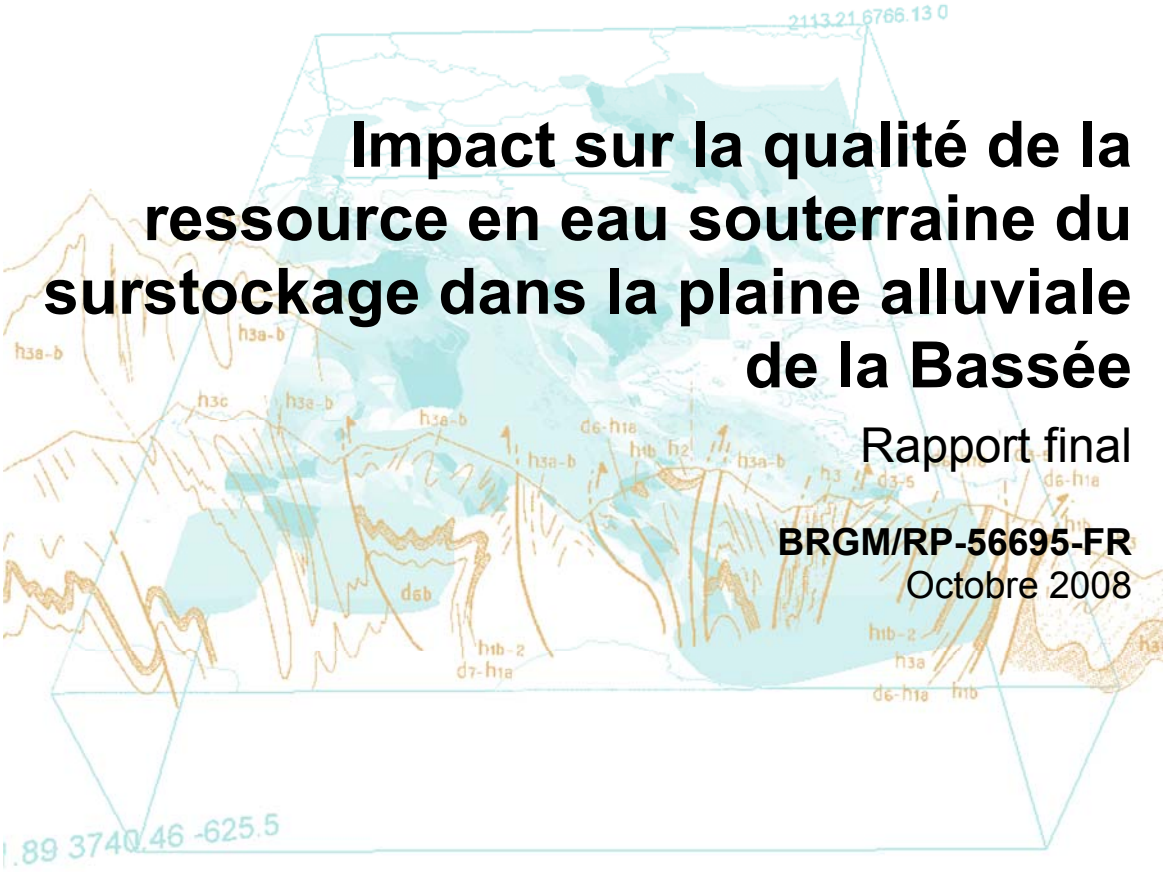
Document public



Impact sur la qualité de la ressource en eau souterraine du surstockage dans la plaine alluviale de la Bassée

Rapport final

BRGM/RP-56695-FR
Octobre 2008

This project has received European Regional Development Funding through the INTERREG III B Community Initiative

Document public

Impact sur la qualité de la ressource en eaux souterraines du surstockage dans la plaine alluviale de la Bassée

Rapport final

BRGM/RP-56695-FR
Octobre 2008

Étude réalisée dans le cadre des projets de recherche du BRGM 2008

L. Gourcy, M. Pettenati, A. Gutierrez, N. Baran, A. Brenot, C. Crouzet, B. Lopez, A. Winckel

Vérificateur :	**Approbateur :**
Nom : E. Petelet-Giraud	Nom : D. Pennequin
Date : 31 octobre 2008	Date : 2 novembre 2008
Signature :	Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique, l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

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

This project has received European Regional Development Funding through the INTERREG III B Community Initiative

NWE ENO INTERREG IIIB NORTH WEST EUROPE

LES GRANDS LACS DE SEINE

eau SEINE NORMANDIE

Géosciences pour une Terre durable brgm

Mots clés : eaux souterraines, isotopes de l'eau, $^{87}Sr/^{86}Sr$, inondation, datation, modélisation géochimique, modélisation hydrologique, Seine-et-Marne

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante : **Gourcy L., Pettenati M., Gutierrez A., Baran N., Brenot, A., Crouzet C., Lopez B., Winckel A.** (2008) – Impact sur la qualité de la ressource en eaux souterraines du surstockage dans la plaine alluviale de la Bassée. Rapport BRGM/RP-56695-FR, 174 p., 94 ill., 2 ann.

© BRGM, 2008, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Le projet hydraulique de la Bassée consiste à prélever temporairement en Seine un maximum d'eau afin de laisser passer la pointe des fortes crues de l'Yonne. L'espace situé entre Bray-sur-Seine et Montereau-Fault-Yonne convient parfaitement à un surstockage temporaire d'eau car l'aménagement en canal à grand gabarit d'une partie de la Seine, conjugué à l'action des deux lacs réservoirs en amont, a soustrait ces terrains aux inondations.

L'objectif du projet cofinancé par l'Institution Interdépartementale des barrages Réservoirs du Bassin de la Seine est l'étude, à une échelle locale, de la dynamique des écoulements et des solutés associés afin d'évaluer l'impact sur les systèmes aquifères d'un surstockage temporaire d'eau détournée de la Seine. Le surstockage *i)* modifie les charges hydrauliques et donc les transferts d'eau et de solutés dans la zone non saturée vers les eaux souterraines et *ii)* apporte en surface une eau contenant potentiellement des polluants pouvant migrer vers les eaux souterraines et pouvant changer les conditions physico-chimiques des eaux souterraines.

Le programme de recherche s'est déroulé en 4 phases : *i)* caractérisation des échanges nappe alluviale-nappe de la craie-eaux de surface, *ii)* estimation des intrants potentiels sur le bassin versant de la Seine, *iii)* étude des vitesses de transfert et stocks de polluants dans la ZNS et *vi)* estimation de l'impact d'un surstockage et conséquences sur la qualité de la ressource.

Deux campagnes de prélèvements, basses eaux (juin 2007) et hautes eaux (novembre 2007) ont été réalisées pour la caractérisation des échanges nappes – rivière par l'utilisation des méthodes hydrochimiques classiques, des isotopes de l'eau ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$), du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ et de la datation des eaux par traceurs gazeux (CFC et SF_6). Une troisième campagne réalisée en juillet 2008 a permis de compléter l'information par l'utilisation d'un autre traceur, le tritium. Les données indiquent une continuité hydraulique entre la craie et les alluvions sur l'ensemble du secteur d'étude. La craie représente donc un pôle important de la recharge des alluvions. Il existe toutefois également une influence, spatialement variable, des eaux de surface sur les eaux souterraines. Cette influence peut se faire directement depuis la Seine, les rivières et les pluies ou par ré-infiltration des eaux souterraines accumulées dans les lacs de gravières. La datation des eaux souterraines indiquent la dominance de phénomènes de mélanges binaires entre une eau « jeune » (>1985) et une eau ancienne (<1950). Les eaux prélevées sont largement influencées par des eaux profondes de la craie qui se déchargent dans l'aquifère alluvial et la Seine. Aucune eau très jeune (1 à 5 ans) n'a été relevée sur le site d'étude, indiquant une certaine inertie du système.

La détermination des intrants potentiels sur le bassin versant par collecte des données et rapports existants fait ressortir un apport régulier de nitrates et produits phytosanitaires sous forme diffuse. Des accidents survenant dans les installations classées sur et en amont de la plaine de la Bassée peuvent également amener

temporairement des éléments toxiques (matières organiques, hydrocarbures, COHV, métaux) à la Bassée. Les données actuelles et historiques de qualité des eaux de la Seine, la Voulzie et l'Auxence et des eaux souterraines de l'aquifère alluvial et de la craie confirment la présence prédominante de produits phytosanitaires et de nitrates dans les eaux. Les mesures faites dans le cadre de cette étude indiquent également la présence en fortes concentrations de glyphosate et AMPA. Des zones réductrices ont été mises en évidence par les données chimiques. Ces zones, localisées, peuvent entrainer une dénitrification et donc une forte diminution des concentrations en nitrates.

La rétention de quelques métaux (Pb, Ni, Cu, Cr, Zn) par les processus chimiques dans les sols a été déterminée en laboratoire par estimation du coefficient de partage sol/solution. Ces expériences montrent que la mobilité du nickel est beaucoup plus limitée pour les horizons riches en limons que pour les niveaux plus sableux. La mobilité du nickel est contrôlée par les hydroxydes de fer et également par la précipitation de minéraux secondaires. Sa complexation avec les ligands organiques, augmente sa mobilité dans les sols. La concentration du cuivre dans la solution est influencée par la présence de $CaCO_3$ et les ligands organiques solubles. Quels que soient les sols étudiés dans le cadre de cette étude, le zinc est fortement adsorbé sur la matrice solide. Dans les conditions basiques normales de la Bassée, l'adsorption du chrome est faible voire inexistante.

Au vu de ces résultats, des modélisations en batch, c'est-à-dire sans transport hydrodynamique, ont été réalisés pour Cu et Ni. L'adsorption du nickel est contrôlée par la stabilité des hydroxydes de fer dans le milieu poreux. Les tests effectués sur l'adsorption du cuivre ont montré que l'adsorption de ce contaminant par les hydroxydes de fer n'est pas le processus principal responsable de la rétention du cuivre dans le milieu poreux. Ce métal étant fortement complexé avec les ligands organiques, augmentant ainsi fortement sa mobilité dans les sols.

En complément des expérimentations effectuées sur quelques métaux, des tests impliquant le glyphosate, pesticide très présent sur la Bassée ont montré qu'il y a une forte interaction entre ces éléments. Pour les 5 sols utilisés, il apparaît que l'adsorption du glyphosate est augmentée par la présence des métaux. La plus grande adsorption de certains métaux sur les solides favoriserait donc l'adsorption du glyphosate. En ce qui concerne l'impact de l'augmentation de la concentration en glyphosate sur la quantité de métal adsorbée (cuivre, zinc, nickel) il est difficile de dégager une tendance.

Les transferts verticaux sont examinés sur le plan hydraulique en élaborant un modèle numérique de la zone de sol située entre la surface et la nappe. Ce modèle de la zone non saturée au droit des zones de surstockage a été construit à partir des données recueillies par carottage sur trois sites. Le modèle est exécuté en régime transitoire selon un scénario correspondant à la mise en eau rapide du casier, la conservation d'une charge moyenne de 2,50 m au dessus du sol pendant 100 heures d'inondation, puis la décroissance progressive du niveau liée à l'infiltration de l'eau dans le casier. Pour les trois sites, la couche de sol superficielle se sature complètement en moins de 3 heures. Lorsque les terrains sous-jacents sont sableux (cas le plus fréquent) ils restent désaturés. En revanche, des terrains limoneux se saturent quasi entièrement. A

partir des conditions d'infiltrations simulées, la progression d'un traceur conservatif contenu dans l'eau d'inondation est également modélisée. Les vitesses de transfert traduites par la progression du traceur sont proches des vitesses d'infiltration. Le modèle indique par contre que, pendant la phase de vidange, le traceur va mettre beaucoup plus de temps à sortir du système qu'il n'en a mis pour y rentrer. Le temps de rémanence du traceur dans la zone non saturée, même sans introduction d'un coefficient de retard, est de plusieurs années pour une inondation de 100 heures seulement.

Le code de calcul géochimique PHREEQC a été utilisé afin de modéliser les transferts réactifs de solutés en colonne saturée 1D. Les résultats obtenus indiquent que certains contaminants étudiés (comme le nickel) sont principalement retenus à la surface des hydroxydes de fer même à de fortes concentrations. Leur stabilité dépend du maintien des conditions oxiques dans le milieu poreux. Les concentrations en Ni des sols après adsorption restent très en-dessous des concentrations moyennes naturelles.

Même si la recharge de l'aquifère alluvial et de la Seine est majoritairement influencée par les apports d'eau de la craie, des infiltrations d'eau de surface se font en bordure de la Seine et canal de dérivation et de manière horizontale au niveau des bassins de gravière non réaménagés. Ces apports entrainent actuellement une contamination de la nappe alluviale en nitrates et glyphosate et AMPA. Dans le cas d'une dérivation d'une partie des eaux de la Seine sur la plaine alluviale, la saturation en eau et solutés de la zone non saturée se ferait rapidement. Certains métaux (Zn, Ni, Cu), comme le glyphosate, sont « bloqués » dans les premiers centimètres du sol de par leurs propriétés intrinsèques. Un changement des conditions physico-chimiques (Redox, pH, matière organique) de la plaine de la Bassée, exceptionnel, entraînerait des changements importants dans le comportement des métaux et pesticides. D'autres éléments (Cr et autres anions) ne sont pas retenus dans les horizons de surface et, comme l'eau, s'infiltreraient rapidement dans la zone non saturé lors du surstockage. Le temps de rémanence des éléments dissous dans la ZNS est de plusieurs années. Ces tests ne concernent toutefois que quelques polluants et n'inclus la caractérisation de la zone non saturée que sur trois sites pilotes représentatifs de la plaine de la Bassée.

Les résultats du projet de recherche et développement mené par le BRGM en partenariat avec l'IIBRBS a permis d'évaluer que le risque de pollution des eaux de la nappe alluviale par les eaux de la Seine lors des épisodes de surstockage a une probabilité très faible mais peut avoir des conséquences importantes. Ce constat oblige à la mise en place d'un système de surveillance de la qualité des eaux de la Seine quelques jours avant le remplissage des casiers. En se basant sur le temps de propagation moyen sur le bassin de la Seine d'une crue établi par la DIREN Ile-de-France, un suivi de la qualité des eaux en amont de la plaine (aval de Troyes par exemple) est nécessaire environ 5 jours avant le début du remplissage des casiers et doit durer jusqu'à l'arrêt du remplissage.

Sommaire

1. Introduction 17

1.1. CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE 17

1.2. OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE 18

2. Présentation de la zone d'étude 19

2.1. PARTICULARITES DU SITE DE LA BASSEE 19

2.2. CONTEXTE GEOLOGIQUE ET HYDROGEOLOGIQUE 19

2.3. OCCUPATION DES SOLS 21

2.4. ETUDES ANTERIEURES 21

3. Méthodologie 23

3.1. CHOIX DES POINTS DE MESURE 23

3.2. METHODES DE MESURES 24

3.3. ANALYSES DES EAUX SOUTERRAINES ET DE SURFACE 25

3.3.1. Les données physico-chimiques 25

3.3.2. Les pesticides 27

3.3.3. Les OHV 28

3.3.4. Les isotopes et gaz dissous 28

3.4. LES PRELEVEMENTS DE SOLS, ANALYSES ET TESTS CORRESPONDANTS 34

3.4.1. Sélection des sites pilotes 34

3.4.2. Prélèvements de terrain 36

3.4.3. Préparation des échantillons 38

3.4.4. Les analyses physico-chimiques 38

3.4.5. Les analyses minéralogiques 39

3.4.6. Les analyses des éléments organiques 39

3.4.7. Les tests en batch 40

4. Estimation des pressions et apports potentiels 43

4.1. INVENTAIRES DES PRESSIONS SUR LA BASSEE 43

4.1.1. Pressions agricoles et industries agroalimentaires 43
4.1.2. Pressions industrielles et urbanisation 43

4.2. LES DONNEES HISTORIQUES DES EAUX DE SURFACE 46
4.2.1. Evolution des débits 46
4.2.2. Les données sur la qualité des eaux utilisées 47
4.2.3. Paramètres physico-chimiques et ions majeurs 48
4.2.4. Les composés de l'azote et orthophosphates 49
4.2.5. Les produits phytosanitaires 50
4.2.6. Autres micropolluants organiques 53
4.2.7. Les éléments traces inorganiques 54

4.3. SUIVI 2007-2008 DE LA SEINE A BRAY-SUR-SEINE 55

4.4. SYNTHESE SUR LES PRESSIONS ET APPORTS PAR LES EAUX DE SURFACE 57

5. La qualité des eaux souterraines 59

5.1. LES DONNEES REGIONALES 59
5.1.1. Aquifère alluvial 59
5.1.2. Aquifère de la craie 59
5.1.3. Aquifère du tertiaire 61

5.2. LES DONNEES OBTENUES DANS LE CADRE DE CETTE ETUDE 62
5.2.1. La chimie des majeurs et traces 62
5.2.2. Les produits phytosanitaires 64
5.2.3. Les OHV 69

6. Caractérisation des échanges nappes-rivières 71

6.1. CONDITIONS D'APPLICATION DES METHODES 71

6.2. CHIMIE ELEMENTAIRE 71
6.2.1. Validité des analyses chimiques réalisées 71
6.2.2. Diagramme de Piper : faciès chimique des eaux 73
6.2.3. Relation inter-éléments 74
6.2.4. Rapports élémentaires 82

6.3. APPROCHE ISOTOPIQUE 83
6.3.1. Isotopes stables de la molécule d'eau 83
6.3.2. Isotopes du strontium 85
6.3.3. Estimation de la contribution en Sr 90

6.3.4. Variations temporelles 91

6.4. DATATION DES EAUX ET DETERMINATION DES MELANGES 95
6.4.1. Présentation des résultats 95
6.4.2. Datation des eaux 98
6.4.3. Informations sur les relations nappes rivières apportées par le tritium ...101
6.4.4. Utilisation de l'âge de l'eau pour la compréhension des transferts de solutés 102

7. Etude des vitesses de transfert et stocks de polluants dans la ZNS 109
7.1.1. Distribution des perméabilités du sol 109

7.2. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES SOLS 111
7.2.1. Les analyses physiques 111
7.2.2. Les analyses chimiques 112
7.2.3. Les analyses minéralogiques 117

7.3. PRESENTATION DES METHODES DE DETERMINATION DE KD EN LABORATOIRE ET CARACTERISTIQUES DES CONTAMINANTS ETUDIES119
7.3.1. Le coefficient de distribution, K_d 119
7.3.2. Limites de la méthode 121
7.3.3. Résultats de mesures K_d en laboratoire 121

7.4. MODELISATION PHREEQC DE L'ADSORPTION EN BATCH DU NICKEL ET DU CUIVRE 125
7.4.1. Complexation de surface : les hydroxydes de fer 126
7.4.2. Capacité d'échanges cationiques : les argiles 126
7.4.3. Dissolution/précipitation des minéraux 127
7.4.4. Résultats 127
7.4.5. Conclusions 130

7.5. LES PROCESSUS DE SORPTION DU GLYPHOSATE 131
7.5.1. Adsorption 131
7.5.2. Désorption 135

7.6. COMPETITION ENTRE LES METAUX ET LE GLYPHOSATE 136

8. Effets du surstockage 143

8.1. IMPACT HYDRAULIQUE 143
8.1.1. Méthodologie 143
8.1.2. Résultats 146

8.2. CALCUL DU TRANSPORT 152

8.3. CONCLUSION 154

8.4. IMPACT SUR LA QUALITE DE L'EAU DE LA NAPPE ALLUVIALE : MODELISATION DES TRANSFERTS VERTICAUX EN COLONNE 1D PHREEQC 155

8.4.1. Méthodologie 156

8.4.2. Résultats 156

8.4.3. Conclusions 160

9. Conclusions 163

Liste des illustrations

Illustration 1 : Carte de localisation de la plaine de la Bassée (Seine-et-Marne) 17

Illustration 2 : Contexte géologique de la plaine de la Bassée 20

Illustration 3 : Evolution du niveau d'eau relatif de l'aquifère alluvial à Mouy-sur-Seine et indication des dates des deux campagnes de prélèvement 24

Illustration 4 : Localisation des points de prélèvement pour les campagnes de juin et novembre 2007 24

Illustration 5 : Modes opératoires et méthodes d'analyses des éléments majeurs et traces 26

Illustration 6 : Liste des molécules organiques recherchées par une technique dite « multi-résidus » couplée à une méthode spécifique (dérivation FMOC et analyse LC/fluorimétrie) pour le glyphosate et son produit de dégradation (AMPA) et limites de quantification associées 27

Illustration 7 : Tableau récapitulatif des méthodes d'analyses d'isotopes et gaz dissous 29

Illustration 8 : Echelle de datation pour quelques éléments radioactifs et gazeux 31

Illustration 9 : Chroniques de tritium à Ottawa, Canada (plus longue chronique existante) et Orléans (la plus proche du site de la Bassée) 32

Illustration 10 : Chronique des concentrations dans l'air des CFC et SF_6 (données CMDL/NOAA) 33

Illustration 11 : Localisation des sites pilotes 35

Illustration 12 : Sondage pour prélèvement de sol 36

Illustration 13 : Caractéristiques granulométriques des 5 échantillons de solides étudiés en laboratoire 41

Illustration 14 : Débits mensuels moyens à la station hydrométrique de Pont-sur-Seine sur la période 1979-2007 (www.hydro.eaufrance.fr) 47

Illustration 15 : Tableau de synthèse des paramètres physico-chimiques dans les eaux de la Seine entre 1997 et 2006 (données AESN) 48

Illustration 16 : Teneurs moyennes mensuelles des nitrates dans les eaux de la Seine (données Agence de l'eau Seine-Normandie sur la période 1997-2006)....49

Illustration 17 : Evolution 2001-2006 des composés azotés et orthophosphates dans les eaux de la Seine à Montereau-Fault-Yonne (données AESN)....50

Illustration 18 : Tableau de synthèse des données des concentrations en éléments traces analysés sur trois stations amont de la Bassée (données EDF)....54

Illustration 19 : Evolution 2007-2008 de quelques éléments dissous mesurés à Bray-sur-Seine....55

Illustration 20 : Concentrations en phytosanitaires mesurées dans la Seine au niveau de Bray-sur-Seine entre juin 2007 et juin 2008....57

Illustration 21 : Localisation des points régionaux captant des niveaux d'eau bien définis et possédant des données qualité dispoibles dans ADES....60

Illustration 22 : Données in-situ et concentrations des ions majeurs des eaux prélevées à la Bassée en juin et novembre 2007....62

Illustration 23 : Concentrations des éléments traces dans les eaux de la Bassée prélevées en juin et novembre 2007....64

Illustration 24 : Concentrations en produits phytosanitaires et produits de dégradation quantifiés lors de la campagne de juin 2007....65

Illustration 25 - Les principales molécules quantifiées dans les eaux souterraines, tous réseaux confondus - année 2003 (source IFEN, 2006)....66

Illustration 26 : Les principales molécules quantifiées dans les eaux souterraines, tous réseaux confondus - année 2004....67

Illustration 27 : TDS vs. conductivité électrique de l'eau (a),somme des anions (Σ-) vs. somme des cations (Σ+) (b), balance ionique (NICB) vs. somme des cations (Σ+)....73

Illustration 28 : Diagramme de Piper pour les eaux de rivières, les eaux souterraines (craie et alluvial) et les eaux des bassins de gravière (Bassin) prélevées sur la zone d'étude de la Bassée....74

Illustration 29 : Na vs. Cl (a), SO_4 vs. Cl (b), NO_3 vs. Cl (c), Ca vs. Cl (d), Mg vs. Cl (e) pour les eaux de rivières, les souterraines (craie et alluvial) et les eaux des bassins de gravière (bassin) prélevées sur la zone d'étude de la Bassée....76

Illustration 30 : Sr vs. Cl (a), Sr vs. Ca (b) pour les eaux de rivières, les souterraines (craie et alluvial) et les eaux des bassins de gravière (Bassin) prélevées sur la zone d'étude de la Bassée....78

Illustration 31 : Localisation des points de prélèvements de la campagne de juin et novembre 2007 et des profils d'étude....79

Illustration 32 : Na vs. Cl (a), SO_4 vs. Cl (b), NO_3 vs. Cl (c), Ca vs. Cl (d), Mg vs. Cl (e), Sr vs. Ca (f) pour les eaux souterraines collectées en période de hautes eaux (juin 2007) en fonction des profils étudiés....80

Illustration 33 : Na vs. Cl (a), SO_4 vs. Cl (b), NO_3 vs. Cl (c), Ca vs. Cl (d), Mg vs. Cl (e), Sr vs. Ca (f) pour les eaux souterraines collectées en période de basses eaux (novembre 2007) en fonction des profils étudiés....81

Illustration 34 : Ca/Na vs. Mg/Na pour les eaux de rivières, les eaux souterraines (craie et alluvions) et les eaux des bassins de gravière (Bassin) prélevées sur la zone d'étude de la Bassée....83

Illustration 35 : δD (δ^2H) vs. $\delta^{18}O$ ‰ vs VSMOW 85

Illustration 36 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. 1/Sr (a), $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. Ca/Sr (b) 87

Illustration 37 : Ca/Sr (a) et $^{87}Sr/^{86}Sr$ (b) vs. distance sur les profils Nord-sud ; Ca/Sr (c) et $^{87}Sr/^{86}Sr$ (d) vs. distance sur les profils est-ouest pour la campagne de hautes eaux (juin 2007) 89

Illustration 38 : Ca/Sr (a) et $^{87}Sr/^{86}Sr$ (b) vs. distance sur les profils Nord-sud ; Ca/Sr (c) et $^{87}Sr/^{86}Sr$ (d) vs. distance sur les profils Est-ouest pour la campagne de basses eaux (novembre 2007, basses eaux) 90

Illustration 39 : Variations temporelles du rapport molaire Ca/Sr (a), des signatures isotopiques δ2H (b), δ18O (c) et $^{87}Sr/^{86}Sr$ (d) antre les campagnes de hautes eaux (juin 2007) et de basses eaux (novembre 2007) 93

Illustration 40 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. 1/Sr et variations temporelles observées entre les campagnes de hautes eaux (HE) et de basses eaux (BE) 94

Illustration 41 : Concentrations ($pmol.l^{-1}$) en CFC et SF6 des échantillons de la Bassée – juin et novembre 2007 95

Illustration 42 : Tracé des comparaisons entre les concentrations en SF6 vs. CFC113 et CFC12 vs. CFC11 des eaux de la Bassée et résultat des calculs théoriques pour les modèles piston (PFM) et exponentiel (EM) 97

Illustration 43 : Tracé des comparaisons entre les concentrations en CFC113 et CFC11 des eaux de la Bassée et modèles théoriques de type piston et exponentiel 98

Illustration 44 : Résumé des âges apparents calculés et des modèles et traceurs utilisés (en gras le résultat le plus favorable) 99

Illustration 45 : Pourcentage d'eau jeune des points d'eau de l'alluvial et de la craie le long des profils NS2 et EO2 pour la campagne de novembre 100

Illustration 46 : Variation des teneurs en tritium en relation à la température et conductivités des eaux prélevées en juillet 2008 102

Illustration 47 : Relation concentration en azote total vs. pourcentage eau jeune (a) et concentrations en nitrates vs. % eau jeune (b) pour les eaux de la Bassée colléectées en juin et novembre 2007(en grisé conditions anaérobies) 103

Illustration 48 : Evolution des concentration en atrazine, DEA, glyphosates, AMPA, AMPA+glyphosate et atrazine+DEA en fonction du pourcentage d'eau jeune pour les eaux prélevées en juin 2007 à la Bassée 106

Illustration 49 : Histogramme des vitesses d'infiltration (d'après Leon, 2004) 109

Illustration 50 : Histogramme des perméabilités (d'après Leon, 2004) 110

Illustration 51 : Interpolation des perméabilités des terrains supérieurs obtenues par la méthode des doubles anneaux 110

Illustration 52 : Pourcentage des divers constituants des sols (granulométrie) des carottes des trois sites pilotes 111

Illustration 53 : Teneurs en eau approximées par chauffage à 105°C et 40°C pour les échantillons des carottes des trois sites pilotes 112

Illustration 54 : Statistiques simples pour les éléments analysés sur les 35 échantillons de matériel provenant des carottes des trois sites pilotes 113

Illustration 55 : Evolution de la CEC et du pourcentage de matière organique et carbone organique dans les sols des trois sites pilotes 114

Illustration 56 : Evolution du pH et de la concentration en N-NO_3 et N-NH_4 dans les sols des trois sites pilotes 114

Illustration 57 : Evolution des concentrations en sulfates, phosphore et chlorures dans les sols des trois sites pilotes 115

Illustration 58 : Evolution des concentrations en zinc, nickel, plomb, chrome, cuivre, cadmium et fer dans les sols des trois sites pilotes 116

Illustration 59 : Variations des % de valeurs pondérales de la silice, de la calcite, de l'alumine et du fer total dans les sols des trois sites pilotes 118

Illustration 60 : Variations des % de valeurs pondérales du carbone et du soufre total, de l'oxyde de potassium, des phosphates et de l'oxyde de titane et perte au feu dans les sols des trois sites pilotes 118

Illustration 61 : Kd du nickel mesurés sur les horizons de sol des sites 1 et 2 en fonction du rapport C_i/C_0 122

Illustration 62 : Kd du cuivre mesurés sur les horizons de sol des sites 1 et 2 en fonction du rapport C_i/C_0 123

Illustration 63 : Calcul de la quantité de sites d'adsorption disponibles à partir de la CEC mesurée 125

Illustration 64 : Composition moyenne de l'eau de Seine utilisée dans les batchs d'adsorption et concentrations initiales en contaminants injectées 128

Illustration 65 : Comparaison des Kd du nickel mesurés et calculés à partir des modélisation PHREEQC pour les horizons A, B, D et E en fonction du rapport C_i/C_0 129

Illustration 66 : Quantités de sites d'asorption introduits dans le modèle pour les sites de surfaces des ferrihydrites (Hfo) et des surfaces d'échanges (X) des argiles à partir de la CEC mesurée et rapport liquide sur solide (L/S) utilisé 129

Illustration 67 : Comparaison de la quantité de cuivre adsorbé à la surface du solide mesurée et calculée à partir des modélisation PHREEQC pour les horizons A, B, D et E en fonction de la concentration en cuivre à l'équilibre en solution C_i. 130

Illustration 68 : Distribution des espèces du glyphosate en fonction du pH (d'après Sheals et al., mentionnés dans Borggaard et Gimsing, 2008) 132

Illustration 69 : Isotherme d'adsorption du glyphosate sur les 5 solides étudiés 133

Illustration 70: Détermination des coefficients de sorption du glyphosate K_f et K_{oc} pour les 5 solides étudiés 133

Illustration 71: Influence du nombre de désorption sur la quantité de glyphosate restant adsorbée sur les 5 solides étudiés 135

Illustration 72: Incidence de la présence de métaux sur l'adsorption du glyphosate (GPS) dans les 2 solides du site 1 136

Illustration 73: Incidence de la présence de métaux sur l'adsorption du glyphosate (GPS) dans les 3 solides du site 2 137

Illustration 74 : Constantes de sorption du glyphosate en fonction des métaux présents 138

Illustration 75 : Fraction adsorbée en métal vs. concentration en glyphosate en solution pour les 2 solides du site 1 138

Illustration 76 : Fraction adsorbée en métal vs. concentration en glyphosate en solution pour les 3 solides du site 2 139
Illustration 77 : Fraction adsorbée en métal vs. concentration en glyphosate en solution – comparaison des solides entre eux 140
Illustration 78 : Propriétés hydrodynamiques des terrains 144
Illustration 79: Conditions en surface pour le régime transitoire (exemple pour le site 1) 145
Illustration 80 : Phase d'inondation sur le site 1 : teneurs en eau simulées 146
Illustration 81 : Phase d'inondation sur le site 1 : saturation 147
Illustration 82 : Profil de vitesse après 100 h d'inondation (site 1) 148
Illustration 83 : Profil de teneur en eau en phase de drainage (site 1) 149
Illustration 84 : Phase d'inondation sur le site 2 : teneurs en eau simulées 150
Illustration 85 : Profil de teneur en eau en phase de drainage (site 2) 150
Illustration 86 : Phase d'inondation sur le site 3 : teneurs en eau simulées 151
Illustration 87 : Profil de teneur en eau en phase de drainage (site 3) 152
Illustration 88 : Progression d'un traceur en phase d'inondation (site 1) 153
Illustration 89 : Evolution des concentrations durant la phase de drainage (site 1) 154
Illustration 90 : Résumé des résultats de la modélisation avec MARTHE 155
Illustration 91 : Evolution de la concentration du traceur non réactif dans l'horizon A en fonction du temps 157
Illustration 92 : Evolution de la concentration en nickel dans l'horizon A en fonction du temps et concentration limite de potabilité (norme OMS). 158
Illustration 93 : Evolution de la concentration en nickel dans l'horizon A à la surface des solides en fonction du temps et teneur maximale naturelle des sols « ordinaires » (sources INRA, 2004) 159
Illustration 94 : Evolution de la concentration en Ni, Zn et Pb dans l'horizon A en fonction du temps et limites de potabilité (norme OMS) 160

Liste des annexes

Annexe 1 Description des sondages 175
Annexe 2 Simulations du front de concentration dans la colonne de terrain du site 1 201

Liste des abréviations

ADES : Accès aux Données des Eaux Souterraines

AEP : Alimentation en Eau Potable

AESN : Agence de l'Eau Seine-Normandie

AMPA : Acide d'aminométhylphosphonique

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

BM : Binary mixing, modèle de mélange binaire

BSS : Banque du Sous-Sol

CAV (ou BTEX) : Composés aromatiques volatils

CEC : Capacité d'échange cationique

CFC : Chlorofluorocarbures

CFC11 : Trichlorofluorométhane

CFC12 : Dichlorodifluorométhane

CFC113 : Trichlorotrifluorométhane

CMA : Concentration maximale acceptable

COT : Carbone organique total

COVNM : Composés organiques volatils non méthaniques

COV (ou COHV ou OHV) : Composés Organiques Volatils (hydrocarbures, benzène, HAP, solvants, peintures, encres, colles, détachants, cosmétique,…)

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DDASS : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales

DEA : Dééthylatrazine

DIA : Deisopropylatrazine

DRX : Diffractométrie au rayon X

GC/ECD : Chromatographie de phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électron

Fluo X : Fluorescence aux rayons X

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Hfo : hydrous ferric oxide

ICP : Spectrométrie à plasma induit

ICP-MS : Spectrométrie d'émission atomique par plasma induit

IIBRBS : Institution Interdépartementale des barrages Réservoirs du Bassin de la Seine

IPPC : Integrated Pollution Prevention and Control, directive relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution

K_d : Coefficient de partage sol/solution ou coefficient de distribution

K_f : Coefficient de Freundlich ou constante de sorption

K_{oc} : Coefficient de sorption normalisé en fonction de la teneur en carbone organique du sol

MEEDDAT : Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire

MESO : Masse d'eau souterraine

OHV : Composés organohalogènes volatils

PCB : Polychlorobiphényls

PFM : Piston Flow Model, modèle piston

RNB : Banque de données de l'Agence de l'eau Seine-Normandie

SDAGE : Schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux

SF_6 : Hexafluorure de soufre

ZNS : Zone non saturée (zone entre la surface du sol et la nappe)

1. Introduction

1.1. CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE

Entre juin 2001 et fin 2004, une étude de faisabilité relative à un nouvel aménagement en Seine-et-Marne (La Bassée) a été réalisée. Son objectif était d'identifier les moyens permettant d'atténuer les crues à l'aval de la confluence de la Seine et de l'Yonne. Cette étude sous la maîtrise d'ouvrage de l'institution « Les Grands Lacs de Seine » (Institution Interdépartementale des barrages Réservoirs du Bassin de la Seine) s'inscrit dans les programmes du plan Etat-Région 2000-2006, de l'appel à projets 2003-2006 du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et du programme Interreg.3B 2003-2008 de la Communauté Européenne dans le cadre du projet SAND auquel l'IIBRBS s'est associé à la demande de la Région Ile-de-France et de l'Agence de l'eau Seine-Normandie.

Le projet hydraulique de « La Bassée », qui s'inspire des aménagements artificiels intervenant dans la lutte contre les crues du Rhin, consiste à prélever temporairement en Seine un maximum d'eau afin de laisser passer la pointe des fortes crues de l'Yonne. Le système utilisé est de type ralentissement dynamique, constitué d'ouvrages passifs, apparaissant plus adapté aux situations qui prévalent actuellement et soutenu par le MEEDDAT. L'espace situé entre Bray-sur-Seine et Montereau-Fault-Yonne (Illustration 1) convient parfaitement à ce projet car l'aménagement en canal à grand gabarit (3000 tonnes) d'une partie de la Seine, conjugué à l'action des deux lacs réservoirs en amont, a soustrait ces terrains aux inondations.

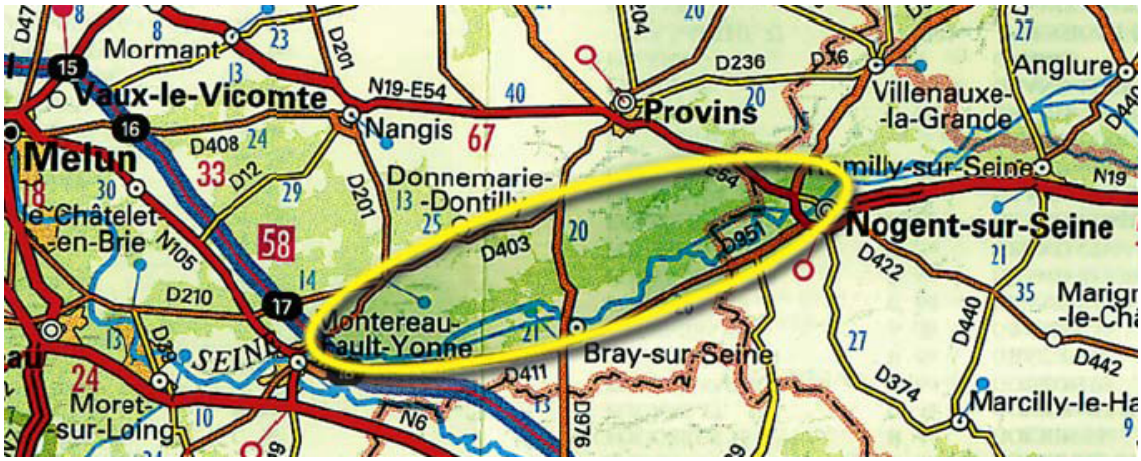


Illustration 1 : Carte de localisation de la plaine de la Bassée (Seine-et-Marne)

1.2. OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE

Le projet d'aménagement de la Bassée a fait l'objet d'un grand nombre d'études, centré sur le secteur Bray-sur-Seine / Montereau-Fault-Yonne et couvrant tous les aspects (techniques, économiques, géologiques, hydrauliques, ...) sur lesquels ce type de projet a des incidences, la résultante révélant sa pertinence. La question de la vulnérabilité de la ressource en eau souterraine en terme de qualité doit maintenant être approfondie au regard des enjeux.

Pour cette raison, il est important de connaître les conséquences sur les sols et les eaux souterraines en matière de qualité du détournement des eaux de la Seine durant les épisodes de fortes crues. Le BRGM a proposé à l'IIBRBS un projet de recherche sur l'étude de l'impact de la déviation des eaux de surface et du nouveau fonctionnement hydrologique de la plaine de la Bassée entre Bray-sur-Seine et Montereau-Fault-Yonne (2300 ha) sur la qualité des eaux souterraines.

L'objectif de ce travail est l'étude, à une échelle locale, de la dynamique des écoulements et donc des solutés associés afin d'évaluer l'impact sur les systèmes aquifères d'une arrivée possible de polluants par les eaux détournées de la Seine.

Le surstockage *i)* modifie les charges hydrauliques et donc les transferts d'eau et de solutés dans la ZNS vers les eaux souterraines et *ii)* apporte en surface une eau (eau de la Seine) contenant potentiellement des polluants pouvant migrer vers les eaux souterraines et pouvant changer les conditions physico-chimiques (pH, potentiel d'oxydo-réduction) dans les sols, la ZNS et les eaux souterraines. L'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines à ces modifications et apports nécessite la modélisation hydraulique et hydrogéochimique des transferts dans la zone non saturée.

L'état de l'art sur les transferts en zone non saturée montre que des recherches sont nécessaires car le transport de soluté est modifié par les porosités capillaire et osmotique particulières dans cette zone. Ces particularités doivent être déterminées élément par élément et selon les conditions spécifiques.

Il résulte que la priorité, afin de lever les verrous de la connaissance sur la qualité des eaux souterraines, est l'évaluation de l'impact d'un surstockage (charge hydraulique plus grande) sur l'entraînement de substances contenues dans la zone non saturée, et l'impact d'un apport de contaminants par les eaux de crues déviées de la Seine.

Le projet se focalise plus particulièrement sur les transports verticaux de polluants (infiltration au travers de la zone non saturée).

2. Présentation de la zone d'étude

2.1. PARTICULARITES DU SITE DE LA BASSEE

Le site de la Bassée, la plus grande plaine inondable du bassin Seine-Normandie est un des sites NATURA2000 de Seine et Marne. La Bassée est une vaste plaine alluviale de la Seine. Elle abrite la plus grande et l'une des dernières forêts alluviales du bassin parisien ainsi qu'un ensemble relictuel de prairies humides. Elle présente aussi un réseau de noues et de milieux palustres d'un grand intérêt écologique. Elle se caractérise par une flore originale pour la région parisienne, constituée d'espèces en aire disjointe ou en limite d'aire (médio-européenne notamment). Les alluvions de la Bassée sont également reconnues comme une source potentielle d'intérêt régional majeur pour l'alimentation en eau potable. L'Agence de l'eau Seine-Normandie porte un intérêt spécial aux sites de l'aquifère alluvial favorables à l'exploitation des eaux souterraines (appelés « barrettes » ou « gîtes aquifères ») notamment par une politique d'acquisition de terrains (inclus dans le SDAGE). En effet, la qualité de la nappe de la craie utilisée en divers endroits pour l'eau potable s'est dégradée (nitrates notamment) et une utilisation plus importante des alluvions est envisagée. Il convient donc d'approfondir le problème de compatibilité entre le projet de stockage et le projet de mobilisation de la ressource souterraine AEP dans la Bassée, compte tenu du mode de fonctionnement envisagé pour les casiers, à savoir un temps de remplissage, de rétention et de vidange d'environ 2 semaines tous les 5-6 ans en moyenne.

La particularité du site d'étude est double, un système de surstockage du fait de la dérivation des crues de la Seine (surélèvement moyen prévu des eaux de 2,5m) et une exploitation importante des granulats qui changent les conditions hydrodynamiques et donc les modalités de transfert des polluants.

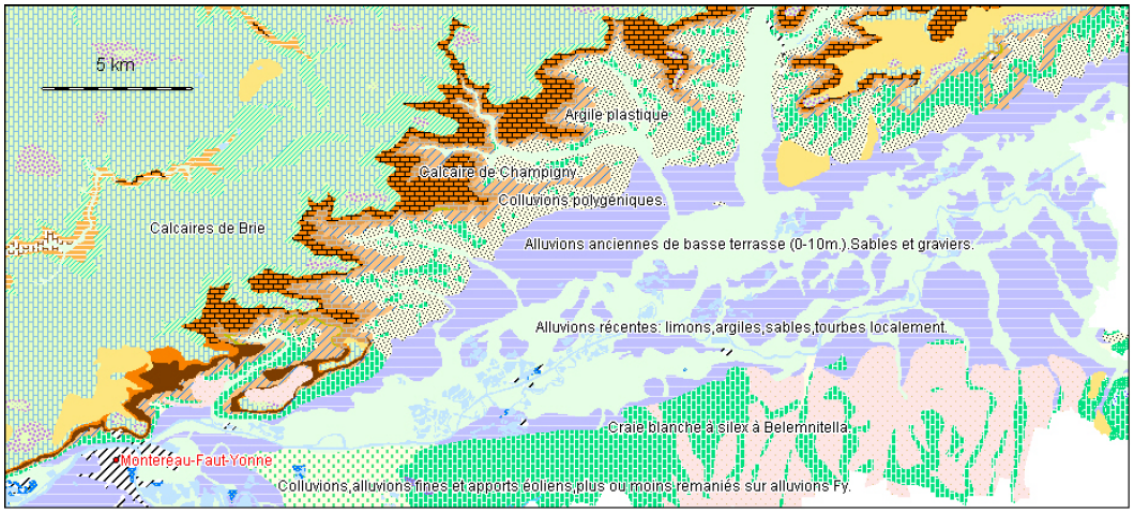
2.2. CONTEXTE GEOLOGIQUE ET HYDROGEOLOGIQUE

Les alluvions de la Seine dans la plaine de la Bassée contiennent une nappe d'accompagnement du cours d'eau (masse d'eau 3006). La faible pente de cette région a provoqué la divagation de la Seine et la formation de nombreux paléochenaux ayant pour conséquence des variations de lithologie et d'épaisseur considérables. Les alluvions ont une épaisseur moyenne de 7-8 mètres présentant une forte variabilité spatiale (jusqu'à 20 m). On y distingue les alluvions anciennes, correspondant à des dépôts liées à la dernière glaciation et les alluvions modernes (Holocène). Les alluvions anciennes sont constituées de graviers essentiellement calcaires de quelques mm à cm. Les alluvions modernes sont de granulométrie plus fine avec présence fréquente de limons (argiles silteuses). La transmissivité des alluvions est extrêmement variable selon l'endroit et la valeur moyenne de $3{,}6.10^{-2}$ $m^2.s^{-1}$ obtenue à partir de nombreux pompages d'essais (Mégnien, 1979) ne doit pas cacher la variabilité rencontrée ($0{,}9.10^{-2}$ à 7.10^{-2} $m^2.s^{-1}$). On estime que la perméabilité horizontale correspondante (en supposant que l'essentiel de la transmissivité provient

de la zone alluviale saturée) varie de $2{,}5.10^{-3}$ à $8{,}5.10^{-3}$ $m.s^{-1}$. La porosité totale peut être estimée globalement de l'ordre de 30% et la porosité efficace de 4 à 9%. En raison des modes de dépôts fluviaux de ces sédiments, la nappe peut être confinée localement dans des formations sableuses par des matériaux fins riches en matière organique.

Les alluvions reposent sur les couches crayeuses qui sont également aquifères dans la partie supérieure de la formation et contiennent une nappe libre au sud de la Seine (MESO 3209). Les couches crayeuses dont le pendage nord présente la particularité d'être perpendiculaire à l'axe de la vallée, ont été diversement incisées par le lit de la Seine, ses affluents et ses divagations. Le sens de l'écoulement de cette nappe est Sud-Nord. Il y a communication entre les alluvions et la craie avec une alimentation (directe ou par drainance verticale ascendante) de la craie directement vers les alluvions de la Seine (Vernoux et al., 2004). Pour se convaincre du sens d'écoulement, il suffit d'observer les cotes piézométriques des ouvrages dans la craie au sud de la Seine (qui culminent à l'altitude 140 m) avec l'altitude moyenne de la nappe des alluvions (50 m). Il y a vraisemblablement continuité hydraulique entre la craie et les alluvions sur l'ensemble du secteur d'étude. La craie représenterait donc un pôle important de la recharge des alluvions (Mégnien, 1979 ; Terrasol, 2002).

La perméabilité de la craie est extrêmement variable. Contrairement au réservoir alluvial où le milieu poreux est continu, le réservoir crayeux est dit à double porosité, avec une partie faiblement perméable (10^{-8} à 10^{-6} $m.s^{-1}$) correspondant à la matrice crayeuse et une partie fortement perméable (parfois jusqu'à 10^{-2} $m.s^{-1}$) correspondant aux diaclases (fractures) recoupant la craie et permettant la circulation de l'eau souterraine. La présence de karstification est connue, notamment dans la région de Vimpelles.



Source : Vernoux et al., 2004

Illustration 2 : Contexte géologique de la plaine de la Bassée

Au nord et nord-ouest se trouvent les formations tertiaires du calcaire de Champigny (masse d'eau 3103) visibles sur l'illustration 2. Ce réservoir aquifère est composé d'un

ensemble multicouche constitué de formations de calcaires lacustres séparées localement par des intercalations marneuses. L'ensemble repose sur les formations yprésiennes dont la base argileuse limite les communications avec la nappe de la craie. Celle-ci y est d'ailleurs captive et moins perméable que dans la partie sud où l'érosion a pu développer les fractures et diaclases qui lui procurent une meilleure productivité. Les formations tertiaires contribuent cependant à l'alimentation de la plaine alluviale de la Bassée par quelques sources de débordement de la nappe de Champigny donnant naissance à de courtes vallées dont la principale est la vallée de la Voulzie.

La craie présente un pendage perpendiculaire à l'axe de la vallée Montereau-Nogent-sur-Seine se glissant sous les formations tertiaires au nord de la zone d'étude mais en contact direct avec les formations alluviales au niveau de la Bassée. Ainsi la recharge de la plaine alluviale de la Bassée se produit non seulement par alimentation directe des précipitations atmosphériques tombant sur la surface d'affleurement des alluvions, la Seine en période de hautes eaux mais également pour une part sans doute non négligeable d'écoulements souterrains provenant de la nappe de la craie dont la Seine constitue l'exutoire naturel. Enfin, pour une moindre part, le plateau tertiaire du calcaire de Champigny est susceptible de contribuer localement, principalement via les vallées des affluents de rive droite de la Seine, à la recharge des alluvions.

2.3. OCCUPATION DES SOLS

Une analyse de l'évolution de l'occupation des sols entre 1949, 1961, 1976, 1987 et 1997 sur le territoire de la Bassée aval (entre Nogent-sur-Seine et Montereau-Fault-Yonne) a été réalisée dans le cadre du PIREN-Seine (Fustec et al., 2001). Elle montre que les cultures constituent la principale occupation du sol dans ce secteur, soit environ 40 % du territoire. Les carrières se sont développées à partir des années 70, essentiellement au détriment des cultures. Après exploitation, elles se transforment en plan d'eau et en friches. Elles représentent aujourd'hui environ 13,5 % du territoire. Les formations boisées représentent aujourd'hui environ 34 % de la surface de la Bassée aval. Les autres milieux occupent une surface beaucoup plus limitée. Quelques évolutions significatives sont toutefois à noter, notamment l'augmentation des surfaces urbanisées (villes, routes, …) et des cours d'eau recalibrés au détriment des rivières naturelles.

2.4. ETUDES ANTERIEURES

Plusieurs études ont été réalisées dans la cadre de l'amélioration des connaissances géologiques et hydrogéologiques, du projet d'aménagement de la Bassée et/ou de la protection de la qualité des eaux de la Seine et eaux souterraines (Agence de l'eau Seine-Normandie). Les informations géologiques et hydrogéologiques utilisées dans ce rapport proviennent principalement des travaux du BRGM (Mégnien, 1965 ; Mégnien, 1979 ; Moussie et al., 1979 ; Vernoux et al., 2004) et plus récemment des études spécifiques réalisées par TERRASOL (2002 et 2003), SOBESOL (2003), la SOGREAH (2003 ; 2004) et ARMINES (2005) pour le projet d'aménagement de la Bassée. Les données antérieures et chroniques sur la qualité des eaux de surface et eaux

souterraines sont extraites de la banque de données de l'Agence de l'eau Seine-Normandie et du portail national d'accès aux données sur les eaux souterraines (ADES, 2007), des travaux réalisés plus récemment par Aquascop-Calligée (2004), de divers études réalisées dans le cadre du PIREN-Seine et l'étude des bassins d'alimentation des captages de la région de Provins (Eau de Paris, 2006).

3. Méthodologie

3.1. CHOIX DES POINTS DE MESURE

Afin de caractériser les eaux souterraines de la plaine de la Bassée des points d'eaux de l'aquifère alluvial et de l'aquifère de la craie, les deux aquifères présents, ont été sélectionnés. Les points ont été choisis parmi les piézomètres installés en 2001 par SOBESOL. Ces piézomètres sont récents, nombreux, et on dispose de la coupe technique détaillée de chacun d'eux. Les piézomètres captant les deux niveaux aquifères et permettant donc un mélange des eaux d'origine différentes ont été écartés de la sélection. Les points ont été sélectionnés selon divers profils choisis de telle manière à être globalement perpendiculaires (profils Nord-sud) ou parallèles au cours de la Seine (profils Est-ouest). Le profil nord-sud 1 (Bazoches-Lès-Bray) comprend PzSa37, PzScH4, PzSa38, PzSa16, PzSa48, PzSa41 et PzSc09 ; le profil nord-sud 2 (Egligny – Balloy) comprend PzSc22, PzSc16, PzSa26, PzScH3, PzSa21 et PzSa20. Les 2 profils est-ouest ont été choisis de telle manière qu'un passe au nord et l'autre au sud du lit de la Seine. Le profil est-ouest 1 comprend PzSc11, PzSa02, PzSa05, PzSc16, PzSa37 et PzSa61. Le profil Est-ouest 2 comprend PzSc11, PzSa02, PzSa05, PzSa21, PzScH3, PzSa20, PzSc09 et PzSa65. Au total 19 points d'eau souterraine ont été étudiés.

Pour les eaux de surface, les deux plus importants cours d'eau ont été pris en compte, la Seine amont à Bray-sur-Seine et la Seine aval à Marolles et la Voulzie (affluent de la Seine) à Jutigny.

La première campagne de mesure qui s'est déroulée les 12 et 13 juin 2007 compte donc 22 points d'observation. Elle correspond à la période de descente des eaux pour l'aquifère de la craie et de l'alluvial (mesurée à Mouy-sur-Seine code BSS 02605X0062/M4, Illustration 3) et suit une période relativement pluvieuse. La deuxième campagne s'est déroulée en période de basses eaux, du 6 au 8 novembre 2007. Elle inclut trois points supplémentaires, un bassin de gravière en aval (La Tombe) et un bassin en amont (Bazoches-lès-Bray) de la plaine alluviale et de l'eau de la craie plus au sud de la zone d'étude, à La-Chapelle-sur-Oreuse (Illustration 4).

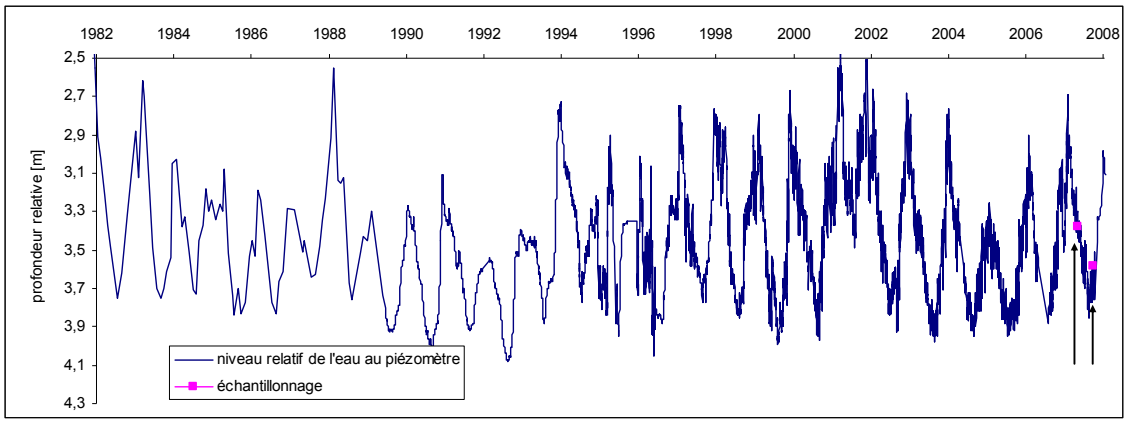


Illustration 3 : Evolution du niveau d'eau relatif de l'aquifère alluvial à Mouy-sur-Seine et indication des dates des deux campagnes de prélèvement

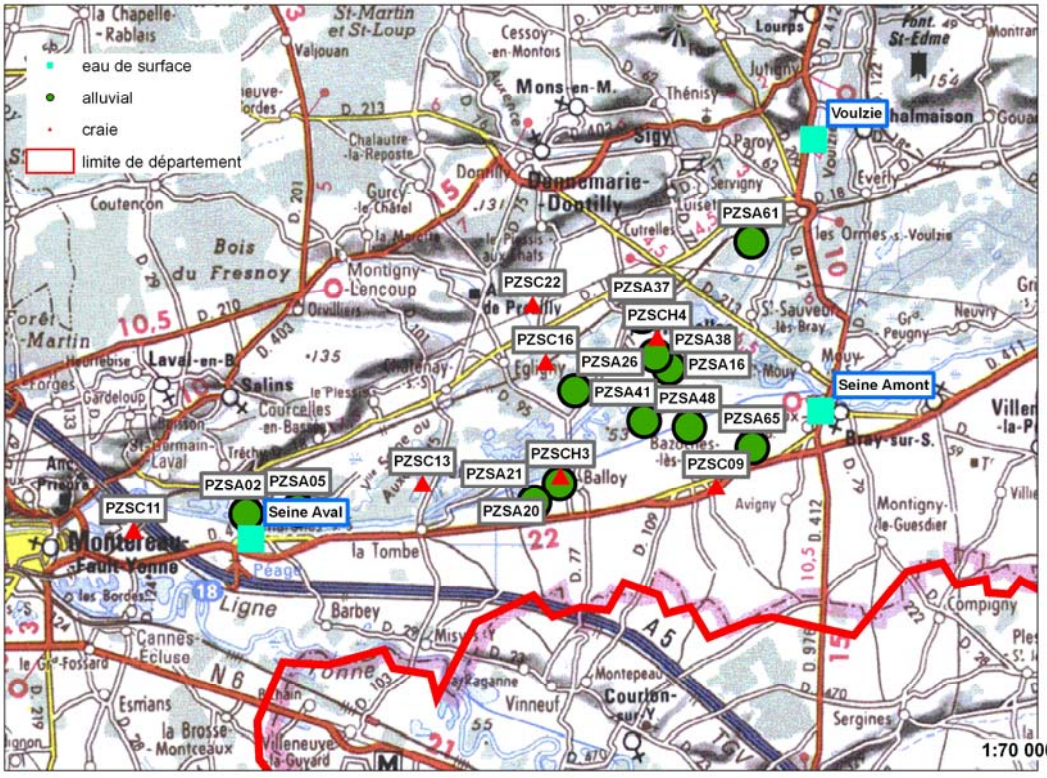


Illustration 4 : Localisation des points de prélèvement pour les campagnes de juin et novembre 2007

3.2. METHODES DE MESURES

Toutes les techniques de prélèvement, d'échantillonnage et de conservation ont été validées au BRGM afin de répondre à trois objectifs : représentativité du milieu,

caractérisation des phénomènes et limitation des transformations, et font l'objet d'un mode opératoire spécifique qui permet de garantir la non contamination des échantillons.

3.3. ANALYSES DES EAUX SOUTERRAINES ET DE SURFACE

3.3.1. Les données physico-chimiques

Les premiers outils utilisés pour essayer de mieux connaître l'origine de l'eau et des sels dissous et les relations entre aquifères et avec les eaux superficielles sont ceux de la géochimie classique. Ils sont utiles pour répondre aux questions suivantes : d'où vient l'eau souterraine ? Quels sont les différents aquifères et interrelations ? Quel est le fonctionnement du système ?

Ainsi, par l'étude des saturations (ou état d'équilibre) des eaux par rapport aux minéraux constitutifs de l'aquifère, on pourra établir l'origine des différents éléments en solution, et voir d'éventuels effets de drainance (ou mélange avec d'autres aquifères et/eaux de surface).

La sélection des analyses prend impérativement en compte les données géologiques, hydrogéologiques avec la nécessité de la connaissance de la chimie du milieu aquatique (eau de surface et eau souterraine) et des différentes phases interagissant avec lui, l'objectif de l'étude étant à terme de comprendre l'origine de l'eau et des sels dissous, son cheminement, son évolution physico-chimique, les mélanges,… Le choix s'est donc porté sur l'ensemble des éléments majeurs dissous (Ca, Mg, Na, K, HCO_3, SO_4, Cl, NO_3) ainsi que la silice (SiO_2). Un grand nombre d'éléments dissous mineurs ou traces a été également analysé afin de renseigner sur les interactions eau-roches et les éventuelles pollutions anthropiques.

Pour interpréter correctement les données recueillies sur la répartition des éléments chimiques dans les eaux, il est nécessaire de connaître leur spéciation, et pour ce faire de posséder la chimie globale de l'eau des différents pôles potentiels d'alimentation, avec en appui des mesures fiables des paramètres physico-chimiques sur le terrain (pH, potentiel rédox, alcalinité, température,...). Les paramètres physico-chimiques sont mesurés sur le terrain au moment du prélèvement des eaux souterraines et de surface.

Les analyses physico-chimiques sont faites selon les normes NF EN ISO/CEI 17025, NF EN ISO 9001-2000 et modes opératoires (MO) internes au BRGM (Illustration 5).

Elément	Mode opératoire	Commentaire
Ca (calcium)	NF en ISO 11865	Analyse par ICP
Mg (magnésium)		
K (potassium)		
Na (sodium)		
Cl (chlorure)	NF en ISO 10305	Méthode par chromatographie ionique (DIONEX) selon NF EN 10304-1 (juin 1995) pour les eaux faiblement contaminées et ISO EN 10304-2 (sept 1996) pour les eaux usées. Evaluation des aires des pics.
SO4 (sulfates)		
NO3 (nitrates exprimés en NO3)		
NO2 (nitrites)	NF EN 26777	Spectrométrie visible
NH4 (ammonium)	NF EN ISO 11732	Flux continu
Ag (argent)	MO108	Analyse d'éléments traces par ICP-MS
Al (aluminium)		
As (arsenic)		
B (bore)		
Ba (barium)		
Be (béryllium)		
Cd (cadmium)		
Co (cobalt)		
Cr (chrome)		
Cu (cuivre)		
Li (lithium)		
Mn (manganèse)		
Ni (nickel)		
Pb (plomb)		
Sr (strontium)		
Zn (zinc)		

Illustration 5 : Modes opératoires et méthodes d'analyses des éléments majeurs et traces

3.3.2. Les pesticides

Molécule	LQ (unité)	Molécule	LQ (unité)	Molécule	LQ (unité)	Molécule	LQ (unité)
2,4 DDD	5 ng/L	dichlorvos	0.05 µg/L	MCPA	0.05 µg/L	Sébutylazine	0.025 µg/L
2,4 DDE	5 ng/L	dicofol	0.05 µg/L	Malathion	0.05 µg/L	Tebuconazole	0.05 µg/L
2,4 DDT	5 ng/L	Dieldrine	5 ng/L	Monolinuron	0.025 µg/L	Tebutame	0.025 µg/L
2,4,5-T	0.05 µg/L	Diméthénamide	0.05 µg/L	Monuron	0.05 µg/L	Terbuthylazine	0.025 µg/L
2,4,D	0.05 µg/L	diméthoate	0.05 µg/L	Mécoprop	0.05 µg/L	Terbutryne	0.025 µg/L
4,4' DDD	5 ng/L	Dinoterb	0.05 µg/L	Métamitrone	0.05 µg/L	Thiabendazole	0.05 µg/L
4,4' DDE	5 ng/L	disulfoton	0.05 µg/L	Métazachlore	0.025 µg/L	triclopyr	0.05 µg/L
4,4' DDT	5 ng/L	Diuron	0.025 µg/L	Méthabenzthiazuron	0.025 µg/L	Trifluraline	0.025 µg/L
Acétochlore	0.025 µg/L	Désisopropylat.	0.025 µg/L	Méthomyl	0.05 µg/L	Tétraconazole	0.05 µg/L
Alachlore	0.03 µg/L	Dééthylatrazine	0.025 µg/L	Méthoxychlore	5 ng/L	alpha HCH	5 ng/L
Aldrine	5 ng/L	Endosulfan I	5 ng/L	Métobromuron	0.05 µg/L	beta HCH	5 ng/L
Aldicarbe	0.15 µg/L	Endosulfan II	5 ng/L	Métolachlor (2)	0.025 µg/L	delta HCH	5 ng/L
Alphamétrine	0.05 µg/L	Endosulfan sulfate	20 ng/L	Métoxuron	0.025 µg/L	epsilon HCH	5 ng/L
Amétryne	0.025 µg/L	Endrine	5 ng/L	Métribuzine	0.025 µg/L	gamma HCH	5 ng/L
Atrazine	0.05 µg/L	Fenpropimorph.	0.05 µg/L	Métsulfuron Méthyle	0.05 µg/L		
Bentazone	0.05 µg/L	Fenthion	0.05 µg/L	Napropamide	0.05 µg/L	glyphosate	0.05 µg/L
Bifenox	0.05 µg/L	Flurochloridone	0.05 µg/L	Nicosulfuron	0.2 µg/L	AMPA	0.05 µg/L
Biphényl	0.05 µg/L	Fluzilazole	0.05 µg/L	Néburon	0.05 µg/L		
Bromacil	0.05 µg/L	Folpel	0.05 µg/L	oxadiazon	0.05 µg/L	trichlorethylene	2 µg/L
Bromopropylate	0.05 µg/L	Fénamiphos	0.05 µg/L	oxamyl	0.05 µg/L	1,1,1-trichloroethane	2 µg/L
Bromoxynil	0.05 µg/L	Fénitrothion	0.05 µg/L	Parathion-méthyl	0.05 µg/L	bromoforme	2 µg/L
Cadusafos	0.05 µg/L	Heptachlore	5 ng/L	Parathion-éthyl	0.05 µg/L	chloroforme	2 µg/L
Captan	0.05 µg/L	Heptachl. epo.	5 ng/L	Penconazole	0.05 µg/L	dichloromonobromomethane	2 µg/L
Carbendazime	0.025 µg/L	Hexachlorobenzène	5 ng/L	Pendiméthaline	0.04	tetrachloroethylene	2 µg/L
Carbofuran	0.05 µg/L	Hexaconazole	0.05 µg/L	Pentachlorophénol	0.3 µg/L		
Carbophenothion	0.05 µg/L	Hexazinon	0.025 µg/L	Phosalone	0.05 µg/L		
Chlorfenvinphos	0.05 µg/L	Imazalil	0.05 µg/L	Phostiasate	0.05 µg/L		
Chlorpyriphos ethyl (1)	0.05 µg/L	Imazaméthabenz	0.05 µg/L	Piperonyl butoxyde	0.05 µg/L		
Chlortoluron	0.025 µg/L	Ioxynil	0.05 µg/L	Prométryne	0.05 µg/L		
Cyanazine	0.025 µg/L	Isoproturon	0.025 µg/L	Propanil	0.05 µg/L		

Illustration 6 : Liste des molécules organiques recherchées par une technique dite « multi-résidus » couplée à une méthode spécifique (dérivation FMOC et analyse LC/fluorimétrie) pour le glyphosate et son produit de dégradation (AMPA) et limites de quantification associées

L'Illustration 6 correspond à la liste des 116 substances recherchées dans les échantillons d'eau brutes. En fonction des molécules, la technique d'extraction correspond à une extraction liquide/liquide ou liquide/solide, à pH neutre ou acide. La technique analytique utilisée ensuite est également dépendante de la molécule et de ses propriétés. Il peut donc s'agir d'une analyse en chromatographie gazeuse ou liquide couplée à un spectromètre de masse.

3.3.3. Les composés organohalogènes volatils (OHV)

Les analyses d'OHV sont réalisées à l'aide d'un chromatographe de phase de gazeuse couplé à un détecteur à capture d'électron (GC/ECD).

Une liste sélective de composés organohalogènes volatils a été établie à partir des données des rapports antérieures ayant traits à l'étude qualitative de eaux de la nappe alluviale, de l'aquifère de la craie et de la Seine (Agence de l'eau Seine-Normandie (RNB) et ADES, Aquascop-Calligée, 2004). Ainsi le trichloréthylène, 1,1,1-trichloroéthane, bromoforme, chloroforme, dichloromonobromométhane, tétrachloroéthylène ont été mesurés dans les eaux souterraines et de surface avec une limite de quantification de 2 $\mu g.l^{-1}$.

Les OHV, substances synthétisées à partir d'hydrocarbures sont d'origine anthropique et leur présence dans les eaux de surface ou souterraines relèvent d'une pollution actuelle ou passée.

3.3.4. Les isotopes et gaz dissous

Les analyses isotopiques et des gaz dissous (CFC, SF6) ne suivent pas de normes ISO, inexistantes pour ces éléments, mais font l'objet d'un contrôle continu (utilisation de standard internes et participation à des exercices de calibration inter-laboratoires) qui permettent de garantir l'obtention de faibles incertitudes (Illustration 7).

Analyses isotopiques et de CFC	Méthode	Incertitude
Rapport $^{16}O/^{18}O$ de l'eau	Equilibration avec CO_2 de composition connue	± 0,1 ‰
Rapport $^{2}H/^{1}H$ de l'eau	Réduction par zinc	± 0,8 ‰

Analyses isotopiques et de CFC	Méthode	Incertitude
Rapport $^{37}Sr/^{36}Sr$ du strontium dissous total dans l'eau	TIMS	± 0,05%
Teneur en ^{3}H	Enrichissement électrolytique et comptage par scintillation liquide	± 10 %
CFC113, CFC12, CFC11, SF_6	Purge and trap et chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à capture d'électron	± 5%

Illustration 7 : Tableau récapitulatif des méthodes d'analyses d'isotopes et gaz dissous

Toutes les analyses sont effectuées au laboratoire du BRGM à l'exception des analyses des CFC et SF_6 par chromatographie gazeuse (Spurenstofflabor, Allemagne).

a) Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$

Le rapport isotopique du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$) d'une eau est lié à celui du minéral ou des associations minéralogiques avec lequel l'eau a interagi. Les effets de variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ liés à la décroissance radioactive d'un élément père (^{87}Rb) en élément fils (^{87}Sr) ne sont pas significatifs, compte tenu de la courte échelle de temps à laquelle ces processus sont étudiés en géochimie environnementale ainsi que les effets de fractionnements isotopiques liés à la différence de masse qui ne sont pas détectables pour des éléments dont la masse est proche de 80. Les variations du rapport isotopique du strontium dans un hydrosystème donnent ainsi des informations sur l'origine et les proportions de mélange des différents composants naturels (interaction roche-eau) et anthropogéniques.

Lors des phénomènes d'interaction eau-roche, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la fraction de strontium libéré sera différent de la roche totale et typique du ou des minéraux altérés et ceci en liaison avec la "résistance" des minéraux vis-à-vis de l'agressivité du fluide. Globalement, le strontium solubilisé dans la roche et transporté vers l'extérieur du système formé par la roche est beaucoup moins radiogénique (c'est-à-dire de rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus bas) que le strontium dans la roche totale non altérée ; d'autre part, le strontium des argiles résiduelles est beaucoup plus radiogénique. Les variations isotopiques observées dans les fluides peuvent être issues du mélange de Sr de composition isotopique différente provenant de différentes sources. Ainsi, dans le cas

simple où deux sources de rapport isotopique ou chimique 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.

Pour l'interprétation des rapports isotopiques une mesure des concentrations des eaux en strontium et rubidium en infratraces (niveaux de quantification très bas) sera effectuée en parallèle.

