

Document Public

Transfert des nitrates vers les eaux souterraines à l'échelle du bassin Loire-Bretagne BRGM/RP-56884-FR février 2009









Transfert des nitrates vers les eaux souterraines à l'échelle du bassin Loire-Bretagne.

Phase 1 : temps de transfert, tendances et typologie des aquifères

BRGM/RP-56884-FR

février 2009

Étude réalisée dans le cadre des projets de recherche du BRGM – PDR07EAU14

Baran N., Gourcy L., Lopez B., Bourgine B., Mardhel V.

Vérificateur :

Nom: BLUM A.

Date: 09/03/09

Signature

Approbateur:

Nom : PENNEQUIN D.

e: 10/03/09

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.







Mots clés : datation, nitrate, transfert, eaux souterraines, tendance, Loire cadre sur l'eau	e-Bretagne, directive
En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :	
Baran N., Gourcy L., Lopez B., Bourgine B., Mardhel V., (2009) – Trar l'échelle du bassin Loire-Bretagne. Phase 1 : temps de transfert et type Rapport BRGM RP-54830-FR, 105 p.	nsfert des nitrates à blogie des aquifères.
© BRGM, 2007, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation	expresse du BRGM.

Synthèse

Le principal objectif fixé par la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE) est que les masses d'eau présentent d'ici 2015 un bon état quantitatif et chimique. La Directive impose ainsi aux Etats Membres non seulement de caractériser le niveau de la contamination des eaux souterraines mais aussi d'étudier les tendances d'évolution des concentrations des polluants. Les Etats Membres doivent également mettre en place un programme d'actions afin d'atteindre le bon état et d'inverser les tendances identifiées à la hausse. En cas de non atteinte du bon état et des objectifs d'inversion de tendance, les Etats Membres devront être en mesure d'expliquer les raisons de ce constat et des demandes de dérogation de délai, étayées à partir d'éléments scientifiques, devront être réalisées. Lors de l'état des lieux réalisé en 2004 à l'échelle du bassin Loire-Bretagne, 53 % des masses d'eau à risque de non-atteinte du bon état l'étaient à cause du paramètre nitrate et 36 % à cause du paramètre pesticide.

L'existence de solutés et notamment de nitrate au sein de la zone non saturée a été démontrée au cours de différentes études portant sur des contextes géologiques différents. Ainsi il est clair que dans un secteur donné, même si les pressions anthropiques sont fortement réduites ou deviennent nulles, l'existence de ce stock ne permettra pas un retour « instantané » à un état non contaminé des eaux souterraines. C'est ainsi que dans certains secteurs où les pratiques agricoles ont été profondément modifiées, l'amélioration significative de la qualité des eaux souterraines n'a pas été ou n'est pas toujours perceptible à très court terme. L'amélioration de la qualité des eaux après une modification des pratiques est donc tributaire de ce stock en terme de position et de quantité mais aussi de transfert et de remobilisation.

L'étude réalisée conjointement par l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne et le BRGM vise donc à obtenir des informations sur l'âge de l'eau et sur l'évolution passée de la contamination des aquifères vis-à-vis des nitrates. Ces éléments sont des informations aidant à la compréhension de l'état actuel de contamination et devraient permettre de donner des indications quant aux évolutions probables de la qualité de l'eau. L'échelle de travail est celle du bassin Loire-Bretagne.

La première phase de l'étude vise à définir une typologie des aquifères basée non seulement sur des critères géologiques mais aussi sur des éléments de datation (âge de l'eau), de leur comportement hydrodynamique (cycles piézométriques intra ou pluriannuels, ...) et sur le type de réponse du système aux pressions anthropiques. Le présent rapport correspond aux résultats obtenus dans cette phase 1.

La deuxième phase du projet vise à étudier plus finement l'évolution des teneurs en nitrate et de l'âge de l'eau à court pas de temps (mensuel environ) sur 3 sites qui seront sélectionnés à l'issue de la phase 1 en fonction de la typologie. De cette façon, il sera possible de juger de la représentativité des résultats portant sur l'âge de l'eau obtenus lors de la vaste campagne de datation et de juger de la variabilité de l'information au cours du temps en relation ou non avec la contamination. Une

troisième phase correspond à la mise en œuvre d'un modèle global (Biche, développé par le BRGM) pour décrire l'évolution observée des teneurs en nitrate sur 3 sites (a priori les 3 sites de la phase 2). En cas de succès, une utilisation à des fins prédictives sera envisagée. Au final, il sera possible de juger de la pertinence de cet outil de modélisation dans différents contextes hydrogéologiques et d'identifier les difficultés de sa mise en œuvre. Cette analyse est primordiale avant d'envisager de passer à une généralisation de l'utilisation de tels outils à l'échelle du bassin.

Pour la première phase de l'étude, les approches ont été les suivantes. Dans un premier temps, la datation des eaux souterraines effectuée de manière synchrone à l'échelle du bassin Loire-Bretagne a permis d'apprécier la variabilité du temps de transfert de l'eau d'un secteur du bassin à un autre.

Dans un deuxième temps, la sectorisation du bassin Loire-Bretagne a été entreprise. Cette sectorisation s'appuie sur des critères autres que la lithologie et intègre le type de réponse piézométrique (existence ou non de cycles intra et interannuels) ainsi que la pression anthropique (qui peut avoir un impact sur les concentrations absolues en nitrate mais pas les types de fluctuations). Cette sectorisation était nécessaire pour travailler sur des zones où les types de réponse (contamination en nitrate et évolution) sont pressentis comme homogènes au sein de chaque zone.

Dans un troisième temps, sur la base de cette sectorisation, les différents tests statistiques mis en œuvre ont permis d'identifier des zones où la tendance actuelle est toujours une augmentation de la contamination. A l'inverse des zones où une diminution est observée depuis quelques années ou encore des zones où une stabilisation des concentrations est observée sont mises en évidence par les traitements statistiques. De plus, l'analyse sur quelques points choisis de la relation entre l'évolution de la piézométrie et l'évolution de la concentration en nitrate a montré la nécessité d'automatiser un tel exercice, tant la piézométrie peut être un facteur explicatif des variations en nitrate observées dans les aquifères à nappe libre.

Enfin, l'interprétation des données CFC, non pas dans leur ensemble mais en prenant en compte la sectorisation proposée, a permis de mettre en évidence l'existence de relation entre l'âge de l'eau et les concentrations en nitrate dans certaines zones alors que ce type de relation peut ne pas être perçu dans d'autres zones.

Sommaire

1.	Introduction	. 11
	1.1. CONTEXTE DE L'ETUDE 1.1.1. Aspects réglementaires 1.1.2. Etat de l'art sur les temps de transfert et les stocks de solutés dans la	
	zone non saturée	
	1.2. OBJECTIFS DE L'ETUDE	
	1.3. METHODOLOGIE PROPOSEE POUR LA PHASE 1	
2.	Datation des eaux à l'échelle du bassin	
	2.1. PRESENTATION GENERALE DES DIFFERENTES METHODES DE DATATIONS UTILISEES	. 17
	2.2. LE TRITIUM	. 18
	2.3. LES CHLOROFLUOROCARBONES (CFC)	. 20
	2.4. ECHANTILLONNAGE ET MESURES	. 22
	2.5. FACTEURS INFLUENÇANT LA DETERMINATION DES AGES APPARENT	S25
	2.6. DETERMINATION DES AGES APPARENTS	
	2.6.2. Points suivant un modèle de type exponentiel	
	2.6.3. Points suivant un modèle d'écoulement de type piston	
	2.6.4. Points suivant un modèle de type mélange binaire	
3.	Sectorisation du Bassin	. 35
	3.1. CHRONIQUES PIEZOMETRIQUES	. 35
	3.1.1.Données traitées	. 35
	3.1.2. Analyse géostatistique du comportement temporel de chroniques piézométriques	. 35
	3.2. PRESSION AGRICOLE	

3.3. CONTEXTE GEOLOGIQUE	42
3.4. LA SECTORISATION OBTENUE	43
4. Etat de la contamination et évolution temporelle	47
4.1. COMPARAISON DE 2 ETATS 1995-96 VS. 2005-2006	47
4.2. ESTIMATION DE TENDANCE PAR POINTS D'OBSERVATION	49
4.3. ESTIMATION DE TENDANCE PAR ZONE	58
4.4. CROISEMENT AVEC LES DONNEES DE DATATION	62
4.5. RELATION PIEZOMETRIE-NITRATES 4.5.1. Approche théorique 4.5.2. Exemple 1 : corrélation des signaux à court terme 4.5.3. Exemple 2 : corrélation des signaux à long terme 4.5.4. Exemple 3 : signaux déphasés 4.5.5. Exemple 4 : absence de corrélation	64 69 71 73
4.6. CONFRONTATION DES METHODES ET SYNTHESE DES RESULTATS	80
5. Conclusions	91
6. Bibliographie Liste des illustrations	95
Illustration 1 : Echelle de datation pour quelques éléments radioactifs et gazeux	18
Illustration 2 : Chroniques de tritium à Ottawa, Canada (plus longue chronique existante) et Thonon-les-Bains (la plus longue en France) – données GNIP (IAEA/WMO, 2003)	
Illustration 3 : Comparaison des chroniques de tritium dans les pluies aux stations de Thonon-les-Bains, Brest-Plouzané et Orléans entre 1996 et 2002	20
Illustration 4 : Chronique des concentrations dans l'air des CFC et SF ₆ dans l'hémisphère Nord (données CMDL/NOAA)	22
Illustration 5 : Système de prélèvement utilisé pour les CFC	
Illustration 6 : Schéma du système de prélèvement de l'eau pour analyses de CFC	24
Illustration 7 : Méthodes d'analyses des gaz dissous	24

Illustration 8 : Valeurs calculées de CFC11, CFC12 et CFC113 dans l'air pour les échantillons prélevés sur le bassin Loire-Bretagne et modèles théoriques de type piston et exponentiel pour l'atmosphère l'hémisphère Nord	26
Illustration 9 : Schéma des modèles d'écoulement de type piston et exponentiel	28
Illustration 10 : Modèles utilisés selon les types d'aquifères pour la datation des 175 points échantillonnés	29
Illustration 11 : Résultats de la datation des eaux pour le modèle de type exponentiel pour les eaux prélevées en 2007 et 2008	31
Illustration 12 : Tableau des fréquences des âges apparents des eaux calculés pour un modèle piston	31
Illustration 13 : Résultats de la datation des eaux pour le modèle de type piston, les eaux anciennes (<1950) et les points impossibles à dater pour les eaux prélevées en 2007 et 2008	32
Illustration 14 : Résultats de la datation des eaux pour le modèle de type mélange binaire pour les eaux prélevées en 2007 et 2008	33
Illustration 15 : Synthèse de l'ensemble des résultats de la datation des eaux selon les trois modèles (piston, exponentiel et mélange binaire) pour les eaux prélevées en 2007 et 2008	34
Illustration 16 : Exemples de variogrammes temporels expérimentaux (noirs) et	38
Illustration 17 : Exemple de variogrammes obtenus pour différentes chroniques piézométriques et traduisant des comportements hydrodynamiques différents	40
Illustration 18 : Répartition spatiale des 4 grands types de variogrammes établis à partir des chroniques piézométriques	41
Illustration 19 : Cartes des comportements piézométriques, de pression anthropique et de lithologie servant à la sectorisation	45
Illustration 20 : Sectorisation du bassin Loire-Bretagne en zones de pression, lithologie et comportement piézométrique homogènes. Les zones 104, 123, 127, 130 et 139 sont subdivisées en « sous-zones » avec identifiant à 4 chiffres	46
Illustration 21 : Comparaison des concentrations en nitrate mesurées en 1996-97 (période I) et 2005-06 (période II) par zone (médiane, 1 ^{er} et 3 ^{eme} quartiles, minimum et maximum et outliers) pour les zones ayant plus de 20 points mesurés	48
Illustration 22 : Nombre de chroniques de nitrate disponibles sur le bassin Loire- Bretagne après les différentes phases de sélection nécessaire à l'application du traitement statistique Mann-Kendall	52
Illustration 23 : Tendances d'évolution des teneurs en nitrate et pentes des tendances (en mg/L/an) étudiées par décennie sur la période 1970-2007 suivant le test statistique de Mann-Kendall.	56
Illustration 24 : Histogramme de répartition des tendances significatives Mann-Kendall pour quatre décennies successives et pour l'ensemble du bassin Loire-Bretagne	57
Illustration 25 : Synthèse des tendances Mann-Kendall déterminées par décennie sur la période 1970-2007.	57
Illustration 26 : Estimation des tendances d'évolution des concentrations en nitrate par zone sur la période 1975-2007 suivant le test Kendall-régional	59

zone sur la période 1975-1993 suivant le test Kendall-régional	60
Illustration 28 : Estimation des tendances d'évolution des concentrations en nitrate par zone sur la période 1995-2007 suivant le test Kendall-régional	61
Illustration 29 : Concentrations en nitrate vs. temps de résidence estimé pour 109 points classés par type géologique (données avril 2007)	63
Illustration 30 : Concentrations en nitrate vs. temps de résidence par zone homogène (géologie, piézométrie, pression anthropique - données avril 2007)	63
Illustration 31 : Concentrations en nitrate vs. temps de résidence par zones (données de avril 2007)	64
Illustration 32 : Tableau de sélection des variogrammes des chroniques nitrate (Ind.=Indifférent)	66
Illustration 33 : Répartition spatiale des 5 types de variogrammes établis à partir des chroniques nitrate et zones à comportement piézométrique homogène	67
Illustration 34 : Evolution comparée des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique de la zone homogène 1 233 en DCR (a), moyenne mobile 6 mois (b) et moyenne mobile 1 an (c)	71
Illustration 35 : Evolution comparée des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique de la zone homogène 1 042 en DCR (a), moyenne mobile 6 mois (b) et moyenne mobile 1 an (c)	72
Illustration 36 : Evolution comparée des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique de la zone homogène 143 en DCR (a), moyenne mobile 6 mois (b) et moyenne mobile 1 an (c)	74
Illustration 37 : Evolution de la corrélation entre les signaux de piézométrie et de concentrations en nitrate en fonction du décalage temporel entre les chroniques	75
Illustration 38 : Evolution comparée des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique de la zone homogène 120 en DCR (a), moyenne mobile 6 mois (b) et moyenne mobile 1 an (c)	76
Illustration 39 : Evolution comparée des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique de la zone homogène 127 en DCR (a), moyenne mobile 6 mois (b) et moyenne mobile 1 an (c)	78
Illustration 40 : Résultats de l'analyse par étape des corrélations entre la piézométrie et les concentrations en nitrate pour quelques zones homogènes du bassin Loire-Bretagne	79
Illustration 41 a): Résultats de l'analyse Kendall régional (KR), de la comparaison de deux états (95-96 et 06-07) par l'analyse boîte à moustache (BàM) et relation NO3/CFC et NO3/Piézométrie par zones homogènes, partie 1	82
Illustration 42 : Concentrations en nitrate vs. année de recharge moyenne par zones homogènes regroupées par type de pression agricole et type lithologique	88
Illustration 43 : Aide à la lecture d'un diagramme théorique boîte à moustache	102
Illustration 44 : Comparaison de la détermination de tendance par point (qualitomètre 02872X0502) à l'aide d'une régression linéaire ou par la méthode Mann-Kendall (MK)	104

		-

1. Introduction

1.1. CONTEXTE DE L'ETUDE

1.1.1. Aspects réglementaires

A l'échelle européenne, nationale ou plus régionale, la surveillance accrue de la qualité des eaux souterraines depuis plusieurs années a mis en évidence une contamination plus ou moins importante des aquifères par les nitrates et/ou les produits phytosanitaires (Agence de l'Eau Loire-Bretagne, 2004).

