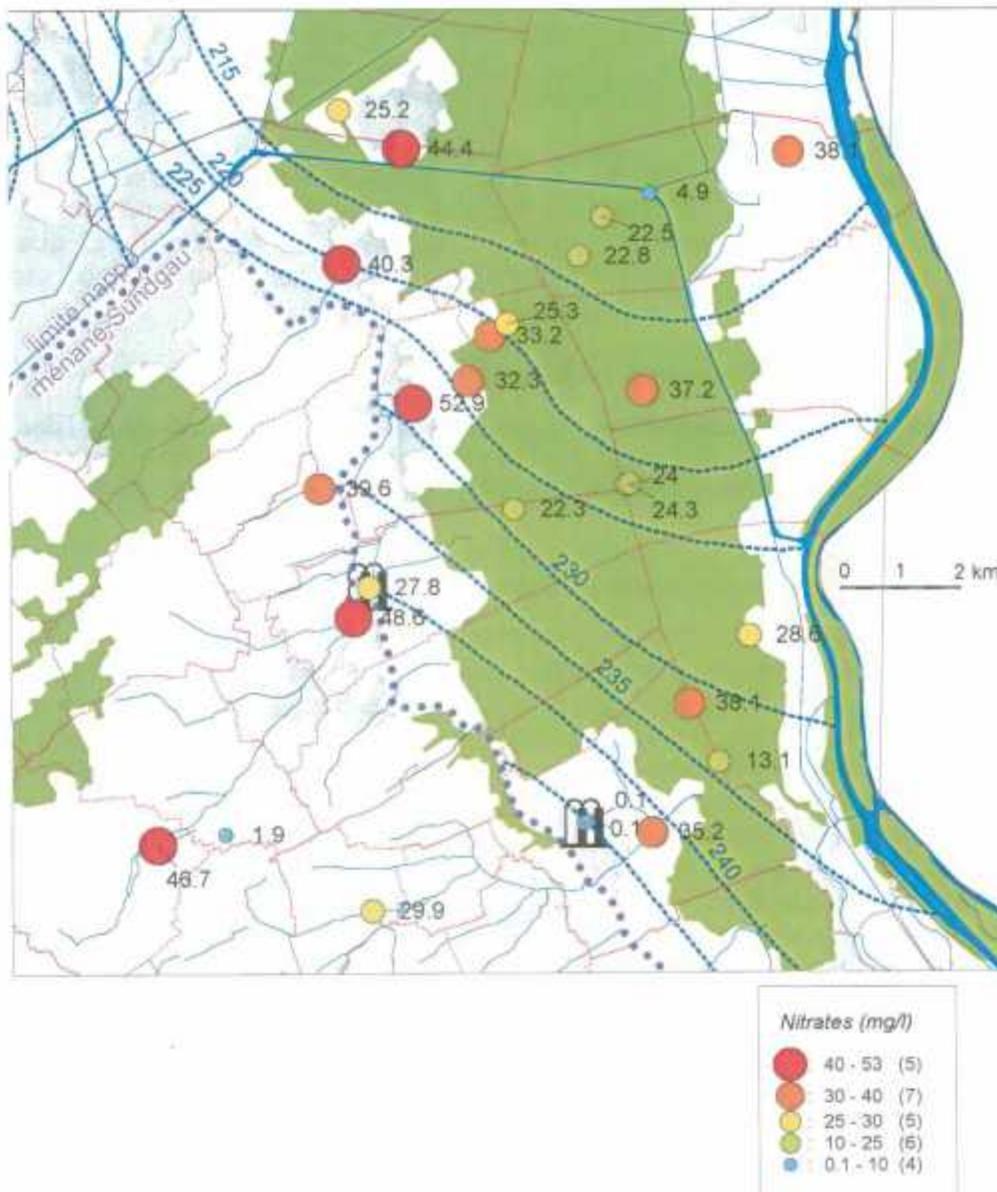


Figure 4 : Répartition des concentrations en NO_3 dans les eaux superficielles et souterraines en conditions de basses eaux.

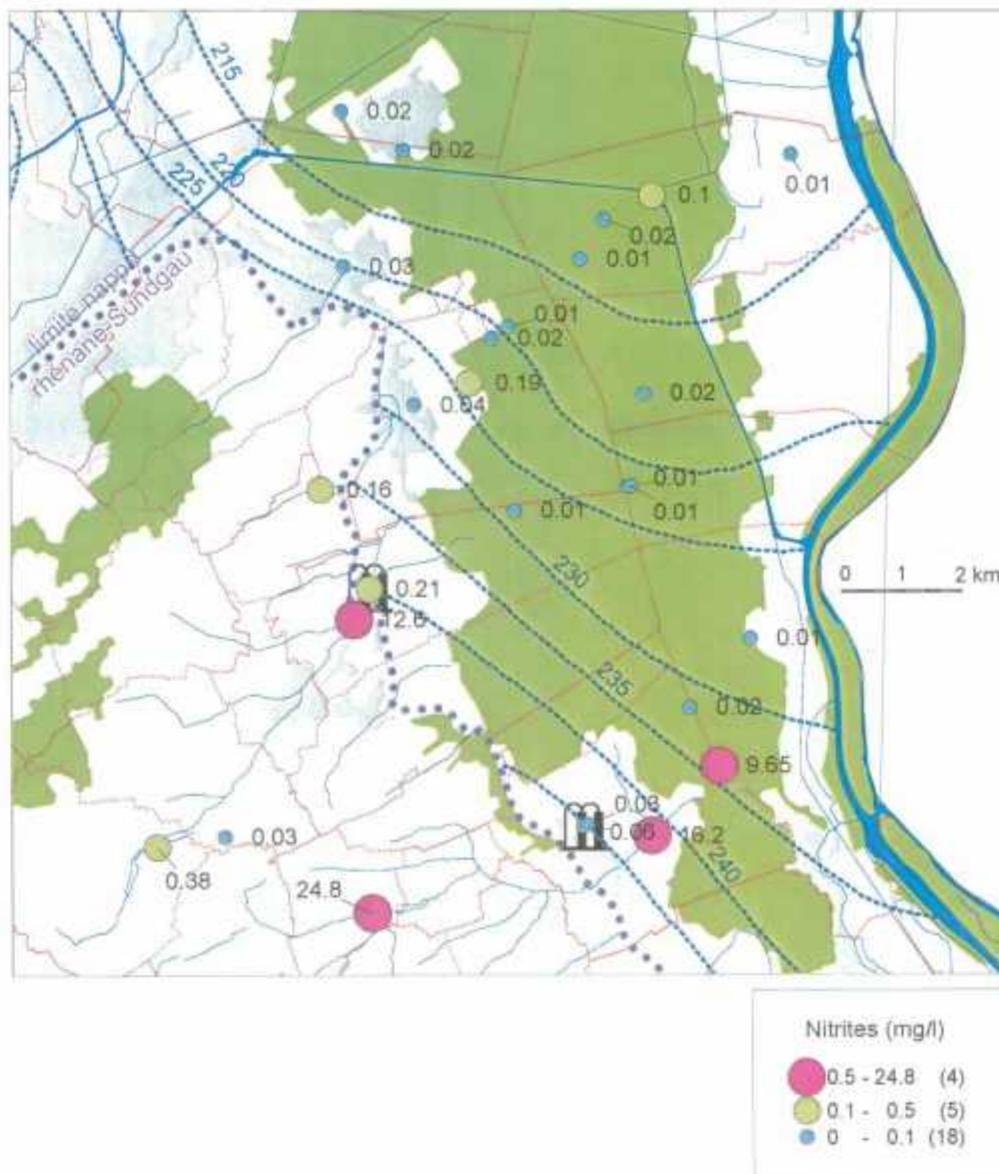


Figure 5 : Répartition des concentrations en NO₂ dans les eaux superficielles et souterraines en conditions de basses eaux.

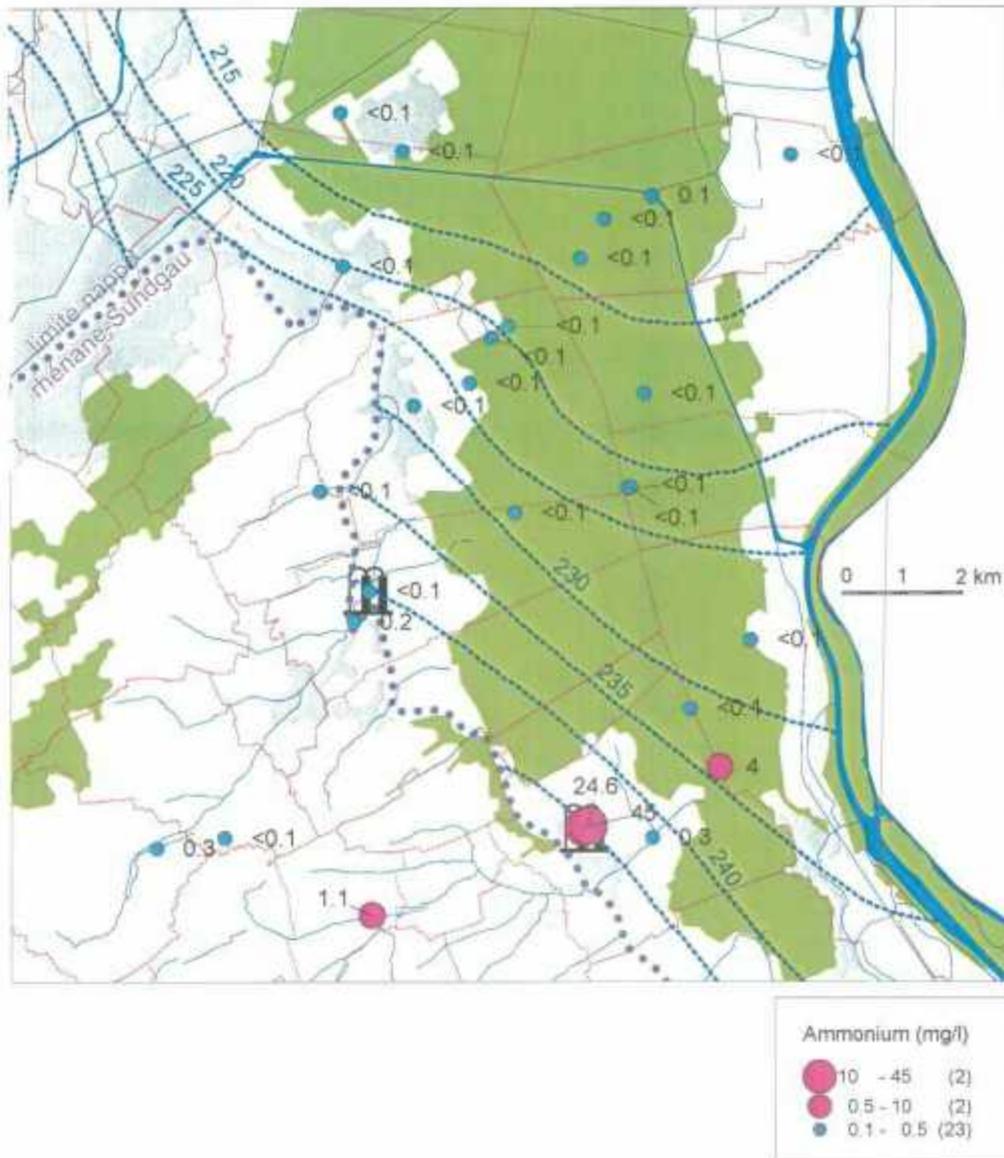


Figure 6 : Carte des concentrations en NH_4 dans les eaux superficielles et souterraines en conditions de basses eaux.

5.3. CO-TRACEURS CHIMIQUES DE LA POLLUTION EN NITRATES

5.3.1. Eléments majeurs

Les seuls éléments majeurs discriminants d'un certain type de pollution azotée sont les chlorures, le sodium et le potassium. Ces trois paramètres marquent les rejets des stations d'épuration, les chlorures atteignent 400 mg/l pour la station de Sierentz et 135 mg/l pour la STEP de Dietwiller. La Figure 7 permet de mettre en évidence les processus simultanés de dilution et de nitrification (oxydation de l'ammonium et nitrites en nitrates) qui ont lieu dans la nappe en aval de la STEP de Sierentz. L'impact des

rejets est encore perceptible dans la concentration en chlorures du point 4 ; déjà les points 7 et 6 ne sortent plus de l'ensemble des eaux de la nappe.

L'ensemble des points de la nappe se situe entre 25 et 50 mg/l, comparé à un pôle non pollué (point 2 et canal Rhin-Rhône) de 8 à 22 mg/l. Les concentrations en chlorures des points 14 et 15 ainsi que du point 28 s'approchent du niveau non pollué et témoignent de la dilution par des eaux peu chlorurées et peu nitratées. Dans le cas du point 28, la dilution par le filtrat de rive du Rhin a pu être quantifiée grâce aux isotopes stables de l'eau (chap. 5.4).