La plaine de la Bassée étant largement cultivée, l'utilisation d'engrais enrichis en strontium est possible. Le strontium d'origine anthropique (engrais) a un rapport isotopique variable.

b) les isotopes de l'eau ($\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$)

Les variations de composition isotopique en oxygène et en hydrogène, traceurs intimes de la molécule d'eau obéissent à certaines lois. Lors des changements de phases (condensation, évaporation, passage phase liquide-phase solide), des fractionnements isotopiques entre les diverses molécules se réalisent ; ceux-ci sont dépendants de la température. Ainsi la composition isotopique des eaux météoriques varie en fonction de paramètres géographiques ou paléogéographiques : latitude, altitude, saison, période climatique (nombreux exemples d'eaux anciennes précipitées sous un climat qui n'a plus cours actuellement).

Afin de connaître les relations entre aquifères et les relations aquifères/eaux superficielles, les deux compositions isotopiques $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$ seront analysées. La mesure des deux traceurs permet la comparaison par rapport à la fonction entrée, c'est-à-dire par rapport à la droite météorique locale et de voir si les eaux de l'aquifère ont été modifiées par échange ou mélange avec des eaux extérieures au système. La mesure de ces deux traceurs est indispensable pour détecter les phénomènes d'évaporation et déterminer l'origine des eaux. Dans un contexte tel que celui de la plaine alluviale de la Bassée, une forte évaporation des eaux de surface est attendue et permettra ainsi le « marquage » des eaux qui s'infiltreront ensuite.

c) La datation des eaux jeunes

Dater les eaux souterraines signifie déterminer l'âge de l'eau souterraine, i.e. le temps écoulé à partir du moment où l'eau devient souterraine, en d'autres termes, depuis son infiltration dans le sol à partir des précipitations ou depuis tout autre type d'eau de surface (rivières, lacs). Il existe plusieurs méthodes pour calculer ou estimer l'âge des eaux souterraines. Deux méthodes distinctes ont été suggérées pour l'étude actuelle en fonction du type d'aquifère et de l'état des connaissances, celle qui se base sur l'application de la décroissance radioactive et celle qui se base sur l'utilisation de certains gaz produits industriellement au XXème siècle.

Le processus physique de la décroissance radioactive est la base de la détermination de l'âge des eaux. La décroissance radioactive d'un élément est complètement indépendante des paramètres environnementaux comme la pression, la température, le pH ou les liaisons chimiques, et dépend seulement d'un degré d'instabilité caractéristique, exprimé par une demie vie. De la demi-vie des éléments dépendra la plage de temps d'utilisation des traceurs dans les études hydrogéologiques (Illustration 8).

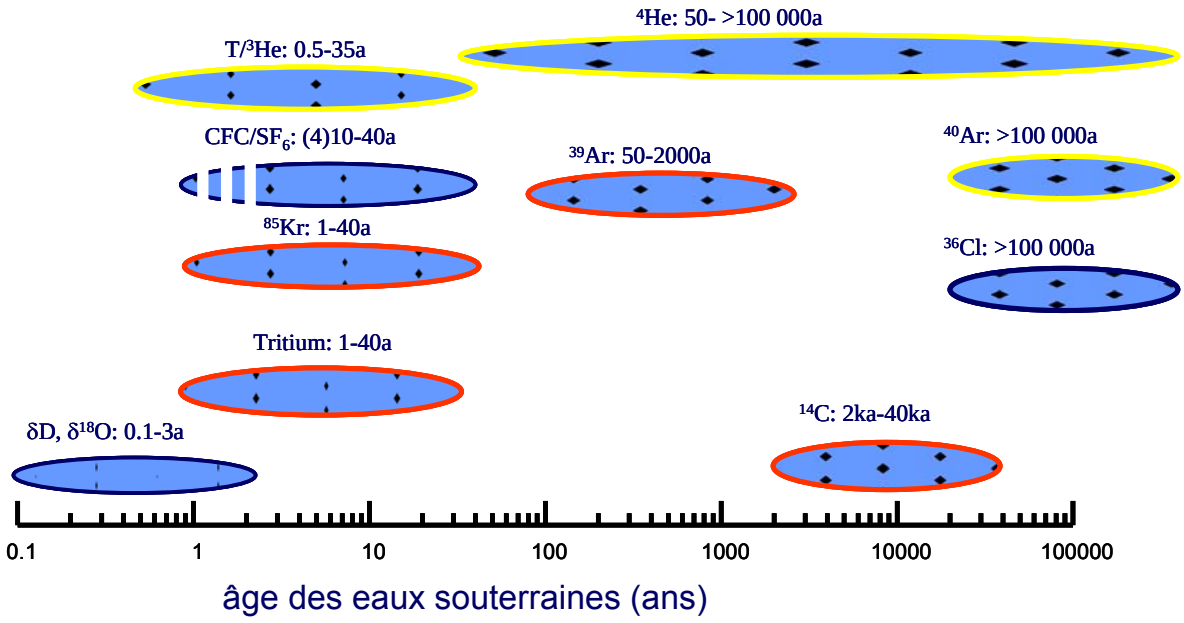


Illustration 8 : Echelle de datation pour quelques éléments radioactifs et gazeux

L'âge attendu pour les eaux de l'alluvial est contemporain (moins de 60 ans). D'autre part la datation des eaux a pour but non pas la détermination d'un âge absolu des eaux mais la compréhension des échanges entre nappes alluviales et de la craie et eaux de surface. Ainsi nous nous sommes intéressé uniquement aux outils de datations des eaux jeunes, qui pourraient donc avoir une relation avec les eaux de surface ou de l'aquifère de surface. Les méthodes de datation retenue sont donc celles utilisant le tritium de l'eau (>1960), les CFC (>1950) et le SF_6 (>1970).

Le tritium, ^{3}H, est un traceur intime de la molécule d'eau, qui permet d'estimer le temps de transit des eaux dans l'aquifère (gamme temporelle de 0 à une soixantaine d'années). C'est un marqueur des masses d'eau contemporaines. En effet, une production artificielle s'est ajoutée à la production naturelle au cours des essais thermonucléaires aériens, pendant la période 1952 - 1963 ; les essais ont cessé depuis 1963 (Illustration 9). Par l'intermédiaire de cette production artificielle, on peut différencier les eaux qui résultent des précipitations sans ^{3}H nucléaire (avant 1952), des eaux de précipitations formées dans une atmosphère contenant du ^{3}H nucléaire (après 1952). Ce radio-isotope a été durant ces trente dernières années le plus utilisé en hydrogéologie notamment pour connaître si les recharges modernes d'aquifères

étaient présentes, en comparant les teneurs en tritium de la fonction d'entrée du système aquifère (précipitation-évapotranspiration) et celles de la fonction de sortie (nappe atteintes par forage, sources,…).

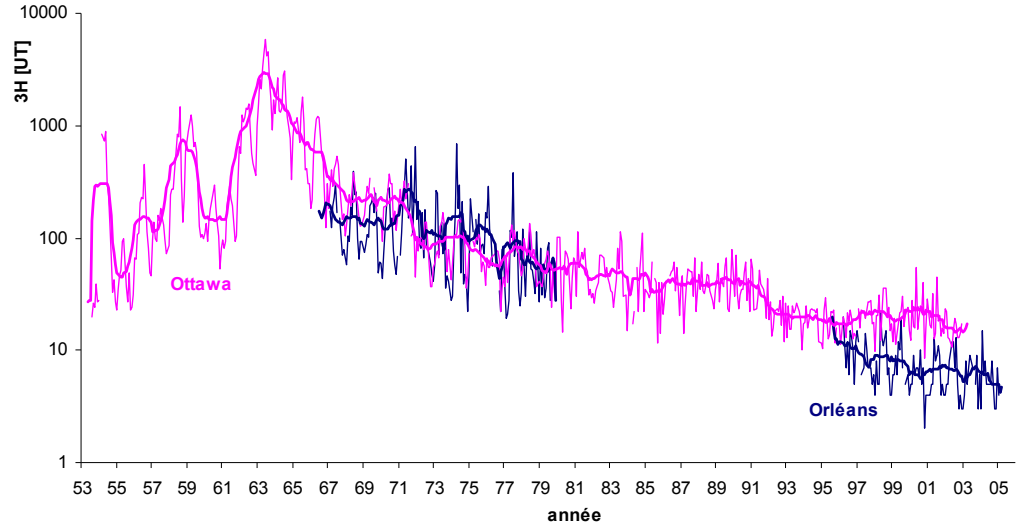


Illustration 9 : Chroniques de tritium à Ottawa, Canada (plus longue chronique existante) et Orléans (la plus proche du site de la Bassée)

Le facteur limitant l'utilisation de ce traceur des âges est l'absence d'une longue chronique indiquant la teneur en tritium des pluies locales et la présence d'une source de tritium proche du site d'étude, la centrale nucléaire de Nogent-sur-Seine.

Le deuxième type d'éléments permettant une datation des eaux jeunes sont les gaz dissous (IAEA, 2006). Cette méthode est basée sur la mesure de gaz conservatif à l'état de trace. Les traceurs gazeux (CFC11, CFC12, CFC113, SF_6) présents dans l'atmosphère passent la zone non saturée selon un transport diffusif avant d'entrer dans l'eau souterraine sous forme de gaz dissous suivant la loi d'Henry. La datation des eaux se base sur la comparaison des concentrations en gaz dissous dans les eaux souterraines et les chroniques de concentration des gaz dans l'atmosphère. Ces chroniques (fonction d'entrée, Illustration 10) sont parfaitement connues car mesurées en routine à plusieurs stations localisées dans les hémisphères nord et sud. Pour les deux types de traceurs de l'âge des eaux, il est très important de connaître la fonction « entrée », i.e. le taux de traceur qui s'infiltre (dépendant du temps). Dans cette étude, les chroniques d'entrées pour les CFC et le SF_6 sont celles de l'hémisphère nord donné par le Climate Monitoring Diagnostics Laboratory / National Oceanic and Atmospheric Administration (CMDL/NOAA). Comparées aux données de la station de surveillance la plus proche de la Bassée, Mace Head en Irlande les écarts entre les deux stations sont peu importants (Gooddy *et al*., 2006).

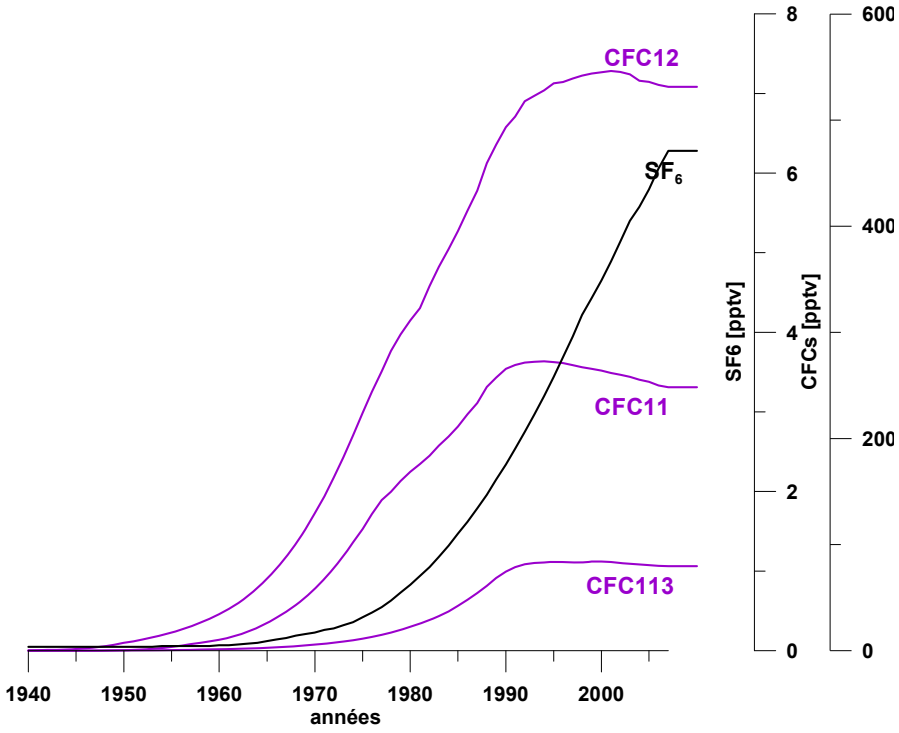


Illustration 10 : Chronique des concentrations dans l'air des CFC et SF_6 (données CMDL/NOAA)

Les composés halogénés CFC11 (trichlorofluorométhane), CFC12 dichlorodifluorométhane), et CFC113 (trichlorotrifluorométhane) communément appelés fréons sont utilisés principalement comme gaz réfrigérants, propulseurs, solvants et agents d'expansion dans les mousses de matières plastiques. L'intérêt de l'utilisation de ces composés halogénés pour la datation des eaux repose principalement sur leur origine et leurs propriétés physico-chimiques :

- temps de résidence atmosphérique élevé,
- homogénéité des concentrations atmosphériques entre les deux hémisphères,
- pas de source naturelle, origine uniquement anthropique,
- bonne stabilité chimique dans le sol et dans l'eau.

L'hexafluorure de soufre (SF_6) est utilisé principalement pour ses capacités isolantes par l'industrie d'énergie électrique, dans les accélérateurs et la production du double vitrage. Ce gaz est également utilisé dans la production du magnésium et comme traceur pour la détection des transferts de polluants (traçage gazeux). Le SF_6 est maintenant parmi les gaz provoquant l'effet de serre spécifiquement dénoncés par la communauté internationale (protocole de Kyoto) pour les réductions d'émission et le contrôle du réchauffement global de l'atmosphère.

En 1987 à Montréal, les principaux pays producteurs de CFC décidèrent d'en stopper la production. En Europe, depuis le 1er octobre 2000, les CFC ne peuvent plus être mis sur le marché et doivent être impérativement récupérés et détruits depuis le 1er janvier 2002. Même si l'utilisation du SF6 et des CFC est maintenant limitée et les concentrations dans l'air stabilisées ou diminuées, le démantèlement des réfrigérateurs, bombes à aérosols, double vitrage,… entraine encore des émissions.

La mesure de l'activité (cas des traceurs radioactifs) ou des concentrations (cas des gaz dissous) ne donne qu'une information relative de l'âge d'une eau. L'âge radiométrique d'une eau souterraine est en fait l'âge moyen d'un mélange de nombreux écoulements élémentaires. La datation des eaux souterraines ne peut donc se limiter uniquement à déterminer un âge. C'est toute une répartition des âges qu'il faut déterminer. Pour permettre une datation des eaux souterraines il est essentiel d'obtenir au préalable un modèle conceptuel des circulations souterraines qui permettra notamment la détermination des principaux modes de circulation des eaux (type piston, exponentiel, modèle de mélange).

3.4. LES PRELEVEMENTS DE SOLS, ANALYSES ET TESTS CORRESPONDANTS

Les prélèvements de sols de la ZNS sont nécessaires pour déterminer leurs caractéristiques physiques et chimiques et les stocks de contaminants contenus dans cette zone stratégique. Ces données serviront à la modélisation géochimique, de transfert des pesticides et la modélisation hydrologique.

3.4.1. Sélection des sites pilotes

Le choix des sites répond à des critères d'ordre pratique et scientifique. Sur le plan pratique, les sites doivent être accessibles, autorisés, se situer à l'intérieur d'un futur casier du projet de surstockage. Il est en outre nécessaire de disposer de données sur la perméabilité, les terrains rencontrés et le niveau d'eau pour déterminer à la fois les profondeurs et les techniques de sondage et l'intérêt du site pour l'étude. Ces données sont disponibles dans les travaux antérieurs effectués dans le cadre de l'étude de faisabilité coordonnées par l'IIBRBS.

Sur le plan scientifique, on recherche trois sites qui rendent compte de la diversité des conditions d'infiltration et de pressions anthropiques rencontrées dans ces casiers. La distribution des perméabilités verticales et de l'occupation des sols montrent une grande variabilité qui ne pourra pas être complètement représentée lors de cette étude. Toutefois, les trois sites sélectionnés (Illustration 11) sont représentatifs des grands types d'occupation des sols et de perméabilités.

Le site n°1 est situé en lisière de forêt, en zone classée à fort intérêt écologique. Le site 2 est en zone d'exploitation de carrière sur un secteur actuellement cultivé. Le site 3 est une jachère. Les sites 1 et 3 sont situés dans les zones définies comme gîtes aquifères (« barrettes ») par l'Agence de l'eau et le SDAGE.

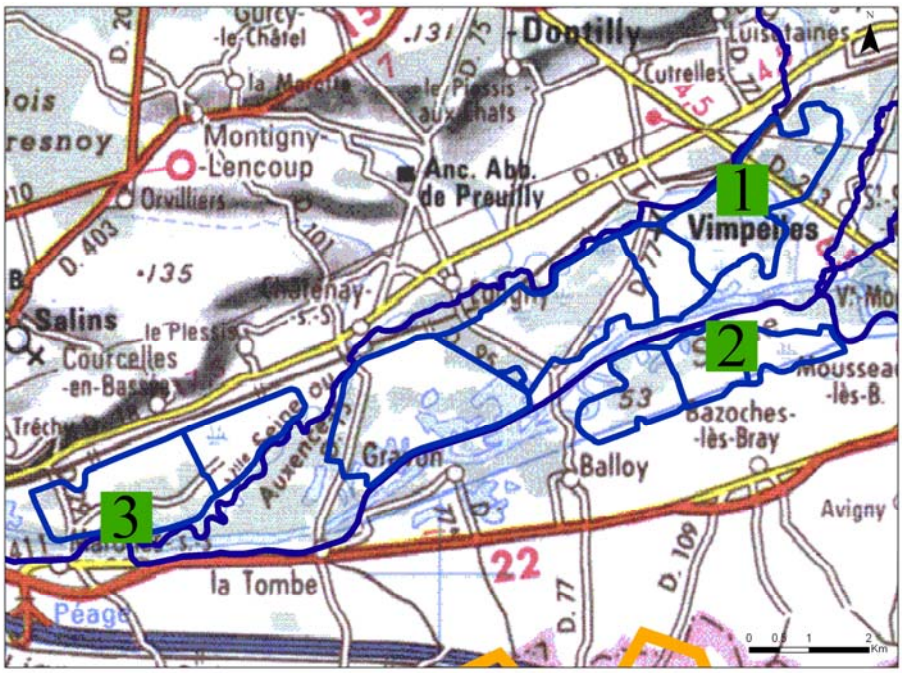


Illustration 11 : Localisation des sites pilotes

Les perméabilités des terrains de surface (premiers centimètres), d'après la campagne de mesures menée en 2004 (Leon, 2004), offre une plage de variation de deux ordres de grandeurs : depuis 3.10^{-5} $m.s^{-1}$ (site 3) à 8.10^{-7} (site 2). Les terrains sous-jacents devraient également présenter une large variabilité allant des graviers aux argiles. Enfin, la profondeur du niveau saturé en eau (qui détermine l'épaisseur de la zone non saturée à laquelle le projet s'intéresse plus particulièrement) permettra des sondages de l'ordre de 3 m de profondeur.

Les 3 sites sont numérotés d'est en ouest :

Site 1 (Casier 1) : secteur amont – Entité paysagère 9 « les grandes prairies » dominé par le boisement et nombreux petits plans d'eau et clairières agricoles. Lieu-dit « Champ de l'Epine ». Alluvions modernes de perméabilité verticale au point Sa52bis K= 8.10^{-6} $m.s^{-1}$. Pas d'échantillonnage d'eau proche. Commune de Saint-Sauveur-les-Bray.

Site 2 (Casier 7) : secteur central - proche de plusieurs lacs au sud de la Seine. Entité paysagère 8 « Plaine de Champmorin » grandes clairières agricoles et zones d'exploitations de graviers et sables. Présence de limon (alluvial moderne) et alluvial ancien en recouvrement de la craie. Perméabilité verticale sur sondage SaH3 K= $7{,}95.10^{-7}$ $m.s^{-1}$. Site localisé en terrain agricole. Commune de Bazoches-les-Bray. Lieu-dit « Le Canton ».

Site 3 (Casier 9) : secteur aval de la Bassée. Entité paysagère 3 « plaine de la Muette » avec combinaison de clairières agricoles et d'une trame boisée. Vocation

écologique. Alluvion ancienne directement sur la craie. Perméabilité verticale au point Sa5 K=2,65.10^{-5} m.s^{-1}. Site localisé en sous-bois. Commune de Marolles. Lieu-dit « Les Jachères »

L'annexe 1 rassemble les détails de ces sites et des sondages réalisés.

3.4.2. Prélèvements de terrain

Les prélèvements ont été réalisés en octobre 2007 à l'aide d'un carottier par percussion « Géoprobe ». La machine, légère et montée sur chenille, permet de réaliser des prélèvements de faible profondeur et en petit diamètre (50 mm) dans des formations meubles ou tendres, avec de bonnes récupérations d'échantillons, tant sur le plan qualitatif que quantitatif. Les échantillons sont récupérés dans des gaines transparentes ce qui permet l'estimation du taux de récupération (rapport de la longueur forée sur la longueur de terrain récupérée) ainsi qu'une première identification lithologique, et garanti l'absence de contamination par un milieu extérieur (Illustration 12).

Illustration 12 : Sondage pour prélèvement de sol

Photo de gauche : la machine géoprobe en place sur le site n°3. Noter dans le coin inférieur gauche le tube intérieur et les gaines transparentes destinées à recevoir la carotte. En haut, à droite, extraction de la carotte dans sa gaine. En bas à droite : repérage des cotes et des variations lithologiques grâce aux gaines transparentes.

Les prélèvements se sont déroulés du 15 au 17 octobre 2007. Le détail des résultats est présenté en annexe 1. Trois sondages au minimum ont été forés sur chaque site, ceci afin de garantir la récupération d'une quantité suffisante d'échantillons pour les différents tests à réaliser sur les solides et d'estimer la variabilité spatiale entre plusieurs échantillons prélevés au même endroit (la distance entre les prélèvements est de 0,40 à 1 m).

Sondage 1 :

Les sondages ont une profondeur de 3,50 m. Les terrains rencontrés sont identiques dans les trois sondages :

0 – 0.85 m : Sol

0.85 – 3,50 m : sables et graviers (alluvions modernes)

Le niveau d'eau était visible sur les échantillons les plus profonds (2,28 m). Ce niveau se situe dans les sables. La nappe est donc libre à cet endroit.

Sondage 2 :

Deux des sondages ont une profondeur de 3,20 m. Un troisième sondage a été prolongé jusqu'à 4,55 m de manière à identifier l'épaisseur des matériaux limoneux rencontrés et atteindre la nappe. Les terrains rencontrés présentent une variabilité importante sur les 4 sondages réalisés, avec notamment la présence d'un niveau sableux aquifère de 50 cm d'épaisseur entre 1,50 et 2 m de profondeur qui apparaît sur deux sondages et n'apparaît pas sur les deux autres. Les sondages retenus pour les traitements ultérieurs concernent les carottages les plus profonds. La coupe lithologique y est la suivante :

0 – 2,2 m : sol limoneux relativement hétérogène qui peut correspondre à des colluvions ou à un remblai lié à l'exploitation des gravières voisines

2,2 – 3,5 m : limons gris

3,5 – 4,5 m : silts, sables fins et sables grossiers, granoclassés.

Le niveau de l'eau mesuré dans le sondage est rencontré à la profondeur de 1,10 m. Le niveau sableux profond contient donc une nappe captive.

Sondage 3 :

Les sondages d'une profondeur de 3,20 à 3,40 m ont rencontré :

0 - 0,6 : sol sableux

0,6 – 3,20 m : sable beige hétérogène avec granoclassement (sable plus fins au sommet et gravier à la base)

3,20 – 3,40 m : gravier argileux ocre.

Le niveau de la nappe libre mesuré au piézomètre voisin est de 2,73 m.

3.4.3. Préparation des échantillons

De retour au laboratoire du BRGM les carottes prélevées ont été découpées en plusieurs tranches suivant les critères de qualité des sols, couleurs, granulométrie et perméabilité observables à l'œil.

Pour chaque site, sur les 3 carottes prélevées 2 ont été utilisées avec un traitement différent des échantillons et une (carotte C) a été conservée au frais et à l'obscurité en réserve.

Sur la carotte A de chacun des sites, 30 échantillons numérotés A à AF ont été prélevés. Sur ces échantillons ont été déterminées la teneur en eau approximative, les concentrations en pesticides et OHV et les déterminations DRX et fluoX.

Pour les OHV il y a eu une élimination manuelle des cailloux et gros éléments et 10-30 g ont été utilisés pour l'extraction méthane et analyse.

Pour les pesticides, la matière a été préalablement séchée à 40°C puis broyée à 2 mm et 15 g ont été utilisés pour l'analyse.

Une partie séchée à 40°C et broyée a été utilisée également pour la détermination DRX et fluoX.

Les prélèvements de la carotte B de chacun des sites représentent en tout 35 échantillons numérotés 1 à 35. Ces sols ont été pesés et séchés à 105 degrés. La détermination de la teneur en eau, de la granulométrie, le pH, le carbone total et la CEC et de la chimie des sols a été effectuée sur chacun de ces échantillons.

3.4.4. Les analyses physico-chimiques

Les analyses des 35 échantillons de sols extraits des carottes B des trois sites pilotes ont été effectuées au laboratoire SAS d'Olivet.

La granulométrie 5 fractions sans décarbonatation permet de séparer 5 classes ; argile (<2 µm), limons fins (2 à 20 µm), limons grossiers (20 à 50 µm), sables fins (50 à 200 µm) et sables grossiers (200 à 2000 µm).
La capacité d'échange cationique (CEC) est déterminée par saturation en acétate d'ammonium, rinçage à l'alcool puis extraction avant mesure par spectro-photo-colorimètre à flux continu. La CEC est donnée en meq/100g. La capacité d'échange cationique du sol représente la taille du réservoir permettant de stocker de manière réversible certains éléments cationiques (potassium, magnésium, calcium…). La valeur de la CEC d'un sol est donc fonction des quantités d'argile et de la matière organique qu'il contient, mais aussi de la nature de ces éléments et du pH du sol. Plus la CEC est élevée, plus le sol peut absorber et désorber des cations.

Les métaux sont mis en solution dans l'eau régale et minéralisation par micro-ondes. Les concentrations d'aluminium, cadmium, chrome, cobalt, cuivre, fer, nickel, plomb et

zinc sont mesurées par spectrométrie d'émission atomique par plasma induit (ICP-MS), en détection axiale. Le mercure est dosé par analyseur élémentaire.

Le calcaire total est mesuré par calcimétrie. L'analyse chimique des éléments de base (HCO_3, CO_3, Cl, P, SO_4, N-NH_4 et N-NO_3) est faite après extraction dans l'eau à 1/5 massique et exprimée en mg/100g sec.

Le carbone organique est fait par oxydation sulfochromique selon la norme NF ISO 14235. La détermination du taux de matière organique est réalisée indirectement, à partir du dosage de la teneur en carbone organique. Le taux de matière organique est calculé en multipliant la teneur en carbone par un coefficient stable dans les sols cultivés régionaux, fixé à 1,72 (MO = Cx1,72).

La détermination du pH dans l'eau et du pH dans une solution de KCl est réalisée selon la norme ISO10390.

3.4.5. Les analyses minéralogiques

Les analyses de diffractométrie au rayon X (DRX) poudre et argiles et de fluorescence X sur 10 éléments sur échantillons broyés ont été réalisées sur les 30 échantillons provenant de la carotte A de chacun des trois sites pilotes. Ces analyses effectuées au laboratoire du BRGM ont été complétées par la détermination du carbone total, du soufre total et de la perte au feu à 1000°C. La perte au feu est la différence de masse avant calcination et après calcination exprimée en pourcentage.

Le carbone et le soufre total ont été analysés après combustion. La mesure des Al_2O_3, Fe_2O_3t, MgO, Na_2O, SiO_2, CaO, K_2O, MnO, P_2O_5, TiO_5 sont mesurés par spectrométrie de fluorescence X et exprimés en valeurs pondérales sur produit brut. Le Fe_2O_3t est le fer total exprimé en Fe_2O_3.

La fraction cristallisée des échantillons est déterminée par DRX à partir de leur diagramme de poudre. Cette méthode ne donne qu'une estimation semi-quantitative.

La fraction phylliteuse des échantillons est déterminée par DRX à partir de lames orientées normales, glycolées pendant 12 heures en tension de vapeur puis chauffées à 490°C pendant 4 heures. Les proportions sont estimées à partir de l'aire des pics. Les pourcentages indiqués sont des valeurs relatives des phases phylliteuses présentes dans la fraction dite < à 2 microns de l'échantillon.

3.4.6. Les analyses des éléments organiques

Sur les sols séchés à 40°C ont également été réalisés au BRGM la mesure sur matière sèche de quelques pesticides sélectionnés : atrazine, DEA, DIA, isoproturon, isoproturon-1CH3, isoproturon-2CH3, chlortoluron, imazaméthabenz, métazachlore, carbendazime, cyproconazole, époxyconazole, prochloraze, tébuconazole et triazamate. L'analyse a été réalisée après extraction à chaud par fluide préssurisé à l'aide de la chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur

ultraviolet et spectrométrie de masse (HPLC/UV-MS) ou chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Les OHV (1,1,1-Trichloroéthane, tétrachlorure de carbone, 1,2,3-trichlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène) ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM) selon la norme ISO 15680.

3.4.7. Les tests en batch

Afin de déterminer l'aptitude des sols à fixer et à relarguer les métaux ou les phytosanitaires, des tests de sorption ont été conduits en laboratoire. Il s'agit de test dits « en batch ». Pour réaliser ces tests, on incorpore dans un flacon une quantité connue de sol. On ajoute un volume connu de solution aqueuse (Eau de Seine prélevée à Bray-sur-Seine dopée avec le contaminant étudié). Après une agitation pendant une durée jugée suffisante pour atteindre un équilibre entre la quantité en solution et la quantité adsorbée, la quantité restant en solution est mesurée. Par différence entre la concentration initiale et la concentration finale, la quantité adsorbée est estimée.

Les expérimentations en laboratoire ont été menées sur 5 solides devant permettre de couvrir la gamme de situations rencontrées sur les 3 parcelles. Afin de disposer de quantités de solides suffisantes, plusieurs horizons aux propriétés physico-chimiques similaires ont été regroupés, par masse équivalente.

Les échantillons étudiés sont les suivants :

- Site 1 – 0 à 0,6 m (échantillon nommé A)
- Site 1 – 1,2 à 2 m (échantillon B)
- Site 2 – 0 à 0,5 m (échantillon C)
- Site 2 – 2 à 2,4 m (échantillon D)
- Site 2 – 2,9 à 3,2 m (échantillon E)

Les caractéristiques granulométriques sont calculées en prenant en compte l'épaisseur de chacun des horizons. Elles sont reportées dans l'Illustration 13. Les 2 solides provenant du site 1 sont particulièrement sableux et notamment le solide le plus profond, alors que les solides du site 2 se distinguent plutôt par leur teneur en argile assez élevée par rapport au site 1 ainsi qu'une proportion de limon plus importante. On notera la forte variabilité des teneurs en carbone organique entre le solide de surface et le solide plus profond du site 1 alors que de façon plus surprenante l'horizon 2 à 2,4 m du site 2 est plus riche en carbone organique que l'horizon de surface. Cela peut s'expliquer par le fait que l'horizon de surface correspond probablement à des remblais et pas à un horizon en place.

solides	Teneur en argile (%)	Teneur en sable (%)	Teneur en limon (%)	C organ. (%)	CEC (meq/100g)
Site 1 – 0 à 0,6 m Sol A	20,5	39,0	37,7	1,68	12,36
Site 1 – 1,2 à 2 m Sol B	4,8	80,1	15,0	0,062	1,24
Site 2 – 0 à 0,5 m Sol C	32,6	24,3	41,0	1,29	13,52
Site 2 – 2 à 2,4 m Sol D	29,4	25,0	43,3	1,35	14,29
Site 2 –2,9 à 3,2 m Sol E	16,1	21,0	62,2	0,40	5,02

Illustration 13 : Caractéristiques granulométriques des 5 échantillons de solides étudiés en laboratoire

Les contaminants utilisés pour ces expériences et sélectionnés en fonction des résultats des analyses chimiques des carottes et des intrants potentiels à la Bassée sont le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn) et le chromate (CrO_4^{2-}, chrome VI) et un pesticide, le glyphosate. Dans le cas du glyphosate, une molécule marquée au carbone 14 est utilisée de manière à simplifier la procédure analytique. En effet, il est plus aisé mais aussi plus précis de mesurer la radioactivité restant dans le surnageant que de procéder à une analyse classique sur un volume de liquide très faible (ou de doser le pesticide sur le solide). Le laboratoire du BRGM et son personnel sont habilités à manipuler de telles substances.

4. Estimation des pressions et apports potentiels

4.1. INVENTAIRES DES PRESSIONS SUR LA ZONE DE LA BASSEE

L'inventaire concerne les activités agricoles ou industrielles qui peuvent avoir un impact sur la plaine alluviale de la Bassée soit par apport direct de contaminants dans les eaux souterraines (activités localisées sur la plaine), soit par une contamination des eaux de surface (Voulzie, Auxence, Seine et affluents principaux) qui pourraient ensuite inonder la plaine alluviale lors de l'écrêtement des crues. Les recherches se sont limitées aux trois départements les plus directement en relation avec la Bassée, la Seine-et-Marne, l'Aube et la Côte-d'Or.

4.1.1. Pressions agricoles et industries agroalimentaires

Les activités agricoles et les industries agroalimentaires en découlant sont fortement représentées sur le bassin versant de la Seine. Les cultures sont majoritairement présentes en Champagne crayeuse avec les céréales (blé tendre, maïs, orge, escourgeon, avoine, …), les betteraves industrielles, les oléagineux (colza, tournesol), les plantes textiles (chanvre, lin) et médicinales, les protéagineux, le chou à choucroute, les pommes de terre et légumes frais. La viticulture est présente dans le département de l'Aube avec plus de 7 000 ha de vignobles (production de champagne). Les zones agricoles recouvrent également la plus grande partie du bassin versant de la Voulzie (Eau de Paris, 2006).

L'élevage est essentiellement bovin (production de viande et de lait) mais aussi ovin et porcin. Il existe plusieurs élevages industriels de poulets sur le bassin de la Voulzie.

Les industries de transformation sont variées : sucrerie, distillerie, meunerie, malterie, cave vinicole, boyauderie (andouillette de Troyes), fabrication de choucroute (Brienne-le-Chateau), alimentation animale (déshydratation de luzerne).

La réduction des pollutions diffuses agricoles est un premier enjeu mentionné dans le SDAGE (http://www.consultation-eau-seine-normandie.fr/). L'agriculture joue un rôle prépondérant dans les quantités de nitrates rejoignant le milieu aquatique : à l'échelle du bassin de la Seine, il a été estimé que les deux tiers des excédents d'engrais (non consommés par les plantes) sont entrainés vers les nappes et les rivières. L'analyse de l'état des lieux du SDAGE a fait par ailleurs ressortir un risque important de pollution par les phytosanitaires.

4.1.2. Pressions industrielles et urbanisation

Les activités humaines et industrielles sont concentrées dans la vallée de la Seine ce qui accentue la menace sur les eaux souterraines de part la possibilité du transport des polluants par les eaux de surface jusqu'à la plaine alluviale.

On remarque deux pôles importants d'habitat et d'activités industrielles : Troyes et Romilly-sur-Seine. Dans une moindre mesure, on peut citer Châtillon-sur-Seine, Bar-sur-Seine et Nogent-sur-Seine. Les apports de contaminants à la rivière et à la nappe dans les zones urbaines concernent, hors industries, principalement l'assainissement. L'impact de l'assainissement (apports de nitrates) sur la ressource existe mais est plus faible que ceux de l'agriculture.

Les activités industrielles autres qu'alimentaires sont essentiellement présentes dans l'agglomération troyenne (bonneterie, mécanique, pneumatique, éclairage) à laquelle il convient d'ajouter Arcis-sur-Aube, Nogent-sur-Seine, Provins et Romilly-sur-Seine.

Juste en amont de la zone d'étude est implantée la centrale nucléaire de Nogent-sur-Seine. De part ces activités la centrale nucléaire est susceptible de rejeter des éléments radioactifs, des chlorures et sulfates issus des acides chlorhydrique et sulfurique utilisés pour lutter contre l'entartrage, zinc et cuivre.

La mise en conformité des stations d'épuration est un enjeu important du SDAGE. Le classement de l'ensemble du bassin Seine-Normandie en « zones sensibles » nécessite un traitement plus poussé de l'azote et du phosphore.

Les données utilisées pour déterminer les pressions industrielles proviennent de la banque de données nationale BASIAS, de la base de données BASOL et du registre français des émissions polluantes. Ces bases de données se recoupent quelques fois.

a) Données issues de Basias

Les données présentes dans la banque de données nationale BASIAS (http://basias.brgm.fr) ont été extraites pour les communes du secteur d'étude, pour le département de la Seine-et-Marne, de l'Aube et de la Côte-d'Or. Cette banque constitue l'inventaire des sites industriels et activités de service, en activité ou non. Il est important de souligner que l'existence d'un site industriel dans BASIAS ne préjuge en rien d'une éventuelle pollution au droit de celui-ci. Seuls les sites géoréférencés ont été pris en compte sur les trois départements considérés.

Sur l'ensemble des trois départements ce sont plus de 1050 sites qui sont répertoriés dans BASIAS. Les entreprises de l'industrie textile, garages / réparations automobiles / stations services, dépôts de liquides inflammables et travail des métaux sont les plus nombreuses. A une distance amont de maximum 40 kms on retrouve 226 entreprises potentiellement polluantes dont la plupart dans le secteur du travail des métaux, des dépôts de liquides inflammables, garages et stations services. Cette base de données ne donne pas d'indication sur les volumes des activités donc de l'importance de chacun de ces apports. Ces activités qui dominent en amont de la zone d'étude peuvent entraîner une contamination des eaux en métaux, COV, hydrocarbures, tétrachloroéthylène, carbone organique total, COV non méthaniques, chrome, cuivre, mercure, phénols et nonylphénols.

b) Données issues de Basol

La base de données BASOL (http://basol.environnement.gouv.fr) recense les sites et sols pollués ou potentiellement pollués, appelant une action des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif. Quatre sites sont localisés en amont de la Bassée. Les apports possibles par ces entreprises sont :

- Cristal Union à Bray-sur-Seine – sucres, vinasses, ammonium, HAP, fluoranthène – Un apport important de matière organique peut entrainer un changement des conditions d'oxydo-réduction (vers un milieu réducteur) et donc augmentation du fer et manganèse dans les eaux souterraines et dans des conditions extrêmes une réduction des sulfates en H_2S. Ce site est situé au cœur de la Bassée et peut donc contaminer directement la nappe ou les eaux de surface.

- SICA de Gouaix – dépôts d'engrais – Ce site peut contaminer directement l'aquifère de la Bassée.

- Mueller Europe – hydrocarbures totaux, trichloéthylène, tétrachloroéthylène – Le site est situé à proximité de la Voulzie. Les polluants pourraient donc être amenés à la Bassée par cette rivière.

- Centre EDF-GDF de Provins – goudrons – Ce site est également situé sur la Voulzie.

c) Données issues de l'IREP

Le registre français des émissions polluantes accessible sur le site internet : http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php a pour objet de faciliter l'accès au public à l'information en matière d'environnement en ce qui concerne les émissions dans l'eau, dans l'air et dans le sol, ainsi que la production de déchets dangereux des installations industrielles et des élevages. Ce site Internet, réalisé avec l'appui technique de l'Office International de l'Eau, contribue ainsi à l'amélioration de la connaissance environnementale, à la prévention et à la réduction de la pollution et des risques pour l'environnement. Ce registre est constitué des données déclarées chaque année par les exploitants.

Pour de nombreuses raisons, un tel registre ne peut être exhaustif. Les installations concernées sont les installations classées soumises à autorisation préfectorale, et plus particulièrement les installations relevant de la directive IPPC (directive 96/61/CE relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution). Le registre vise cent polluants pour les émissions dans l'eau. Sur le département de la Seine-et-Marne (à proximité de la Bassée), une entreprise de Longueville (sur la Voulzie) et 4 de Nogent-sur-Seine susceptibles de rejeter des produits polluants dans l'eau et/ou le sol ont été recensées sur et en amont de la zone d'étude. Les rejets potentiels sont de type acide sulfurique, déchets de dégraissage, composés organiques volatils non méthaniques (COVNM), carbone organique total et phosphore.

Sur le département de l'Aube (de 12 à 130 km en amont de la Bassée) ce sont une dizaine d'entreprises potentiellement polluantes pour l'eau qui sont localisées le long de la Seine et de ces affluents principaux. Les polluants recensés sont l'antimoine, cobalt, cadmium, chrome, cuivre, manganèse, mercure, nickel, plomb, zinc, déchets organiques, solvants, PCB, méthane, acide cyanhydrique, fluor.

En Côte-d'Or (donc a plus de 130 km en amont de la Bassée) il n'existe que peu d'entreprises dont les polluants potentiels peuvent être rejetés à la rivière (Seine et affluents). Les polluants cités sont le chlore et les composés organiques volatils non méthaniques.

4.2. LES DONNEES HISTORIQUES DES EAUX DE SURFACE

L'étude des polluants potentiels est comparée à la variation de qualité des eaux de la Seine et principaux affluents afin de mieux définir les polluants transportés par les eaux de surface pouvant impacter la qualité des eaux souterraines sur le site de la Bassée. L'étude de la qualité des eaux superficielles dans ce secteur utilise les mesures effectuées sur la Seine entre Nogent-sur-Seine et Montereau-Fault-Yonne, sur les eaux de la Voulzie et de l'Auxence (affluents de la Seine).

4.2.1. Evolution des débits

Les données sur les débits de la Seine et de la Voulzie sont issues de la banque Hydro (www.hydro.eaufrance.fr).

Les statistiques sur les débits de la Seine à la station hydrométrique de Pont-sur-Seine (à une dizaine de kilomètres en amont de Nogent-sur-Seine, à quelques kilomètres en aval de la confluence de la Seine et de l'Aube) sur la période 1979-2007 montrent que les débits sont les plus forts en février. Les plus fortes crues de la période 1900- 2001 ont été enregistrées majoritairement (14 fois sur 18) durant les mois de janvier et février. Les débits baissent ensuite jusqu'en août. Une remontée du débit s'amorce en septembre et dure jusqu'en février où il atteint son maximum avec 117 $m^3.s^{-1}$. L'année hydrologique sur cette station s'étend de septembre à août (Illustration 14).

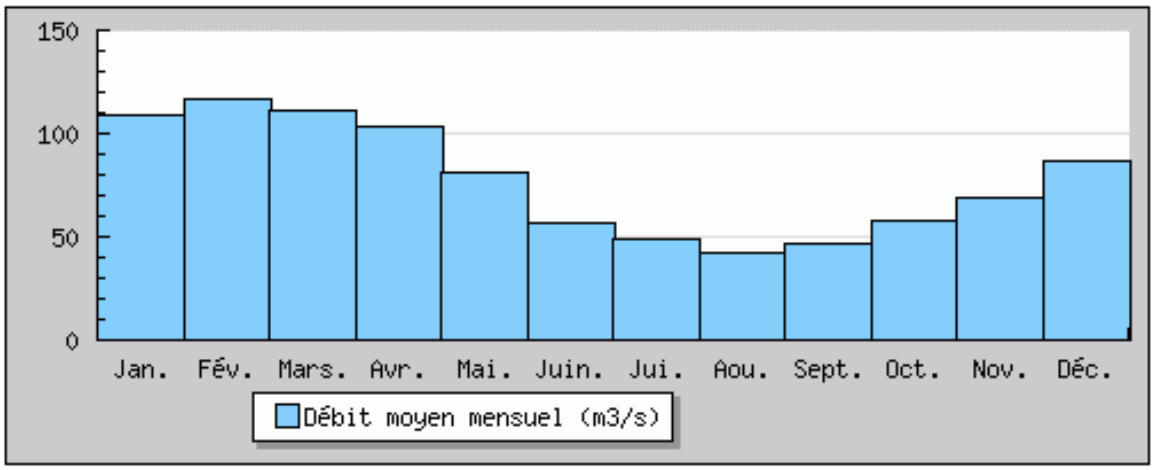


Illustration 14 : Débits mensuels moyens à la station hydrométrique de Pont-sur-Seine sur la période 1979-2007 (www.hydro.eaufrance.fr)

L'évolution des débits est similaire sur la Voulzie (mesurée à Jutigny) et l'Auxence (mesurée à Vimpelles). Les débits de la Voulzie sont en moyenne 60 fois inférieurs aux débits de la Seine en hautes eaux et 30 fois en basses eaux. L'influence de la Voulzie, sur les eaux de la plaine de la Bassée et de la Seine aval, si notée, devrait donc être plus importante en période de basses eaux.

Les débits de l'Auxence, rivière de 30 km circulant au nord de la zone d'étude ne sont pas mesurés régulièrement.

4.2.2. Les données sur la qualité des eaux utilisées

L'origine des données sur la qualité des eaux de la Seine et les deux affluents qui traversent la plaine de la Bassée, la Voulzie et l'Auxence est diverse. De plus, les données se présentent sous plusieurs formes.

La plupart des données utilisées sont extraites de la base de données de l'Agence (http://www.eau-seine-normandie.fr) et de la DIREN Ile-de-France (http://www.ile-de-france.ecologie.gouv.fr) qui correspondent à la période 1997-2006 et concernent la Seine à Montereau-Fault-Yonne, la Voulzie à Jutigny et l'Auxence à Vimpelles. Ces trois stations font partie du réseau de contrôle de surveillance des eaux de surface.

Pour EDF, le suivi de la qualité des eaux de la Seine concerne le fleuve au niveau de la centrale nucléaire à Nogent-sur-Seine, une station une dizaine de kilomètres en amont de la centrale à Marnay-sur-Seine et à une dizaine de kilomètres en aval à la Motte-Tilly. Les données les plus récentes (1995-2006) ont été utilisées.

La DIREN Champagne-Ardenne suit, dans le cadre du réseau national de bassin (RNB), une station en amont de la zone d'étude, celle de Nogent-sur-Seine. Les données 2002-2005 inclues dans un rapport de synthèse ont été analysées.

Un rapport établi en 2006 par Eau de Paris sur les captages de la région de Provins rassemble les données mensuelles de quelques paramètres de la qualité des eaux de la Voulzie et ces affluents (Durteint et Dragon) depuis 1925.

Ces informations sont complétées par des données de mesures plus ponctuelles rassemblées dans des rapports d'étude (PIREN-Seine ; Aquascope-Calligée, 2004),

L'étude détaillée des données se trouve dans le rapport intermédiaire du projet (Gourcy et al., 2007).

4.2.3. Paramètres physico-chimiques et ions majeurs

La conductivité, le pH, la température et les teneurs en oxygène dissous de l'eau de la Seine à Montereau-Fault-Yonne sont régulièrement mesurés par l'AESN depuis 1997 (Illustration 15).

	Conductivité à 25°C (µS/cm)	Potentiel en Hydrogène (unités pH)	Température de l'eau (°C)	Oxygène dissous (mg/l)
nombre de mesures	85	85	85	84
minimum	383	7	0,8	6,3
maximum	722	8,45	28	13,5
moyenne	498	8,0	13,9	10,3
médiane	516	8	13,8	10,4
écart type	68	0,2	6,6	1,7

Illustration 15 : Tableau de synthèse des paramètres physico-chimiques dans les eaux de la Seine entre 1997 et 2006 (données AESN)

Les variations des teneurs en oxygène dissous et conductivité suivent celles des nitrates, hydrogénocarbonates et calcium qui sont les éléments majeurs présentant une évolution marquée de leurs teneurs au cours de l'année avec les valeurs les plus basses en été et les plus élevées de décembre à février. La température de l'eau suit une évolution inverse.

Le pH des eaux ne varie pas significativement au cours de l'année.

Les eaux de la Seine à Montereau-Fault-Yonne sont de type bicarbonaté calcique avec par ordre d'importance (en $mg.l^{-1}$) pour les cations Ca>>Na>Mg>Na et pour les anions HCO_3>>NO_3>SO_4>Cl.

Les concentrations en éléments majeurs sont similaires sur la Seine en amont (La Motte Tilly, suivi EDF).

4.2.4. Les composés de l'azote et orthophosphates

Les composées azotés (nitrates, nitrites, ammonium) et les orthophosphates peuvent être considérés comme des indicateurs d'impact anthropique sur le système. Présents naturellement en faibles concentrations, ces nutriments peuvent être apportés localement en plus grandes quantités par les engrais chimiques, les engrais organiques et les eaux usées. Les phosphates sont le principal facteur d'eutrophisation des lacs d'eau douce. Leur apport par les eaux usées est important (détergents notamment) ainsi que par les engrais.

Les normes françaises et européennes fixent à 50 $mg.l^{-1}$, 0,1 $mg.l^{-1}$ et 0,5 $mg.l^{-1}$, la concentration en nitrates, nitrites et ammonium respectivement au-delà de laquelle l'eau brute prélevée ne peut directement servir à la production d'eau potable.

Les teneurs en nitrates mesurées de 1997 à 2006 par l'AESN varient de façon cyclique entre 11 et 39,7 $mg.l^{-1}$ dans les eaux de la Seine à Montereau-Fault-Yonne, de 10 à 42,3 $mg.l^{-1}$ dans les eaux de la Seine à Nogent-sur-Seine, de 2 à 55 $mg.l^{-1}$ sur l'Auxence et de 30 à 55 $mg.l^{-1}$ sur la Voulzie. Les concentrations en nitrates de quelques affluents de la Voulzie peuvent dépassées 70 $mg.l^{-1}$. Les teneurs les plus faibles sont enregistrées entre fin août et fin octobre suivant les années. Les teneurs les plus fortes sont observées entre fin janvier et fin avril suivant les années (Illustration 16).

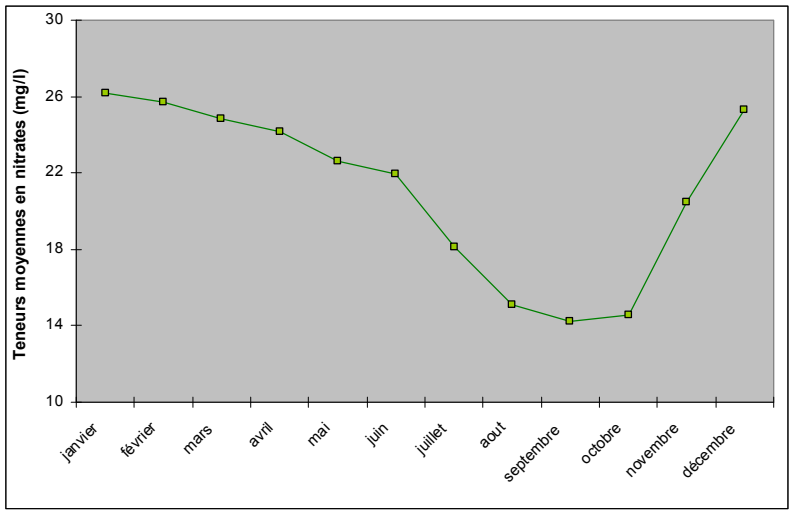


Illustration 16 : Teneurs moyennes mensuelles des nitrates dans les eaux de la Seine (données Agence de l'eau Seine-Normandie sur la période 1997-2006)

La présence d'ammonium et nitrite indique une proximité des sources de contamination. Avec le temps les bactéries permettent l'oxydation des nitrites en nitrates, seul élément présent dans les milieux naturels oxydants protégés des apports agricoles ou urbains.

Sur la Seine à Montereau la concentration en NH_4 reste le long de l'année proche ou inférieure à 0,1 $mg.l^{-1}$ sauf pour un point (juillet 2003) où la teneur dépasse 0,5 $mg.l^{-1}$. Les concentrations en phosphates sont également relativement faibles sur la Seine en aval de la zone d'étude et en amont (Nogent-sur-Seine). Les nitrites indiquent un apport anthropique relativement important puisque ces deux éléments sont toujours en concentrations supérieures aux concentrations naturelles sans toutefois dépasser les valeurs seuils provisoires du bon état écologique des eaux de surface.

L'évolution cyclique pour NH_4, NO_2 et PO_4 est difficile à déterminer contrairement aux nitrates (Illustration 17).

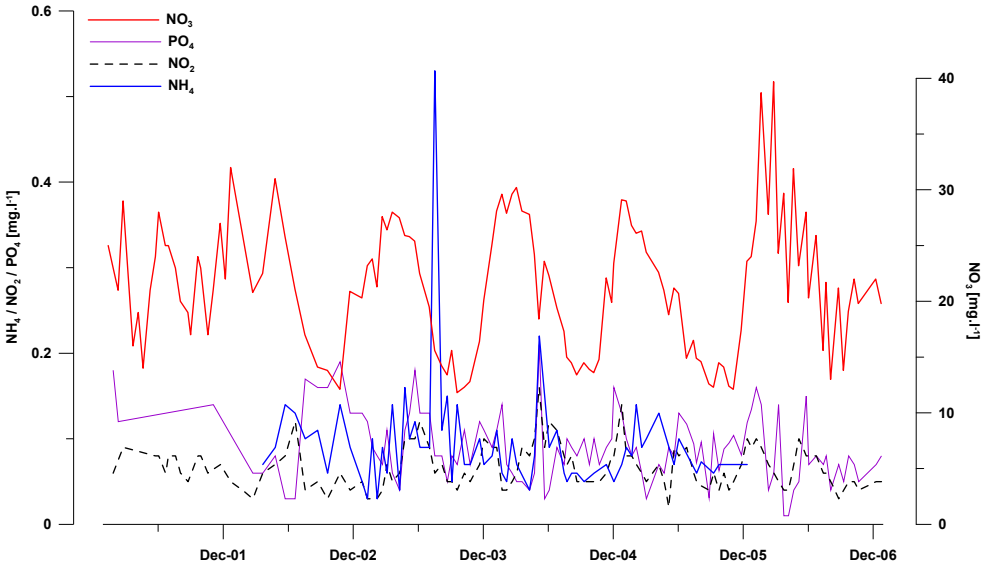


Illustration 17 : Evolution 2001-2006 des composés azotés et orthophosphates dans les eaux de la Seine à Montereau-Fault-Yonne (données AESN)

4.2.5. Les produits phytosanitaires

Des analyses ponctuelles (une par an) faites par la DIREN Ile-de-France depuis 2002 sur diverses stations de la Seine (Montereau-Fault-Yonne, Jaulnes), l'Auxence (Vimpelles) et la Voulzie (Jutigny) indiquent (Info phyto n°5, 2006) que plusieurs molécules ont été retrouvées dans les eaux de surface dont les plus fréquemment retrouvées sont l'atrazine, DEA, DIA, l'AMPA, le diuron et le glyphosate. Les études ponctuelles faites à Nogent-sur-Marne par la DIREN de 2000 à 2005 confirment la présence dominante de ces pesticides et de certains métabolites (ou produits de dégradation).

Le suivi de la Seine à Montereau-Fault-Yonne (AESN, DIREN Ile-de-France) de 1997 à 2006 indique qu'une vingtaine de produits phytosanitaires a été détectée au moins une fois dans les eaux. Les molécules les plus fréquemment rencontrées sont majoritairement des herbicides ou leurs produits de dégradation (12 sur 21) et plus particulièrement, par ordre d'importance, la dééthylatrazine, l'atrazine, le 2-hydroxy-

atrazine, l'AMPA, la terbuthylazine, l'isoproturon, le diuron, la simazine, le chlortoluron et l'atrazine déisopropyl.

Dans les eaux de la Seine, les teneurs observées en atrazine varient entre 0,02 et 0,61 µg.l^{-1}. La teneur la plus importante mesurée fut celle du mois de juin 1997. Les teneurs les plus élevées (supérieures à 0,1 µg.l^{-1}) sont enregistrées entre les mois de mai et septembre suivant les années, ce pic semblant diminuer avec le temps. Sur la Voulzie et l'Auxence les concentrations en atrazine sont plus faibles. La dernière valeur (novembre 2006) pour la Voulzie à Jutigny indique toutefois une valeur de 0,13 µg.l^{-1} au-dessus des limites de potabilité.

Il est à noter qu'une interdiction d'utilisation de l'atrazine a été prise fin 2001, avec une date limite de vente fixée au 30 septembre 2002 et une date limite d'utilisation fixée au 30 juin 2003. La baisse des concentrations en atrazine depuis 2003 n'est pas démontrée sur le bassin. Les concentrations semblent stables un peu au-dessus de 0,1 µg.l^{-1} notamment sur le bassin de la Voulzie ou l'arrêt de l'utilisation de l'atrazine a été effectif en 1994.

Pour la dééthylatrazine, les teneurs varient entre 0,01 et 0,235 µg.l^{-1}. Entre 1997 et 2001, mis à part 5 analyses en 1999, toutes les autres montrent systématiquement la présence de cette substance dans les eaux de la Seine. A partir de 2002, entre 7 et 10 analyses chaque année présentent des teneurs en dééthylatrazine supérieures au seuil de quantification de cette substance. Les seuils sont systématiquement dépassés pour la Voulzie à Jutigny et l'Auxence à Vimpelles. L'évolution dans le temps de cet élément n'est pas régulière. L'évolution de la DEA sur quelques sources du bassin de la Voulzie montre une stabilité des valeurs entre 0,3 et 0,5 µg.l^{-1} (selon les sources) depuis 1999, date de début des mesures.

La déisopropylatrazine, produit de dégradation de l'atrazine, a été observée à 9 reprises dans les eaux de la Seine entre 2000 et 2006. Depuis début mai 2001, seule une analyse en juillet 2004 a révélé la présence de terbuthylazine : cette substance a été interdite en France en 2003.

Le glyphosate et son principal métabolite, l'AMPA (acide d'aminométhylphosphonique), ont été recherchés dans les eaux de la Seine 23 fois en 2005 (soit environ deux fois par mois), puis une fois en juillet et en septembre 2006. Ces analyses montrent que le glyphosate n'a jamais été observé dans les eaux de la Seine (seuil de quantification : 0,1 µg.l^{-1}). En revanche, l'AMPA a été observé dans près de la moitié des analyses réalisées, à des teneurs variant entre 0,10 et 0,17 µg.l^{-1}. C'est un des facteurs déclassant de la qualité des eaux sur la Voulzie depuis 2004. Le glyphosate a également été détecté sur l'Auxence de manière régulière à des concentrations supérieures à 0,1 µg.l^{-1}.

Les teneurs en chlortoluron varient entre 0,02 et 0,425 µg.l^{-1}. Cette substance a été observée dans 6,6 % des analyses et les teneurs semblent augmenter au cours du temps, ce paramètre étant parallèlement de moins en moins souvent observé. Il est à noter que le chlortoluron apparait toujours d'octobre à décembre, mis à part en 2006 où il a également été observé de janvier à mars. Le chlortoluron est une des trois

molécules contaminantes détectées sur l'Auxence en 2005/2006. Il y également été détecté plusieurs fois depuis 1999 sur le bassin de la Voulzie. Au 1er janvier 2004, la dose maximale d'emploi est passée de 2500 à 1800 g/ha pour le chlortoluron, réduction de dose qui pourrait contribuer à diminuer la fréquence de détection dans les eaux superficielles.

Les teneurs en diuron varient entre 0,02 et 0,40 µg.l^{-1}. Cette molécule a été retrouvée dans 19 % des analyses. A partir de 2000, les teneurs semblent progressivement décroitre. Cette molécule a été retrouvée à une concentration de 0,23 µg.l^{-1} sur la Seine à Jaulnes en 2006. L'utilisation du diuron sur grandes cultures est autorisée jusqu'au 13 décembre 2008.

Les teneurs en isoproturon varient entre 0,02 et 0,26 µg.l^{-1}, à l'exception de la mesure du 26 mars 2002 (0,88 µg.l^{-1}). Cette molécule a été retrouvée dans 20 % des analyses. Au niveau des périodes d'observation, l'isoproturon a été détecté principalement entre octobre et décembre et entre mars et juin. Ceci correspond aux deux périodes d'application oct.-déc. et février-mars. Il semblerait que l'isoproturon soit de moins en moins souvent observé dans les eaux de la Seine. Sur la Voulzie cet élément n'a pas été détecté entre 1999 et mi-2006 mais la dernière campagne de novembre 2006 a révélé sa présence à une concentration de 0,077 µg.l^{-1}. Des sources de la Voulzie montent régulièrement des concentrations d'isoproturon au-dessus de 0,1 µg.l^{-1}. L'évolution de la réglementation au 1er janvier 2004 pour l'isoproturon a conduit à réduire les doses maximales d'application de 1800 à 1200 g/ha et a pu conduire à une réduction de la fréquence de détection dans les eaux superficielles si elle est confirmée.

Des concentrations élevées d'aminotriazole et carbofuran (0,69 et 0,54 µg.l^{-1}) ont été mesurées en 2005/2006 sur la Seine en amont de la Bassée (Jaulnes). Le carbofuran est détecté (0,03 µg.l^{-1}) sur la Voulzie en 2006 et l'Auxence. La simazine est régulièrement mesurés à des concentrations supérieures à 0,1 µg.l^{-1} sur l'Auxence depuis 2002 mais pas sur la Voulzie. Sur grandes cultures, le carbofuran a un délai d'utilisation autorisé jusqu'au 13 décembre 2008.

Les conclusions de ces études ponctuelles et suivis ne permettent pas de mettre en évidence une tendance dans l'évolution des concentrations en pesticides malgré l'arrêt de l'utilisation de certaines substances (atrazine, simazine) et l'utilisation renforcées d'autres (glyphosate). Certains produits sont détectés plus fréquemment à une certaine période de l'année, en mars-juin pour l'atrazine et l'isoproturon, en octobre-décembre pour l'isoproturon et le chlortoluron. Ces deux périodes correspondent à :

- Octobre-décembre – une forte altération en période automnale liées vraisemblablement à la restitution au milieu aquatique des molécules adsorbées sur les sols érodés par le ruissellement des eaux de pluie. Il s'agit aussi pour les urées substituées d'une de leur période d'application et peuvent aussi être véhiculés sous forme dissoute.

- Mars-juin – les applications de certaines molécules sur les parcelles agricoles et leur lessivage direct par ruissellement lors des pluies

Les métabolites de l'atrazine, le diuron, l'AMPA, l'aminotriazole, sont retrouvées dans des proportions équivalentes tout au long de l'année.

Ces résultats ont permis de classer les eaux de la Seine en aval de la Bassée parmi les eaux de qualité passable au regard des critères d'évaluation de la qualité de l'eau par le SEQ-Eau (DIREN Champagne-Ardenne, 2003a et 2003b, DIREN Ile-de-France, 2005) et l'AESN dans l'état des masses d'eau de surface établi en 2000.

4.2.6. Autres micropolluants organiques

Divers micropolluants organiques ont été recherchés au cours des différentes campagnes de prélèvement réalisées sur les eaux de la Seine à Montereau-Fault-Yonne, la Voulzie à Jutigny et l'Auxence à Vimpelles parmi eaux des composés organiques halogénés volatils, des composés phénoliques, des composés de la famille du benzène, les PCB, phtalates et polybromodiphenylethers.

Les teneurs en dichlorométhane, dichloroéthylène 1,2-cis, tétrachlorure de carbone, trichloroéthane 1-1-1, trichloroéthylène, trichlorobenzène-1,2,3 se sont toujours révélées inférieures au seuil de quantification à quelques exceptions près. Du tétrachloroéthylène a également été mesuré à une concentration de 3,2 $\mu g.l^{-1}$ à la station de Marolles-sur-Seine et 1 $\mu g.l^{-1}$ à Jutigny (Voulzie). Le trichloroéthane-1,1,1 est retrouvé régulièrement depuis 1998 sur la Voulzie (concentration max. 3,1 $\mu g.l^{-1}$). Les données 2006 de la Seine à Nogent-sur-Seine n'indiquent aucunes valeurs d'OHV supérieures aux limites de quantification.

Sur la Seine, le tetrachloréthène a été détecté régulièrement de 1997 à 1998 à des teneurs variant entre 0,2 et 5 $\mu g.l^{-1}$. Le trichlorobenzène-1,2,4 a été retrouvé au cours de quatre analyses successives entre janvier et mars 2005, avec des teneurs variant entre 0,1 et 0,56 $\mu g.l^{-1}$. Les teneurs en ethyl hexyl phtalate se sont révélées à trois reprises supérieures au seuil de quantification pour les eaux brutes qui est de 1 $\mu g.l^{-1}$ alors qu'une valeur en 2003 de 2176 $\mu g.l^{-1}$ et une valeur en 2006 de 1230 $\mu g.l^{-1}$ ont été mesurées sur la phase particulaire à la station de Nogent-sur-Seine.

Trois isomères du trichlorobenzène ont été mesurés en dessus des seuils en 2001 sur la fraction sédimentaire de la rivière Voulzie à Jutigny.

La présence de ces divers micropolluants organiques est très ponctuelle et en concentration presque toujours inférieures aux concentrations maximales autorisés (10 $\mu g.l^{-1}$ pour le tétrachloroéthylène et trichloroéthylène ; 3 $\mu g.l^{-1}$ pour le dichlororéthane).

Les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) sont en concentrations relativement élevées sur les sédiments des trois cours d'eau étudiés. Ils entrainent la qualification médiocre (seuil SEQ-Eau) pour la qualité des eaux. Les PCB sont en revanche peu présents dans le secteur de la Bassée (DIREN Ile-de-France, 2005).

4.2.7. Les éléments traces inorganiques

Parmi les multiples éléments traces très peu sont analysés sur le support eau brut ou eau filtrée de manière régulière. Seul le bore a été analysé par l'AESN sur la station de Montereau-Fault-Yonne à partir du mois de janvier 2000. Les teneurs mesurées indiquent un maximum de 83 µg.l^{-1}.

Le cuivre, l'arsenic, le cobalt, le nickel, le plomb, le fer, le zinc, le mercure, le chrome et le cadmium sont mesurés mensuellement dans le cadre du réseau de surveillance d'EDF qui intègre trois stations situées sur la Seine en amont de la zone d'étude. Les données 2002-2006 sont résumées dans l'Illustration 18.

Elément	Nbre d'analyses	min *µg.l^{-1}*	max *µg.l^{-1}*	CMA *µg.l^{-1}*
Aluminium	12	0.14	1.7	nd
Arsenic	72	<LQ	-	10
Cadmium	72	<LQ	-	5
Cobalt	72	<LQ	-	nd
Chrome	90	<LQ	5	50
Cuivre	128	<LQ	17	2000
Fer total	128	<LQ	1700	nd
Manganèse	90	2.3	31	nd
Mercure	72	<LQ	-	1
Nickel	90	<1	8	20
Plomb	72	<LQ	5	10
Zinc	128	<10	467	nd

Illustration 18 : Tableau de synthèse des données des concentrations en éléments traces analysés sur trois stations amont de la Bassée (données EDF)

L'antimoine, l'argent, le baryum, le fluor et le sélénium ne sont pas inclus dans la liste des paramètres à surveiller.

On constate que les éléments traces inorganiques ont été mesurés systématiquement en concentrations très inférieures aux concentrations maximales autorisées (CMA).

Par contre les métaux analysés sur les sédiments des rivières peuvent être en concentrations élevées sur l'Auxence (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn), la Voulzie (Cu, Hg, Pb, Zn) et Seine (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn). Toutefois, l'impact des matières en suspension sur la plaine n'a pas été étudié durant cette étude car l'eau de la Seine est très peu chargée en MeS même en période de crues. De plus le fait de ne stocker l'eau que pendant 5 jours avant de procéder à son pompage ne devrait pas entraîner des dépôts importants. Des calculs sommaires effectués par la SOGREAH (2004) montrent que dans le cas le plus défavorable l'ordre de grandeur des sédiments déposés est négligeable.

4.3. SUIVI 2007-2008 DE LA SEINE A BRAY-SUR-SEINE

Dans le cadre du projet un suivi de la qualité des eaux de la Seine en amont de la zone d'étude, à Bray-sur-Seine a été initié en juin 2007 lors de la première campagne de prélèvement des eaux souterraines. De manière régulière ont été analysés les éléments majeurs et traces dissous (HCO_3, Cl, SO4, NO_3, NO_2, F, PO_4, Ca, Mg, Na, K, NH_4, SiO_2, Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn), ainsi que le carbone organique dissous (COD), quelques pesticides (atrazine, DEA, DIA, terbuthylazine, chlortoluron, diuron, isoproturon, glyphosate, AMPA) et organo-halogénés volatils (tétrachlorure de carbone, trichloréthane, trichloréthylène, trichlorobenzène 1,2 -4 et 1,2-3, tétrachloroéthane).

Les éléments suivants n'ont jamais été détectés : Cd, Co, Fe, Ni, Pb, PO_4, NH_4, tous les organo-halogénés volatils, terbuthylazine et AMPA. Les éléments traces Ag, Al, Be, Cr, Cu, Mn, Zn n'ont été retrouvés qu'à des concentrations proches des limites de quantification, largement inférieures à la CMA. Ces résultats confirment que les pressions les plus fortes sur le milieu dans la plaine de la Bassée sont liées fortement aux activités agricoles (nitrates et pesticides). Seule la phase « eau filtrée » a été analysée lors de ces campagnes de mesure et il n'est donc pas possible de confirmer la pression liée à la présence de métaux sur les matières en suspensions.

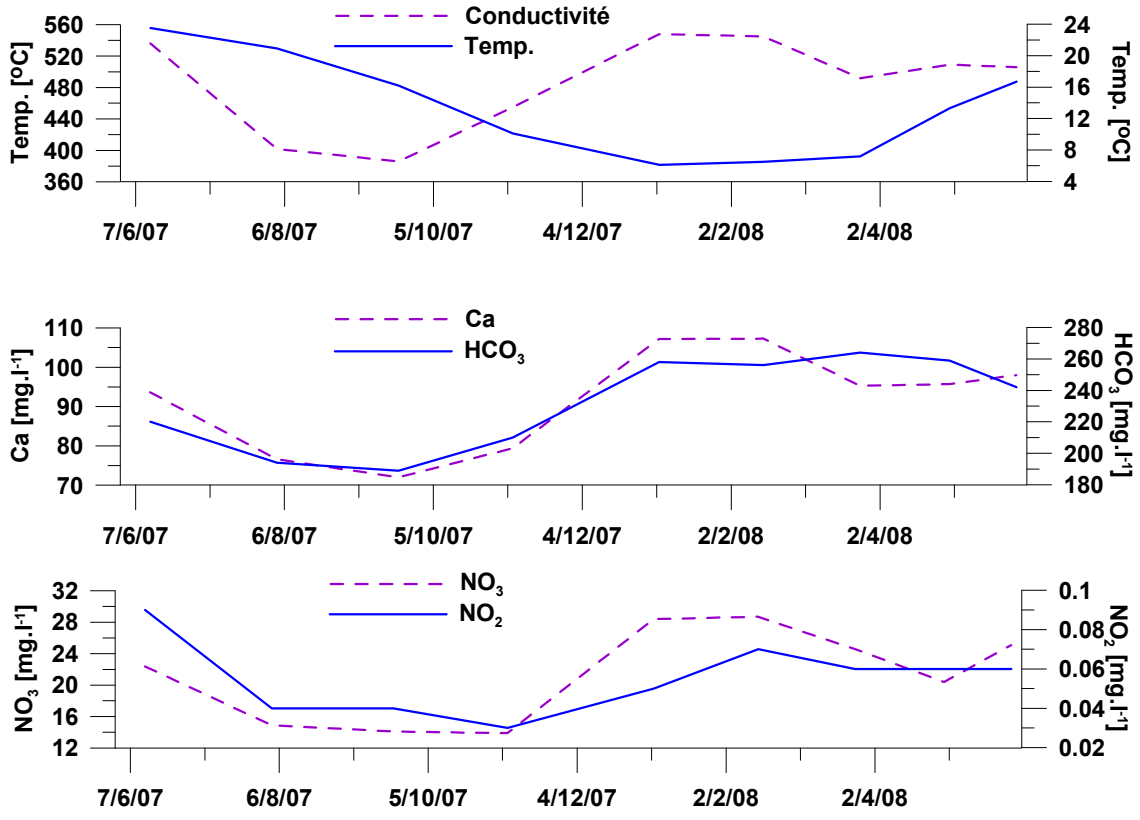


Illustration 19 : Evolution 2007-2008 de quelques éléments dissous mesurés à Bray-sur-Seine

Les éléments majeurs suivent plus ou moins bien la tendance indiquée par la conductivité (Illustration 19) avec une augmentation importante des concentrations entre octobre et janvier alors que le débit des eaux augmente. Les variations sont moins marquées pour les éléments en faibles concentrations mais restent identiques. Le carbone organique dissous n'a été mesuré qu'à partir de janvier 2008 et est très stable (2,4 $mg.l^{-1}$).