Le principal objectif fixé par la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE) est que les masses d'eau présentent d'ici 2015 un bon état quantitatif et chimique. La Directive fille sur les eaux souterraines (2006/118/CE) impose de plus aux Etats Membres non seulement de caractériser le niveau de la contamination des eaux souterraines mais aussi d'identifier les tendances d'évolution des concentrations des polluants. Les Etats Membres doivent également mettre en place un programme d'actions afin d'atteindre le bon état et d'inverser les tendances identifiées à la hausse. En cas de non atteinte du bon état et des objectifs d'inversion de tendance, les Etats Membres devront être en mesure d'expliquer les raisons de ce constat et des demandes de dérogation de délai étayées à partir d'éléments scientifiques devront être réalisées. A l'issue de la caractérisation des masses d'eau souterraine en France, il apparaît que pour 99 % des masses d'eau présentant un risque de non atteinte du bon état, les paramètres nitrate et phytosanitaires sont en cause.

Parallèlement à la Directive Cadre sur l'Eau, la Directive Nitrate (91/676/EEC) demande également aux Etats Membres d'identifier les zones vulnérables aux pollutions azotés. Ces zones sont celles susceptibles de dépasser une limite de concentration en nitrate fixée par chacun des états membres si des mesures préventives ne sont pas engagées. L'Etat français a décidé que le critère serait 40 mg/L. Un rapport de la commission européenne datant de 2003 (Nixon et al., 2003) indique que 20 % des stations européennes ont des concentrations supérieures à cette limite et que 40 % dépassent la valeur guide de 25 mg/L. Dans ce rapport, la France est indiquée comme étant un Etat Membre dans lequel les tendances sont à la hausse.

Lors de l'inventaire réalisé en 2004 à l'échelle du bassin Loire-Bretagne, 53 % des masses d'eau à risque de non-atteinte du bon état l'étaient à cause du paramètre nitrate et 36 % à cause du paramètre pesticide.

Conformément à la Directive Cadre sur l'Eau, l'Agence de l'Eau a fait évoluer son réseau de surveillance en 2006 suivant les recommandations nationales et européennes (Blum et al., 2006).

1.1.2. Etat de l'art sur les temps de transfert et les stocks de solutés dans la zone non saturée

L'existence de solutés et notamment de nitrate au sein de la zone non saturée a été démontrée au cours de différentes études portant sur des contextes géologiques différents (lœss, craie - Baran et al., 2005 ; 2006; 2007a).

Ainsi il est clair que dans un secteur donné, même si les pressions anthropiques sont fortement réduites ou deviennent nulles, l'existence de ce stock ne permettra pas un retour « instantané » à un état non contaminé des eaux souterraines. C'est ainsi que dans certains secteurs où les pratiques agricoles ont été profondément modifiées, l'amélioration très significative de la qualité des eaux souterraines n'a pas été ou n'est pas toujours perceptible à très court terme.

L'amélioration de la qualité des eaux après une modification des pratiques est donc tributaire de la position du stock et de la quantité de nitrate présent dans la zone non saturée mais aussi du temps de transfert et de la remobilisation possible des solutés.

Dans certains cas, différents outils (datation tritium, modélisation) couplés à la caractérisation du stock de nitrate ont permis d'estimer des vitesses de transfert de l'eau au sein de la zone non saturée et par approximation des nitrates (Baran et al., 2005; 2006). Toutefois ce type d'approche a des applications très ponctuelles dans la mesure où des forages doivent être réalisés.

D'autres approches pouvant être mises en œuvre à plus grande échelle (aquifère, région,...) s'appuient sur des outils de datation (CFC, SF6, tritium). Elles permettent d'estimer la vitesse de transfert de l'eau et son temps de résidence. Une confrontation entre les données de datation et de qualité d'eau a permis dans certains cas de mettre en relation l'âge apparent de l'eau et les concentrations observées en nitrate dans différents contextes hydrogéologiques (calcaires et sables, nappes alluviales - Baran et al., 2007 ; Gourcy et al., 2007 ; Vittecoq et al., 2008).

Plus spécifiquement pour le bassin Loire-Bretagne, la thèse de Ayraud (2005) a permis de valider l'usage des CFC dans des milieux fracturés (Bretagne). Les travaux ont également permis de montrer une diversité des âges en fonction du compartiment hydrogéologique échantillonné: des âges récents (de l'ordre de l'année) dans les zones de recharge des bassins, des âges compris entre 12 et 30 ans dans la nappe d'altérite pour laquelle les concentrations en nitrate sont corrélées aux âges et des temps de résidence supérieurs à 50 ans pour la zone profonde de l'aquifère.

1.1.3. Spécificités du bassin Loire-Bretagne

Pour l'occupation des sols, le bassin Loire-Bretagne a une forte vocation rurale et est donc particulièrement concerné par les activités agricoles. Celles-ci sont variées puisqu'elles concernent à la fois des activités d'élevage ou de grandes cultures avec des degrés d'intensification très variables. Ainsi, les deux tiers des activités

d'élevage français se trouvent sur le bassin, dont 50 % dans les seuls départements bretons. Près de 50 % des productions céréalières françaises se trouvent dans les régions du Centre et du Poitou-Charentes.

Du point de vue géologique et ressource en eau, le bassin Loire-Bretagne, du fait de sa taille importante (155 000 km²) soit environ 1/4 du territoire métropolitain (28 %), présente **des contextes hydrogéologiques variés**. Ainsi, le bassin présente à la fois des aquifères sédimentaires (nappe de Beauce, craie, jurassique,...) et des aquifères de socle (Massif Armoricain, Massif Central). De façon moins représentée, des aquifères volcaniques se trouvent dans le Massif Central. A l'exception de « l'intensément plissé », tous les types de masse d'eau métropolitains sont donc représentés.

Le découpage du bassin en masses d'eau réalisé suivant la Directive Cadre sur l'Eau a conduit à l'identification de 143 masses d'eau souterraines. La masse d'eau constitue le référentiel cartographique élémentaire de la Directive Cadre sur l'Eau.

La diversité des pressions anthropiques (type et importance) et des contextes hydrogéologiques aboutissent à un degré de contamination des eaux souterraines très variable à l'échelle du bassin. En terme de connaissance de la qualité des eaux souterraines, le Réseau National de connaissance des Eaux Souterraines (RNES) qui visait à connaître l'état patrimonial des eaux souterraines avait été mis en œuvre en 2001 (164 stations étaient suivies en 2006). Conformément à la Directive Cadre, ce réseau a été remplacé en 2007 par le « réseau de surveillance de la qualité des nappes ». Il comporte 344 stations de mesure dont un tiers historiques du RNES mais aussi de nouveaux points sélectionnés de manière à répondre à la DCE (Blum et al., 2006).

1.2. OBJECTIFS DE L'ETUDE

L'étude menée par l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne et le BRGM, vise à obtenir des informations sur l'âge de l'eau et sur l'évolution passée de la contamination des aquifères vis-à-vis des nitrates. Ces éléments sont des informations aidant à la compréhension de l'état actuel de contamination et qui devraient permettre de donner des indications quant aux évolutions probables de la qualité de l'eau.

L'échelle de travail visée est celle du bassin Loire-Bretagne. Les informations obtenues permettront donc de comparer des grands secteurs géographiques entre eux mais ne seront pas assez précises pour répondre à des préoccupations très locales. Toutefois la méthodologie proposée pourra servir de base pour une approche plus locale.

La première phase de l'étude vise à définir une typologie des aquifères basée non seulement sur des critères géologiques mais aussi sur des éléments de datation (âge de l'eau), de leur comportement hydrodynamique (cycles piézométriques intra ou inter-

annuels,..) et sur le type de réponse du système aux pressions anthropiques. Le présent rapport correspond aux résultats obtenus dans cette phase 1.

La deuxième phase du projet vise à étudier plus finement l'évolution des teneurs en nitrate et de l'âge de l'eau à court pas de temps (mensuel environ) sur 3 sites qui seront sélectionnés à l'issue de la phase 1 en fonction de la typologie. De cette façon, il sera possible de juger de la représentativité des résultats portant sur l'âge de l'eau obtenus lors de la vaste campagne de datation et de juger de la variabilité de l'information au cours du temps en relation ou non avec la contamination.

Une troisième phase correspond à la mise en œuvre d'un modèle global (Biche, développé par le BRGM) pour décrire l'évolution observée des teneurs en nitrate sur 3 sites (a priori les 3 sites de la phase 2). En cas de succès, une utilisation à des fins prédictives sera envisagée. Au final, il sera possible de juger de la pertinence de cet outil de modélisation dans différents contextes hydrogéologiques et d'identifier les difficultés de sa mise en œuvre. Cette analyse est primordiale avant d'envisager la généralisation de l'utilisation de tels outils à l'échelle du bassin.

1.3. METHODOLOGIE PROPOSEE POUR LA PHASE 1

La méthodologie proposée pour la phase 1 de l'étude qui vise à établir une typologie des aquifères en fonction de critères hydrogéologiques et de leur comportement vis-àvis des pressions anthropiques s'articule de la manière suivante :

- Datation des eaux souterraines lors d'une vaste campagne de mesures réalisée en avril 2007 :
- Sectorisation du bassin Loire-Bretagne sur la base de données piézométriques, géologiques et de pressions agricoles;
- Par secteur ainsi défini, étude de l'évolution de la contamination en nitrate par valorisation des données historiques (bases de données ADES, ONQES) par des approches statistiques robustes :
 - Comparaison de deux états de contamination pour apprécier une évolution après une décennie (boîtes à moustache et test statistique de Wilcoxon);
 - Evaluation de tendance point par point par période de 10 ans depuis 1970 jusqu'à 2007 puis sur la somme de ces périodes (test statistique de Mann-Kendall);
 - Agrégation et évaluation par zone homogène d'une tendance régionale pour la période 1975-2006 et pour les sous-périodes 1975-1993 et 1995-2006 (test de Kendall régional);

 Comparaison des données de datation et de concentrations en nitrate par zone.

Dans un premier temps, la datation des eaux souterraines effectuée de manière synchrone à l'échelle du bassin Loire-Bretagne vise à apprécier la variabilité du temps de transfert (de circulation de l'eau) d'un secteur du bassin à un autre.

Dans un deuxième temps, la sectorisation du bassin Loire-Bretagne a été entreprise. Cette sectorisation s'appuie sur des critères autres que la lithologie et intègre le type de réponse piézométrique (existence ou non de cycles intra et interannuels) ainsi que la pression anthropique (qui peut avoir un impact sur les concentrations absolues en nitrate mais pas sur les types de fluctuations). Cette sectorisation était nécessaire pour travailler sur des zones où les types de réponse (contamination en nitrate et évolution) sont pressentis comme homogènes au sein de chaque zone. Le travail par masse d'eau ne pouvait pas être entrepris faute de données suffisantes et le seul critère lithologique ne semblait pas être assez discriminant et ne correspondait pas à l'objectif de l'étude qui s'intéresse à la contamination par les nitrates.

Dans un troisième temps, sur la base de cette sectorisation, les différents tests statistiques mis en œuvre permettent d'identifier des zones où la tendance actuelle est toujours une augmentation de la contamination ou à l'inverse des zones où une diminution est observée depuis quelques années.

Enfin, l'interprétation des données CFC, non pas dans leur ensemble mais en prenant en compte la sectorisation proposée, vise à mettre en évidence l'existence de relation entre l'âge apparent de l'eau et les concentrations en nitrate.

	·		
			_

2. Datation des eaux à l'échelle du bassin

2.1. PRESENTATION GENERALE DES DIFFERENTES METHODES DE DATATIONS UTILISEES

Dater les eaux souterraines signifie déterminer l'âge de l'eau souterraine, c'est-à-dire 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. Dans tous les cas de figure néanmoins, l'âge de l'eau ne peut être qu'estimé de sorte que l'on parlera d'âge « apparent » de l'eau. L'échantillon résulte en effet la plupart du temps d'un mélange de plusieurs eaux qui peuvent avoir une origine et une histoire dans le système aquifère différentes et donc un âge vrai différent. Deux méthodes distinctes peuvent être envisagées, 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 $20^{\text{ème}}$ 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 demi vie. De la demi-vie des éléments dépendra la plage de temps d'utilisation des traceurs dans les études hydrogéologiques (Illustration 1).