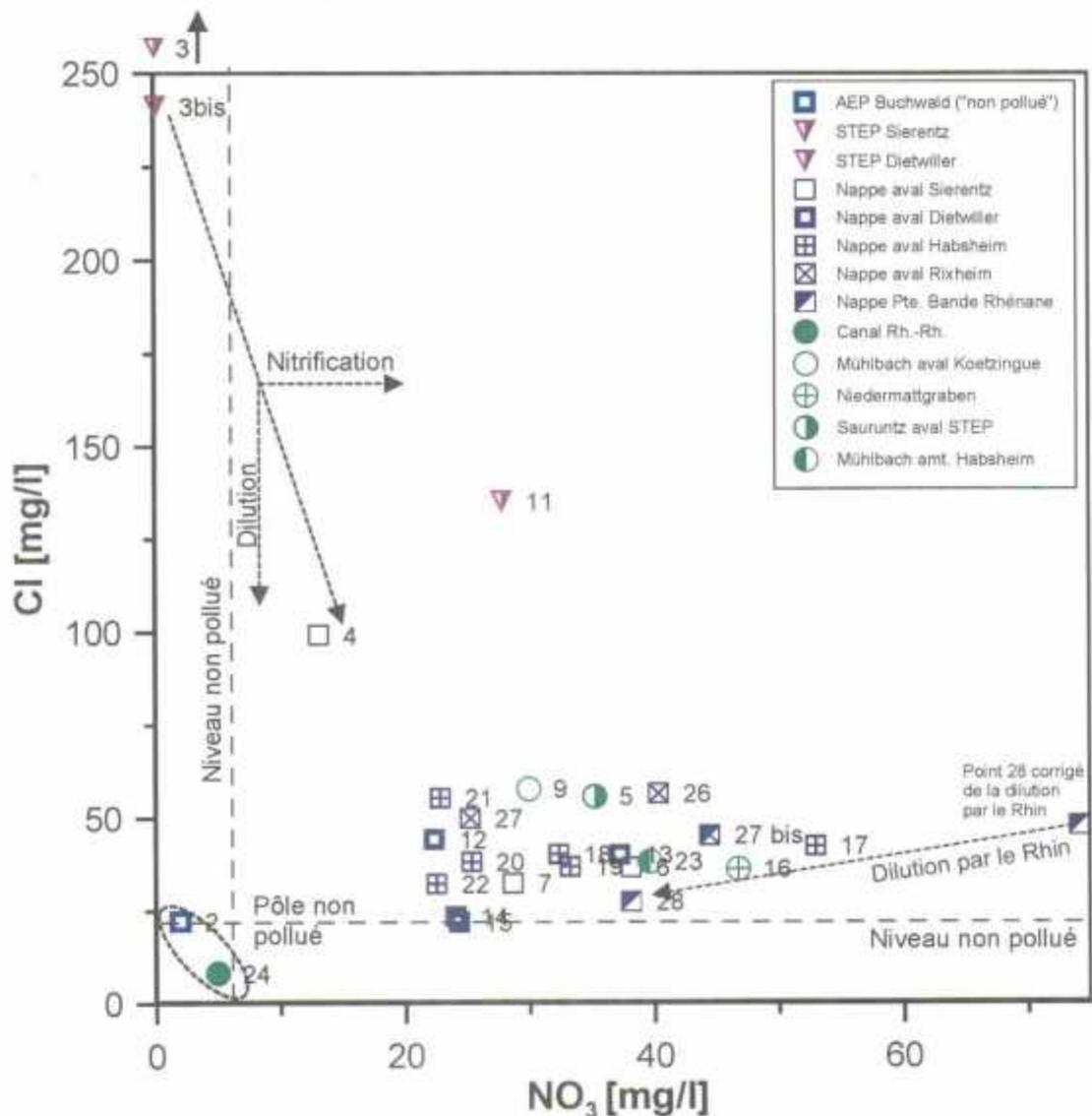


Figure 7 : Concentrations en chlorures vs. nitrates pour l'ensemble des points de mesure.

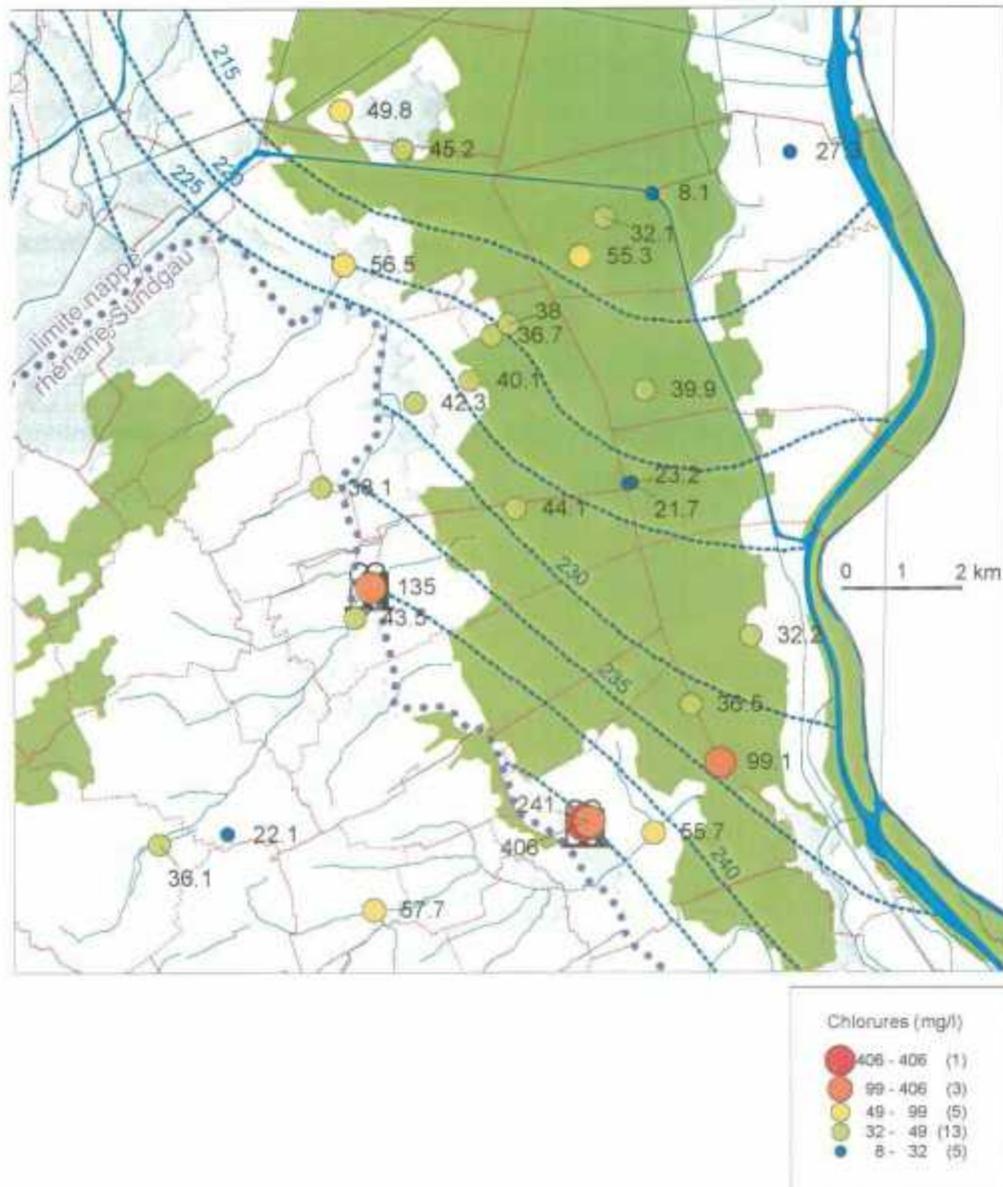


Figure 8 : Carte des concentrations en chlorures en mg/l pour le secteur étudié.

5.3.2. Eléments traces

Déjà l'étude BRGM (1982) faisait état de l'utilité du **bore** comme marqueur des eaux usées domestiques (STEPS et habitat mal assaini). La présente étude confirme ces constats et permet de peaufiner l'interprétation grâce à la composition isotopique du bore (chap. 5.6). Dans les rejets des STEP, on retrouve, en effet, des concentrations élevées en bore qui atteignent 6 fois la moyenne de la nappe. Avec plus de 250 µg/l, la concentration au point 4 est clairement marquée par les rejets de la STEP de Sierentz. Les points 6 et 7, plus en aval de la STEP, excèdent à peine les valeurs naturelles en bore, ce qui témoigne de l'étendue limitée du panache de pollution de cette station et de la dilution rapide par la nappe. Les eaux de l'ensemble de la nappe montrent une tendance à peine marquée d'augmentation des concentrations en bore avec celles des

nitrate. Les isotopes du bore se révèlent un marqueur beaucoup plus sensible que les concentrations seules de cet élément (chap. 5.6).

Les teneurs en **brome** dans les rejets des STEPs sont à peine plus fortes que celles de la nappe et ne varient pas de façon systématique au sein de l'aquifère et dans les eaux superficielles.

Les teneurs en **strontium**, par contre, montrent une répartition géographique assez nette avec des concentrations plus élevées dans le secteur NO, dans le Muehlbach en aval d'Habsheim et dans la nappe à Habsheim, Rixheim et à l'usine Peugeot avec des concentrations supérieures à 700 µg/l. On observe une assez bonne corrélation avec les sulfates (Figure 9), ce qui pourrait témoigner de la variation lithologique dans le secteur étudié. La partie NO avec les plus fortes teneurs en strontium et en sulfates se situe sur le horst de Mulhouse où affleurent des marnes latdorfiennes, équivalent de la Zone salifère inférieure et moyenne, qui contiennent du gypse et pourraient fournir sulfates aussi bien que strontium. La partie SE se situe dans le fossé de Sierentz où affleurent les marnes chattiennes et la Molasse d'Alsace, plus récentes et sans gypse. Les teneurs en strontium seront discutées plus en détail en relation avec les rapports isotopiques (chap. 5.7)

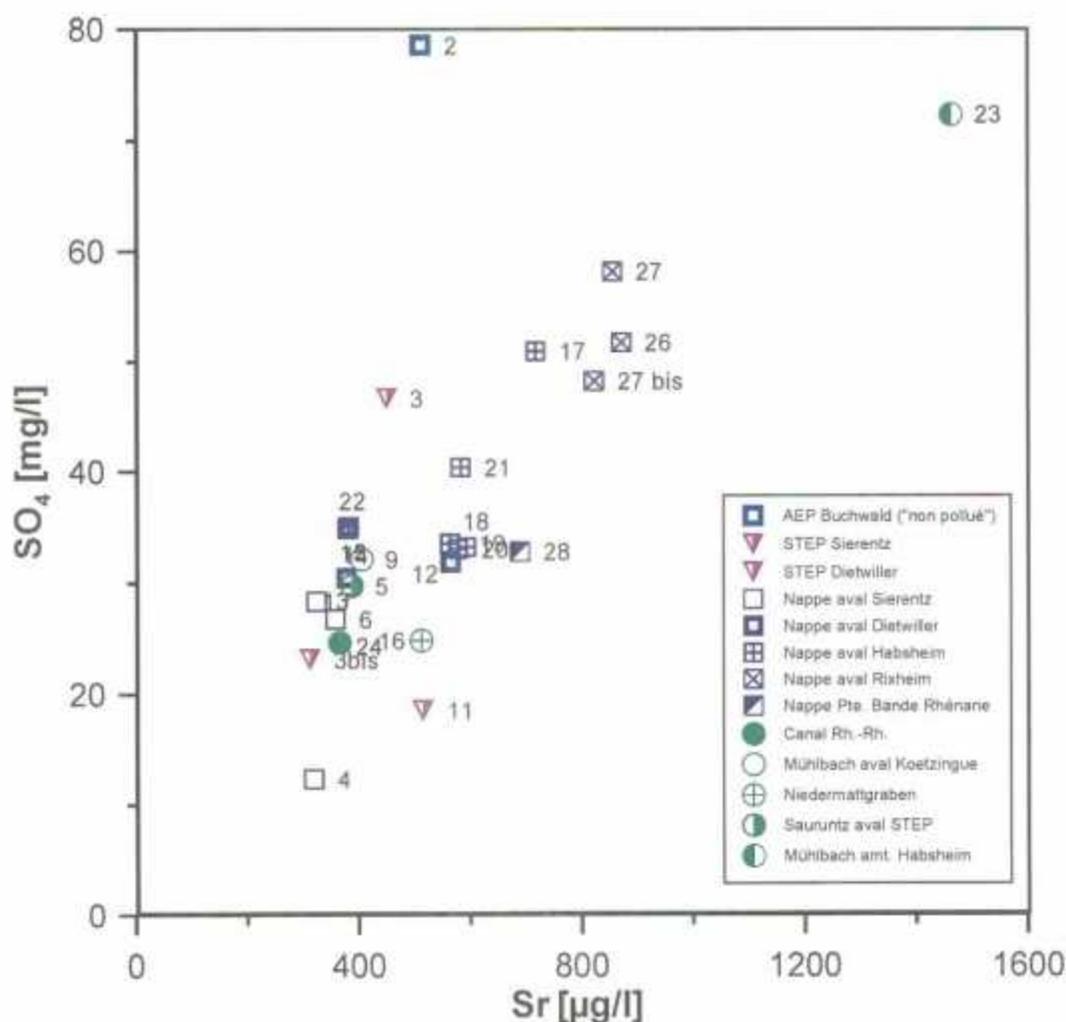


Figure 9 : Concentrations en sulfates vs. concentrations en Sr pour l'ensemble des eaux et rejets des STEPs.