L'Illustration 20 permet de visualiser l'évolution des teneurs en produits phytosanitaires mesurées dans la Seine, au niveau de Bray-sur-Seine, entre juin 2007 et juin 2008.

Cinq herbicides et un produit de dégradation ont été mesurés au moins une fois. Aucune molécule n'a été détectée de manière systématique mais la DEA a été quantifiée 6 fois sur 9.

L'atrazine a été quantifiée 2 fois à des teneurs faibles proches de la limite de quantification (0,026 et 0,029 $\mu g.l^{-1}$) à des périodes où les teneurs en DEA étaient globalement les plus fortes. Cela peut laisser suspecter que pour les autres campagnes, l'atrazine n'a pas été quantifiée mais que les valeurs sont proches de la limite.

En ce qui concerne, les urées substituées, l'isoproturon a été détecté en mars. Cette détection est à mettre en relation avec les probables applications qui ont eu lieu à cette période (usage agricole en novembre-décembre et/ou février/mars selon les conditions météorologiques).

Le chlortoluron a été quantifié en mars et en mai, sans doute aussi en relation avec les périodes d'application.

Une concentration importante en glyphosate (1,12 $\mu g.l^{-1}$) a été mesurée en juin 2007. Dans la mesure où le glyphosate a des usages agricoles mais aussi beaucoup d'usages non agricoles, il est difficile de relier ce pic de concentrations à un usage particulier. En grandes cultures, l'application de glyphosate peut avoir lieu après récolte ou avant semis (juillet – septembre/octobre).

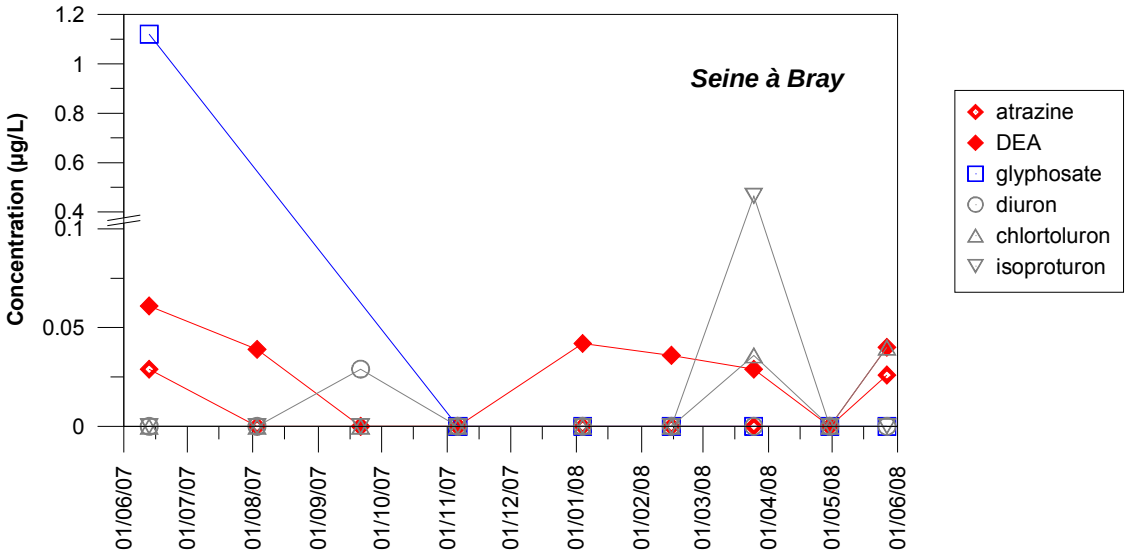


Illustration 20 : Concentrations en phytosanitaires mesurées dans la Seine au niveau de Bray-sur-Seine entre juin 2007 et juin 2008

Cette chronique illustre la forte variabilité temporelle de la contamination de la Seine en amont immédiat de la zone potentielle de surstockage. Elle permet aussi de souligner que, à l'exception de la forte teneur en glyphosate en juin 2007, les teneurs rencontrées restent modérées. Durant la période janvier à mars pendant laquelle le risque de crue de Seine est le plus important, la qualité est globalement la meilleure de la période suivie. En revanche, les fluctuations de concentrations pourraient être importantes d'une année à une autre et notamment en fonction du désherbage des céréales (par exemple, isoproturon et chlortoluron appliqués en fin d'hiver) et il est donc difficile de généraliser cette observation.

4.4. SYNTHESE SUR LES PRESSIONS ET APPORTS PAR LES EAUX DE SURFACE

A proximité de la Bassée, à 130 km maximum en amont de ce site, les entreprises localisées à proximité de la Seine ou sur la plaine et pouvant potentiellement apporter des éléments polluants lors d'évènements exceptionnelles (pollutions ponctuelles) sont peu nombreuses. Parmi les éléments polluants le plus souvent cités (sans relation avec les volumes de polluants mis en jeu) sont le carbone organique total et la matière organique, les hydrocarbures et COV, le sulfate, le chlorure, le phosphate, le chrome, le cuivre, le mercure et le zinc. Plus en amont sur le bassin d'autres métaux tels que Sb, Co, Cd, Mn, Ni, Pb sont également susceptibles d'être amenés à la Bassée par la Seine. En se basant sur le temps de propagation moyen sur le bassin de la Seine d'une crue établi par la DIREN Ile-de-France, un suivi de la qualité des eaux en amont de la plaine (aval de Troyes par exemple) est nécessaire environ 5 jours avant le début du remplissage des casiers pour un contrôle efficace de l'eau de surstockage.

Engrais et produits azotés peuvent également être apportés en grandes quantités principalement sous forme d'apports diffus et donc réguliers.

Si l'on considère la période de crue la plus probable autour de janvier à mars-avril (période où les débits sont les plus forts), le risque de pollution de la nappe par les eaux superficielles est élevé pour les phytosanitaires et principalement pour les triazines et les urées substituées.

La synthèse des données historiques sur la qualité des eaux de la Seine et de deux de ses affluents, la Voulzie et l'Auxence montrent que les apports principaux actuels ou historiques de contaminants par les eaux superficielles sont liés aux produits phytosanitaires et aux nitrates. Parmi ceux-ci, l'AMPA, le glyphosate, l'atrazine, la dééthylatrazine, la simazine, le carbofuran, l'isoproturon, le diuron et le chlortoluron sont les plus fréquemment rencontrés depuis 2004. Les données acquises sur la Seine en 2007-2008 ne confirment toutefois pas ceci.

Les autres contaminants organiques (OHV, HAP) ne se retrouvent qu'à de faibles concentrations et accidentellement dans les eaux des trois cours d'eau traversant la Bassée.

Les métaux (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) sont apportés dans la zone de la Bassée par les sédiments transportés. Leurs concentrations sur les particules peuvent être relativement élevées.

5. La qualité des eaux souterraines

5.1. LES DONNEES REGIONALES

5.1.1. Aquifère alluvial

L'objectif assigné à la masse d'eau 3006 (alluvions de Bassée) est l'atteinte d'un bon état en 2015 (SAGE Environnement, 2005 ; document du SDAGE en préparation). Au sein de cette masse d'eau sont prévus des zones de préservation stratégique pour l'AEP actuelle et future de la Bassée. Ces zones incluent presqu'entièrement le secteur étudié dans ce projet à l'exception de la partie au sud du canal de détournement. La plupart des points captant cet horizon sont des puits privés et il n'existe donc pas de données qualité disponibles. D'autre part, beaucoup de ces puits captent à la fois les niveaux de l'alluvial et de la craie. Il est ainsi difficile de repérer les niveaux contaminés.

Toutefois deux points d'eau de type « qualitomètre » existent (Illustration 21). L'un, le point La Saulsotte (BSS 02604X0070/F1AEP) en amont de la zone d'étude vers Nogent-sur-Seine dans le département de l'Aube est suivi sur la période 1997-2005. Sur les données des 11 prélèvements disponibles il ne ressort aucune pollution anthropique dépassant les limites de potabilité de l'eau (concentration maximale acceptable, CMA). Les concentrations en nitrates sont actuellement proche de 30 $mg.l^{-1}$ ce qui indique un impact local relativement important.

Le deuxième qualitomètre (BSS 02605X0154/P1) est localisé à Noyen-sur-Seine et fait partie du champ captant de la ville de Provins. Les résultats de 23 prélèvements sont disponibles sur la période 1996-2007. Une valeur de dichlorométhane se révèle un peu élevés, 11 $\mu g.l^{-1}$. Les autres mesures ont toutefois été faites avec un seuil de quantification de 50 $\mu g.l^{-1}$.

La région de la Bassée étant principalement agricole, cette activité est à l'origine de pollutions récurrentes : 40 % des captages de la nappe alluviale de la Bassée sur les départements de l'Yonne et de Seine-et-Marne ont présenté au moins une fois une contamination aux triazines. Les nitrates et certains pesticides font également partie des pressions liées aux activités agricoles.

5.1.2. Aquifère de la craie

L'aquifère de la craie (masse d'eau 3209) est classé en risque de non atteinte du bon état (RNBE) vis-à-vis des nitrates et des pesticides. Les points de suivi de la qualité disponibles sur le secteur sont localisés à Longueville (02594X0052/P1), Bazoches-les-Bray (02954X0001/P1), Châtenay-sur-Seine (02953X0108/F), Villuis (02962X0003/S1), Jaulnes (02961X0001/P1), Trainel (02963X0006/FAEP) et Cannes-Ecluse (02952X0154/F2 et 02952X0124/P2). Pour les points de Vimpelles

(02598X0009/P1) et de Balloy (02954X0058/P1) les niveaux captés ne sont pas clairement définis et il s'agit sans doute d'un mélange craie et alluvial.

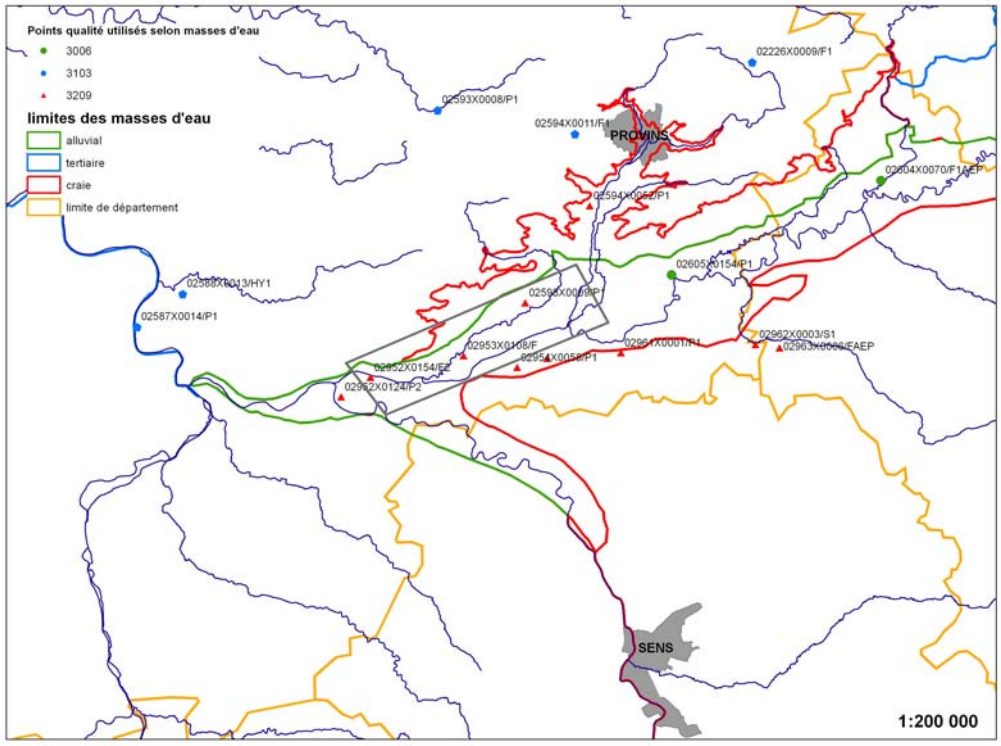


Illustration 21 : Localisation des points régionaux captant des niveaux d'eau bien définis et possédant des données qualité dispoibles dans ADES

Le captage de Jaulnes montre des teneurs en nitrates supérieures à 50 mg.l^{-1}. On note la présence de pesticides sur Vimpelles (atrazine, DEA), Bazoches les Bray (DEA). Le point de Noyen-sur-Seine est de meilleure qualité.

A Bray-sur-Seine on a noté une pollution ponctuelle d'origine agroalimentaire (source BASOL, transformation du sucre) avec impact de Ba, Pb, HC, HAP, ammonium, nitrates, azote Kjeldahl, manganèse sur la nappe.

Il y a localement des problèmes de fer et manganèse lorsque l'aquifère présente des conditions réductrices.

Il y a également des problèmes d'arsenic (origine naturelle probable) à Châtenay-sur-Seine avec des concentrations autour de 10 µg.l^{-1}. Pour les stations de Cannes-Ecluse (aval de la zone d'étude) principalement mais également Jaulnes et Villuis (amont), on note quelques fois la présence de tétrachlorure de carbone, dichlorométhane, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène ou trichloroéthane 1,1,1.

Sur l'intégralité de la nappe de la craie, l'atrazine et la dééthylatrazine ont été détectées sur de nombreux points à des valeurs supérieures à la limite de

quantification et jusqu'à 0,65 µg.l^{-1} (pour le DEA mesuré en décembre 2004 à Courgenay, Yonne).

5.1.3. Aquifère du tertiaire

Les formations tertiaires du calcaire de Champigny en Brie et Soissonnais, masse d'eau 3103, sont la plupart du temps affleurantes au nord du secteur d'étude. De part sa faible protection naturelle et les pressions anthropiques s'exerçant sur elle, cette masse d'eau est vulnérable (Eau de Paris, 2006) et est dégradée en ce qui concerne les nitrates et produits phytosanitaires, particulièrement par les triazines. On ne connaît pas encore à l'heure actuelle le degré d'altération de l'eau par le glyphosate, très utilisé par le monde agricole et non agricole, par les professionnels et particuliers. La nappe de Champigny est en partie drainée par les vallées de la Voulzie, du Dragon et du Durteint (affluents de la Voulzie). La qualité des eaux de surface de ces bassins reflète donc en partie la qualité des eaux de la nappe calcaire.

Au nord de la Bassée les points de type « qualitomètres » qui permettent d'évaluer la qualité de cette nappe en contact localement avec les alluvions de la Bassée sont les points de Beauchery Saint Martin (BSS 02226X0009/F1), Vulaines-les-Provins (02594X0011/F1) et La Croix-en-Brie (02593X0008/P1), Féricy (02588X0013/HY1) et Samoreau (02587X0014/P1).

Des dépassements de CMA sont régulièrement observés pour l'atrazine, la DEA et DIA pour tous les points d'eau. Les valeurs sont particulièrement élevées en atrazine DEA (jusqu'à 0,31 µg.l^{-1} à Beauchery, 0,91 µg.l^{-1} à Vulaines, 1 µg.l^{-1} à la Croix-en-Brie, 0,34 µg.l^{-1} à Féricy, 0,49 µg.l^{-1} à Samoreau). Le glyphosate a été mesuré avec une limite de quantification élevée, de 0,5 µg.l^{-1}, et non détecté. La simazine a été également détectée à Vulaines-les-Provins, La Croix-en-Brie, Féricy et Samoreau dont une fois au dessus de la CMA en 1999.

Les concentrations en nitrates sont proches ou supérieures à la CMA à Beauchery Saint-Martin (max. 63,3 mg.l^{-1} en 2003), Vulaines-les-Provins (max. 54,7 mg.l^{-1} en 2005), La Croix-en-Brie (max. 60 mg.l^{-1} en 2000), Féricy (max. 73.7 mg.l^{-1} en 2001), Samoreau (max. 47 mg.l^{-1} en 2000).

La présence de dichloromonobromométhane, dibromomonochlorométhane et bromoforme à plusieurs stations est sans doute une conséquence de la chloration des eaux pour l'AEP (action du chlore sur la matière organique).

Au point de Chatelet-en-Brie (02588X0024/F2) on note des concentrations très élevées en dichlorométhane (jusqu'à 24 µg.l^{-1}) en 2002 et 2003 alors que les concentrations sont maintenant inférieures à 10 µg.l^{-1} (limite de quantification).

5.2. LES DONNEES OBTENUES DANS LE CADRE DE CETTE ETUDE

5.2.1. La chimie des majeurs et traces

L'interprétation de ces éléments pour la compréhension hydrogéologique du système se trouve au chapitre 6.

Du point de vue strictement qualité, les eaux prélevées en juin 2007 montrent une nette détérioration vis-à-vis des nitrates. Les concentrations (Illustration 22) en cet élément dépassent la concentration maximale autorisée pour l'eau potable à trois points de l'aquifère alluvial. On observe également la présence d'ammonium et de nitrites dans les eaux de surface et de l'aquifère alluvial. Quatre points d'eaux pourraient ne pas être affectés par une pollution anthropique notable en nitrates, Sa16, Sa38, Sa48 et Sa61.

Points	Date prélev.	Aquifère		Temp	pH	Eh	Cond	$O_{2\,dis}$	Ca	Mg	Na	K	NH_4	HCO_3	Cl	NO_3	SO_4	NO_2	SiO_2
			unité	*deg. C*		*mV(NHe)*	*µS.cm^{-1}*	*%*	*mg.l^{-1}*	*mg.l^{-1}*	*mg.l^{-1}*	*mg.l^{-1}*	*mg.l^{-1}*	*mg.l^{-1}*	*mg.l^{-1}*	*mg.l^{-1}*	*mg.l^{-1}*	*mg.l^{-1}*	*mg.l^{-1}*
			LC						*0.5*	*0.5*	*0.5*	*0.5*	*0.1*	*5*	*0.5*	*0.5*	*0.5*	*0.01*	*0.5*
PZSA02	12/06/2007	Alluvial		11.9	7.11	383	734		147.2	2.1	6.4	1.9	<LC	281	27.5	60.1	69.5	<LC	8.6
PZSA05	12/06/2007	Alluvial		12.3	7.11	359	643		126.3	3.3	6.9	1.9	<LC	297	19.2	40.8	33.9	<LC	9.5
PZSA16	12/06/2007	Alluvial		12.8	7.06	250	725		142.3	3.7	11.8	2.7	<LC	299	30.8	10	89.5	<LC	9.8
PZSA20	12/06/2007	Alluvial		12	7.15	311	579		110.1	2.8	9.5	3.5	<LC	288	18.3	28.4	20.6	0.07	11.6
PZSA21	12/06/2007	Alluvial		12.5	7.38	350	578		105	1.6	5.5	2.9	<LC	214	21.9	82.6	16	<LC	8.6
PZSA26	13/06/2007	Alluvial		11.7	6.97	173	1135		257.7	5.4	8.3	0.7	0.2	344	21.5	<0,5	350.8	0.02	8
PZSA37	13/06/2007	Alluvial		11.3	6.99	358	786		139.1	4.1	22.6	5	<LC	333	45.1	33.5	49	<LC	10.6
PZSA38	13/06/2007	Alluvial		12	7.02	154	668		133.8	3	10.7	0.9	<LC	333	24	5.8	50.4	<LC	7.3
PZSA41	13/06/2007	Alluvial		13.2	7.21	351	541		99.1	3.7	7.8	3.9	<LC	254	12.8	17.1	24.7	<LC	9.5
PZSA48	13/06/2007	Alluvial		15.9	7.33	302	533		94.2	3.9	10.8	2.8	<LC	248	22.6	5.9	31	0.35	10.7
PZSA61	12/06/2007	Alluvial		12.1	6.94	287	860		160.6	9.4	15.4	13.6	<LC	440	32	12.5	68.4	<LC	11
PZSA65	13/06/2007	Alluvial		17.3	7.11	375	763		137.8	3.4	10.7	2	<LC	308	35.1	61.3	32.6	<LC	10.5
PZSC09	13/06/2007	craie		18.6	7.15	345	645		115.7	3.1	10.9		<LC	257	27.3	<0,5	24.8	<LC	10.5
PZSC11	12/06/2007	craie		12.3	7.17	386	525		109.5	1.9	11.2	1.1	<LC	278	19.1	26.8	22.3	<LC	9.3
PZSC13	12/06/2007	craie		13.4	7.39	105	414		71.7	2.7	7.2	1.5	1.5	223	15.5	<0,5	2.1	<LC	9.6
PZSC16	13/06/2007	craie		11.5	6.98	175	682		139.5	4.6	7.6	1.2	<LC	348	16.4	<0,5	68.7	<LC	9.2
PZSC22	12/06/2007	craie		12.5	7.03	321	700		141.1	2.5	10.4	0.6	<LC	332	30.3	<0,5	33.8	<LC	8.6
PZSCH3	12/06/2007	craie		14.7	7.32	282	500		90.6	3.5	6.2	1.6	<LC	231	12.5	38.8	15.7	<LC	7.3
PZSCH4	13/06/2007	craie		11.8	6.9	162	733		138.4	4.7	14.8	1.3	0.1	349	28.9	<0,5	57.1	<LC	9.6
Seine amont	13/06/2007	superficielle		23.5	8.19	344	536	100	93.6	4	13.6	2.6	<LC	220	26	<0,5	40.9	0.09	6.9
Voulzie	13/06/2007	superficielle		18.7	8.21	364	661	98	93.8	4	12.3	2.5	<LC	225	25.5	<0,5	40.8	0.08	7
Seine aval	13/06/2007	superficielle		23.1	8.17	391	538	96	121.4	5.1	13.9	3.1	0.2	295	33.4	<0,5	34.9	0.21	10.6
PZSA02	06/11/2007	Alluvial		12.9	7.08	271	736	29.9	146	1.8	5.6	1.9	< LQ	291	30.8	61.1	75.2	<LC	8.3
PZSA05	06/11/2007	Alluvial		13.5	7.27	265	640	25.8	125.8	2.8	5.9	2	<LC	306	19.6	40.3	34	<LC	9
PZSA16	06/11/2007	Alluvial		13.5	7.2	243	735	7.2	138.6	3.9	6.8	1.1	0.1	340	17.8	32.2	73	<LC	9.8
PZSA20	06/11/2007	Alluvial		12.8	7.47	378	563	20.4	105.3	2.3	7.9	3.5	<LC	284	18.1	35.4	17	0.03	10.9
PZSA21	06/11/2007	Alluvial		14.2	7.58	301	575	82.2	106.5	1.4	4.6	2.5	<LC	211	23.7	83.1	16	<LC	8.3
PZSA26	06/11/2007	Alluvial		13.2	7.21	139	1095	2.7	244.4	4.6	7.7	0.7	0.2	330	22.4	<LC	324.1	<LC	7.7
PZSA37	06/11/2007	Alluvial		13.5	7.36	302	818	17.4	146.4	3.8	22.1	4.9	<LC	348	60.1	32.1	51.3	<LC	10.5
PZSA38	07/11/2007	Alluvial		12.9	7.11	196	661	3.4	130.6	2.9	9.9	1.1	<LC	329	26.1	<LC	49.9	<LC	7.4
PZSA41	07/11/2007	Alluvial		14.2	7.34	330	593	37.5	108.2	3.6	7.6	4.4	<LC	293	14.2	21.9	38.8	<LC	9.5
PZSA48	07/11/2007	Alluvial		15.6	7.53	276	425	4.4	76.2	2.9	6.6	2	<LC	213	14.7	0.8	23.4	0.06	10.5
PZSA61	06/11/2007	Alluvial		13.2	7.09	306	841	11.5	155.1	7.2	13.5	12.3	<LC	424	38.7	11.9	55.3	<LC	10.8
PZSA65	07/11/2007	Alluvial		12.8	7.43	325	678	79.7	122.6	2.9	11.6	2.5	<LC	272	38.9	70	17	<LC	9.5
PZSC09	07/11/2007	craie		12.5	7.49	311	614	95	115.9	2.6	9.7	<	<LC	246	31.7	74.2	20.4	<LC	9.2
PZSC11	06/11/2007	craie		12	7.2	282	565	30.2	107.4	1.7	8.9	1.2	<LC	285	21.4	30	20.9	<LC	8.7
PZSC13	06/11/2007	craie		14.9	7.63	88	418	3.1	72.1	2.5	6.9	1.5	1.6	237	16.4	<LC	2	<LC	9.3
PZSC16	06/11/2007	craie		12.7	7.3	146	679	2.8	143.5	3.6	9.5	2	<LC	316	32.3	<LC	77.7	<LC	8.8
PZSC22	06/11/2007	craie		12.2	7.32	283	645	16.9	130.4	1.9	8.5	0.7	<LC	330	24.9	21.1	24.9	<LC	7
PZSCH3	07/11/2007	craie		12.8	7.25	378	509	51.5	91.9	3.1	5.5	1.6	<LC	230	13.6	40.5	16	<LC	6.7
PZSCH4	06/11/2007	craie		12.2	7.31	149	740	3.1	140.9	4	13.9	1.3	<LC	356	34.3	<LC	66	<LC	8.4
Seine amont	07/11/2007	superficielle		10.1	8.31	338	455	100	79.4	3.5	7.4	2.1	<LC	210	16.2	13.9	24.7	0.03	3.7
Voulzie	07/11/2007	superficielle		8.7	8.04	329	674	100	115	4.5	13.8	3.9	<LC	288	38.4	35.4	30.3	0.12	8.7
Seine aval	07/11/2007	superficielle		10.5	8.37	341	443	100	77.2	3.4	7.1	2.1	<LC	201	16	13.6	24	0.03	3.7
bassin amont		superficielle		9.1	8.04	320	287	100	40.6	2.9	7.4	2.5	0.1	107	16.3	2.8	18.3	0.02	2.7
bassin aval	07/11/2007	superficielle		10.2	8.21	348	346	93	55.5	3	7.8	1.7	0.2	170	19.8	0.25	6.1		4.5
La Chapelle	07/11/2007	craie		12	7.29	387	522	85.2	95.4	1.5	6.3	3	<LC	233	16.1	50.3	9.3	<LC	9.1

Illustration 22 : Données in-situ et concentrations des ions majeurs des eaux prélevées à la Bassée en juin et novembre 2007

Pour les très faibles concentrations en nitrates, inférieures à la limite de quantification, des phénomènes de dénitrification expliquent probablement une disparition de l'azote selon la réaction suivante : $NO_3^- \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow NO \longrightarrow N_2O \longrightarrow N_2$

Il y a donc peut-être eu des apports importants de nitrates à la nappe mais la perte d'oxygène des eaux a permis la transformation du NO_3 en gaz N_2 qui disparaît rapidement de l'aquifère. Ce phénomène semble fréquent pour les eaux de la craie (Kloppmann et al., 1998 ; Edmunds et al, 1987) indiquant des conditions réductrices dans cet aquifère confiné en amont de la zone d'étude. Sur la rive droite de la Seine se retrouvent plusieurs points de l'aquifère alluvial et de la craie présentant de faibles potentiels d'oxydo-réduction indiquent des conditions peu oxydantes à réductrices pouvant entraîner une dénitrification et donc une baisse des concentrations en nitrates dans les eaux. La campagne de mesure de 1965 (Mégnien, 1979) confirme des concentrations en nitrates inférieures aux limites de quantification (0,25 $mg.l^{-1}$) pour les eaux souterraines en rive droite de la Seine. De fortes concentrations en fer pour ces points confirment les conditions réductrices du milieu. Les fortes valeurs de nitrates se retrouvent sur les points d'eau du sud de la zone d'étude en rive gauche de la Seine.

Parmi les éléments traces analysés, Ag, Be, Cd, Co, Cu, PO_4 et Pb demeurent à des concentrations inférieures aux limites de quantification du laboratoire (voir Annexe 2). Les autres éléments traces (Illustration 23) se rencontrent en concentrations largement inférieures aux limites de concentrations autorisées.

On constate que les valeurs de manganèse et fer les plus élevées correspondent aux eaux en milieu peu oxydant. En effet, lorsqu'il y a peu d'oxygène disponible dans les eaux il y une réduction du Fe(II) en Fe(III) et mobilisation du fer sous forme Fe^{2+} ainsi qu'une réduction de l'ion manganèse (MnII) en ion permanganate (MnO_4^-) et mobilisation du manganèse sous forme Mn^{2+}.

Points	Date prélev.	Aquifère		Fe	Al	As	B	Ba	Co	F	Li	Mn	Ni	Sr	Zn
			unité	mg.l^{-1}	µg.l^{-1}	µg.l^{-1}	µg.l^{-1}	µg.l^{-1}	µg.l^{-1}	mg.l^{-1}	µg.l^{-1}	µg.l^{-1}	µg.l^{-1}	µg.l^{-1}	µg.l^{-1}
			LC	0.02	10	2	10	2	2	0.1	2	2	2	2	2
PZSA02	12/06/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	15.0	32.0	< LQ	0.2	3.0	< LQ	< LQ	351.0	2.2
PZSA05	12/06/2007	Alluvial		< LQ	1.1	< LQ	11.0	42.0	< LQ	0.2	3.2	< LQ	< LQ	341.0	2.6
PZSA16	12/06/2007	Alluvial		0.08	< LQ	< LQ	15.0	28.0	< LQ	0.2	2.6	28.7	2.1	298.0	1.6
PZSA20	12/06/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	42.0	30.0	< LQ	0.1	1.9	1.9	< LQ	296.0	< LQ
PZSA21	12/06/2007	Alluvial		< LQ	1.2	< LQ	13.0	26.0	< LQ	0.1	1.6	< LQ	< LQ	234.0	< LQ
PZSA26	13/06/2007	Alluvial		5.68	1.1	< LQ	5.0	59.0	1.0	0.1	2.5	410.2	2.9	658.0	1.7
PZSA37	13/06/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	20.0	40.0	< LQ	0.1	3.1	< LQ	< LQ	268.0	< LQ
PZSA38	13/06/2007	Alluvial		0.53	1.3	1.6	17.0	28.0	< LQ	0.2	2.1	62.6	1.4	288.0	< LQ
PZSA41	13/06/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	19.0	26.0	< LQ	0.1	1.5	< LQ	< LQ	293.0	< LQ
PZSA48	13/06/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	2.0	36.0	18.0	< LQ	0.1	2.9	7.4	< LQ	265.0	< LQ
PZSA61	12/06/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	51.0	55.0	< LQ	0.1	4.5	12.2	1.1	330.0	1.0
PZSA65	13/06/2007	Alluvial		< LQ	1.3	< LQ	26.0	38.0	< LQ	0.1	2.7	< LQ	< LQ	312.0	2.7
PZSC09	13/06/2007	craie		< LQ	1.6	< LQ	19.0	30.0	< LQ	< LQ	2.1	< LQ	< LQ	269.0	2.3
PZSC11	12/06/2007	craie		< LQ	< LQ	< LQ	15.0	33.0	< LQ	0.1	3.7	< LQ	< LQ	271.0	2.9
PZSC13	12/06/2007	craie		2.3	1.4	1.8	19.0	25.0	< LQ	0.2	1.6	65.1	< LQ	216.0	< LQ
PZSC16	13/06/2007	craie		2.39	< LQ	2.3	18.0	34.0	1.2	0.2	2.1	100.2	2.5	334.0	< LQ
PZSC22	12/06/2007	craie		< LQ	< LQ	< LQ	10.0	26.0	< LQ	0.1	2.1	1.8	19.6	246.0	9.6
PZSCH3	12/06/2007	craie		< LQ	< LQ	< LQ	15.0	22.0	< LQ	0.1	1.4	< LQ	< LQ	247.0	< LQ
PZSCH4	13/06/2007	craie		3.8	1.2	2.6	15.0	41.0	< LQ	0.2	2.4	97.0	< LQ	297.0	< LQ
Seine amont	13/06/2007	superficielle		< LQ	< LQ	< LQ	49	21	< LQ	0.1	4	< LQ	< LQ	285	< LQ
Voulzie	13/06/2007	superficielle		< LQ	< LQ	< LQ	41	29	< LQ	0.1	3	< LQ	< LQ	196	< LQ
Seine aval	13/06/2007	superficielle		< LQ	< LQ	< LQ	46	22	< LQ	0.1	3	< LQ	< LQ	275	< LQ
PZSA02	06/11/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	17	33	< LQ	0.1	3	< LQ	< LQ	364	3
PZSA05	06/11/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	12	42	< LQ	0.1	3	< LQ	< LQ	341	< LQ
PZSA16	06/11/2007	Alluvial		3.17	< LQ	< LQ	17	36	< LQ	0.1	< LQ	98	7	364	< LQ
PZSA20	06/11/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	53	28	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	291	< LQ
PZSA21	06/11/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	14	26	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	238	< LQ
PZSA26	06/11/2007	Alluvial		5.46	< LQ	< LQ	10	60	< LQ	< LQ	2	397	11	630	2
PZSA37	06/11/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	26	42	< LQ	0.1	3	< LQ	< LQ	290	< LQ
PZSA38	07/11/2007	Alluvial		1	< LQ	< LQ	21	31	< LQ	0.1	< LQ	98	6	280	< LQ
PZSA41	07/11/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	22	31	< LQ	0.1	< LQ	< LQ	< LQ	327	< LQ
PZSA48	07/11/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	2	22	13	< LQ	< LQ	< LQ	7	< LQ	221	< LQ
PZSA61	06/11/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	59	51	< LQ	< LQ	4	< LQ	2	311	< LQ
PZSA65	07/11/2007	Alluvial		< LQ	< LQ	< LQ	25	36	< LQ	< LQ	2	< LQ	< LQ	287	3
PZSC09	07/11/2007	craie		< LQ	< LQ	< LQ	17	31	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	272	3
PZSC11	06/11/2007	craie		< LQ	< LQ	< LQ	15	33	< LQ	< LQ	3	< LQ	< LQ	267	2
PZSC13	06/11/2007	craie		2.03	< LQ	2	24	23	< LQ	< LQ	< LQ	74	3	218	< LQ
PZSC16	06/11/2007	craie		< LQ	< LQ	4	18	29	< LQ	0.1	2	13	2	295	2
PZSC22	06/11/2007	craie		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	20	< LQ	< LQ	2	3	44	246	15
PZSCH3	07/11/2007	craie		< LQ	< LQ	< LQ	14	22	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	244	< LQ
PZSCH4	06/11/2007	craie		2.39	< LQ	3	17	42	< LQ	0.1	2	103	5	270	< LQ
Seine amont	07/11/2007	superficielle		< LQ	< LQ	< LQ	27	14	< LQ	0.2	2	3	< LQ	236	< LQ
Voulzie	07/11/2007	superficielle		0.02	< LQ	< LQ	39	26	< LQ	< LQ	2	12	< LQ	202	5
Seine aval	07/11/2007	superficielle		< LQ	< LQ	< LQ	26	13	< LQ	< LQ	2	< LQ	< LQ	229	< LQ
bassin amont	07/11/2007	superficielle		< LQ	< LQ	< LQ	22	13	< LQ	< LQ	< LQ	3	< LQ	209	< LQ
bassin aval	07/11/2007	superficielle		0.06	< LQ	< LQ	28	36	< LQ	0.1	< LQ	5	< LQ	203	< LQ
La Chapelle	07/11/2007	craie		< LQ	< LQ	< LQ	25	18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	183	4

Illustration 23 : Concentrations des éléments traces dans les eaux de la Bassée prélevées en juin et novembre 2007

5.2.2. Les produits phytosanitaires

Les résultats d'analyse de la campagne de juin 2007 montrent que seuls 4 pesticides ou produits de dégradation ont été quantifiés sur les 116 substances recherchées (Illustration 6). La synthèse des résultats pour les molécules quantifiées est portée dans l'Illustration 24.

échantillon	Atrazine (µg/L)	Dééthylatrazine (µg.l^{-1})	Glyphosate (µg.l^{-1})	AMPA (µg.l^{-1})
PZSa37	<0.025	0.05	5.59	<0.05
PZSa16	<0.025	0.057	0.32	<0.05
PZSa02	<0.025	0.07	<0.05	1.2

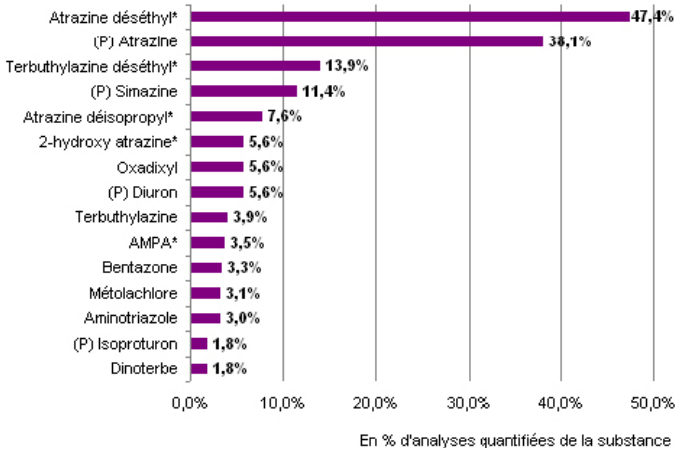
PZSa20	0.061	0.111	0.19	0.16
PZSa21	<0.025	<0.025	0.98	2.53
PZSa38	<0.025	<0.025	0.13	<0.05
PZSa41	<0.025	<0.025	0.24	<0.05
PZSa48	0.03	0.045	<0.05	<0.05
PZSa61	0.037	0.074	0.4	0.08
PZSa65	<0.025	0.199	0.51	<0.05
PZSa05	<0.025	0.092	0.68	<0.05
PZScH3	0.033	0.087	0.62	<0.05
PZScH4	<0.025	<0.025	0.09	<0.05
PZSc11	<0.025	0.044	0.16	<0.05
PZSc13	<0.025	<0.025	0.16	<0.05
PZSa26	<0.025	<0.025	0.15	<0.05
PZSc16	<0.025	<0.025	0.1	<0.05
PZSc22	<0.025	<0.025	2.72	<0.05
PZSc9	0.05	0.307	0.58	<0.05
Seine Amont	0.029	0.061	1.12	<0.05
Seine Aval	0.031	0.061	1.27	<0.05
Voulzie	0.091	0.236	0.19	0.07

Illustration 24 : Concentrations en produits phytosanitaires et produits de dégradation quantifiés lors de la campagne de juin 2007

L'atrazine, un herbicide, et son principal produit de dégradation la dééthylatrazine (DEA) ont été quantifiés 8 et 14 fois sur 22 échantillons, respectivement et notamment dans les 3 échantillons d'eau de surface. Les teneurs maximales en atrazine et DEA sont de 0,091 et 0,307 pour la Voulzie et PZSc9, respectivement. Les teneurs quantifiées en atrazine sont toujours inférieures à la valeur guide de 0,1 µg.l^{-1} alors que 4 échantillons présentent des teneurs en DEA supérieures à 0,1 µg.l^{-1}. Pour un point donné, les teneurs en DEA sont toujours supérieures aux teneurs en atrazine, ce qui est cohérent avec l'absence d'apports récents en atrazine. En effet, pour l'atrazine, la dose homologuée en 1959 de 2500 g/ha a été réduite à 1500 puis 1000 g/ha en 1990 et 1997 avant que la molécule ne soit totalement interdite depuis le 1er septembre 2003. Parallèlement à cette réduction de doses, des restrictions d'usage ont été également observées puisque de 1997 à 2003, seuls les usages agricoles étaient autorisés. Avant cette date, des usages non agricoles importants étaient répertoriés pour l'entretien des voies ferrées, des routes etc.

La détection de l'atrazine et de la DEA dans les eaux souterraines et superficielles n'est pas vraiment surprenante. Depuis 1998, l'Ifen (Institut Français de l'Environnement), sur la base des données collectées auprès de différents producteurs de données (Agences de l'Eau, DDASS, Conseils Généraux, …), publie un rapport sur la contamination des eaux souterraines. Les derniers rapports publiés par l'Ifen (Ifen 2004 – données 2002) confirment certaines observations des années précédentes comme la détection fréquente de l'atrazine et de son principal produit de dégradation, la dééthylatrazine. L'atrazine a, depuis 1997, un taux de quantification compris entre 40 et 54 % (40 % des 7846 mesures effectuées en 2002, tous réseaux confondus). La dééthylatrazine (DEA), est quantifiée à une fréquence égale (1998-2000) voire supérieure à celle de la molécule mère (en 2002, la DEA a été quantifiée dans 48 % des mesures).

Les plus récentes données disponibles (années 2003 et 2004, cf. illustrations 78 et 79), témoignent des fréquentes détections de l'atrazine et de ses produits de dégradation et l'apparition du métolachlore dans la liste des 15 molécules les plus fréquemment détectées dans les eaux souterraines tous réseaux confondus.

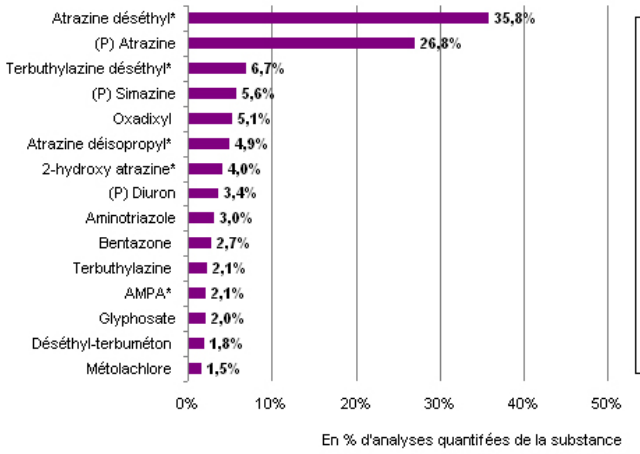


	nombre de stations d'observation	nombre total d'analyses réalisées
Atrazine déséthyl*	4 998	9 814
(P) Atrazine	5 122	10 110
Terbuthylazine déséthyl*	1 768	3 392
(P) Simazine	5 088	9 929
Atrazine déisopropyl*	4 475	8 691
2-hydroxy atrazine*	653	1 187
Oxadixyl	1 353	2 671
(P) Diuron	3 774	7 137
Terbuthylazine	4 838	9 257
AMPA*	775	1 155
Bentazone	1 488	2 931
Métolachlore	3 003	5 947
Aminotriazole	1 262	1 837
(P) Isoproturon	3 699	6 972
Dinoterbe	847	1 749

Les substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau sont repérées par la lettre P. Les métabolites (substances résultant de la dégradation des molécules mères dans le sol et l'eau) sont repérés par un astérisque.

Source : Agences de l'eau, Conseils généraux, Diren, DRAF-SRPV, DDASS, producteurs d'eau – traitements Ifen

Illustration 25 - Les principales molécules quantifiées dans les eaux souterraines, tous réseaux confondus - année 2003 (source IFEN, 2006)



	nombre de stations d'observation	nombre total d'analyses réalisées
Atrazine déséthyl*	7 952	12 574
(P) Atrazine	8 091	12 819
Terbuthylazine déséthyl*	3 197	4 736
(P) Simazine	7 638	12 052
Oxadixyl	2 052	3 384
Atrazine déisopropyl*	7 103	11 246
2-hydroxy atrazine*	1 329	2 136
(P) Diuron	7 083	10 578
Aminotriazole	2 740	4 282
Bentazone	3 544	5 283
Terbuthylazine	7 153	11 256
AMPA*	2 098	3 348
Glyphosate	3 026	4 640
Déséthyl-terbuméton	1 242	1 878
Métolachlore	5 124	8 047

source IFEN, 2006

Illustration 26 : Les principales molécules quantifiées dans les eaux souterraines, tous réseaux confondus - année 2004

La détection de l'atrazine et de la DEA dans le secteur de la Bassée est donc cohérente avec des observations faites au niveau national. La détection en 2007, soit 4 années après l'interdiction pourrait paraître plus surprenante. Des études menées dans d'autres contextes hydrogéologiques ont permis d'acquérir des informations importantes dans le cadre de l'interdiction d'usage de l'atrazine. Sur le bassin de Montreuil-sur-Epte (nappe dans les sables de Cuise) ou celui du Dragon (calcaires de Champigny), les agriculteurs ont accepté d'arrêter d'utiliser l'atrazine depuis 2000 et 1992, respectivement, soit plusieurs années avant l'interdiction nationale (2003). Sur ces deux sites, l'atrazine et la dééthylatrazine sont toujours détectées (Baran et al., 2005 ; Welté et al., 2005). Cette persistance des molécules résulte probablement de la combinaison de différents facteurs tels que l'existence d'un stock de solutés dans le sol et/ou la zone non saturée, stock en cours de transit ou susceptible d'être remobilisé lors de conditions hydrodynamiques particulières et le lent renouvellement de l'eau des aquifères. Des travaux menés pour la reconquête de la qualité de l'eau sur le bassin hydrogéologique de Vosne-Romanée ont également montré que la forte réduction des apports voire leur arrêt définitif conduit à une diminution faible voire nulle des teneurs en phytosanitaires tels que la simazine, la terbuthylazine ou le diuron (Paput et al., 2005). Les améliorations de pratiques agricoles se traduisent de façon différée sur la qualité de l'eau. La détection d'atrazine et de DEA malgré les arrêts d'apport d'atrazine est donc cohérente avec des observations réalisées sur d'autres sites où les stocks existants, les vitesses de transfert et le temps de renouvellement des nappes sont autant de facteurs explicatifs de la détection des ces substances après l'arrêt d'usage.

Les teneurs en atrazine mais surtout en DEA sont variables d'un point de mesure à l'autre. Cette variabilité (tant spatiale que temporelle) a été observée sur d'autres sites (Baran et al., 2007). Elle peut être liée aux hétérogénéités d'apport (pratiques culturales différentes) mais aussi aux hétérogénéités de transfert via la zone non saturée. Dans le cas présent, il est difficile d'en déterminer la principale cause.

Le glyphosate et son produit de dégradation, l'AMPA (acide aminomethylphosphonique) ont été quantifiés dans 20 et 5 cas sur 22 échantillons, respectivement. Les teneurs maximales de 5,59 et 2,53 µg.l^{-1} ont été observées pour les points PZSSa37 et PZSa21, respectivement. Nous ne disposons pas d'information spécifique relative aux usages du glyphosate dans le secteur d'étude. On retiendra que le glyphosate est un herbicide largement utilisé en agriculture que ce soit pour l'entretien des jachères, le désherbage post-récolte ou pré-semis des cultures annuelles, la vigne ou encore pour l'entretien des arbustes et arbres d'ornementation.

Vereecken (2005), dans une synthèse bibliographique, rappelle que le glyphosate est l'un des pesticides les plus employés au monde depuis qu'il est apparu sur le marché en 1974 à la fois en milieu agricole ou non agricole. Il est formulé sous forme de sel (acide déprotoné) et de cation (isopropylamine ou trimethylsulfonium). Le principal métabolite est l'AMPA (acide aminomethylphosphonique). Les demi-vies déterminées en laboratoire ou in situ dans différents types de sol varient de quelques jours à plusieurs mois voire plusieurs années. La dissipation in situ est également largement liée à la forte sorption de ce pesticide sur la matrice des sols. De ce fait, le glyphosate est souvent considéré comme presque immobile sur la base de ces propriétés de sorption (fort K_{oc}).

Vereecken (2005) synthétise également les données de la littérature sur l'étude du lessivage du glyphosate du laboratoire aux expérimentations in situ. Au laboratoire, il a été démontré que la mobilité du glyphosate est dépendante du délai entre l'application et la première pluie, de l'importance des flux préférentiels et que le transport facilité sous forme colloïdal peut atteindre 52 % pour un sol sableux. Les expérimentations sur lysimètres montrent que 2 ans après l'application de glyphosate des concentrations supérieures à 0,1 µg.l^{-1} sont toujours mesurées dans les percolats soulignant à la fois la mobilité et la persistance du glyphosate. Peu d'études in situ ont été réalisées et elles l'ont souvent été dans des zones forestières. Les danois ont été les premiers a initié un suivi dans des eaux de drainage de 4 sites. Ce suivi a permis de montrer que les concentrations moyennes de glyphosate dans les eaux de drainage sur 2 ans dans 2 des sites ont été de 0,13 et 0,54 µg.l^{-1}.

En ce qui concerne l'AMPA, le principal produit de dégradation du glyphosate, il n'existe pas à notre connaissance d'études spécifiques destinées à estimer la DT_{50} (la vitesse de dégradation des pesticides exprimée en termes de demi-vie) et/ou le coefficient de sorption de cette molécule. La connaissance du comportement de l'AMPA repose sur quelques études de laboratoire ou de terrain visant à suivre son apparition et sa migration. Les données de base (DT_{50}, K_{oc}) sont donc manquantes. Quelques études de terrain montrent que dans certains cas (notamment de sols structurés) l'AMPA peut être lessivé et quantifié dans les eaux de drainage agricole (drains situés à environ 1 m de profondeur) pendant 2 années, de manière continue, après l'application de glyphosate (Kjaer et al., 2005). Tortensson et al. (2005) ont montré en travaillant sur des usages de glyphosate le long de voies ferrées pour la période 1984-2003 que le glyphosate et l'AMPA sont lessivés et retrouvés dans les eaux souterraines (sans que leur profondeur soit précisée) notamment lorsque les doses d'application sont élevées. Landry et al., (2005) en travaillant sur des colonnes de sol non remanié placées en conditions extérieures ont montré que le glyphosate et

dans une moindre mesure l'AMPA étaient lessivés et qu'ils constituent ainsi des contaminants potentiels des eaux souterraines. L'AMPA a par exemple été détecté dans 41 et 90 % des échantillons d'eau collectés sur une année pour un même sol (calcosol) sous couvert végétal ou nu.

L'occurrence du glyphosate dans les eaux souterraines d'une manière générale semble faible mais cette information doit être relativisée par le peu de données existantes. Dans le secteur de la Bassée, la détection du glyphosate est presque systématique.

Les teneurs maximales en produits phytosanitaires ou produit de dégradation ne sont donc pas nécessairement observées en rivière. En ce qui concerne les prélèvements effectués au niveau de la Seine Amont et de la Seine Aval, on retiendra que les concentrations sont équivalentes pour ces 2 points, aux incertitudes analytiques près qui peuvent être d'au moins 20% selon les substances recherchées. Il n'y a donc pas d'évolution notable de la qualité entre ces 2 points. La Voulzie présente des teneurs en triazines et AMPA supérieures à celles observées dans la Seine mais inférieures en glyphosate.

5.2.3. Les OHV

Parmi les OHV analysés, aucun n'a été retrouvé dans les eaux prélevées en juin 2007 au-dessus des seuils de quantification de 2 µg.l.$^{-1}$.

6. Caractérisation des échanges nappes-rivières

Dans un premier temps il est nécessaire de connaître les conditions actuelles de transfert de solutés. Pour cela il est nécessaire de comprendre le fonctionnement hydrogéologique, et principalement les échanges entre les diverses masses d'eau, de déterminer la qualité chimique des masses d'eau souterraine (nappe alluviale et de la craie) et d'évaluer les variations du fonctionnement hydrodynamique et hydrogéochimique entre hautes (juin) et basses (novembre) eaux. Les conditions hydrogéologiques entre hautes et basses eaux pourraient être peu différentes du fait de la faible amplitude des variations piézométriques annuelles.

L'objectif est d'améliorer les connaissances sur les relations entre la nappe de la craie, la nappe alluviale et les eaux superficielles au niveau de la Bassée, estimer les vitesses d'écoulement dans la nappe alluviale en période de basses eaux et de hautes eaux, dans la nappe de la craie et identifier les éléments dissous susceptibles de créer une contamination de la zone d'inondation de la Bassée.

6.1. CONDITIONS D'APPLICATION DES METHODES

L'origine de l'eau et des composantes anciennes ou récentes peut être approchée par l'analyse des isotopes stables de la molécule d'eau et par analyse des CFC et tritium. Ces traceurs permettent également d'approcher l'origine de la recharge de l'aquifère (par les coteaux ou par drainance) et les relations nappe-rivière (drainage de la nappe par la rivière ?). Les isotopes du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$) permettent également une bonne compréhension des relations nappes-rivières.

Une datation des eaux permet l'estimation des vitesses de circulation des eaux et l'intensité des échanges. Etant donné que des eaux d'âge relativement récent sont attendues les CFC et le tritium sont utilisés pour la nappe alluviale et les eaux de l'aquifère de la craie.

6.2. CHIMIE ELEMENTAIRE

6.2.1. Validité des analyses chimiques réalisées

L'analyse complète des éléments inorganiques majeurs et traces dissous avait pour but la détermination de l'état initial du système étudié et incluait donc les principaux éléments susceptibles d'être mesurés dans les eaux souterraines et de surface. Les éléments étudiés lors des deux campagnes de mesure sont : Ca, Mg, K, Na, HCO_3, NO_3, Cl, SO_4, NO_2, NH_4, PO_4, F, SiO_2, Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr et Zn. Le TDS (pour Total Dissolved Solids) est la somme des concentrations en $mg.l^{-1}$ des cations et des anions mesurés en laboratoire. La conductivité électrique, mesurée sur le terrain est fonction de la charge dissoute de l'eau ; il existe donc généralement une relation quasi-linéaire entre la conductivité

électrique et le TDS calculé à partir des analyses chimiques de laboratoire. l'Illustration 27a présente le TDS en fonction de la conductivité électrique. On observe ici une bonne corrélation entre ces paramètres ; aucun problème majeur lors du déroulement des analyses chimiques ou des mesures de conductivité ne semble donc devoir être suspecté. L'Illustration 27b, représentant la somme des anions (Σ-) en fonction de la somme des canions (Σ+) en meq.l^{-1}, montre un équilibre entre charges positives et charges négatives mesurées dans les eaux. Les analyses ont donc semble-t-il pris en compte l'essentiel des éléments majeurs présents dans l'eau. Ceci doit cependant être confirmé par l'étude de la balance électrique. Le NICB (pour Normalized Inorganic Charge Balance) donne la balance des analyses chimiques selon la formule :

$$NICB = \frac{\sum^{+} - \sum^{-}}{\sum^{+} + \sum^{-}}$$

Le NICB correspond au pourcentage de charges positives excédentaires ou manquantes pour avoir un bilan des charges nul. Une eau ayant toujours un bilan de charges nul à l'équilibre, un excès de cations ou d'anions dénote d'une analyse chimique incomplète ou de mauvaise qualité. On considère que les analyses sont correctes pour un NICB compris entre -5% et +5%. Toutes les analyses présentent un NICB acceptable, hormis le point PzSc09 en période de hautes eaux (mars 2007) qui montre une valeur anormale (+8,3%) correspondant à excès de cations (Illustration 27c). Nous considèrerons donc les résultats obtenus pour ce point avec prudence.

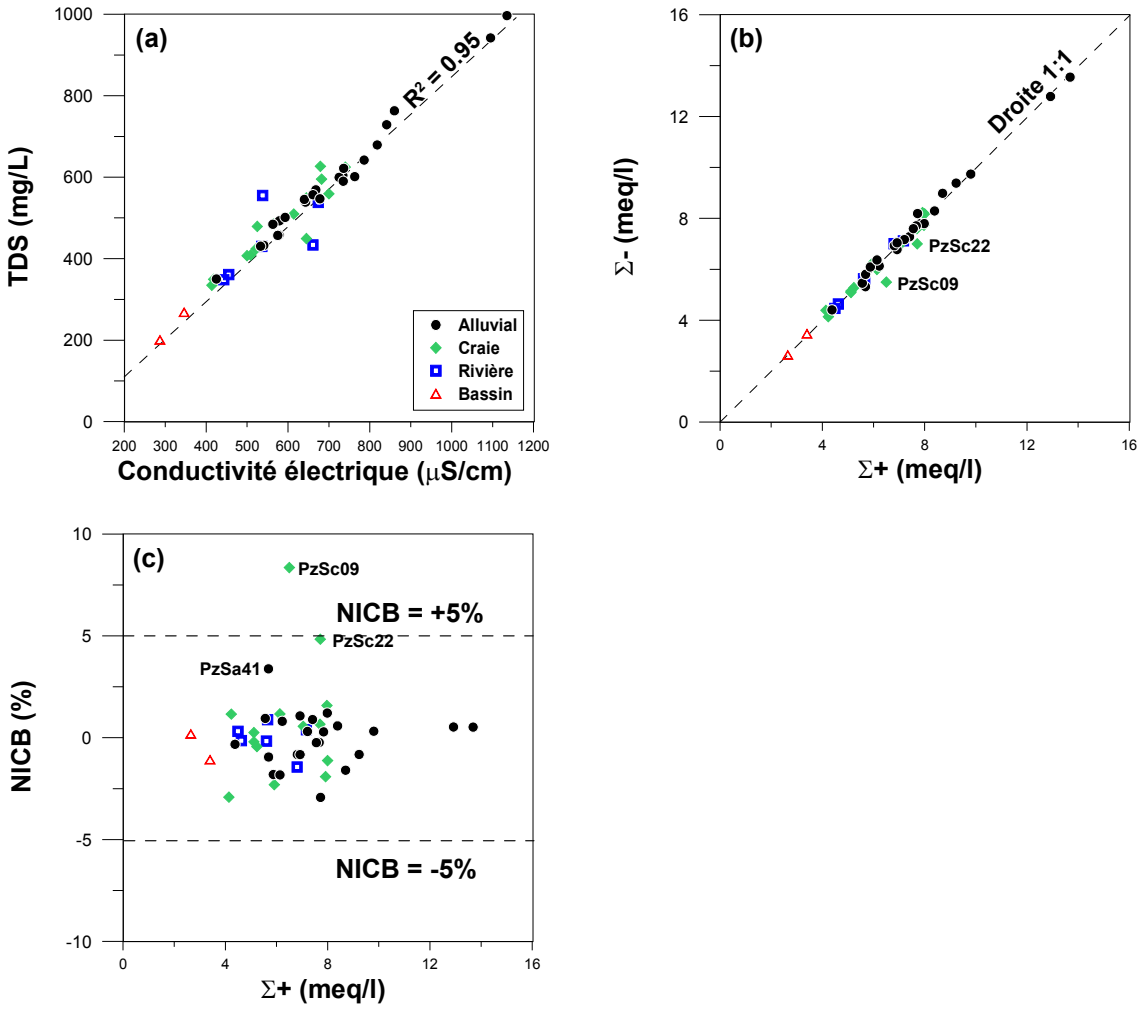


Illustration 27 : TDS vs. conductivité électrique de l'eau (a),somme des anions (Σ-) vs. somme des cations (Σ+) (b), balance ionique (NICB) vs. somme des cations (Σ+)

6.2.2. Diagramme de Piper : faciès chimique des eaux

Le diagramme de Piper (Illustration 28) indique que la majorité des eaux présentent un faciès bicarbonaté-calcique. Cependant concernant l'aquifère des alluvions le point PzSa26 s'individualise avec un faciès sulfaté calcique.

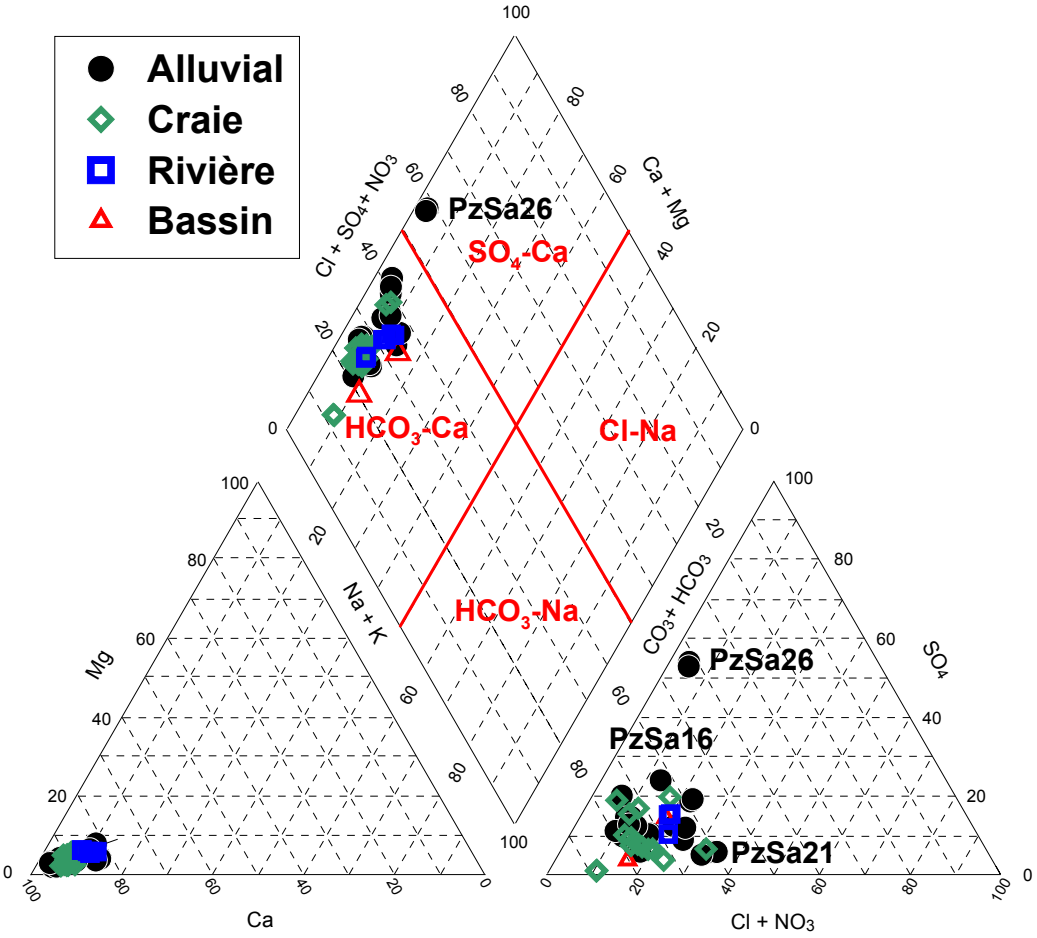


Illustration 28 : Diagramme de Piper pour les eaux de rivières, les eaux souterraines (craie et alluvial) et les eaux des bassins de gravière (Bassin) prélevées sur la zone d'étude de la Bassée

6.2.3. Relation inter-éléments

Les deux sources naturelles principales de chlorures dans les eaux naturelles sont les aérosols marins et la halite. La proportion d'aérosols marins contenus dans les eaux de pluies augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche de la mer. A Paris les concentrations en chlorures sont de 5 mg.l^{-1} au maximum (Mégnien, 1979). En l'absence de dépôts évaporitiques dans les niveaux lithologiques drainés, les eaux souterraines et les eaux de surface intègrent uniquement des chlorures provenant de l'eau de pluie qui les alimente (Meybeck, 1986, Berner et Berner, 1987). Ainsi les chlorures sont souvent utilisés comme élément de référence.

Dans l'Illustration 29 sont présentés sous la forme de diagrammes binaires les concentrations en élément majeur en fonction des concentrations en chlorures mesurées pour les campagnes de prélèvement de hautes eaux (juin 2007) et de basses eaux (novembre 2007) en distinguant les eaux des bassins de gravière, les

eaux de surface, les eaux souterraines et le type d'aquifère drainé (craie et alluvial). La droite de dilution de l'eau de mer, correspondant aux concentrations en éléments dissous apportés uniquement par l'eau de pluie (influencée par les aérosols marins), est représentée comme référence à partir des données synthétisées par Berner et Berner (1987). Les concentrations en chlorures varient entre 0,36 et 1,69 mmol.l^{-1} pour l'aquifère des alluvions et entre 0,35 et 0,97 mmol.l^{-1} pour l'aquifère de la craie. Les eaux de rivières ont des concentrations comprises entre 0,45 et 1,08 mmol.l^{-1}. Pour les bassins de gravière, prélevés uniquement pour la campagne de basses eaux (novembre 2007), les concentrations en chlorures sont de 0,46 et 0,56 mmol.l^{-1}. Sur le diagramme sodium versus chlorures (Illustration 29a), les points sont majoritairement enrichis en chlorures par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer représentant les apports de chlorures et de sodium amenés par les aérosols marins via les eaux de pluie. En l'absence de dépôts évaporitiques sur la zone d'étude, seule une origine anthropique des chlorures permet d'expliquer cet enrichissement par rapport au sodium. Cette interprétation est compatible avec l'occupation des sols, majoritairement agricole, impliquant l'utilisation d'engrais riches en chlorures. Le point PzSa37 dans l'aquifère des alluvions présente les concentrations les plus élevées en chlorures (1,27 et 1,69 mmol.l^{-1}) et en sodium (0,98 et 0,96 mmol.l^{-1}).

Les concentrations en sulfates varient entre 0,17 et 3,65 mmol.l^{-1} pour l'aquifère des alluvions et entre 0,02 et 0,81 mmol.l^{-1} pour l'aquifère de la craie. Les eaux de rivières ont des concentrations comprises entre 0,25 et 0,43 mmol.l^{-1}. Pour les bassins de gravière, prélevés uniquement pour la campagne de basses eaux (novembre 2007), les concentrations en chlorures sont de 0,06 et 0,10 mmol.l^{-1}. Sur le diagramme sulfates versus chlorures (Illustration 29b), tous les points sont enrichis en sulfates par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer. La présence de sulfates dans les lithologies locales n'est pas documentée mais reste possible sous la forme de minéraux évaporitiques (gypse, anhydrite) au sein des formations carbonatées. Cependant il est également possible, comme pour les chlorures, que les sulfates proviennent du lessivage d'engrais amendés sur les surfaces agricoles. Le point PzSa26 dans l'aquifère des alluvions présente les concentrations les plus élevées en sulfates avec 3,65 et 3,37 mmol.l^{-1}, respectivement pour les campagnes de hautes eaux et de basses eaux.

Les concentrations en nitrates atteignent jusqu'à 1,34 mmol.l^{-1} pour l'aquifère des alluvions et 1,20 mmol.l^{-1} pour l'aquifère de la craie. Les eaux de rivières ont des concentrations comprises entre 0,22 et 0,60 mmol.l^{-1} (Illustration 29c). Les points PzSa21, PzSa02, PzSa65 et PzSc09 présentent des concentrations élevées en nitrates (0,97 à 1,34 mmol.l^{-1}) compatibles avec le fort enrichissement en chlorures, précédemment observé pour ces points (Illustration 29a). Plusieurs points d'eaux souterraines (PzSa16, PzSa26) présentent des concentrations en nitrates faibles ou inférieures aux seuils de détection bien que ces points soient significativement enrichis en chlorures par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer (Illustration 29a). Ce résultat suggère l'intervention possible du processus de dénitrification aboutissant à des concentrations faibles en nitrates bien que ces points soient fortement influencés par les apports anthropiques.

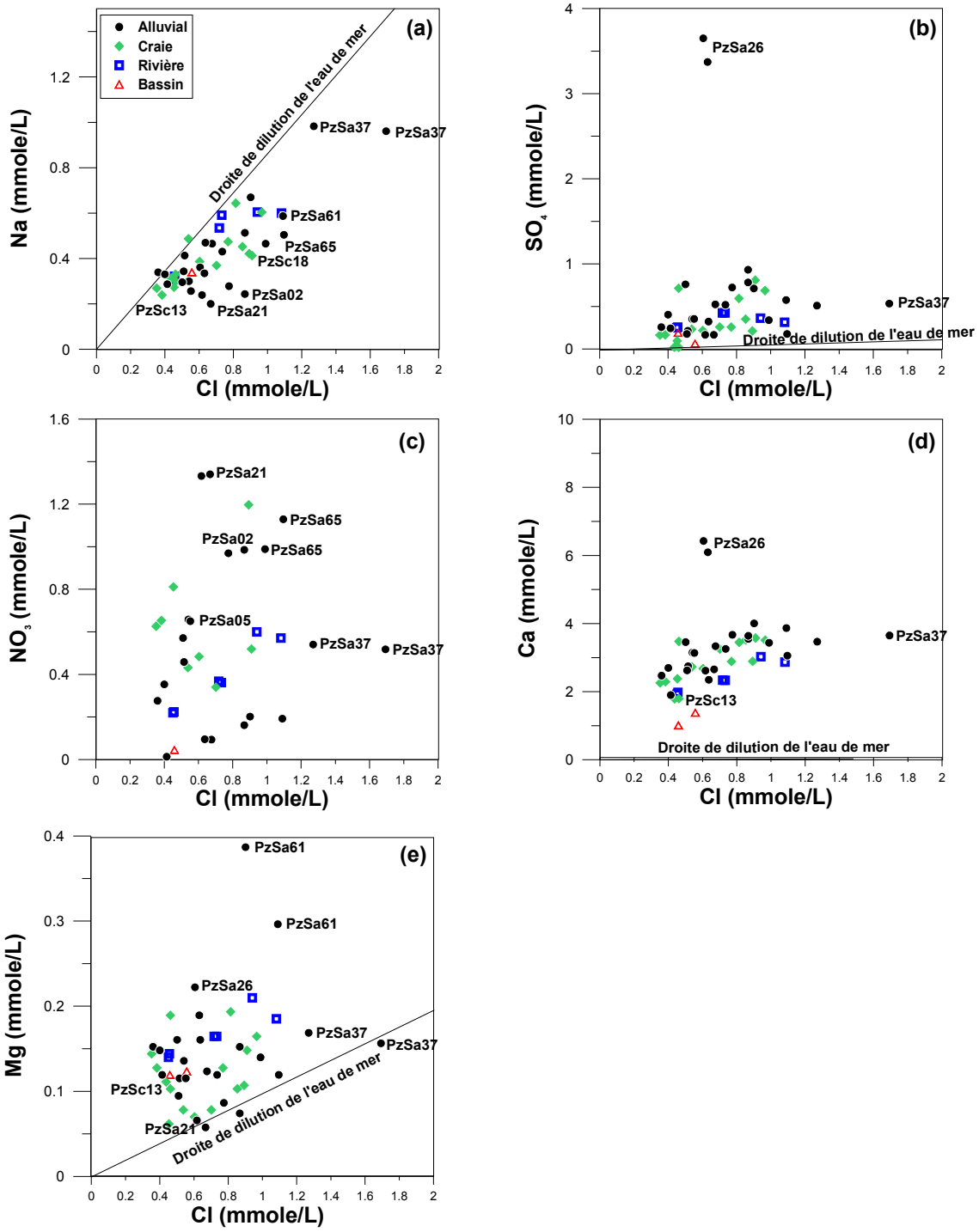


Illustration 29 : Na vs. Cl (a), SO_4 vs. Cl (b), NO_3 vs. Cl (c), Ca vs. Cl (d), Mg vs. Cl (e) pour les eaux de rivières, les souterraines (craie et alluvial) et les eaux des bassins de gravière (bassin) prélevées sur la zone d'étude de la Bassée

Les concentrations en calcium varient entre 1,90 et 6,43 mmol.l^{-1} pour l'aquifère des alluvions et entre 1,79 et 3,58 mmol.l^{-1} pour l'aquifère de la craie. Les eaux de rivières ont des concentrations comprises entre 1,93 et 3,03 mmol.l^{-1}. Pour les bassins de gravière, prélevés uniquement pour la campagne de basses eaux (novembre 2007), les concentrations en calcium sont de 1,01 et 2,38 mmol.l^{-1}. Tous les points se trouvent fortement enrichis en calcium par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer traduisant directement le lessivage de carbonates présents à la fois dans les alluvions, majoritairement constitué de graviers durs du Jurassique, et dans la craie (Crétacé) (Illustration 29d). Une tendance positive vers des concentrations en calcium et chlorures plus élevées s'observe pour l'ensemble des points hormis pour PzSa26 et PzSa37.