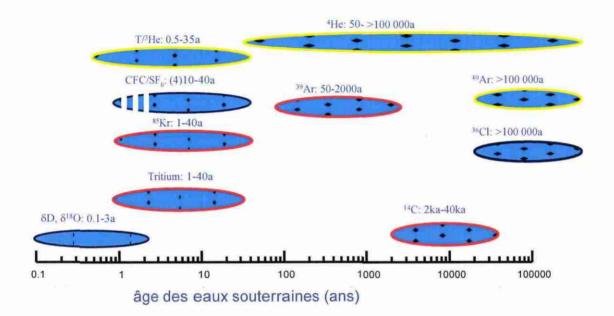


Illustration 1 : Echelle de datation pour quelques éléments radioactifs et gazeux

Compte tenu de l'objectif de la présente étude, des caractéristiques hydrogéologiques des aquifères superficiels de Loire-Bretagne, et de l'âge contemporain des eaux souterraines (moins de 60 ans), les méthodes de datation retenues sont donc celles utilisant le tritium de l'eau (>1960) et les CFC (>1950).

2.2. LE TRITIUM

Le tritium, ³H, parce qu'il est un isotope de l'hydrogène, 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 2). Par l'intermédiaire de cette production artificielle, on peut différencier les eaux qui résultent des précipitations sans ³H nucléaire (avant 1952), des eaux de précipitations formées dans une atmosphère contenant du ³H nucléaire (après 1952). Ce radio-isotope a été, durant ces trente dernières années, le plus utilisé en hydrogéologie notamment pour savoir 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 (nappes atteintes par forage, sources, ...).

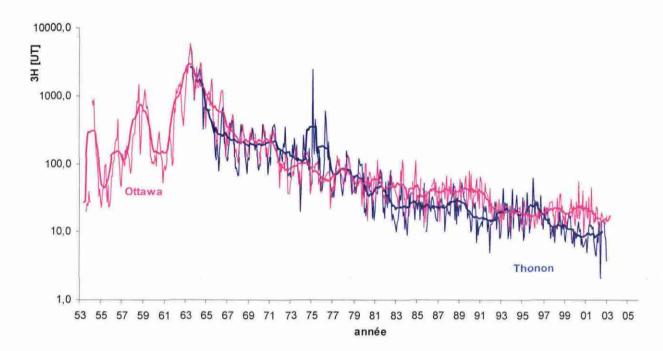


Illustration 2 : Chroniques de tritium à Ottawa, Canada (plus longue chronique existante) et Thonon-les-Bains (la plus longue en France) – données GNIP (IAEA/WMO, 2003)

La zone d'étude s'étend géographiquement de manière suffisamment importante pour qu'il soit intéressant de regarder la variabilité spatiale des teneurs en tritium dans les pluies. Une étude récente a montré l'influence des apports océaniques sur le signal tritium avec des valeurs plus basses sur les régions côtières (IAEA, 2005). En comparant les teneurs en tritium des pluies mesurées à Orléans, Brest-Plouzané et Thonon-les-Bains sur une courte période commune à ces trois stations (1996-2002), cette variabilité est confirmée (Illustration 2). La différence entre Brest-Plouzané et Orléans est proche de 2 UT (Unités Tritium).

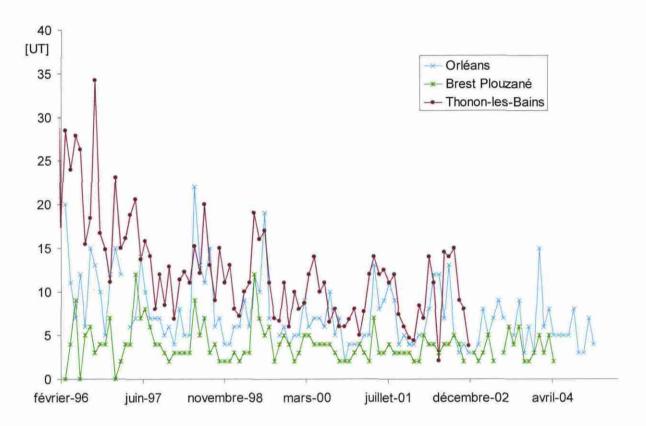


Illustration 3 : Comparaison des chroniques de tritium dans les pluies aux stations de Thononles-Bains, Brest-Plouzané et Orléans entre 1996 et 2002

Le faible nombre de stations de mesures (uniquement deux, Brest-Plouzané et Orléans), la longueur des chroniques et la grande variabilité spatiale des teneurs des pluies en tritium due notamment au grand nombre de réacteurs nucléaires le long de la Loire rendent difficiles l'établissement d'un signal d'entrée précis pour le tritium. Les données utilisées sont celles extrapolées à partir de Brest-Plouzané pour les stations situées dans les départements 22, 29, 56 35, 44 et 85 et celles extrapolées à partir des données de la station d'Orléans pour les autres départements.

Les chroniques existantes ont été complétées à l'aide des données de Thonon-les-Bains (IAEA/WMO, 2003) afin d'obtenir des valeurs moyennes annuelles pondérées par les hauteurs de pluies sur la période 1953-2007. La datation des eaux souterraines est alors estimée en comparant leur teneur en tritium avec la chronique mesurée dans les précipitations qui correspondent à la zone de recharge supposée de l'aquifère.

2.3. LES CHLOROFLUOROCARBONES (CFC)

Les CFC (chlorofluorocarbones appelés également fréons) ne sont pas présents naturellement dans l'atmosphère. Leur première synthétisation a été effectuée en 1928 mais ce n'est qu'au début des années 30 que leur commercialisation a commencé.

Entre les années 1950 et 1960 ces gaz ont été largement diffusés et de nombreuses utilisations ont été développées. Les CFC se sont alors diffusés dans l'atmosphère et l'hydrosphère.

Les traceurs gazeux 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. Pour connaître la fonction d'entrée, c'est-à-dire le taux de traceur qui s'infiltre (dépendant du temps), des chroniques parfaitement connues car mesurées en routine à plusieurs stations localisées dans les hémisphères Nord et Sud sont utilisées (Illustration 4). Les premières mesures de CFC dans l'atmosphère ont été effectuées en 1971 et 1974 et un suivi systématique de ces gaz a été instauré à partir du milieu des années 1970 dans le cadre du réseau ALE/GAGE/AGAGE et à partir de 1976 par le laboratoire de suivi et diagnostic du climat de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration, USA). Les données de concentrations de CFC rejetés dans l'atmosphère avant 1970 ont été estimées à partir des informations sur la production de ces gaz (McCarthy et al., 1977).

Dans cette étude, les chroniques d'entrées pour les CFC et le SF₆ sont celles de l'hémisphère Nord données 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 zone d'étude, Mace Head, (U.K.), les écarts entre les deux stations sont peu importants.

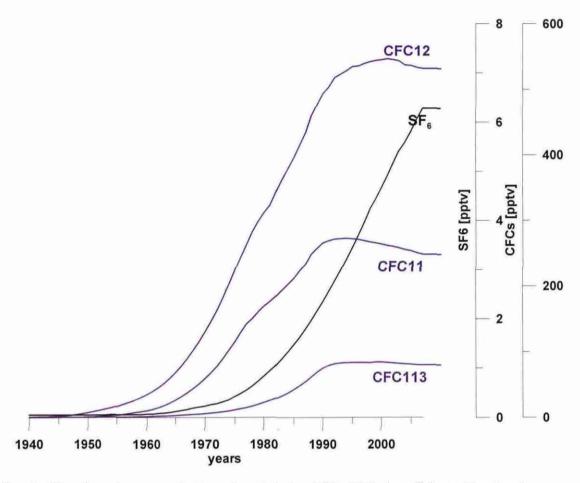


Illustration 4 : Chronique des concentrations dans l'air des CFC et SF₆ dans l'hémisphère Nord (données CMDL/NOAA)

2.4. ECHANTILLONNAGE ET MESURES

Dans le cadre de l'étude, il a été choisi de travailler sur les points du réseau de surveillance et d'effectuer la datation lors d'une campagne de mesures conduite par l'Agence de l'Eau. De cette façon, il est possible d'avoir une datation de manière presque synchrone sur l'ensemble du bassin et de bénéficier des résultats obtenus en terme de caractérisation des eaux souterraines (détermination des éléments majeurs dont les nitrates, suivi des paramètres de terrain, contamination par les produits phytosanitaires etc.).

A cause de contraintes budgétaires et logistiques, 200 des 335 points du réseau ont été sélectionnés pour être datés. Les masses d'eau de niveau 1 et/ou libres ont été privilégiées. L'échantillonnage a eu lieu en mai-juin 2007. Malheureusement, les prestataires n'ont pas toujours effectués les prélèvements prévus conduisant à une réduction du nombre de points. De plus, une contamination de certains échantillons a

été observée rendant la datation impossible. Une campagne complémentaire a donc été réalisée en avril 2008 pour palier à ces 2 problèmes. Au total une datation a été tentée sur 175 points d'eau.

Les prélèvements ont été réalisés par les bureaux d'études en charge des prélèvements d'eau pour le suivi de la qualité des eaux du bassin Loire-Bretagne suivant le protocole fourni par le BRGM. Pour quelques points complémentaires, les prélèvements ont été effectués par le BRGM. Le protocole retenu correspond à une méthode simplifiée développée par Oster et al. (1996).

Le prélèvement se fait dans un flacon en verre de 100 ml lui-même placé dans un récipient métallique (Illustration 5) qui sera également rempli d'eau prélevée en évitant les mélanges avec l'air ambiant. La fermeture de la bouteille de verre et du récipient métallique se fait impérativement sous l'eau (Illustration 6).



Illustration 5 : Système de prélèvement utilisé pour les CFC

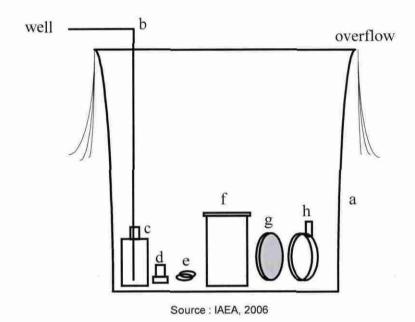


Illustration 6 : Schéma du système de prélèvement de l'eau pour analyses de CFC a) récipient en métal, b) tuyau de prélèvement, c) flacon de verre, d) bouchon de verre, e) clip métallique pour bloquer le bouchon, f) récipient métallique, g) couvercle du récipient métallique, h) bloqueur couvercle métallique

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

Les CFC sont mesurés à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse équipée d'un capteur à détecteur d'électron. Les analyses des CFC par chromatographie gazeuse ont été réalisées par le laboratoire Spurenstofflabor (Allemagne).

Analyses isotopiques	Méthode	Incertitude
CFC-113, CFC-12, CFC-11	Chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à capture d'électron	± 5%

Illustration 7: Méthodes d'analyses des gaz dissous

2.5. FACTEURS INFLUENÇANT LA DETERMINATION DES AGES APPARENTS

Plusieurs facteurs influencent la détermination des âges « apparents » de l'eau à partir des données de concentrations en CFC.

• Altitude et température de la recharge

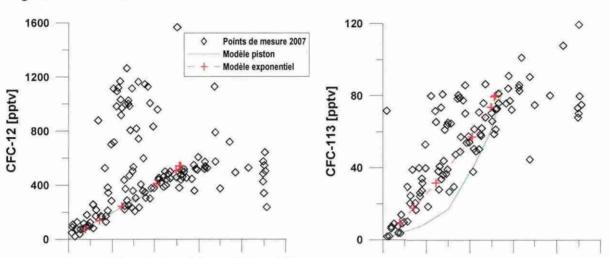
La température et l'altitude de la recharge sont nécessaires pour convertir la pression partielle atmosphérique des CFC en concentrations d'éléments dissous et ainsi permettre la comparaison entre les données mesurées dans l'eau et les chroniques aux stations de mesure des gaz dans l'air.

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 (IAEA, 2006). La température de recharge peut-être considérée comme la température annuelle de l'air dans le cas d'une zone non saturée importante (Mazor, 1972). Dans cette étude, les points sélectionnés ne concernent pas des régions montagneuses où la température de la recharge pourrait être très différente de la température des eaux au point de prélèvement. L'écart entre la température mesurée au moment du prélèvement, utilisée pour l'évaluation de l'âge des eaux, et la moyenne des températures mesurées à ce point est au maximum de 3,4 degrés. Pour 83 % des points (145 de 175) cet écart est inférieur à 1 degré. Un écart de 1 degré dans l'évaluation de la température moyenne de recharge entraîne une erreur dans l'évaluation des âges CFC d'une année pour un modèle de type piston et 5 % pour le modèle de mélange binaire. C'est donc la température de l'eau au moment du prélèvement qui a été prise comme référence lors des calculs.

L'altitude moyenne de la recharge est considérée ici comme l'altitude au point de mesure. Si l'altitude moyenne des bassins d'alimentation des aquifères est beaucoup plus élevée une erreur sera introduite dans le calcul. Toutefois le faible relief sur les secteurs d'études permet cette approximation. Une différence de l'altitude moyenne de recharge de 200 m entraîne une différence de 1 an pour un modèle piston et max. 5 % pour un modèle de mélange de deux eaux.