5.4. L'INFLUENCE DES EAUX DU RHIN/CANAL : LES ISOTOPES STABLES DE L'EAU

L'ensemble des eaux de la nappe se situe dans une gamme de valeurs de $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ restreintes (Figure 10) que l'on peut comparer avec les eaux de recharge de la nappe d'Alsace plus au nord (Kloppmann, 2000). Cette recharge locale provient des piémonts via les cours d'eau (exemple du Sauruntz) ou les nappes. Elle se caractérise par une composition similaire aux sources et cours d'eau des Vosges ($\delta^{18}\text{O}$ entre -8,3 et -9,4, $\delta^2\text{H}$ entre -56 et -64, Garcia, 1986). Les pluies sur la plaine d'Alsace se situent dans la même gamme de valeurs (Göppel et Eichinger, 1997, Hydroisotop, 1998).

Toutes les eaux se situent en effet sur la droite locale des précipitations (Figure 10) à une exception près : L'eau de la gravière SAGRA est légèrement enrichie en isotopes lourds par rapport à la moyenne et s'écarte de la droite. Ceci reflète l'évaporation que l'eau subit à cet endroit en contact avec l'atmosphère.

Les eaux du canal ont une composition tout à fait différente, très appauvrie en ^{18}O et ^2H et, de ce fait, discriminante par rapport à la recharge locale de la nappe. Cet appauvrissement en isotopes lourds est un phénomène bien connu des eaux en provenance du Rhin. Il reflète un effet d'altitude : le bassin versant du Rhin supérieur se situe en partie dans les Alpes, son altitude moyenne est élevée par rapport à la plaine d'Alsace et la moyenne montagne des Vosges ainsi que de la Forêt Noire. En Forêt Noire et dans le Jura, on observe un appauvrissement moyen de 0,19 ‰ en ^{18}O par 100 m d'altitude (Pearson *et al.*, 1991). L'eau analysée du canal Rhin-Rhône est proche de la composition du Rhin mesurée dans le secteur de Fessenheim-Breisach (Hydroisotop, 1998). Le seul point de la nappe qui montre une influence de ce type d'eau est le puits Hombourg (n° 28) situé dans la bande rhénane. Prenant en compte la valeur moyenne de $\delta^{18}\text{O}$ de la nappe et la valeur de l'eau du Rhin/Canal, nous pouvons calculer le taux de mélange entre la nappe et le filtrat de rive selon :

$$\text{Équation 5} \quad \delta_{\text{mix}} = X_{\text{Rh}} \cdot \delta_{\text{Rh}} + (1 - X_{\text{Rh}}) \cdot \delta_{\text{loc}}$$

où :

X_{Rh} = proportion d'eau du Rhin dans le mélange

δ_{mix} = $\delta^{18}\text{O}$ du mélange

δ_{Rh} = $\delta^{18}\text{O}$ du Rhin/Canal

δ_{loc} = $\delta^{18}\text{O}$ de la recharge locale

on obtient

$$\text{Équation 6} \quad X_{\text{Rh}} = \frac{\delta_{\text{mix}} - \delta_{\text{loc}}}{\delta_{\text{Rh}} - \delta_{\text{loc}}}$$

avec :

$\delta_{\text{mix}} = -9,8 \text{ ‰}$

$\delta_{\text{Rh}} = -11 \text{ ‰}$

$\delta_{\text{loc}} = -8,5 \text{ ‰}$

on arrive à un pourcentage X_{Rh} de 52%. Prenant en compte la concentration en nitrates du puits n° 28 de 38 mg/l et celle du Rhin/Canal de 4,9 mg/l, nous pouvons calculer la teneur que la nappe aurait hors influence de l'eau du Rhin : la concentration en nitrates serait alors de 74 mg/l, celle en chlorures de 48 mg/l. Il devient clair que le filtrat de rive du Rhin joue un rôle important dans la bande rhénane en diluant les eaux de la nappe contaminée par les nitrates. Ceci explique les zones peu contaminées à

proximité du Rhin (BURGEAP, 2002), qui reflèteraient des secteurs où le filtrat de rive du Rhin alimente, au moins périodiquement, la nappe alluviale.

On aurait pu espérer rencontrer le même phénomène à proximité du canal Rhin-Rhône, ce qui pourrait constituer une certaine protection contre la pollution nitratée locale par une dilution avec de l'eau peu nitratée. La composition isotopique des puits AEP Hardt (n° 21 et 22) écarte toute influence du canal sur ces captages : avec un $\delta^{18}\text{O}$ de -8,5 ‰ et un $\delta^2\text{H}$ de -58,4 à -59,4 ‰, elle est identique à la composition de la recharge locale. En conclusion nous pouvons constater que :

1. Les eaux du Rhin constituent, du fait de leur faible contamination en nitrates, un facteur diluant, là où elles alimentent la nappe alluviale.
2. Les AEPs de la forêt de la Hardt ne profitent pas de cette dilution, via le canal Rhin/Rhône, elles sont exclusivement alimentées par la nappe et non pas par du filtrat de rive.
3. Les isotopes stables de l'eau confirment leur capacité de traceur sensible, quand il s'agit de discriminer les composantes de recharge de la nappe d'Alsace. Ils permettent d'estimer, avec une erreur maximale de quelques pour cents, le taux de recharge de la nappe par les précipitations locales et par le Rhin ou ses canaux.

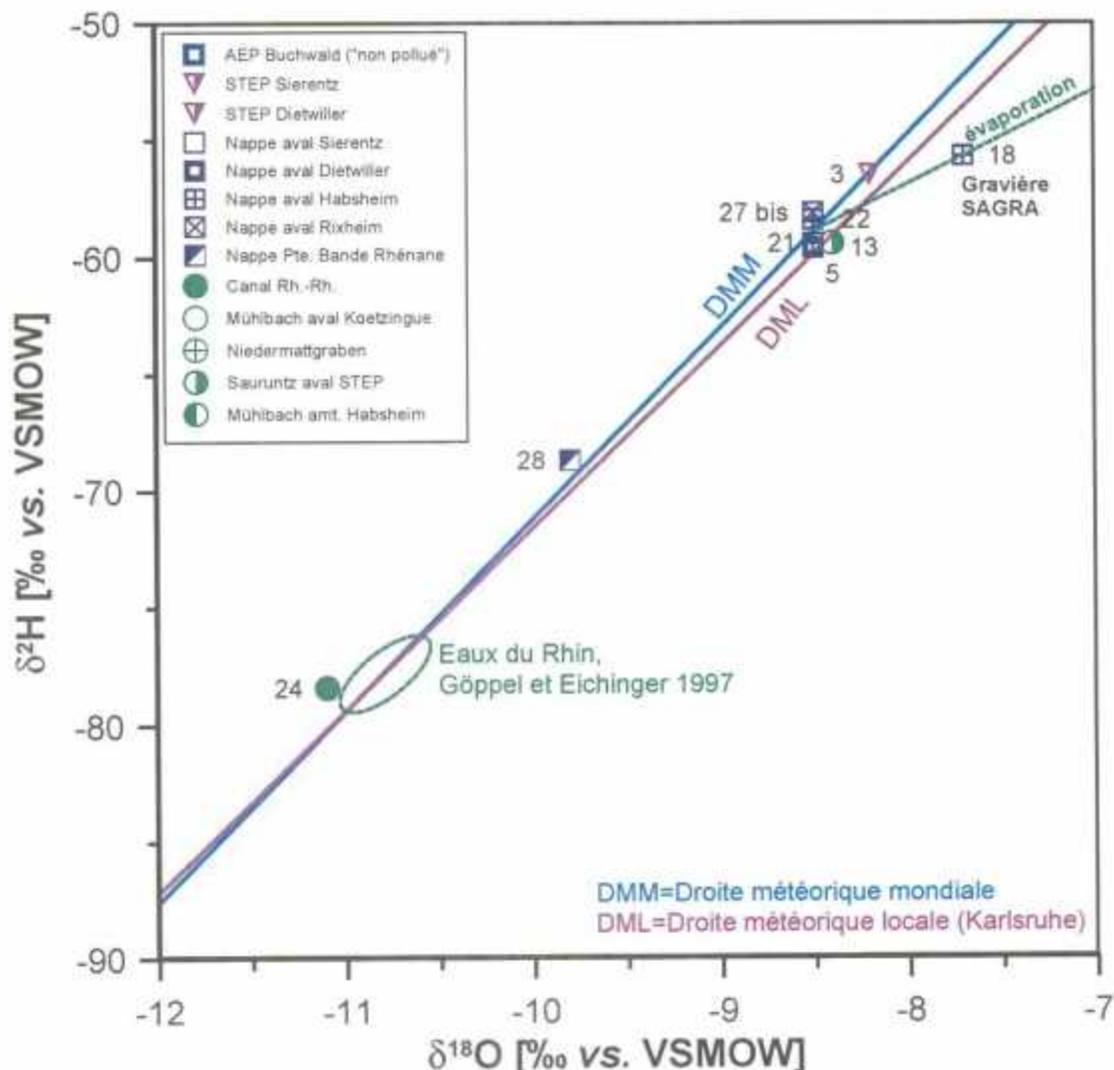


Figure 10 : Diagramme des isotopes stables de l'eau ($\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$) des eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude

5.5. LES ISOTOPES DE L'AZOTE (NO_3) : TRAÇAGE DIRECT DE LA POLLUTION AZOTÉE

Les valeurs du $\delta^{15}\text{N}$ pour la majorité des 24 pour lesquels la composition isotopique des nitrates a pu être déterminée se situent dans une gamme étroite de +5,3 et +9,4 ‰ vs. AIR. 17 points se situent dans l'intervalle entre 7 et 9,5 ‰ qui est très restreint, comparé à celui des sources potentielles qui s'étend entre -3 et +33 ‰. Il semble donc que le pouvoir discriminatif des isotopes de l'azote est peu développé dans les conditions locales. Des études antérieures ainsi que les valeurs obtenues sur les sources de pollutions (chap. 4.1) indiquent un chevauchement des signatures des STEPS et de certaines déjections animales. On ne peut donc conclure que l'homogénéité des valeurs dans la nappe et les cours d'eau à une source unique. On constate néanmoins que les valeurs des eaux les plus polluées sont compatibles avec des nitrates d'origine domestique (Widory *et al.*, 2001), mais également avec des

fumiers et avec certains engrais minéraux (azote liquide, Urée 46). Quelques points sortent de cette gamme étroite de 7 à 9,5 ‰ :

1. La signature à la sortie de la STEP de Dietwiller (point 11) montre un très fort enrichissement en ^{15}N par rapport à la nappe et par rapport aux valeurs de la bibliographie. Donville et Bergé (1985) ont, en fait, mesuré des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ entre 13,3 et 23,5 pour des stations d'épuration. Des valeurs proches de 30 ‰ sont connues dans des nappes qui subissent une dénitrification naturelle (Mariotti, 1986, 1994) mais à des concentrations nettement inférieures. Un tel enrichissement ne se produit dans ces nappes qu'à des stades avancés de la dénitrification quand il ne subsiste qu'une fraction minime de nitrates. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la valeur du rejet de la STEP :
 - Une dénitrification à partir d'une solution à concentration de nitrates élevée et accompagnée d'un fort fractionnement. La Figure 12 montre le résultat de la modélisation (**modèle 1**) de la dénitrification d'une eau avec une concentration initiale de 300 mg/l de nitrates et un $\delta^{15}\text{N}$ initial de 7,3 ‰. Le facteur d'enrichissement ϵ de -10 à -12 ‰ nécessaire pour atteindre la valeur mesurée est très négatif par rapport à ceux estimés dans des environnements naturels (Pauwels *et al.*, 1998 ; Böttcher *et al.* 1992). Ces conditions initiales semblent peu réalistes, même si la cinétique de la dénitrification et le fractionnement isotopique dans des stations d'épuration sont peu étudiés.
 - La volatilisation d'ammoniac, isotopiquement léger (prédominance d'azote 14), peut entraîner un enrichissement de l'azote résiduel en ^{15}N . Le fait que, comparées à la station de Sierentz, les concentrations d'ammonium de la STEP de Dietwiller sont négligeables (inférieures à 0,1 mg/l) montre qu'il y a une volatilisation/oxydation efficace. La volatilisation de NH_3 entraînerait un enrichissement en azote lourd de l'ammonium résiduel qui serait ensuite transformé entièrement en NO_3 . Si cette dernière étape est complète, comme il semble être le cas à Dietwiller, le NO_3 reflète sans fractionnement supplémentaire la composition enrichie de l'ammonium.
2. La signature du point le plus enrichi de la nappe (point 12), directement en aval de la STEP de Dietwiller, ne peut pas s'expliquer par une dénitrification d'une eau typique de la nappe (concentration d'environ 50 mg/l et $\delta^{15}\text{N}$ de 7 ‰) car la concentration en nitrates est trop élevée. La simulation (**modèle 2**, Figure 12) d'une dénitrification naturelle avec un facteur d'enrichissement ϵ réaliste de -5 ‰ atteint le $\delta^{15}\text{N}$ mesuré à une concentration inférieure à 10 mg/l. La composition chimique et isotopique observée peut, par contre, s'expliquer par une dilution (**modèle 3**) d'une eau aussi enrichie en ^{15}N que le rejet de la STEP de Dietwiller, par une eau peu nitratée et de bas rapport isotopique. L'influence de la STEP sur ce point est confirmé par les autres traceurs isotopiques (B, Sr). La dilution des rejets dans le panache de pollution de la STEP est donc perceptible dans la signature isotopique (azote, bore, strontium) mais pas dans les concentrations (Cl, B, Sr, N) qui se révèlent des traceurs moins sensibles.
3. Le léger enrichissement isotopique du point 20 ($\delta^{15}\text{N}$ de 13,3 ‰) qui est entouré de points avec des $\delta^{15}\text{N}$ très homogènes de 9,4 à 9,5 ‰ reste pour le moment inexpliqué. Le Muehlbach en aval Koetzingue légèrement enrichi avec 12,6 ‰, se jette dans le Sauruntz avec 10,6 ‰ ; ces valeurs restent dans la gamme des déjections animales et humaines.