Les concentrations en magnésium varient entre 0,06 et 0,39 mmol.l^{-1} pour l'aquifère des alluvions et entre 0,06 et 0,19 mmol.l^{-1} pour l'aquifère de la craie. Les eaux de rivières ont des concentrations comprises entre 0,14 et 0,21 mmol.l^{-1}. Pour les bassins de gravière, prélevés uniquement pour la campagne de basses eaux (novembre 2007), les concentrations en magnésium sont de 0,12 mmol.l^{-1}. Tous les points se trouvent enrichis en magnésium par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer traduisant, comme pour le calcium, le lessivage des formations sédimentaires locales (alluvions et craie) (Illustration 29e). Le point PzSa61 se distingue significativement des autres points par une concentration en magnésium de 0,39 et 0,30 mmol.l^{-1}, respectivement pour les campagnes de hautes eaux et de basses eaux.

Les concentrations en strontium varient entre 2,52 et 7,51 µmol.l^{-1} pour l'aquifère des alluvions et entre 2,09 et 3,81 µmol.l^{-1} pour l'aquifère de la craie. Les eaux de rivières ont des concentrations comprises entre 2,69 et 3,25 µmol.l^{-1}. Le point PzSa26 présente la concentration la plus élevée en strontium (7,51 et 7,19 µmol.l^{-1}). Sur le diagramme strontium versus chlorure (Illustration 30a) il n'existe pas de corrélation franche, ce qui suggère que les concentrations en strontium dissous dans les eaux ne sont pas significativement contrôlées par les apports anthropiques (engrais). En revanche il existe clairement une corrélation positive entre les concentrations en strontium et en calcium (Illustration 30b). Ce résultat suggère que les concentrations en strontium dans les eaux sont majoritairement contrôlées par les interactions eau-roche.

De manière générale, l'aquifère des alluvions et l'aquifère de la craie ne présentent pas des concentrations élémentaires contrastées. La Seine prélevée en amont et en aval de la zone d'étude ainsi que la Voulzie avant sa confluence avec la Seine présentent également des concentrations incluses dans la gamme de variabilité de composition chimique des eaux souterraines. Ainsi la variabilité de concentration observée ne peut être reliée clairement à des différences de lithologie drainée (alluvions ou craie).

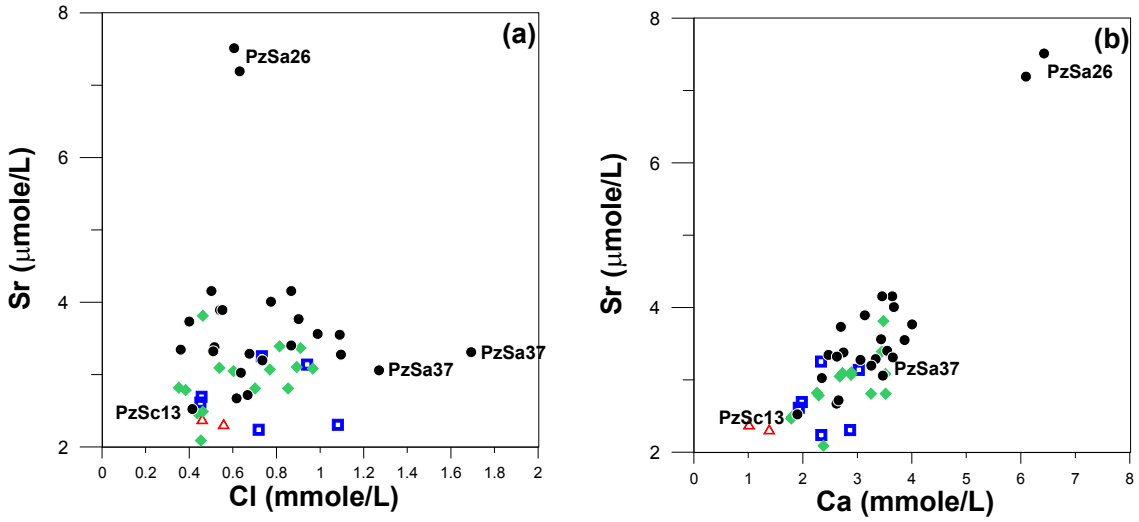


Illustration 30 : Sr vs. Cl (a), Sr vs. Ca (b) pour les eaux de rivières, les souterraines (craie et alluvial) et les eaux des bassins de gravière (Bassin) prélevées sur la zone d'étude de la Bassée

L'évolution des concentrations en chlorures, calcium et strontium est présentée suivant 4 profils spatiaux (2 Nord-sud et 2 Est-ouest, Illustration 31) pour les campagnes de hautes eaux (juin 2007) et de basses eaux (novembre 2007) respectivement dans l'Illustration 32 et l'Illustration 33. Ces profils ont été choisis de telle manière à être globalement perpendiculaires (profils Nord-sud) ou parallèles au cours de la Seine (profils Est-ouest). Le profil Nord-sud 1 comprend PzSa37, PzScH4, PzSa38, PzSa16, PzSa48, PzSa41 et PzSc09 ; le profil Nord-sud 2 comprend PzSc22, PzSc16, PzSa26, PzScH3, PzSa21 et PzSa20. Le profil Est-ouest 1 comprend PzSc11, PzSa02, PzSa05, PzSc16, PzSa37 et PzSa61. Le profil Est-ouest 2 comprend PzSc11, PzSa02, PzSa05, PzSa21, PzScH3, PzSa20, PzSc09 et PzSa65. Suivant ces profils (Illustration 31), aucune tendance liée à la répartition spatiale des points ne se dégage clairement. Seule l'évolution des concentrations en calcium, perpendiculairement à la Seine (profil Nord-sud 1 et 2) montre une baisse des concentrations pour les eaux souterraines prélevées dans le compartiment sud par rapport à la Seine (Illustration 32c).

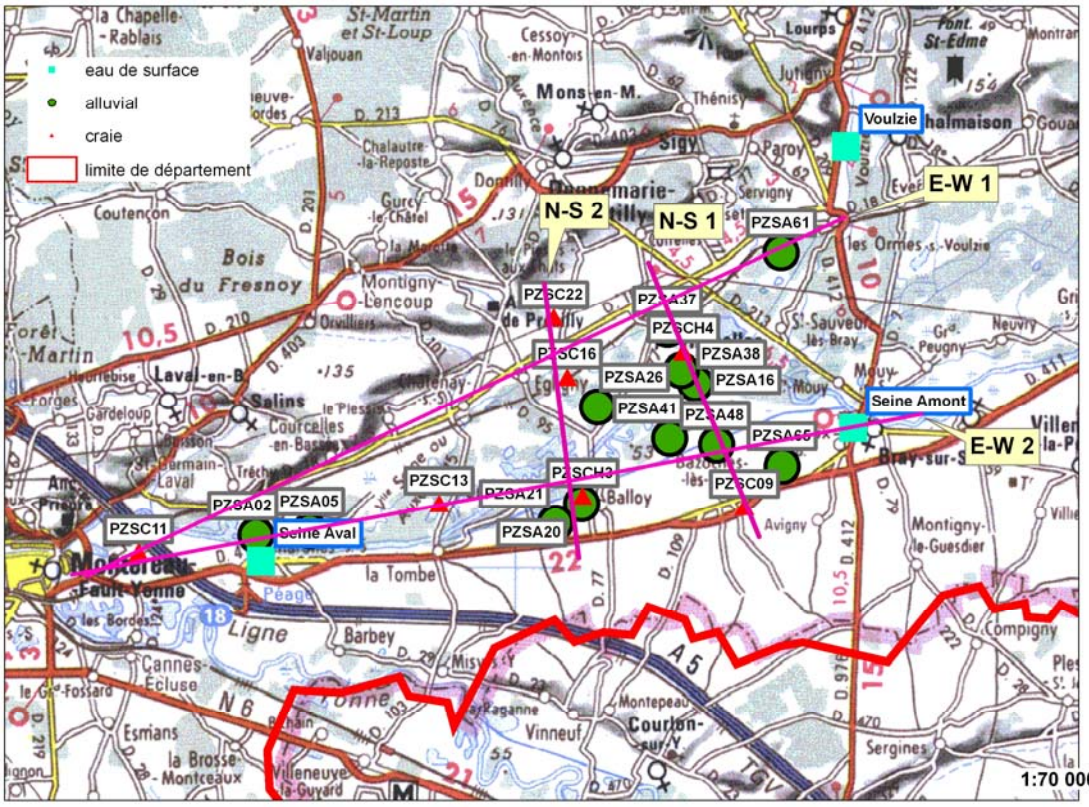


Illustration 31 : Localisation des points de prélèvements de la campagne de juin et novembre 2007 et des profils d'étude

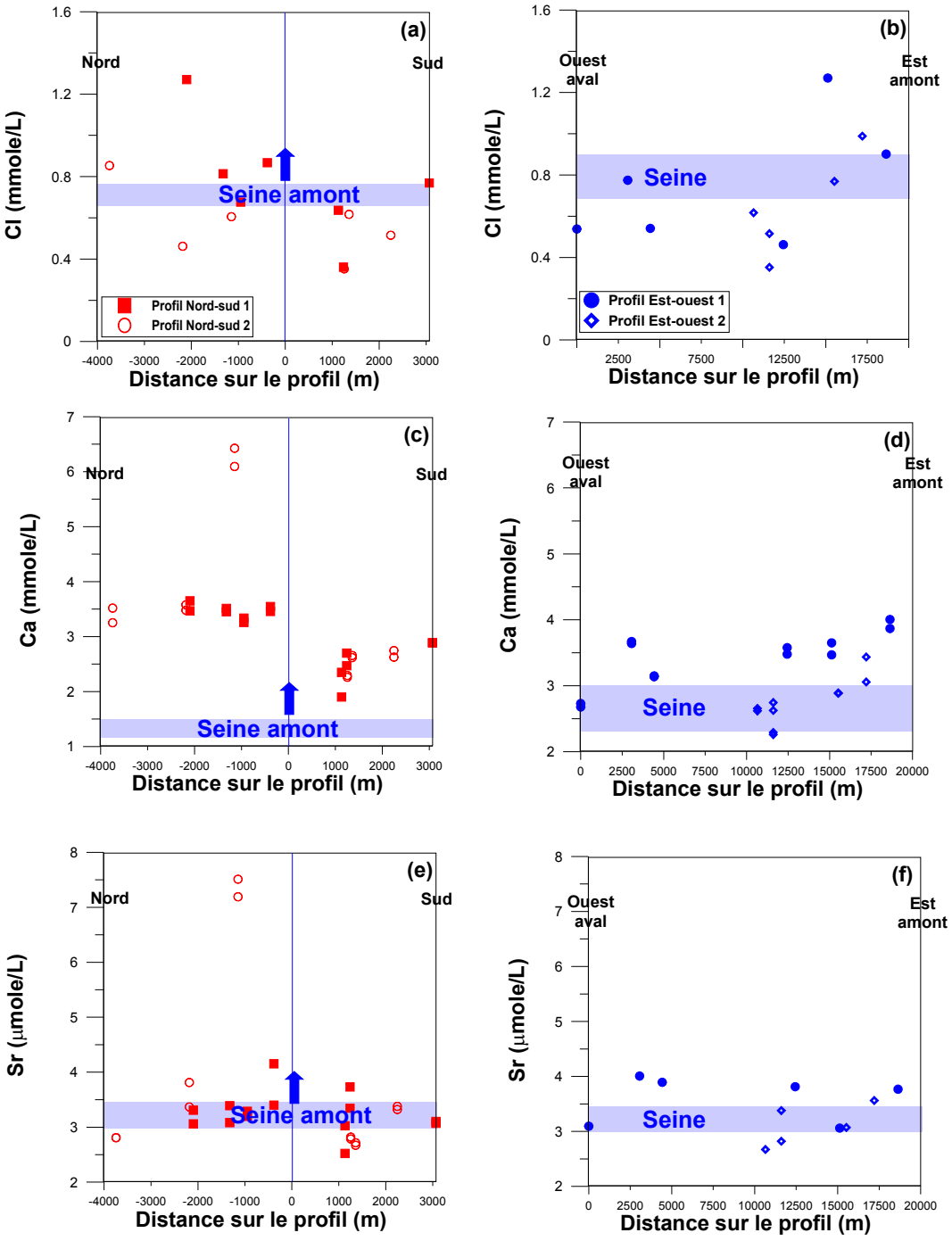


Illustration 32 : Na vs. Cl (a), SO_4 vs. Cl (b), NO_3 vs. Cl (c), Ca vs. Cl (d), Mg vs. Cl (e), Sr vs. Ca (f) pour les eaux souterraines collectées en période de hautes eaux (juin 2007) en fonction des profils étudiés

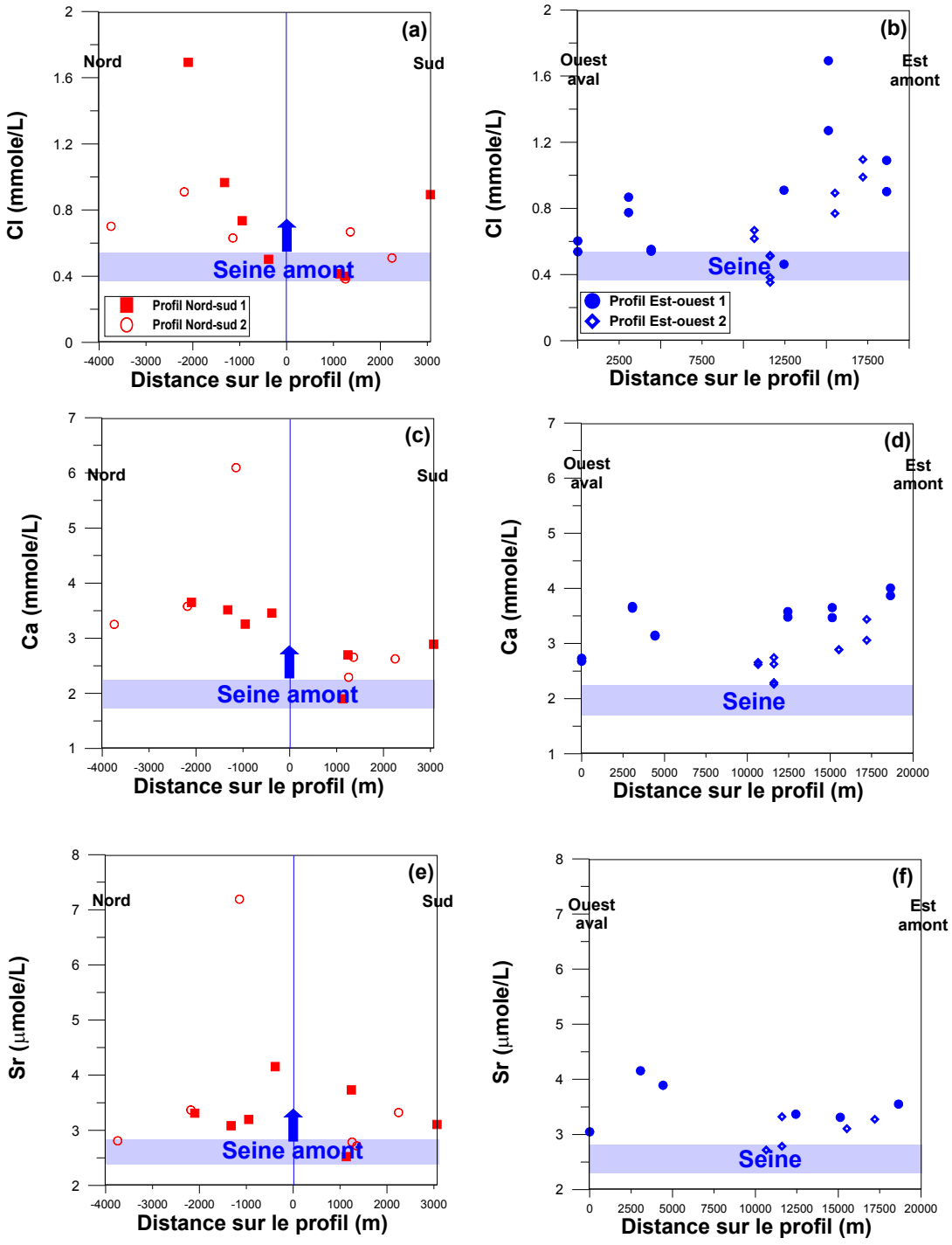


Illustration 33 : Na vs. Cl (a), SO_4 vs. Cl (b), NO_3 vs. Cl (c), Ca vs. Cl (d), Mg vs. Cl (e), Sr vs. Ca (f) pour les eaux souterraines collectées en période de basses eaux (novembre 2007) en fonction des profils étudiés

6.2.4. Rapports élémentaires

Nous avons précédemment mis en évidence l'influence importante de la lithologie sur la composition chimique des eaux de surface et des eaux souterraines. Or pour une même lithologie, en fonction du temps de transit qui conditionne le temps d'interaction eau-roche, du volume d'eau au contact des roches, et de l'évaporation éventuelle, un effet dilution-concentration peut aboutir à des compositions chimiques très différentes. Afin de s'affranchir de ces effets, de nombreux auteurs proposent de normaliser les différents éléments chimiques par rapport au sodium (Négrel et al., 1993 ; Gaillardet et al., 1997 et 1999). Ainsi sur un diagramme binaire, la droite de dilution correspondant à une lithologie donnée se rapporte à un point. Le sodium, couramment utilisé comme élément de référence, provient essentiellement de la dissolution d'aluminosilicates sodiques et avec un degré moindre de la dissolution d'évaporites. Le ratio Mg/Na est reporté en fonction du ratio Ca/Na sur l'Illustration 34. Sur un tel diagramme, le mélange entre 2 pôles source d'éléments dissous est représenté par une droite car le même élément (Na) est utilisé pour la normalisation. Sur la base d'une compilation des compositions disponibles dans la littérature pour 60 des plus grandes rivières mondiales, Gaillardet et al. (1999) attribue les rapports molaires moyens suivant : Ca/Na=0,35$\pm$0.15, Mg/Na=0,24$\pm$0.12, Sr/Na*1000=3$\pm$1 pour le pôle correspondant à l'altération des roches silicatées et Ca/Na=50, Mg/Na=10, Sr/Na*1000=35 pour le pôle correspondant à l'altération des roches carbonatées. Sur l'Illustration 34, les points présentent une composition intermédiaire entre le pôle silicates et le pôle carbonates définis précédemment. Cette répartition des points est donc compatible avec un mélange d'éléments dissous provenant de ces 2 pôles. Pour les eaux de rivières, l'interprétation de cette tendance positive vers des ratios Ca/Na et Mg/Na plus élevés est immédiate en effet la Seine draine dans sa partie amont des roches silicatées et le mélange d'éléments dissous provenant à la fois des roches silicatées et des roches carbonatées a été clairement mis en évidence pour la Seine (Roy, 1996). Ainsi en période de hautes eaux (juin 2007) les ratios Ca/Na et Mg/Na plus élevés pour la Seine en aval qu'en amont rend compte d'une contribution croissante d'éléments dissous provenant des carbonates mis en solution localement. En période de basses eaux (novembre 2007), la Seine amont et aval présentent des ratios Ca/Na et Mg/Na similaires, témoignant d'une augmentation de la proportion d'éléments dissous provenant des roches carbonatées entre la période de hautes eaux et de basses eaux. Par voie de conséquence, ce résultat implique aussi une plus faible contribution d'éléments dissous provenant de l'altération des roches silicatées en amont du bassin de la Seine en période de basses eaux. Pour les eaux souterraines, compte tenu de la lithologie des niveaux aquifères étudiés (alluvions carbonatés et craie), le pôle silicate intervenant dans ce mélange correspond vraisemblablement à la fraction argileuse (silicates) des roches carbonatées locales. Sur l'Illustration 34, il n'existe pas de différence significative de ratio Ca/Na et Mg/Na entre les eaux de l'aquifère des alluvions et celles de l'aquifère de la craie, quelque soit la campagne de prélèvement étudiée (juin et novembre 2007).

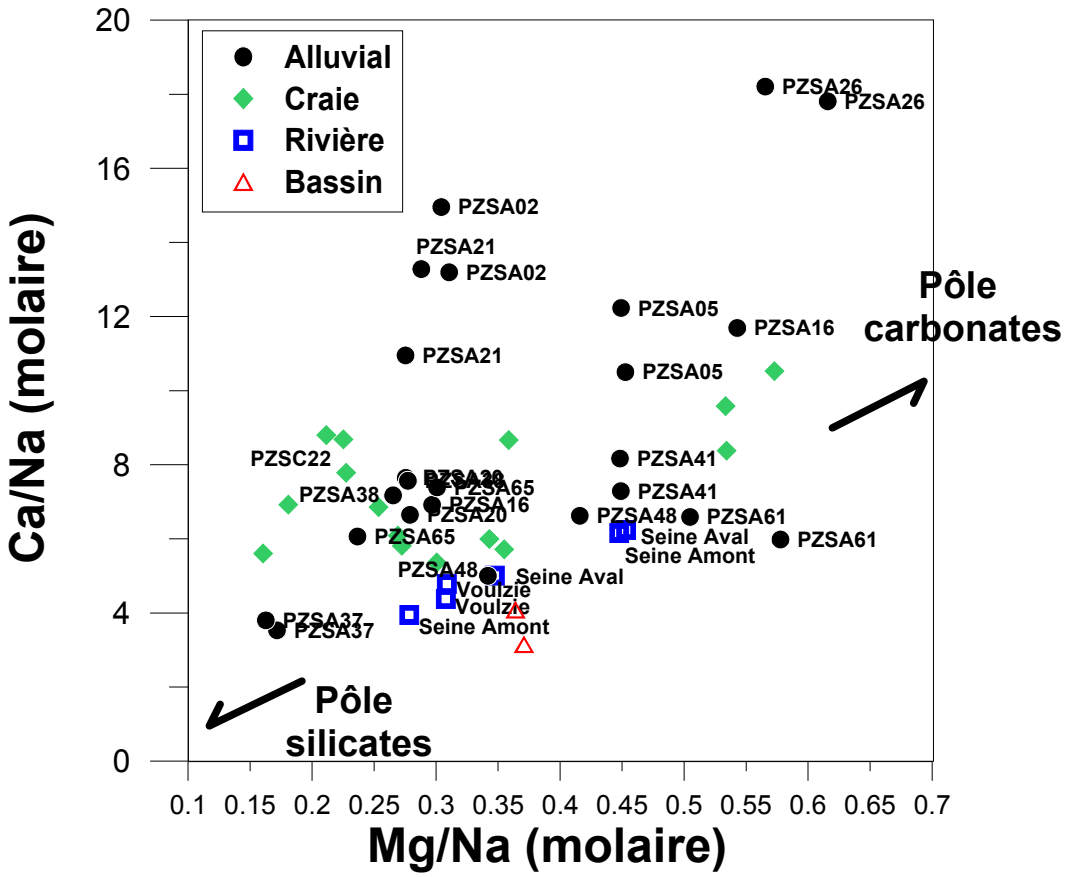


Illustration 34 : Ca/Na vs. Mg/Na pour les eaux de rivières, les eaux souterraines (craie et alluvions) et les eaux des bassins de gravière (Bassin) prélevées sur la zone d'étude de la Bassée

6.3. APPROCHE ISOTOPIQUE

6.3.1. Isotopes stables de la molécule d'eau

Les compositions isotopiques δ^2H et $\delta^{18}O$ dans les eaux souterraines, mesurées pour les deux campagnes de prélèvement, sont comprises dans la gamme -46 à -34‰ et -6,9 à -4,3‰ respectivement pour l'aquifère des alluvions et -47 à -25‰ et -7,1 à -2,4‰ respectivement pour l'aquifère de la craie. Pour les eaux de rivières les compositions isotopiques δ^2H and $\delta^{18}O$ sont comprises respectivement entre -44 et -42‰ et entre -6,6 à -6,1‰. Les eaux des bassins de gravière prélevées en novembre 2007 présentent des compositions isotopiques δ^2H and $\delta^{18}O$ respectivement de -31 et -36‰ et de -3,7 et -4,9‰. Sur le diagramme représentant δ^2H vs. $\delta^{18}O$ (Illustration 35), la majorité des points se répartissent suivant la droite météorique locale (LMWL) pour les précipitations collectée à Orléans (120 km au sud-ouest de la zone d'étude, données IAEA/WMO, 2005). Ceci traduit une origine majoritairement météorique pour ces eaux en l'absence d'évaporation significative. Cependant quelques points dans l'aquifère

des alluvions (PzSa26 et PzSa38) et dans l'aquifère de la craie (PzSc13 et PzSc16) et les eaux des bassins de gravière (prélevés en novembre 2007) se trouvent répartis sur une droite de pente inférieure à la droite des eaux météoriques. Ce résultat témoigne clairement de l'évaporation de ces eaux, processus induisant un fractionnement des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène de la molécule d'eau. Les bassins de gravière constituent des systèmes où le renouvellement de l'eau reste limité (système quasi-clos) principalement rechargée par les eaux souterraines et les pluies et où l'évaporation est favorisée. Ainsi il semble vraisemblable que le fractionnement des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène des eaux, sur la zone d'étude de la Bassée, ait lieu au niveau de ces bassins. Les eaux souterraines pourraient alors intégrer ponctuellement de l'eau provenant des bassins de gravière non réaménagés ce qui permettrait d'expliquer le fractionnement isotopique des eaux prélevées dans l'aquifère des alluvions en PzSa26 et PzSa38 et de l'aquifère de la craie en PzSc16. L'infiltration des eaux se ferait principalement de manière horizontale au niveau des bords des bassins de gravières. Cette interprétation est compatible avec la localisation de ces piézomètres, à proximité des bassins de gravière. Ces points sont en rive droite de la Seine et présentent des conditions réductrices qui confirment que l'infiltration n'est pas verticale mais bien horizontal sous des niveaux argileux. Les eaux de l'aquifère de la craie prélevée en PzSc13 sont les plus évaporées pour les campagnes de prélèvement réalisées. La forte variabilité attendue pour les signatures isotopiques en H et O des eaux de bassin de gravière (seul deux d'entre eux ont été échantillonnés, Illustration 4), avec des signatures isotopiques qui pourraient être encore plus fractionnées que celles de PzSc13, permettrait également d'expliquer la signature isotopique de PzSc13 comme issue d'un mélange entre des eaux souterraines et des eaux de bassin de gravière évaporées. Ainsi l'infiltration des eaux des bassins de gravière en équilibre dynamique avec les aquifères et éventuellement des bras morts de la Seine (noues), est clairement mise en évidence au niveau des points PzSa26, PzSa38, PzSc13 et PzSc16. De plus vis-à-vis des concentrations en éléments dissous, le point PzSc13 présente parmi les concentrations les plus faibles (Illustration 29), ce qui reste compatible avec une contribution importante d'eaux de surface pour ce point (eau de pluie et déversement des eaux de rivière dans les bassins de gravière ou arrivée mixte d'eau de rivière et d'eau de gravières).

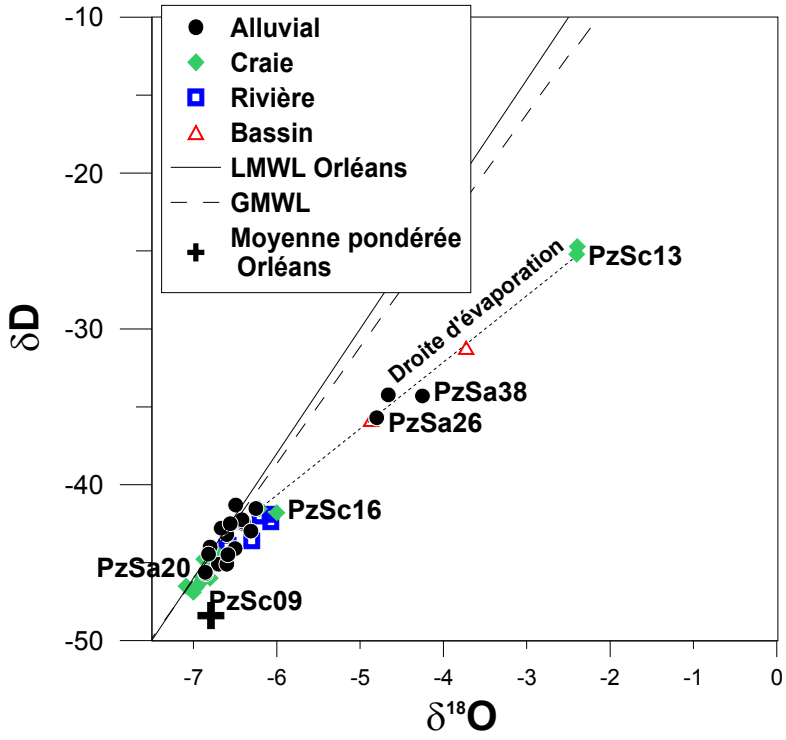


Illustration 35 : δD (δ^2H) vs. δ^{18}O ‰ vs VSMOW

(LMWL Orléans : droite météorique locale calculée pour la station de suivi d'Orléans ; GMWL : droite météorique mondiale)

6.3.2. Isotopes du strontium

Les compositions isotopiques mesurées présentent une variabilité significative : le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ varie de 0,70778 à 0,70835 pour l'aquifère des alluvions, de 0,70780 à 0,70858 pour l'aquifère de la craie et de 0,70773 à 0,70828 pour les eaux de rivières. Pour les eaux de bassin de gravière, les compositions isotopiques en Sr mesurées sont de $^{87}Sr/^{86}Sr$=0,70812 et 0,70782. Ces gammes de compositions isotopiques sont compatibles avec la gamme attendue pour les alluvions majoritairement carbonatés d'âge jurassique ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7067 à 0,7078) et pour la craie d'âge crétacé ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7072 à 0,7080) (Koepnick et al., 1985, 1990). Par ailleurs les valeurs mesurées pour l'aquifère de la craie dans cette étude sont également compatibles avec la gamme de valeurs obtenues pour cet aquifère dans la Somme (Négrel et Petelet-Giraud, 2005) et reportée sur l'Illustration 36. Néanmoins il est important de noter que les valeurs mesurées dans cette étude restent globalement plus élevées que celles décrites dans la littérature (Koepnick et al., 1985, 1990 ; Négrel et Petelet-Giraud, 2005). Ce résultat implique la contribution d'une autre source de strontium que celle des carbonates et appuie encore davantage l'hypothèse d'une contribution d'un pôle silicate, précédemment discutée au regard des rapports élémentaires Ca/Na et Mg/Na (Illustration 34). Sur le diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. 1/Sr (Illustration 36a), les points se répartissent globalement au sein d'un triangle dont les pôles sont caractérisés par (1)

$^{87}Sr/^{86}Sr$ faible et teneur en Sr élevée, (2) $^{87}Sr/^{86}Sr$ élevé et teneur en Sr intermédiaire et (3) $^{87}Sr/^{86}Sr$ faible et teneur en Sr faible. Le pôle 1 présente la signature suivante : $^{87}Sr/^{86}Sr$=0,7076 et Sr=50 µmol.l^{-1} ; le pôle 2 : $^{87}Sr/^{86}Sr$=0,7086 et Sr=2,8 µmol.l^{-1} ; le pôle 3 : $^{87}Sr/^{86}Sr$=0,70785 et Sr=1,8 µmol.l^{-1}.

Le pôle 1 est proche du point PzSa26, avec des valeurs $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,70792 et 0,70796) et des concentrations élevées en Sr (7,51 et 7,19 µmol.l^{-1}) compatibles avec la contribution importante de Sr provenant de la dissolution de carbonates. Ce résultat est en totale adéquation avec les rapports Ca/Na et Mg/Na les plus élevés mesurés pour le point PzSa26 et proche du pôle carbonate précédemment discuté à partir de l'Illustration 34. De plus la signature isotopique en Sr du pôle 1 ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0,7078) est compatible avec la gamme de composition attendue pour les roches carbonatées d'âge jurassique et crétacé ($^{87}Sr/^{86}Sr$ =0,7067 à 0,7080 ; Koepnick et al., 1985, 1990) et suggère donc que ce pôle correspond à du Sr provenant de la dissolution de carbonates.

Le pôle 2 est proche des points PzSc22 et PzSa37. Les points PzSc22 et PzSa37 sont les plus radiogéniques (valeurs $^{87}Sr/^{86}Sr$ les plus élevées), ce qui suggère une contribution importante de Sr provenant de la phase silicatée des carbonates. Ce résultat est en totale adéquation avec les rapports Ca/Na et Mg/Na proches du pôle silicates observés pour ces points et précédemment discuté à partir de l'Illustration 34. Ainsi le pôle 2 semble correspondre à l'altération de la phase silicatée des carbonates.

Le pôle 3 est proche des eaux de rivières, des eaux des bassins de gravière et des points PzSa48 et PzSc13. Le point PzSa48 a été précédemment identifié comme fortement contrôlé par l'infiltration d'eaux des bassins de gravière dans lesquels sont susceptibles de se déverser les eaux de rivières de la Seine et de la Voulzie. Les eaux de la Seine analysées en amont de la zone d'étude par Roy (1996) donnent des compositions isotopiques en Sr comprises entre 0,70777 et 0,70793 (Illustration 36) également proches de la composition chimique et isotopique du pôle 3. Ainsi le pôle 3 pourrait correspondre à la contribution d'éléments dissous provenant des eaux de rivières et/ou des eaux des bassins de gravière.

Sur le diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. Ca/Sr (Illustration 36b), on observe une corrélation positive entre les compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ et le rapport molaire Ca/Sr pour l'ensemble des points investigués lors des deux campagnes de prélèvement. Les eaux de rivières de la Seine présentent les compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ et les rapports molaires Ca/Sr les plus faibles ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0,70773 à 0,70778 et Ca/Sr=714 à 964). Les eaux des bassins de gravière prélevés en novembre 2007 présentent également des rapports molaires Ca/Sr faibles (424 et 597) associés à des compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ faibles (respectivement 0,70793 et 0,70782). A l'inverse les compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ et les rapports molaires Ca/Sr les plus élevés sont observés pour les eaux souterraines prélevées aux points PzSc22 et PzSa37 ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0,70832 à 0,70858 et Ca/Sr=1103 à 1253). Sur le diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. Ca/Sr comme sur le diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. 1/Sr (Illustration 36), il n'existe pas de discrimination de la composition chimique des eaux souterraines en fonction de leur appartenance à l'un ou l'autre aquifère. C'est pour cette raison que la composition chimique de ces eaux souterraines est discutée par la suite au regard de la répartition spatiale des points de

prélèvement par rapport aux rivières présentes sur la zone d'étude et non pas aquifère par aquifère. De plus les compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ et les rapports molaires Ca/Sr apparaissent pertinents pour discriminer les eaux de surface et les eaux souterraines.

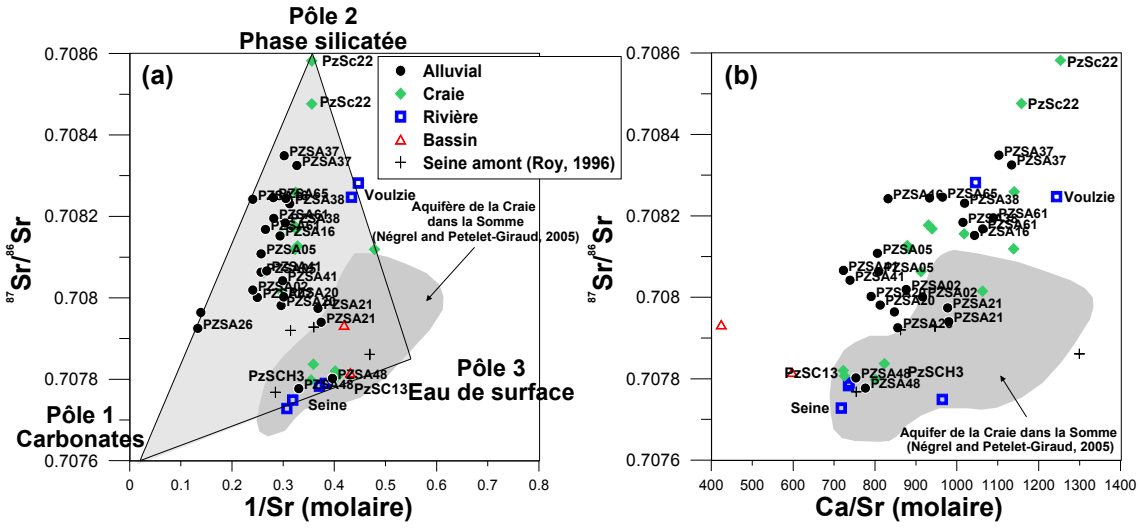


Illustration 36 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. 1/Sr (a), $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. Ca/Sr (b)

Afin de discuter des éventuelles relations nappe-rivières sur la zone d'étude, les rapports Ca/Sr et les compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ ont été reportées suivant des profils (1) nord-sud, en considérant la distance des points de prélèvements des eaux souterraines par rapport au lit de la Seine (2) est-ouest, en considérant la distance des points de prélèvements des eaux souterraines par rapport au point PzSc11 situé en aval de la zone d'étude (Illustration 31). Les points appartenant à ces différents profils, décrits précédemment, sont reportés sur l'Illustration 37 pour la campagne de hautes eaux (juin 2007) et sur l'Illustration 38 pour la campagne de basses eaux (novembre 2007). Pour les profils Nord-sud, perpendiculaires au lit de la Seine, on observe une décroissance significative des rapports Ca/Sr (Illustration 37a et Illustration 38a) et des compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ (Illustration 37b et Illustration 38b) au fur et à mesure que l'on se rapproche du lit de la Seine. Compte tenu des valeurs mesurées pour la Seine en amont de la zone d'étude où sont répartis ces 2 profils (Ca/Sr= 717 et 735 ; $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,70773 et 0,70778, respectivement pour les campagnes de hautes eaux et de basses eaux), cette forte décroissance pour les eaux souterraines suggère la contribution croissante des eaux de la Seine aux aquifères au fur et à mesure que l'on se rapproche du lit de la rivière. De plus le rapport Ca/Sr (1139) et la signature isotopique en Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,70812) du point AEP « La Chapelle » dans l'aquifère de la craie, situé à une distance importante du lit de la Seine (10 km au Nord de la Seine, Illustration 31), sont significativement supérieurs à ceux de la Seine et des eaux souterraines prélevées à proximité du lit de la Seine (points PZSa48, PzSa41, PzSch3, PzSa26, PZSa21, PzSa20 et PzSa16). Ce résultat appuie donc également que le rapport Ca/Sr et la signature isotopique en Sr sur la zone d'étude de la Bassée permettent de tracer la contribution des eaux de surface à l'alimentation des aquifères des alluvions et de la craie. Cette contribution semble affecter de manière globalement

équivalente l'aquifère des alluvions et l'aquifère de la craie. Les traceurs étudiés ici, le rapport Ca/Sr et la signature isotopique en Sr, viennent donc confirmer l'interprétation formulée précédemment pour déterminer l'origine du pôle 3 sur l'Illustration 36a. En effet sur l'Illustration 37 et l'Illustration 38 les points PzSch3, PzSa48 et PzSc13, points les plus proches du pôle 3 sur l'Illustration 36a, sont les points qui intègrent la proportion la plus importante d'eau ayant une composition chimique proche de celle de la Seine. Ainsi l'identification du pôle 3 comme représentant la contribution d'eaux de rivière de la Seine aux eaux souterraines semble robuste. Cette infiltration d'eaux de rivières s'effectue soit directement à proximité du lit de la Seine soit au niveau des bassins de gravière via un temps de séjour plus ou moins long dans ces bassins.

Pour les profils est-ouest, suivant le cours de la Seine, on observe une décroissance significative des rapports Ca/Sr (Illustration 37c et Illustration 38c) et des compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ (Illustration 37d et Illustration 38d) d'amont en aval. Pour les eaux de la Seine prélevées en juin 2007 on observe une variabilité significative du rapport Ca/Sr entre l'amont (Ca/Sr = 717) et l'aval (Ca/Sr = 964) contrairement à la composition isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ qui varie très peu (0,70773 à 0,70775). En revanche pour la campagne de basses eaux (novembre 2007), entre l'amont et l'aval la Seine présente des rapports Ca/Sr (735 et 736) et des compositions isotopiques en Sr (0,70778 et 0,70779) relativement homogène. La répartition spatiale des points sur les 2 profils Est-ouest considérés aboutit au suivi de l'évolution spatiale amont/aval (par rapport à l'écoulement de la Seine) de la composition des eaux souterraines mais implique également un rapprochement des points de prélèvement d'eaux souterraines par rapport au lit de la Seine. Les points situés les plus en amont et éloignés du lit de la Seine (PzSa61, PzSa37, PzSc09 et PzSa65) ont les rapports Ca/Sr (930 à 1134) et les compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,70817 à 0,70835) les plus élevés par rapport à la composition de la Seine. Au contraire les points situés les plus en aval et proche de la Seine (PzSc11 et PzSa02) ont des rapports Ca/Sr (876 à 916) proches de la composition de la Seine en aval. Par ailleurs les compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesurée pour PzSCH3 (0,70780 et 0,70784) est également proche de celle de la Seine. Ainsi, là encore, les rapports Ca/Sr et les compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ suggèrent une contribution plus importante des eaux de surface aux eaux souterraines au fur et à mesure que l'on se rapproche du lit de la Seine.

Entre la Seine amont et la Seine aval, les concentrations en Sr (2,61 à 3,25 $\mu mol.l^{-1}$) et les compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,70773 à 0,70775) varient peu. Ainsi l'augmentation du rapport Ca/Sr entre l'amont et l'aval pour la campagne de hautes eaux (juin 2007) est imputable majoritairement à des apports de calcium, se traduisant par une augmentation des concentrations de 2,33 à 3,02 $mmol.l^{-1}$. En période de basses eaux, les variations du rapport Ca/Sr ne sont pas significatives (735 et 736 respectivement pour l'amont et l'aval de la Seine). Il est possible que cette augmentation du rapport Ca/Sr en période de hautes eaux entre l'amont et l'aval de la Seine sur la zone d'étude puisse traduire une contribution des eaux souterraines aux eaux de surface. En effet les aquifères des alluvions et de la craie présentent des rapports Ca/Sr beaucoup plus élevés (>1100) que celui de la Seine amont (≈700), ceci pour des compositions isotopiques en Sr relativement similaires. En revanche cette possible contribution des eaux souterraines ne semble pas affecter les eaux de la Seine en période de basses eaux.

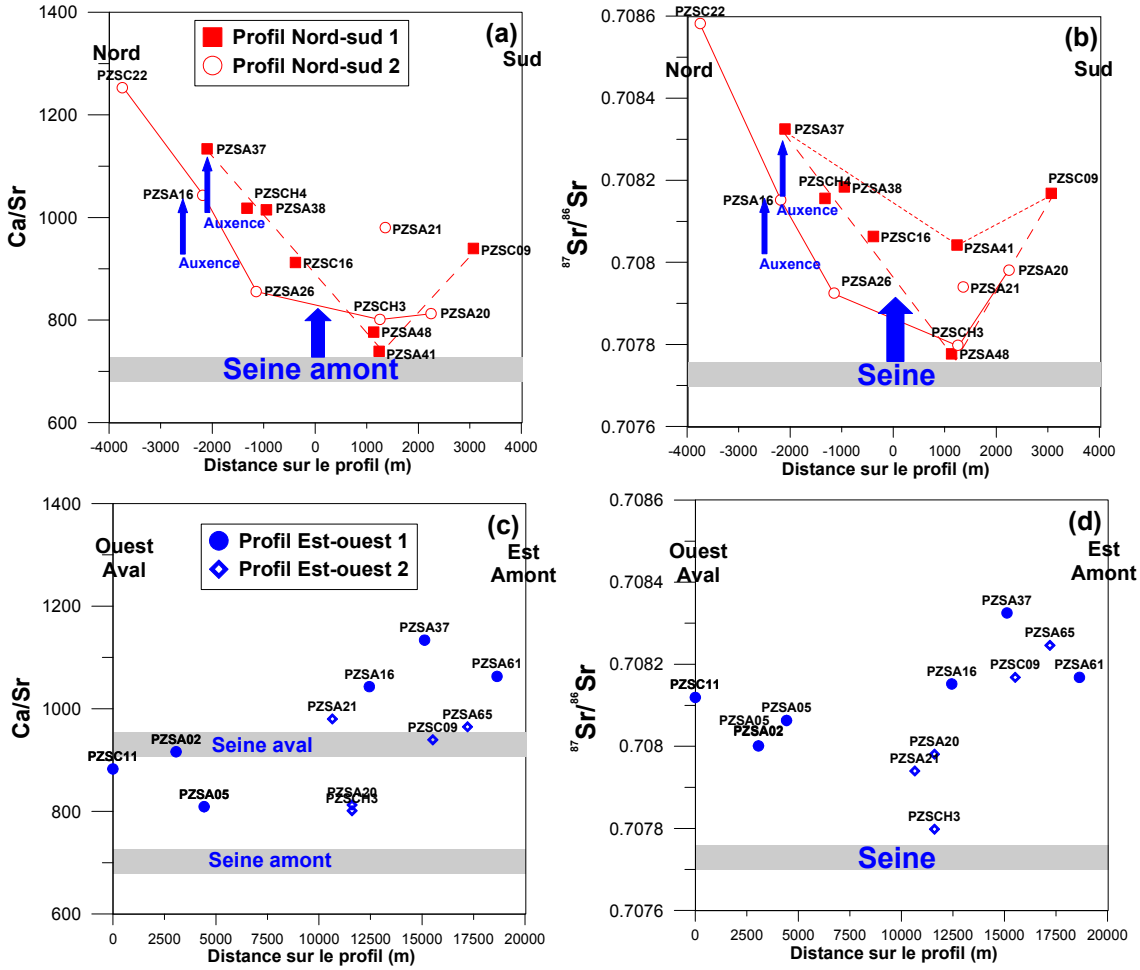


Illustration 37 : Ca/Sr (a) et $^{87}Sr/^{86}Sr$ (b) vs. distance sur les profils Nord-sud ; Ca/Sr (c) et $^{87}Sr/^{86}Sr$ (d) vs. distance sur les profils est-ouest pour la campagne de hautes eaux (juin 2007)

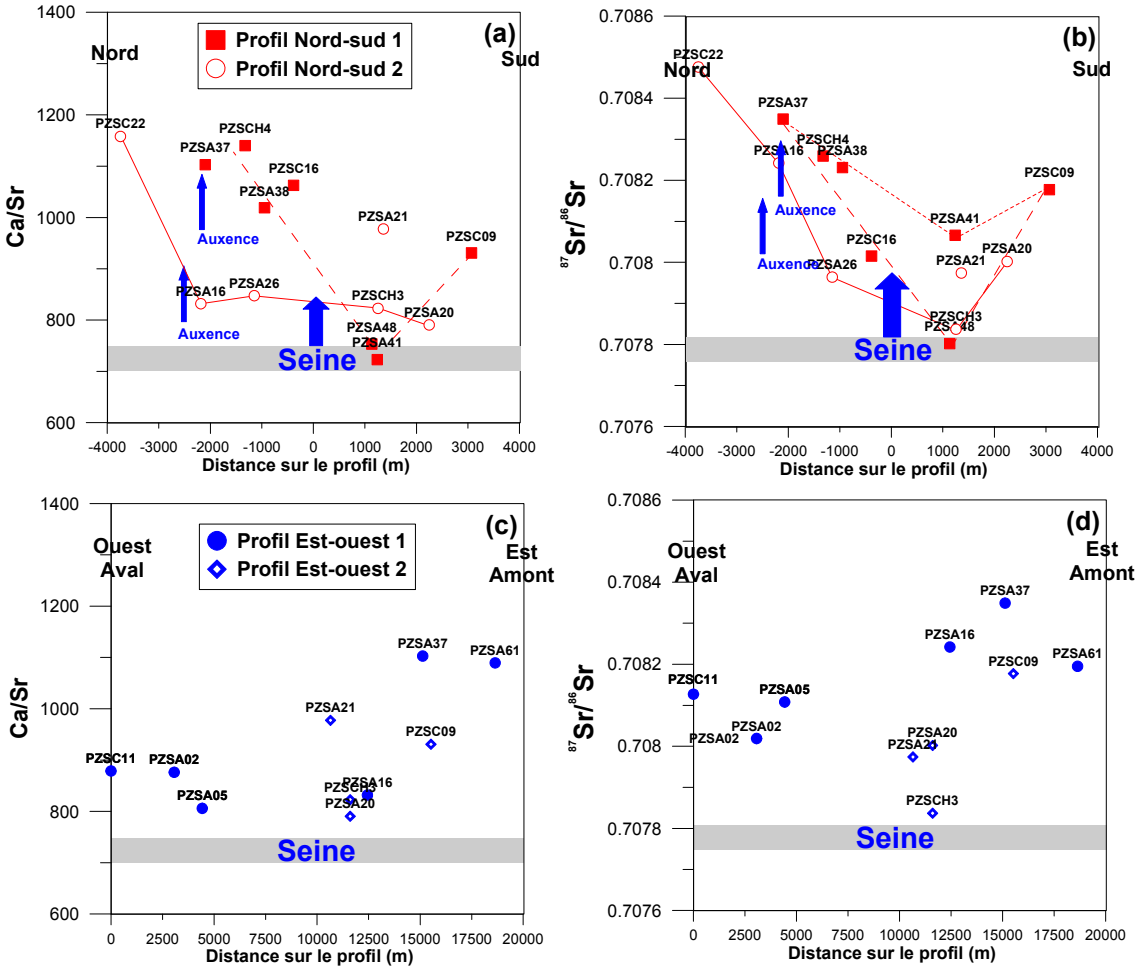


Illustration 38 : Ca/Sr (a) et $^{87}Sr/^{86}Sr$ (b) vs. distance sur les profils Nord-sud ; Ca/Sr (c) et $^{87}Sr/^{86}Sr$ (d) vs. distance sur les profils Est-ouest pour la campagne de basses eaux (novembre 2007, basses eaux)

6.3.3. Estimation de la contribution des eaux de surface aux eaux souterraines

L'identification des différents pôles source de Sr sur la zone d'étude (phase silicatée des carbonates, carbonates, eaux de surface ; Illustration 36) permet de proposer une estimation de la part de Sr provenant de la contribution des eaux de surface aux eaux souterraines. Pour cela la méthode permettant le calcul en terme de bilan de masse proposée par Langmuir (1978) a été utilisée. Pour le point PzSa48, intégrant la plus grande proportion de Sr des eaux de surface, cette proportion peut aller jusqu'à plus de 90%. Pour les points PZSa21, PzSa20 et PzSa41, cette proportion est comprise entre 50 et 80%. Pour les autres points cette contribution est inférieure à 50% avec un minimum atteint pour les points PzSc22 et PzSa26 (<10%).

6.3.4. Variations temporelles

Pour les deux campagnes de prélèvement considérées (hautes eaux/basses eaux), des comportements similaires on été observés pour les eaux souterraines, à savoir une contribution croissante des eaux de surface au fur et à mesure que l'on se rapproche du lit de la Seine. En revanche seulement en période de hautes eaux, les eaux de la Seine semblent intégrer une proportion non négligeable d'eaux souterraines.

Les concentrations obtenues pour ces 2 campagnes (juin et novembre 2007) sont directement comparées sur l'Illustration 39. La droite de pente 1 :1 représente un état de composition identique, les points situés sur cette droite n'ont pas de variation de composition chimique ou isotopique significative entre les deux campagnes de prélèvement. Pour les rapports molaires Ca/Sr et Mg/Na (Illustration 39a et b), seuls les points PzSa16, PzSc22, PzSa48, PzSc16, PzSch4, PzSa61 et PzSa26 s'écartent de la droite de pente 1 :1 ce qui suggère que la source d'éléments dissous pour ces eaux souterraines varie entre les deux campagnes de prélèvement. Les points PzSc16 et PzSch4 présentent un rapport Ca/Sr plus faible pour la campagne de hautes eaux ce qui pourrait correspondre à une plus grande contribution des eaux de la Seine aux eaux souterraines en juin 2007. Inversement les points PzSc22 et PzSc16 semblent présenter une plus grande contribution des eaux de la Seine en novembre 2007. Les points PzSc16, PzSa61 et Pzsa26 présentent un rapport Mg/Na plus élevé pour la campagne de hautes eaux ce qui pourrait correspondre à une plus grande contribution du pôle carbonates pendant cette période (Illustration 34). A l'inverse les points PzSa16 et PzSa48 présentent un rapport Mg/Na plus faible pour la campagne de hautes eaux ce qui pourrait correspondre à une plus grande contribution du pôle silicates pendant cette période (Illustration 34).

Pour les compositions isotopiques H et O des eaux souterraines (Illustration 39c et d), seul le point PzSa38 présente une variation saisonnière significative. La précédente discussion sur les compositions isotopiques H et O a montré que les eaux souterraines prélevées en PzSa38 intègrent des eaux évaporées provenant vraisemblablement des eaux des bassins de gravière. Ainsi la composition $\delta^{18}O$ plus élevée observée en PzSa38 pour la campagne de basses eaux peut correspondre soit à une infiltration plus importante des eaux de bassin de gravière, soit à une signature isotopique $\delta^{18}O$ plus élevée des eaux de bassin de gravière pendant cette période (en effet les eaux de bassin de gravière n'ont été échantillonnées que pour une campagne de prélèvement, or en période de basses eaux une évaporation plus importante des eaux de ces bassins est attendue).

Pour la composition isotopique en Sr des eaux souterraines (Illustration 39e), excepté le point PzSc22, tous les points présentent des valeurs $^{87}Sr/^{86}Sr$ globalement plus élevées pour la campagne de basses eaux que pour la campagne de hautes eaux. Pour les points PzSc22, PzSch4 et Pzsa16 la variabilité saisonnière de composition isotopique en Sr est importante alors que pour les autres points cette variabilité est proche de l'erreur analytique des mesures de compositions $^{87}Sr/^{86}Sr$. Replacés sur un diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. 1/Sr (Illustration 40), entre la campagne de hautes eaux et de basses eaux, les eaux souterraines échantillonnées dans l'aquifère des alluvions

présentent globalement une baisse de la proportion d'éléments dissous provenant du pôle 3 « eau de surface » (excepté pour le point PzSa48). Ce qui semble suggérer que l'infiltration des eaux de surface vers les eaux souterraines semble moins prononcée en période de basses eaux que de hautes eaux. La diminution de cette contribution d'eau de surface aux eaux souterraines est la plus importante pour le point PzSa16, cependant cette interprétation n'est pas compatible avec la baisse conjointe du rapport Ca/Sr entre les campagnes de hautes eaux et de basses eaux (Illustration 39a). Pour le point PzSch4, l'importante diminution de la contribution d'eau de surface pour la campagne de basses eaux observée à partir du diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. 1/Sr (Illustration 40) est compatible avec l'augmentation du rapport Ca/Sr entre les 2 campagnes de prélèvement. Pour le point PzSa38, la baisse de la contribution des eaux de surface pour la campagne de basses eaux, suggérée sur le diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. 1/Sr (Illustration 40), n'est pas compatible avec l'hypothèse d'une augmentation de la contribution des eaux de bassins de gravière formulée précédemment à partir de la composition isotopique $\delta^{18}O$. Pour ce point, la deuxième hypothèse précédemment considérée, celle d'une contribution d'eau de bassin de gravière plus ou moins évaporée suivant la campagne d'échantillonnage, semble donc la plus vraisemblable. Pour le point PzSa48, on observe une augmentation à la fois du rapport 1/Sr (0,33 à 0,40) et de la composition isotopique en Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0,70778 et 0,70780) entre les campagnes de hautes eaux et de basses eaux. Entre ces 2 campagnes on observe également une augmentation du rapport 1/Sr et de la composition isotopique en Sr de la Seine (Illustration 40). Or le point PzSa48 a été démontré précédemment comme intégrant la plus forte proportion d'eau de surface (Illustration 37 et Illustration 38), il est donc justifié de penser que les augmentations observées pour ce point (Illustration 40) s'expliquent simplement par le suivi de l'évolution de la composition chimique des eaux de la Seine entre les deux campagnes. Pour les points PzSa61 et PzSa26, une contribution plus forte du pôle 2 « phase silicatée » est observée pour la campagne de basses eaux d'après l'Illustration 40. Ce résultat est en accord avec la baisse du rapport Mg/Na (Illustration 39b) précédemment discutée pour ces points pour la campagne de basses eaux.

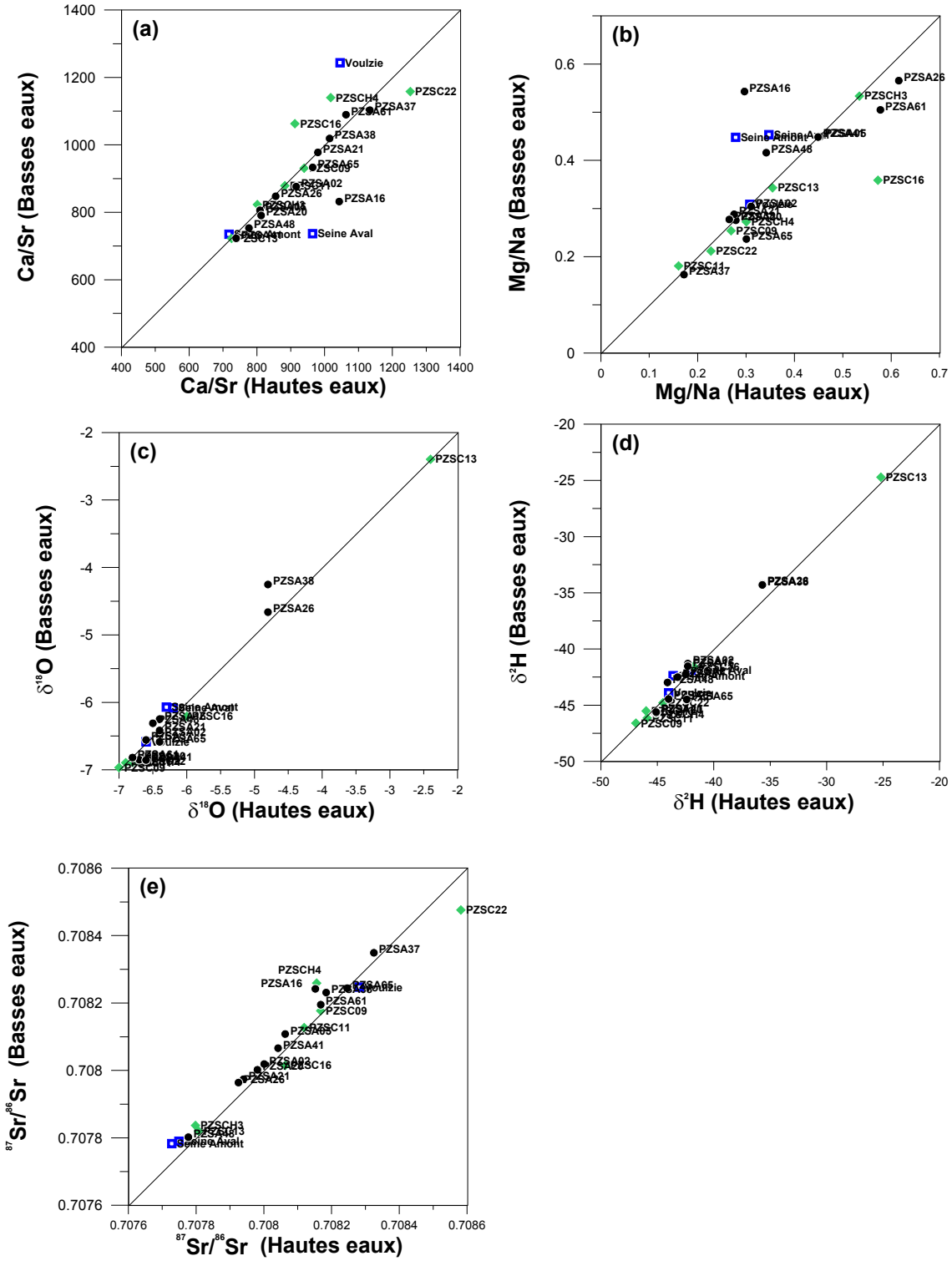


Illustration 39 : Variations temporelles du rapport molaire Ca/Sr (a), des signatures isotopiques δ2H (b), δ18O (c) et $^{87}Sr/^{86}Sr$ (d) antre les campagnes de hautes eaux (juin 2007) et de basses eaux (novembre 2007)

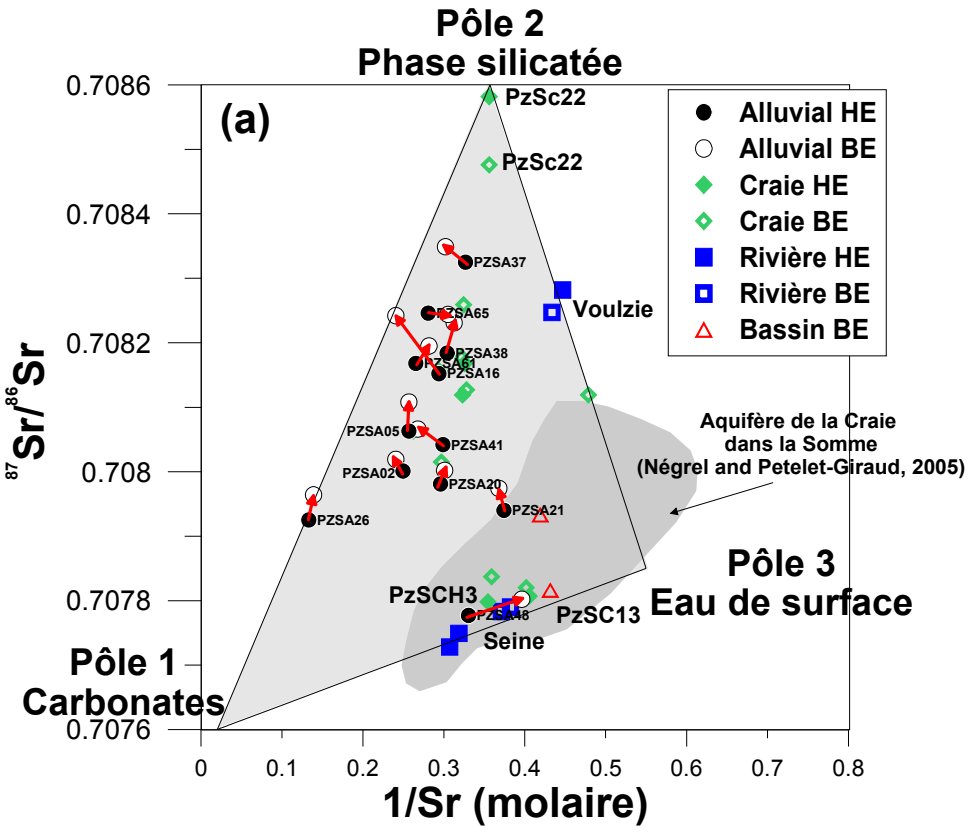


Illustration 40 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. 1/Sr et variations temporelles observées entre les campagnes de hautes eaux (HE) et de basses eaux (BE)

Ainsi sur la zone d'étude de la Bassée, le rapport Ca/Sr et la signature isotopique en Sr apparaissent pertinents pour discriminer la composition chimique des eaux de surface et des eaux souterraines. Ces traceurs permettent donc de tracer les échanges d'eau entre les eaux de surface et les eaux souterraines. L'infiltration des eaux de surface vers les eaux souterraines a été clairement mise en évidence pour les aquifères des alluvions et de la craie. Cette infiltration s'effectue soit directement à proximité du lit de la Seine soit au niveau des bassins de gravière via un temps de séjour plus ou moins long dans ces bassins. La contribution des eaux de surface aux eaux souterraines est d'autant plus importante que l'on se rapproche du lit de la Seine et semble plus prononcée pour la campagne de hautes eaux (juin 2007) que pour la campagne de basses eaux (novembre 2007). Cette contribution semble affecter de manière globalement équivalente l'aquifère des alluvions et l'aquifère de la craie, sans que ces niveaux aquifères ne présentent une variabilité de composition chimique significative qui puisse être reliée à des différences de lithologie drainée. L'approche géochimique et isotopique engagée dans cette étude permet donc bien de décrire l'état initial du site avant son aménagement pour le surstockage des eaux de surface. En perspective cette même approche pourrait être poursuivie pour évaluer et contrôler l'impact de ce surstockage sur la qualité des eaux souterraines de la Bassée.

6.4. DATATION DES EAUX ET DETERMINATION DES MELANGES

6.4.1. Présentation des résultats

Compte tenue de l'activité de la centrale nucléaire de Nogent-sur-Seine qui, comme toute centrale nucléaire, rejette à l'atmosphère et hydrosystème du tritium en amont immédiat de la zone d'étude, cet élément ne peut pas être utilisé dans cette étude pour la détermination des âges des eaux. Seules les concentrations en CFC et SF_6 ont été évaluées dans tous les échantillons d'eau souterraine pour la première campagne d'échantillonnage. Pour les eaux de surface, il y a rapidement mise en équilibre des gaz entre l'atmosphère et l'eau et l'information obtenue par la mesure de CFC et SF_6 ne serait donc pas pertinente. Lors de la deuxième campagne d'analyse, du fait de problème pour l'utilisation du SF_6 (voir plus loin) seuls les CFC11, CFC12 et CFC113 ont été déterminés.

Un échantillon (PZSc13) n'a pas été analysé en juin 2007 du fait de présomption de contamination lors de l'échantillonnage. Les résultats des deux campagnes montrent une faible variabilité temporelle (Illustration 41).

	Date	CFC11 *pmol/l*	CFC12 *pmol/l*	CFC113 *pmol/l*	SF6 *fmol/l*	Date	CFC11 *pmol/l*	CFC12 *pmol/l*	CFC113 *pmol/l*
PZSC11	12/06/2007	1,9	0,57	0,08	1,2	06/11/2007	1,6	0,56	0,07
PZSA02	12/06/2007	3,3	1,6	0,24	0,9	06/11/2007	3,2	1,6	0,2
PZSA05	12/06/2007	2,1	1,3	2,1	1,3	06/11/2007	2,3	1,5	2
PZSA21	12/06/2007	4,3	2,2	0,4	1,6	06/11/2007	4,1	2,2	0,39
PZSCH3	12/06/2007	1,7	1,9	0,11	0,3	07/11/2007	1,9	2,1	0,13
PZSA20	12/06/2007	1,3	2	0,08	0,8	06/11/2007	1,6	2,4	0,13
PZSA16	12/06/2007	0,35	1,3	0,02	1,3	06/11/2007	1,1	1,2	0,1
PZSC22	12/06/2007	2,2	1,2	0,18	0,5	06/11/2007	0,8	0,41	0,05
PZSA61	12/06/2007	2,7	2	0,22	2,3	06/11/2007	2,2	2	0,36
PZSA37	13/06/2007	1,7	1,2	0,15	1,2	06/11/2007	1,6	1,3	0,15
PZSCH4	13/06/2007	0,02	0,54	<0.01	0,5	06/11/2007	0,33	0,8	0,03
PZSC16	13/06/2007	0,12	1,1	0,03	1	06/11/2007	0,41	1	0,05
PZSA38	13/06/2007	1,1	1,1	0,09	1,6	07/11/2007	0,37	0,44	0,04
PZSC09	13/06/2007	4,8	2,3	0,41	1,3	07/11/2007	4,6	2,3	0,4
PZSA48	13/06/2007	0,9	1,1	0,03	1,6	07/11/2007	1	1,2	0,1
PZSA41	13/06/2007	2,7	2	0,11	1,4	07/11/2007	3	2,1	0,17
PZSA65	13/06/2007	3,2	2	0,28	1,1	07/11/2007	2,7	1,4	0,18
PZSA26	13/06/2007	0,04	0,32	0,03	1,6	06/11/2007	0,35	0,23	0,04
PZSC13						06/11/2007	4,6	2,3	0,4

Illustration 41 : Concentrations (pmol.l^{-1}) en CFC et SF6 des échantillons de la Bassée – juin et novembre 2007

Plusieurs facteurs peuvent affecter la détermination des âges « apparents » de l'eau à partir des données de concentrations en CFC et SF_6. (IAEA, 2006 ; Plummer et Busenberg, 2000). Le plus commun est une contamination par l'air ambiant lors de l'échantillonnage. Toutes les précautions ont été prises pour éviter ce problème mais les conditions de terrain ne permettent pas toujours de se protéger de ce risque.

Le deuxième problème fréquent est celui de la contamination locale de l'atmosphère par un ou plusieurs gaz du fait notamment de la proximité d'une source de ce(s) gaz. C'est le cas dans un milieu urbain ou à proximité des sites de rejets des eaux usées ou de décharges (Schultz et al., 1976).

Dans le cas d'une zone non saturée de forte épaisseur il peut y avoir une surestimation de l'âge des eaux du fait d'une mise à zéro de l'horloge retardée (l'eau des pores de la ZNS a une composition en CFC et SF_6 proche de celle de l'air). Il est raisonnable de penser que pour une ZNS inférieure à 10 mètres la concentration en SF_6 reflète celle de l'atmosphère (Busenberg et al., 1993). L'erreur est de 1 à 2 ans pour un ZNS de 10 mètres par exemple (Cook and Salomon, 1995). A une exception près (PZSc09) les niveaux statiques mesurés lors de la campagne de juin sont inférieurs à 6 mètres.