Contamination par l'air ambiant

Le facteur influençant la détermination des âges par la méthode CFC le plus commun est une contamination lors de l'échantillonnage par l'air ambiant à fortes concentrations en gaz par rapport à l'eau souterraine. Toutes les précautions ont été prises pour éviter ce problème mais les conditions de terrain ne permettent pas toujours de se protéger totalement de ce risque. Par exemple, le matériel utilisé pour le prélèvement n'a pas été testé vis-à-vis d'une possible contamination en CFC. La comparaison des concentrations en gaz par rapport aux modèles théoriques (Illustration 8) renseigne sur les contaminations possibles en un ou plusieurs CFC. Ainsi, sont représentées les corrélations entre 2 CFC suivant les modèles théoriques piston ou exponentiel (traits vert et rouge, respectivement). Les points qui s'écartent de ces 2 corrélations ont donc



un problème, soit de contamination d'un des CFC par rapport à l'autre, soit de dégradation d'un des CFC.

Illustration 8 : Valeurs calculées de CFC11, CFC12 et CFC113 dans l'air pour les échantillons prélevés sur le bassin Loire-Bretagne et modèles théoriques de type piston et exponentiel pour l'atmosphère l'hémisphère Nord

500

0

100

200

CFC-11 [pptv]

300

400

500

Contamination locale de l'atmosphère

CFC-11 [pptv]

200

300

400

100

0

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 (Busenberg et Plummer, 1992, Ho et al., 1998, MacDonald et al., 2003, Santella et al., 2003, Darling and Gooddy, 2007) où à proximité des sites de rejets des eaux usées ou décharges (Schultz et al., 1976, Busenberg et Plummer, 1992, Cook et Salomon, 1997). Plusieurs points échantillonnés sur le bassin Loire-Bretagne pourraient ainsi être contaminés. On estime que pour chacun des traceurs il y a environ 30 % de points présentant des valeurs anormalement élevées pouvant provenir d'une contamination locale de l'atmosphère ou un problème d'échantillonnage.

Qu'il s'agisse d'une contamination par l'air ambiant lors du prélèvement ou d'une contamination de la nappe par l'air ambiant contaminé en un ou plusieurs CFC, les résultats sont de toute façon difficilement exploitables. La discrimination entre les 2 types de problème est également délicate.

Epaisseur de la Zone Non Saturée (ZNS)

Dans le cas d'une zone non saturée de forte épaisseur, il peut y avoir une sousestimation 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 proche de celle de l'air). Si l'effet de la zone non saturée n'est pas pris en compte, les âges des eaux souterraines peuvent être sous-estimés, par exemple de 1 à 2 ans pour une ZNS de 10 mètres (Cook et Salomon, 1995). L'écart d'estimation des âges selon l'épaisseur de la ZNS dépend du type et de la teneur en eau des sols. Nous ne disposons pas d'information pour tous les points sur la ZNS au niveau des aquifères étudiés dans cette étude. En effet, certains points correspondant à des forages exploités, le niveau statique n'est pas toujours connu. En l'absence de données, il a donc été considéré que l'erreur liée au temps de transfert dans la zone non saturée est faible au regard de l'incertitude admise sur l'estimation et qui résulte de la simplification de la méthode (température et altitude de recharge).

Excès d'air

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 pour certains CFC. Il est quasiment négligeable dans le cas du CFC11 du fait de la haute solubilité de ce gaz (Plummer et Busenberg, 2000, IAEA, 2006). Les analyses de gaz dissous (O₂, Ar et N₂) peuvent être des indicateurs de cet excès d'air mais les prélèvements et analyses sont un peu complexes et coûteux. Il a donc été choisi de ne pas effectuer ces mesures en supposant qu'il n'y avait pas de problème particulier.

• Effet de sorption

Les effets de sorption sont surtout fréquents dans les milieux riches en carbone organique dissous (COD). L'effet de sorption est minimal pour le CFC113. Nous ne disposons pas d'informations sur les concentrations en carbone organique dissous dans les eaux échantillonnées.

Dégradation microbienne

La dégradation microbienne affecte les concentrations en CFC sous milieu anaérobie. La dégradation de CFC11 en milieu anoxique est plus importante (facteur 10) que la dégradation du CFC12 et du CFC113 (Cook et al., 1995, Oster et al., 1996, Shapiro et al., 1997). La dégradation de CFC n'est observée que dans des milieux très réducteurs (réduction des sulfates ou méthanogène observée).

Les eaux étudiées présentent toutes un taux d'oxygène mesurable. Pour 19 points, les taux d'oxygène mesurés sont inférieurs à 1 mg.L⁻¹. Des concentrations inférieures à la limite de quantification (0,5 mg.L⁻¹) pour les nitrates et un potentiel d'oxydoréduction négatif sont également des indicateurs de l'état (oxydant ou réducteur) du milieu. En tout, des indices de dégradation du CFC11 ont été notés sur une vingtaine de points. Pour ces points et certains autres douteux, la détermination des âges se base en priorité sur les données de CFC12 qui est peu ou pas affecté par les problèmes de dégradation microbienne.

2.6. DETERMINATION DES AGES APPARENTS

Trois modèles empiriques décrivant le fonctionnement hydrogéologique des sites étudiés ont été testés pour estimer les âges apparents. En effet, le travail étant entrepris à l'échelle du bassin Loire-Bretagne, il n'était pas possible de chercher au cas par cas à obtenir des informations sur le fonctionnement hydrodynamique du site comme il est envisageable de le faire à une échelle beaucoup plus locale. Les trois modèles empiriques sont :

- Le modèle piston (considérant qu'il n'y a pas de mélange et aucune modification des activités par dispersion, diffusion ou échange direct, Illustration 9a),
- le modèle exponentiel (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 (Illustration 9b).
- le modèle de type mélange (à deux pôles) est également possible.

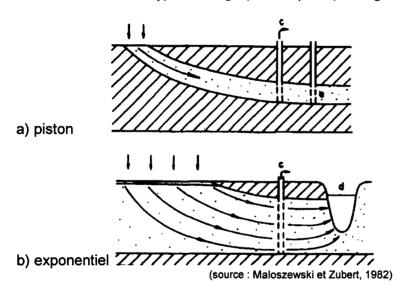


Illustration 9 : Schéma des modèles d'écoulement de type piston et exponentiel

Les trois modèles peuvent être appliqués à l'échelle du bassin Loire-Bretagne. Les données CFC et de tritium permettent généralement de choisir le modèle le plus approprié à chaque cas d'étude. Pour cela il est toutefois nécessaire de pouvoir utiliser le plus de traceurs possibles. Nous avons observé une contamination de un ou plusieurs CFC sur beaucoup de points de l'étude. Dans le cas où un seul traceur (CFC ou tritium) est utilisable, il n'est pas toujours possible de lever les ambigüités relatives au modèle à utiliser pour l'estimation des âges apparents. Pour la région de socle de Bretagne (départements 22, 29, 35, 44 et 56) les connaissances hydrogéologiques à

dire d'experts permettent, lorsqu'il y a ambigüité sur le modèle à utiliser, de favoriser le modèle exponentiel qui correspond le mieux à l'écoulement de l'eau dans les altérites.

Lors de la première campagne de prélèvement de juin à juillet 2007, ce sont 151 points d'eau qui ont été prélevés pour datation par la méthode CFC. Une deuxième campagne de prélèvement, effectuée en avril-mai 2008, a permis l'échantillonnage de 34 points complémentaires. Parmi ces points, certains avaient été prélevés en 2007 mais une contamination de l'eau lors de l'échantillonnage n'avait pas permis la détermination de l'âge-CFC des eaux. En tout ce sont 175 points d'eau qui ont pu être testés pour la détermination de l'âge apparent des eaux souterraines.

Pour six sites l'âge des eaux est plus ancien que 1950 et donc ni les CFC ni le tritium ne permettent une estimation précise de l'âge apparent. Pour 23 points une contamination de tous les traceurs ne permet pas l'estimation de l'âge de ces eaux.

C'est le modèle piston qui domine parmi les points d'eau analysés du bassin Loire-Bretagne avec également un nombre important de points correspondant à un modèle de mélange deux pôles.

Modèle	Nbre de points	type d'aquifère			
	Ì	sédimentaire	socle	localement aquifère	volcanique
eau ancienne	7	4	2	1	0
mélange binaire	51	32	15	4	0
modèle piston	62	32	17	5	8
modèle exponentiel	32	4	28	0	0
datation impossible	23	9	13	1	0

Illustration 10 : Modèles utilisés selon les types d'aquifères pour la datation des 175 points échantillonnés

Pour des modèles différents, la représentation de la datation n'est pas la même. Un modèle piston permet l'évaluation d'une période moyenne de recharge (donc une date). Le modèle exponentiel donne un temps moyen de résidence des eaux dans l'aquifère (en années). Le modèle de mélange indique le % d'eau jeune dans le système. La partie ancienne de l'eau est considérée arbitrairement comme de l'eau sans CFC donc égale à 1950. Sur cette base, les estimations montrent que l'eau jeune est de l'eau majoritairement comprise entre 1990 et 2007.

Pour la totalité du bassin Loire-Bretagne il est donc nécessaire de considérer les différents modes de représentation des âges-CFC. Dans tous les cas, considérant qu'une méthode simplifiée de datation des eaux par les CFC a été mise en œuvre (altitude et température de recharge estimée, pas de mesure d'excès d'air, pas d'information sur l'épaisseur de la zone non saturée), la représentation de l'âge de l'eau se base sur des classes d'âge assez larges. En effet, vu les approximations réalisées et qui étaient nécessaires pour pouvoir travailler sur ce grand nombre de points et à l'échelle du bassin Loire-Bretagne, il serait risqué de prétendre à plus de précisions.

2.6.1. Les eaux anciennes

Pour six points, les outils utilisés ne permettent pas la datation des eaux du fait d'un temps de séjour moyen de l'eau supérieur à 50 ans. Ces points se trouvent dans des masses d'eau de type sédimentaire, de socle ou imperméable localement aquifère.

Il s'agit des points :

- 04811X0066/F1 St Etienne de Montluc (44)
- 04293X0007/HY La Ferté St Cyr (41)
- 05933X0006/FAEP3 Maillet (36)
- 07203X0165/CPT Magneux Haute Rive (42)
- 03646X0086/F1 Vitry aux Loges (45)
- 03622X0090/FAEP Péronville (28)

A l'exception du dernier, il est probable que les points se trouvent dans des aquifères captifs ou semi-captifs au vu de leur très faible teneur en oxygène. Toutefois, cette mesure *in situ* étant délicate, il est difficile de trancher plus fermement au regard des données disponibles pour la campagne d'avril 2007. La mesure du fer pourrait aussi être un indicateur des conditions d'oxydoréduction dans le forage. En tout état de cause, la sélection des masses d'eau de niveau 1 n'affranchit pas de la présence de points captifs au sein de ces masses d'eau notamment pour les imperméables localement aquifères ou les aquifères multicouches.

2.6.2. Points suivant un modèle de type exponentiel

Ce type d'écoulement concerne 32 points sur le bassin Loire-Bretagne dont une majorité localisée dans les aquifères de socle de Bretagne puisque ce modèle a été privilégié suivant les dires d'experts, lors d'incertitudes, dans cette région. Le temps moyen de résidence des eaux des départements bretons est de 12,7 ans si l'on ne considère pas le point douteux (car un seul traceur disponible) de Hénon. Dans le domaine sédimentaire, une eau (03231X0010/F à Beaufay dans la Sarthe) montre un âge apparent supérieur à 40 ans (Illustration 11).

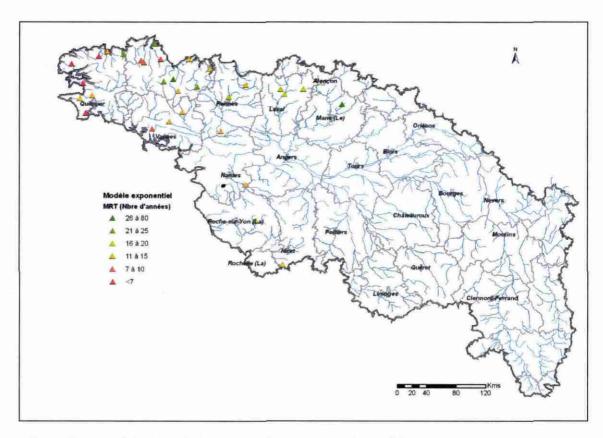


Illustration 11 : Résultats de la datation des eaux pour le modèle de type exponentiel pour les eaux prélevées en 2007 et 2008

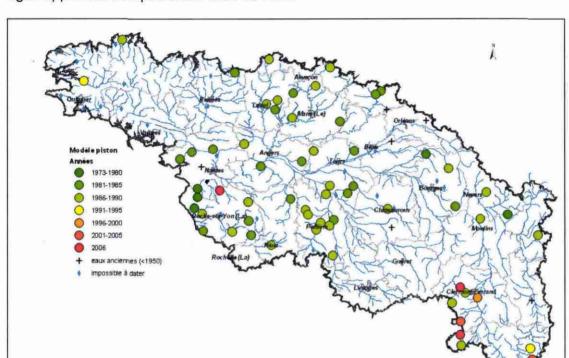
2.6.3. Points suivant un modèle d'écoulement de type piston

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

Les âges apparents obtenus dans le cas d'écoulement de type piston vont de 1973 à l'actuel (Illustration 12).

Période	Nbre de points
1971-1975	2
1976-1980	3
1981-1985	20
1986-1990	30
1991-1995	2
1996-2000	1
2001-2005	2
2006 - actuel	3

Illustration 12 : Tableau des fréquences des âges apparents des eaux calculés pour un modèle piston



L'analyse des fréquences montre que 79 % (49/62) des points d'eau présente des âges apparents compris entre 1981 et 1990.

Illustration 13 : Résultats de la datation des eaux pour le modèle de type piston, les eaux anciennes (<1950) et les points impossibles à dater pour les eaux prélevées en 2007 et 2008

La répartition spatiale des âges apparents (Illustration 13) sur le bassin Loire-Bretagne indique que les eaux les plus anciennes se trouvent principalement à l'ouest de Nantes et La Roche-sur-Yon et les eaux les plus récentes (<15 ans) sur la pointe Bretonne et le Massif Central (masses d'eau de socle et volcanique avec une perméabilité de type fissure).