4. La nappe en aval de la STEP de Sierentz (points 4, 6, 7) ne se différencie pas de la moyenne des eaux souterraines. Comme déjà constaté au chap. 5.2, la nitrification est très inefficace dans cette station et, en vue de la composition isotopique du point 4, l'enrichissement n'est pas le même que celui observé à Dietwiller. L'azote entre dans la nappe essentiellement sous forme réduite (ammonium et nitrites) et l'oxydation se fait progressivement au sein de la nappe. Dans ce cas, on n'observerait pas le fractionnement isotopique lié à une éventuelle volatilisation d'ammonium.
5. Les puits AEP (points 14 et 15) sortent de la gamme générale par leur signature isotopique légèrement appauvrie en ^{15}N . Les autres paramètres (espèces azotées, Cl, B...) indiquent qu'il s'agit ici de la zone la moins polluée de la forêt de la Hardt. La légère diminution du $\delta^{15}\text{N}$ pourrait s'expliquer par une dilution par des eaux peu polluées ayant des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ inférieures à 5 ‰.

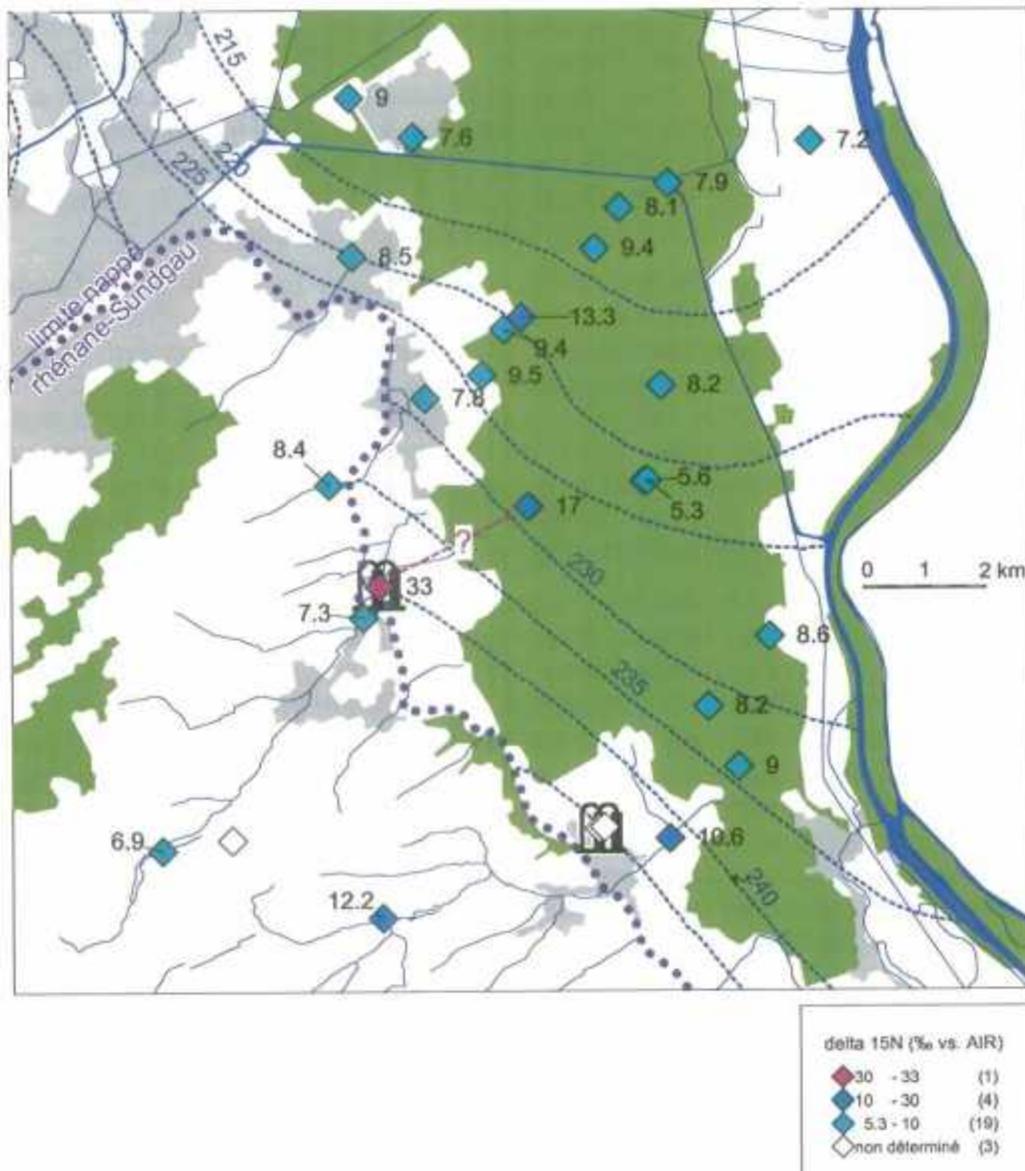


Figure 11 : Carte des rapports isotopiques de l'azote $\delta^{15}\text{N}$ exprimés en ‰ vs. AIR dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié

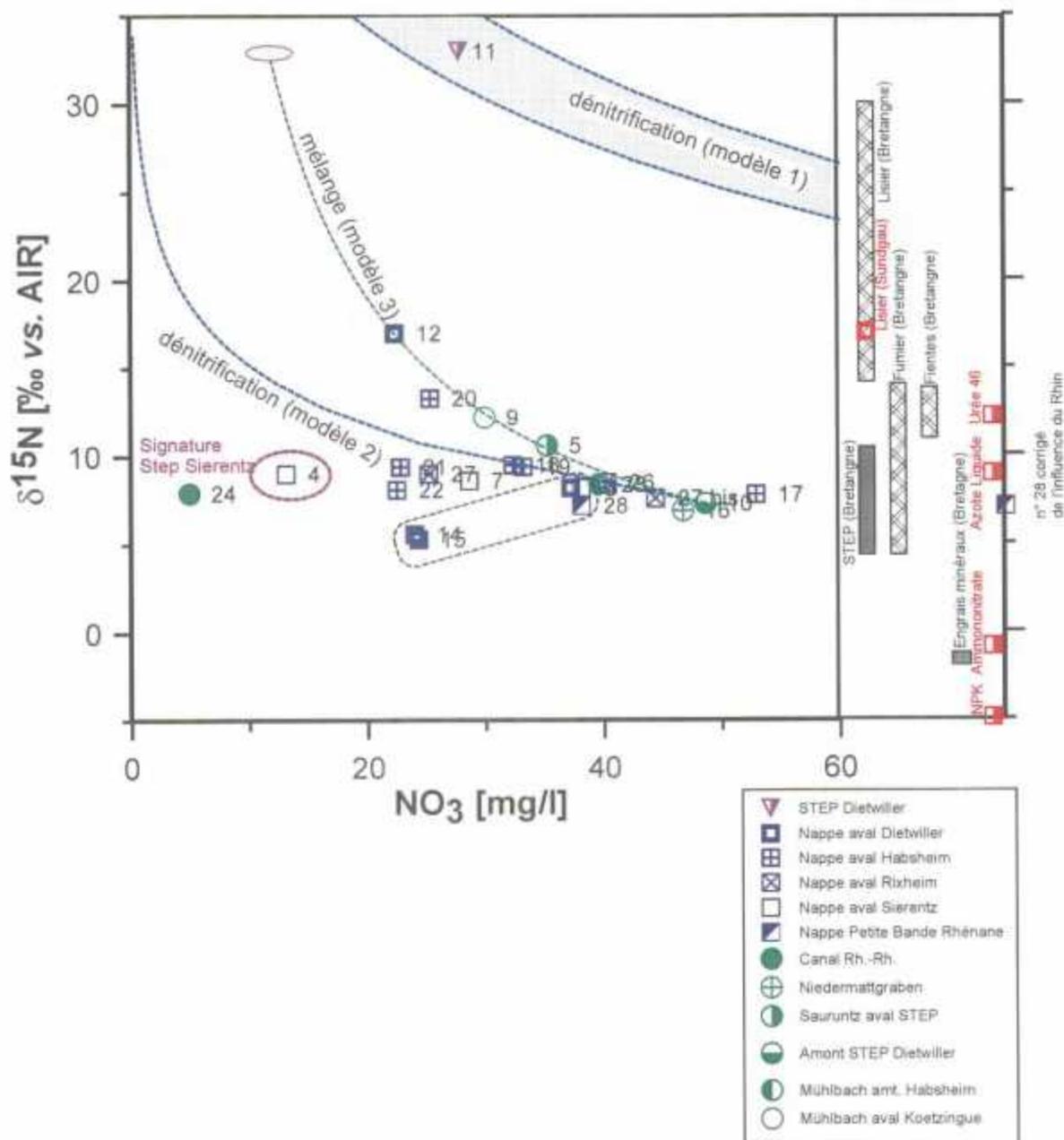


Figure 12 : Rapports isotopiques ($\delta^{15}\text{N}$ exprimés en ‰ vs. AIR) de l'azote dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (Sundgau et données bibliographiques). Explications des modèles dans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

5.6. LES ISOTOPES DU BORE : CO-TRACEUR DE LA POLLUTION AZOTÉE

Dans le diagramme $\delta^{11}\text{B}$ vs. concentrations en bore (Figure 13), l'ensemble des eaux analysées s'inscrit dans un triangle. Cette disposition reflète un mélange ternaire entre trois pôles qu'il convient d'identifier :

- un pôle très riche en bore avec un $\delta^{11}\text{B}$ proche de 0,
- un pôle presque dépourvu de bore et appauvri en ^{11}B avec un $\delta^{11}\text{B}$ négatif de -7,45 ‰,
- un pôle très enrichi en ^{11}B par rapport aux deux premiers avec une valeur maximale de +25,6 ‰ et des concentrations en bore modérées, inférieures à 100 $\mu\text{g/l}$.

Le premier pôle est clairement défini, il s'agit des eaux de rejets des deux STEP et du point 4 directement en aval de la STEP Sierentz. Leur composition isotopique très homogène avec un $\delta^{11}\text{B}$ compris entre -1,56 et -0,41 ‰ est proche de celle observée en Bretagne sur une STEP (Widory *et al.*, 2001) et s'inscrit dans la gamme des valeurs des Na-perborates industriels (Barth, 1998) et des eaux usées d'origine domestique (Heumann *et al.*, 1995 ; Barth, 1998). Ces eaux sont donc clairement marquées par des additifs (perborates) des lessives. Leur composition isotopique est, par ailleurs, identique à celle des boues analysées pour les deux stations.

Le pôle non pollué, représenté par le point de référence n° 2, montre la seule valeur très négative, inférieure à -5 ‰. Des signatures similaires ont été observées dans la nature dans des eaux en contact avec des roches cristallines ainsi que dans des Ca- et Ca-Na-borates industriels qui constituent la base de certains fertilisants (données BRGM non publiées des fertilisants en provenance du Costa Rica). La première hypothèse, l'interaction avec des roches cristallines, est peu convaincante dans le contexte géologique local. Le forage (point 2) est implanté dans le Buchwald où une couverture loessique couvre des marnes du Rupélien et la Molasse d'Alsace. La deuxième source possible, l'influence d'engrais minéraux, peut être exclue, compte tenu du caractère non pollué (en NO_3 , Cl, K, ...) du point 2. La composition isotopique du bore des pluies est très peu connue, les quelques analyses isolées publiées et non publiées (données BRGM) montrent une très large variation des valeurs mais plutôt dans l'intervalle positif. Il ne peut être exclu que la composition du point 2 reflète celle des pluies locales, mais plus de données sont nécessaires pour contraindre l'origine du bore dans cette eau, a priori représentative du fonds naturel.