La température de la recharge qui correspond à la température d'équilibre air-air au moment où l'échantillon d'eau est isolé de l'atmosphère est importante dans le calcul des âges CFC. Dans ce cas d'étude la température moyenne de recharge est relativement bien connu sur divers points de la craie, de l'alluvial et mélange alluvial et craie (suivi qualité obtenu dans ADES). La variation de la température moyenne des eaux dans la craie mesurée aux points de Châtenay-sur-Seine (02953X0108/F), Bazoches-Lès-Bray (02954X0001/P1) et Jaulnes (02961X0001/P1) est de 1,5°C et dans l'alluvial et alluvial+craie mesurée à Marolles-sur-Seine (02952X0073/P), Vimpelles (02598X0009/P1), Balloy (02954X0058/P1) est de 3°C. L'incertitude sur l'estimation de l'âge due à une erreur dans l'estimation de la température moyenne de la recharge est, dans le cas de la Bassée, de trois ans maximum.

Le phénomène d'excès d'air (concentration en gaz dissous dans l'aquifère plus importante que celle attendue, Heaton et Vogel, 1981) peut être important surtout pour le SF_6. Il est quasiment négligeable dans le cas du CFC11 du fait de la haute solubilité de ce gaz.

Les effets de sorption sont surtout fréquents dans les milieux riches en carbone organique. La dégradation microbienne affecte les concentrations en CFC sous milieu anaérobie. Les données de terrain indiquent que les eaux échantillonnées aux points PZSa16, PZSa26, PZSa38, PZSc09, PZSc13, PZSc16, PZSc22 et PZScH4 sont caractéristiques de systèmes suboxiques à anoxiques. Pour ces points on s'attend donc à une dégradation notamment du CFC11.

Sur l'ensemble des autres échantillons, il apparaît nettement une fréquente contamination en CFC12 et SF_6 (Illustration 42).

Cette contamination peut être due à une contamination locale de l'atmosphère au niveau de la plaine alluviale ou un problème d'échantillonnage. Dans des zones urbaines (ici Montereau-Fault-Yonne, Provins) les contaminations de CFC12 sont courantes. Pour le SF_6, la contamination serait due à la proximité de la centrale nucléaire (Santella et al., 2008). La présence d'isolants d'équipements électriques contenant du SF_6 dans la centrale de Nogent-sur-Seine est l'hypothèse la plus vraisemblable pour cet excès de SF_6 ne permettant que dans de rares cas l'utilisation de ce traceur pour la détermination de l'âge de l'eau.

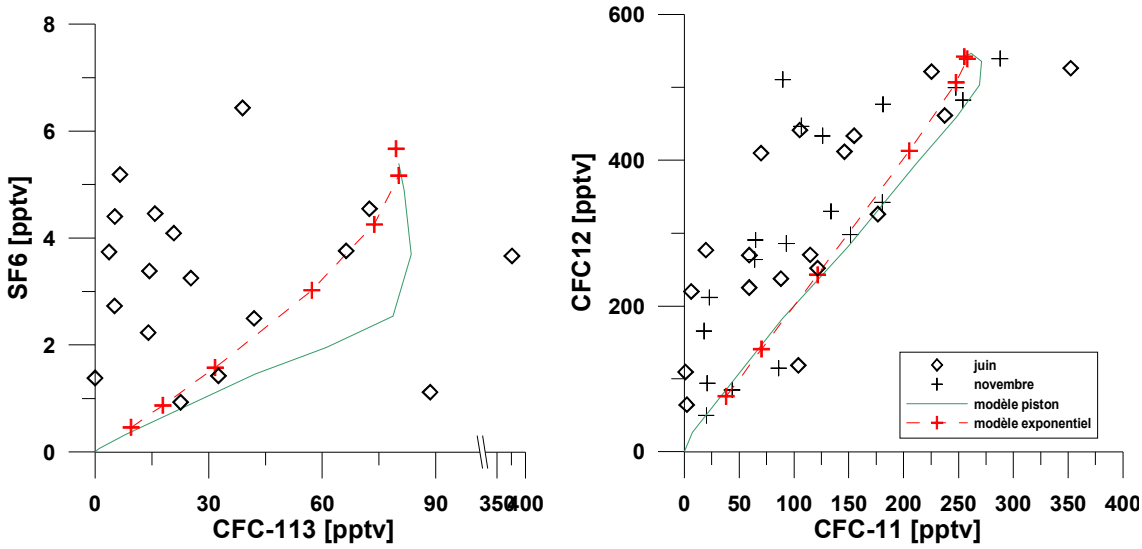


Illustration 42 : Tracé des comparaisons entre les concentrations en SF6 vs. CFC113 et CFC12 vs. CFC11 des eaux de la Bassée et résultat des calculs théoriques pour les modèles piston (PFM) et exponentiel (EM)

Deux points, PZSc09, PZSa61 et PZSa05 montrent également une contamination en CFC11 et CFC113 (Illustration 43). Il est intéressant de voir que un excès en CFC113 a été trouvé lors des deux campagnes de prélèvements ce qui corroborerait l'hypothèse d'une contamination locale de l'air atmosphérique pour ce CFC.

L'eau extraite au point PZSc09 était de couleur laiteuse et le renouvellement de l'eau dans le piézomètre n'a pas pu être effectué complètement. Le niveau de l'eau se trouvait à plus de 19 mètres. Ce point est le seul contaminé pour tous les CFC et dont la détermination d'un âge ou temps de transit n'a donc pas été possible en juin 2007. Par contre, une datation a été possible pour l'eau prélevée en novembre de la même année.

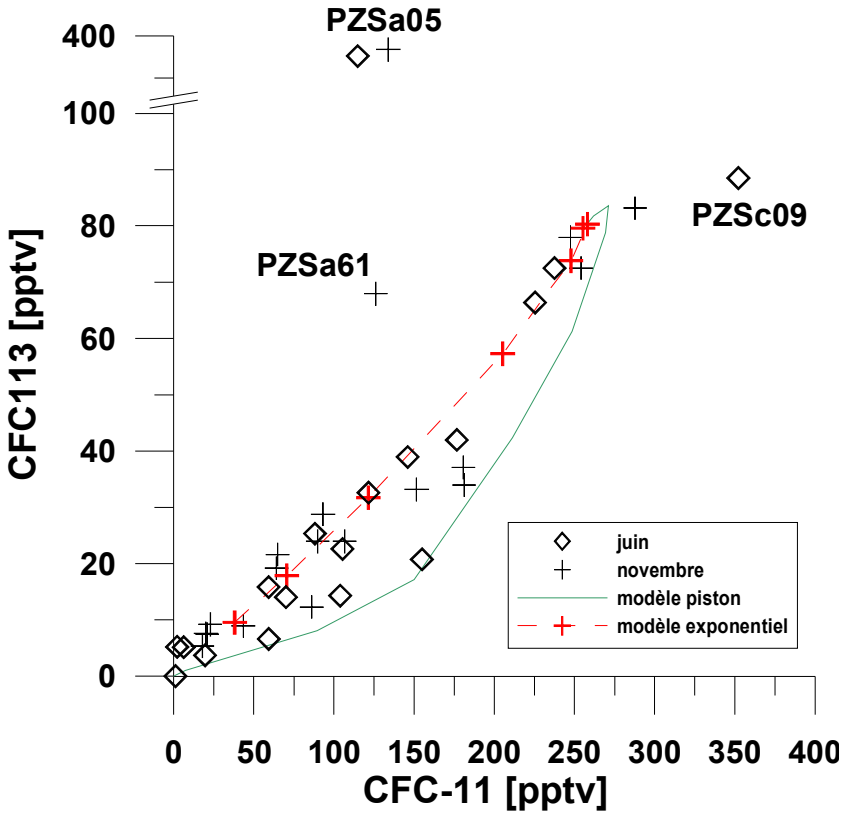


Illustration 43 : Tracé des comparaisons entre les concentrations en CFC113 et CFC11 des eaux de la Bassée et modèles théoriques de type piston et exponentiel

6.4.2. Datation des eaux

Divers modèles empiriques ont été utilisés pour estimer les temps de séjour moyens des eaux dans l'alluvial et la craie. Le modèle piston, PFM (considérant qu'il n'y a pas de mélange et aucune modification des activités par dispersion, diffusion où échange direct, Maloszewski et Zuber, 1982) pourrait s'appliquer à l'aquifère de la craie ou les niveaux alluviaux surmontés d'un niveau argileux limitent les échanges. Le modèle exponentiel, EM (une eau récente se mélange parfaitement à une eau ancienne, il y a échange et écoulement) pouvant correspondre à un aquifère homogène d'épaisseur négligeable pour lequel la recharge se fait sur toute la surface (Etcheverry, 2002) est possible dans le cas de l'aquifère alluvial. Un modèle de type mélange binaire (BM) est également attendu si on considère qu'il y a une recharge de l'aquifère alluvial par l'aquifère de la craie. Les trois modèles ont été systématiquement testés pour les eaux collectées sur la Bassée. L'utilisation de plusieurs traceurs (trois CFC et le SF_6) permet en général de sélectionner le modèle de circulation le mieux adapté au cas d'étude. Il est également important de tenir compte des réalités de terrain et notamment le fonctionnement hydrodynamique décrit dans la littérature (Vernoux, 2004). Dans l'étude de la Bassée, le modèle exponentiel n'a été retenu pour aucun point.

L'âge des eaux obtenu avec les méthodes de datation type CFC et/ou ^{3}H est en fait l'âge moyen d'un mélange de nombreux écoulements élémentaires. On parle donc d'âge apparent pour éviter toute confusion.

Dans l'Illustration 44 ont été reportés les âges moyens de la recharge calculés à partir du modèle piston et les % d'eau jeune (eau d'âge compris entre 1985 et 1995 d'après les résultats des modèles) dans le cas du modèle de mélange. L'eau ancienne étant l'eau n'ayant pas de CFC (antérieure à 1950). Les modèles les plus favorables déterminés à partir des 3 traceurs ont été indiqués en gras.

Toutes les eaux ont pu être datées au minimum une fois sur les deux campagnes de prélèvements. Toutefois les incertitudes sont importantes pour les points pour lesquels plusieurs CFC présentent des indices de contamination, dégradation ou sorption. Ces incertitudes ne permettent pas d'évaluer avec précision la variation des âges apparents des deux campagnes de mesure. Les âges sont globalement comparables.

		juin-07			nov-07		
		PFM	BM		PFM	BM
Numéro	Traceurs utilisés	Age	% eau jeune	Traceurs utilisés	Age	% eau jeune
PZSA02	CFC11, CFC12, CFC-113		**70**	CFC11, CFC12, CFC113	1982	**86**
PZSA05	CFC11 (CFC12)	1975	50	CFC11	1976	50
PZSA16	CFC12	**1978**	10	CFC12	**1978**	24
PZSA20	CFC11, CFC-113		**33**	CFC11, CFC113		**35**
PZSA21	CFC11, CFC12, CFC-113		**87**	CFC11, CFC12, CFC113	**1990**	99
PZSA26	CFC12	**1965**	17	CFC12	**1963**	8
PZSA37	CFC12, CFC-113		**60**	CFC12, CFC113	1980	**70**
PZSA38	CFC12	**1975**	23	CFC12	**1968**	25
PZSA41	CFC11, CFC-113	**1979**	**92**	CFC11, CFC113	**1982**	**91**
PZSA48	CFC11, CFC-113	**1977**	95	CFC12, CFC113	**1979**	95
PZSA61	CFC12, CFC-113	**1986**	57	CFC12, CFC113	**1988**	87
PZSA65	CFC11, CFC-113	**1987**	**84**	CFC11, CFC12, CFC113	1978	**69**
PZSC09	aucun			CFC11, CFC12, CFC113	**1989**	**87**
PZSC11	CFC12, CFC-113		**26**	CFC12, CFC113		**25**
PZSC13	aucun			CFC12, CFC113	**1997**	**99**
PZSC16	CFC12	1975		CFC12, CFC113	**1974**	24
PZSC22	CFC11, CFC12, CFC-113, SF6		**36**	CFC11, CFC12, CFC113		**20**
PZSCH3	CFC11, CFC-113		**47**	CFC11, CFC113		**50**
PZSCH4	CFC12		20	CFC12, CFC113	**1971**	**7**

en grisé - milieu sub-oxique ou anoxique

Illustration 44 : Résumé des âges apparents calculés et des modèles et traceurs utilisés (en gras le résultat le plus favorable)

En prenant les données obtenues par calcul de mélange binaire entre deux masses d'eau il apparaît peu de discrimination entre les eaux de l'aquifère de l'alluvial et les eaux de la craie. En effet il existe des eaux à dominante jeune (>60% eau jeune) dans les deux aquifères. Toutefois seuls deux points de l'aquifère de la craie ont des eaux

majoritairement jeunes. Un point nettement influencé par l'infiltration d'eau des bassins de gravières et le point le plus au sud de la zone. Le point PZSc13 a montré à l'aide des isotopes stables de l'eau un indice d'évaporation indiquant l'influence de bassins de gravières. Un important apport d'eau jeune (99%) était donc attendu. Le point PZSc09 est localisé au sud du bassin et donc en amont de la zone inondée. Le niveau statique se trouve à plus de 17 mètres de profondeur. La colonne lithologique présente 2 mètres de limons et sables puis 4 mètres de marnes crayeuses et limoneuses. L'eau à ce point ne se distingue pas des eaux de l'alluvial du point de vue chimique et isotopique. La forte teneur en tritium confirme bien la présence en quantité relativement importante d'eau jeune. Comme pour le point PZSc13 l'eau n'a pu être datée que pour la campagne de novembre.

40% des points de prélèvement de l'alluvial sont à dominante eau ancienne. Ceci confirme que les eaux prélevées sont largement influencées par les eaux plus profondes de la craie qui se déchargent dans l'aquifère alluvial et la Seine.

Les eaux de l'aquifère alluvial montrent toutefois une grande variabilité dans les âges moyens de recharge ou pourcentage d'eau jeune. Notons que les eaux dites « jeunes » sont des eaux de temps de résidence d'une 15aine d'années ou moins.

On voit peu de corrélations le long des profils nord-sud et est-ouest (Illustration 45). L'eau de la Seine représenterait une relativement faible proportion du mélange d'eau de l'aquifère alluvial et de l'aquifère de la craie.

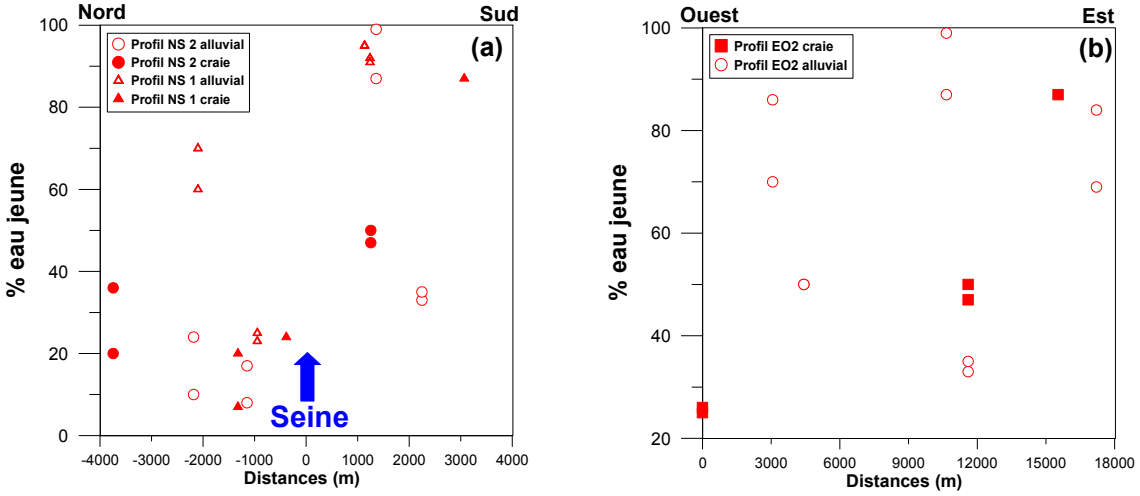


Illustration 45 : Pourcentage d'eau jeune des points d'eau de l'alluvial et de la craie le long des profils NS2 et EO2 pour la campagne de novembre

Les eaux les plus jeunes ou ayant un pourcentage d'eau jeune important (<60%) PZSa65, PZSa61, PZSa48, PZSa41, PZSa21 et PZSa02 se retrouvent soit sur la partie aval de la plaine (Marolles) soit en rive gauche relativement proche de la limite d'affleurement de l'aquifère de la craie.

Le point PZSc22 qui se trouve en bordure nord et pourrait être influencée par des eaux de l'aquifère tertiaire (identifié par les isotopes du strontium) présente un âge apparent relativement ancien.

Il est important de noter que les âges moyens des eaux sont relativement élevés, ce qui tend à confirmer que les eaux prélevées sont plus largement influencées par des eaux profondes (la craie) que par des eaux jeunes de surface (pluies ou rivières).

6.4.3. Informations sur les relations nappes rivières apportées par le tritium

Du tritium est rejeté de manière régulière dans l'atmosphère et la Seine par la centrale nucléaire de Nogent-sur-Seine. Ces rejets volontaires et surveillés proviennent des circuits d'épuration et de filtration de la centrale. Les teneurs des eaux de surface, variables dans l'année, sont ainsi largement supérieures aux teneurs naturelles dues à la réaction nucléaire entre l'azote de l'atmosphère et des neutrons thermiques et aux essais nucléaires aériens des années 60 qui, par décroissance radioactive sont maintenant de l'ordre de 10 unités tritium (UT). Il est donc possible dans le cas présent d'utiliser le tritium comme un traceur de l'impact des eaux superficielles (Seine et pluies) sur les eaux souterraines. Le tritium a d'ailleurs été utilisé comme traceur en aval de Montereau-Fault-Yonne sur le champ captant de la Grande Paroisse (Chabart, 1992). Le tritium peut également être apporté par les eaux de pluies chargées en tritium dans l'atmosphère. Nous ne disposons pas de station de collecte des pluies permettant d'analyser cet impact mais les données mondiales (IAEA/WMO, 2005) rendent compte de cet enrichissement des pluies en tritium à proximité des centrales nucléaires. Sur la Bassée les études hydrogéologiques antérieures (Mégnien, 1979) indiquent une recharge importante de l'aquifère par les précipitations.

Une campagne de mesure des concentrations en tritium dans les eaux de la Seine à Bray-sur-Seine et aux points d'eau souterraine a été réalisée en juillet 2008. L'analyse a été réalisée sans enrichissement préalable des échantillons du fait des valeurs élevées attendues. Plusieurs eaux montrent donc des teneurs inférieurs aux limites de quantification (10 UT). Pour ces points, un apport d'eau superficielle (pluies, Seine, canal de dérivation) n'est pas exclu mais reste de faible importance. Le piézomètre PZScH4 n'a pas pu être échantillonné du fait de l'installation d'une nouvelle gravière à cet endroit.

Les concentrations en tritium de la Seine varient fortement (21±3 UT en avril 2008 et 573±21 UT en juillet 2008). Les données 2006-2008 fournies par EDF sur les rejets de tritium à la Seine indiquent des variations mensuelles importances mais non régulières. Cet élément ne peut donc être utilisé que de manière qualitative Les points PzSa41, PZSa48, PZSc13, pZSa61 sont fortement influencés par les eaux de surface majoritairement en provenance de la Seine et des pluies (Illustration 46). Les points PZSc09 et PZSa65 sont influencés mais sans doute plus faiblement (en volume). Pour tous ces points d'eau une part d'eau jeune supérieure à 55% a été déterminée à l'aide des CFC.

Le point indiquant 90% d'apports de surface en utilisant le strontium comme traceur, PZSc48, est également le plus enrichi en tritium (183 UT). L'influence des eaux de surface au point PZSa41 est également confirmée.

Le point PZSc13 pour lequel les isotopes stables de l'eau indiquaient une évaporation et donc une infiltration d'eau de surface présente également des teneurs en tritium élevées confirmant une infiltration des eaux de la Seine vers l'aquifère de la craie. Par contre, pour les points PZSa28 et PZSa38 avec également un indice d'évaporation il n'y a pas une teneur notable en tritium. Les points PZSa20, PZSa21, PZSa28 et PZSa38 sont éloignés de la Seine et l'influence eau de surface observée à l'aide des isotopes stables de l'eau ou des rapports Ca/Sr pourrait être à prédominance d'eau de pluie accumulée dans les gravières.

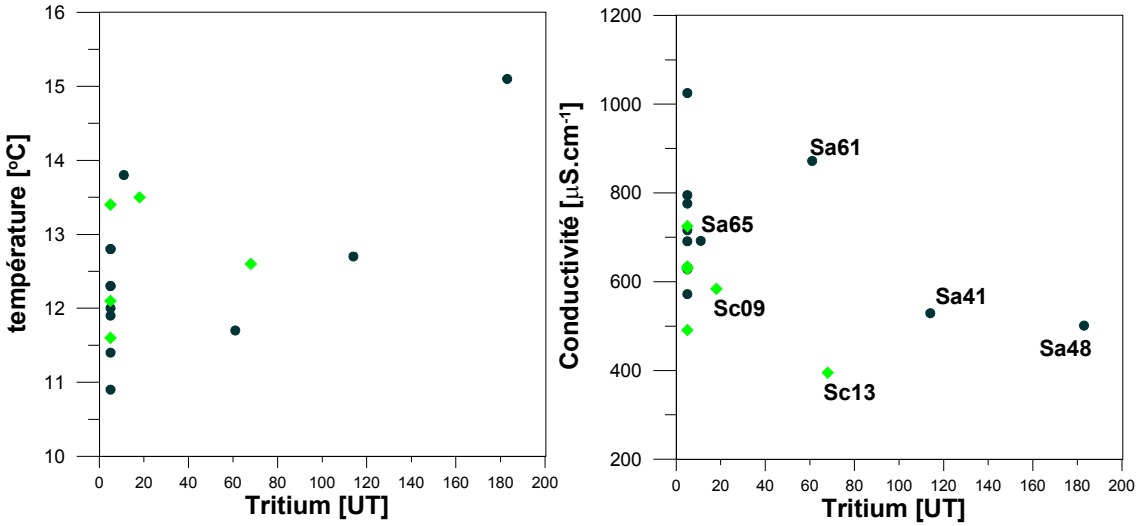


Illustration 46 : Variation des teneurs en tritium en relation à la température et conductivités des eaux prélevées en juillet 2008

Sur l'Illustration 46 on constate que, pour le point à teneur en tritium la plus élevée, la température de l'eau est plus élevée et la conductivité plus faible. Au moment du prélèvement la température de la Seine était de 20,8°C et la conductivité de 509 µS.cm^{-1}. L'évolution des eaux de l'aquifère semble bien en relation avec les eaux de la Seine pour ce point. Le point PzSa61 ne suit pas cette corrélation car serait influencé par les eaux de pluies et non pas les eaux de la Seine. Pour l'eau de la craie la corrélation entre la qualité chimique de la Seine et des eaux souterraines est différente du fait d'un temps de transit des eaux plus important.

6.4.4. Utilisation de l'âge de l'eau pour la compréhension des transferts de solutés

Il est possible d'assimiler l'âge des eaux ou les temps de résidence des eaux dans l'aquifère à celui des solutés présents et d'assimiler ainsi les évolutions dans le temps de ces deux éléments (Böhlke et Denver, 1995 ; Gooddy et al., 2006). Pour les éléments dissous d'origine anthropique majoritairement présentant peu d'interactions

avec les sols ou roches (chlorures, nitrates,…) cette considération est globalement correcte dans le cas des milieux réducteurs où une partie des nitrates a pu se transformer en N_2. Pour les pesticides les réactions au niveau du sol sont importantes mais on considère généralement que, dans la zone non saturée, les réactions principales sont l'atténuation et le retard dû au transfert.

Sur la zone d'étude, les principaux polluants rencontrés sont d'origine agricoles, nitrates et pesticides (glyphosate et AMPA essentiellement).

L'Illustration 47 montre une bonne relation entre le pourcentage d'eau jeune et les concentrations en azote total. L'azote total a été préféré à la concentration en nitrates sur le premier graphique (a) car il permet d'inclure tous les apports azotés comme NO_2 et NH_4. On constate que la relation est peu différente de celle du graphique b ne tenant compte que des nitrates. Pour les eaux circulant majoritairement en milieu aérobie, plus les eaux sont jeunes (% eau jeune plus élevé) et plus les concentrations en nitrates sont importantes.

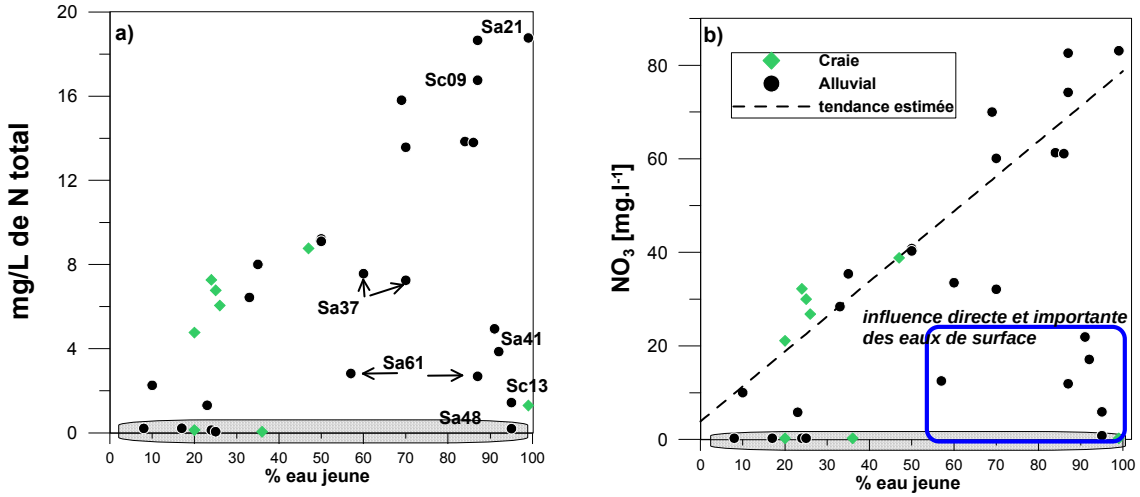


Illustration 47 : Relation concentration en azote total vs. pourcentage eau jeune (a) et concentrations en nitrates vs. % eau jeune (b) pour les eaux de la Bassée colléectées en juin et novembre 2007(en grisé conditions anaérobies)

Quelques points ne suivent pas cette relation. On a montré précédemment à l'aide des outils isotopiques que les points PZSc13, PZSa41, PZSa48 et PZSa61 était fortement influencés par des apports de la rivière Seine et également des pluies. Les eaux de la Seine à Bray-sur-Seine ayant une concentration moyenne actuelle en nitrate 21 $mg.l^{-1}$ les eaux de l'aquifère alluvial et de la craie influencées par les eaux de surface présentent un pourcentage d'eau jeune plus important et une concentration en nitrates plus basse. Le point PzSa37 semble également moins affecté par des apports de produits azotés ou subit également des apports d'origine superficielle importants. Ce point est localisé près de l'Auxence en bordure nord du bassin alluvial.

La tendance qui se dégage de l'évolution des concentrations en nitrates en fonction du pourcentage d'eau jeune (sans tenir compte des milieux anoxiques et cas particuliers discutés plus haut) est de type linéaire :

$$\left[NO_3\, mg.l^{-1}\right] = 0{,}75 \pm 0{,}8 \times \left[\%\, eau\ jeune\right] + 3{,}8 \pm 4{,}8 \qquad \left(R^2 = 84{,}6\ \ n = 21\right)$$

Une concentration moyenne de nitrates de 3,8 (±4,8) mg.l^{-1} pour des eaux anciennes correspondrait au nitrate d'origine naturelle. Si l'on considère que cette droite s'applique pour toute la zone de la Bassée, les eaux actuelles (100 % eau jeune) auraient une concentration en nitrate d'environ 80 mg.l^{-1}, comme l'eau au point PZSa21. Cette tendance indique donc qu'il faut s'attendre à une augmentation des concentrations en nitrates des eaux souterraines de la plaine alluviale dans les prochaines années.

De la même façon que pour les composés azotés, des essais de corrélation entre le pourcentage d'eau jeune et les concentrations en phytosanitaires ou dérivés mesurées en juin 2007 sont réalisés.

Sur l'Illustration 48 sont distingués les points captant la craie, l'alluvial ou les points fortement influencés par la Seine et eaux de pluies et identifiés par les approches isotopiques.

Pour l'atrazine, seuls 5 points ont révélé la présence d'atrazine dont 3 qui sont identifiés comme fortement influencés par la Seine. 4 des points semblent montrer que l'augmentation du pourcentage d'eau jeune s'accompagne d'une augmentation de la concentration en atrazine. Cela pourrait paraître surprenant si l'eau jeune était très actuelle (post interdiction de l'atrazine c'est-à-dire post 2003). Ce n'est pas le cas puisque l'eau jeune, telle que définie par le chapitre datation, correspond globalement à des eaux comprises en 1985-1995 alors que l'eau ancienne est antérieure à 1950. Considérant donc une eau des années 1990, la présence d'atrazine n'est pas surprenante et il est donc alors logique que l'eau lorsque cette fraction d'eau jeune par rapport à l'eau ancienne, exempte d'atrazine, augmente, la concentration en atrazine augmente.

Pour le produit de dégradation de l'atrazine, la DEA, tous les points (19 sur 19) sont contaminés. Une tendance est assez difficile à dégager si tous les points sont considérés. Si les points influencés par les eaux de surface (en bleu) sont exclus, une tendance est un peu plus perceptible avec une augmentation de la teneur en DEA lorsque le pourcentage d'eau jeune croît. Comme pour l'atrazine, considérant que dans les années 90 l'atrazine était utilisée, il n'est pas surprenant de trouver de la DEA associée et donc de voir croître la contamination lorsque la fraction d'eau plus récente (comparativement à 1950) augmente. Dans la mesure où il est impossible de savoir si la DEA détectée correspond à une dégradation récente de l'atrazine ou à sa dégradation dans les années 90, il est proposé de considérer l'ensemble des 2 molécules. Pour autoriser le cumul des quantités, la contamination est exprimée en µmol/L.

Les points PZSa21, PZSa41 et PZSc13 s'écartent d'une tendance qui serait que l'augmentation de la fraction d'eau jeune s'accompagne d'une augmentation de la contamination par l'atrazine et/ou son métabolite DEA.

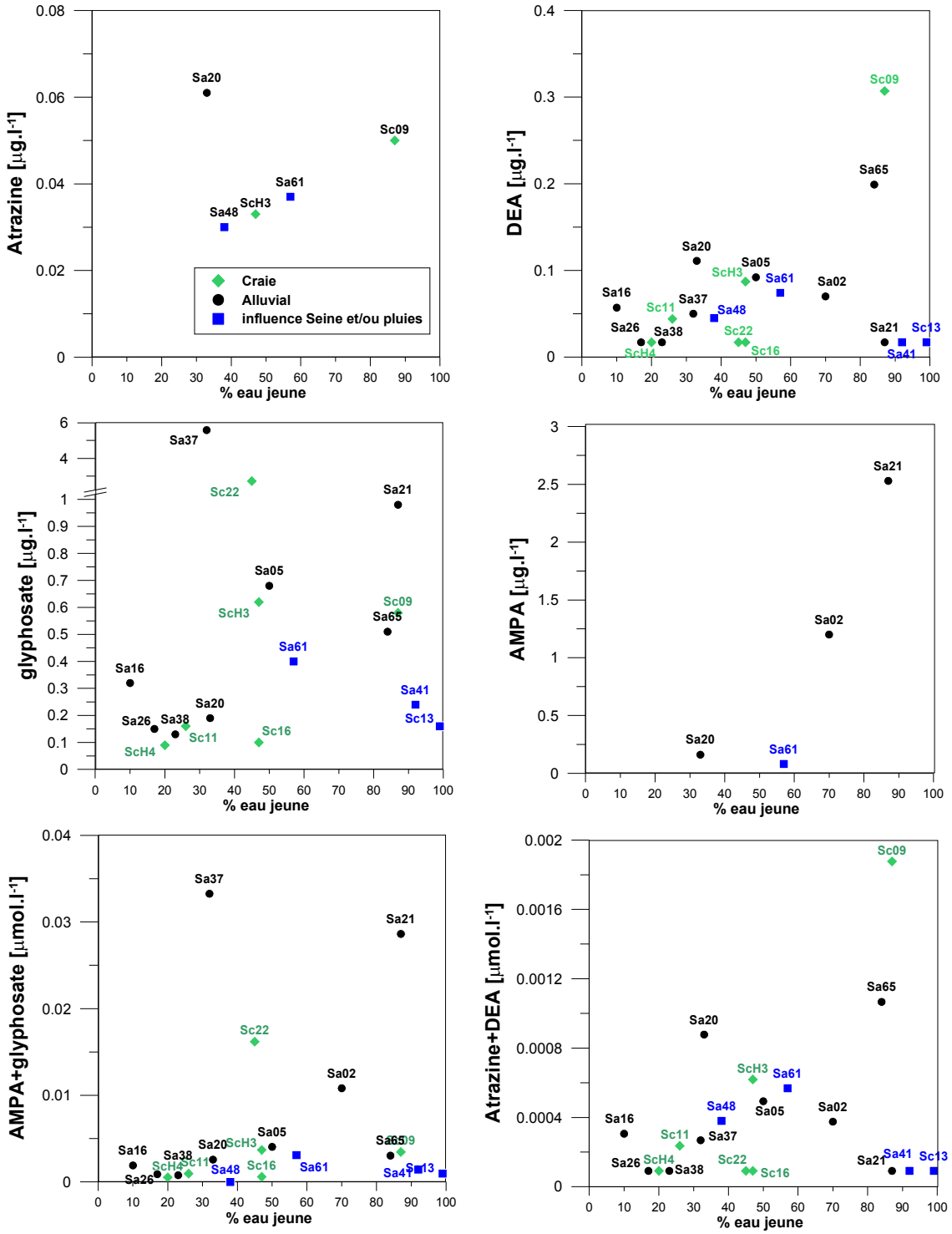


Illustration 48 : Evolution des concentration en atrazine, DEA, glyphosates, AMPA, AMPA+glyphosate et atrazine+DEA en fonction du pourcentage d'eau jeune pour les eaux prélevées en juin 2007 à la Bassée

Pour l'AMPA, si on exclut le point PZSa61 influencé par la Seine, les 3 autres points captant l'alluvial et pour lesquels l'AMPA a été quantifié montre que l'augmentation de l'eau jeune se traduit par une augmentation de la contamination. Le glyphosate ayant été homologué dans les années 70, une eau ayant une composante d'âge jeune (1985-1995) peut donc être contaminée en AMPA.

Pour le glyphosate détecté dans 17 des 19 points échantillonnés, la tendance n'est pas nette mais le devient si les points PZSa41, PZSc13, PZSa37 et PZSc22 sont écartés. Les très fortes concentrations (5,59 et 2,72 $\mu g.l^{-1}$ enregistrées pour PZSa37 et PZSc22, respectivement) correspondent à des piézomètres se trouvant dans la partie nord de la zone d'étude et dans un secteur plus agricole (hors gravières). Leur position et donc la pression agricole qui en découle pourrait expliquer ces fortes teneurs et donc expliquer aussi pourquoi ils ne se trouvent pas corréler avec les autres piézomètres, implantés eux plus au cœur des gravières. A l'opposé, les points PZSa41 et PZSc13 ont des teneurs en glyphosate assez faibles comparativement aux autres points si on considère que l'augmentation de la fraction d'eau jeune s'accompagne d'une augmentation de la contamination. On notera que ce sont ces 2 mêmes points qui s'écartent de la potentielle relation (Atrazine +DEA) vs. % d'eau jeune. Outre le fait que ces points soient influencés par la Seine, ils se trouvent en position centrale de la zone d'étude, peut être dans un secteur où la pression agricole est moindre (du fait de la présence des gravières).

L'examen de la contamination en prenant en compte à la fois le glyphosate et l'AMPA indique que les points PZSa37 et PZSc22 différent des autres points qui s'inscrivent sur deux schémas différents. D'une part, les points influencés par la Seine, pour lesquels l'augmentation de la fraction d'eau jeune s'accompagne d'une augmentation ou une diminution de la contamination selon les cas (pas de tendance) et d'autre part, les points de la craie et de l'alluvial pour lesquels de façon plus évidente, l'augmentation de la fraction d'eau jeune s'accompagne d'une augmentation de la contamination. PZSa37 et PZSc22 ne semblent donc pas s'inscrire dans cette tendance ; ce sont leurs très fortes concentrations en glyphosate comparativement aux autres points qui les distinguent.

Alors que pour les composés azotés, une corrélation semblait assez évidente entre le degré de contamination des eaux souterraines et la fraction d'eau jeune du point considéré, les corrélations sont moins évidentes lorsqu'il s'agit de raisonner sur les phytosanitaires et/ou produits de dégradation. Une des raisons possibles est que pour les nitrates, même si à l'échelle du secteur d'étude les cultures sont différentes, de manière simplificatrice on peut considérer que la pression en nitrate est homogène (apports d'azote sur toutes les cultures chaque année à l'exception des légumineuses) sur le secteur alors que les traitements phytosanitaires sont spécifiques à une culture et donc engendre une plus forte hétérogénéité spatiale des applications (par exemple atrazine appliquée uniquement sur maïs, culture non majoritaire sur le bassin). Bien que les tendances ne soient pas parfaitement marquées, les résultats obtenus vont toutefois dans le sens d'une augmentation de la contamination lorsque la fraction d'eau récente augmente, témoignant ainsi de l'impact anthropique après les années 50 et après l'intensification de l'agriculture.

7. Etude des vitesses de transfert et stocks de polluants dans la ZNS

Une meilleure connaissance des transferts au sein de la zone non saturée est indispensable. En effet, son rôle dans le transfert des polluants vers la nappe est important. Sur le secteur d'étude la zone non saturée est comprise entre 0,3 et 16 mètres de profondeur. Il apparaît nécessaire de prendre en compte la pédologie et toutes les informations existantes sur la zone non saturée plus profonde que le sol dans ce secteur. Une étude du transfert des polluants dans les sols et plus profondément permettra de mieux connaître les mécanismes de contamination (dans la ZNS). Ce suivi permettra de caractériser les évolutions temporelles en termes d'hydrodynamique et de transfert de solutés. Il est également nécessaire de connaître l'état chimique actuel de la ZNS qui peut contenir d'importants stocks de polluants.

7.1.1. Distribution des perméabilités du sol

En 2004, une campagne de mesure de la perméabilité des alluvions modernes, par la méthode des doubles anneaux, a été conduite sur 98 points (Leon, 2004). Soixante cinq pour cent des points de mesure ont donné des vitesses d'infiltration comprises entre 0,1 m.jour^{-1} et 1 m.jour^{-1}. La distribution des résultats est donnée par l'Illustration 49.

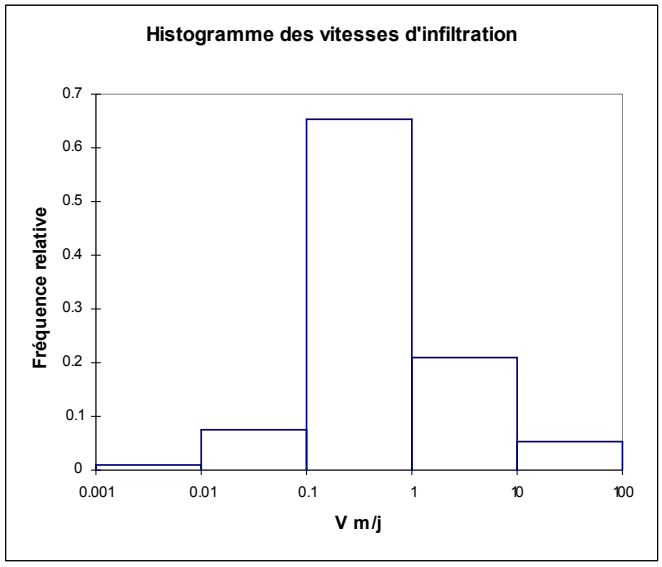


Illustration 49 : Histogramme des vitesses d'infiltration (d'après Leon, 2004)

Par application de la loi de Darcy, les mesures de terrain permettent d'obtenir l'estimation de la perméabilité à saturation du sol. Les résultats varient de 10^{-8} à 10^{-4} $m.s^{-1}$. Plus de 60% des valeurs sont comprises entre 10^{-6} et 10^{-5} $m.s^{-1}$.

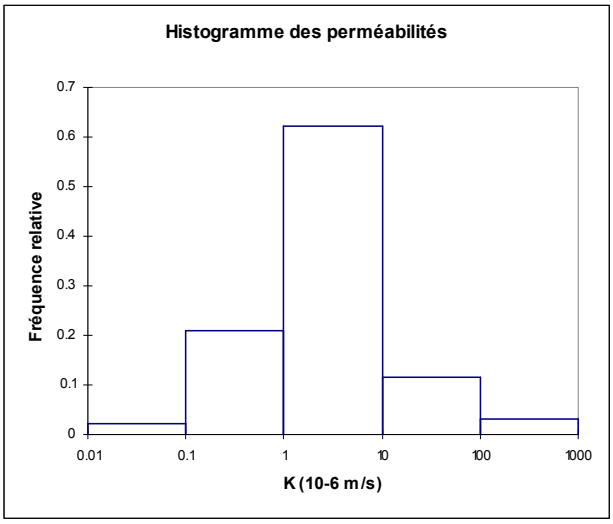


Illustration 50 : Histogramme des perméabilités (d'après Leon, 2004)

L'interpolation (Illustration 51) par krigeage des perméabilités des terrains supérieurs obtenus par la méthode des doubles anneaux donne une idée de la répartition dans l'espace de ces dernières. Les terrains les plus perméables, d'après cette campagne, se situent au niveau de Balloy, à l'ouest de Bazoches-les-Bray. La grande majorité des terrains apparaît avec une perméabilité comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} $m.s^{-1}$.

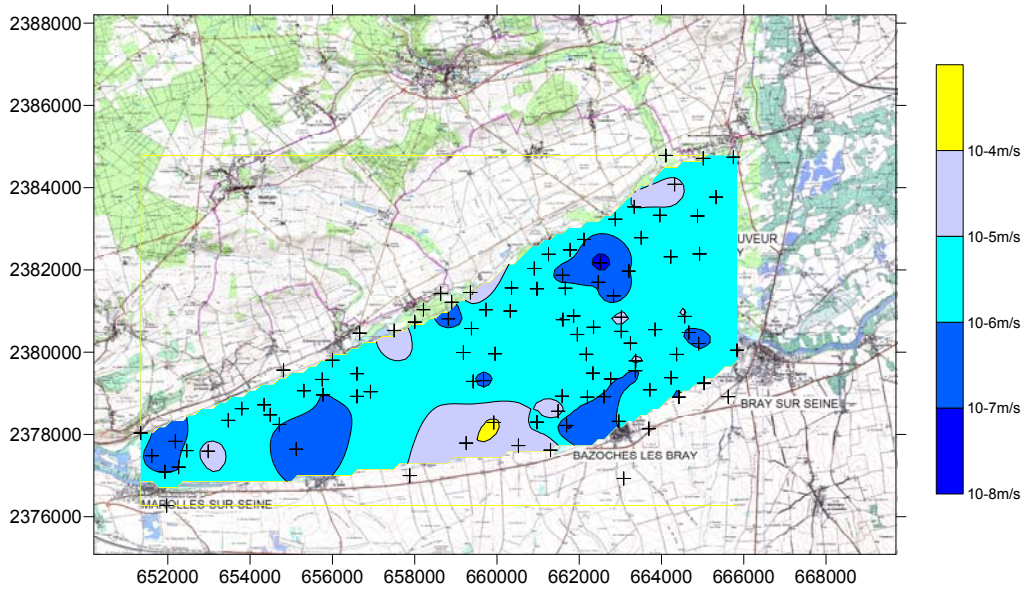


Illustration 51 : Interpolation des perméabilités des terrains supérieurs obtenues par la méthode des doubles anneaux

7.2. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES SOLS

7.2.1. Les analyses physiques

Les analyses granulométriques permettent de nettement distinguer le site 2 (Bazoches) des sites 1 (Marolles) et 3 (Saint-Sauveur-lès-Bray). En effet les carottes prélevées sur les sites 1 et 3 sont majoritairement composées de sable alors que les limons sont plus présents sur le site 2 (Illustration 52). Pour rappel, les niveaux d'eau se trouvent pour ces trois sites à 2,4 (site 1), 2,8 (site 3) et 3,8 (site 2).

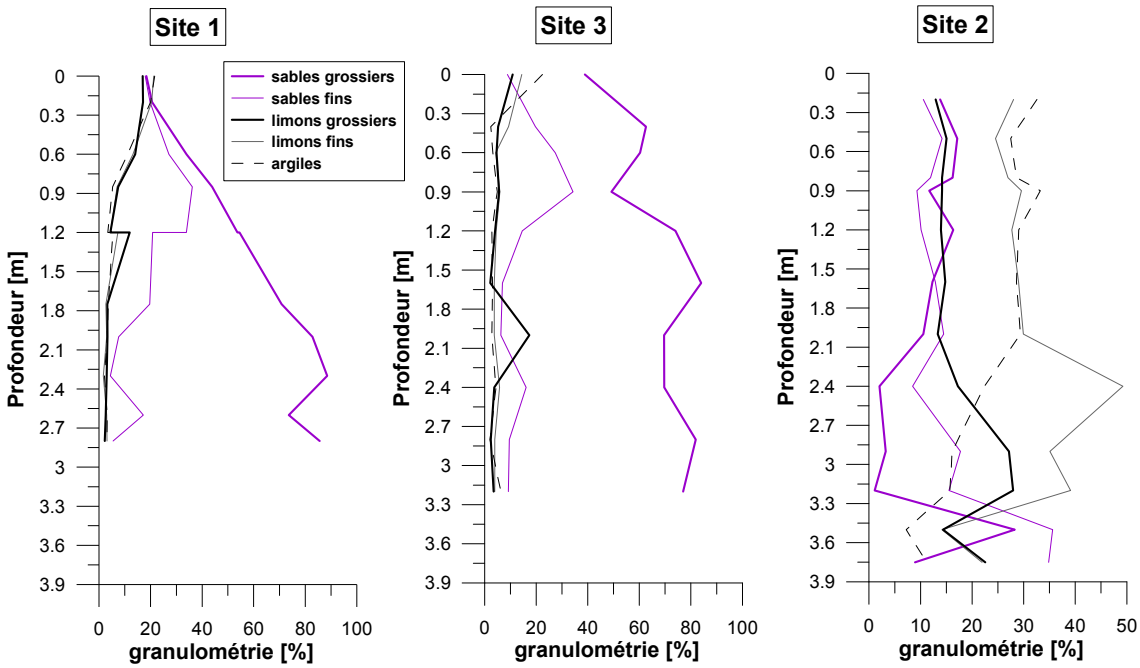


Illustration 52 : Pourcentage des divers constituants des sols (granulométrie) des carottes des trois sites pilotes

Sur le site 1 on constate une évolution régulière de la granulométrie avec les sables les plus grossiers en profondeur. Sur le site 3 l'évolution de la granulométrie est moins régulière. Les niveaux supérieurs à 1 mètre ayant une granulométrie relativement homogène. Sur le site 2 les premiers horizons semblent correspondre à des remblais. Ensuite les limons grossiers et fins sont largement majoritaires jusqu'à grande profondeur (>3,6 mètres) ou un niveau sableux apparait.

Les teneurs en eau ont été approximées à partir du calcul entre le poids des échantillons avant séchage et le poids après séchage. Pour les besoins analytiques, un doublon a été séché à 105°C et l'autre à 40°C. Les valeurs de teneurs en eau des échantillons issus des deux types de séchage ne montrent pas de grandes variations (Illustration 53). L'évaluation de la teneur en eau pondérale indique une variation entre 5 et 33%.

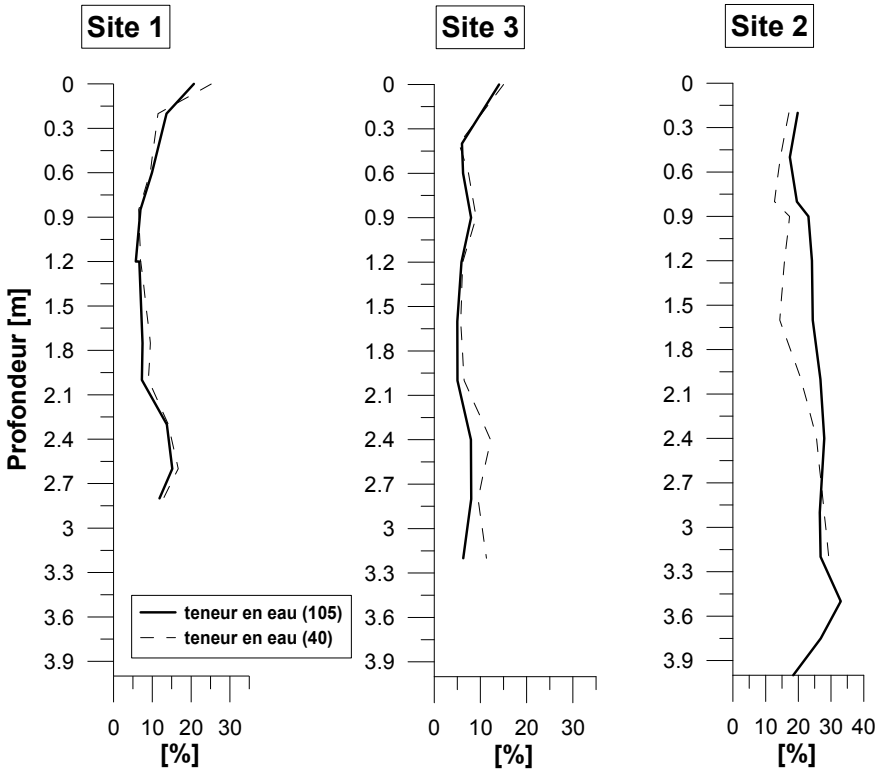


Illustration 53 : Teneurs en eau approximées par chauffage à 105°C et 40°C pour les échantillons des carottes des trois sites pilotes

Le site présentant les niveaux les plus limoneux (site 2) a des teneurs en eau supérieures aux sites à dominante sableuse (site 1 et 3).

7.2.2. Les analyses chimiques

L'analyse chimique des éléments traces (Al, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) a été faite après attaque à l'eau régale ($HCl+HNO_3$) qui permet une mise en solution complète des éléments des sols et roches. La détermination du pH de l'eau, matière organique et carbone organique a été faite par oxydation sulfochromique. HCO_3, CO_3, Cl, P, SO_4, azote ammoniacal ($N\text{-}NH_4$), azote nitrique ($N\text{-}NO_3$) ont été analysés après une extraction dans l'eau. Le mercure a été déterminé par analyseur élémentaire. La détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) a été également réalisée car elle est dépend principalement de la texture du sol ainsi que de la qualité de la matière organique. Elle traduit la faculté du sol à fixer certains éléments minéraux à la surface du complexe argilo-humique.

Les analyses de pesticides (atrazine, DEA, DIA, isoproturon, carbenzime, chlortoluron, cyproconazole, imazaméthabenz, isoproturon 1CH3, isoproturon 2CH3, métazachlore, prochloraze, tebuconazole, epoxiconazole, triazamate) et OHV (1,1,1-Trichloroéthane, tétrachlorure de carbone, 1,2,3-trichlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène) ont été réalisées sur les échantillons séchés à

40°C et dans un premier temps uniquement sur les horizons de surface et quelques échantillons pour vérifier la possibilité de détecter ces substances organiques. Les résultats indiquent tous des concentrations inférieures aux seuils de quantification.

Au vu des résultats obtenus sur les eaux souterraines et pressions déterminées on s'intéressera plus particulièrement à l'évolution des nitrates, phosphates, sulfates, du carbone organique et de la matière organique et parmi les éléments traces du cadmium, chrome, cuivre, fer, nickel, plomb et zinc. Les données statistiques simples sont reportées en Illustration 54.

Variable	Nbre Obs.	unité	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Al	35	%	0,10	4,39	1,62	1,52
N-NH4	35	mg/100g	0,02	0,81	0,25	0,21
HCO3	35	mg/100g	24,26	290,69	74,27	66,28
Bore	35	mg/kg	0,07	1,74	0,50	0,57
Ca	35	%	47,81	92,31	74,96	13,27
Cd	35	mg/kg	0,13	0,38	0,19	0,06
CEC	35	mg/100g	0,67	18,55	5,85	6,06
Cl	35	mg/100g	2,00	10,18	3,44	1,44
Cr	35	mg/kg	4,13	30,26	13,49	9,27
CO3	35	mg/100g	0,00	26,03	4,41	7,19
Cu	35	mg/kg	1,17	15,83	4,50	3,14
Fe	35	mg/kg	0,17	2,66	1,00	0,79
Limon gros	35	%	2,20	27,94	11,46	7,75
argile	35	%	2,10	33,24	12,97	10,91
limon fin	35	%	1,70	49,24	15,54	12,66
sable fin	35	%	4,40	36,20	17,53	9,78
sable gros	35	%	1,12	88,50	41,54	29,99
Hg	35	mg/kg	0,01	0,03	0,01	0,01
K	35	mg/100g	<0,01	0,25	0,06	0,06
Mn	35	mg/100g	4,08	82,80	19,70	21,99
MO	35	%	0,08	4,47	1,03	1,19
CO	35	%	0,05	2,60	0,60	0,69
Ni	35	mg/kg	<1	15,65	7,88	4,35
Pb	35	mg/kg	<2,5	17,74	4,86	4,36
pH	35	unité pH	7,94	9,31	8,59	0,44
Phosphore Olsen	35	ppm	5,84	94,71	33,54	21,74
P	35	mg/100g	0,00	0,63	0,14	0,14
SO4	35	mg/100g	0,05	72,04	10,82	14,79
Zn	35	mg/kg	8,18	88,92	27,73	19,87
N-NO3	35	mg/100g	0,00	0,65	0,09	0,14

Illustration 54 : Statistiques simples pour les éléments analysés sur les 35 échantillons de matériel provenant des carottes des trois sites pilotes

Le mercure et l'arsenic se retrouvent en concentrations inférieures aux limites de quantification pour la totalité ou presque des sols analysés.

L'Illustration 55 indique les variations de la CEC et du pourcentage de matière organique et de carbone organique avec la profondeur. La spécificité du site 2 est là encore mise en évidence.

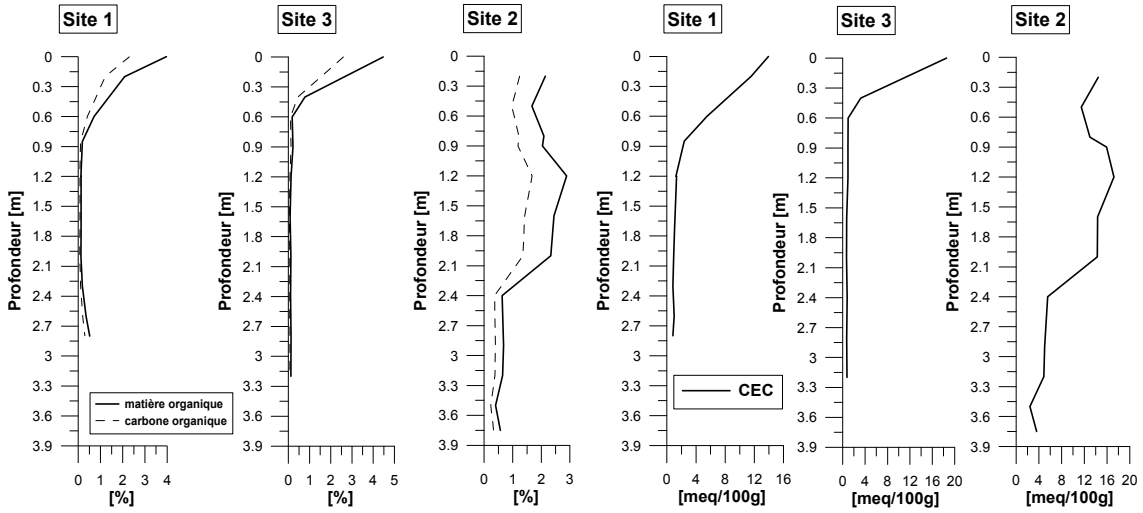


Illustration 55 : Evolution de la CEC et du pourcentage de matière organique et carbone organique dans les sols des trois sites pilotes

Les concentrations en carbone organique (CO) et matière organique (MO) sont relativement élevées dans les horizons de surface (0-20 cm) puis deviennent très rapidement basses dans les parties plus profondes dominées par les sables. Le site 2 présente une concentration en MO et CO non négligeable jusqu'à une profondeur de 2,1 mètre.

Le pH, basique, varie relativement fortement sur les sites 1 et 3 (de 1,3 unité pH) et reste très stable au site 2 (Illustration 56). Les concentrations de $N\text{-}NH_4$ et de $N\text{-}NO_3$ sont faibles et ne montrent pas de pics sur les sites 1 et 3 et une seule valeur élevée sur le site 2.

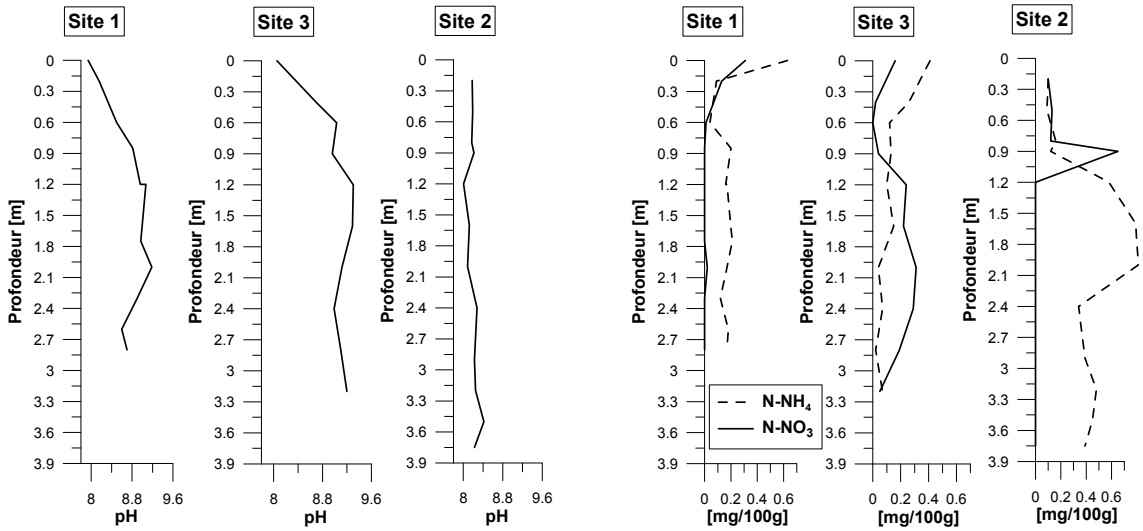


Illustration 56 : Evolution du pH et de la concentration en $N\text{-}NO_3$ et $N\text{-}NH_4$ dans les sols des trois sites pilotes

Les autres éléments majeurs, P, Cl et SO_4 présentés sur l'Illustration 57 montrent un comportement des sulfates différents de celui des autres éléments avec une augmentation plus ou moins marquée des concentrations en sulfates pour les niveaux les plus profonds.

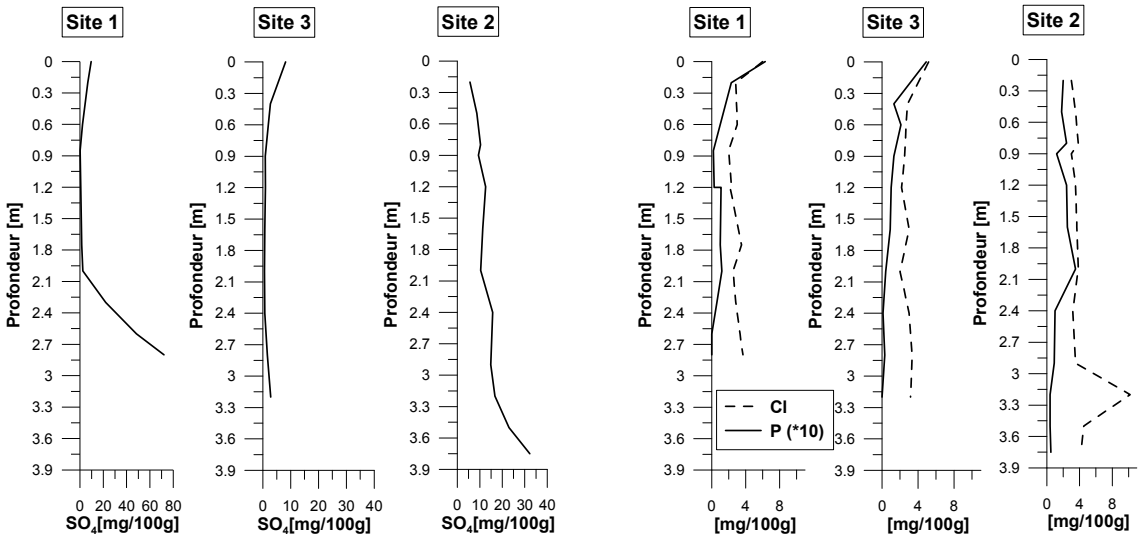


Illustration 57 : Evolution des concentrations en sulfates, phosphore et chlorures dans les sols des trois sites pilotes

Tous les éléments traces déterminés ont des concentrations dans les sols très inférieures aux valeurs limites fixées par l'arrêté du 08/01/1998 (Cd=0,015 $mg.kg^{-1}$; Cr=150 $mg.kg^{-1}$; Cu=100 $mg.kg^{-1}$; Hg=1 $mg.kg^{-1}$; Ni=50 $mg.kg^{-1}$; Pb=100 $mg.kg^{-1}$; Zn=300 $mg.kg^{-1}$). Ces données sont en accord avec les bases de données nationales sur les sols (horizons de surface) (BDAT et BDETM, accessible sur http://www.gissol.fr) qui nous indiquent (BDETM Ile-de-France) que le secteur de Provins est pauvre en Cr (25-50 $mg.kg^{-1}$) et Ni (15-30 $mg.kg^{-1}$). Les concentrations sont basses également pour le cuivre (10-20 $mg.kg^{-1}$), le mercure (<0,05 $mg.l^{-1}$), le plomb (20-35 $mg.kg^{-1}$) et le zinc (30-60 $mg.kg^{-1}$).

L'élément trouvé en plus fortes concentrations sur le site de la Bassée est le zinc (Illustration 58) dont la concentration maximale est de 88,9 $mg.kg^{-1}$.

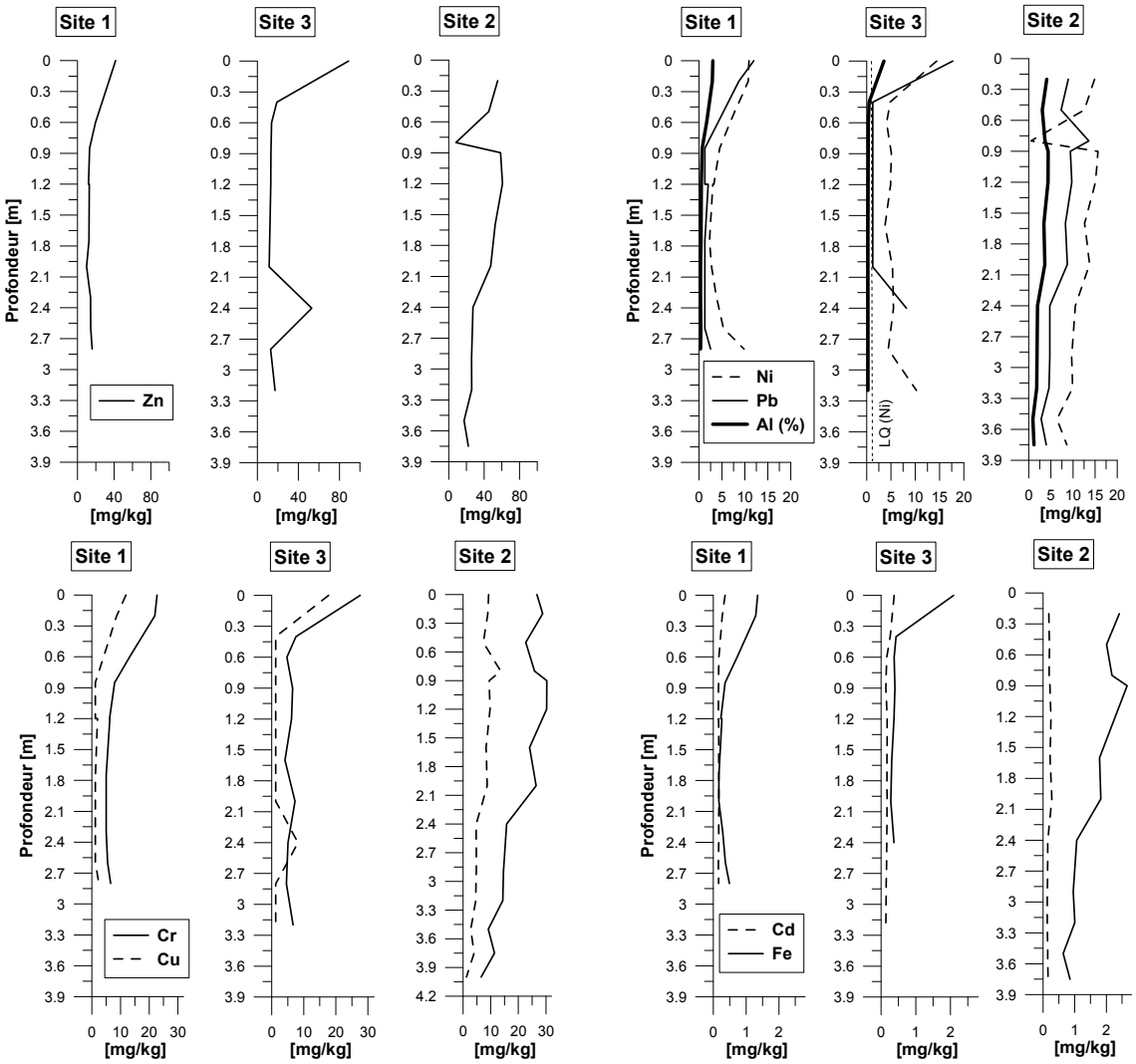


Illustration 58 : Evolution des concentrations en zinc, nickel, plomb, chrome, cuivre, cadmium et fer dans les sols des trois sites pilotes

Cr, Cu, Fe, Zn sont plus riches dans les horizons de surface et les sols plus limoneux (site 2). Le cadmium varie peu le long du profil.

Le Cd peut être d'origine naturelle dans la craie. Les concentrations restent ici, où les sables dominent, très faibles (<0,38 $mg.kg^{-1}$).

Il y a une relative homogénéité du matériel prélevé sur les sites pilotes sous la couche de sol riche en matière organique (premiers 30 centimètres). On constate toutefois que spatialement il y a une hétérogénéité de la composition de la zone non saturée avec des sables dominants (sites 1 et 3) ou du matériel de type limon argileux sableux (site 2). Les concentrations en éléments traces varient suivant le type de matériel mais restent toutefois faibles.

7.2.3. Les analyses minéralogiques

Des analyses en fluorescence X, diffractométrie des rayons X, Soufre total et Carbone total ont également été effectuées sur les échantillons des sites pilotes afin de permettre la modélisation géochimique.

Les minéraux majoritairement présents sur les trois sites sont, sans surprise la calcite (entre 50 et 80%) puis le quartz (5 à 20%). Les résultats des 5 prélèvements réalisés sur la Bassée en 2004 (Vernoux et al. 2004) confirment la dominance de la calcite dans les horizons de 2 à 10,5 mètres de profondeurs. Les niveaux les plus riches en quartz sont les horizons de surface. Ont également été observés à l'état de trace le microcline et le plagioclase et en infratraces l'hématite. Sur quelques niveaux de la carotte du site 2 ont également été parfois observées en infratraces de la sidérite, de l'aragonite et de la goethite.

Pour la fraction phylliteuse on retrouve la kaolinite (15 à 100%), l'illite/mica (7 à 52%) et la smectite (0 à 100%). Sur un seul échantillon a été détectée l'halloysite et un autre la vermiculite. Les pourcentages indiqués sont des valeurs relatives des phases phylliteuses présentes dans la fraction de l'échantillon de granulométrie inférieure à 2 microns. Les sols du site 3 ainsi que les sols profonds (>2 mètres) du site 1 sont très pauvres en argiles.

Les analyses inorganiques sur les sols effectuées par spectrométrie de fluorescence X et mesure de la perte au feu à 1000°C indiquent une dominance de SiO_2 (silice) et CaO (oxyde de calcium) en valeurs pondérales sur produits bruts (Illustration 59). L'alumine (Al_2O_3) et le fer total (Fe_2O_3) sont également importants alors que les autres composés représentent chacun moins de 1% du poids total de l'échantillon. Pour les éléments comme la silice et la calcite on note trois types de variations, sur le site 1 une variation nette avec la profondeur, sur le site 3 et 2 une relative stabilité de la composition des sols avec la profondeur avec une distribution des éléments très différentes sur ces deux sites. Alumine et fer sont surtout riches dans les niveaux superficiels et sur la carotte du site 2.

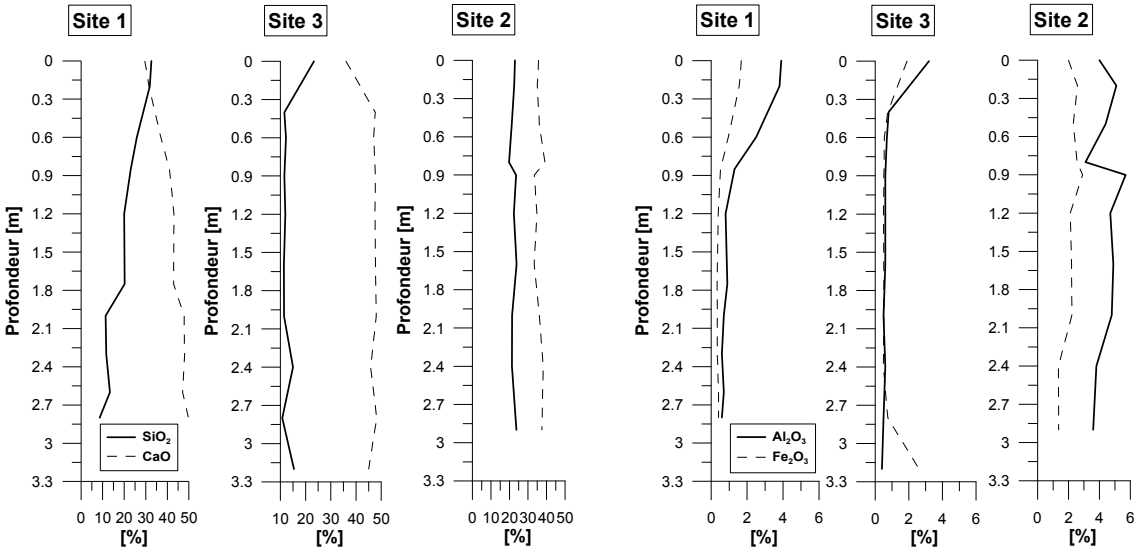


Illustration 59 : Variations des % de valeurs pondérales de la silice, de la calcite, de l'alumine et du fer total dans les sols des trois sites pilotes

Le carbone total et la perte au feu varient peu en fonction de la profondeur et du site (Illustration 60). Pour l'oxyde de potassium, les phosphates, le soufre total et l'oxyde de titane le comportement est différent suivant les sites avec pour les sites 1 et 3 une forte différence entre les horizons de surface et profonds qui ne se retrouve pas sur le site 2. Il est intéressant de voir une augmentation des % de soufre total dans les horizons profonds (<2,6 mètres) du site 1 qui correspond aux fortes valeurs de sulfates observés sur les données chimiques.