2.6.4. Points suivant un modèle de type mélange binaire

Lorsque les traceurs indiquent un mélange d'eau entre deux pôles, le pôle ancien est considéré comme représentatif des eaux sans CFC ou tritium donc d'âge apparent inférieur à 1953 (fixé arbitrairement à 1950). Cette hypothèse a été retenue de manière à pouvoir plus facilement comparer les points entre eux. Le pôle « actuel » ou eau jeune est d'âge apparent variable mais il est difficile alors de dater avec précision ces eaux. On définira donc des eaux d'un temps de séjour d'une vingtaine d'années (>1990) et on s'attachera plus précisément à l'importance (exprimée en %) de la composante jeune de la recharge. Il est possible ainsi de comparer les eaux en ne s'attachant qu'à cette information.

Les mélanges d'eau sont un modèle très fréquent dans les aquifères de surface. Les eaux cataloguées comme rechargées selon un modèle piston sont souvent faiblement influencées par une eau plus récente. Les mélanges à plus de deux pôles ne peuvent pas être datés par l'utilisation des outils classiques et nécessitent une modélisation précise de l'hydrodynamique de la nappe en compléments d'outils chimiques et isotopiques.

Sur le bassin Loire-Bretagne, 51 eaux sont présentées selon un modèle de mélange binaire. La composante d'eau jeune (> 1990) représente entre 2 et 98 % de la recharge.

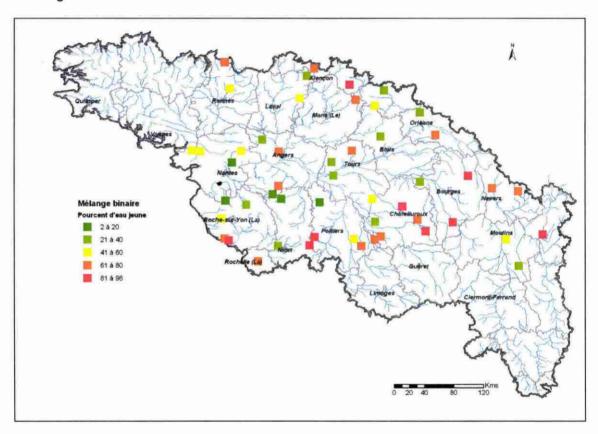


Illustration 14 : Résultats de la datation des eaux pour le modèle de type mélange binaire pour les eaux prélevées en 2007 et 2008

En accord avec les résultats obtenus pour le modèle piston, les captages ayant un pourcentage d'eau jeune le plus faible se situent dans la région de Nantes et la Rochesur-Yon. Les captages en limite sud du bassin de Paris ont une composante d'eau jeune importante.

L'ensemble des données sur les datations des eaux suivant les trois modèles utilisés (piston, exponentiel et mélange binaire) est regroupé sur l'Illustration 15.

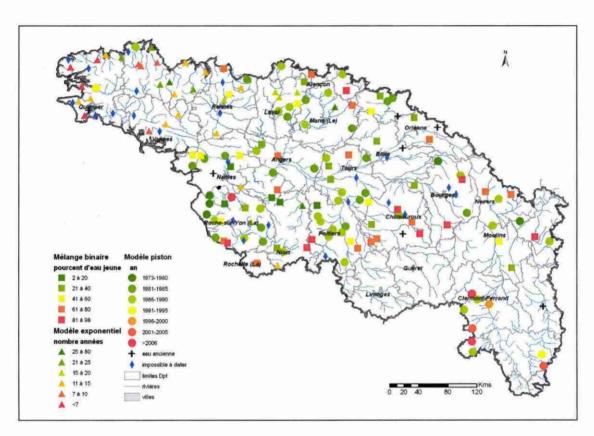


Illustration 15 : Synthèse de l'ensemble des résultats de la datation des eaux selon les trois modèles (piston, exponentiel et mélange binaire) pour les eaux prélevées en 2007 et 2008

Bien que les trois modèles donnent une information différente sur l'âge apparent des eaux, il est possible d'exprimer ces résultats dans une même dimension : l'estimation de la date de recharge de l'aquifère. Cette approximation permet de synthétiser les informations concernant l'âge apparent des eaux et donc de comparer des données acquises selon des modèles différents. Elle permet d'avoir une vision globale des temps de transfert sur le bassin Loire-Bretagne en fonction du type de lithologie et de la position du point de prélèvement par rapport à la zone d'alimentation de l'aquifère considéré.

3. Sectorisation du Bassin

3.1. CHRONIQUES PIEZOMETRIQUES

3.1.1. Données traitées

Les chroniques piézométriques traitées sont issues de la base de données ADES et regroupent toutes les mesures historiques disponibles de niveau piézométrique jusqu'à début mars 2008. Dans ADES, les mesures sont qualifiées par un champ « Qualité mesure » (0=non définissable, 1=correcte, 2=incorrecte, 3=incertaine, 4=non qualifiée). Seuls les points avec une qualité de mesure « correcte » + « non qualifiée » ont été pris en compte.

L'extraction a permis de constituer un jeu de données correspondant à 1 371 655 mesures réparties sur 511 piézomètres. A partir de ces données, certaines incohérences sont apparues (confusion manifeste entre profondeur et côte piézométrique). Une épuration des données a été effectuée mais elle reste partielle puisqu'il faudrait plusieurs semaines pour reprendre chaque chronique et s'assurer de sa validité. Ce travail incombant au producteur de données, seuls les points à incohérence flagrante ont été éliminés.

A partir des données piézométriques, une approche géostatistique a été entreprise de façon à identifier des secteurs ayant un comportement piézométrique différent.

3.1.2. Analyse géostatistique du comportement temporel de chroniques piézométriques

L'approche par analyse géostatistique du comportement temporel de la nappe vise à caractériser le comportement de l'aquifère. Cette méthode permet de comparer, sur un piézomètre donné et pour différentes valeurs de Δt , une mesure à un temps t à une mesure à un temps t + Δt , par l'intermédiaire d'un variogramme temporel. C'est une méthode qui a des points communs avec l'analyse du nuage de corrélation différé (et du coefficient de corrélation différé) bien connu des hydrogéologues, l'avantage étant, dans le cas de la géostatistique, la possibilité de caler un modèle théorique de variogramme sur la courbe expérimentale, valable pour toute une gamme d'intervalles de temps, et de comparer de façon systématique les différents variogrammes obtenus en les regroupant par familles.

De cette façon il est également possible de comparer, pour différents points, des chroniques qui auraient été acquises sur des périodes temporelles différentes.

Dans notre cas le variogramme temporel de la cote piézométrique est défini par :

$$\gamma(\Delta t) = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sum_{1}^{N(\Delta t)} [Z(t) - Z(t + \Delta t)]^{2}}{N(\Delta t)}$$

avec

 $\gamma(\Delta t)$: (demi) variogramme pour l'intervalle de temps Δt

N(Δt) : nombre de mesures piézométriques séparées par l'intervalle de temps Δt

Z(t): cote piézométrique à l'instant t

 $Z(t+\Delta t)$: cote piézométrique à l'instant $t+\Delta t$

Le variogramme temporel de la cote piézométrique a été calculé de façon automatique pour l'ensemble des 511 piézomètres disponibles. Pour lisser les fluctuations dues, soit à des fluctuations ponctuelles importantes, soit à l'absence de mesures sur quelques jours, le variogramme a été calculé non pas sur la cote piézométrique journalière, mais sur la cote piézométrique moyenne par tranches de 15 jours. Certains piézomètres ont été éliminés car leur durée de mesure était trop courte pour pouvoir calculer un variogramme représentatif sur une période de deux ans (période nécessaire pour montrer des cycles interannuels).

A titre d'exemple sont présentés par l'Illustration 16 les variogrammes temporels obtenus pour trois piézomètres. La courbe en noir représente le variogramme « expérimental » c'est-à-dire celui qui est calculé à partir des mesures piézométriques. La variogramme en rouge est un ajustement automatique calé sur les deux premières années uniquement (Illustration 16).

Pour le premier piézomètre, le variogramme est périodique avec de grandes amplitudes annuelles. Le variogramme a été calculé jusqu'à 3 000 jours (plus de 8 ans). Ce type de variogramme est caractéristique d'une nappe où les variations interannuelles sont très marquées (périodes de hautes et de basses eaux bien distinctes).

Pour le second piézomètre, le variogramme révèle un comportement cyclique annuel, avec des fluctuations annuelles plus faibles, mais aussi un comportement cyclique pluriannuel (la courbe redescend après 2 000 jours). Il semble y avoir une composante pluriannuelle à long terme (env. 10 ans). Ce type de variogramme correspond à une influence annuelle marquée (fluctuations interannuelles) mais aussi ayant un cycle pluriannuel.

Le troisième piézomètre présente une accentuation de l'aspect « dérive pluriannuelle », et les fluctuations annuelles deviennent faibles par rapport à la composante pluriannuelle. Autrement dit, les hautes eaux et basses se distinguent moins nettement et la nappe a un comportement tamponné sur plusieurs années.

Enfin, dans certains cas la composante annuelle est quasiment inexistante et correspond à des nappes ayant des fluctuations piézométriques à l'échelle de plusieurs années sans que des périodes de hautes et basses eaux annuelles ne soient observées.

La mise en évidence de tels comportements contrastés a conduit à l'établissement d'une classification des chroniques piézométriques en fonction de 3 paramètres : une composante à court « terme » (fluctuations sur des périodes < 1 an – en fait 6 mois), une composante annuelle et une composante pluriannuelle (>= 2ans). Pour déterminer ces paramètres il a donc été nécessaire de calculer le variogramme théorique pour chaque piézomètre. Considérant que le variogramme ne peut être calculé sur une durée plus grande que la moitié de la plage totale, seules les chroniques de 4 années ou plus ont été conservées soit 414 piézomètres.

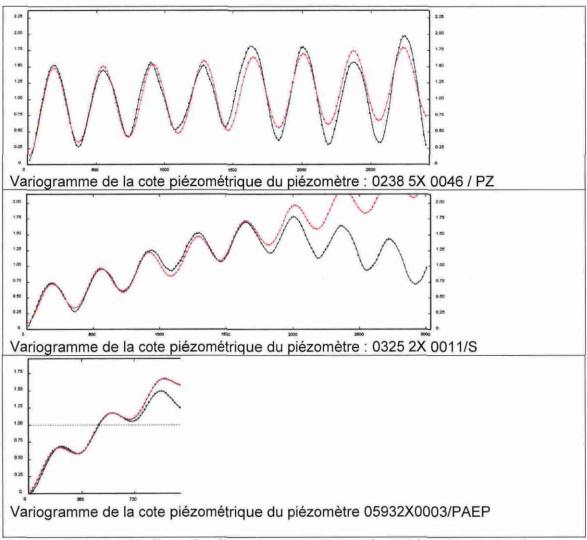


Illustration 16 : Exemples de variogrammes temporels expérimentaux (noirs) et théoriques (rouges)

D'un point de vue purement géostatistique, les variogrammes ont été ajustés par moindres carrés par la somme de 4 composantes : un effet de pépite, une composante « sphérique » de portée 6 mois (composante <1an), une composante annuelle (modèle cosinus), et une composante pluriannuelle traduite par un variogramme linéaire. La composante linéaire sert à ajuster la tendance pluriannuelle sur le début de la courbe. La régression par moindres carrés est effectuée sur les deux premières années.

Ainsi le variogramme est ajusté par $\gamma(t)$ = C0 + C1 Sph(t) + C2 (1-Cos(a.t)) + C3.t

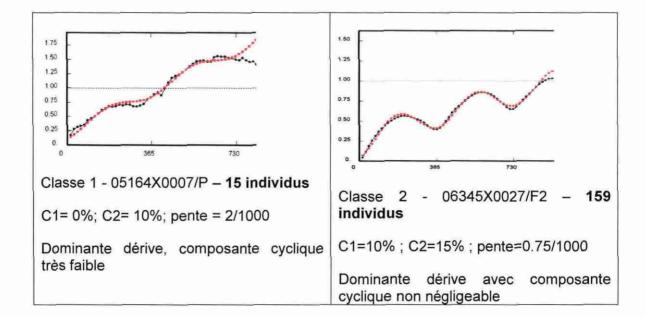
Les pourcentages de chaque composante (C0, C1, C2, C3) ont été normés de façon à être exprimés en pourcentage de la variance des données de chaque piézomètre.

D'un point de vue pratique, C0 représente les fluctuations à très court terme, imputables surtout aux effets de perturbations ou pompages ponctuels. C1 représente

les fluctuations à échelle de temps intermédiaires (<1 an). C2 est lié aux fluctuations annuelles. Enfin, C3 traduit la composante pluriannuelle du comportement du piézomètre, résumée par la pente du variogramme induite par cette composante pluriannuelle. Les valeurs relatives de C0, C1, C2, C3 représentent les parts relatives à chacune des 4 composantes, par rapport aux fluctuations totales du piézomètre. Par exemple un piézomètre ayant un comportement parfaitement cyclique aurait un C2=100 % et les autres coefficients égaux à 0.

Afin de comparer les différents variogrammes théoriques obtenus, une classification hiérarchique ascendante (CAH) a été effectuée sur les 4 paramètres C0, C1, C2 et C3. Après examen des résultats, le paramètre C0 est éliminé de l'analyse. En effet il introduit un artéfact d'une part car il prend des fortes valeurs pour quelques piézomètres ayant des mesures anormales (effet de pompages), et d'autre part car l'ajustement automatique aux très courtes distances (quelques jours) par la procédure des moindres carrés adoptée s'avère instable (il faudrait sans doute introduire une cinquième structure pour bien modéliser les variations à très court intervalle de temps). Une deuxième CAH a donc effectuée sur les paramètres C1, C2 et C3. Cette CAH réalisée pour les 414 piézomètres ayant plus de 4 années de mesure permet de distinguer 4 classes principales (Illustration 17):

- Dominante dérive, composante cyclique très faible ;
- Dominante dérive avec composante cyclique non négligeable ;
- · Dominante cyclique, faible dérive pluriannuelle :
- Dominante cyclique, très faible dérive pluriannuelle.