Le pôle enrichi en ^{11}B est défini par les points 22 (avec un $\delta^{11}\text{B}$ de +25,6 ‰), les points 21 et 13 à 15 ainsi que le point 28. Ce dernier, une fois corrigé de la dilution par l'eau du Rhin (chap. 5.4) montre un $\delta^{11}\text{B}$ aussi élevé que celui du point 22 (+25,1 ‰). Les valeurs de ce groupe se situent dans la gamme obtenue en Bretagne (Widory *et al.*, 2001) pour des déjections animales et des eaux de ruissellement sur des parcelles expérimentales avec épandage exclusif de fertilisants organiques (lisier, fumier, fientes). Les deux sources comparables analysées dans le cadre de cette étude sont moins enrichies que leurs équivalents bretons et les deux analyses disponibles ne reflètent probablement pas toute la gamme de variations pour les déjections animales. Le point le plus enrichi (28 corrigé) se situe dans la plaine agricole de Petit-Landau, son enrichissement en ^{11}B peut être attribué à une prédominance de fertilisants organiques.

Les eaux des rivières en conditions de basses eaux et les autres points de la nappe occupent des positions intermédiaires entre les trois pôles. Les points 7 et 27 sont proches du groupe "agricole", les eaux 23-24, 17-19, et 6 ne sont que légèrement enrichies en ^{11}B par rapport à la gamme "domestique-Na-borates"; les eaux superficielles 5, 9, 10, 17 ainsi que les eaux souterraines 12, 20 et 27 bis ont une composition isotopique identique à celle des STEPs. Il convient de constater que certains engrais (qui intègrent du bore issu de Na-borates) peuvent montrer une signature isotopique identique à celle des eaux domestiques. Les signatures isotopiques du strontium, néanmoins, ne font pas apparaître une telle contribution d'engrais.

La carte des rapports isotopiques du bore (Figure 14) permet de mieux apprécier la répartition spatiale de ces différentes gammes de valeurs.

- Les cours d'eau en amont des bassins du Niedermattgraben et du Sauruntz ont une composition "domestique-Na-borates" et les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ sont identiques en aval car plus proches de l'exutoire.
- Les points 4 en aval de la station de Sierentz et 12 en aval de la station de Dietwiller montrent des signatures identiques à celle des stations. On dispose, avec les isotopes du bore, d'un marqueur sensible de l'impact des stations d'épuration. Il est néanmoins clair que les eaux de rivière en amont des stations ont, elles aussi, une signature isotopique "domestique-Na-borates" qui se superpose à celle des stations.
- Les points plus en aval de la STEP de Sierentz (6 et 7) montrent déjà une signature mixte entre le pôle "domestique-Na-borates" et le pôle "agricole". L'impact de la station sur la nappe n'est clairement perceptible que pour le point 4.
- Le Muehlbach en aval de Habsheim ainsi que les points dans la nappe en aval (17, 18, 19) ont une signature "mixte" avec des $\delta^{11}\text{B}$ entre +2,8 et +3,9 ‰.
- Le point 20, pourtant proche du point 19, montre, comme pour le $\delta^{15}\text{N}$, une signature distincte, clairement "domestique-Na-borates". On peut identifier une zone de valeurs négatives avec les points 20, 26 et 27 bis. Ceci reste à vérifier par des points supplémentaires.
- Le point 27, comme le point 27bis sur le terrain de l'usine Peugeot, se distingue par une composition "mixte" ($\delta^{11}\text{B}$ de +7,5 ‰).
- Toute la partie centrale et Est de la forêt de la Hardt (points 13-15, 21, 22) et le point 28 dans la plaine agricole de la bande rhénane ont une signature enrichie avec des $\delta^{11}\text{B}$ entre +14,4 et +25,6 ‰. On peut en déduire que le bore dans ces eaux n'est pas dérivé des effluents domestiques, mais montre les caractéristiques d'une pollution par des déjections animales (épandage). La signature isotopique des panaches en aval des STEPs ne pénètre manifestement pas dans la partie centrale de la forêt. Cette interprétation doit être relativisée par trois remarques :
 1. Les isotopes du bore ne donnent des indications directes que sur l'origine du bore et pas sur celle des nitrates. Le bore semble pourtant un bon co-traceur de toute pollution de type "domestique" et si cette dernière était dominante dans la forêt de la Hardt, la composition isotopique serait plus négative.
 2. La signature isotopique du bore est souvent conservée lors du transport dans les aquifères. Il existe néanmoins des processus fractionnants, susceptibles de la modifier comme l'adsorption d'une partie du bore sur des argiles. Ce

processus entraînerait un enrichissement en ^{11}B ce qui augmenterait le $\delta^{11}\text{B}$. Dans ce cas on observerait une diminution systématique des concentrations en bore et surtout du rapport B/Cl qui accompagnerait l'enrichissement en ^{11}B , ce qui n'est manifestement pas le cas pour la nappe étudiée.

3. Les nappes sont, de façon générale, rechargées en période de hautes eaux en hiver. Ceci est confirmé, dans notre cas, par les rapports très homogènes des isotopes stables de l'eau. Contrairement aux cours d'eau et à la nappe peu profonde proche de la zone de recharge, la nappe plus en aval dans la partie centrale et Est de la forêt, pourrait donc refléter la composition isotopique moyenne de la période hivernale. Ceci expliquerait l'hétérogénéité des signatures au sein de la nappe, avec une signature "domestique-Na-borates" prédominante dans les bassins versants en période de basses eaux qui ne pénètre dans la nappe que de façon limitée et une signature "agricole-déjections" plus en aval qui serait héritée de la recharge hivernale.

L'hypothèse d'une prédominance de la pollution nitratée d'origine agricole (épandage) en période de hautes eaux (lessivage des sols) et de l'impact des eaux domestiques en période de basses eaux a déjà été avancée dans le rapport de 1982 (BRGM, 1982).

Les engrais minéraux sur la base de Ca-borates ou Na-Ca-borates ont une composition isotopique plus négative que la majorité des eaux domestiques et clairement plus négative que celle des déjections animales. Leur influence n'est pas mise en évidence dans le secteur étudié (isotopes du Sr et du B). Les rapports isotopiques du bore ne permettent néanmoins pas d'exclure une contribution des fertilisants contenant des Na-borates (Vengosh *et al.*, 1998). Ces derniers auraient une signature similaire à celle des STEPS.

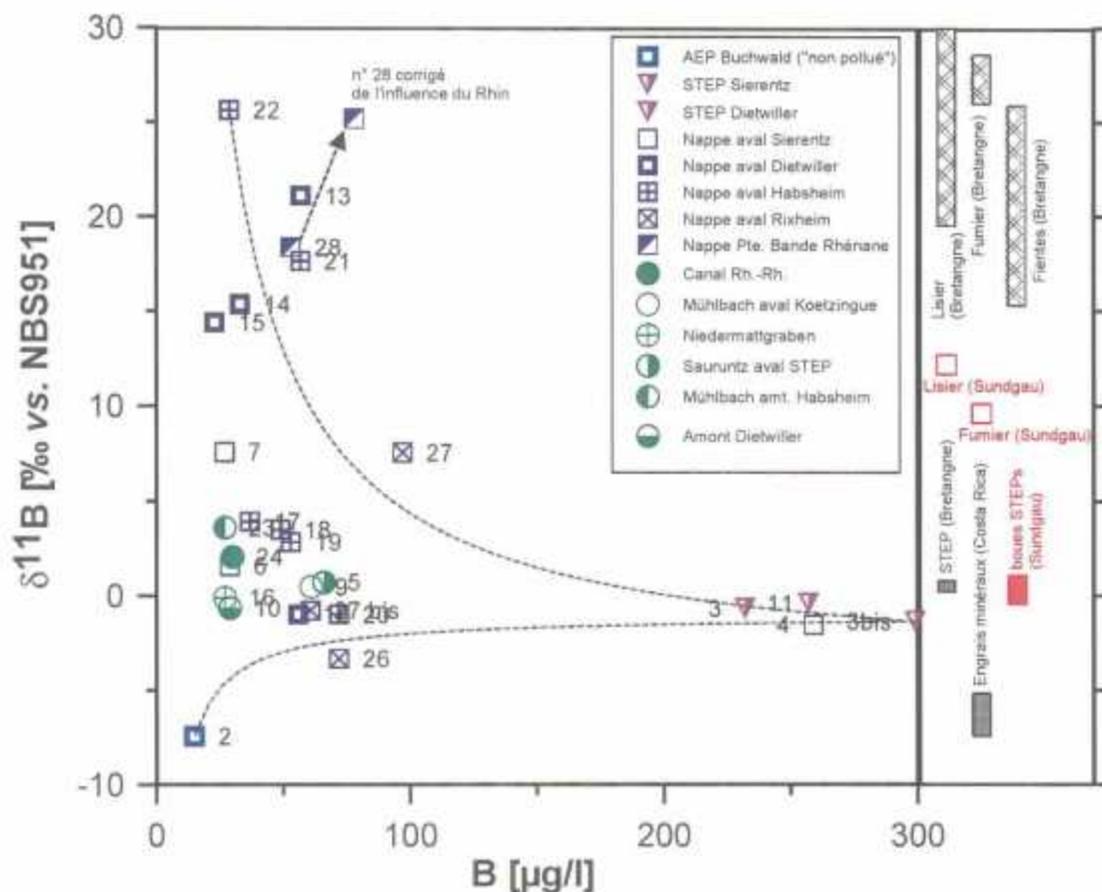


Figure 13 : Rapports isotopiques ($\delta^{11}B$ exprimés en ‰ vs. NBS951) du bore dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en bore. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (Sundgau et données bibliographiques)

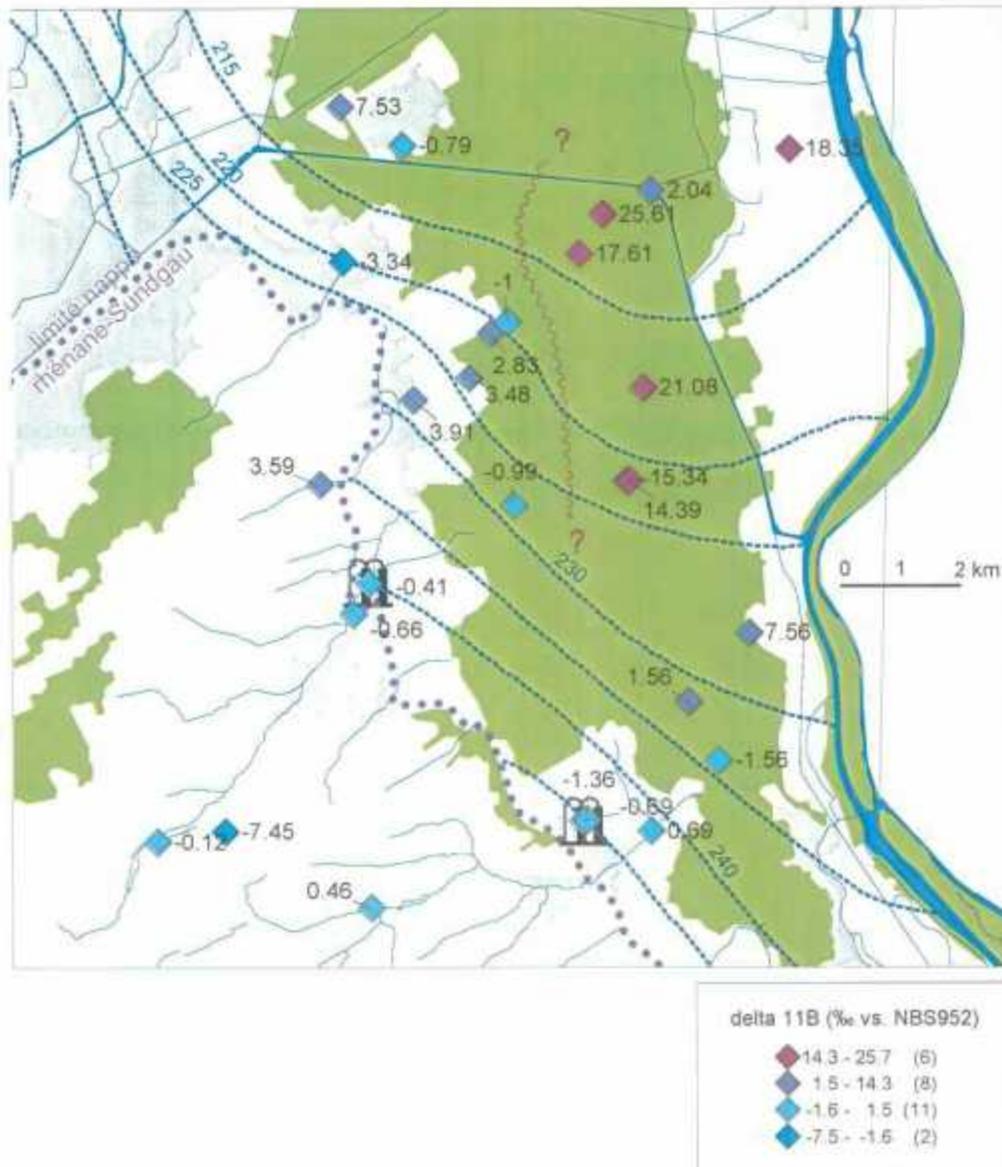


Figure 14 : Carte des rapports isotopiques du bore exprimés en ‰ vs. NBS951 dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié

5.7. LES ISOTOPES DU STRONTIUM : RELATIONS RIVIÈRES / NAPPE / AQUIFÈRE

Les rapports isotopiques du strontium sont étroitement liés à la concentration en Sr, indépendamment de la nature des points (eaux superficielles et eaux souterraines confondues). Le graphe $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. concentrations en Sr (Figure 15) montre une bonne corrélation qui s'explique par un mélange à deux pôles. Le premier, à fortes teneurs de Sr (1,4 mg/l) est représenté par le Muehlbach en aval Habsheim. Il montre

les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ les plus radiogéniques¹. Le pôle à faibles concentrations et bas rapport isotopique est représenté par le point 7. L'ensemble des points (à l'exception des points 24 et 28) se situe sur une courbe de mélange entre ces deux pôles (Figure 15).