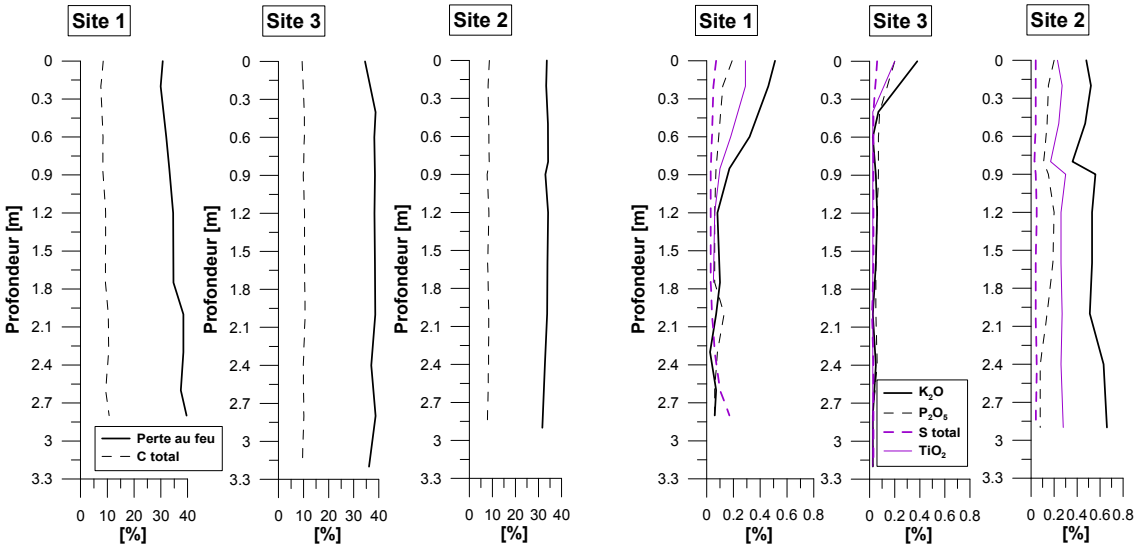


Illustration 60 : Variations des % de valeurs pondérales du carbone et du soufre total, de l'oxyde de potassium, des phosphates et de l'oxyde de titane et perte au feu dans les sols des trois sites pilotes

Les oxydes de manganèse, de potassium et de magnésium sont en concentrations proches des limites de quantification et ne varient que très faiblement d'un site à l'autre et selon la profondeur. L'oxyde de sodium est systématiquement inférieur aux limites de quantification (0,2%).

7.3. PRESENTATION DES METHODES DE DETERMINATION DE KD EN LABORATOIRE ET CARACTERISTIQUES DES CONTAMINANTS ETUDIES

La rétention des contaminants par les processus chimiques dans les sols, peut être déterminée par les méthodes en laboratoire, reposant sur la mise en contact sol-contaminants en tube à essais. Ce principe permet de déterminer le rapport entre la concentration de contaminant adsorbé à la surface du sol et la concentration de contaminant restante en solution. Ce rapport est appelé coefficient de partage sol/solution ou coefficient de distribution et est noté K_d.

7.3.1. Le coefficient de distribution, K_d

La constante K_d est une mesure de la sorption pour la réaction :

$$A + C_i = A_i$$

La loi d'action de masse équivalente est :

$$K_d = A_i/C_i$$

A : sites d'adsorption libres ou inoccupés,

C_i : concentration totale dissoute de l'élément i à l'équilibre ($\mu g.ml^{-1}$) et,

A_i : concentration de l'élément à la surface du solide à l'équilibre ($\mu g.g^{-1}$)

Décrire le K_d en ces termes simples, revient à dire que A est en excès par rapport à C_i et l'activité de A_i est égale à 1. Le terme K_d est valable uniquement pour des adsorbants particuliers ainsi que des conditions chimiques aqueuses particulières mesurées. Inhérent au K_d est le postulat que le système est réversible et indépendant de la concentration de l'élément en phase aqueuse. Ces postulats sont justement violés lors de la mesure du K_d en laboratoire qui consiste à augmenter la concentration de l'espèce trace en solution. Les valeurs de C_i et A_i sont définies opérationnellement comme la concentration de l'espèce mesurée dans les fractions passant à travers, ou retenue, respectivement par un filtre de taille de pore connue (0,45µm). Un autre inconvénient du K_d est de mesurer l'espèce adsorbée de façon totale, se référant ainsi uniquement à l'espèce principale.

Mesures : généralités

Il y a 5 méthodes générales permettant de mesurer le K_d : les batchs en laboratoire, la méthode batch in situ, la méthode de colonne en laboratoire, la méthode de modélisation du terrain et la méthode K_{oc}. Chaque méthode donne une estimation de la propension du contaminant à s'adsorber sur la phase solide. Dans le cas de notre étude nous nous intéresserons uniquement aux méthodes de batch. Ces méthodes permettent d'étudier exclusivement les interactions chimiques sol-contaminant en conditions simplifiées (Limousin, 2006). Les tests en laboratoire permettent d'obtenir des valeurs maximales de Kd car les sols utilisés sont broyés entrainant l'ouverture des feuillets d'argiles et les sols sont saturés d'au multipliant la surface d'échange.

Méthode de laboratoire batch

L'étude des batchs est la méthode de laboratoire la plus courante (ASTM, 1987 ; EPA, 1991 ; Roy et al., 1991). Un sol bien caractérisé de masse connue M_{sed} est incorporé dans un bécher. Un volume connu (V_e) et une concentration (C_0) d'une solution aqueuse contenant le contaminant est ajouté au sol dans le bécher. Le bécher est scellé et agité jusqu'à ce que la sorption soit complète, typiquement, 1 à 7 jours. Le temps d'équilibre pour la sorption doit être estimé avant expérience.

Les solutions sont centrifugées ou filtrées, et la concentration du contaminant C_i résultante est mesurée. La concentration adsorbée sur le solide A_i est donnée par :

$$A_i = \frac{V_e(C_o - C_i)}{M_{sed}}$$

Ainsi,

$$K_d = \frac{V_e(C_o - C_i)}{M_{sed} C_i}$$

Il est important de noter que l'interprétation des résultats à partir des essais de sorption ne fait généralement pas la distinction entre les processus d'adsorption du soluté à la surface du solide. Le soluté peut être adsorbé par échange ionique, chimie-sorption, lié à des complexes eux même adsorbés à la surface du solide, et/ou précipité. Si le K_d est utilisé dans un modèle de transport, il est indispensable que les processus de précipitation ne soient pas inclus dans le K_d, celui-ci ne contenant que les informations relatives à l'adsorption.

Pour les contaminants ayant un faible taux d'adsorption, un plus grand ratio de solide sur liquide va augmenter la différence $(C_o - C_i)$. Inversement, pour un soluté fortement adsorbé, un ratio plus petit sera envisagé.

Pour déterminer le comportement d'un contaminant spécifique avec le sol, il faut équilibrer tout d'abord le sol avec la solution aqueuse ne contenant pas le contaminant

(ici l'eau de Seine après vérification de la qualité de l'eau). La raison de cette manipulation est d'isoler la réaction sol/contaminant spécifique et d'atteindre avant tout l'équilibre vis-à-vis des autres réactions de sorption concernant les autres espèces chimiques.

7.3.2. Limites de la méthode

Cette méthode à l'avantage d'être simple mais possède également des inconvénients :

- Les conditions initiales ne sont pas contrôlées
- Le rapport solide sur liquide n'excède pas 1 $kg.l^{-1}$, rapport inférieur à celui des sols. Ce rapport peut influencer la quantité de contaminant adsorbé. Le rapport conseillé est d'environ 0,25 $kg.l^{-1}$ à 0,5 $kg.l^{-1}$.
- L'absence de flux ne permet pas de représenter correctement le milieu naturel et les substances désorbées restent en compétition avec les espèces adsorbées. L'expérience en batch peut sous-estimer ainsi la quantité de contaminant potentiellement adsorbé.

La méthode de détermination du K_d en batch permet toutefois d'avoir une première estimation quant à la possible capacité du sol à retenir certain contaminants. Pour une étude plus poussée, les mesures en colonne à flux ouvert, permettant d'obtenir les courbes de percée, seront un outil mieux adapté à la quantification de l'adsorption des contaminants en milieu poreux naturel.

7.3.3. Résultats de mesures K_d en laboratoire

Les tests d'adsorption ont été réalisés uniquement sur les quelques horizons de sols des sites 1 et 2. Pour optimiser la détermination de la capacité d'adsorption des sols de ces sites, les sols initialement distingués en fonction de la profondeur, ont été regroupés en fonction de leur composition. On distinguera donc pour le site 1, les sols A (Annexe 1, sondage 1, échantillons de carotte 1 et 2) et B (Annexe 1, sondage 1, échantillons de carotte 5, 6 et 7) et les sols C (Annexe 1, sondage 3, échantillons de carotte 22 et 23), D (Annexe 1, sondage 2, échantillon de carotte 29) et E (Annexe 1, sondage 2, échantillon de carotte 31) pour le site 2.

Le nickel

Les valeurs de K_d pour Ni(II) sont élevées pour les échantillons de sols A, D et E et plus faibles pour les sols B et C (Illustration 61). De façon générale, augmenter la concentration C_0 en Ni(II), conduit à réduire les valeurs du K_d. Ces expériences montrent que la mobilité du nickel est beaucoup plus limitée pour les horizons A, D et E (fortes valeurs de K_d) que pour B et C (faibles valeurs de K_d).

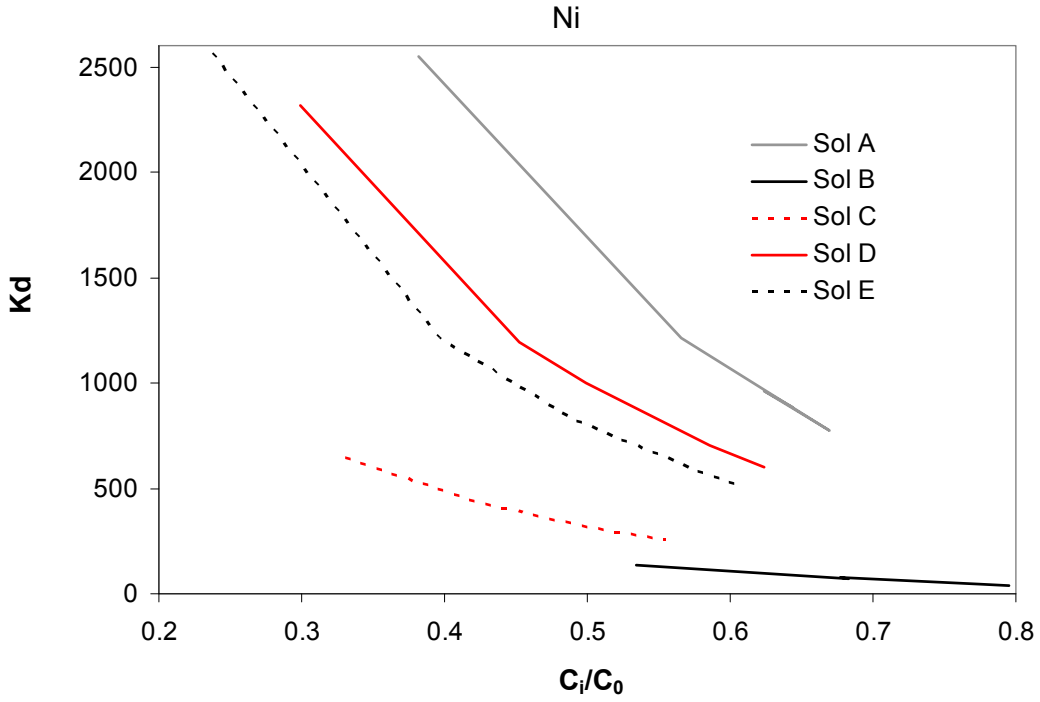


Illustration 61 : Kd du nickel mesurés sur les horizons de sol des sites 1 et 2 en fonction du rapport C_i/C_0

Le nickel est principalement associé au manganèse et aux hydroxydes de fer. En présence d'HS^- il forme des sulfures :

- En se substituant au Fe^{2+} dans la pyrite
- En co-précipitant avec Fe^{2+} dans la pentlandite
- En co-précipitant avec Fe^{2+} et Cu^{2+} dans la chalcopyrite
- Sous forme de vaséite NiS_2 ou de millerite NiS

La solubilité des minéraux de Ni et d'Al est moins élevée que pour les autres métaux. Ni peut être fortement adsorbé à la surface de la goethite et sa mobilité est contrôlée également par la précipitation de minéraux secondaires. Sa complexation avec les ligands organiques, augmente sa mobilité dans les sols.

Le cuivre

Les fortes valeurs de Kd pour le cuivre sont observées pour l'horizon de sol B, c'est-à-dire une forte capacité d'adsorption vis-à-vis du cuivre (Illustration 62). Les horizons A, C et D présentent la même capacité d'adsorption moyenne. L'horizon E présente de plus faibles valeurs de Kd, donc une plus faible capacité d'immobilisation du cuivre par rapport aux horizons A, B, C et D.

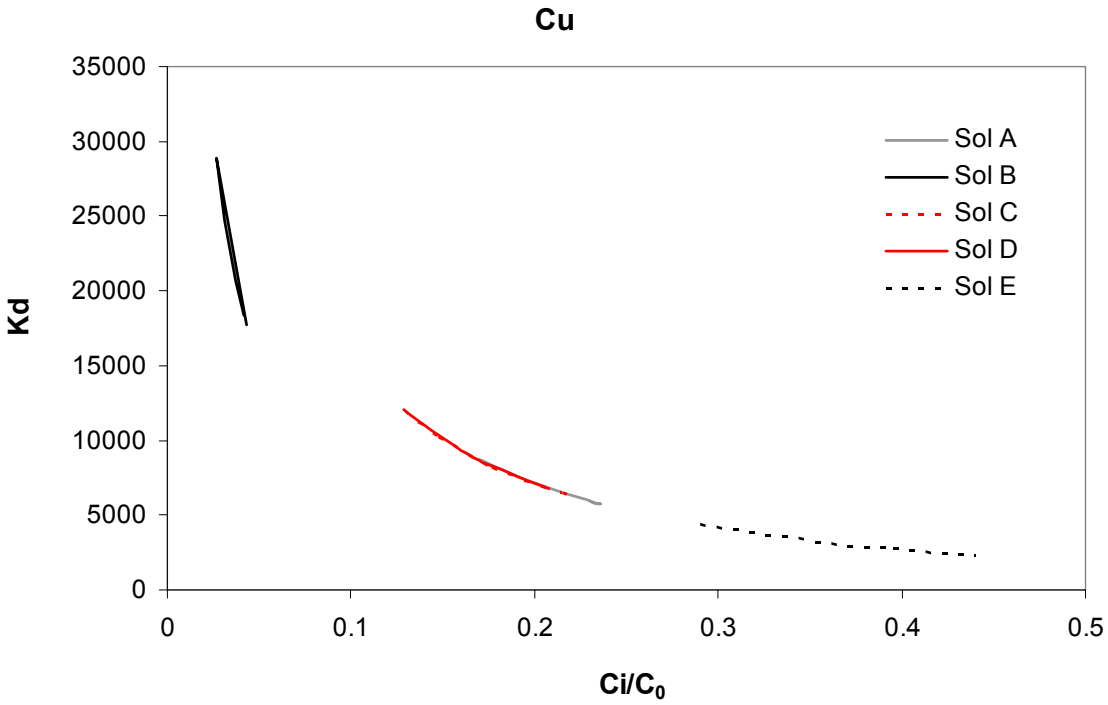


Illustration 62 : Kd du cuivre mesurés sur les horizons de sol des sites 1 et 2 en fonction du rapport C_i/C_0

Dans les sols naturels, la concentration en Cu n'est pas assez importante pour que ses précipités soient stables. Dans les sols calcaires, l'adsorption spécifique du cuivre sur les sites d'adsorption de $CaCO_3$, peut contrôler la concentration en Cu dans la solution. Il a également une grande affinité avec les ligands organiques solubles et la formation de ces complexes peut augmenter fortement sa mobilité dans les sols.

Dans les environnements oxydants, la disponibilité du cuivre est donnée par la solubilité de la phase carbonatée ou des phases hydroxydes, selon le pH. En conditions légèrement réductrices, (présences de sulfures), Cu° et Cu2S (très peu soluble) se forment facilement en présence de bactéries sulfato-réductrices.

Le plomb

Les résultats concernant le plomb ne sont pas utilisables car les blancs effectués (eau de Seine+contaminant sans sol) révèlent une diminution de la concentration en Pb dissous, correspondant très certainement à la précipitation de phases amorphes.

Le comportement du Pb en solution peut être décrit par les points suivants :

- Le plomb précipite dans les sols si la concentration soluble excède les 4 $mg.l^{-1}$ à pH 4 et les 0,2 $mg.l^{-1}$ à pH 8. En présence de phosphates et de Chlorures, cette solubilité est limitée à 0,3 $mg.l^{-1}$ à pH 4 et 0,0001 $mg.l^{-1}$ à pH 8. Ainsi pour

des expériences à concentrations plus fortes, le K_d reflète, les réactions de précipitations plus que les réactions d'adsorption (Richards and Nriagu, 1978)

- Les constituants anioniques tels que les phosphates, chlorures et carbonates sont connus pour influencer les réactions avec le Pb dans les sols par précipitation de minéraux (PbOHCl, précipités de carbonates + Pb à pH supérieur à 5-6) de solubilité limitée ou par adsorption réductive à travers la formation de complexes (Richards and Nriagu, 1978 ; Bargar et al., 1998)
- La présence d'EDTA, réduit la capacité d'adsorption du Pb dans le sol (Peters and Shem, 1992)
- Les études d'adsorption montrent que pour une gamme de pH de sols (4 à 11), l'adsorption de Pb augmente avec l'augmentation de pH
- L'adsorption de Pb augmente avec l'augmentation de la teneur en matière organique des sols (Soldatini, 1976)
- L'augmentation des concentrations à l'équilibre dans la solution est corrélée avec la diminution de l'adsorption de Pb (i.e. décroissance du Kd).

Le zinc

Le zinc est facilement adsorbé sur les minéraux argileux, les carbonates, ou hydroxydes. Dans les sols contaminés, la plus grande proportion de zinc est associée aux oxydes de fer et de manganèse. Il ne précipite que rarement dans les sols à cause de sa forte solubilité. En tant que métal cationique, l'adsorption de Zn augmente avec le pH. Le zinc s'hydrolyse à pH>7,7 et les espèces hydrolysée sont fortement adsorbée dans le sol. Il forme également des complexes avec les ligands organiques et inorganiques réduisant ainsi l'adsorption. En milieu aqueux, Zn n'existe que sous l'état d'oxydation divalent Zn(II). Dans les conditions oxydantes, acides et proches de la neutralité, la solubilité du zinc peut être contrôlée par les carbonates. L'hydroxyde solide peut précipiter à des pH>8 et donc être prépondérant dans les milieux basiques.

Quels que soient les sols étudiés ici et les concentrations C_0 injectées, le zinc est fortement adsorbé sur la matrice solide. Les résultats ne seront donc pas traités à la vue des fort K_d déterminés par les analyses, K_d ne présentant pas de variations importantes selon le type de sol utilisé.

Le chrome

L'adsorption du Cr(VI) est très faible. En conditions acides, l'adsorption de cette espèce anionique devient importante. Ceci est du à l'augmentation des charges de surface positives due à l'augmentation de H^+ dans la solution. La valeur du K_d augmente également de façon importante avec le temps d'équilibration. A part en conditions acides, l'adsorption de Cr est faible voire inexistante.

Les résultats des tests K_d pour l'adsorption du Cr ont montré que cet élément n'était pas retenu sur les sols fortement calcaires de la Bassée, quel que soit le sol étudié.

7.4. MODELISATION PHREEQC DE L'ADSORPTION EN BATCH DU NICKEL ET DU CUIVRE

L'adsorption du nickel et du cuivre est calculée par le logiciel de modélisation géochimique PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) pour les horizons A, B, D et E (respectivement, sites 1 et 2). Ces modélisations en batch, c'est-à-dire sans transport hydrodynamique, permettent de caractériser les processus responsables de l'immobilisation des contaminants et également d'en évaluer l'importance pour chaque processus déterminé. La capacité d'adsorption de chaque sol (Illustration 63) est déterminée par les mesures de CEC. Dans le modèle, nous considérons que le total des sites d'adsorption mesurés représente la somme des surfaces attribuées aux argiles ainsi qu'aux hydroxydes de fer. Les modélisations batch permettent de répartir ce total entre les phases argileuses et hydroxydes. Ces quantifications seront utilisées par la suite dans la modélisation du transfert vertical des contaminants dans une colonne de sol.

Horizon	Eléments	%	méq/100g	mol/100g
A (Site 1: 0 à 0,6 m)	Ca^{2+}	94,33	12,07	$6{,}04.10^{-03}$
	K^{+}	2,14	0,28	$2{,}75.10^{-04}$
	Mg^{2+}	3,18	0,41	$2{,}04.10^{-04}$
	Na^{+}	0,33	0,04	$4{,}23.10^{-05}$
	Total	100,00	12,80	$6{,}18.10^{-03}$
B (Site 1: 1,75 à 2 m)	Ca^{2+}	94,33	12,07	$6{,}04.10^{-03}$
	K^{+}	2,14	0,28	$2{,}75.10^{-04}$
	Mg^{2+}	3,18	0,41	$2{,}04.10^{-04}$
	Na^{+}	0,33	0,04	$4{,}23.10^{-05}$
	Total	100,00	12,80	$6{,}18.10^{-03}$
D (Site 2 : 2 à 2,4 m)	Ca^{2+}	94,827	13,55	$6{,}78.10^{-03}$
	K^{+}	1,33	0,191	$1{,}91.10^{-04}$
	Mg^{2+}	3,433	0,49	$2{,}45.10^{-04}$
	Na^{+}	0,41	0,0587	$5{,}87.10^{-05}$
	Total	100	14,29	$7{,}26.10^{-03}$
E (Site 2: 2,9 à 3,2 m)	Ca^{2+}	90,05	4,521	$2{,}26.10^{-03}$
	K^{+}	3,09	0,155	$1{,}55.10^{-04}$
	Mg^{2+}	5,91	0,297	$1{,}48.10^{-04}$
	Na^{+}	0,95	0,048	$4{,}77.10^{-05}$
	Total	100	5,02	$2{,}61.10^{-03}$

Illustration 63 : Calcul de la quantité de sites d'adsorption disponibles à partir de la CEC mesurée

7.4.1. Complexation de surface : les hydroxydes de fer

Les hydroxydes de fer sont des sorbants importants dans les systèmes aquatiques naturels et industriels. La précipitation de ces phases amorphes a été observée dans de nombreux environnements aquatiques comme les rivières, les flux hydrothermaux, les eaux porales de sédiments, et en limites oxique-anoxique de lacs.

Le modèle d'adsorption utilisé dans PHREEQC est celui de Dzombak et Morel (1990). Dans ce modèle, le type de liaison entre les métaux et les hydroxydes de fer, est sous-entendu en considérant deux sortes de sites de surface disponibles pour l'adsorption des espèces chimiques en solution.

Les sites Hfo_s (Hfo : hydrous ferric oxide) représentent les sites forts ou d'affinité de liaison forte, et les sites Hfo_w représentent les sites faibles ou d'affinité de liaison faible.

L'équation ci-dessous représente la création d'une charge de surface négative sur les hydroxydes de fer ($Fe(OH)_3$) à partir d'un site Hfo_w.

$HfO\_wOH \rightarrow HfO\_wO^- + H^+$

$$K^{\text{int}}_{Hfo\_wO-} = \frac{a_{Hfo\_wO-}\, a_{H+}}{a_{Hfo\_wOH}}\, e^{-\frac{F\psi s}{2RT}}$$

$K^{\text{int}}_{Hfo\_wO-}$ est la constante d'équilibre intrinsèque pour la réaction, ψ_0 représente le potentiel de surface, a les activités, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Les valeurs des constantes d'acidité utilisées pour le calcul de spéciation de surface à 25°C, 0,1MPa, sont issues de la littérature (Dzombak & Morel, 1990 ; Parkhurst et Appelo, 1999). Le nombre total de site Hfo disponibles pour une mole de $Fe(OH)_3$ est de 0,205 mole.

7.4.2. Capacité d'échanges cationiques : les argiles

Les réactions d'échanges d'ions font intervenir la présence d'un échangeur solide qui possède une grande capacité d'échange cationique (CEC en méq), mesurable, permettant d'évaluer les quantités échangeables de cations. La CEC dépend des minéraux et de la surface exposée. D'une façon générale, les minéraux argileux ont une affinité à échanger les cations dans l'ordre :

$Li^+ < Na^+ < H^+ < K^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Al^{3+}$

Un exemple de réaction d'échange de cations $2\ Na^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$ s'exprime par la relation suivante.

2 Na^+ +Ca-argile $\leftrightarrow$ 2 Na-argile + Ca^{2+} ou Na^+ + 0.5 $Ca–X_2$ $\leftrightarrow$ Na-X + 0.5 Ca^{2+}

La constante d'équilibre est exprimée par l'égalité :

$$Ks = \frac{\left[Ca^{2+}\right] - \left[Na - X\right]}{\left[Na^{+}\right] + \left[Ca - X_2\right]}$$

Avec $[Ca–X_2]$ + [Na-X] = 1, X représentant le site spécifique d'échange d'ion à la surface du minéral.

7.4.3. Dissolution/précipitation des minéraux

Le taux de dissolution des aluminosilicates est donné par la littérature est exprimé par la relation (Lasaga et al., 1998) :

$$R_i = k_i S_i \left(\frac{m_i}{m_{io}}\right)^n \left(a_{H^+}\right)^p \left(1 - \frac{Q_i}{K_i}\right)$$

R_i : Taux de dissolution des aluminosilicates, k_i : constante cinétique, S_i surface réactive du minéral, m_i : masse instantanée en moles, m_{i0} : nombre de mole initiale du minérale i, les exposants n et p prennent en compte les effets de masse et l'influence du pH sur le taux de dissolution, Q_i : produit d'activité ionique de la dissolution d'un minéral, K_i : constante d'équilibre.

Le taux de dissolution de la calcite est donné par la littérature est exprimé par la relation (Plummer et al., 1978) :

$$R_i = \frac{A_i}{V_i}\left(\frac{m_i}{m_{io}}\right)^n \left[k_1\left(a_{H^+}\right) + k_2\left(a_{CO_2}\right) + k_3\left(a_{H_2O}\right)\right]\left(1 - 10^{\frac{2Q_i}{3K_i}}\right)$$

A_i : surface du solide, V_i : volume du solide, $k_{1,2,3}$: constantes cinétiques

Les protocoles expérimentaux permettant d'obtenir la qualification et la quantification des minéraux introduits dans le modèle sont décrits au paragraphe 3.4.7.

Les minéraux considérés dans cette étude seront l'illite, la kaolinite, la calcite, le quartz et les hydroxydes de fer qui seront considérés comme étant à l'équilibre thermodynamique avec la solution.

7.4.4. Résultats

Les modélisations batch PHREEQC sont basées sur le même principe que les expériences en laboratoire. Le sol est d'abord mis en contact avec l'eau de Seine sans contaminant pendant plusieurs heures, puis le métal est ajouté dans la solution. Les

résultats sont obtenus après 24h de mise en contact, solution contaminée/sol. Les données relatives aux modèles sont présentées dans l'Illustration 64. Les conditions d'oxydoréduction et de pH de l'eau de Seine sont décrites ici par des valeurs moyennées car elles varient légèrement d'une expérience d'adsorption à une autre. Quoi qu'il en soit, le milieu reste légèrement basique et oxydant tout au long des expériences.

Localisation	Seine Amont
T°C	25
pH moyen	8,37
pe moyen	5,7797
Ca (mg/L)	93,4
Mg (mg/L)	3,1
Na (mg/L)	5,6
K (mg/L)	2,9
HCO_3 (mg/L)	210
Cl (mg/L)	15,6
SO_4 (mg/L)	1638
N (mg/L)	21,6
B (µg/L)	27
Ba (µg/L)	14
F (µg/L)	0,2
Fe (mg/L)	0,019
Li (µg/L)	2
Mn (µg/L)	3
Ni (µg/L)	2
SiO_2 (mg/L)	3,4
Sr (µg/L)	236
Zn (µg/L)	4

C_0	Cu tout sols	Ni A et D	Ni B et E
Quantité de métal initial (µg/L)	93	97	103
	224	212	233
	448	457	474
	676	659	700
	892	951	953

Illustration 64 : Composition moyenne de l'eau de Seine utilisée dans les batchs d'adsorption et concentrations initiales en contaminants injectées

Les résultats de simulations obtenus pour l'adsorption du nickel sont en accord avec les résultats des expériences effectuées en laboratoire (Illustration 65).

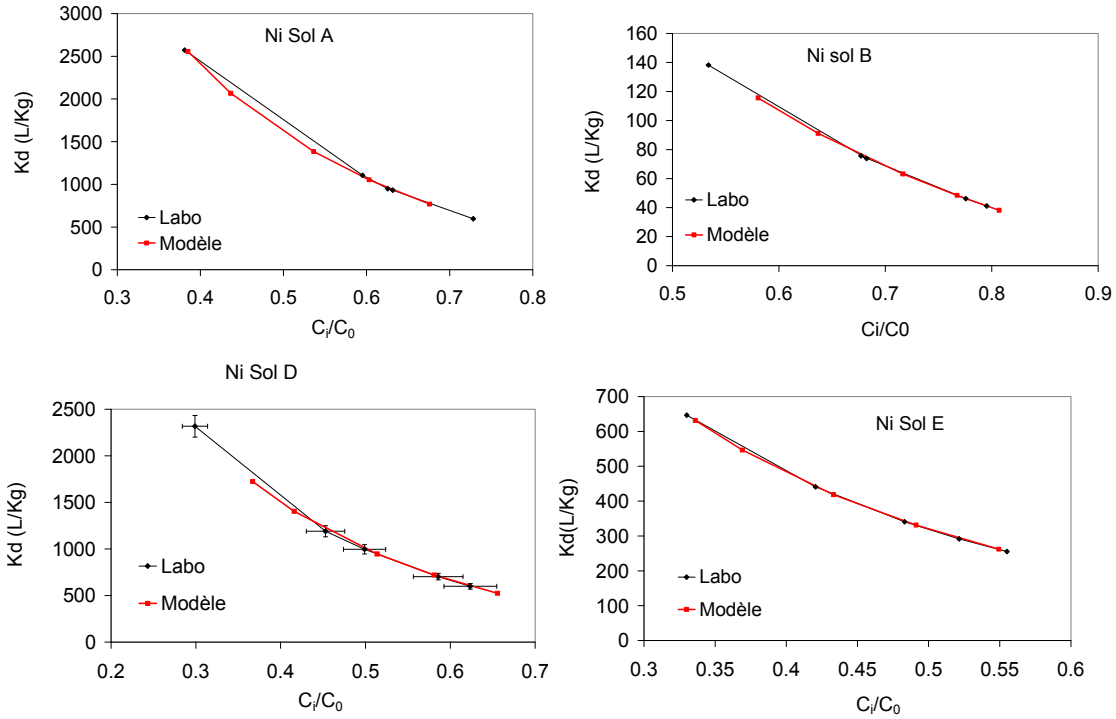


Illustration 65 : Comparaison des Kd du nickel mesurés et calculés à partir des modélisation PHREEQC pour les horizons A, B, D et E en fonction du rapport C_i/C_0

Ces simulations ont permis de mettre en évidence la rétention du nickel par les hydroxydes de fer ($Fe(OH)_3$). Les quantités des différents sites d'adsorption (argiles et hydroxydes de fer) sont reportées Illustration 66.

Sols	CEC tot (mol/100g)	Hfo (mol/L)	$Fe(OH)_3$ (mol/L)	X (mol/L)	L/S (mL/g)
A	6,18E-03	1,38E-05	6,90E-05	2,72E-05	1,60E+03
B	6,00E-04	8,40E-06	4,20E-05	3,13E-05	1,60E+02
D	7,26E-03	1,48E-05	7,40E-05	5,78E-05	1,00E+03
E	2,61E-03	2,5E-05	1,25E-04	5,67E-05	320

Illustration 66 : Quantités de sites d'asorption introduits dans le modèle pour les sites de surfaces des ferrihydrites (Hfo) et des surfaces d'échanges (X) des argiles à partir de la CEC mesurée et rapport liquide sur solide (L/S) utilisé

En ce qui concerne la sorption du cuivre, les quantités de sites d'adsorption déterminées à partir des analyses CEC et attribuées aux sites d'échanges des argiles et d'adsorption des hydroxydes de fer, ne permettent pas de décrire la sorption du cuivre des batchs réalisés en laboratoire (Illustration 67).

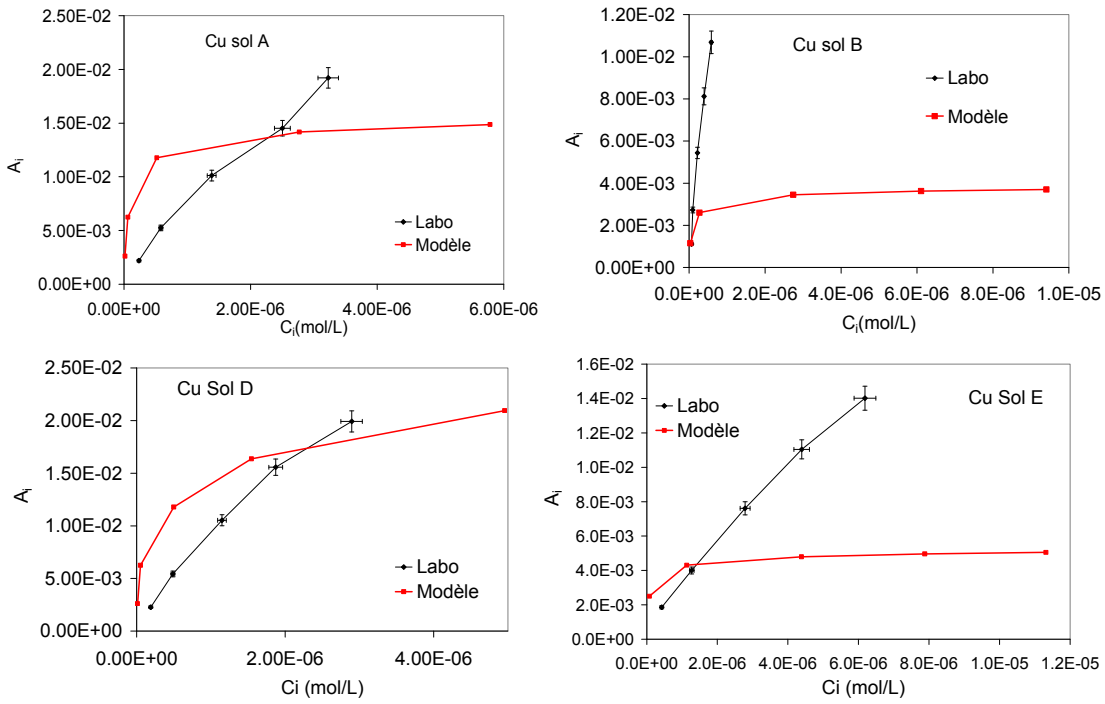


Illustration 67 : Comparaison de la quantité de cuivre adsorbé à la surface du solide mesurée et calculée à partir des modélisation PHREEQC pour les horizons A, B, D et E en fonction de la concentration en cuivre à l'équilibre en solution C_i.

En effet, pour les faibles concentrations d'injection C_0, le modèle surestime la quantité de Cu adsorbé. Pour les fortes concentrations, les sites d'adsorption sont rapidement saturés, et la capacité d'adsorption simulée devient inférieure à la capacité de sorption mesurée. Plusieurs processus peuvent expliquer cet écart de comportement. Dans les milieux basiques, carbonatés, le cuivre est susceptible de précipiter. Les simulations ont montré que les solutions restent sursaturées vis-à-vis des carbonates du cuivre telle que la malachite ($CuCO_3$) mais ceci n'entraine pas la précipitation de la phase. Dans ce cas le contrôle de la concentration en cuivre de solution peut être attribué à une cinétique de précipitation d'une phase amorphe de la malachite.

Le cuivre est également fortement complexé avec les ligands organiques. La concentration du cuivre en solution apparaît donc moins importante, mais cette complexation rend ce composé très mobile à cause de la dégradation des composés organiques.

7.4.5. Conclusions

Seule l'adsorption du nickel a pu être correctement modélisée à partir des données expérimentales. Cette adsorption est contrôlée par la stabilité des hydroxydes de fer dans le milieu poreux. Le calage des courbes expérimentales et du modèle ont ainsi permis pour les différents horizons de sol, de déterminer les quantités d'hydroxydes et de surfaces d'échanges argileuses à partir de la CEC totale mesurée. Les tests

effectués sur l'adsorption du cuivre ont montré que l'adsorption de ce contaminant par les hydroxydes de fer n'est pas le processus principal responsable de la rétention du cuivre dans le milieu poreux. Ce métal étant fortement complexé avec les ligands organiques, augmentant ainsi fortement sa mobilité dans les sols, une grande vigilance devra être observée si des anomalies de concentration (concentrations supérieures aux normes de potabilité) sont observées dans les eaux de Seine en amont de la Bassée.

7.5. LES PROCESSUS DE SORPTION DU GLYPHOSATE

7.5.1. Adsorption

La méthode d'adsorption retenue permet de décrire l'adsorption à l'interface liquide/solide. Le principe en est le suivant :

Une solution contenant le pesticide étudié à une concentration connue est mise en contact avec une quantité de sol connue. L'adsorption du soluté sur le solide se traduit par une diminution de la concentration en solution. La quantité adsorbée peut théoriquement être mesurée sur le solide mais dans la pratique et notamment dans le cas de l'utilisation de molécules marquées au ^{14}C, la quantité adsorbée est déduite de la quantité présente en solution. La séparation des phases solide et liquide s'effectue par centrifugation.

Le processus d'adsorption est complexe et peut se dérouler sur des durées plus ou moins longues. L'adsorption prend fin quand la quantité de substance adsorbée ne croît plus même si la durée de contact croît. Pour la plupart des molécules phytosanitaires, il a été montré qu'au-delà de 24 heures, l'adsorption n'augmente plus de façon significative. Il est choisi de ne pas prolonger cette durée pour éviter tout risque de dégradation de la molécule, les produits de dégradation pouvant avoir des comportements différents de celui de la molécule mère.

Le temps d'équilibration est donc fixé à 24 h. A partir de là, des isothermes de sorption sont réalisées. Les isothermes d'adsorption représentent à une température donnée la variation de la quantité de pesticide adsorbé sur le solide en fonction de la concentration à l'équilibre dans la phase liquide.

A partir des isothermes de sorption, est déterminé le coefficient de partage ou de distribution K_d correspondant au ratio entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration à l'équilibre dans la phase liquide.

Le formalisme de Freundlich est très classiquement utilisé pour décrire l'adsorption des pesticides. Il s'exprime de la manière suivante :

$$C_s = K_f C_e^{nF}$$

avec C_s : concentration adsorbée

C_e : concentration à l'équilibre dans la solution

K_f : coefficient de Freundlich (constante de sorption)

nF : coefficient caractéristique de la sorption

L'adsorption étant fortement liée à la teneur en matière organique pour la plupart des molécules neutres, le coefficient K_{oc} a été introduit de manière à normaliser la sorption par rapport à la teneur en carbone organique du sol et permettre ainsi la comparaison entre les résultats obtenus sur plusieurs sols. Bien que ce coefficient doive être utilisé avec précaution car la sorption n'est pas liée uniquement au taux de carbone organique mais aussi par exemple à sa nature, l'usage du K_{oc} est très répandu. Il s'exprime de la manière suivante :

$$K_{oc} = K_d/f_{oc}$$

avec $f_{oc} = C_{org}/100$

Le glyphosate a été détecté dans 17 des 19 piézomètres en juin 2007 à des teneurs supérieures à 0,09 $\mu g.l^{-1}$. Il s'agit de la molécule la plus détectée au cours de cette campagne devant l'atrazine et la dééthylatrazine. Alors que l'atrazine est interdite depuis 2003, les usages de glyphosate sont toujours autorisés et semblent même se généraliser. C'est pourquoi, le glyphosate a été retenu pour être étudié plus spécifiquement.

Borggaard et Gimsing (2008) à l'occasion d'une synthèse bibliographique rappellent que le glyphosate possède 3 groupes fonctionnels polaires (carboxyl, groupe amino et phosphate - Illustration 68) et de ce fait peut être adsorbé par les minéraux du sol et pas uniquement la matière organique. Les valeurs de pKa sont 2,22, 5,44, 10,13. En fonction de la valeur du pH, la forme ionique du glyphosate est donc différente suggérant donc un impact sur l'adsorption. Dans notre cas, les 5 solides ont un pH basique, supérieur à 8 mais ne dépassant pas 9. Le glyphosate, dans cette gamme de pH, se présente donc sous forme anionique avec 2 charges négatives. Une adsorption avec les solides chargés positivement ou former des complexes avec des ions tri- ou divalents.

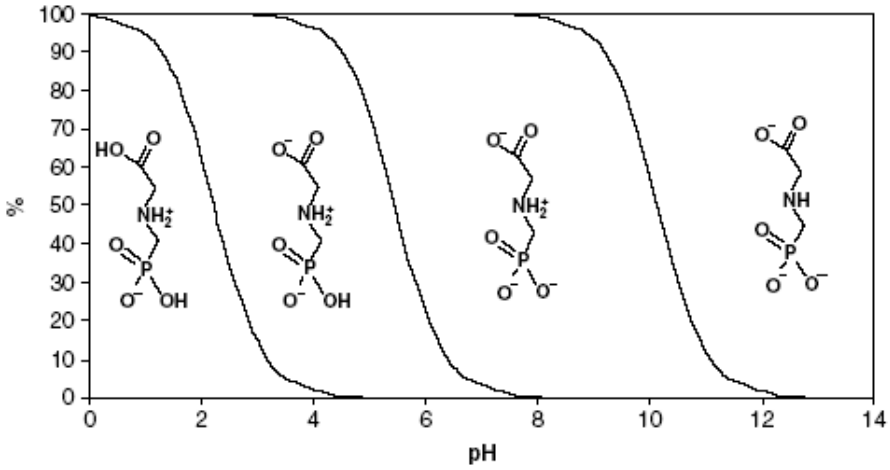


Illustration 68 : Distribution des espèces du glyphosate en fonction du pH (d'après Sheals et al., mentionnés dans Borggaard et Gimsing, 2008)

Les isothermes d'adsorption menées à 25°C sont déterminées sur six points avec des teneurs initiales dans le liquide de 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,25 ; 0,5 et 1 mg.l^{-1}. Le rapport liquide solide choisi est de 40 à savoir 0,4 g de sol sec et 16 ml de solution. Les solutions de glyphosate sont préparées dans de l'eau de Seine.

Pour chacun des 5 solides étudiés, les isothermes de sorption sont représentées (Illustration 69).

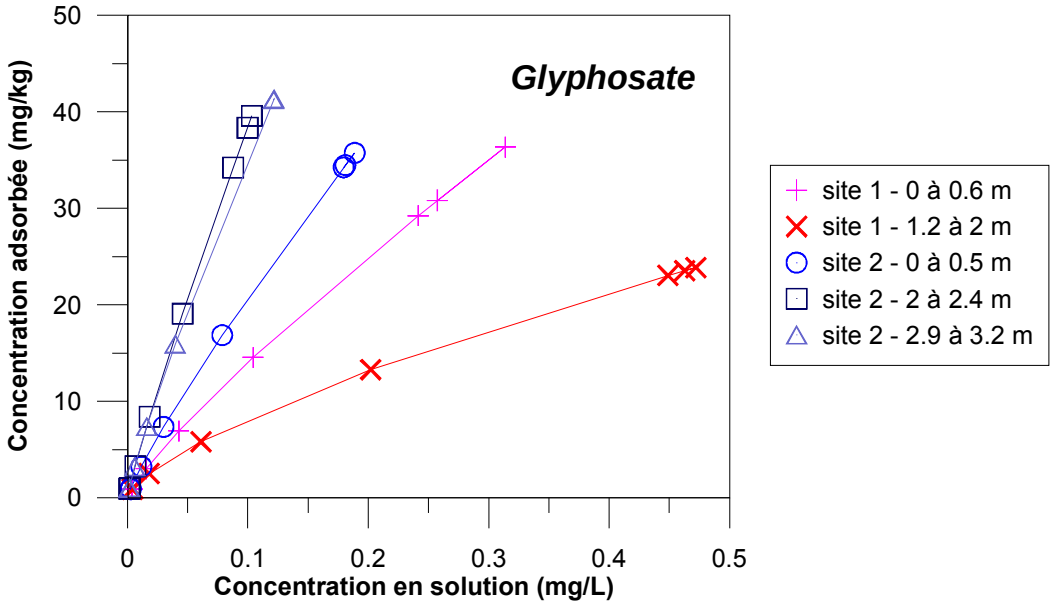


Illustration 69 : Isotherme d'adsorption du glyphosate sur les 5 solides étudiés

Il apparaît clairement que la sorption du glyphosate est tributaire du type de sol avec une adsorption moindre pour le site 1 horizon 1,2 à 2 m de profondeur et maximale pour les horizons 2 à 2,4 m et 2,9 à 3,2 m du site 2.

sol	C_{Org} (%)	K_f (L/kg)	K_{oc} (L/kg)	n
Site 1 – 0 à 0.6 m	1,58	95,15	6035	0,83
Site 1 – 1 à 1.2 m	0,062	40,06	65138	0,69
Site 2 – 0 à 0.5 m	1,29	149,79	11626	0,86
Site 2 – 2 à 2.4 m	1,355	304,33	22460	0,90
Site 2 – 2.9 à 3.2 m	0,395	248,19	62833	0,85

Illustration 70: Détermination des coefficients de sorption du glyphosate K_f et K_{oc} pour les 5 solides étudiés

Les isothermes d'adsorption mesurées en laboratoire ont été ajustées selon la loi de Freundlich ce qui permet de déterminer la constante de sorption de Freundlich K_f mais aussi le coefficient K_{oc} normalisé par rapport à la teneur en carbone organique (Illustration 70).

Les valeurs de K_f fluctuent d'un facteur 7 avec une valeur minimale (40,06 $l.kg^{-1}$) pour le site 1 - 0 à 0,6 m et maximale (304,33) pour le site 2 – 2 à 2,4 m et selon l'ordre suivant : Site 1 – 1 à 1,2 m < Site 1 – 0 à 0,6 m < Site 2 – 0 à 0,5 m < Site 2 – 2,9 à 3,2 m < Site 2 – 2 à 2,4 m. Les valeurs déterminées dans l'étude sont en accord avec la gamme de 72 et 11404 $l.kg^{-1}$ établie par Sorensen et al. (2006) pour 2 sols de surface. Ces valeurs sont plutôt dans les gammes de valeurs élevées pour les phytosanitaires traduisant une forte adsorption sur les solides.

Corrigée de la teneur en carbone organique, l'ordre de sorption des solides apparaît différente : Site 1 – 0 à 0,6 m < Site 2 – 0 à 0,5 m < Site 2 – 2 à 2,4 m < Site 2 – 2,9 à 3,2 m < Site 1 – 1 à 1,2 m.

Dans les 2 cas, on remarquera que l'horizon de surface du site 2 fixe moins le glyphosate que les 2 horizons plus profonds de ce même site.

Vereecken (2005), sur la base d'une synthèse bibliographique, rappelle que le glyphosate est l'un des pesticides les plus employés au monde depuis qu'il est apparu sur le marché en 1974 à la fois en milieu agricole ou non agricole. Il est formulé sous forme de sel (acide déprotoné) et de cation (isopropylamine ou trimethylsulfonium). Le principal métabolite est l'AMPA (acide aminomethylphosphonique). Les demi-vies déterminées en laboratoire ou in situ dans différents types de sol varient de quelques jours à plusieurs mois voire plusieurs années. La dissipation in situ est également largement liée à la forte sorption de ce pesticide sur la matrice des sols.

Le glyphosate est souvent considéré comme presque immobile sur la base de ces propriétés de sorption (fort K_{oc}). L'adsorption sur les sols, les substances humiques et les argiles sont souvent décrites comme des isothermes de Freundlich et dans quelques cas comme des isothermes de Langmuir. Il convient de noter les très larges gammes des valeurs annoncées de Kf et n dans la littérature ; cette forte variabilité pourrait résulter de la mise en jeu de différents mécanismes d'adsorption contrôlés par les différentes propriétés du sol.

Vereecken (2005) rappellent que différentes études ont clairement mis en évidence, l'influence sur la sorption

- des argiles
- des métaux avec une augmentation de la sorption en présence de Ca^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} dans l'ordre croissant
- du pH
- de la CEC (Capacité d'échanges cationiques)

- de la présence d'orthophosphate qui conduit à une compétition avec le glyphosate pour les sites de sorption et donc à une réduction de l'adsorption du glyphosate.

- de la matière organique (et notamment les substances humiques en fonction de leur dimension et structure macromoléculaire).

- Adsorption sur les oxydes et hydroxydes (et notamment de fer et d'aluminium), démontrée notamment pour des sols volcaniques

Enfin, même si l'étude de la sorption suggère une faible mobilité, le glyphosate a été retrouvé dans 17 des 19 piézomètres échantillonnés en juin 2007. Cette relative incohérence n'est toutefois pas totalement surprenante. En effet, il est possible que le glyphosate soit désorbé et donc remobilisé. Dans d'autres cas où des observations similaires ont été faites, l'hypothèse d'un transfert non pas sous forme dissoute mais sous forme particulaire est envisagé.

7.5.2. Désorption

La désorption est le processus inverse de la sorption qui correspond en fait au passage de l'état adsorbé sur la matrice solide à la phase liquide. Dans de nombreux cas, il a été observé que la l'adsorption n'est pas totalement réversible révélant un phénomène d'hystérésis. Cette hystérésis est considérée comme correspondante à la stabilisation des résidus de pesticides.

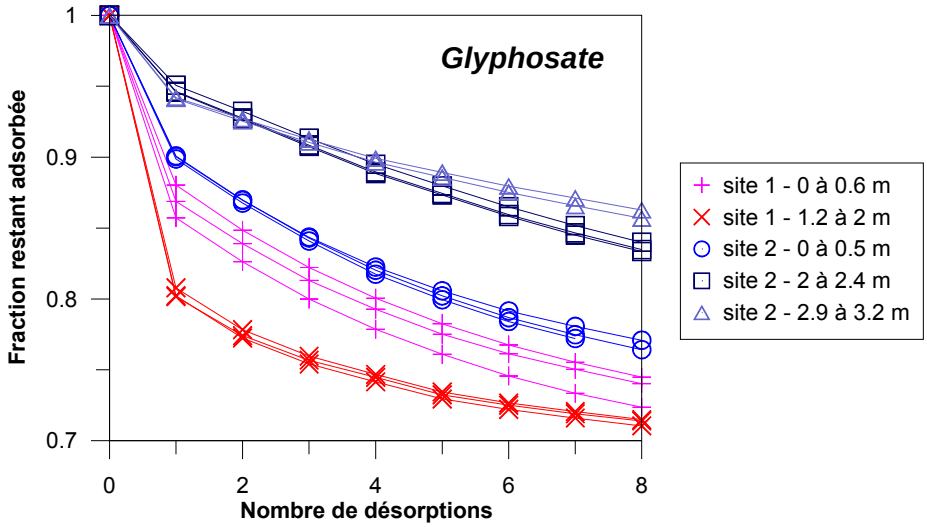


Illustration 71: Influence du nombre de désorption sur la quantité de glyphosate restant adsorbée sur les 5 solides étudiés

Les désorptions ont été effectuées à partir de la concentration la plus forte étudiée pour l'isotherme d'adsorption à savoir 1 mg.l^{-1}. L'Illustration 71 représente l'évolution de la quantité de glyphosate adsorbée sur le solide (exprimée en % de la quantité

adsorbée) en fonction du nombre de désorptions successives. La valeur 1 correspond à la quantité adsorbée et donc l'état à partir duquel la désorption est évaluée.

Pour les 5 solides, au bout de 5 désorptions la quantité restant adsorbée continue de décroître, la stabilisation n'est pas atteinte. Cela traduit le risque de remobilisation de cette molécule. La désorption décroît selon l'ordre suivant : Site 1 – 1 à 1,2 m > Site 1 – 0 à 0,6 m > Site 2 – 0 à 0,5 m > Site 2 – 2,9 à 3,2 m et Site 2 – 2 à 2,4 m, qui correspond à l'ordre inverse de l'adsorption.

La mobilité du glyphosate apparaît donc plus importante dans les 2 horizons du site 1 que dans ceux du site 2. De façon assez surprenante, la mobilité du glyphosate est plus importante dans l'horizon de surface du site 2 par rapport aux 2 horizons plus profonds qui ont un comportement assez similaire. Un risque de transfert vers les eaux souterraines ne peut donc pas être exclu.

7.6. COMPETITION ENTRE LES METAUX ET LE GLYPHOSATE

Quelques études ont montré que la sorption du glyphosate pouvait être modifiée par la présence de métaux en solution ou dans les sols. C'est pourquoi, des isothermes ont été réalisées de manière à juger de l'impact de la présence de métaux dans les sols sur l'adsorption du glyphosate et inversement de l'adsorption des métaux en présence de glyphosate. Dans les 2 cas, de l'eau de Seine dopée avec le métal étudié est mise en contact avec le solide pendant 15 heures puis la solution contenant le glyphosate à la concentration choisie est ajoutée. Une série d'isothermes est réalisée avec du ^{14}C glyphosate pour estimer l'adsorption du glyphosate, une deuxième série avec des conditions opératoires similaires est réalisée mais avec du glyphosate non marqué de manière à pouvoir doser les métaux et donc juger de leur sorption.

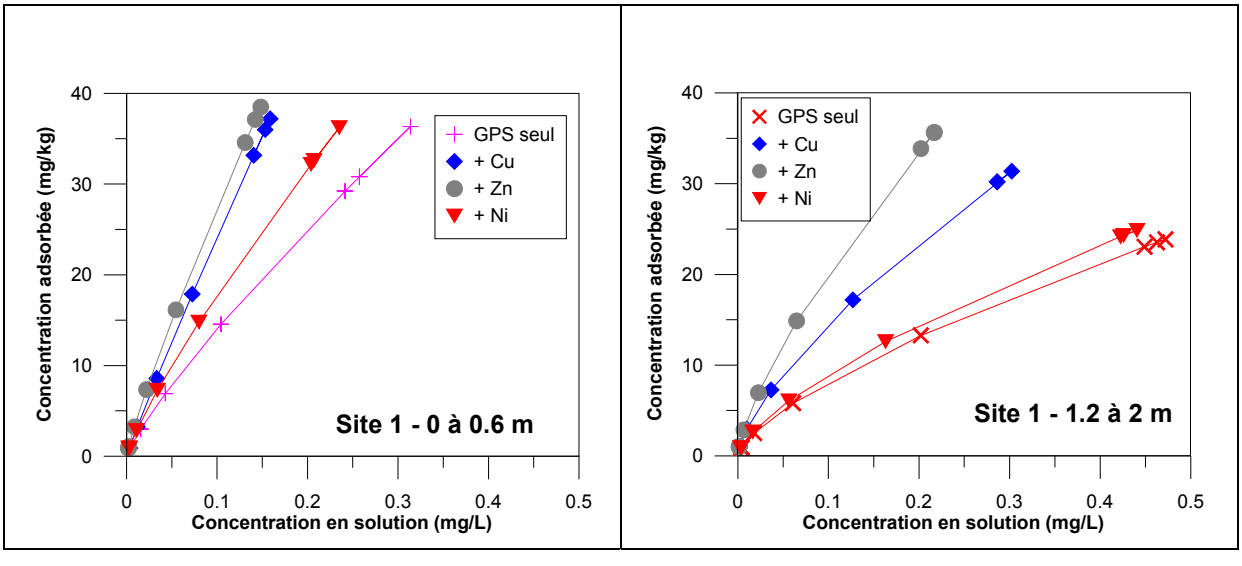


Illustration 72: Incidence de la présence de métaux sur l'adsorption du glyphosate (GPS) dans les 2 solides du site 1

L'Illustration 72 et l'Illustration 73 montrent l'incidence de la présence de cuivre, zinc ou nickel sur l'adsorption du glyphosate. Pour les 5 solides, il apparaît que l'adsorption du glyphosate est augmentée par la présence des métaux. La sorption varie suivant l'ordre croissant : glyphosate seul < glyphosate + nickel < glyphosate + cuivre < glyphosate + zinc. A noter que dans le cas du site 2 – 2,9 à 3,2 m, l'influence du nickel sur l'adsorption est très peu marquée et conduit même à une adsorption légèrement inférieure. Cet impact croissant des métaux dans l'ordre nickel < cuivre < zinc correspond à l'ordre de sorption des 3 métaux pris individuellement (voir K_d déterminés pour ces métaux). La plus grande adsorption de certains métaux sur les solides favoriserait donc l'adsorption du glyphosate.

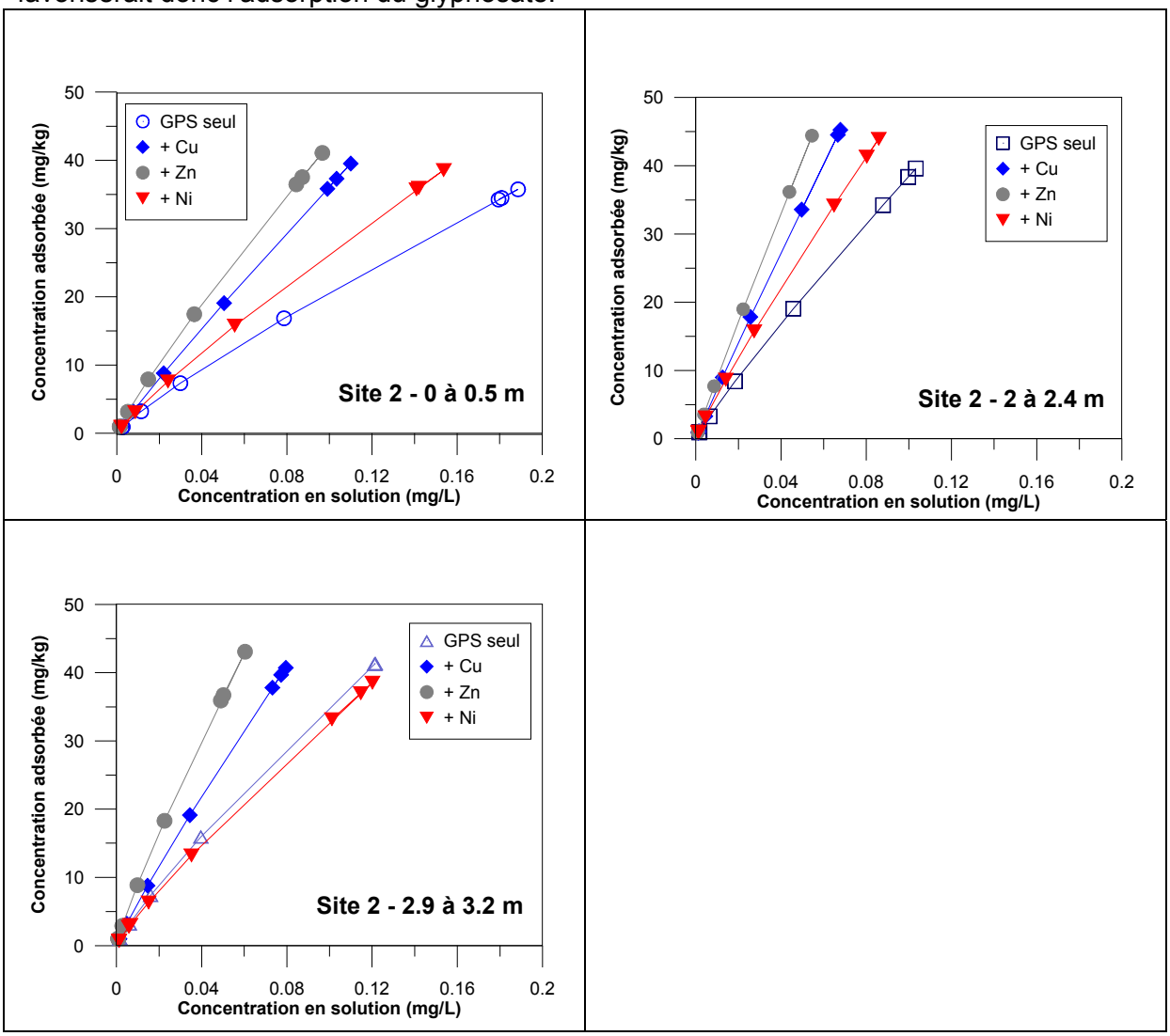


Illustration 73: Incidence de la présence de métaux sur l'adsorption du glyphosate (GPS) dans les 3 solides du site 2

K_f (L/kg)	Site 1 – 0 à 0,6 m	Site 1 – 1 à 1,2 m	Site 2 – 0 à 0,5 m	Site 2 – 2 à 2,4 m	Site 2 – 2,9 à 3,2 m
glyphosate seul	95.1	40.1	149.8	304.3	248.2
+ Nickel	120.3	43.6	198.9	398.3	243.1
+ Cuivre	208.4	71.9	311.7	594.5	401.2
+ Zinc	201.8	107.9	319.5	699.0	494.4

Illustration 74 : Constantes de sorption du glyphosate en fonction des métaux présents

Les constantes de sorption du glyphosate déterminées pour chaque sol et en présence de différents métaux sont présentées dans l'Illustration 74. Pour la situation extrême que représente le zinc, les constantes de sorption varient d'un facteur 2 à 2,7 lorsqu'elles sont déterminées pour le glyphosate seul et le glyphosate en présence de zinc.

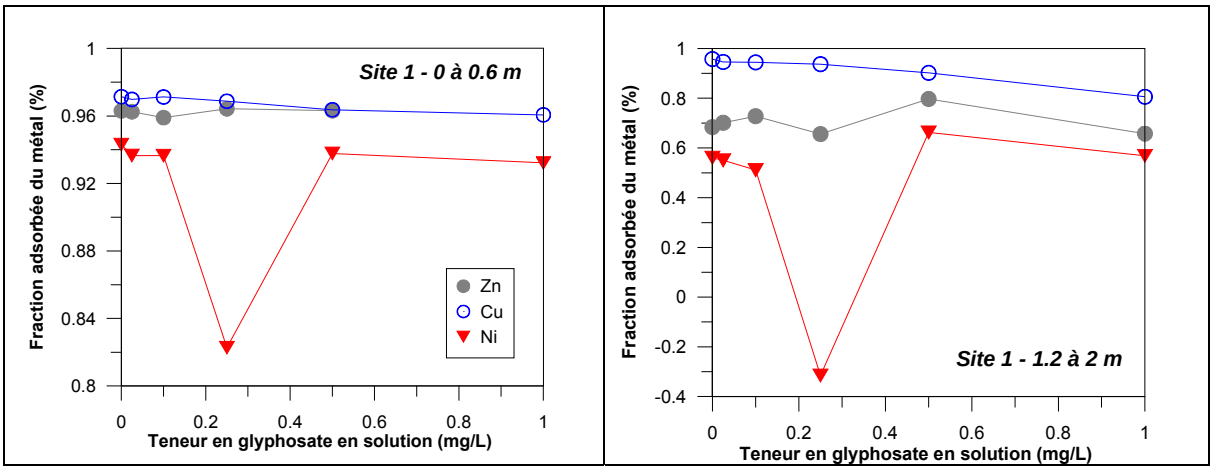


Illustration 75 : Fraction adsorbée en métal vs. concentration en glyphosate en solution pour les 2 solides du site 1

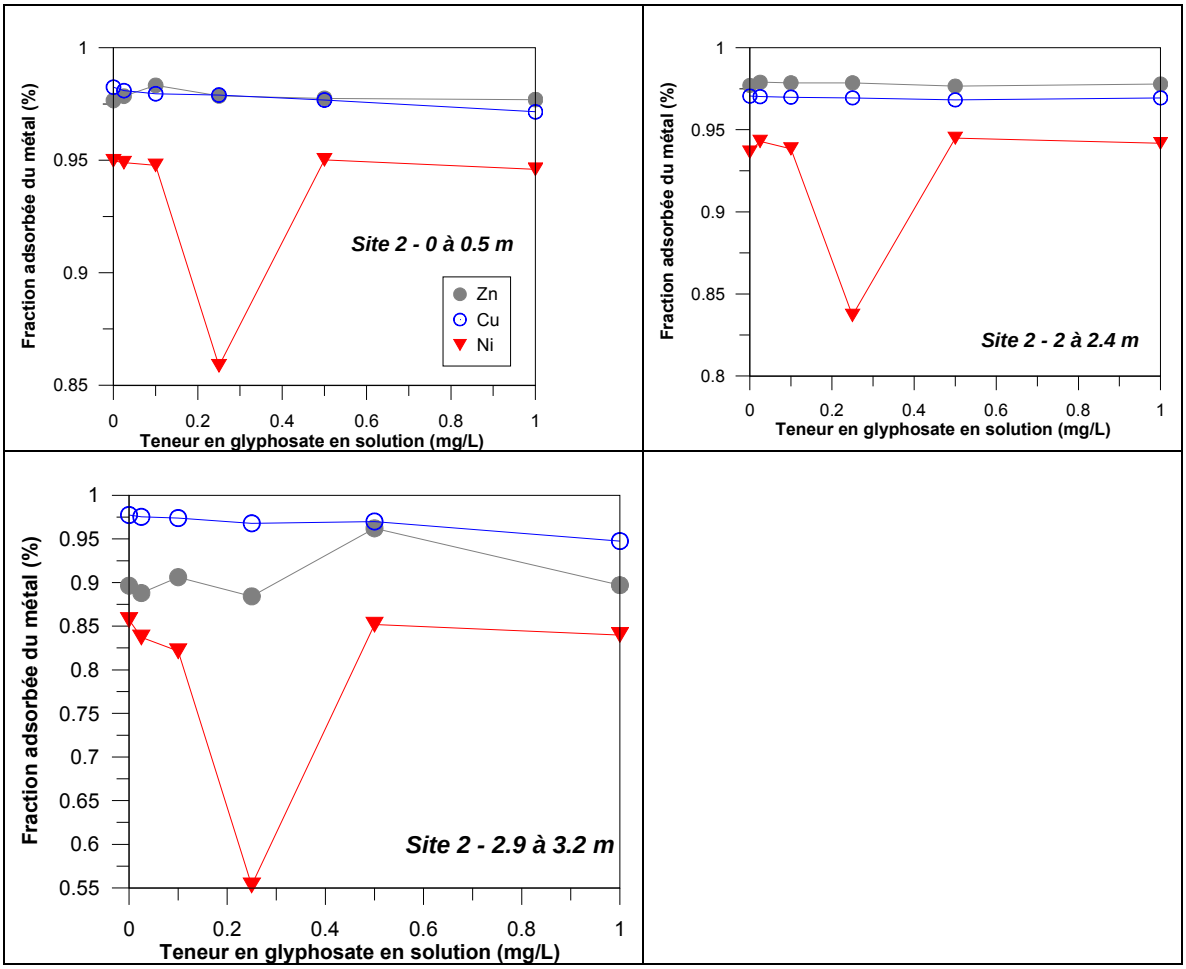


Illustration 76 : Fraction adsorbée en métal vs. concentration en glyphosate en solution pour les 3 solides du site 2

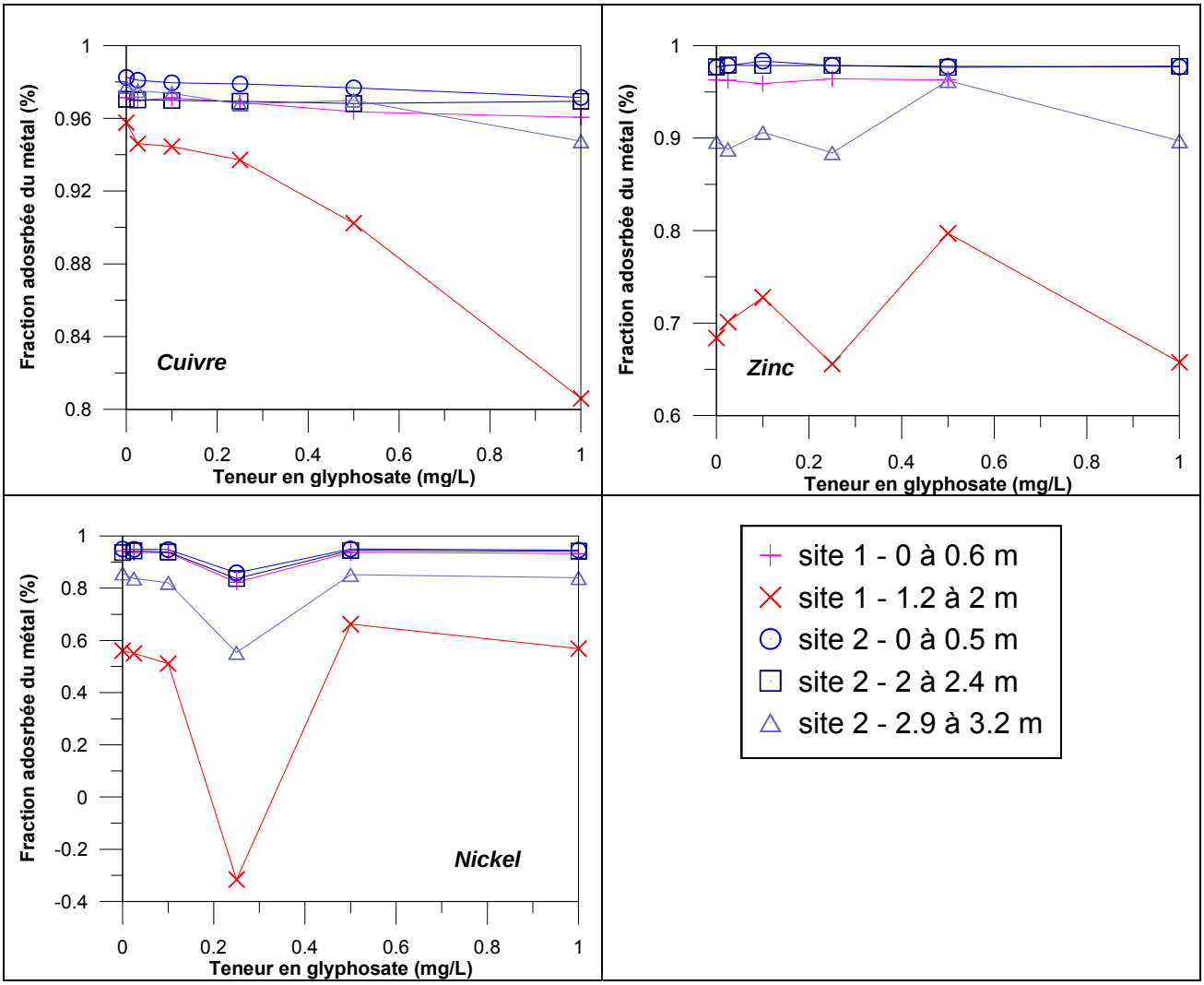


Illustration 77 : Fraction adsorbée en métal vs. concentration en glyphosate en solution – comparaison des solides entre eux

L'Illustration 77 permet de visualiser l'impact de l'augmentation de la concentration en glyphosate sur la quantité de métal adsorbée (cuivre, zinc, nickel). Il semble que pour les horizons site 1 - 0 à 0,6m, site 2 – 0 à 0,5 m et site 2 – 2 à 2,4 m, l'impact soit réduit quelque soit le métal. En revanche, l'augmentation de la concentration initiale en glyphosate en solution diminue la quantité de cuivre adsorbé pour le site 2 – 2,9 à 3,2 m et surtout le site 1 – 1,2 à 2 m. Pour le nickel et le zinc, l'allure de la courbe est assez étrange et il semble que les données correspondant à la teneur en glyphosate 0,25 mg.l^{-1} soient incohérentes. En l'état, il est difficile de dégager une tendance.