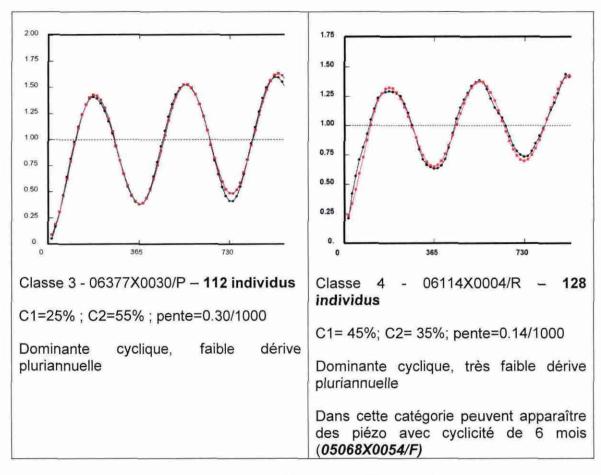


Illustration 17 : Exemple de variogrammes obtenus pour différentes chroniques piézométriques et traduisant des comportements hydrodynamiques différents.

La représentation cartographique (Illustration 18) des types de variogrammes montre que la répartition n'est pas aléatoire mais qu'il existe des secteurs au comportement homogène qui semble étroitement lié à la géologie (et donc au type d'aquifères).

Toutefois, un examen plus détaillé montre que certains points peuvent apparaître comme des « intrus » au sein d'un ensemble. Il est probable que certains de ces points captent des aquifères différents des piézomètres voisins. Les informations disponibles dans ADES ne permettent pas une discrimination stricte des points entre eux, l'identification des masses d'eau étant incomplète.

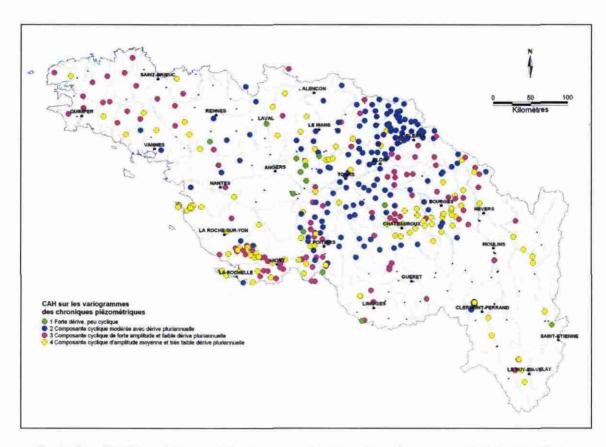


Illustration 18 : Répartition spatiale des 4 grands types de variogrammes établis à partir des chroniques piézométriques.

La classe 1 en vert (15 points) correspond aux points ayant une forte dérive pluriannuelle et une tendance cyclique peu marquée (C1=0; C2=10, pente=2/1000). La classe 2 en bleu (159 points) correspond aux points ayant des variations piézométriques avec une composante cyclique à court et moyen terme modérée et une dérive pluriannuelle importante (C1=10; C2=15, pente=0.75/1000). La classe 3 en fuchsia (112 points) correspond aux points ayant une composante cyclique de forte amplitude (basses et hautes eaux distinctes) avec une composante pluriannuelle faible (C1=25; C2=55, pente=0.3/1000). Enfin la classe 4 en jaune (128 points) correspond aux points ayant une composante cyclique d'amplitude moyenne et une composante pluriannuelle très faible (C1=45; C2=35, pente=0.14/1000).

3.2. PRESSION AGRICOLE

Les données utilisées pour estimer la pression agricole sont issues du traitement effectué lors de l'étude de sélection du réseau de surveillance (Blum et al., 2006).

Les informations sont issues du Recensement Général Agricole de 2000. Les informations sont connues à l'échelle du canton. Les informations considérées concernent à la fois le type de cultures mais aussi d'élevage.

De façon à limiter le nombre de zones différentes à l'échelle du bassin, les différents types de pressions agricoles recensées lors de la sélection du réseau de surveillance ont été agrégés afin de former trois groupes définis comme suit :

- Pression forte: polyculture majoritaire surface toujours en herbe (STH) minoritaire, élevage fort; polyculture élevage fort; céréales, oléagineux dominant, élevage fort.
- Pression moyenne: polyculture majoritaire STH minoritaire, élevage moyen; polyculture majoritaire STH minoritaire, élevage faible; polyculture élevage moyen; polyculture élevage faible; polyculture minoritaire STH majoritaire, élevage fort; céréales, oléagineux dominants, élevage moyen; céréales, oléagineux dominants, élevage faible.
- *Pression faible*: polyculture minoritaire STH majoritaire, élevage moyen; polyculture minoritaire STH majoritaire, élevage faible.

Les secteurs à forte pression agricole sont principalement regroupés en Bretagne et au Nord de la Vendée alors que c'est au Nord du Massif Central que sont localisés les secteurs à faible pression. Les aquifères libres du bassin de Paris sont, quant à eux, globalement affectés par une pression agricole moyenne (Illustration 19).

3.3. CONTEXTE GEOLOGIQUE

La géologie de surface joue un rôle prépondérant dans l'infiltration des eaux et donc dans les temps de transfert des polluants potentiels vers les nappes libres. La zonation du bassin Loire Bretagne s'est donc appuyée sur la carte géologique du secteur au 1/1 000 000 (Illustration 19). Le travail à cette échelle représente un bon compromis entre une trop grande simplification et une carte trop détaillée, l'exercice permettant ainsi de traiter le bassin dans sa globalité tout en gardant une certaine finesse dans la description de la géologie de surface.

12 zones géologiques ont été identifiées sur le bassin Loire-Bretagne et regroupées sous les appellations suivantes :

- Formations cristallines et métamorphiques du Massif Armoricain
- Marnes du callovo-oxfordien au nord-ouest du Bassin de Paris
- Formations calcaires et détritiques tertiaires
- Jurassique affleurant au sud-est du Bassin de Paris
- Jurassique sous recouvrements détritiques tertiaire et plio-quaternaires

- Jurassique affleurant au sud du Bassin de Paris
- Craie séno-turonienne
- Sables et grès du Cénomanien
- Sables et argiles calcaires du Tertiaire et du Quaternaire ancien
- Formations cristallines et métamorphiques du Massif Central
- Formations volcaniques du Massif Central
- Jurassique supérieur de la Sèvre Niortaise et associée

Les deux massifs montagneux présents sur le bassin (Massif Armoricain et Massif Central) représentent les deux zones géologiques les plus importantes où sont regroupées les formations cristallines et les formations métamorphiques au comportement hydrodynamique présumé similaire. Les formations sédimentaires du bassin de Paris ont été divisées en fonction de leur lithologie, élément qui guide généralement le comportement de l'aquifère. Les recouvrements détritiques présents sur les formations du Jurassique ont été cartographiés afin de distinguer ces zones géologiques particulières des zones où les calcaires jurassiques sont affleurants. La première analyse des chroniques piézométriques des aquifères libres du bassin semble en effet montrer des différences de comportement en fonction de la présence ou non de ces épandages détritiques. Enfin, les formations détritiques tertiaires et quaternaires présentes au nord du Massif Central ont été regroupées sous la même appellation, et forment un niveau géologique sollicité par quelques points de suivi qualité.

3.4. LA SECTORISATION OBTENUE

L'exercice de recoupement est présenté sur l'Illustration 19 qui montre les trois cartes sources (géologie simplifiée, pression agricole et comportement piézométrique) de la zonation finale. Un important travail de simplification et de regroupement de polygones a été réalisé afin de limiter au mieux la multiplication de zones de très petite taille non renseignées par des points de suivi piézométrique ou de qualité. Le recoupement brut de secteurs aux limites proches laisse en effet apparaître de nombreuses zones dont l'origine n'est expliquée que par les biais engendrés par une sectorisation déterminée à main levée, notamment pour les zones à comportement piézométrique identique. Cet exercice permet de passer d'une sectorisation comprenant plus de 180 zones après le croisement brut à 99 zones dont les limites ont été redessinées.

Le réseau de suivi piézométrique montre une forte hétérogénéité dans la répartition spatiale des points de mesure sur la surface du bassin Loire Bretagne. Les formations cristallines et métamorphiques du Massif Central laissent ainsi apparaître une forte lacune en points de suivi de sorte qu'il n'a pas été possible de déterminer un

comportement piézométrique caractéristique de la zone. Il existe par conséquent un secteur particulier, visible sur l'Illustration 20 au sud-est du bassin, qui n'entre pas dans la sectorisation finale et qui ne fera alors pas l'objet de l'analyse des tendances qui fait suite au projet.

D'autres zones, à l'inverse, ont une grande empreinte spatiale et regroupent un nombre important de données. Lorsque ce fut possible, elles ont été subdivisées en « sous-zones » en prenant en compte les teneurs actuelles en nitrate. Ces « sous-zones » regroupent des points dont les teneurs en nitrate actuelles sont homogènes entre elles et différentes des autres « sous-zones » d'une même zone. Elles sont identifiées par un code à 4 chiffres qui correspond à l'identifiant à 3 chiffres de la zone apparentée additionné d'un quatrième chiffre spécifique de la « sous-zone » (Illustration 20).

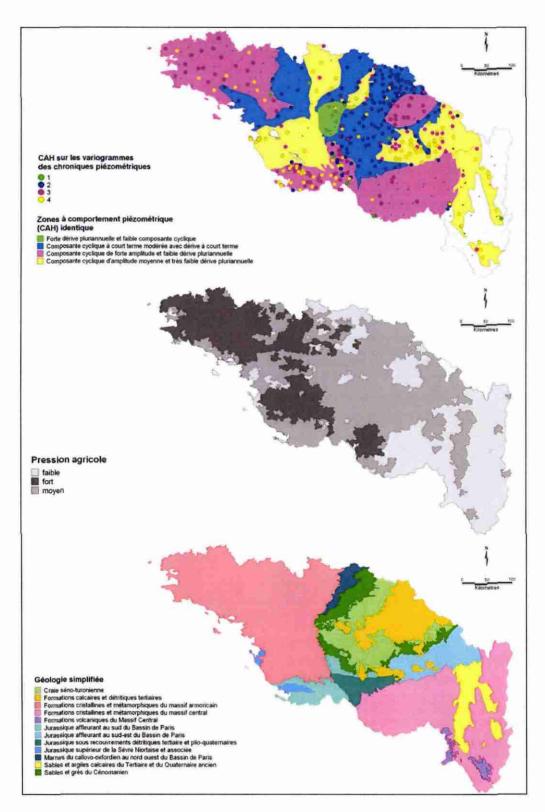


Illustration 19 : Cartes des comportements piézométriques, de pression anthropique et de lithologie servant à la sectorisation

La sectorisation finale du bassin Loire Bretagne a donc conduit à l'identification de 90 zones à géologie simplifiée, pression agricole agrégée et au comportement piézométrique homogènes dont 5 (zones 104, 123, 127 130 et 139) ont été subdivisées en « sous-zones ». Ces zones et « sous-zones », à identifiant chiffré, sont reportées sur l'Illustration 20. Les zones ainsi définies correspondent à l'unité cartographique qui est ensuite considérée pour l'étude des tendances vis-à-vis de la contamination en nitrate et l'interprétation plus fine des datations CFC.

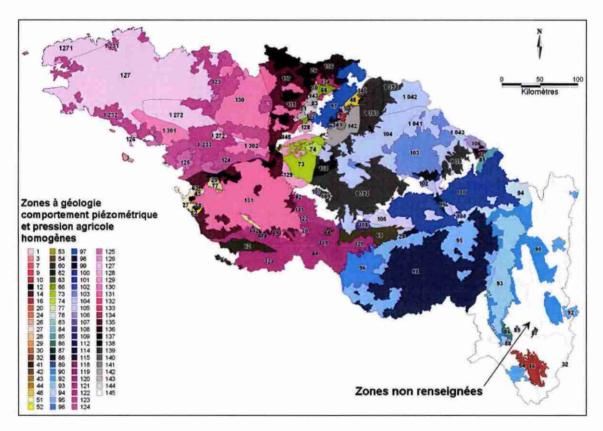


Illustration 20 : Sectorisation du bassin Loire-Bretagne en zones de pression, lithologie et comportement piézométrique homogènes. Les zones 104, 123, 127, 130 et 139 sont subdivisées en « sous-zones » avec identifiant à 4 chiffres.

4. Etat de la contamination et évolution temporelle

4.1. COMPARAISON DE 2 ETATS 1995-96 VS. 2005-2006

L'objectif est de comparer l'état de contamination des eaux souterraines à deux dates différentes de manière à identifier des évolutions possibles (augmentation, diminution ou stagnation des teneurs en nitrate) entre ces deux dates.

Les données traitées sont extraites de ADES sans distinction des producteurs de données. Au regard des données disponibles, il a été décidé de travailler pour l'année 2006 (dernière année complète en terme de disponibilité des données) et 1996 soit une décennie plus tôt. Il paraissait peu judicieux de travailler sur une année antérieure à 1996, le nombre de données diminuant significativement avant cette date. Même l'ajout des données issues de ONQES ne suffit pas à étoffer les jeux de données pour les années 90.