Les eaux du canal Rhin-Rhône (point 24) ainsi que l'eau du point 28 ont des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ encore plus bas, la concentration est plus élevée pour le point 28 qui contient environ 50% d'eau du Rhin. Corrigée de cette dilution, cette eau a une concentration en strontium élevée (environ 1 mg/l) sans que son rapport isotopique bas ne soit modifié.

Les rapports isotopiques rencontrés sont incompatibles avec les valeurs mesurées sur des déjections animales : Celles du Sundgau sont plus basses (0,70768 à 0,70815), celles en Bretagne beaucoup plus radiogéniques (0,70920 à 0,71242, Widory *et al.*, 2002). Les engrais minéraux ont des rapports beaucoup plus bas 0,70345 à 0,70538) à l'exception de l'azote liquide qui contient très peu de strontium très radiogénique et dont l'influence ne se fait pas sentir.

Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés sur les eaux du Sundgau se situent, par contre, dans la gamme mesurée pour des eaux, exemptes de toute pollution, dans le Pliocène clastique au Nord de l'Alsace (Kloppmann, 2000). Le lessivage du Loess peut également contribuer aux valeurs les plus radiogéniques, observées dans le bassin versant du Muehlbach en amont de Habsheim. Une seule valeur du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a été mesurée sur du lixiviat de loess près de Wissenheim, elle est, avec 0,70933, plus élevée que la valeur maximale observée pour le Muehlbach (0,70903, Figure 15).

La **répartition spatiale** des rapports isotopiques permet de mieux comprendre le comportement du Sr dans les eaux superficielles et dans les nappes.

- La zone des plus hauts rapports est limitée au domaine du Horst de Mulhouse-Altkirch. La limite des valeurs fortement radiogéniques coïncide avec la faille SE de ce horst sur une ligne Dietwiller-Steinbrunn-le-Haut. Le Niedermattgraben suit approximativement cette faille. Au NO affleurent les dépôts lacustres et saumâtres d'âge latdorfién et des dépôts marins stampiens sous une épaisse couverture de loess qui est entaillée par les rivières. Les marnes latdorfiennes équivalentes de la Zone salifère inférieure et moyenne, qui affleurent sur le horst de Mulhouse, sont plus ou moins riches en gypse, ce qui explique les teneurs en sulfates relativement élevées, notamment dans le bassin versant du Muehlbach. La dissolution de gypse fournit manifestement aussi du strontium radiogénique, comme le démontre la bonne corrélation strontium-sulfates (Figure 9). Les rapports des saumures issues de l'exploitation de sel du bassin potassique du même âge oligocène sont effectivement élevés (0,70943, Kloppmann *et al.*, 2001). Le pôle radiogénique dans le secteur d'étude se situerait autour de 0,70920.
- Dans la partie S et SE, qui correspond au fossé de Sierentz, les valeurs des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont inférieures à 0,70890. Dans cette partie affleurent les couches du Rupélien, marnes, schistes, la Molasse Alsacienne et les calcaires lacustres du Chattien ainsi que les graviers et galets des cailloutis du Sundgau d'âge pliocène. Ces derniers sont siliceux (quartzites, grès, gneiss,...) et très altérés. Nous ne disposons pas de données isotopiques sur les roches de ces dépôts hétérogènes, mais il est fort probable que les valeurs moins radiogéniques

¹ rapports élevés $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, hérités de l'interaction de l'eau avec certains minéraux qui contiennent du ^{87}Rb en particulier dans des roches cristallines ou argiles.

sont liées à une interaction avec ces roches postérieures à l'épisode évaporitique du Latdorfien.

- Les valeurs plus basses sont rencontrées dans la partie centrale et Est de la forêt de la Hardt. Cette répartition pourrait refléter la transition entre les bassins versants, situés dans les collines sungauviennes du horst de Mulhouse, et la nappe alluviale rhénane même. Cette transition serait accompagnée d'une dilution progressive des teneurs en Sr par une eau à basse concentration et à plus bas rapport isotopique au sein de la nappe alluviale. Le profil SO-NE passant par Habsheim illustre cette transition (Figure 17). Aussi bien les concentrations que les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diminuent progressivement vers la forêt de la Hardt. Le Muehlbach alimente la nappe et cette composante de recharge est mélangée à une autre à plus basse concentration et rapport, présente dans la nappe alluviale.
- Les rapports les plus bas (points 7, 15 et 28) sont observés à proximité du Rhin. Une influence directe des eaux du Rhin, qui présente en effet un rapport bas (0,70841 pour l'eau du canal Rhin-Rhône) n'a pu être, néanmoins, mise en évidence que pour le point 28 sur la base des isotopes stables de l'eau.
- Le bassin du Sauruntz, situé dans la fossé de Sierentz plus au Sud, ne présente pas les mêmes caractéristiques. Les eaux superficielles sont à bas rapport, identiques en amont et en aval du bassin, similaire à celui de la nappe, tout comme les rejets de la station de Sierentz.
- Les rejets de la STEP de Dietwiller ont une composition identique à celle de la nappe au point 12, ce qui confirme la relation soupçonnée entre STEP et nappe déduite des isotopes de l'azote et du bore.
- Nous n'observons nulle part dans la nappe et les rivières les rapports très bas des engrais minéraux (0,70345 à 0,70538, hors azote liquide qui a un rapport très élevé mais contient très peu de strontium et ne devrait pas influencer sur la signature isotopique de la nappe).

En conclusion, on peut constater que les isotopes du strontium sont régis par un mélange à deux composants, un pôle enrichi en ^{87}Sr et riche en Sr, géographiquement lié aux eaux superficielles des bassins versants du NO du secteur étudié et un pôle appauvri en ^{87}Sr et pauvre en Sr géographiquement lié aux bassins du SO et à la nappe rhénane. Les isotopes du Sr seraient liés plus à la nature de l'aquifère qu'à l'impact anthropique et reflèteraient essentiellement les relations entre les eaux superficielles et les nappes.

Un troisième pôle est défini uniquement par l'eau du puits Hombourg (point 28) avec un rapport isotopique particulièrement bas mais assez riche en Sr. Il pourrait s'agir d'un apport par l'épandage de déjections animales, hypothèse qui est compatible avec les résultats des isotopes de l'azote et du bore.

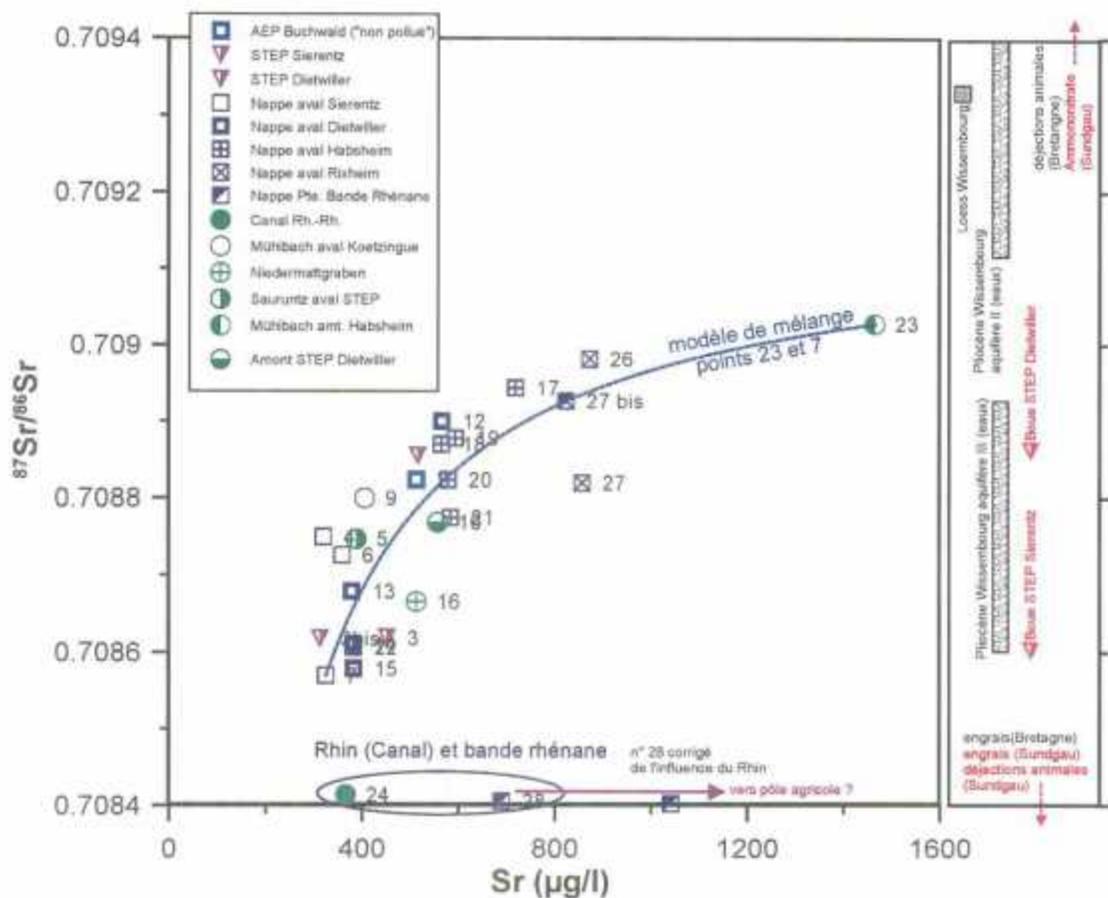


Figure 15 : Rapports isotopiques ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) du strontium dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en strontium. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (Sundgau et données bibliographiques)