Morillo et al. (2002) ont déjà fait mention d'interactions entre le sorption du cuivre et celle du glyphosate. Pour les 3 sols étudiés, sols acides, les auteurs ont montré comme dans notre cas que la sorption du cuivre diminue lorsque la teneur en glyphosate augmente. Les auteurs attribuent cette variation à un changement du pH, le

pH devenant plus acide lorsque la teneur en glyphosate augmente (variation d'environ 2 unités pH selon entre le sol exempt de glyphosate et la concentration maximale testée). Dans notre cas, les variations de pH sont de moins de 0,2 unités pH et le pH reste basique suggérant que d'autres facteurs que le pH gouverne la sorption du cuivre. D'ailleurs Morillo et al. (2002) en travaillant à pH donné avaient démontré que la sorption du cuivre était également tributaire du sol et donc conclut que le pH n'est pas le seul facteur influant. La capacité d'adsorption du glyphosate du sol semble également prépondérante. Le site 1 – 1,2 à 2 m est le solide qui adsorbe le moins le glyphosate. Ainsi la formation de complexes glyphosate-cuivre avec le glyphosate restant en solution contribuerait à diminuer l'adsorption du cuivre sur le sol selon Morillo et al. (2002).

Wang et al. (2006) ont montré pour 2 sols que l'augmentation de la concentration en glyphosate contribuait à diminuer la quantité de zinc adsorbé sur le sol. Ce fait n'est pas observé pour aucun des 5 solides étudiés ici. Comme mentionné pour le cuivre, pour ces auteurs l'augmentation de la concentration en glyphosate a impacté le pH du sol (plus d'une unité pH), diminution du pH qui se traduit par une baisse de la sorption du zinc. Comme dans notre cas, les auteurs ont montré que l'adsorption du glyphosate augmente lorsque la teneur en zinc augmente. Les auteurs soulignent donc une plus grande mobilité du zinc lorsque les teneurs en glyphosate sont importantes.

Barrett et McBride (2006), en travaillant sur des sols contaminés en métaux ont montré qu'un apport de glyphosate (sous forme de produit commercial Roundup®) engendrait la remobilisation et la percolation d'aluminium, de cuivre, de nickel, de zinc, de cadmium, d'arsenic, de phosphore et de silice. En revanche, les auteurs n'ont constaté aucun impact sur le fer, le manganèse, le molybdène et le plomb.

8. Effets du surstockage

Le projet d'aménagement de zones de surstockage est susceptible de créer des perturbations de l'équilibre hydrogéologique actuel. Pendant la période d'inondation, l'apport d'eau de la Seine dans les casiers va provoquer une infiltration d'autant plus rapide que les terrains de surface sont perméables. L'impact de cette infiltration peut être évalué sur le plan quantitatif et sur le plan qualitatif.

L'impact des zones de surstockage a déjà été abordé par les études précédentes. L'étude SOGREAH (2004) identifie les conséquences prévisibles de la phase d'inondation :

- une modification des écoulements souterrains par apport de l'eau de Seine vers les ouvrages de captage.
- Un risque de pollution de la nappe en cas de pollution accidentelle de la Seine
- Le dépôt d'éléments fins dans les casiers avec des conséquences possibles sur la bactériologie et la turbidité de l'eau pompée aux ouvrages de captage ou sur l'oxygénation de la nappe.
- La mise en solution d'éléments indésirables éventuellement présents dans la zone non saturée.

8.1. IMPACT HYDRAULIQUE

L'impact hydraulique régional a vraisemblablement été traité par le modèle de l'école des Mines, cité dans l'étude SOGREAH mais dont les détails ne nous sont pas connus. Il est vraisemblable que le modèle a mis en évidence les inversions locales du sens du courant issues de la création de dômes piézométriques au droit des casiers. En effet, l'inondation va saturer la totalité de la zone non saturée située sous les casiers. La charge de la nappe devrait s'équilibrer à la hauteur de la lame d'eau d'inondation (soit en moyenne 2,5 m au dessus du sol). Les écoulements se feront alors de manière centripète par rapport aux casiers allant jusqu'à inverser temporairement le sens d'écoulement lorsque celui-ci s'effectuait de la nappe de la craie vers la nappe alluviale.

8.1.1. Méthodologie

La question à laquelle nous allons tenter de répondre concerne l'ordre de grandeur des vitesses avec lequel ce nouvel équilibre est susceptible de se créer. Combien de temps faut-il pour que l'eau d'inondation pénétrant dans les casiers et l'eau de la nappe se retrouve en contact ? Combien de temps faudra-t-il ensuite pour un retour à un état d'équilibre initial ?

Pour répondre à ces interrogations nous avons construit un modèle mathématique de la zone non saturée au droit des zones de surstockage à partir des données recueillies par carottage sur les 3 sites S1, S2 et S3 (voir chapitre 3.4). Le modèle représente une colonne de terrain identique à celle rencontrée en sondage (voir Annexe 1). Cette colonne est discrétisée en cellules (mailles) de 5 cm d'épaisseur sur toute la zone non saturée. Elle s'arrête sur le niveau de la nappe. Les écoulements dans ce système sont uniquement verticaux.

Le code utilisé pour le calcul est le code MARTHE (Thiery, 1990) développé au BRGM. Il s'agit d'un code numérique en différences finies qui permet en particulier la prise en compte simultanée des écoulements en zone non saturée et en zone saturée. Le code effectue également le calcul du transfert de masse couplé à l'hydrodynamique.

Les propriétés hydrodynamiques des différents horizons de sol et couches géologiques rencontrés dans les sondages ont été déterminées à partir de la granulométrie des terrains grâce au programme ROSETTA, (http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=8953). Les paramètres sont ceux de la loi de Van-Genuchten (Van Genuchten, 1980) qui permet de représenter le comportement du terrain en fonction de sa teneur en eau. La perméabilité à saturation découle de la relation de Mualem-Van Genuchten issue de la même publication. Ces propriétés sont données dans l'Illustration 78.

	De	A	Sables	Limons	Argile	θr	θs	α	n	Ks
	m	m	%	%	%	cm^3/cm^3	cm^3/cm^3	m^{-1}	-	m/s
Site 1	0	0.2	38.0	40.0	22.0	0.07	0.41	0.9546	1.4935	1.12E-06
	0.2	0.6	41.0	38.0	21.0	0.06	0.41	0.9557	1.4761	1.00E-06
	0.6	0.85	61.0	28.0	11.0	0.04	0.39	0.9641	1.4015	3.96E-06
	0.85	1	80.2	14.5	5.3	0.04	0.39	0.9686	1.7009	1.14E-05
	1	1.2	87.6	8.9	3.5	0.04	0.38	0.9679	2.3126	2.82E-05
	1.2	1.75	75.3	19.2	5.5	0.04	0.39	0.9688	1.5378	8.37E-06
	1.75	2.3	90.5	5.9	3.6	0.05	0.38	0.9671	2.6399	4.24E-05
Site 2b	0	0.5	25.0	41.7	33.3	0.08	0.45	0.9552	1.4458	1.36E-06
	0.5	0.8	31.9	40.1	28.0	0.08	0.43	0.9549	1.4696	1.23E-06
	0.8	0.9	28.9	41.8	29.3	0.08	0.44	0.9544	1.4743	1.36E-06
	0.9	1.2	21.7	44.4	33.9	0.09	0.46	0.9547	1.4565	1.41E-06
	1.2	1.6	27.4	42.6	30.0	0.08	0.44	0.9543	1.4757	1.38E-06
	1.6	2	26.0	44.6	29.4	0.08	0.44	0.9536	1.4928	1.42E-06
	2	2.4	25.8	44.1	30.2	0.08	0.44	0.9539	1.4839	1.41E-06
	2.4	2.9	10.7	66.7	22.6	0.08	0.45	0.9496	1.6099	1.48E-06
	2.9	3.2	21.2	62.5	16.4	0.06	0.43	0.9474	1.6734	2.24E-06
	3.2	3.5	16.9	67.2	15.9	0.06	0.44	0.9476	1.6765	2.25E-06
Site 3	0	0.4	49.2	26.8	23.9	0.07	0.40	0.9611	1.3782	1.23E-06
	0.4	0.6	82.6	14.8	2.7	0.04	0.39	0.9694	1.8832	1.58E-05
	0.6	0.9	87.8	8.9	3.3	0.04	0.38	0.9680	2.3276	2.87E-05
	0.9	1.2	83.5	11.5	5.0	0.04	0.38	0.9682	1.8919	1.58E-05
	1.2	1.6	89.8	7.3	3.0	0.05	0.38	0.9676	2.5757	3.86E-05
	1.6	2	90.9	6.0	3.1	0.05	0.38	0.9672	2.7202	4.58E-05
	2	2.4	76.1	21.1	2.8	0.03	0.39	0.9697	1.5794	1.02E-05
	2.4	2.8	86.0	9.6	4.4	0.04	0.38	0.9679	2.1062	2.17E-05

Illustration 78 : Propriétés hydrodynamiques des terrains

Les paramètres de la loi de rétention et de la loi de perméabilité en fonction de la teneur en eau sont rentrés dans le modèle pour chaque horizon différencié. Le modèle est initialisé par l'instauration d'un régime permanent avec une pluie efficace moyenne de 150 mm.

Les conditions aux limites sont donc constituées, en surface, d'un débit d'infiltration imposé et en fond de colonne d'un potentiel imposé correspondant à la charge de la nappe. Durant la période de simulation, cette charge de fond ne varie pas. Dans la réalité cependant il est probable que le niveau de la nappe monte sous l'effet de changements de pressions latéraux (impact du passage de la crue). L'influence de la crue ne peut être évaluée sans mettre en place un modèle 2D plus complexe. Le modèle 1D permet cependant de mieux appréhender l'effet de manière à ce que l'impact de l'infiltration soit bien visible.

Le modèle est ensuite exécuté en régime transitoire selon un scénario correspondant à la mise en eau rapide du casier, la conservation d'une charge moyenne de 2,50 m au dessus du sol pendant 100 heures d'inondation, puis la décroissance progressive du niveau liée à l'infiltration de l'eau dans le casier (Illustration 79). Le drainage naturel s'effectue en 400 h (17 jours) sur le site 1 alors que le scénario de l'IIBRBS prévoit un pompage durant environ 1 semaine. Le pas de temps du modèle est progressif (entre 12 minutes au début de l'inondation et 4 jours en fin de simulation).

Pendant toute la simulation le modèle reçoit une pluie efficace moyenne de 150 $mm.an^{-1}$ correspondant à ce qui est communément considéré dans la région.

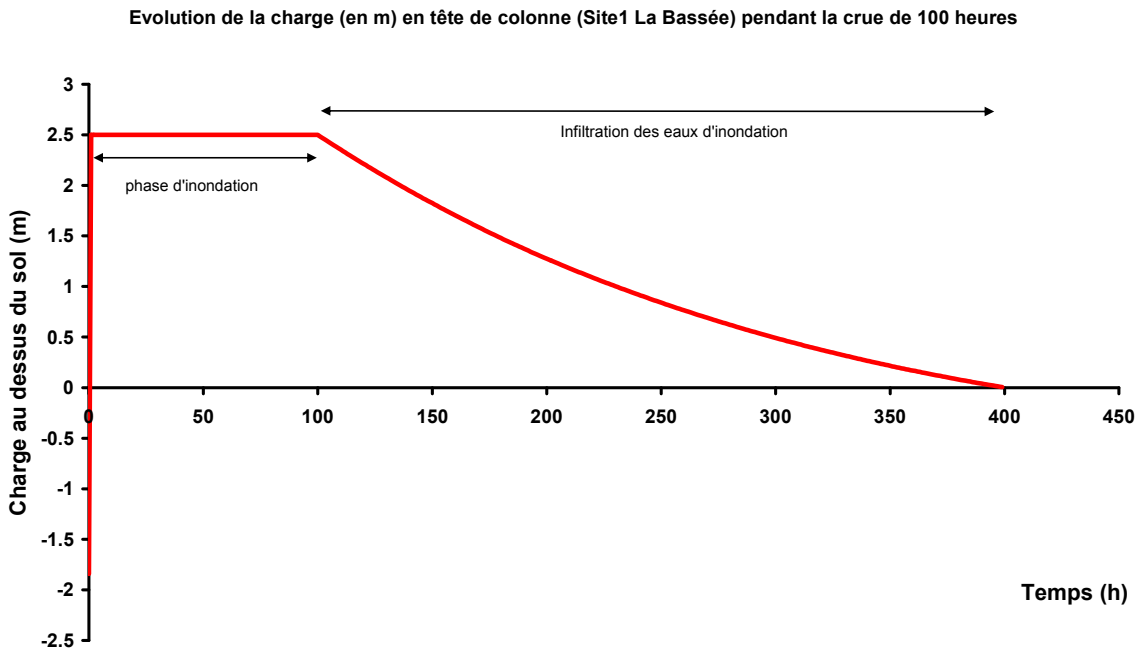


Illustration 79: Conditions en surface pour le régime transitoire (exemple pour le site 1)

8.1.2. Résultats

Site 1

Sur le site 1, les terrains ont été regroupés en 4 horizons principaux. Le niveau de la nappe est situé à 2,30 m sous le sol.

L'Illustration 80 représente les profils de teneurs en eau calculées par le modèle à différentes périodes, depuis 1 heure après la mise en charge du casier à 100h (fin de la période d'inondation pour le scénario considéré). La couche superficielle (les 85 premiers cm) se sature complètement en moins de 3 heures. En revanche les terrains sous-jacents demeurent non saturés jusqu'au niveau de la nappe. Ce phénomène illustre le principe de la barrière capillaire ou un terrain peut être dé-saturé si sa perméabilité est nettement supérieure à celle du terrain ci-jacent. Converti en saturation (Illustration 81), les terrains sableux situés à 1 m de profondeur ne sont saturés qu'à 80% au bout de 100 heures. Néanmoins, du fait de leur perméabilité plus élevée, les vitesses d'infiltration y demeurent plus forte (Illustration 82).

Les vitesses moyennes d'infiltration sont de l'ordre de 1.10^{-5} m.s^{-1} à $1,3.10^{-5}$ m.s^{-1} (soit entre 0,8 et 1,12 m.j^{-1}). Le débit moyen infiltré est de 360 l.j^{-1} par mètre carré de casier.

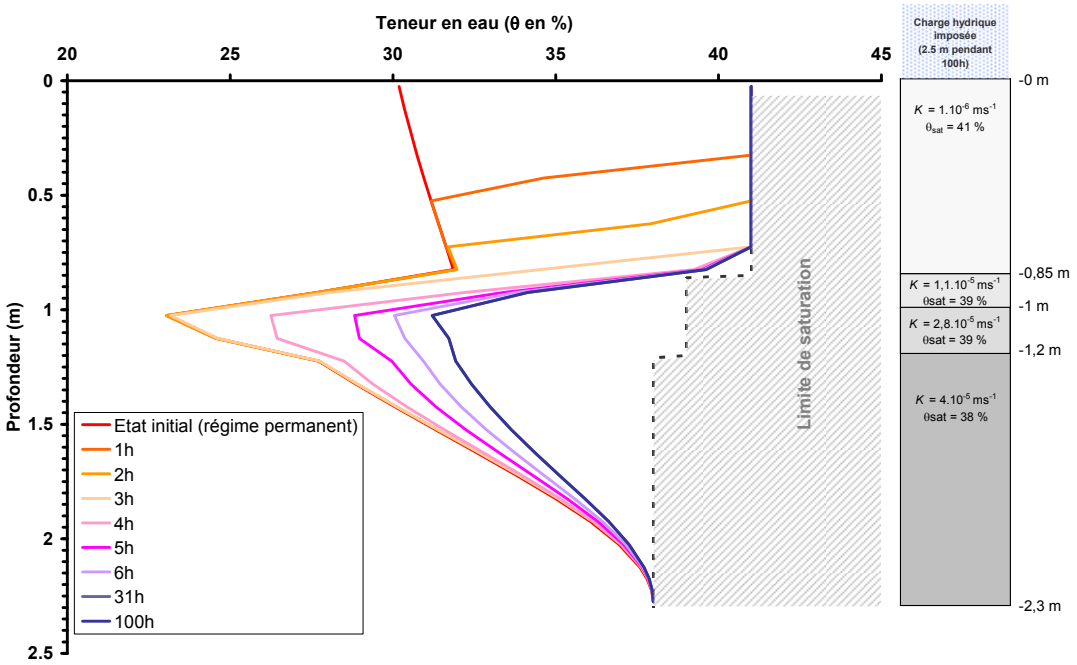


Illustration 80 : Phase d'inondation sur le site 1 : teneurs en eau simulées

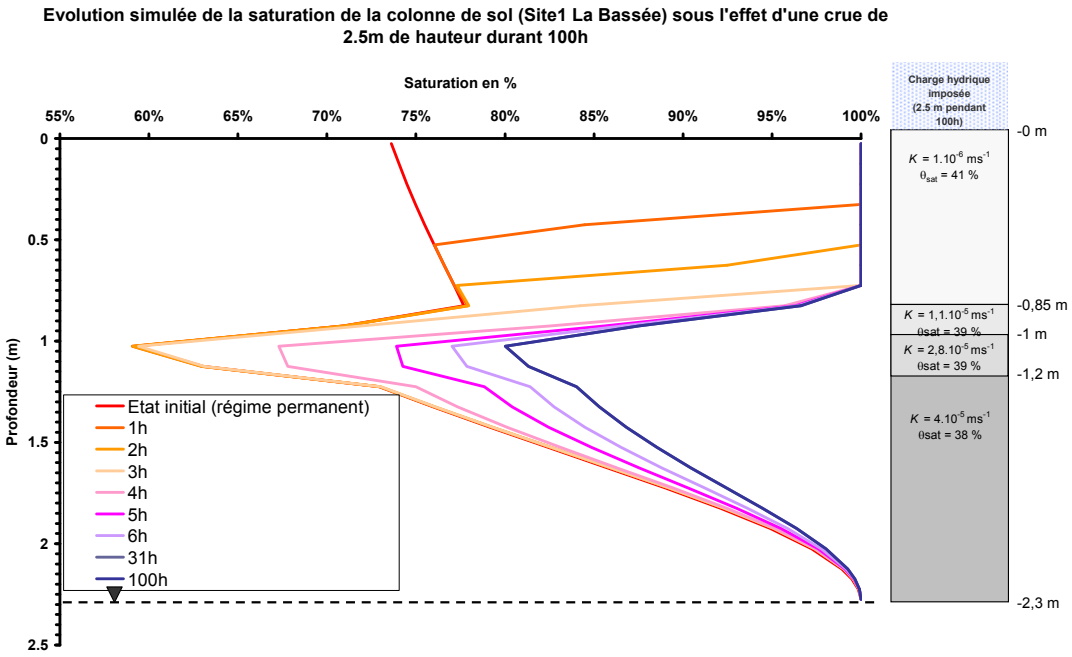


Illustration 81 : Phase d'inondation sur le site 1 : saturation

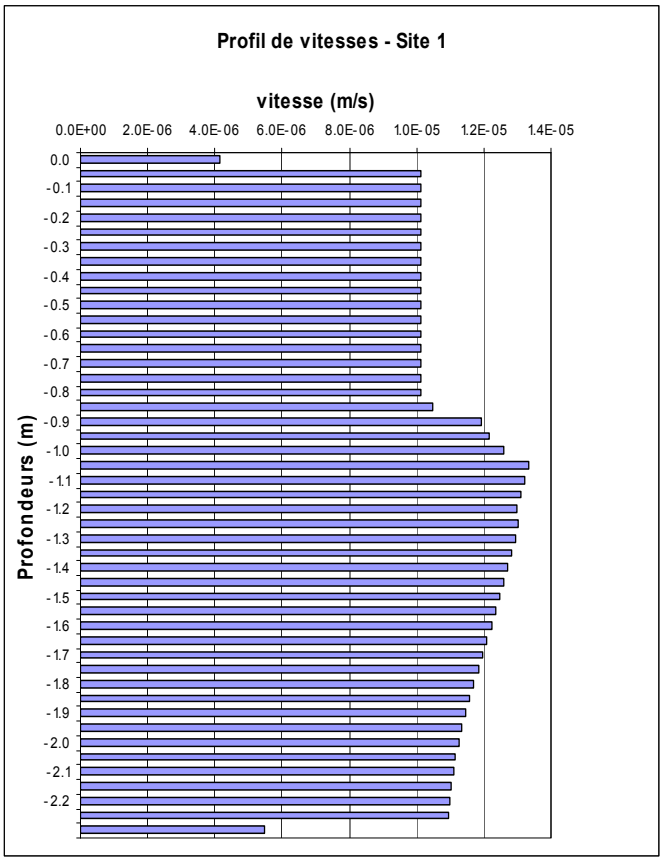


Illustration 82 : Profil de vitesse après 100 h d'inondation (site 1)

Après la phase d'inondation, le scénario considère que la totalité de l'eau stockée est drainée par le terrain. La durée de ce drainage, calculée par le modèle, est de 400 heures. Il faut entre 16 et 18 jours pour drainer (ressuyage) les terrains de surface, comme le montre l'Illustration 90. Au bout d'un mois, le profil d'équilibre initial est pratiquement atteint.

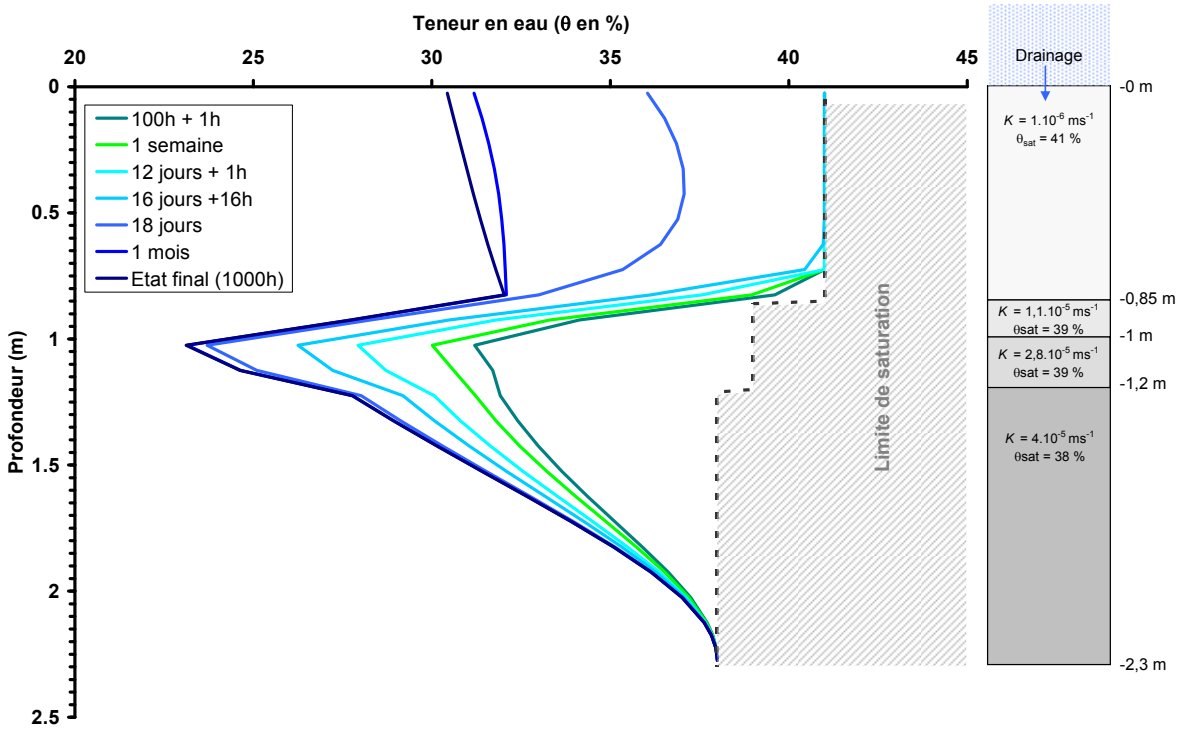


Illustration 83 : Profil de teneur en eau en phase de drainage (site 1)

Site 2

Le site n° 2 est plus profond et plus argileux. Les trois carottes ont montré une certaine différence de caractéristiques et ce sont les paramètres de la carotte B qui ont été utilisés ici. La saturation 100 % est imposée dans le modèle à la profondeur de 3,75 m et constitue la condition à la limite inférieure. En surface, les conditions initiales et les scénarios de simulation sont identiques à la simulation du site n° 1.

Les perméabilités des terrains de surface sont sensiblement équivalentes à celles du site n° 1, mais en profondeur, les perméabilités estimées sont 10 à 20 fois inférieures. Il en résulte des vitesses réelles instantanées de l'ordre de 6.10^{-6} $m.s^{-1}$ pendant la phase d'inondation (soit 0,5 $m.j^{-1}$).

Les profils de teneur en eau, établis de la même manière que pour le site n°1, sont présentés en Illustration 84 et Illustration 85.

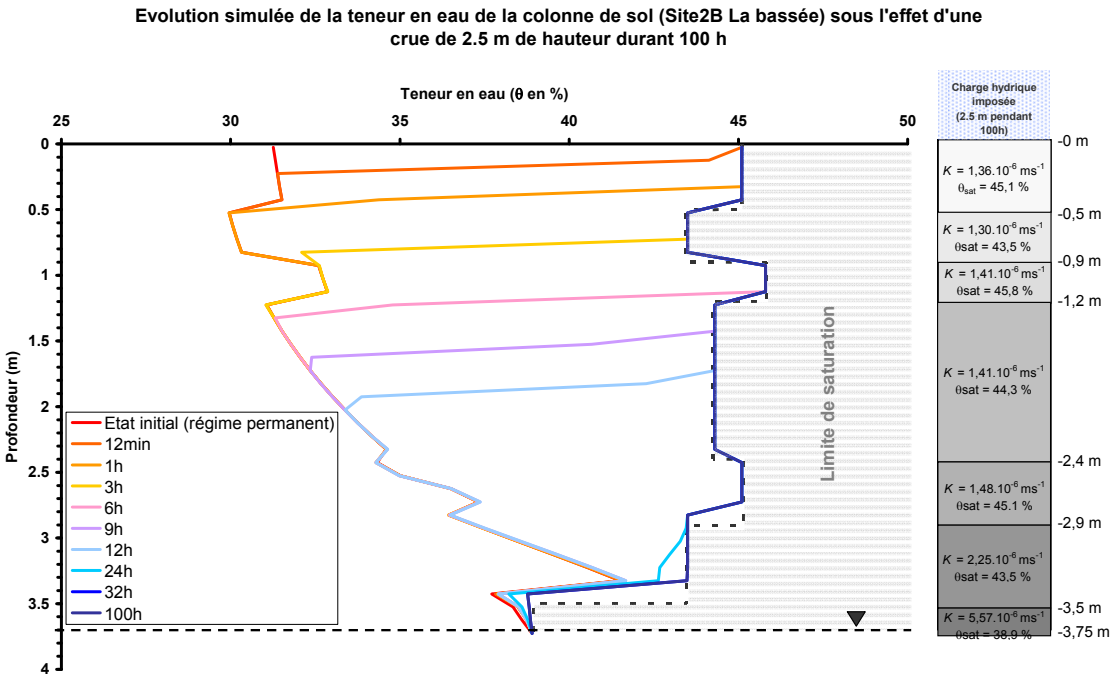


Illustration 84 : Phase d'inondation sur le site 2 : teneurs en eau simulées

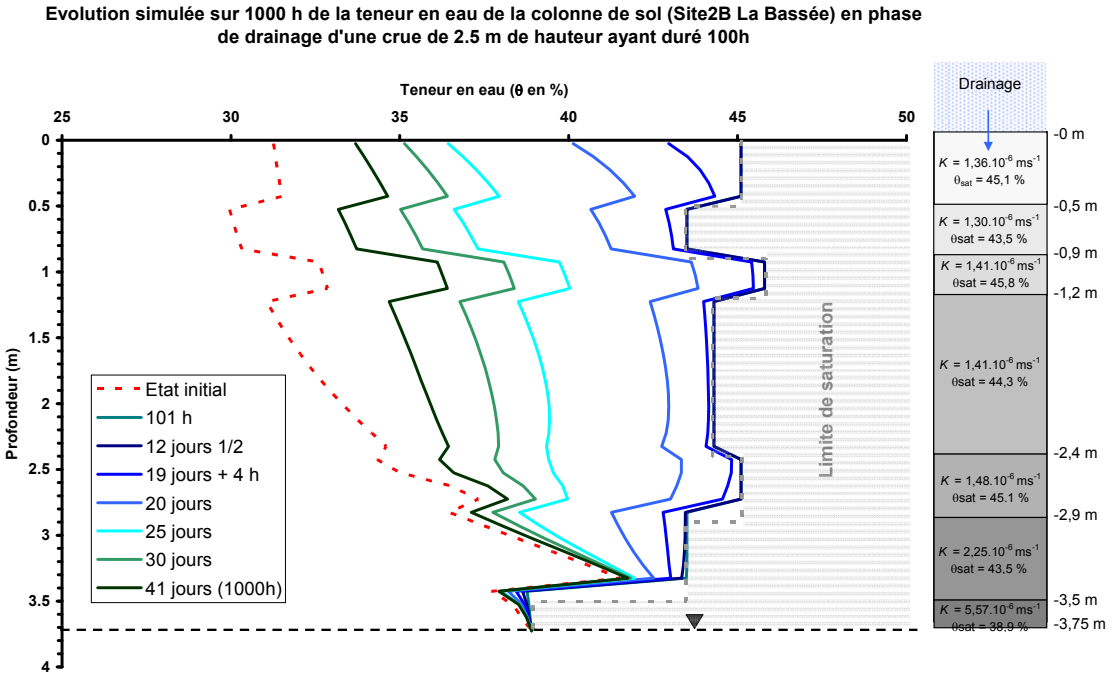


Illustration 85 : Profil de teneur en eau en phase de drainage (site 2)

Dans le terrain du site 2 l'eau est mal drainée et s'accumule sur le profil jusqu'à le saturer presque entièrement. Le profil d'équilibre est pratiquement atteint en 24 h. La progression du front d'humidité est bien visible. Seules quelques zones d'épaisseur pluri centimétriques situées aux interfaces des zones de perméabilité différentes ne sont pas saturées à 100 %. Dans la réalité, le passage d'une zone de perméabilité à une autre est plus progressif que dans le modèle. Le véritable profil serait donc plus lissé.

Lors de la phase de drainage les résultats du calcul donnent un temps d'infiltration naturelle des 2,50 m d'eau en 460 heures (soit 19 jours).

Site 3

Le site 3 est semblable au site 1 avec des perméabilités légèrement plus importantes. Il en résulte des vitesses réelles plus élevées pouvant atteindre $2{,}5.10^{-5}$ m.s^{-1} soit approximativement 2 m.j^{-1} pendant la phase d'inondation. Sur le plan des teneurs en eau, un profil d'équilibre est atteint en 12 heures (Illustration 86). Il perdure pendant la durée de l'inondation.

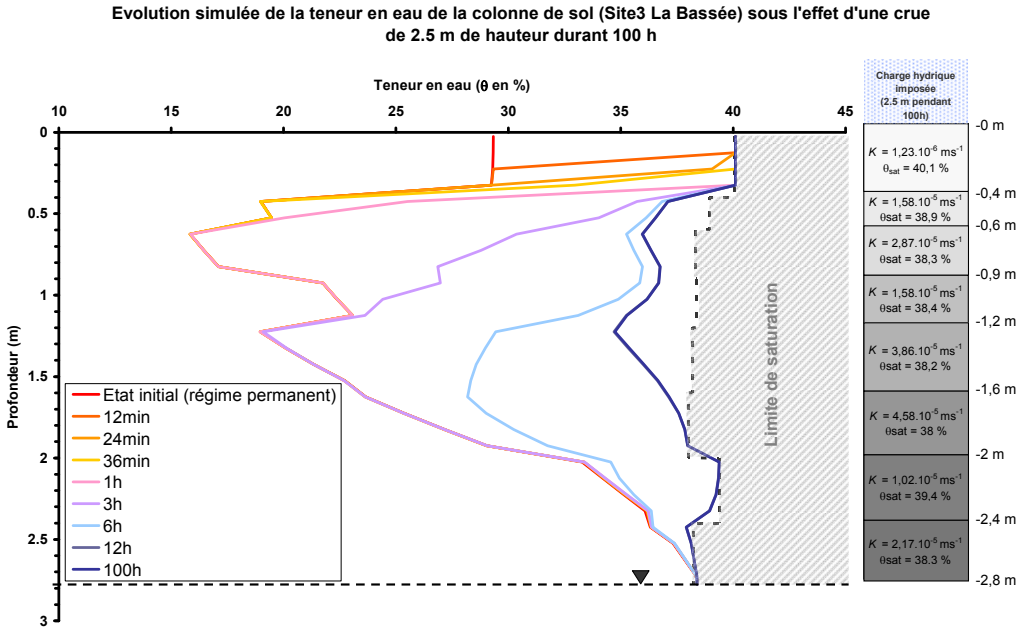


Illustration 86 : Phase d'inondation sur le site 3 : teneurs en eau simulées

Lors de la phase de drainage, l'inondation se résorberait de manière naturelle en 17 jours (Illustration 87).

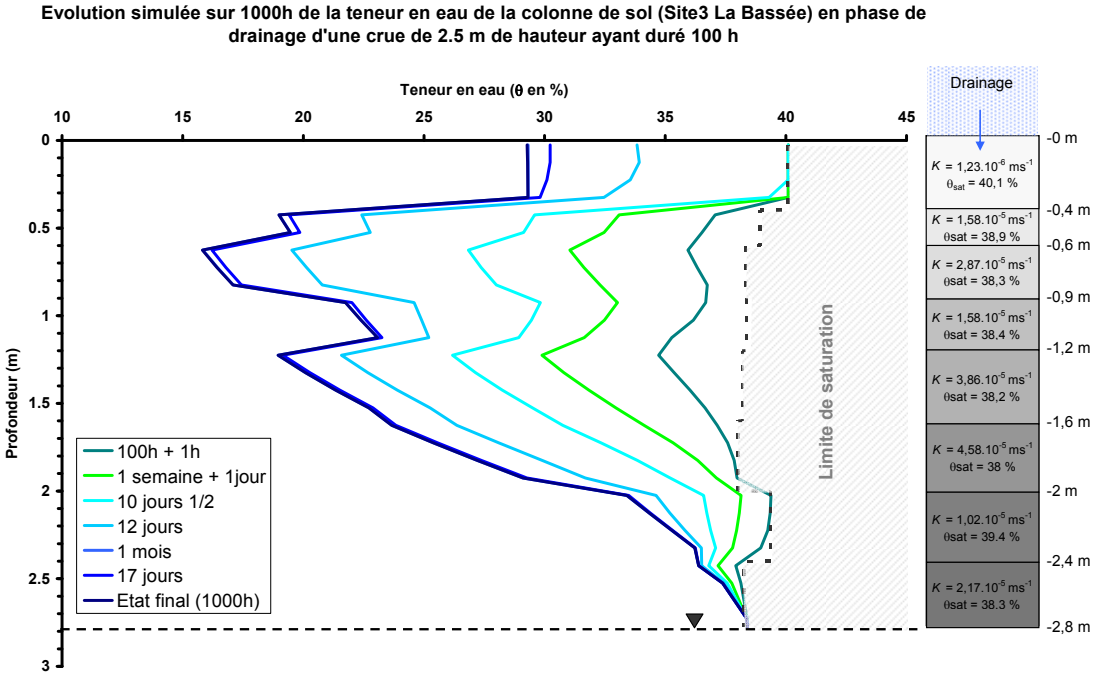


Illustration 87 : Profil de teneur en eau en phase de drainage (site 3)

8.2. CALCUL DU TRANSPORT

Dans ce chapitre, les calculs sont menés avec le logiciel MARTHE. A partir des conditions d'infiltrations simulées précédemment, la progression d'un produit contenu dans l'eau d'inondation est simulée. Le calcul ne considère pas d'interaction géochimique avec le terrain (ces calculs sont présentés au paragraphe 8.4). Le produit est considéré comme étant un traceur parfait qui se déplace à la même vitesse que l'eau.

Pour le calcul du transport un coefficient de dispersivité longitudinale de 5 cm a été retenu. La porosité cinématique a été prise égale à la teneur en eau à saturation. La concentration initiale du produit dans l'eau d'inondation est fixée arbitrairement à 100 $mg.l^{-1}$ (ou 100 $\mu g.l^{-1}$, l'unité importe peu). La concentration y reste constante pendant la durée de l'inondation, et la période de vidange qui suit, de sorte que toute l'eau qui s'infiltre rentre dans le modèle avec une concentration de 100 $mg.l^{-1}$.

La progression du traceur lors de la phase d'inondation est représentée en Illustration 88. Le traceur apparait en moins de 44 heures au niveau de la nappe. Il faut environ 69 heures pour que la totalité de l'eau contenue dans la colonne atteigne la concentration imposée en surface (100 $mg.l^{-1}$). C'est donc le temps nécessaire au renouvellement de l'eau dans la colonne, dans les conditions de la simulation. Notons que les vitesses de transfert traduites par la progression du traceur sont proches des vitesses d'infiltration indiquées précédemment (de l'ordre du mètre par jour) bien que la vitesse d'infiltration

indiquée sur le profil de l'Illustration 82 soit une vitesse instantanée alors que la vitesse de transfert traduit une vitesse moyenne.

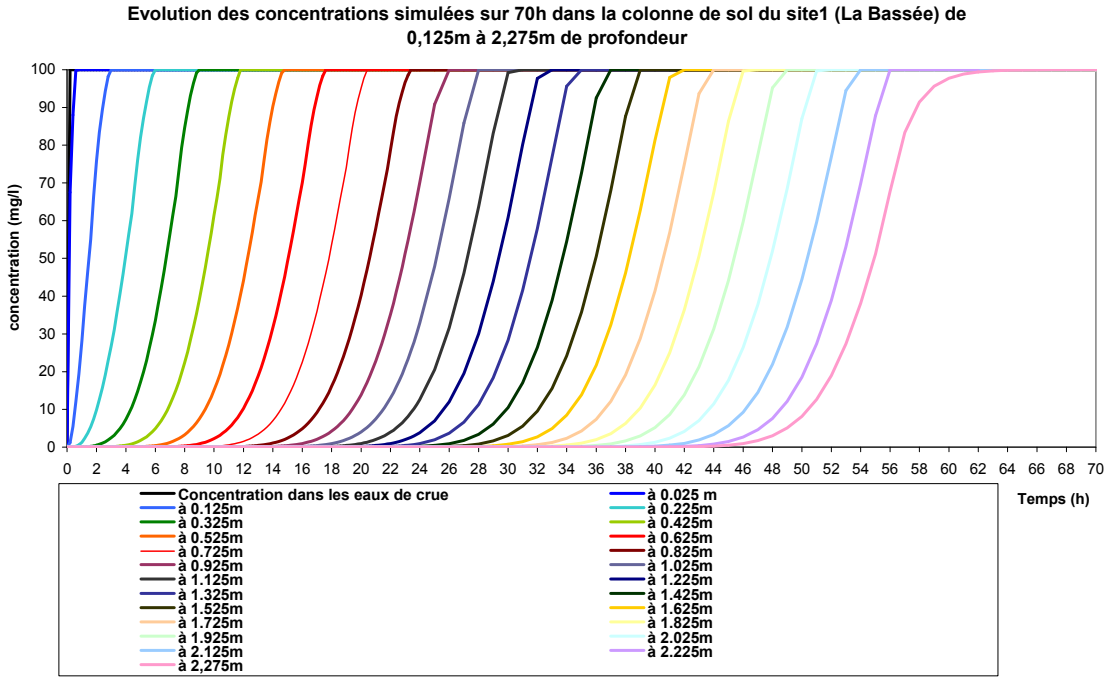


Illustration 88 : Progression d'un traceur en phase d'inondation (site 1)

Pendant la phase de vidange, bien que l'on ait considéré que la totalité de l'eau s'infiltrait, les vitesses d'infiltration décroissent parce que la charge en surface décroit. Le traceur va mettre beaucoup plus de temps à sortir du système qu'il n'en a mis pour y rentrer. L'Illustration 89 met en évidence le phénomène. Dans des conditions de pluviométrie moyenne (pluie efficace de 150 mm.an^{-1}), il faut plus de 1800 jours pour que la concentration du traceur disparaisse de la colonne (soit environ 5 ans). Rappelons que le produit considéré n'est pas retenu par le terrain, au contraire de la plupart des polluants. Cette modélisation montre qu'une pollution accidentelle pourrait menacer la qualité de l'eau de la nappe pendant plusieurs années, voire plusieurs décennies.

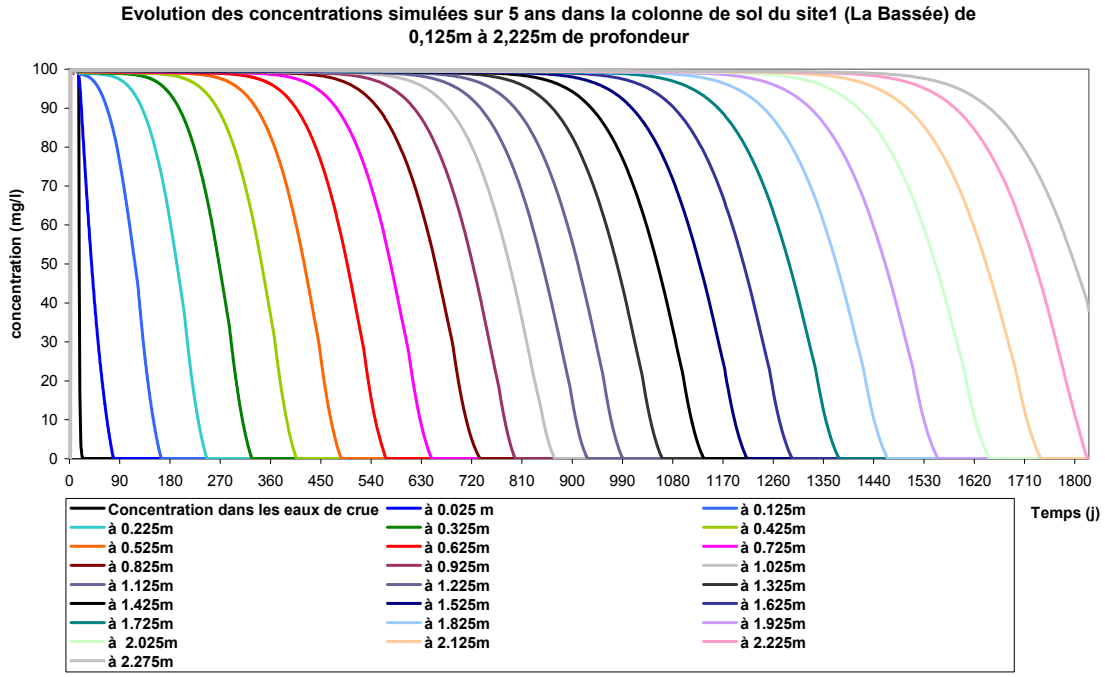


Illustration 89 : Evolution des concentrations durant la phase de drainage (site 1)

8.3. CONCLUSION

L'exercice de modélisation auquel nous nous sommes livrés est une simplification forte d'une situation ponctuelle qu'il est difficile d'extrapoler. Il est évident que l'hétérogénéité des sols et des terrains module les vitesses d'infiltration. Les écoulements, considérés verticaux, sont en réalité influencés par les variations latérales de perméabilité et le battement de la nappe. Les ordres de grandeurs des vitesses simulées restent cependant cohérents avec les mesures (cf. statistiques sur les vitesses d'infiltration au chapitre 7). La diversité des terrains rencontrés sur les 3 sondages donne vraisemblablement une bonne idée de la plage de variation possible des vitesses de transfert.

Pour synthétiser les résultats de modélisation, trois paramètres ont été retenus :

- le temps d'apparition du traceur
- la vitesse de transfert
- la concentration de l'eau atteignant la nappe au bout de 5 ans (période de retour des crues exceptionnelles)

Les résultats sont présentés dans l'Illustration 90.

	Site 1	Site 2B	Site 3
Epaisseur ZNS (m)	2,3	3,75	2,8
Durée de l'inondation simulée (h)	100	100	100
Durée de la vidange naturelle (infiltration) en jour (h)	≈ 17 (400h)	≈ 19 (460h)	≈ 11 (259h)
Temps d'apparition (en h) du traceur à la nappe ($C°>5.10^{-2}$ mg.l^{-1})	42	133	25
Vitesse maximale en m.j^{-1}	1,31	0,68	2,69
Temps (en h) de contamination totale de la nappe ($C°>99.99$mg.l^{-1})	69	191	38
Vitesse de convection en m.j^{-1}	0,800	0,471	1,77
Concentration (en mg/l) en traceur à l'arrivée dans la nappe (avant dernière maille) au bout de 5 ans	0,00	99,50	35,80

Illustration 90 : Résumé des résultats de la modélisation avec MARTHE

Les vitesses de transfert varient entre 0,5 et 1,8 m.j^{-1} (soit 5.10^{-6} m.s^{-1} à 3.10^{-5} m.s^{-1}). Avec des vitesses de l'ordre de 1,15 m.j^{-1} (1.10^{-5} m/s), le site 1 représente un contexte moyen.

Le temps de rémanence du traceur dans la zone non saturée, même sans introduction d'un coefficient de retard, est de plusieurs années pour une inondation d'une durée de 100 heures seulement, quelque soit le terrain. Ce résultat démontre la nécessité absolue d'un contrôle de la qualité de l'eau de la Seine avant le remplissage des casiers. Sur le site n°1, la totalité du traceur passe dans la nappe en 5 ans. Sur le site n°3, le traceur est toujours présent au bout de 5 ans en dépit de vitesses de transfert plus rapide que sur le site n°1, du fait de l'épaisseur plus importante de la zone non saturée. Enfin, pour le site n°2 où les terrains sont plus argileux les perméabilités sont plus faibles (environ un facteur 10), le traceur pénètre quand même dans la zone non saturée. Le panache de traceur se déplace alors lentement dans le milieu et son temps de rémanence est d'autant plus grand que la zone non saturée est épaisse.

8.4. IMPACT SUR LA QUALITE DE L'EAU DE LA NAPPE ALLUVIALE : MODELISATION DES TRANSFERTS VERTICAUX EN COLONNE 1D PHREEQC

Les études hydrauliques des sols ont permis de déterminer des vitesses d'écoulement comprises entre 10^{-6} et 10^{-5} m.s^{-1}. Les horizons de sol issus du site n°2 ne seront pas traités ici à cause des faibles vitesses de percolations associées à leur nature limono-argileuse.

Les sols du site 1 sont plus perméables que les sols du site 3 et permettent d'obtenir des vitesses d'infiltration moyennes d'environ 10^{-5} m.s^{-1}. La couche superficielle se sature complètement en moins de 3h après application d'une charge de 2,50 m au

dessus du sol pendant 100 h d'inondation. Le code de calcul géochimique PHREEQC peut donc être utilisé afin de modéliser les transferts réactifs de solutés en colonne saturée 1D.

8.4.1. Méthodologie

Le but de la simulation est d'observer l'infiltration d'une eau ayant la composition chimique de l'eau de Seine (Illustration 64) et contenant une concentration en nickel supérieure (700 µg.l^{-1}) à la limite de potabilité (20 µg.l^{-1}). Le premier horizon rencontré lors de l'infiltration est l'horizon A (0 à 0,6 m). Les caractéristiques géochimiques de cet horizon concernant les équilibres, cinétiques, surfaces d'échanges, et sites adsorption ont été déterminées par les modélisations en batch (§7.4) pour un rapport liquide/solide de 1600 (Illustration 66). La porosité efficace retenue à saturation pour l'horizon de sol A est de 30%. Ce pourcentage exprime donc un rapport liquide/solide d'environ 1/5 (4,9 kg de sol en contact avec 1L d'eau). Les quantités de minéraux, sites d'échanges et sites d'adsorption sont donc recalculés en fonction de ce nouveau rapport liquide/solide.

La colonne étant saturée en eau, il est nécessaire de définir la composition chimique de la solution porale initiale. Pour ce faire, de l'eau pure est numériquement mise au contact des minéraux du matériau poreux. Les lois cinétiques utilisées sont les mêmes qu'au paragraphe 7.4. Cette étape permet d'obtenir une composition de l'eau porale initiale, difficilement mesurable, proche de la composition de l'eau des sols naturels étudiés.

8.4.2. Résultats

L'évolution de la concentration du traceur réactif contenu dans les eaux de Seine permet de suivre l'arrivée du front d'infiltration en fonction de la profondeur. Pour une vitesse moyenne d'infiltration de 10^{-5} m.s^{-1}, le front atteint la fin du profil A au bout d'environ 16h (Illustration 91). Ces résultats obtenus avec PHREEQC sont identiques aux tests de traçages réalisés à l'aide de MARTHE pour une injection de 100 mg.l^{-1} d'un traceur non réactif (voir ci-dessus).

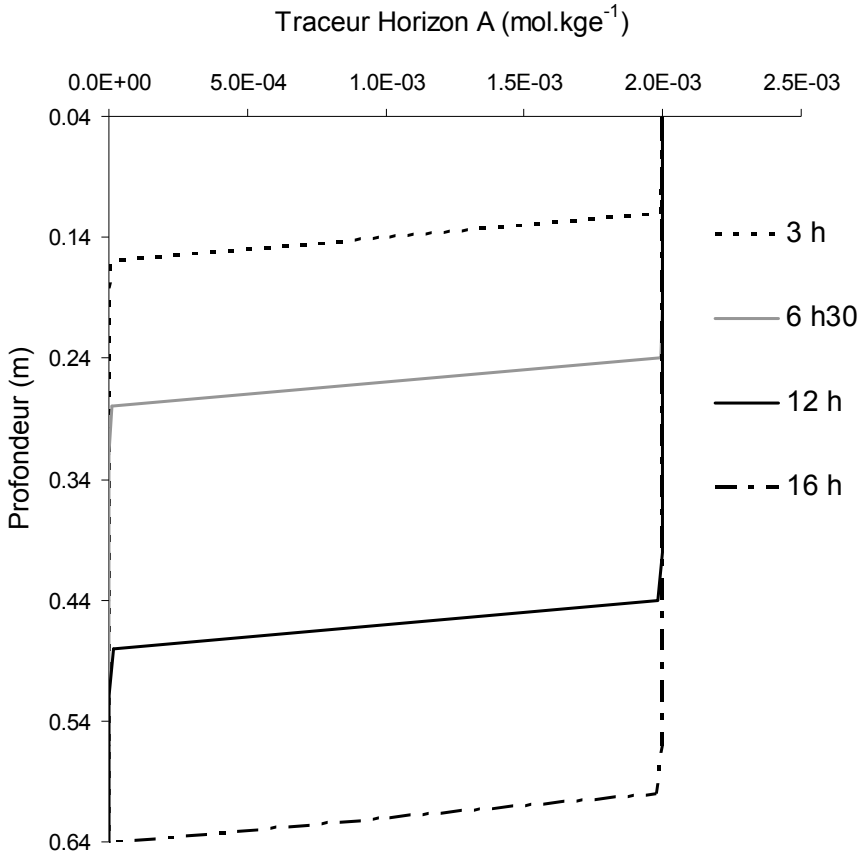


Illustration 91 : Evolution de la concentration du traceur non réactif dans l'horizon A en fonction du temps

L'Illustration 92 présente la concentration en nickel dans les eaux porales de l'horizon A en fonction du temps et de la profondeur. Après 93h d'infiltration, la concentration en nickel dans les premiers centimètres de l'horizon est inférieure à $5x10^{-3}$ $mg.l^{-1}$. Cette concentration respecte tout à fait les limites de potabilités émises par l'OMS ($2 x10^{-2}$ $mg.l^{-1}$) alors que la concentration contenue dans l'eau de Seine lui est 35 fois supérieure. Au bout de 93h alors que l'infiltration va être stoppée et que le front d'infiltration est déjà arrivé au niveau de la nappe (en moins de 44 heures), la pollution au nickel est retenue dans les premiers centimètres du sol, principalement à la surface des hydroxydes de fer.

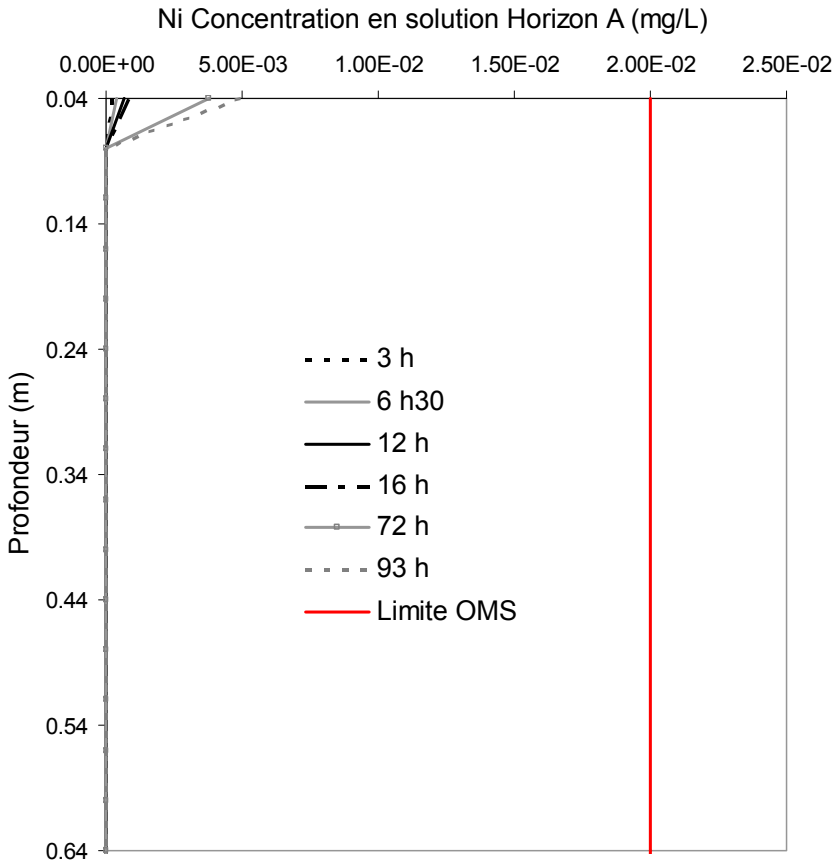


Illustration 92 : Evolution de la concentration en nickel dans l'horizon A en fonction du temps et concentration limite de potabilité (norme OMS).

L'Illustration 93 représente la teneur en nickel adsorbée à la surface du solide comprenant la quantité apportée par la pollution des eaux de la Seine et la teneur naturel en nickel de l'horizon A mesurée de 10,8 $mg.kg^{-1}$ de sol. Sur ce graphique, la teneur maximale naturelle en nickel pour les sols considérés comme « ordinaire » est également représentée. Cette teneur est mesurée sur différents horizons de sols sur une fraction granulométrique inférieure à 2 mm (Données ASPITET de l'INRA). Au bout d'environ 4 jours d'infiltration, cette teneur maximale de 60 mg/kg n'est pas atteinte dans les premiers centimètres de l'horizon A, bien que la teneur naturelle en nickel pour cette horizon fait plus que doubler (28 $mg.kg^{-1}$ de nickel au lieu de 10,8 dans les 4 premiers centimètres de l'horizon).

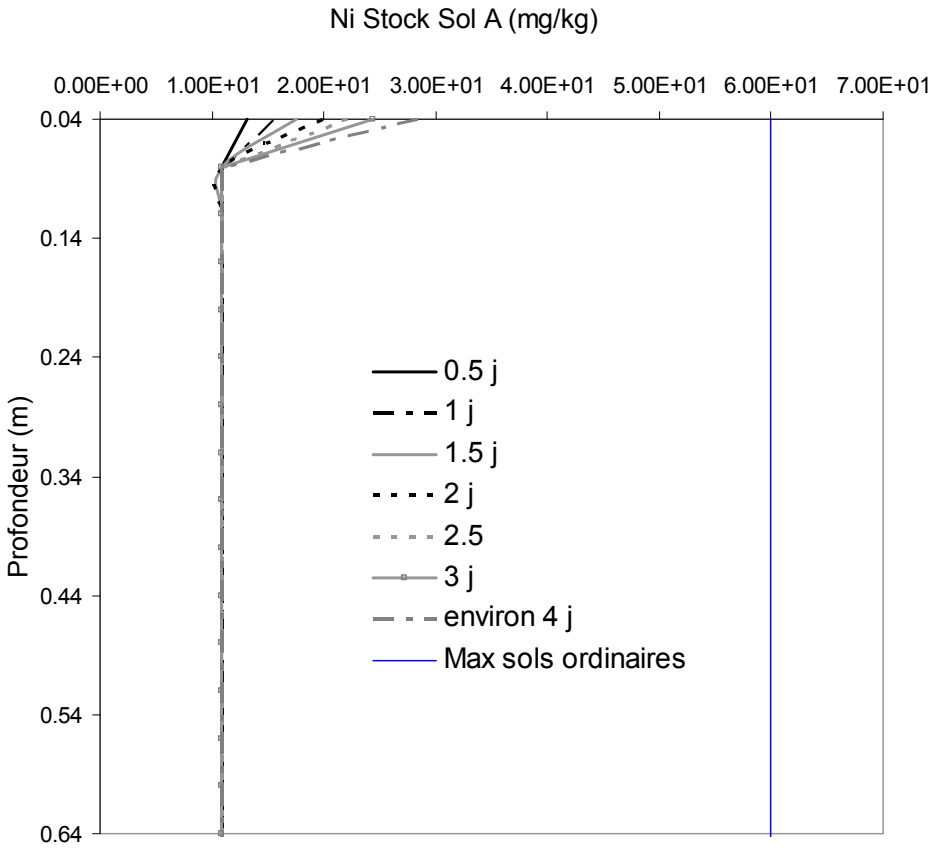


Illustration 93 : Evolution de la concentration en nickel dans l'horizon A à la surface des solides en fonction du temps et teneur maximale naturelle des sols « ordinaires » (sources INRA, 2004)

L'Illustration 94 permet de mettre en évidence les effets de compétitions entre les différents contaminants. Une nouvelle simulation identique à la précédente est effectuée en ajoutant à l'eau de Seine une concentration de 0,5 $mg.l^{-1}$ de Pb, soit 50 fois plus que la limite de potabilité, et 1,16 $mg.l^{-1}$ de Zn soit plus de 10 fois la limite de potabilité. Dans ce cas de figure, la concentration en nickel dans les eaux porales est toujours bien inférieure à la limite de potabilité mais légèrement supérieure à la concentration de $5x10^{-3}$ $mg.l^{-1}$ observée dans la simulation précédente. Les concentrations en Pb et en Zn dans les eaux porales sont également très inférieures aux limites de potabilité. Les effets de compétitions entres contaminants sont donc moindres pour ce sol à forte capacité d'immobilisation de ces métaux.

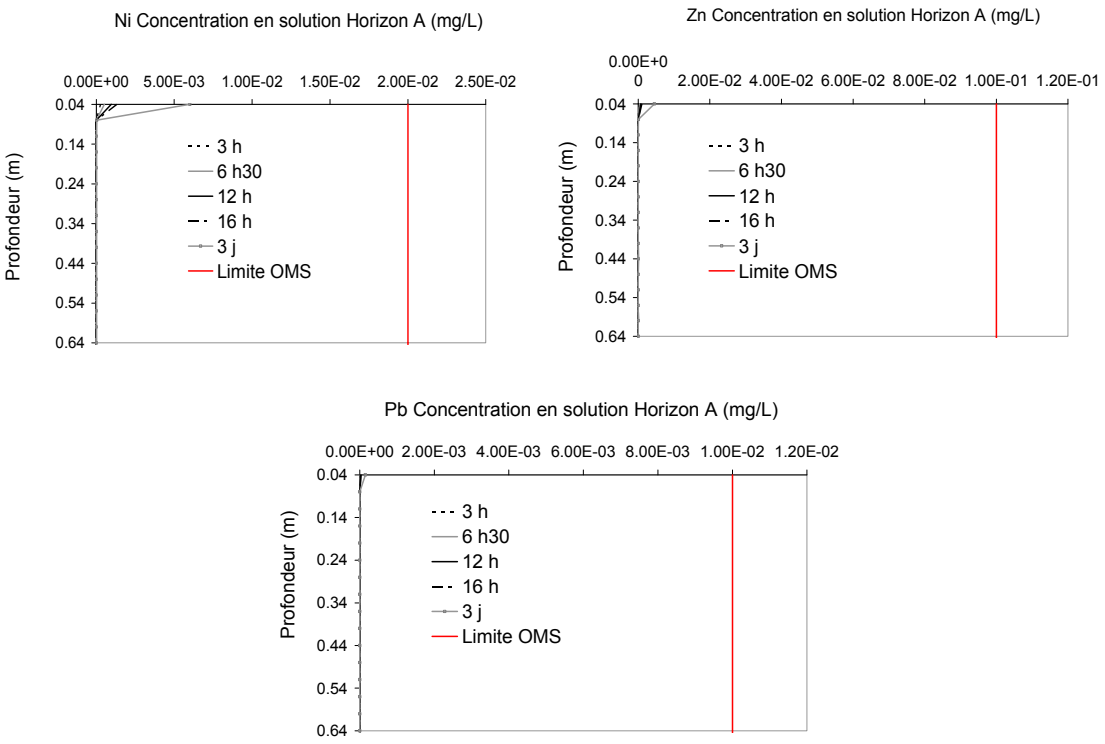


Illustration 94 : Evolution de la concentration en Ni, Zn et Pb dans l'horizon A en fonction du temps et limites de potabilité (norme OMS)

8.4.3. Conclusions

Malgré l'intrusion d'une forte concentration en nickel tout d'abord puis également en plomb et en zinc dans les eaux de la Seine, la capacité de rétention de l'horizon A permet d'obtenir des concentrations inférieures aux normes de potabilités en vigueur dans les eaux porales. Il y a augmentation du stock de contaminants à la surface solide du sol mais ces concentrations restent inférieures aux concentrations maximales observées dans les sols naturels.

Ces contaminants sont principalement retenus à la surface des hydroxydes de fer. Leur stabilité dépend du maintien des conditions oxiques dans le milieu poreux. De nombreuses réactions d'oxydo-réduction contrôlées par les microorganismes se produisent dans les sols. De façon générale, les processus de biodégradation basés sur le déclenchement des réactions biogéochimiques aboutissent à l'installation des zones redox. Ces processus redox assistés par l'activité microbiologique cherchent à utiliser les accepteurs terminaux d'électrons comme l'oxygène, les nitrates, les oxydes/hydroxydes du manganèse et du fer ferrique ainsi que les sulfates. Ces réactions conduisent à la désoxygénation du milieu, la dénitrification, les réductions des oxydes etc. Dans le cas du surstockage à la Bassée, il est peu probable que des conditions fortement réductrices requises pour la dissolution des hydroxydes de fer soient atteintes avec l'apport des eaux oxygénées de la Seine. Il est toutefois très

important de considérer cet aspect du système en veillant à la bonne oxygénation des eaux avant infiltration.

Nous avons vu que la compétition entre métaux était moindre au niveau de l'adsorption sur l'horizon A du site 1. Les mesures effectuées en ajoutant du glyphosate dans les expériences d'adsorption (§7.5) montre que cette espèce organique rentre en compétition avec les métaux et peut réduire conséquemment leur adsorption à la surface des solides. En effet, le glyphosate est souvent considéré comme presque immobile sur la base de ces propriétés de sorption (fort K_{oc}). Une surveillance des teneurs en glyphosate sera également préconisée en cas de contamination des eaux de Seine par les métaux lourds.

9. Conclusions et recommandations

Les études entreprises dans le cadre de ce projet de recherche dont l'objectif était d'évaluer l'impact sur les systèmes aquifères d'un surstockage temporaire d'eau détournée de la Seine ont permis d'identifier les polluants pouvant être amenés à la nappe par apports directs par les eaux de surface (Seine et Voulzie) qu'il s'agisse d'une contamination de type diffus ou accidentelle et de définir le comportement de quelques polluants de type éléments traces métalliques et pesticides au travers de la zone non saturée dans la partie sud de plaine alluviale de la Bassée (ouest de Bray-sur-Seine).

La première étape du projet a consisté à déterminer les intrants potentiels sur la plaine de la Bassée à partir des inventaires des activités agricoles, industrielles et urbaines sur le bassin amont de la Seine et le bassin de la Voulzie (affluent de la Seine). Il ressort que le bassin amont de ces deux cours d'eau est dominé par les activités agricoles dont l'impact sur la qualité de la nappe concerne les produits azotés et les pesticides. Les pressions urbaines concernent essentiellement les eaux usées peu ou mal traitées et les pesticides utilisés dans de conditions engendrant un fort ruissellement (zones goudronnées) et impact sur les eaux superficielles. Les pressions industrielles à proximité de la plaine se limitent principalement à l'industrie agro-alimentaire et la centrale nucléaire de Nogent-sur-Seine. Plus en amont de Nogent-sur-Seine les industries se diversifient (pneumatique, textile autour de Troyes) mais il n'existe pas de grandes zones industrielles. Les activités relevées peuvent donc amener sous forme diffuse des nitrates et des pesticides et sous forme accidentelle un excès de matières organiques, hydrocarbures, COHV, solvants et/ou métaux) à la Bassée. Dans un deuxième temps, l'étude des données actuelles et historiques de qualité des eaux de la Seine, la Voulzie et l'Auxence, des eaux souterraines de l'aquifère alluvial et de la craie et l'état des sols de la zone non saturée permet de vérifier la présence d'éléments toxiques avant l'installation des casiers et donc d'évaluer de manière simplifiée l'impact déjà existant de tels apports. Aucune valeur dépassant les Concentrations Maximales Admissibles pour les polluants organiques (hors pesticides) ou minéraux n'a été observé dans les eaux souterraines, de surface et les sols de la zone non saturée. Seuls les impacts liés à des apports de type diffus (nitrates et pesticides) sont confirmés par ces données. Des valeurs élevées de nitrates, atrazine et ses produits de dégradations, glyphosate et son métabolite ont été retrouvées dans les eaux de surface et souterraines. Les apports diffus sont responsables d'une mauvaise qualité de la nappe de l'alluvial et de la craie observée à ce jour. La détermination des âges des eaux laisse craindre une tendance à l'augmentation des concentrations en nitrates dans un proche futur due au temps de transfert depuis la surface jusqu'à la nappe. La nappe alluviale du secteur étudié, inclus dans la zone de préservation stratégique pour l'Alimentation en Eau Potable actuelle et future de la Bassée, fait l'objet d'un plan de protection incluant un programme d'action pour prévenir les pollutions par nitrates et pesticides (document du SDAGE Seine-Normandie en préparation). Un SAGE Bassée-Voulzie devrait également permettre une amélioration de la qualité des eaux. Toutefois la nappe

alluviale est rechargée en grande partie par la nappe de la craie du Sénonais et la Voulzie est fortement influencée par les eaux de l'aquifère tertiaire du calcaire de Champigny qui sont deux sources de recharges de qualité médiocre notamment du point de vue nitrates et pesticides. Une amélioration de la qualité des eaux de la nappe alluviale nécessite donc une amélioration de la qualité des eaux des nappes de la craie. Les effets d'un programme de mesure pour l'amélioration de la qualité des eaux souterraines et de surface (cas de la Voulzie) seront sans doute longs à se dessiner. Toutefois, des zones réductrices ont été mises en évidence par les données chimiques. Ces zones, localisées en rive droite de la Seine, peuvent entrainer une dénitrification et donc une forte diminution des concentrations en nitrates.

Divers outils chimiques (majeurs) et isotopiques ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$, ^{3}H, $^{87}Sr/^{86}Sr$) et la datation des eaux par traceurs gazeux (CFC et SF_6) ont permis de définir les relations nappes-rivières. Il existe une connexion hydraulique entre l'aquifère de la craie du Sénonien et la nappe alluviale sur l'ensemble du secteur d'étude. La craie représente un pôle important de la recharge des alluvions. La datation des eaux souterraines indique la dominance de phénomènes de mélanges binaires entre une eau « jeune » (>1985) et une eau ancienne (<1950). Globalement, les eaux prélevées sont donc largement influencées par des eaux profondes de la craie qui se déchargent dans l'aquifère alluvial puis dans la Seine. Les eaux souterraines remplissant les bassins de gravière peuvent aussi se ré-infiltrer latéralement et rejoindre les eaux souterraines de la craie et de l'alluvial. Il existe également une influence, variable spatialement, des eaux de surface sur les eaux souterraines. Cette influence peut se faire directement depuis la Seine et est alors d'autant plus importante que l'on s'approche du lit de ce fleuve ou par infiltration des eaux de pluies et autres rivières. Ces apports depuis la nappe de la craie permettraient donc, en cas de contamination accidentelle des alluvions lors d'un épisode de surstockage de faciliter la récupération de la qualité de la nappe par dilution. Par contre le bassin versant de la nappe de la craie doit être également protégé pour permettre une diminution des concentrations en nitrates dans cet aquifère.

Des expériences effectuées en laboratoire sans transport dynamique (dit « en batch ») ont permis d'évaluer le comportement de quelques éléments traces et de pesticides dans les sols et zone non saturée de la plaine de la Bassée. Pour cela trois secteurs pilotes de perméabilité, nature des sols et type d'écosystème différents ont été sélectionnés. Les éléments contaminants Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, glyphosate choisis pour les tests sont ceux retrouvés en plus grande quantité dans les carottes de sols et/ou faisant partie de la liste des éléments qui peuvent être amenés potentiellement à la nappe par les eaux de la Seine compte tenu des activités anthropiques en amont de la plaine alluviale. Les autres éléments comme les solvants, hydrocarbures et OHV n'ont pas été retrouvés dans les sols et la modélisation de leur transfert en zone non saturée n'est pas possible actuellement. Les tests en batch ont montré une très forte adsorption du cuivre, nickel, zinc et glyphosate dans les premiers centimètres de sols. Par contre, dans les conditions de pH basiques de la Bassée, l'adsorption du chrome comme d'autres anions métalliques est faible voire inexistante. La mobilité des éléments Ni et Zn est contrôlée par les hydroxydes de fer, la précipitation de minéraux secondaires et une complexation avec les ligands organiques. Des tests complémentaires effectués en combinant le glyphosate et les métaux ont montré qu'il y

a une forte interaction entre ces éléments et que leur association peut aggraver le risque de lessivage vers les eaux souterraines. L'analyse des eaux de la Seine a montré que le pH et les concentrations en matière organique et carbone organique n'entraineraient pas un changement important des conditions physico-chimiques dans la plaine de la Bassée et n'est donc pas susceptible d'entraîner un changement des conditions de transferts des éléments métalliques du sol vers la nappe. Toutefois, des apports par la Seine de matière ou carbone organique en concentrations exceptionnellement importantes pourraient augmenter fortement la mobilité des métaux dans les sols.