De façon à augmenter le nombre de points exploitables, le choix a été fait de comparer non pas deux années au sens strict mais 2 périodes. La première période correspond à 1996-97, la deuxième période à 2005-06. Les points traités disposent de mesures pour ces deux périodes c'est-à-dire que l'échantillon de base est le même. De façon à lisser l'hétérogénéité entre le nombre de mesures d'une année à une autre ou d'un point à un autre, la moyenne des concentrations par point a été calculée pour chacune des 4 années (1996, 1997, 2005, 2006) puis la moyenne des deux moyennes par période est retenue. Ainsi 1 658 paires (points ayant au moins une mesure en 1996-97 et en 2005-06) réparties dans les différentes zones ont pu être traitées.

L'interprétation des données s'appuie sur une représentation en boîtes à moustache qui permet aisément de visualiser la médiane de l'échantillon, ses valeurs minimales et maximales, le 1^{er} et le 3^{ème} quartile ainsi que les points extrêmes qui sont exclus du traitement statistique. Il est ainsi facile de comparer visuellement plusieurs échantillons. La lecture du diagramme en boîtes à moustache est expliquée en Annexe 1. La représentation est faite pour les 18 zones qui présentent plus de 20 points de mesure (Illustration 21) en partant des zones les plus informées (205 mesures) jusqu'aux zones les moins informées (20 mesures).

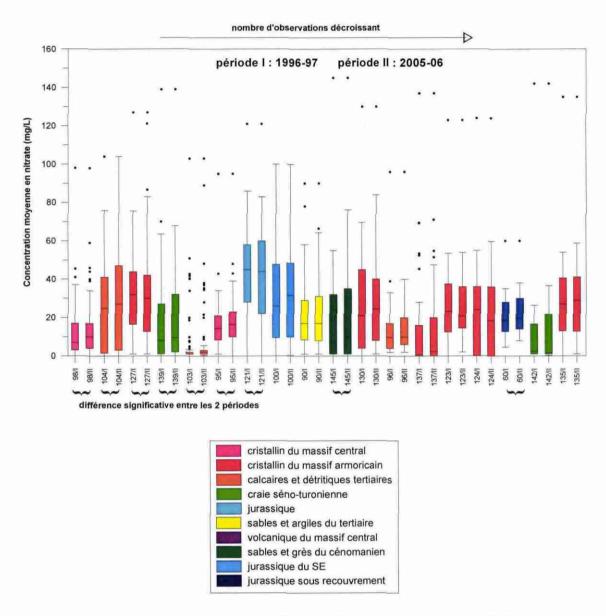


Illustration 21 : Comparaison des concentrations en nitrate mesurées en 1996-97 (période I) et 2005-06 (période II) par zone (médiane, 1^{er} et 3^{eme} quartiles, minimum et maximum et outliers) pour les zones ayant plus de 20 points mesurés.

Afin de confirmer ou non l'impression visuelle, le test statistique de Wilcoxon a été appliqué afin de vérifier si les mesures par zone sont significativement différentes ou non entre la première et la deuxième période avec un intervalle de confiance de 95 %. Qu'elles soient significativement différentes ou non cela ne présume en rien de l'évolution qui a pu se produire entre ces 2 périodes à des pas de temps plus courts. Sur l'Illustration 21, les couleurs en à plat correspondent à des zones présentant une différence significative entre les 2 périodes alors que les zones à trame pointillée n'ont pas de différence significative. On notera que pour les groupes les moins informés (sur la partie droite du graphe), les différences ne sont généralement pas significatives

entre les 2 périodes. Il convient donc de s'interroger sur un éventuel biais introduit par la taille de l'échantillon. L'absence de différence significative entre les 2 périodes peut signifier une stabilisation de la contamination entre ces 2 périodes ou un retour à un état identique à celui de 1996-97 pendant les années 2005-06.

A l'inverse, les zones 98, 104, 127, 139, 103, 95, 121, 90, 145 et 60 présentent une différence significative entre les 2 périodes. La plupart du temps, la différence correspond à une augmentation de la valeur moyenne traduisant une détérioration de la qualité de la nappe à l'exception des zones 127 et 121 pour lesquelles les moyennes sont passées de 41,2 et 31,4 mg/L à 39,5 et 29,3 mg/L respectivement.

A l'échelle du bassin, on apprécie ainsi d'une part la variabilité de la contamination et d'autre part l'évolution (augmentation ou diminution de la contamination) ou l'absence d'évolution au cours d'une décennie. Le travail par zone donne des résultats plus probants qu'une approche par unité lithologique puisqu'il permet de prendre en compte la pression anthropique. De cette façon, il est donc possible de séparer des secteurs ayant des fortes ou des faibles teneurs en nitrate plutôt que de les traiter d'un seul bloc au risque de masquer des évolutions.

Ce type d'approche (comparaison de 2 dates ou périodes) a déjà été appliqué pour l'étude des tendances des concentrations en nitrate à l'échelle des Etats-Unis (Rupert, 2008 sur la base de 24 réseaux soit 495 points) ou avec des déclinaisons plus locales. Ainsi Paschke et al. (2008) ont mis en œuvre cette approche sur des aquifères alluviaux (45 points, 2 réseaux) et Frans (2008) sur des aquifères basaltiques. Toutefois, ces différents exemples ont été réalisés avec un nombre de points moindre que dans notre étude et suivant des découpages moins fins (type de réseaux de mesure ou type d'aquifères).

4.2. ESTIMATION DE TENDANCE PAR POINTS D'OBSERVATION

L'estimation d'une évolution entre deux dates ou deux périodes a mis en évidence des évolutions ou non de situations entre 2 états sans qu'il soit toutefois possible d'obtenir des informations quant aux possibles variations entre ces dates. De plus, il a été choisi de ne travailler que sur les points d'eau ayant été échantillonnés à ces deux périodes.

Par conséquent pour avoir une vision complémentaire de l'évolution passée des concentrations en nitrate, une deuxième approche statistique est proposée. Il s'agit de la méthode de Mann-Kendall qui permet d'estimer une tendance monotonique par série de donnée c'est-à-dire par point d'eau. Cette méthode pourrait être comparée à l'établissement d'une droite de régression si ce n'est que c'est une méthode plus robuste et surtout peu sensible aux outliers (c'est-à-dire aux mesures qui sont statistiquement très différentes des autres). Ainsi grâce à la méthode de Mann-Kendall, la tendance estimée n'est pas biaisée par une mesure qui sort manifestement du groupe de mesure alors qu'une régression est très influencée par un point situé en position extrême.

Aguilar et al. (2007) ont utilisé deux approches pour estimer des tendances d'évolution de concentrations en nitrate. Pour des séries distribuées suivant la loi normale, la tendance a été décrite par détermination de la corrélation et estimation du coefficient de Pearson. Pour les séries non normalement distribuées, le test non paramétrique de Mann-Kendall a été mis en œuvre. Les auteurs ont montré que l'application du test de Mann-Kendall est judicieuse, que les jeux de données suivent ou non une loi normale. Cette observation permet de simplifier la procédure et de s'affranchir du contrôle de la normalité des séries avant leur traitement statistique.

Le principe de la méthode de Mann-Kendall, dont le développement mathématique est présenté en Annexe 2, est de calculer les écarts entre deux mesures successives $(X_i \text{ et } X_j)$ et de les recoder. Si $X_j > X_i$, le code est 1, si $X_j < X_i$ le code est -1 et si $X_j = X_i$ le code est 0. La somme de ces codes est effectuée de façon à voir s'il y a eu plus de valeurs consécutives en augmentation que de valeurs consécutives en diminution. Le résultat donne le sens d'évolution ainsi que la valeur de la pente de la tendance qui peut être exprimée en mg $NO_3/L/an$.

S'appuyant sur Aguilar et al. (2007) et comme l'ont fait Stuart et al. (2007) ou encore Broers et van der Grift (2004), l'approche de Mann-Kendall a été mise en œuvre pour les points du bassin Loire-Bretagne qui ont fait l'objet d'un suivi des teneurs en nitrate dans les eaux des aquifères superficiels.

Les données brutes extraites de ADES représentent 7 341 points qui possèdent, sur le bassin Loire-Bretagne, au moins une analyse de concentration en nitrate. Pour réaliser le traitement statistique Mann-Kendall, les chroniques doivent répondre à plusieurs conditions. Tout d'abord, le traitement ne peut être réalisé que sur des chroniques possédant au minimum 10 valeurs. Sur l'ensemble de la période d'étude 1945-2007, 3 641 points d'eau sur les 7 341 définis dans ADES répondent à ce critère. De plus, les eaux pour lesquelles une dénitrification est suspectée ont été écartées de l'analyse. Pour cela, les chroniques dont la moyenne des concentrations en nitrate n'excédait pas 2 mg/L et/ou dont la valeur maximale était inférieure à 5 mg/L ont été exclues. 2 975 chroniques possédant au minimum 10 valeurs semblent ne pas avoir subi de dénitrification et ont donc été traitées avec le test de Mann-Kendall.

Un niveau de confiance de 95 % a été utilisé pour le test de détection des tendances d'évolution des concentrations en nitrate. Ce seuil de significativité est atteint lorsque la valeur absolue du paramètre S du test Mann-Kendall (Annexe 2) est supérieure ou égale à 1,65. De la même façon, l'hypothèse nulle de la détermination de tendance est rejetée à un niveau de significativité α = 0,05 si la valeur absolue du paramètre Z_s du test (Annexe 2) dépasse la valeur 1,96.

Sur la période 1945-2007, des tendances significatives au seuil de 95 % n'ont pu être dégagées par le test Mann-Kendall que pour seulement 437 chroniques (Illustration 22). La période considérée pour ces 437 points étant longue (au maximum 1945-2007 et souvent des années 80 à 2007), et considérant que ce test ne permet de décrire que des tendances monotoniques, de façon peu surprenante, le test de Mann-Kendall révèle des augmentations constantes presque partout sur le bassin Loire-Bretagne. Ces résultats ne sont pas présentés dans le rapport en raison du manque d'intérêt de

l'information mais un examen visuel des chroniques montrait toutefois que l'évolution n'était pas régulière et que dans certains cas les concentrations semblaient stabilisées voire décroissantes pour les années les plus récentes. Comme l'ont fait Stuart et al. (2007), un découpage des chroniques par périodes a donc été effectué de façon à mettre en évidence des changements de tendances. Les périodes retenues correspondent à des décennies de façon à garder un nombre de mesures conséquent (supérieur à 10); il s'agit des périodes 1970-1980, 1980-1990, 1990-2000 et 2000-2007. De façon à être plus précis, des périodes chevauchantes ont également été considérées : 1975-1985, 1985-1995, 1995-2005. Pour chacune des décennies, les critères de choix des chroniques sont les mêmes que précédemment à savoir n ≥ 10, $|S| \ge 1,65$ et $|Z_s| \ge 1,96$ ainsi que l'absence de dénitrification supposée. L'Illustration 22 récapitule le nombre de chroniques (= nombre de points de mesure) disponibles après chaque phase de sélection nécessaire à l'application du traitement statistique Mann-Kendall. Des points possèdent des chroniques à tendance significative sur plusieurs décennies ce qui explique que le nombre de points différents pour lesquels au moins une tendance décennale a pu être déterminée (645 points) n'est pas égal à la somme des chroniques déterminées par décennie.

Les chroniques qui répondent aux critères mentionnés ont fait l'objet d'une détermination de tendance par décennie. Pour les tendances significatives à un niveau de confiance de 95 %, le sens de l'évolution est déterminé, soit en se basant sur la valeur du coefficient de corrélation τ du test Mann-Kendal, soit en calculant la pente de la tendance (Annexe 2). Lorsque la valeur de τ dépasse 0,3 (limite arbitraire retenue dans l'étude), la tendance est à l'augmentation ; lorsque τ est inférieur à -0,3, la tendance est à la diminution ; une valeur de τ comprise entre -0,3 et 0,3 exprimant, soit une stagnation des concentrations en nitrate, soit une forte variabilité. La détermination des pentes permet de quantifier l'évolution moyenne des teneurs en nitrate (augmentation, diminution ou stagnation) pour chaque section de chronique appartenant à chacune des décennies traitées.

Phase de	traitement	Nombre de chroniques disponibles (=nombre de points de mesure)		
Donné	es brutes	7341		
n	≥ 10	3641		
[NO3] _{mo}	_y ≥ 2 mg/L	3084		
[NO3] _{max} ≥ 5 mg/L		2975		
	Période 1945-2007	437		
Seuil de significativité statistique α = 0,05 Niveau de confiance (1-α) de 95%	Décennie 1970-1980	142		
	Décennie 1975-1985	224		
	Décennie 1980-1990	297		
	Décennie 1985-1995	136	645 points différents	
ISI ≥ 1,65	Décennie 1990-2000	169		
IZ _s I ≥ 1,96	Décennie 1995-2005	231		
	Décennie 2000-2007	132		

Illustration 22 : Nombre de chroniques de nitrate disponibles sur le bassin Loire-Bretagne après les différentes phases de sélection nécessaire à l'application du traitement statistique Mann-Kendall

L'Illustration 23 montre, pour chacune des sept décennies étudiées, les valeurs des pentes pour les points ayant des tendances significatives déterminées. La gamme de variation des pentes (exprimées en mg/L/an) pour les points ayant une tendance significative est relativement importante avec des valeurs comprises entre +15 et -15 mg/L/an. Les valeurs extrêmes peuvent être le résultat d'une détermination de tendance sur une chronique courte (inférieure à une année généralement) qui présente des variations saisonnières des teneurs en nitrate importantes. Néanmoins, ce cas de figure ne se présente que très rarement sur l'ensemble des points et ne vient en rien perturber l'analyse globale des tendances sur le bassin Loire-Bretagne. Sont reportées sur la même illustration les chroniques qui ont pu être traitées par la méthode Mann-Kendall ($n \ge 10$ pour la décennie étudiée, $[NO3]_{moy} \ge 2$ mg/L et $[NO3]_{max} \ge 5$ mg/L) mais dont la tendance n'est pas ressortie significative à un seuil de confiance de 95 %. Certains secteurs, comme le nord de la Bretagne par exemple, sont bien renseignés

sur les concentrations en nitrate dans les aquifères superficiels mais la structure des chroniques ne permet pas de dégager de tendance significative. Ces secteurs ne peuvent donc pas, à ce jour, faire l'objet d'une caractérisation de tendance d'évolution des concentrations en nitrate par la méthode de Mann-Kendall.