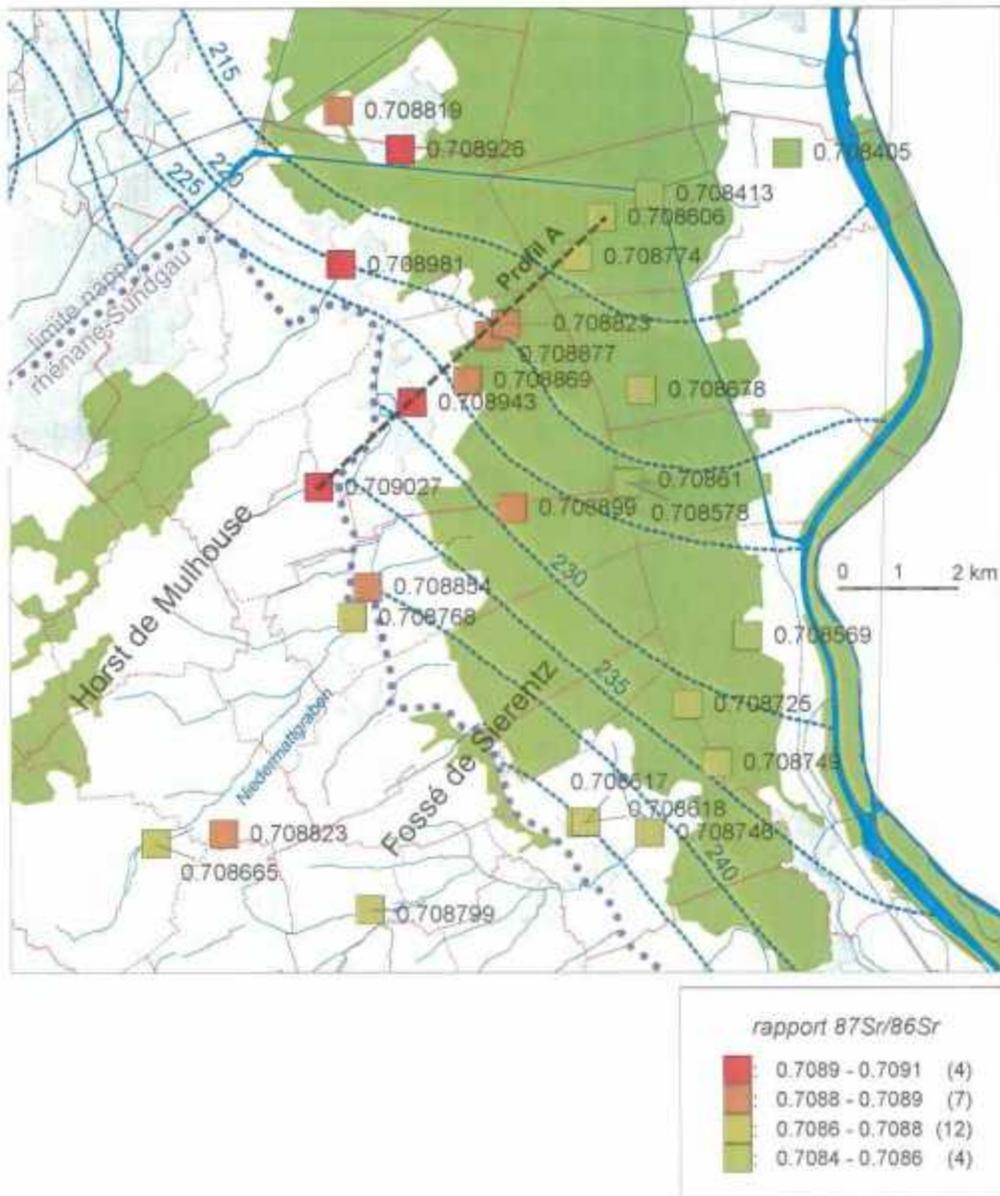


Figure 16 : Carte des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié avec indication du profil A (SO-NE) de la Figure 17.

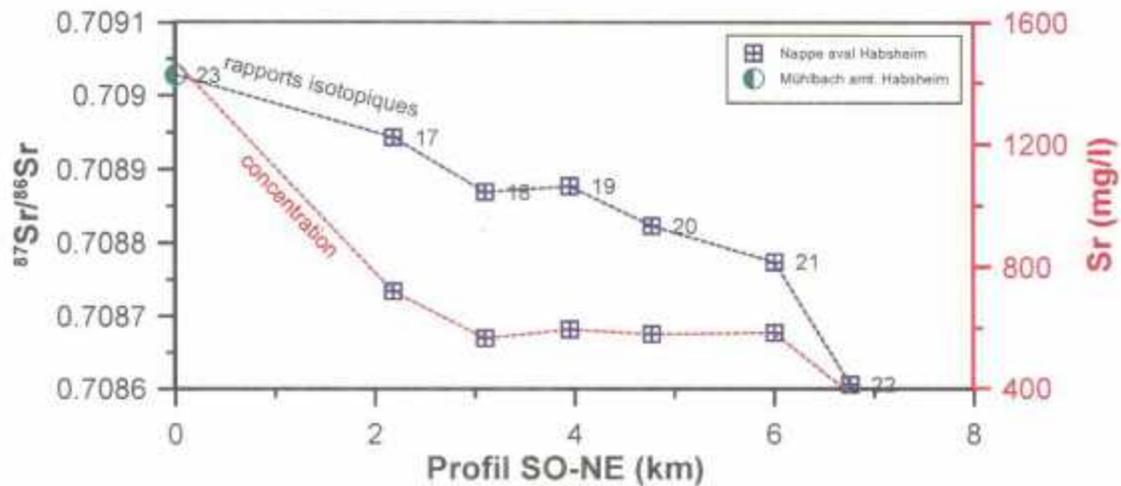


Figure 17 : profil SO-NE du Muehlgraben (point 23) via la gravière SAGRA (point 18) aux puits AEP Hardt (points 21-22). Position du profil A, voir Figure 16.

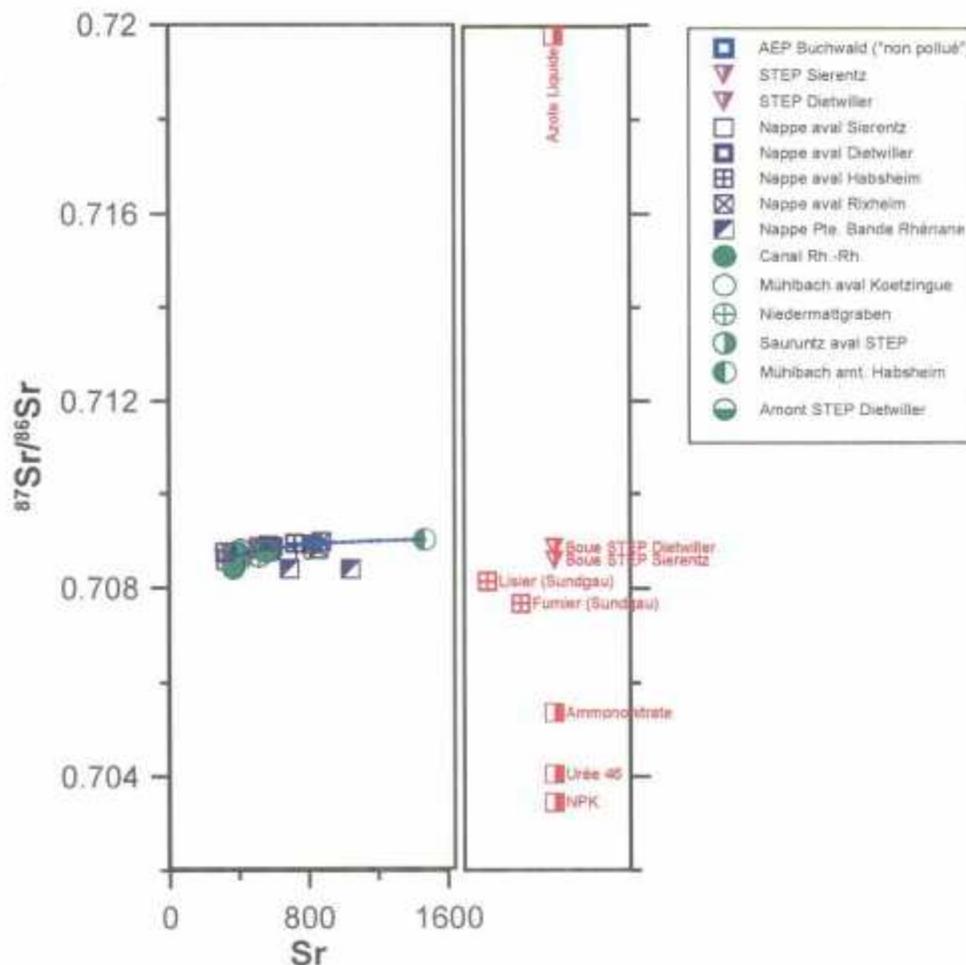


Figure 18 : Rapports isotopiques du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) vs. les concentrations en strontium : gamme complète des rapports isotopiques des pôles polluants potentiels déterminés dans le cadre de l'étude.

6. Conclusions

6.1. RÔLE DES DIFFÉRENTS MÉCANISMES DE POLLUTION PAR SECTEUR D'ÉTUDE (BASSES EAUX)

6.1.1. Amont et aval STEP Sierentz

Les eaux du Sauruntz et de ses affluents sont déjà fortement polluées en amont de la STEP de Sierentz. La composition chimique et isotopique (B, Sr, N) est sensiblement identique pour le Muehlbach en aval de Koetzingue (point 9) et le Sauruntz en aval de la STEP. Ces eaux superficielles sont contaminées en NO_3 (30 à 35 mg/l) mais également en nitrites et en ammonium. L'origine de ces pollutions, indiquée par les isotopes du bore, est essentiellement domestique (signature "domestique/Na-borates") en période de basses eaux (habitations mal assainies dans les communes en amont du bassin versant). Une contribution d'engrais à signature isotopique similaire du bore ne peut néanmoins pas être exclue mais les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ élevés des eaux par rapport aux engrais la rendent peu probable. L'influence de la STEP sur la nappe est clairement perceptible au nouveau piézomètre d'observation en aval (point 4). On observe de fortes concentrations en NH_4 et NO_2 , des conditions réductrices, de fortes teneurs en bore, chlorures et sodium ainsi que des $\delta^{11}\text{B}$ identiques à celles des rejets de la STEP. Les points plus en aval dans la nappe (points 6 et 7) ne sont plus pollués en NO_2 et en NH_4 . Ces espèces, si présentes initialement, ont été oxydées en NO_3 . Ni chlorures ni bore ne sont particulièrement élevés, mais les isotopes du bore indiquent une composante "domestique-Na-borates" prédominante, en provenance soit de la STEP, soit du bassin en amont via le Sauruntz, pour le point 6 et, à moindre mesure, pour le point 7. L'influence directe de la STEP sur la nappe est donc confirmée mais semble très limitée spatialement. Des mesures supplémentaires au NE de la STEP pourraient aider à délimiter plus précisément le panache de pollution.

6.1.2. Amont et aval STEP Dietwiller

Les eaux superficielles en amont de la STEP (points 16 et 10) sont très polluées en nitrates avec des concentrations proches de 50 mg/l, et en nitrites variant entre 0,38 et 12,6 mg/l. Les isotopes du bore indiquent la prédominance d'une composante "domestique-Na-borates" en basses eaux. Les rejets de la station de Dietwiller sont, avec 27,8 mg/l, moins chargés en NO_3 que les eaux en amont et ne contiennent que peu de nitrites et pas d'ammonium. La STEP semble donc relativement efficace sur le plan du traitement de la pollution azotée. Les nitrates portent la signature soit d'une dénitrification avec un fort fractionnement isotopique, soit d'une volatilisation d'ammoniac, ce qui résulte en un très fort enrichissement en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N}$ de +33 ‰). Cet enrichissement se retrouve, de façon atténuée, dans la nappe en aval de la station. La communication directe entre la STEP et le point 12 semble confortée par les isotopes du bore et du strontium, alors qu'aucun des traceurs chimiques potentiels (Cl, Na, B) ne montre d'anomalie.

Le contraste isotopique (bore) entre le point 12 et les points avoisinants 13 et 14 est tel qu'un impact direct de la station sur ces points semble peu probable.

6.1.3. Amont et aval Habsheim

Indépendamment de la nature du point, soit cours d'eau (point 23), soit piézomètre (point 17), gravière (point 18) ou puits AEP (points 19-20), les eaux montrent de fortes concentrations en NO_3 de 25 à 52 mg/l. Composition chimique et isotopique (N, B) sont très similaires pour ce profil, à l'exception du point 20 qui se distingue des autres et en particulier de son voisin 19 par moins de NO_3 , un enrichissement en ^{15}N , un appauvrissement en ^{11}B , accompagnés d'une augmentation de la concentration en bore.

Nous observons une diminution progressive et systématique des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sur ce profil, qui peut être attribuée à un mélange progressif entre une composante de recharge en provenance des collines sundgauviennes et une eau à bas rapport isotopique et basse concentration en Sr, qui pourrait être caractéristique de la nappe alluviale (recharge hivernale ?).

Les isotopes du bore indiquent pour ce profil (23 à 19) une contribution mixte domestique/agricole. Le contraste isotopique avec les points 21 et 22 est si fort qu'il semble justifié de traiter la zone centrale et est de la forêt de la Hardt comme entité individuelle.

6.1.4. Forêt de la Hardt et Petit-Landau

Les points de la partie centrale de la forêt de la Hardt (points 13-15, 21-22) et le point de référence dans la plaine agricole de Petit-Landau (point 28) ont été regroupés sur la base de leur signature isotopique du bore. Celle-ci est assez homogène et montre systématiquement un enrichissement en ^{11}B , ce qui rapproche les puits AEP du point 28. Ces rapports isotopiques sont compatibles avec celles des déjections animales de type fumier ou lisier alors qu'en amont, en bordure de forêt, prédominent les signatures "domestiques" (STEPS ou assainissement local). La prolongation de cette zone, vers le SW, contre le sens de l'écoulement dans la nappe, et vers la bande rhénane, reste à établir, seule une densification des points de mesure dans ces secteurs peut répondre à la question de l'origine de cette anomalie et à celle, liée, de l'origine des nitrates dans cette zone. En l'état actuel de l'étude, nous privilégions l'hypothèse d'une variation temporelle du type d'apports en azote : la recharge hivernale, prépondérante pour la nappe alluviale, pourrait être dominée par des sources d'azote agricoles. La signature isotopique (bore) de ces sources est conservée dans la nappe lors de la période des basses eaux alors que dans la zone de recharge (eaux superficielles et entrée de la nappe) dominant des sources domestiques. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par des prélèvements dans la zone de recharge en hautes eaux.