Les transferts verticaux ont été examinés sur le plan hydraulique en élaborant un modèle numérique de la zone de sol située entre la surface et la nappe (zone non saturée). Le modèle mathématique construit au droit des zones de surstockage à partir des données des trois sites pilotes est exécuté en régime transitoire selon un scénario correspondant à la mise en eau rapide du casier, la conservation d'une charge moyenne de 2,50 m au dessus du sol pendant 100 heures d'inondation, puis la décroissance progressive du niveau liée à l'infiltration de l'eau dans le casier. Pour les trois sites, la couche dont l'épaisseur varie entre 40 et 85 cm se sature complètement en moins de 3 heures. Les vitesses d'infiltration calculées par le modèle varient entre 6 10^{-6} $m.s^{-1}$ et 2,5 10^{-5} $m.s^{-1}$. A partir des conditions d'infiltrations simulées, la progression d'un traceur conservatif avec le milieu contenu dans l'eau d'inondation est modélisée. Les vitesses de transfert traduites par la progression du traceur sont proches des vitesses d'infiltration. Le modèle indique par contre que, pendant la phase de vidange, le traceur va mettre beaucoup plus de temps à sortir du système qu'il n'en a mis pour y rentrer. Le temps de rémanence du traceur dans la zone non saturée, même sans introduction d'un coefficient de retard, est de plusieurs années pour une inondation de 100 heures seulement. A partir de cette information une modélisation géochimique a été utilisée afin de prendre en compte la particularité des éléments dissous connus (nickel) dans la zone non saturée (traceur non conservatif). Les transferts réactifs de solutés en colonne saturée 1D obtenus pour le nickel confirment que cet élément, même introduit à une concentration très élevée de 700 $\mu g.l^{-1}$ (soit 35 fois la limite de potabilité) reste bloqué dans les premiers centimètres du sol. La concentration en nickel dans les sols reste très inférieure à la teneur maximale naturelle des sols ordinaires. Il en est de même pour le plomb et le zinc. La stabilité des ces métaux dépend du maintien des conditions oxiques dans le milieu poreux. Ce sont les conditions qui prévalent actuellement. Pour les éléments étudiés, un changement des conditions physico-chimiques (potentiel d'oxydo-réduction, pH) de la plaine de la Bassée pourrait entraîner des changements importants dans le comportement des métaux et pesticides. L'inondation de la plaine par les eaux de la Seine de qualité correspondant aux concentrations maximales en éléments dissous analysées jusqu'à présent n'entrainerait pas un changement important des conditions physico-chimiques locales. Des apports très élevés (plus de 50 fois les limites de potabilité) en nickel, plomb, zinc par exemple seraient rapidement adsorbés dans les premiers centimètres du sol sans entraîner une contamination importante de celui-ci. Par contre si un évènement exceptionnel amenait un changement des conditions Redox (apports de MO et CO par exemple) la modélisation a montré que le temps de rémanence des éléments dissous dans la zone non saturée est de plusieurs années. Un évènement à probabilité très faible ou nul peut donc avoir des conséquences très

importantes. Un contrôle de la qualité de l'eau de la Seine avant le remplissage des casiers et donc indispensable. En se basant sur le temps de propagation moyen sur le bassin de la Seine d'une crue établi par la DIREN Ile-de-France, un suivi de la qualité des eaux en amont de la plaine (aval de Troyes par exemple) est nécessaire environ 5 jours avant le début du remplissage des casiers et doit durer jusqu'à l'arrêt du remplissage. Les paramètres à surveiller particulièrement sont pH, O_2 dissous, potentiel d'oxydo-réduction et les concentrations en matière et carbone organique et en certains éléments toxiques comme les hydrocarbures, les COHV, les métaux et pesticides.

Du point de vue de la recherche scientifique le projet a permis de valider l'utilisation de divers outils isotopiques et géochimiques pour la détermination des relations nappes alluviales, nappes profondes et eaux de surface. La datation des eaux a été possible par l'estimation des concentrations des eaux souterraines en gaz dissous CFC et SF_6. Cette information a été utilisée pour confirmer les circulations d'eau dans la plaine de la Bassée et pour l'estimation des tendances d'évolution des concentrations en nitrates. Par contre la relation entre le pourcentage d'eau jeune et les concentrations/présence de pesticides est plus complexe du fait des caractéristiques des molécules comme la rémanence des produits phytosanitaires et leur aptitude à être remobilisés dans les sols et la zone non saturée. Les premiers tests en batch menés en laboratoire ont permis de démontrer les interactions entre le glyphosate et certains métaux. Les résultats des batchs concernant l'adsorption des métaux lourds utilisés pour la modélisation géochimique ont permis de déterminer l'importance de la quantité en hydroxydes de fer sur la mobilité de ces éléments notamment en ce qui concerne le nickel. L'importance de la complexation avec des ligands organiques a également été mise en évidence en comparant les résultats de modélisation (processus purement inorganiques) par rapports aux données de laboratoire.

L'étude menée a pris en compte les polluants minéraux (métaux), les nutriments et les pesticides. La modélisation géochimique de la zone non saturée ne permet pas actuellement l'analyse des polluants organiques qui devraient pourtant être pris en compte du fait de leur importance majeure (OHV, hydrocarbures, PCB).

Une étude complémentaire serait nécessaire afin d'intégrer la perturbation du régime d'écoulement dans l'aquifère suite à l'implantation des digues et la contamination induite par une recharge de la nappe lors du surstockage (présente étude). Ceci revient à coupler un modèle hydrodynamique avec un modèle de transfert en tenant compte de la zone non saturée. Le modèle développé par ARMINES pour l'étude de la Bassée ne considère que les flux hydriques. Ce modèle très spécifique au cas de surstockage ne semble pas pouvoir être adapté afin de prendre en compte le transport de matière dissoute. Divers modèles (ModFlow, MARTHE, Modcou) permettent la modélisation des flux et du transport dans la zone saturée (nappe) et/ou une modélisation des écoulements en zone saturée (nappe) et non saturée (ZNS). Le couplage des modèles simulant le transfert et les processus bio et géochimiques de solutés et des modèles hydrodynamique simulant l'écoulement de l'eau et des nitrates est un procédé en développement actuellement dans plusieurs laboratoires (MODFLOW-MT3D, MIKE-SHE, MARTHE, MODCOU). Par contre il est possible d'introduire des Kd (interaction des éléments dissous avec le milieu) dans des modèles

tels que MARTHE qui prennent en compte la zone non saturée et la zone saturée. L'utilisation d'un tel modèle permettrait d'approcher plus finement le comportement de certains éléments dissous dans la plaine de la Bassée lors d'un surstockage et en phase de drainage. La modélisation reste toutefois une simplification du système et divers processus comme les processus biochimiques sont trop complexes et spécifiques pour être étudiés à l'échelle de la Bassée.

Les résultats du projet de recherche et développement mené par le BRGM en partenariat avec l'IIBRBS a permis de définir le risque de pollution des eaux de la nappe alluviale par les eaux de la Seine lors des épisodes de surstockage comme ayant une probabilité très faible mais pouvant avoir des conséquences importantes. Ce constat oblige à la mise en place d'un système de surveillance de la qualité des eaux de la Seine quelques jours avant le remplissage des casiers.

Bibliographie

ADES (2007) – Portail national d'accès aux données sur les eaux souterraines. Accessible sur ades.eaufrance.fr.

AQUASCOP-CALLIGEE (2004) – Etude de la qualité des eaux du gîte aquifère de la Bassée. Rapport 02-77266A.

ARMINES (2005) – Etude globale pour l'aménagement de la Bassée. Etude hydrogéologique de faisabilité. Rapport Armines/Mines Paris, 279p.

ASTM (American Society of Testing and Materials) (1987) - "24-hour Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments." In Annual Book of ASTM Standards, Water and Environmental Technology, 11(4)-163-167, Philadelphia, Pennsylvania.

ATSDR (1994) - Minimal Risk Levels (MRLs) for zinc. Agency for Toxic Substances and Disease.

Baran N., Mouvet C., Négrel P. (2005) - Variabilités spatio-temporelles des teneurs en phytosanitaires dans les eaux souterraines d'un petit bassin hydrogéologique. Dans Actes des XIIemes journées techniques du Comité Français de l'Association Internationale des Hydrogéologues « l'eau souterraine et les produits phytosanitaires ». Orléans 24-25 novembre 2005. ISBN 2-7159-0975-6.

Baran N., Mouvet C., Négrel P. (2007) - Hydrodynamic and geochemical constraints on pesticide concentrations in the groundwater of an agricultural catchment (Brévilles, France). Environnemental Pollution 148:729-738.

Bargar J.R., Brown G.E., Parks G.A. (1998) - Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: III. XAFS determination of Pb(II) and Pb(II)-chloro adsorption complexes on goethite and alumina. Geochim. Cosmochim. Acta 62:93–207.

Barrett K.A., McBride M.B. (2006) - Trace element mobilization in soils by glyphosate. Soil Sci. Soc. Am. J. 70:1882-1888.

Berner E.K., Berner R.A. (1987) - The Global water cycle. Geochemistry and environment- Prentice-Hall. 397 p.

Böhlke J.K., Denver J.M. (1995) - Combined use of groundwater dating, chemical and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland, Water Resour. Res., 31(9): 2319-2339.

Borggaard O.K., Gimsing A.L. (2008) - Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. Pest Management Science, 64: 441-465.

Busenberg E., Weeks E.P., Plummer L.N. *et al.* (1993) - Age dating groundwater by use of chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) and distribution of chlorofluorocarbons in the unsaturated zone, Snake River Plain aquifer, Idaho National Engineering

Laboratory, Idaho. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations 93:4054, 47 p.

Cook P.G., Solomon D.K. (1995) - The transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and Krypton-85, Water Resour. Res., 31 :263-270.

DIREN Champagne-Ardenne (2003a) - Les produits phytosanitaires dans les rivières de Champagne-Ardenne : état des lieux. Programme national d'actions en faveur de la réduction de la pollution par les produits phytosanitaires. Décembre 2003, 23 p.

DIREN Champagne-Ardenne (2003b) – Programme national de lutte contre la pollution par les produits phytosanitaires – Réseau de suivi des résidus de produits phytosanitaires dans les eaux superficielles de la région Champagne-Ardenne. Campagne 2002. Septembre 2003, 19 p.

DIREN Ile-de-France (2005) – Info Toxiques N°1. Etat de la contamination des eaux superficielles par les toxiques en Ile-de-France. Service des Milieux Aquatiques, 36p.

Dzombak D.A, Morel F.M.M. (1990) - Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons, 393 p.

Eau de Paris (2006) – Etude des bassins d'alimentation des captages de la région de Provins gérés par Eau de Paris. Rapport interne, 52p.

Edmunds W.M., Cook J.M., Darling W.G. *et al.* (1987) - Baseline geochemical conditions in the Chalk aquifer, Berkshire, U.K.: a basis for groundwater quality management. Applied Geochemistry, 3:251-274.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1991) - Site Characterization for Subsurface Remediation. EPA/625/4-91/026, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

Etcheverry D. (2002) – Valorisation des méthodes isotopiques pour les questions pratiques liées aux eaux souterraines. Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène. Rapport de l'OFEG, série géologie, N. 2, Berne, Suisse.

Fustec E, Bendjoudi H., Gaillard S. *et al.* (2001) - Rapport de synthèse 1998-2001. Fonctionnement du territoire 'Bassée'. UMR Sysiphe, UPMC, 58 p.

Gaillardet J., Dupre B., Allegre C.J. (1997).- Chemical and physical denudation in the Amazon river basin. Chemical Geology 142, 141-173.

Gaillardet J., Dupre B., Louvat P. *et al.* (1999).- Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. Chemical Geology 159, 3-30.

Gooddy D.C., Darling W.G., Abesser C. *et al.* (2006) - Using chlorofluorocarbons (CFCs) and sulphur hexafluoride (SF_6) to characterise groundwater movement and residence time in a lowland Chalk catchment. *Journal of Hydrology*, *Volume 330, Issues 1-2*, *30 October 2006*, *Pages 44-52.*

Gourcy L., Winckel A., Baran N. *et al* (2007) - Impact sur la qualité de la ressource en eaux souterraines du surstockage dans la plaine alluviale de la Bassée. Rapport intermédiaire. Rapport BRGM/RP-55918-FR, 55p, 96 ill., 3 ann.

Heaton T.H.E., Vogel, J.C. (1981) - "Excess air" in groundwater, J. Hydrol., 50 :201-216.

IAEA (2006) - Use of Chlorofluorocarbons in hydrology: A guidebook. STI/PUB 1238, IAEA, Vienna. 277p.

IAEA/WMO (2005) - Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Accessible at: http://isohis.iaea.org.

Ifen (2004) - Les pesticides dans les eaux. Sixième bilan annuel. Données 2002. Etudes et travaux n° 42, ISBN 2-911089-70-7, 32 p.

Ifen (2006) - Les pesticides dans les eaux. Données 2003 et 2004. 40p. (disponible sur http://www.ifen.fr/publications/2pub.htm).

Kjaer J., Olsen P., Ullum M., Grant R. (2005) – Leaching of glyphosate and amino-methylphosphonic acid from Danish agricultural field sites. Journal of Environmental Quality, 34:608-620.

Kloppmann W., Dever L., Edmunds W.M. (1998) - Residence time of Chalk groundwaters in the Paris Basin and the North German Basin: a geochemical approach. Applied Geochemistry, 13:593-606.

Koepnick R.B., Burke W.H., Denison R.E. *et al.* (1985) - Construction of the seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ curve for the Cenozoic and Cretaceous: Supporting data. Chemical Geology 58:55-81.

Koepnick R.B., Denison R.E., Burke W.H. *et al.* (1990) - Construction of the Triassic and Jurassic portionof the Phanerozoic curve of seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$. Chemical Geology 80, 327-349.

Landry D., Dousset S., Fournier J.C. *et al.* (2005) - Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romanée, 21-France). Environmental Pollution 138: 191-200.

Langmuir C.H., Vocke R.D., Hanson G.N., *et al.* (1978) – General mixing equation with applications to icelandic basalts. Earth and Planetary Science Letter, 37(3): 380-392.

Lasaga, A. C. (1998) - Kinetic Theory In: the Earth Sciences. Princeton University Press, Princeton.

Leon P. (2004) – Campagnes de mesures de perméabilité verticale des alluvions modernes de la Bassée. Rapport AH_2D environnement, 9p.

Limousin G. (2006) - Transfert de solutés réactifs dans la zone non-saturée des sols à différentes échelles d'observation. Thèse, Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement. Université Joseph Fourier - Grenoble 1. 194 p.

Maloszewski P., Zuber A. (1982) - Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. 1. Models and their applicability, J. Hydrol., 57 :207-231.

Mégnien C. (1965) - Possibilités aquifères des alluvions du val de Seine entre Nogent-sur-Seine et Montereau, incluant Carte géologique et géomorphologique de la Bassée, Rapport BRGM DSGR 65A76

Mégnien C. (1979) – Hydrogéologie du centre du bassin de paris. Mém. BRGM n°98, 456 p

Meybeck M. (1986) - Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. Sciences Geologiques Bulletin 39:3-77.

Morillo E., Undabeytia T., Maqueda C., Ramos A. (2002) - The effect of dissolved glyphosate upon the sorption of copper by three selected soils. Chemosphere 47 :747-752.

Moussie B., Alliez V., Jenn A., Mairets S. (1979) – Site de la centrale nucléaire de Nogent-sur-Seine. Etude hydrogéologique préliminaire. Etat initial des aquifères superficiels. Nappes alluviale et de la craie. Rapport BRGM/79-SGN-328-IDF.

Négrel P., Allegre C.J., Dupré B. *et al.* (1993) - Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios in river water: The Congo case. Earth Planetary Science Letters, 120:59-76.

Négrel P., Petelet-Giraud E. (2005) - Strontium isotopes as tracers of groundwater-induced floods: the Somme case study (France). Journal of Hydrology 305:99-119.

Oster H., Sonntag C., Munnich K.O. (1996) - Groundwater age dating with chlorofluorocarbons, Water Resour. Res., 32(10):2989-3001.

Paput M.C, Creuzot G., Gravier M.H. *et al.* (2005) - Action de reconquête de la qualité de l'eau du captage de Vosne-Romanée (Côte d'Or). Dans Actes des XIIemes journées techniques du Comité Français de l'Association Internationale des Hydrogéologues « l'eau souterraine et les produits phytosanitaires ». Orléans 24-25 novembre 2005. ISBN 2-7159-0975-6.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999) - User's Guide to PHREEQC (Version 2)- a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculation. U.S. Geological Survey, Water - Resources Investigation. Report 99-4259, 312 p.

Peters R.W., Shem L. (1992) - Adsorption/desorption characteristics of lead on various types of soil, Environ. Prog. 11:234–240.

Plummer L.N., Busenberg E. (2000) - Chlorofluorocarbons: Tools for dating and tracing young groundwater. In: Environmental Tracers in Subsurface Hydrology (P. Cook and A. Herczeg, eds.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Chapter 15:441-478.

Plummer L.N., Wigley T.M.L., Parkhurst D.L. (1978) - The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO_2. Am. J. of Sci., 278:179-216.

Richard D. T., Nriagu J. O. (1978) - Aqueous Environmental Chemistry of Lead, in: J. O. Nriagu (ed.), The Biochemistry of Lead in the Environment, Part A, Elsevier/North Holland, Biomedical Press, New York, NY, pp. 210–250.

Roy S. (1996). Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du Bassin de Paris. Thèse, Université de Paris 7, 320 p.

Roy W. R., Drapac I.G., Chou S.S.J. *et al.* (1991) - Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. EPA/530-SW-87-006-F, Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

SAGE Environnement (2005) – Bassin versant de la Seine de sa source à sa confluence avec l'Yonne – Suivi de la qualité des eaux superficielles en 2004 – Evolution de la qualité entre 2000 et 2004. Avril 2005, 166 p.

Santella N., Ho D.T., Schlosser P. *et al.* (2003) - Distribution of atmospheric SF_6 near a large urban area as recorded in the vadose zone. Environ. Sci. Technol. 37:1069-1074.

Schultz T.R., Randall J.H., Wilson L.G. *et al.* (1976) – Tracing sewage efluent recharge – Tucson, Arizona. Groundwater, 14 :463-470.

SOBESOL (2003) – Travaux de sondages et mesures piézométriques; campagne de reconnaissance des sols géologique-hydrogéologique-géotechnique. CD-ROM.

SOGREAH (2003) – Compatibilité de l'aménagement de la Bassée avec les ressources en eau. Rapport n°02 730228.

SOGREAH (2004) – Etude de compatibilité de l'aménagement de la Bassée avec les ressources en eau. Juillet 2004, 61 p

Soldatini G.P., Riffaldi R. Levi-Minzi R. (1976) - Pb adsorption by soils. I. Adsorption as measured by the Langmuir and Freundlich isotherms. Water Air Soil Pollut. 6 :111–118.

TERRASOL (2002) – Synthèse et bilan des connaissances géologiques, hydrogéologiques et géotechniques au 01/12/01. Document n° 17298/01.

TERRASOL (2003) – Etude de faisabilité des ouvrages géotechniques. Document n° 17298/05.

Thiéry D. (1990) – Logiciel MARTHE- Modélisation d'aquifère avec maillage Rectangulaire, Transport et Hydrodynamique, version 4.3., Rapport BRGM/RP-38210-FR.

Torstensson L., Börjesson E., Stenström J. (2005) - Efficacy and fate of glyphosate on Swedish railway embankments. Pest Management Science 61:881-886.

Van Genuchten, M.T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Science Society of America Journal 44:892-898.

Vereecken H. (2005) - Mobility and leaching of glyphosate: a review. Pest Management Science 61:1139-1151.

Vernoux J.F., Schomburgk S., Hanot F. *et al.* (2004) - Projet d'aménagement du site de la Bassée - analyse des travaux de reconnaissance réalisés en 2002-2003, rapport BRGM/RP-52712-FR, 37 pages, 7 figures, 2 tableaux, 7 annexes

Wang Y.J., Zhou D.M., Sun R.J., Cang L., Hao X.Z. (2006) - Cosorption of zinc and glyphosate on two soils with different characteristics. Journal of hazardous materials A137:76-82.

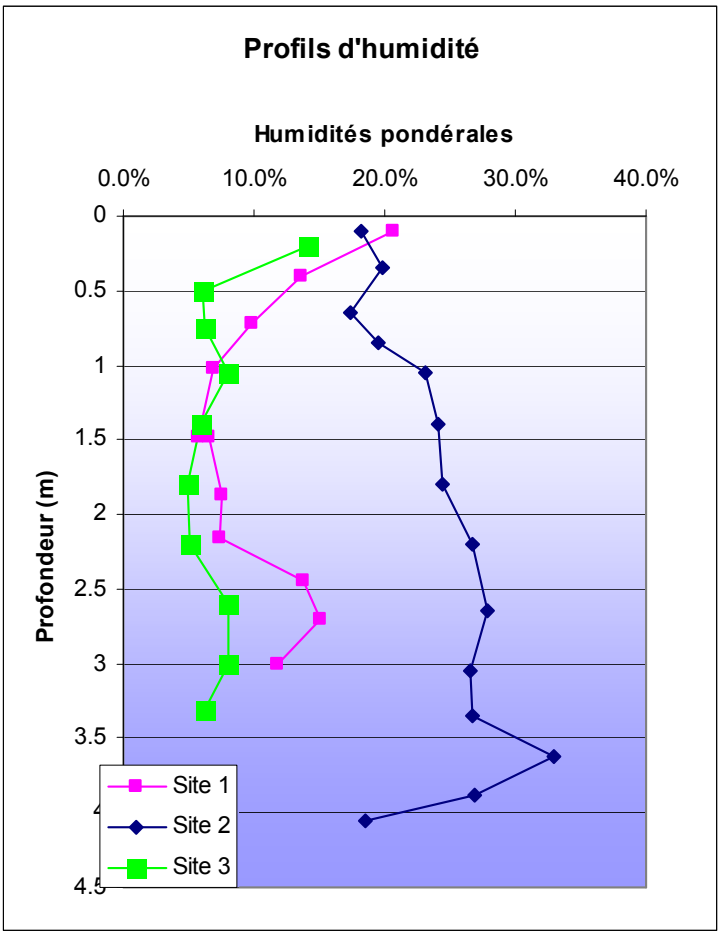
Welté B., Deschamps C., Zakeossian M. (2005) - Le bassin du Dragon : exemple de plus de 10 ans d'expérimentations de lutte contre la pollution par les phytosanitaires

sur un bassin versant utilisé pour l'alimentation en eau potable de Paris. Dans Actes des XIIemes journées techniques du Comité Français de l'Association Internationale des Hydrogéologues « l'eau souterraine et les produits phytosanitaires ». Orléans 24-25 novembre 2005. ISBN 2-7159-0975-6.

Annexe 1

Description des sondages

Site	De	A	Prof moyenne	Echantillons carottes B	Teneur en eau pondérale (après séchage à 105°)
1	0	0.2	0.1	1	20.7%
1	0.2	0.6	0.4	2	13.6%
1	0.6	0.85	0.725	3	9.9%
1	0.85	1.2	1.025	4	6.9%
1	1.2	1.75	1.475	5	5.8%
1	1.2	1.75	1.475	6	6.6%
1	1.75	2	1.875	7	7.5%
1	2	2.3	2.15	8	7.3%
1	2.3	2.6	2.45	9	13.7%
1	2.6	2.8	2.7	10	15.1%
1	2.8	3.2	3	11	11.9%
2	0	0.2	0.1	22	18.2%
2	0.2	0.5	0.35	23	19.8%
2	0.5	0.8	0.65	24	17.4%
2	0.8	0.9	0.85	25	19.6%
2	0.9	1.2	1.05	26	23.1%
2	1.2	1.6	1.4	27	24.1%
2	1.6	2	1.8	28	24.4%
2	2	2.4	2.2	29	26.7%
2	2.4	2.9	2.65	30	27.9%
2	2.9	3.2	3.05	31	26.6%
2	3.2	3.5	3.35	32	26.8%
2	3.5	3.75	3.625	33	33.0%
2	3.75	4	3.875	34	26.9%
2	4	4.1	4.05	35	18.4%
3	0	0.4	0.2	12	14.1%
3	0.4	0.6	0.5	13	6.0%
3	0.6	0.9	0.75	14	6.2%
3	0.9	1.2	1.05	15	8.0%
3	1.2	1.6	1.4	16	5.9%
3	1.6	2	1.8	17	5.0%
3	2	2.4	2.2	18	5.0%
3	2.4	2.8	2.6	19	8.0%
3	2.8	3.2	3	20	8.0%
3	3.2	3.4	3.3	21	6.3%

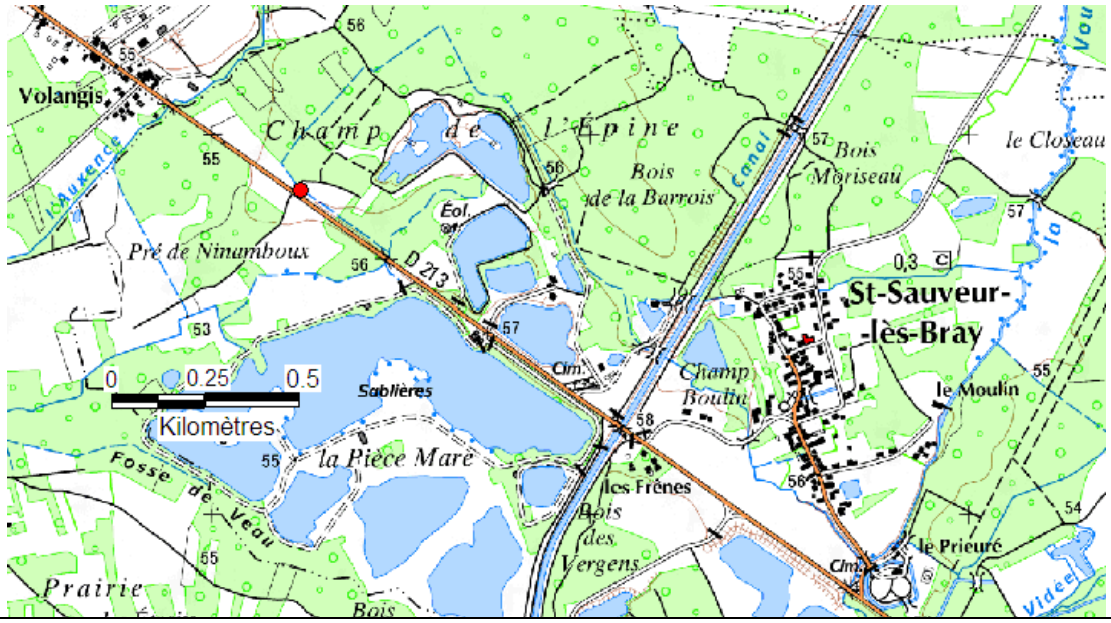

Profils d'humidité
Humidités pondérales
0.0%
10.0%
20.0%
30.0%
40.0%
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4.5
Profondeur (m)
Site 1
Site 2
Site 3

SONDAGE 1			Feuille IGN	2516 E
	COMMUNE	Saint-Sauveur-lès-Bray	Latitude N	48°26'39.2"
	LIEU-DIT	Champ L'Epine	Longitude E	3°11'32.4"
	X Lambert 2E	663241.6	X Lambert 1	663226.
	Y Lambert 2E	2383060.5	Y Lambert 1	1082859
CASIER 1			Alt. Approximative	54 m

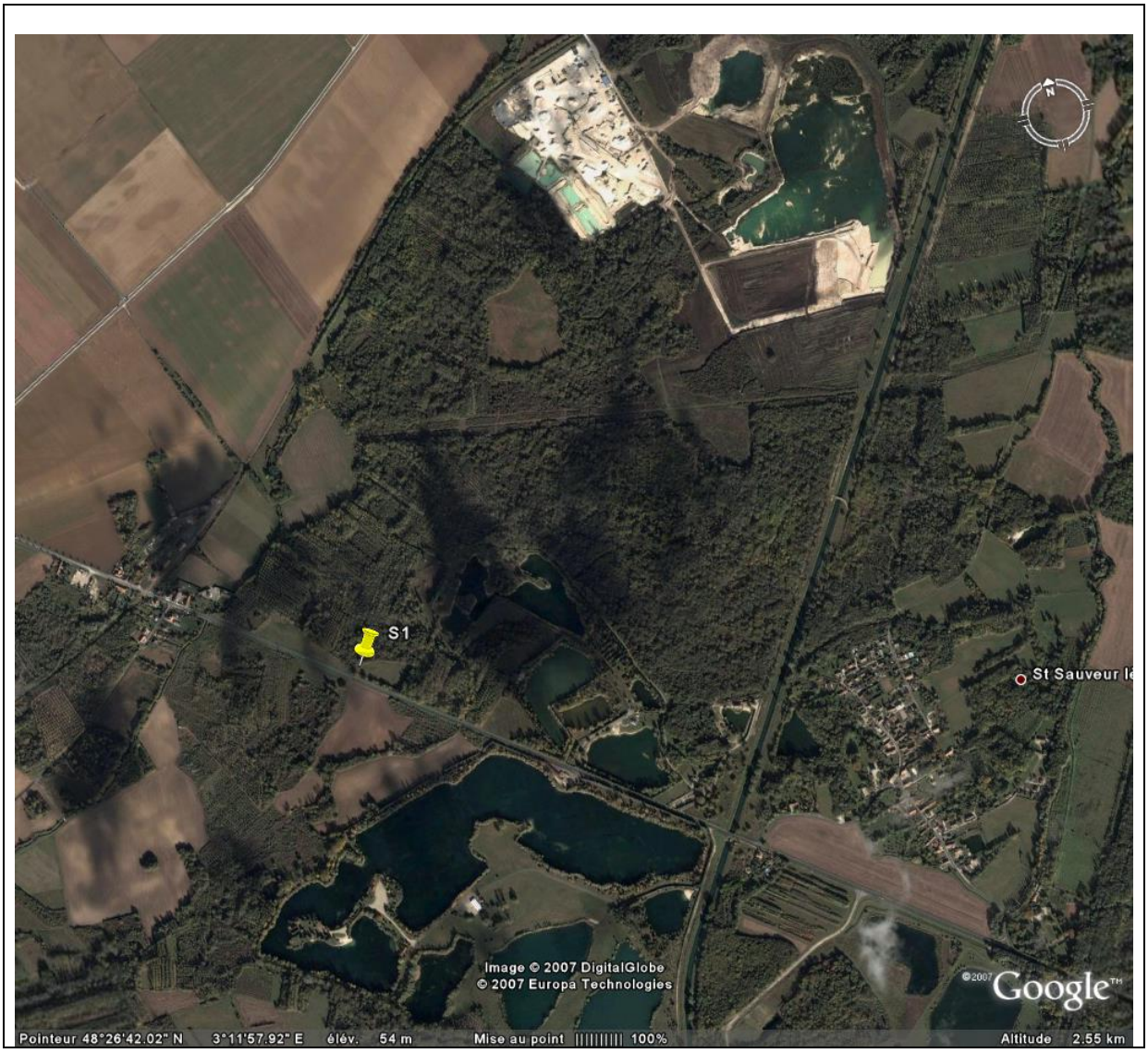
Propriétaire : Mairie de St Sauveur-lès-Bray 77480 St-Sauveur-lès-Bray	**Exploitant/ personne à contacter :** Mairie : Tel : 0164011826 secrétariat le lundi de 17h30 à 19h00 – le mercredi de 11h30 à 12h30 et le vendredi de 17h30 à 19h00

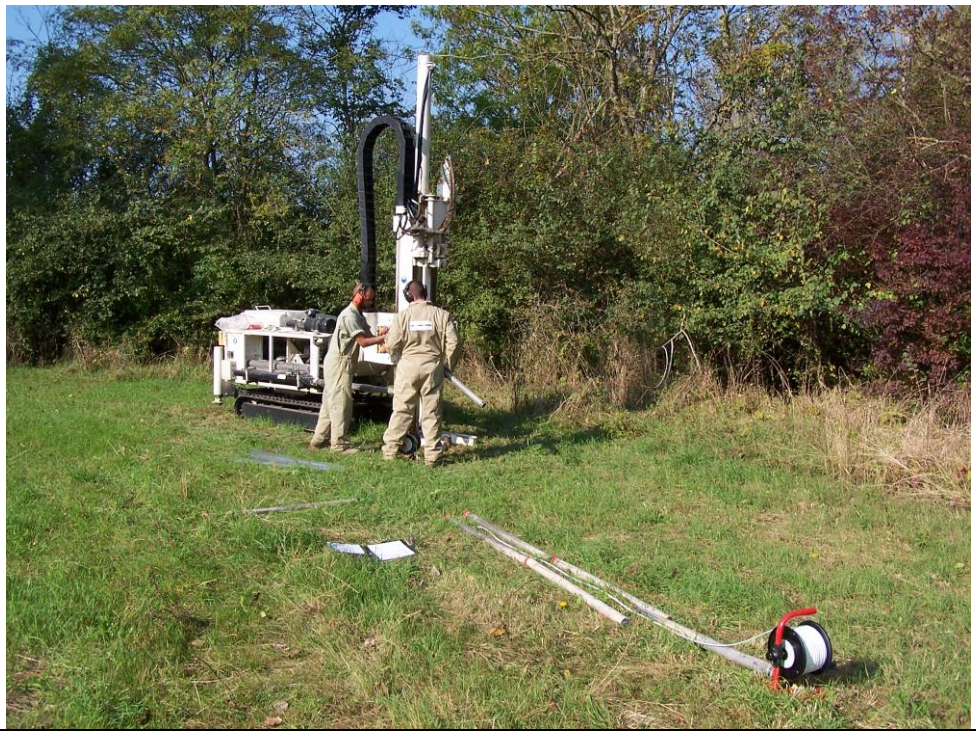
Commentaire :

Bordure de prairie, en lisière du bois du Champ de L'Epine et à 20 m de la D213.

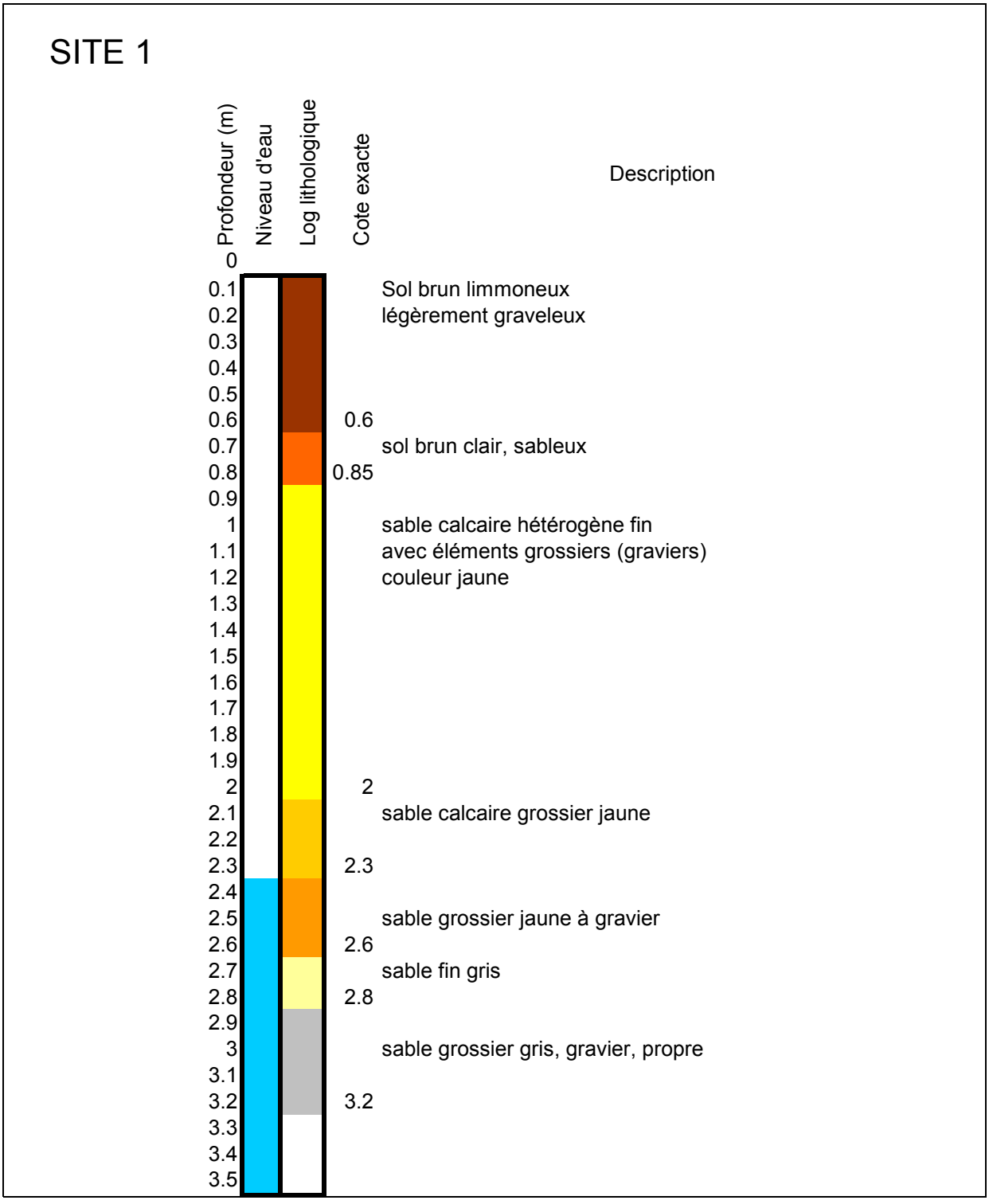

Volangis
Champ de l'Épine
Bois de la Barrois
Canal
Bois Moriseau
le Closeau
Pré de Ninamboux
D 213
St-Sauveur-lès-Bray
Champ Boulin
le Moulin
Sablières
la Pièce Marè
les Frênes
Bois des Vergens
le Prieuré
Fosse de Veau
Prairie
0 0.25 0.5
Kilomètres

Emplacement des sondages

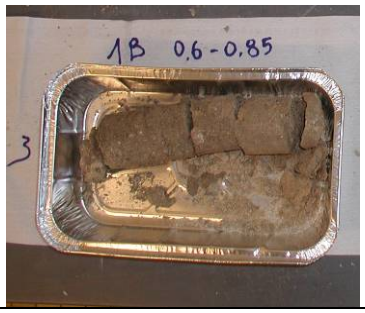

S1
St Sauveur
Image © 2007 DigitalGlobe
© 2007 Europa Technologies
©2007 Google
Pointeur 48°26'42.02" N 3°11'57.92" E élév. 54 m
Mise au point 100%
Altitude 2.55 km



SITE 1


Profondeur (m)
Niveau d'eau
Log lithologique
Cote exacte
Description
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2
2.1
2.2
2.3
2.4
2.5
2.6
2.7
2.8
2.9
3
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
0.6
0.85
2
2.3
2.6
2.8
3.2
Sol brun limmoneux
légèrement graveleux
sol brun clair, sableux
sable calcaire hétérogène fin
avec éléments grossiers (graviers)
couleur jaune
sable calcaire grossier jaune
sable grossier jaune à gravier
sable fin gris
sable grossier gris, gravier, propre

Site 1

0 – 0,6 Ech° 1 et 2				
0,6 – 0,85 Ech° 3			2,6 – 2,8 Ech° 10	
0,85 – 1,2 Ech° 4			2,8 – 3,2 Ech° 11	
1,2 – 1,75 Ech° 5 et 6				

1,75 – 2,3 Ech° 7 et 8				
2,3 – 2,6 Ech° 9				

SONDAGE 2			Feuille IGN	2516 E
	COMMUNE	Bazoches	Latitude N	48°25'15.1"
	LIEU-DIT	Le Canton	Longitude E	3°11'22.2"
	X Lambert 2E	663060.1	X Lambert 1	663046.
	Y Lambert 2E	2380459.8	Y Lambert 1	1080259
CASIER 7			Alt. Approximative	53 m

Propriétaire :	
M. Gabens – Service Foncier	
GSM Seine Champagne	**Exploitant/ personne à contacter :**
49 bis avenue F. Roosevelt	**GSM**
77210 Avon Cedex	Mr David RIBOULER, chef de carrière
Tel : 0160749980	(06 32 23 42 94),

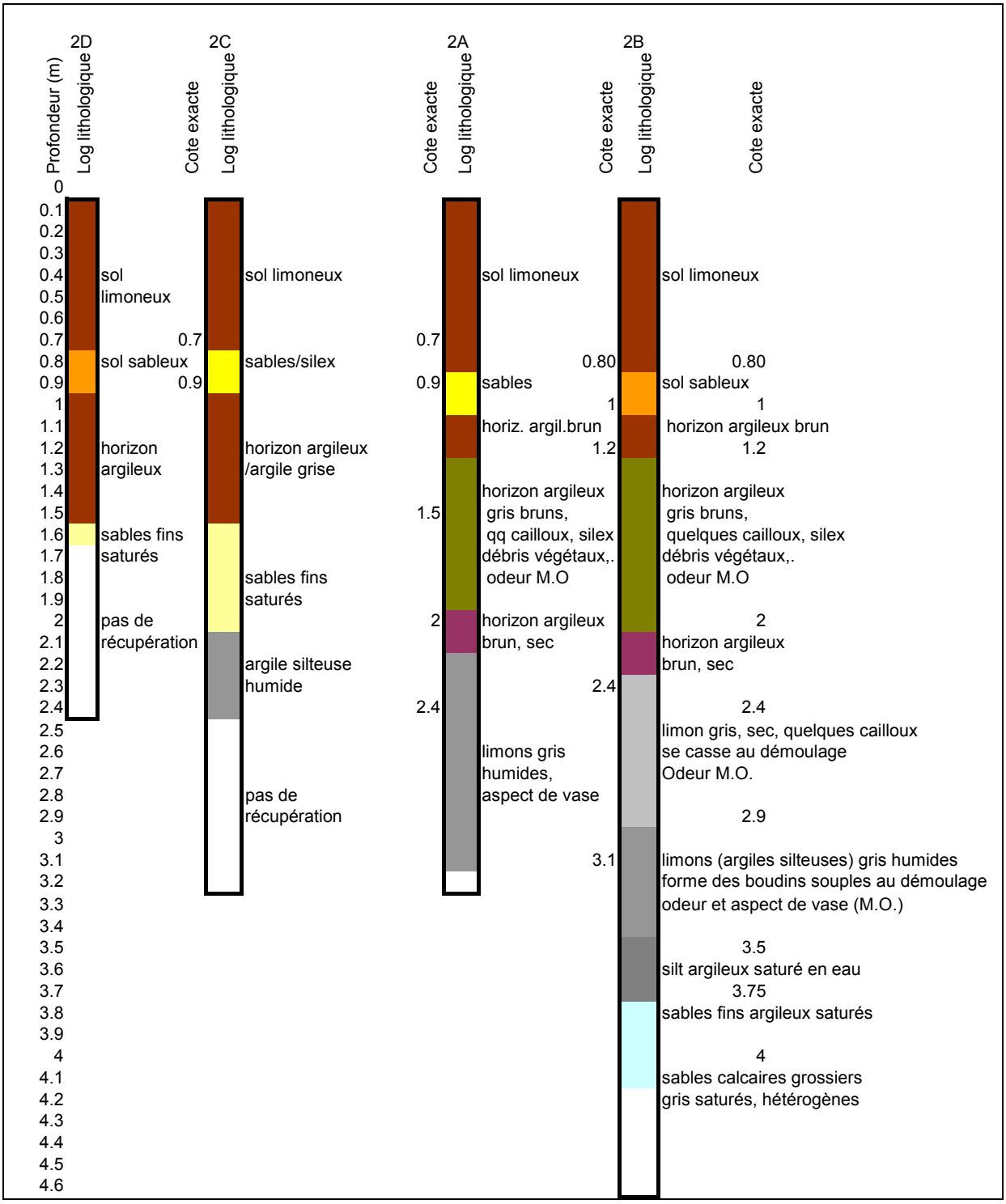
Commentaire :

Bordure de champ labouré. Centre du passage entre la route et le champ. Jouxte une gravière en activité.

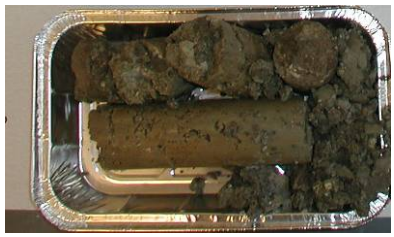
Vieille
Seine
Pâture
Bois Vaillant
la Grande Bosse
Sablières
la Grande Prairie
St. pomp.
le Port aux Pierr
LA SEINE
Tournefou
Ecluse de la Grande Bosse
Boule
les Champs Courceaux
les Commun
2
0 0.25 0.5
Kilomètres
le Canton
53,9

Emplacement des sondages
CARRIERE EN COURS D'ACTIVITE
ACCES STRICTEMENT INTERDIT

S2
Image © 2007 DigitalGlobe
© 2007 Europa Technologies
©2007 Google™
Pointeur 48°25'10.89" N 3°11'11.03" E élév. 49 m
Mise au point 100%
Altitude 2.55 km


Profondeur (m)
2D
Log lithologique
sol limoneux
sol sableux
horizon argileux
sables fins saturés
pas de récupération
2C
Cote exacte
Log lithologique
sol limoneux
sables/silex
horizon argileux /argile grise
sables fins saturés
argile silteuse humide
pas de récupération
2A
Cote exacte
Log lithologique
sol limoneux
sables
horiz. argil.brun
horizon argileux gris bruns, qq cailloux, silex débris végétaux,. odeur M.O
horizon argileux brun, sec
limons gris humides, aspect de vase
2B
Cote exacte
Log lithologique
Cote exacte
sol limoneux
sol sableux
horizon argileux brun
horizon argileux gris bruns, quelques cailloux, silex débris végétaux,. odeur M.O
horizon argileux brun, sec
limon gris, sec, quelques cailloux se casse au démoulage Odeur M.O.
limons (argiles silteuses) gris humides forme des boudins souples au démoulage odeur et aspect de vase (M.O.)
silt argileux saturé en eau
sables fins argileux saturés
sables calcaires grossiers gris saturés, hétérogènes

Site 2

0 -0,2 Ech° 22			2,0 – 2,4 Ech° 29	
0,2 – 0,5 Ech° 23			2,4 – 2,9 Ech° 30	
0,5 – 0,8 Ech°24			2,9 – 3,2 Ech° 31	
0,8 – 0,9 Ech° 25			3,2 – 3,5 Ech° 32	
0,9 – 1,2 Ech° 26			3,5 – 3,75 Ech° 33	

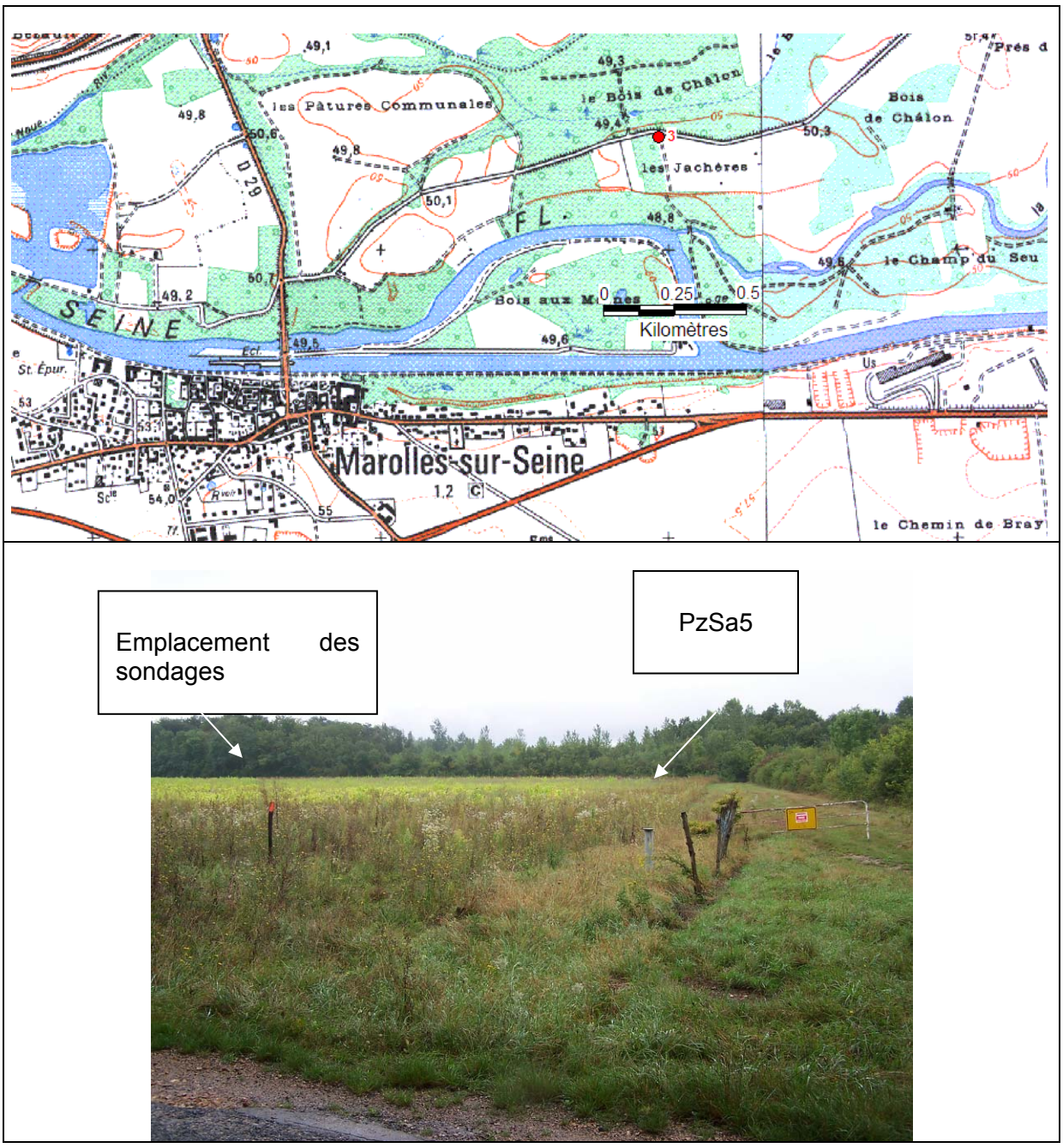
1,2 – 1,6 Ech° 27			3,75 – 4,0 Ech° 34	
1,6 – 2,0 Ech° 28			4,0 – 4,1 Ech° 35	

SONDAGE 3			Feuille IGN	2517 O
	COMMUNE	Marolles	Latitude N	48°23'45.7"
	LIEU-DIT	Les Jachères	Longitude E	3°03'10.2"
	X Lambert 2E	652966.8	X Lambert 1	652956
	Y Lambert 2E	2377596.8	Y Lambert 1	1077392
CASIER 9			Alt. Approximative	51 m

Propriétaire :	
V. Raynaud Morillon Corvol	**Exploitant/ personne à contacter :**
Bat. C, 63, rue d'Emerainville	Jeremy Bassaget. CEMEX Granulats
77435 Marne La Vallée Cedex 2	0164118800; 06 23 57 16 79

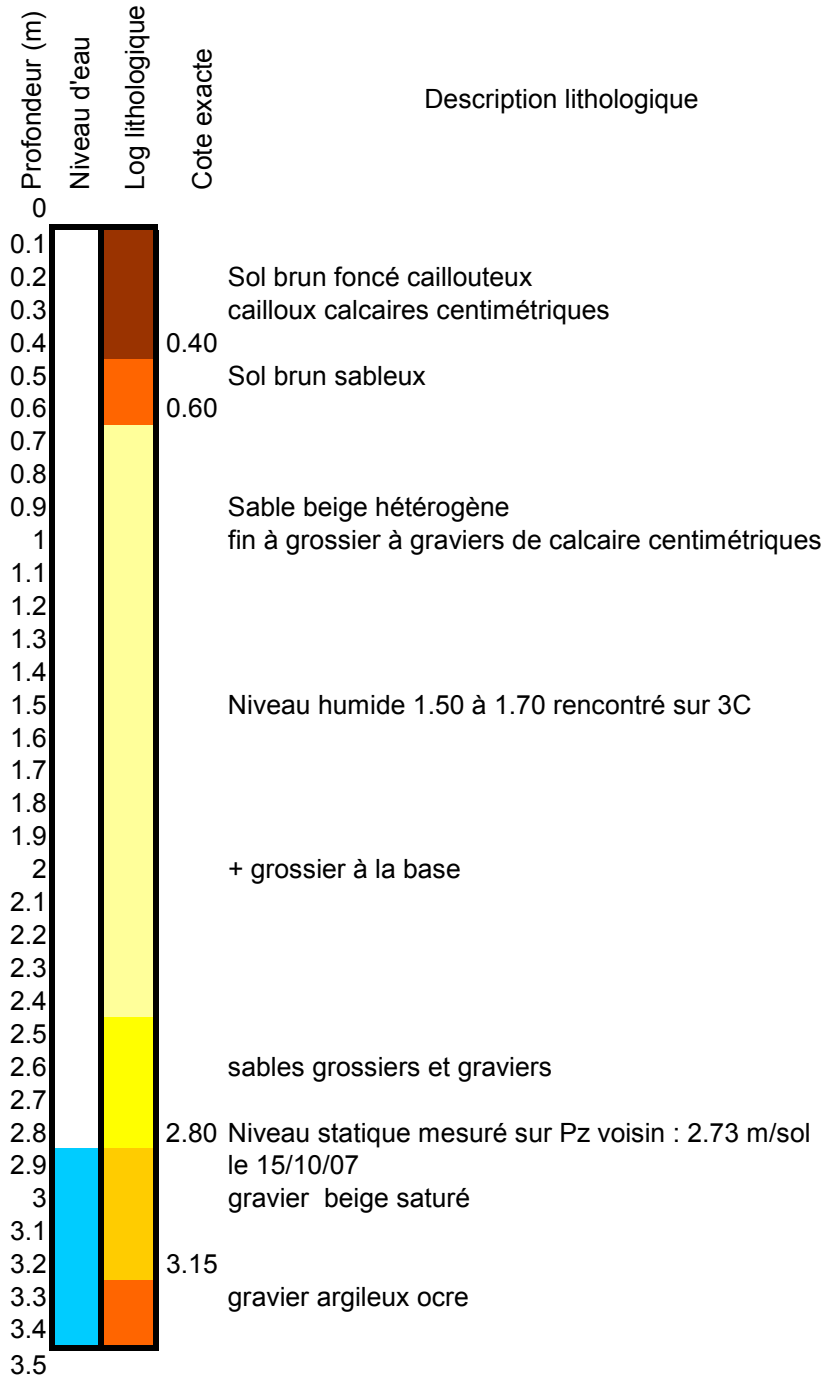
Commentaire :

Dans une bande de terrain en jachère, à 5 m du PzSa5, entre un champ de maïs non récolté et la route.

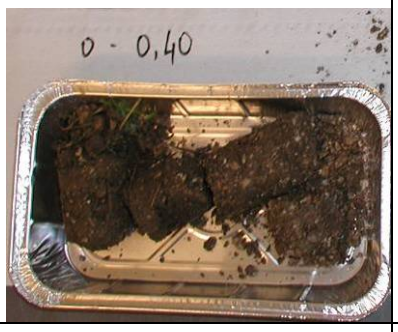
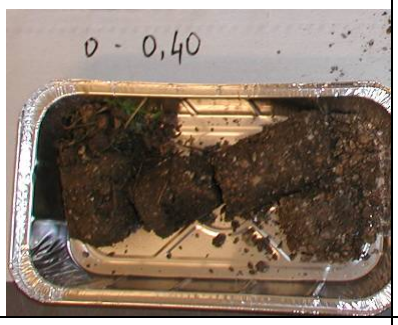
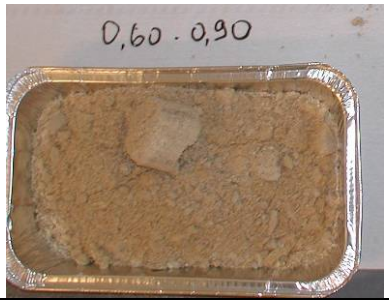
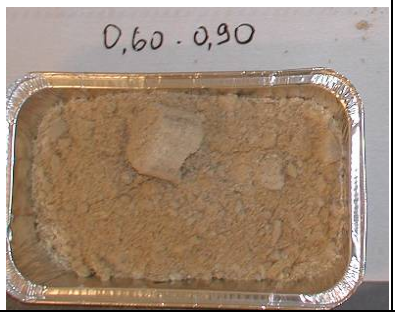

Emplacement des sondages
PzSa5
Marolles-sur-Seine
SEINE
les Pâtures Communales
le Bois de Chalon
Bois de Chalon
les Jachères
le Champ du Seu
le Chemin de Bray
Bois aux Moines
0 0.25 0.5
Kilomètres

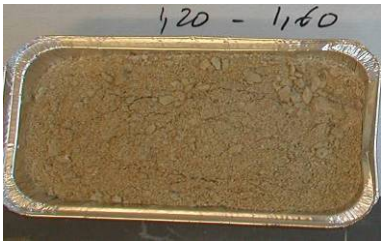
Courcelles en Bassée
S3
Image © 2007 DigitalGlobe
© 2007 Europa Technologies
©2007 Google
Pointeur 48°23'45.05" N 3°03'22.63" E élév. 53 m
Mise au point 100%
Altitude 2.55 km

SITE 3


Profondeur (m)
Niveau d'eau
Log lithologique
Cote exacte
Description lithologique
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2
2.1
2.2
2.3
2.4
2.5
2.6
2.7
2.8
2.9
3
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
0.40
0.60
2.80
3.15
Sol brun foncé caillouteux
cailloux calcaires centimétriques
Sol brun sableux
Sable beige hétérogène
fin à grossier à graviers de calcaire centimétriques
Niveau humide 1.50 à 1.70 rencontré sur 3C
+ grossier à la base
sables grossiers et graviers
Niveau statique mesuré sur Pz voisin : 2.73 m/sol
le 15/10/07
gravier beige saturé
gravier argileux ocre

Site 3

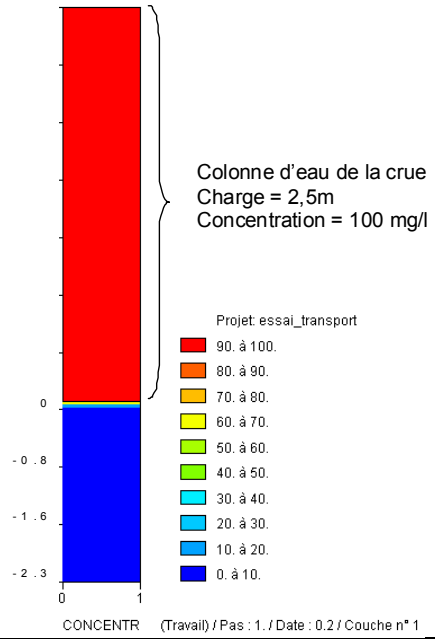
0 – 0,4 m Ech° 12			2,0 – 2,4 Ech° 18	
0,4 – 0,6 Ech° 13			2,4 – 2,8 Ech° 19	
0,6 - 0,9 Ech° 14			2,8 – 3,2 Ech 20	
0,9 – 1,2 Ech° 15			3,2 – 3,4 Ech 21	

1,2 – 1,6 Ech° 16				
1,6 – 2,0 Ech° 17				

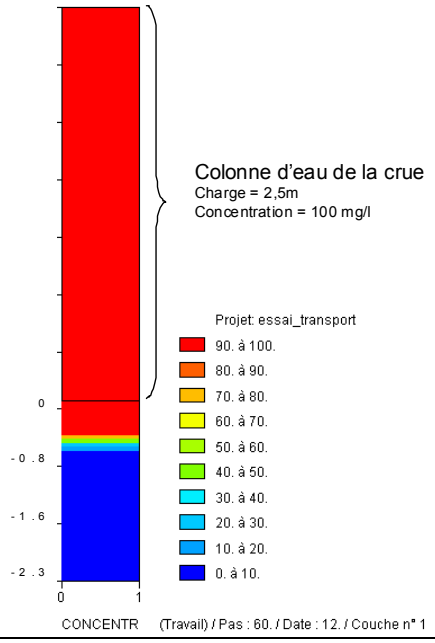
Annexe 2

Simulations du front de concentration dans la colonne de terrain du site 1

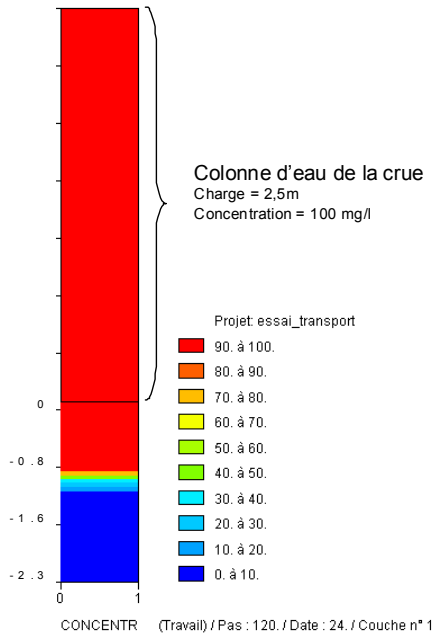
Concentrations (mg/l) dans la colonne de sol du Site1 (La Bassée) après 12 minutes de crue chargée à 100 mg/l



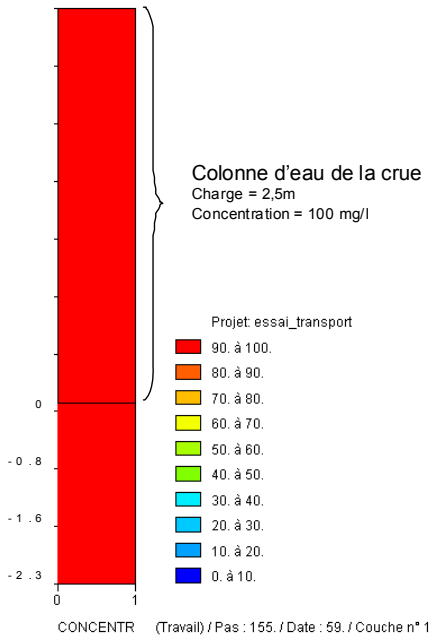
Concentrations (mg/l) dans la colonne de sol du Site1 (La Bassée) après 12 heures de crue chargée à 100 mg/l



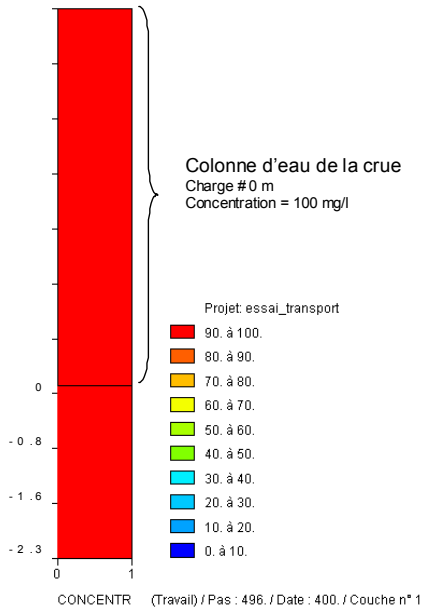
Concentrations (mg/l) dans la colonne de sol du Site1 (La Bassée) après 24 heures de crue chargée à 100 mg/l



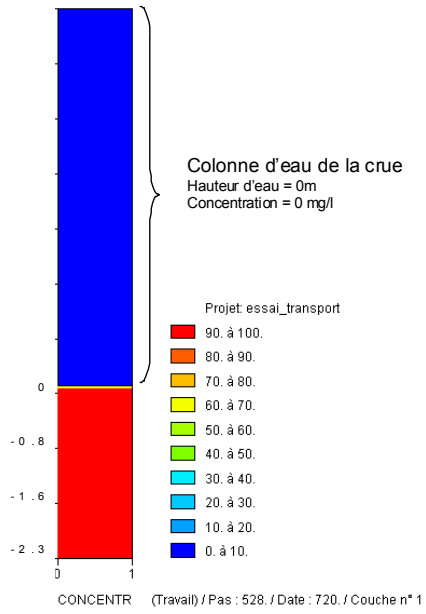
Concentrations (mg/l) dans la colonne de sol du Site1 (La Bassée) après 59 heures de crue chargée à 100 mg/l



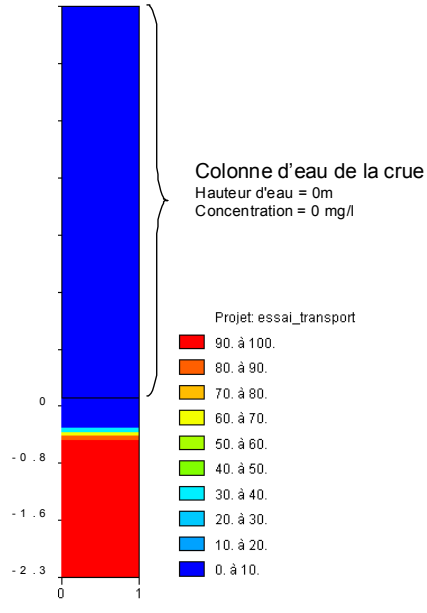
Concentrations (mg/l) dans la colonne de sol du Site1 (La Bassée) après 400 heures (#17 j)



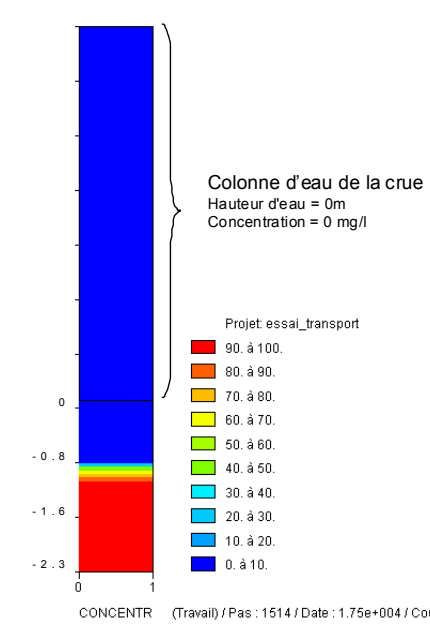
Concentrations (mg/l) dans la colonne de sol du Site1 (La Bassée) après 30 jours



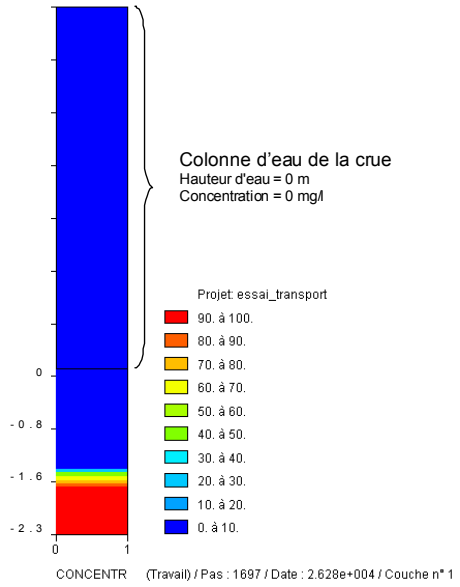
Concentrations (mg/l) dans la colonne de sol du Site1 (La Bassée) après 1 an



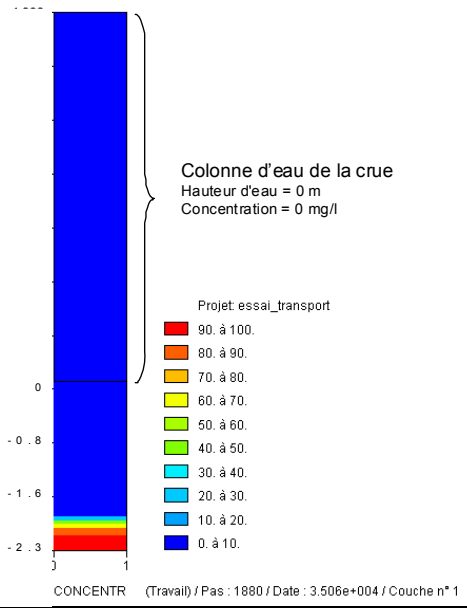
Concentrations (mg/l) dans la colonne de sol du Site1 (La Bassée) après 2 ans



Concentrations (mg/l) dans la colonne de sol du Site1 (La Bassée) après 3 ans



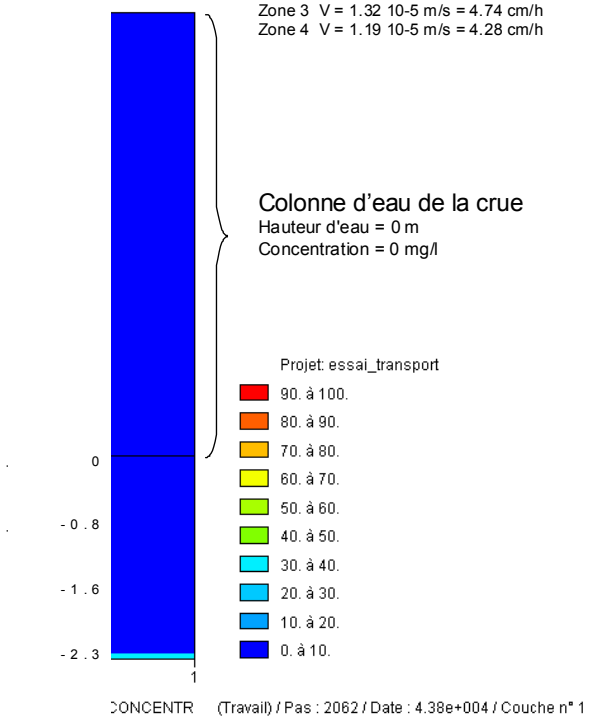
Concentrations (mg/l) dans la colonne de sol du Site1 (La Bassée) après 4 ans



Concentrations (mg/l) dans la colonne de sol du Site1 (La Bassée) après 5 ans

Vitesses moyennes par zone géométriques :

Zone 1 V = 1.02 10-5 m/s = 3.66 cm/h
Zone 2 V = 1.22 10-5 m/s = 4.40 cm/h
Zone 3 V = 1.32 10-5 m/s = 4.74 cm/h
Zone 4 V = 1.19 10-5 m/s = 4.28 cm/h



Centre scientifique et technique
Service EAU/GRI
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34