6.1.5. Aval Rixheim

Les trois points de ce secteur ont peu de caractéristiques communes si ce n'est leurs rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ radiogéniques, imputables à l'interaction avec les marnes gypsifères latdorfiennes du horst de Mulhouse. Notamment, les deux points sur le terrain de l'usine Peugeot montrent un fort contraste chimique et isotopique avec des concentrations en nitrates de 25 et 44 mg/l et des $\delta^{11}\text{B}$ de 7,5 et de -0,8 ‰. Plus de données sur des points en aval de Rixheim seraient nécessaires pour contraindre l'origine de la pollution azotée dans ce secteur.

6.2. EVALUATION DE LA MÉTHODOLOGIE APPLIQUÉE

Le tableau suivant contient une synthèse des conclusions par traceur et une évaluation de leur utilité dans le contexte local :

1. Les traceurs chimiques susceptibles d'accompagner certains types de pollution azotée (Cl, K, ...) ne sont guère discriminants dans le secteur étudié.
2. La détermination systématique des espèces azotées réduites (NO_2 , NH_4 , NO_3) est nécessaire pour toute évaluation du degré de pollution car, au moins en période de basses eaux, les nitrites peuvent, de façon significative, contribuer au bilan de l'azote dans les bassins versants.
3. Le contraste observé des isotopes de l'azote dans les eaux superficielles et souterraine est faible car il y a un chevauchement des signatures des sources. Il permet néanmoins de s'écarter de certains processus, comme la dénitrification dans la nappe et la contribution significative de certains engrais minéraux (NPK, Ammonitrate) à la pollution. Son importance réside surtout dans le fait qu'il trace **directement** le polluant (les nitrates) alors que les autres marqueurs isotopiques tracent les sources et le comportement d'éléments qui **accompagnent** la pollution azotée (comme le bore).
4. Les isotopes du bore montrent des contrastes bien définis entre les différentes sources d'azote et se révèlent ainsi des marqueurs très sensibles de la pollution azotée.
5. Les isotopes du strontium et, surtout, les isotopes stables de l'eau donnent des informations précieuses sur les communications entre les eaux superficielles (Rhin, Canal Rhin-Rhône, bassins versants en amont de la nappe) et la nappe alluviale et permettent de mieux contraindre les directions du flux et les mélanges au sein de l'aquifère.
6. La combinaison d'outils choisis semble pertinente dans le contexte local. Il paraît évident que l'utilisation d'un traceur isolé (comme les isotopes de l'azote) ne donnerait qu'une fraction des informations obtenues par l'application simultanée de plusieurs outils chimiques et isotopiques.

Tableau 10 : Conclusions sur l'utilité de la méthodologie appliquée dans le contexte local

Traceur	Conclusions	Utilité		
		Origine Pollution	Devenir Pollution	Flux et échanges nappe-rivières
Eléments majeurs	Peu de différentiation dans la nappe, eaux des STEPs marquées par des concentrations en Cl, Na, K élevées mais atténuation rapide dans la nappe en aval des STEPs	+	o	o
Espèces azotés	Les teneurs en espèces réduites marquent l'impact des eaux domestiques dans les bassins amont et dans la nappe en aval des STEPs (en particulier la STEP de Sierentz)	++	++	+
Eléments traces	Le bore (teneurs) se confirme comme bon traceur des eaux domestiques (STEPs), mais il est vite atténué dans la nappe par dilution et il différencie peu les eaux superficielles	+	o	o
Isotopes stables de l'eau $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$	Traceurs très sensibles de la communication Rhin-Canal-nappe. Ils permettent d'exclure une contribution du canal Rhin-Rhône à la nappe au niveau de la forêt de la Hardt Ils marquent l'alimentation de la nappe par le Rhin au niveau de Petit-Landau. Correction possible de l'influence des eaux du Rhin sur la pollution azotée (dilution)	o	+ (dilution)	+++
Isotopes de l'azote $\delta^{15}\text{N}$	Ils marquent les eaux des STEPs dans certains cas (Dietwiller) par un enrichissement important en ^{15}N . Cette signature se retrouve, atténuée, dans la nappe en aval. Peu de différentiation entre les sources, mais on peut exclure, pour l'ensemble de la nappe, une contribution importante de certains types d'engrais minéraux (NPK, Ammonitrate). Aucun signe de dénitrification n'est visible dans la nappe.	++	+++	o
Isotopes du bore $\delta^{11}\text{B}$	Marqueur très sensible (par rapport aux teneurs en bore et autres traceurs) des eaux d'origine domestique. Délimitation de l'étendue des panaches de pollution des STEPs possible. Contribution des eaux domestiques (ou fertilisants) contenant des Na-borates prépondérantes dans les bassins versants et la nappe proche de la recharge pendant la période des basses eaux. Peu de contribution des engrais minéraux contenant des Ca-borates ou des Na-Ca-borates. Source homogène de pollution dans la forêt de la Hardt (centre et Est) et dans la bande rhénane avec une signature "agricole" (déjections animales) différente de la signature "domestique-Na-borates" des bassins versants en basses eaux.	+++	o	+
Isotopes du Strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Ils marquent les relations entre eaux superficielles et les nappes, relation probable avec la géologie des bassins versants et des aquifères (contraste entre fossé de Sierentz et horst de Mulhouse). Aucune influence des engrais minéraux à bas rapport isotopique n'est percevable.	+	o	+++

7. Perspectives

Au cours de la deuxième phase de l'étude, un peaufinement spatial et temporel de l'échantillonnage permettra de confirmer certaines hypothèses et d'avancer dans l'interprétation.

1. Les isotopes du bore ont révélé l'existence d'une zone au sein de la forêt de la Hardt avec une signature isotopique particulière qui s'apparente à celle observée dans le bande rhénane et sur des déjections animales. Cette zone comprend les puits AEP de la ville de Mulhouse et du SIVOM du Pays de Sierentz et elle mérite donc un intérêt tout particulier. Elle reste mal définie, surtout en ce qui concerne sa prolongation vers le sud-ouest et vers la bande rhénane. Pour cette dernière, nous ne disposons que d'un seul point (point 28) et une densification du réseau de mesures est souhaitable.
2. Les panaches de pollution des deux STEPs sont perceptibles mais semblent très limités dans l'espace (surtout celui de la STEP de Sierentz). Des points supplémentaires en aval des stations pourraient donner des indications sur l'impact réel de ces stations sur la nappe alluviale et les puits AEP en aval.
3. Les isotopes stables de l'eau, analysés sur un nombre limité de points, se sont révélés très utiles pour quantifier la contribution du filtrat de rive du Rhin sur la nappe. Il serait souhaitable de disposer de ces paramètres de façon plus systématique surtout pour les points proches du Rhin (point 7 et de nouveaux points dans la bande rhénane).
4. Le contraste des signatures isotopiques entre les bassins en amont, la nappe peu profonde et la nappe au centre et dans la partie est de la forêt de la Hardt peut signifier qu'il existe une différence entre la recharge hivernale qui serait marquée par une signature "agricole/déjections" et les eaux superficielles de la période des basses eaux qui portent clairement la signature "domestique-Na-borates". Un échantillonnage de contrôle pendant la période des hautes eaux permettra de mieux apprécier ces variations temporaires.

Bibliographie

- Aravena R., Evans M.L., Cherry J.A. (1993) – Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. *Groundwater*, 31, 180-186.
- Barth, S. (1998) - Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. – *Water Research*, 32, 685-690.
- Ben Halima A. (1977) - Apport de la géochimie isotopique de l'azote à la connaissance des sources de pollution azotées des eaux par les nitrates sur l'exemple de la Brie. Thèse 3^{ème} cycle, Univ. Paris VI, 76p.
- Bergé P. (1983) - Détection par traçage isotopique de l'origine des pollutions azotées d'un aquifère alluvial de la vallée de la Garonne. Thèse 3^{ème} cycle, Univ Paul Sabatier, Toulouse, 183p.
- Berger G., Bosch B., Letolle R., Marcé A., Mariotti A., Megnien C., (1976) - Recherches sur l'origine des nitrates dans les eaux souterraines de la Beauce. Rapport BRGM 76 SGN 444 BDP.
- Böttcher, J., Strelbel, O., Kollé, W., (1992) - Redox conditions and microbial sulphur reduction in the Fuhrberger Feld sandy aquifer. In: Matthess, G. Ed. , *Progress in Hydrogeochemistry*. Springer Verlag, Berlin, pp. 219–226.
- BRGM (1958) - Carte géologique 1/50000 Altkirch-Huningue (feuille 445).
- BRGM (1976) - Carte géologique 1/50000 Mulhouse (feuille 413).
- BRGM (1982) - Origine des nitrates dans les eaux souterraines de la plaine d'Alsace, secteur Bâle-Mulhouse. Rapport BRGM, SGR Alsace, 28p, 8 fig., 8 annexes.
- BURGEAP (2002) - Etude préalable du SAGE III-Nappe-Rhin. Propositions d'actions pour le Piémont Oriental du Sundgau. Phase 1 : Etude documentaire. Rapport BURGEAP RSt.404a/A.8741/C.801294. 32 pp.
- Donville B., Berge P. (1985) – Impact de l'assainissement individuel sur les teneurs en nitrates des eaux souterraines. *Sciences et techniques de l'eau*, 18, 2, 159-163.
- Eisenhut S., Heumann K.G., and Vengosh A. (1996) - Determination of boron isotopic variations in aquatic systems with negative thermal ionization mass spectrometry as a tracer for anthropogenic influences. *Fresenius J. of Analy. Chem.* 354, 903-909.
- Epstein, S., Mayeda T. (1953) - Variation of ¹⁸O content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, 213-224.
- Freyer H.D., Aly A.I.M. (1975) – Nitrogen-15 variations in fertilizer nitrogen. *J. Environ. Qual.*, 3, 405-406.
- Garcia, D. (1986) - Etude isotopique et géochimique des eaux thermales des Vosges méridionales. Applications géothermiques. Doc. BRGM N° 112.
- Göppel, M., Eichinger, L. (1997) - Isotopenhydrologische und hydrochemische Untersuchungen im Bereich des Oberrheingrabens. Rapport Hydroisotop.
- Heaton T.H.E. (1986) – Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere : a review. *Chem. Geology*, 59, 87-102.
- Heaton T.H.E., Talma A.S., Vogel J.C. (1983) - Origin and history of nitrate in confined groundwater in the western Kalahari. *J. Hydrol.*, 62, 243-262.

Heumann, K.G., Eisenhut S., Gallus S., Hebeda E.H., Nusko R., Vengosh, A., and Walczyk T. (1995) - Recent developments in thermal ionization mass spectrometric techniques for isotope analysis; A review. *Analyst*, 120, 1291-1299.

Hydroisotop (1998) - Isotopengehaltsbestimmungen and Grundwässern im Oberrheingraben. Beprobung von tiefen Messstellen 1998. LFU-Bericht.

Kloppmann W. (2000) - INTERREG II. Caractérisation géochimique et isotopique des eaux du Pliocène de Wissembourg/Bad Bergzabern. Geochemische und isotochemische Charakterisierung der Grundwässer des Pliozäns von Wissembourg/Bad Bergzabern. Rap. BRGM RP -50432-FR, 68 p., 11 fig.

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

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

Komor, SC; Anderson, HW (1993) - Nitrogen Isotopes as Indicators of Nitrate Sources in Minnesota Sand-Plain Aquifers. *Ground Water*, 31, No. 2, p 260-270.

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

Kreitler, CW (1970) - Nitrogen-Isotope Ratio Studies of Soils and Groundwater Nitrate from Alluvial Fan Aquifers in Texas. *Journal of Hydrology*, 42, p 147-170

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

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

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

Mariotti, A., Landreau, A., Simon, B., (1988) - ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1869-1878.

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

Négrel, Ph. (1999) - Geochemical study in a granitic area, the Margeride, France : chemical element behavior and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ constraints. *Aquatic geochemistry*, 5, 125-165.

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

Pauwels, H., Kloppmann, W., Foucher J.C., Martelat, A., Fritsche, V. (1998) - Field tracer test on denitrification in a pyrite containing schist aquifer. - *Applied Geochemistry*, 13 (6), 767-778.

Pearson F.J., Balderer W., Loosli H.H., Lehmann B.E., Matter A., Peters T., Schmassmann H., Gautschi A. (1991) - *Applied Isotope Hydrology, A case Study In Northern Switzerland. Studies in Environmental Science*, 43, Elsevier, Amsterdam, 439 p.

Rapport d'évaluation sur la gestion et le bilan du programme de maîtrise des pollutions d'origine agricole, ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, ministère de l'Agriculture, n° 99-RI-TERM-023-R, juillet 1999.

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

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

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

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

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

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

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