L'étude des valeurs des pentes des tendances Mann-Kendall (Illustration 23) révèle une certaine homogénéité des évolutions en nitrate par secteur et par décennie.

En Bretagne, pour les formations cristallines du Massif Armoricain, les évolutions sont globalement à l'augmentation pour les décennies 1970-1980, 1975-1985, 1980-1990, 1985-1995 et 1990-2000. En 1995-2005, ces tendances s'inversent nettement pour les secteurs ouest, sud et est de la Bretagne (zones homogènes 1271, 1301 et 135). Seul un secteur au centre-nord de la Bretagne (zone 127) montre des tendances à l'augmentation pour cette décennie. Cette organisation se confirme sur la période 2000-2007 avec une accentuation presque générale des vitesses de décroissance des teneurs en nitrate.

Plus à l'ouest, dans les marnes du Callovo-Oxfordien (zone 136), les tendances se présentent à la baisse pour les périodes 1970-1980 et 1975-1985. Pour la décennie 1980-1990, les tendances en nitrate de la moitié environ des points de la zone 136 s'inversent et partent à la hausse. Cette situation perdure jusqu'en 1995-2005 où les teneurs en nitrate de la majorité des points de cette zone évoluent vers une baisse, tendance qui s'accentue sur la période 2000-2007.

Dans les formations cristallines du département de la Haute-Vienne au nord du Massif Central (zone 119), les tendances d'évolution en nitrate ne peuvent être déterminées qu'à partir de la décennie 1980-1990. Elles sont globalement homogènes sur cette zone et par décennie mais elles varient grandement d'une décennie à l'autre. En 1980-1990, beaucoup de points ont une tendance à l'augmentation alors que sur la période 1985-1995 les tendances sont nettement orientées à la baisse. Le même calcul réalisé sur les décennies 1990-2000 et 1995-2005 révèle une majorité de stagnations des teneurs en nitrate. Sur la période la plus récente 2000-2007 les points les plus au nord du secteur sont à la baisse alors que les points en bordure sud du bassin ont des tendances à la hausse.

Un peu plus au nord-ouest, dans les formations jurassiques des départements des Deux-Sèvres et de la Vienne (zones 119, 120 et 121), les tendances sont nettement à la hausse sur la période 1975-1985 avec une accentuation des pentes sur la période suivante 1980-1990. Cette tendance s'est inversée à partir de 1995 avec des chroniques nitrate qui stagnent sur la décennie 1995-2005 et qui commencent à baisser en 2000-2007.

Enfin, en Beauce (zone 1042), même si la densité de points renseignés varie de façon importante d'une décennie à l'autre, les tendances sont, pour la majorité des points, toujours en hausse depuis 1980. Il n'y a pas d'inversion dans l'évolution des teneurs en nitrate comme c'est globalement le cas pour les autres secteurs étudiés, les quelques points qui ont pu faire l'objet d'une détermination de tendance par la méthode Mann-

Kendall en Beauce pour la période 2000-2007 montrent toujours des tendances à la hausse.

L'Illustration 24 présente l'histogramme de répartition des tendances pour quatre décennies successives (1970-1980; 1980-1990; 1990-2000 et 2000-2007). Ce graphique résume l'évolution globale des tendances sur l'ensemble du bassin. La proportion de points dont la concentration en nitrate augmente devient de plus en plus faible par rapport aux points dont la tendance est à la baisse. Sur la « pseudo décennie » 2000-2007, le test Mann-Kendall a permis de détecter plus de tendances à la baisse que de tendances à la hausse (51 % contre 35 % des points analysés) alors que la part de tendances à la hausse est de 35 %. Ces résultats montrent une inversion des tendances d'évolution des concentrations en nitrate dans les aquifères superficiels du bassin Loire-Bretagne et ce depuis le milieu des années 90 environ. Cette analyse ne présume en rien des causes possibles de ce changement. Il faut aussi garder en mémoire que les jeux de données initiaux sont très disparates (nombre de mesures pour un point d'eau, fréquence de mesures variable au cours du temps pour un point d'eau et variable d'un point à un autre, ..) limitant ainsi spatialement et temporellement l'emprise du traitement statistique.

Il est possible de synthétiser les résultats obtenus par décennies sur la période 1970-2007 en codant les tendances d'évolution en chacun des points pour chacune des sept décennies. Pour réaliser cet exercice, deux périodes d'étude ont été créées : une première période constituée par les décennies non chevauchantes se terminant en « 5 » (de 1975 à 2005, 3 décennies) et une seconde période constituée par les décennies non chevauchantes se terminant en « 0 » (de 1970 à 2007, 4 décennies). Pour chacune de ces deux périodes, par décennie et pour chacun des points, un code est créé suivant si la tendance décennale est une augmentation, une diminution, une stagnation ou bien si la tendance n'est pas significative. Ne sont conservés que les points qui possèdent, sur le regroupement de décennies non chevauchantes, deux tendances décennales significatives au minimum et dont la dernière est déterminée sur la dernière décennie de la période étudiée. La concaténation de ces codes permet alors de distinguer des points dont les concentrations en nitrate ont toujours augmenté, des points pour lesquels une stabilisation est apparue ou encore des points pour lesquels on distingue une augmentation puis une diminution significative. Enfin, quelques points dont l'évolution des teneurs en nitrate tendait à la baisse montrent, sur la dernière décennie analysée, une inversion de cette tendance qui repart à la hausse. L'Illustration 25 montre les résultats de synthèse des tendances Mann-Kendall sans distinction entre les deux périodes de regroupement des décennies non chevauchantes.

Les fortes conditions nécessaires à l'exercice de synthèse expliquent que sur les 2 975 chroniques de plus de dix données disponibles pour le traitement statistique de Mann-Kendall, seules 145 ont pu être codées de la sorte. On retrouve sur l'Illustration 25 l'homogénéité des comportements par zone homogène déjà révélée par l'analyse par décennie. Les secteurs de la Beauce, du Centre de la Bretagne et dans une moindre mesure du sud de la Haute Vienne ont des tendances d'évolution des concentrations en nitrate à la hausse continue depuis 1970 alors qu'il y a eu manifestement une inversion de tendance pour l' « arc » ouest, sud et est de la Bretagne, pour les

formations jurassiques des Deux-Sèvres et de la Vienne et pour quelques points dans les formations cristallines du Massif Central, au nord du département de la Haute Vienne.

L'application du test de Mann-Kendall par périodes plutôt que sur la période globale permet donc de discriminer des comportements différents à l'échelle du bassin avec des secteurs où l'augmentation des teneurs semble se poursuivre (centre et nord-est de la Bretagne, nord du bassin Loire-Bretagne au centre de la Beauce) ou à l'inverse des secteurs où la tendance s'est inversée (sud de la Bretagne, marnes du callovo-oxfordien entre Le Mans et Alençon, secteur du Jurassique sous recouvrement autour de Poitiers) et de rares secteurs où l'évolution des teneurs en nitrate nettement orientée à la baisse jusqu'au début des années 90 augmente depuis lors comme c'est le cas autour d'Orléans.

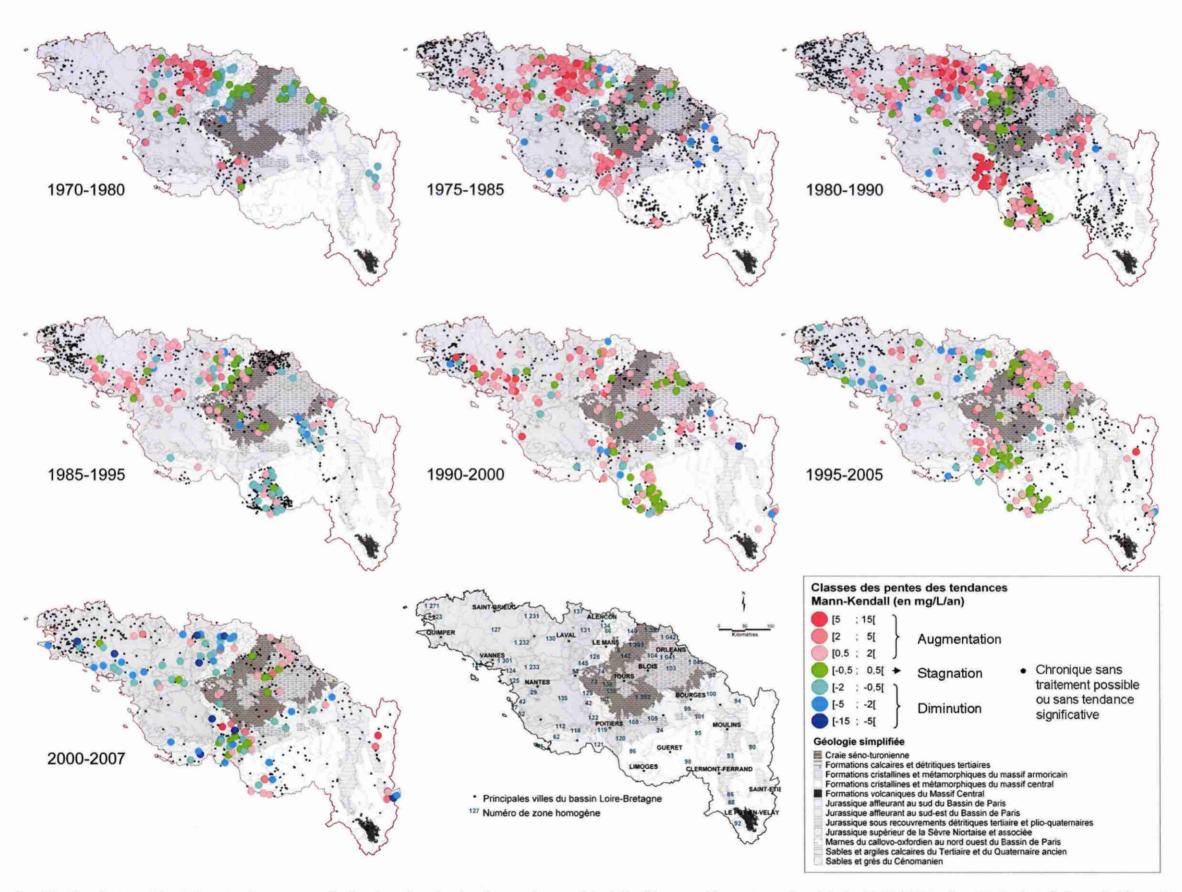


Illustration 23: Tendances d'évolution des teneurs en nitrate et pentes des tendances (en mg/L/an) étudiées par décennie sur la période 1970-2007 suivant le test statistique de Mann-Kendall.

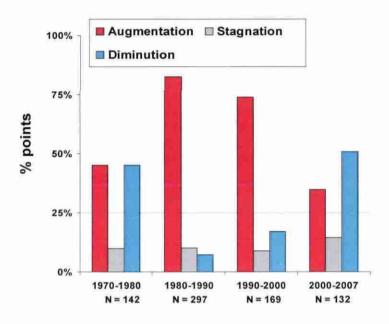


Illustration 24 : Histogramme de répartition des tendances significatives Mann-Kendall pour quatre décennies successives et pour l'ensemble du bassin Loire-Bretagne.

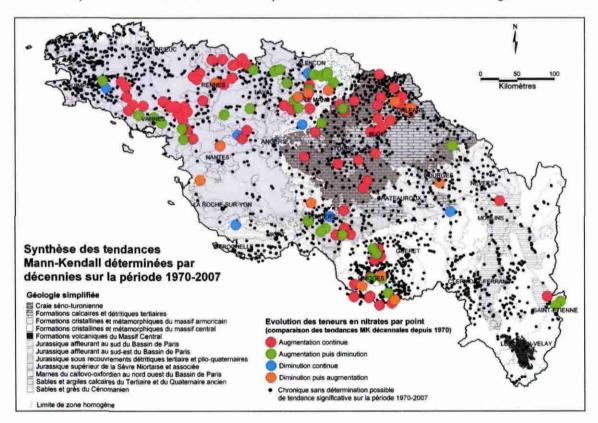


Illustration 25 : Synthèse des tendances Mann-Kendall déterminées par décennie sur la période 1970-2007.

4.3. ESTIMATION DE TENDANCE PAR ZONE

La représentation cartographique des tendances selon le test de Mann-Kendall montre que la répartition n'est pas aléatoire et semble être en adéquation avec le zonage proposé sur la base de critères géologiques, piézométriques et de pressions agricoles.

Ainsi, de façon à utiliser le maximum de données disponibles dans les bases de données mais aussi à avoir une approche spatialisée en complément de l'approche ponctuelle Mann-Kendall, le test régional de Kendall a été utilisé comme l'on fait récemment Frans et Helsel (2005) ou encore Frans (2008). Le principe théorique de la méthode est de créer un « qualitomètre régional virtuel » défini comme le regroupement de plusieurs qualitomètres réels appartenant à une même zone au préalablement définie comme homogène. Les tendances d'évolution déterminées pour chaque qualitomètre virtuel sont donc supposées représentatives de chacune des zones homogènes. D'un point de vue mathématique, le principe du test Kendall régional est très proche de celui du test de Mann-Kendall. Les tendances sont déterminées pour chaque chronique virtuelle en calculant les paramètres τ et S du test de Mann-Kendall (Annexe 2). L'utilisation du test Kendall régional permet alors de déterminer la pente d'une tendance générale d'évolution des concentrations en nitrate (en mg/L/an) sur une zone homogène en créant un réseau de points de mesures qui constitue un qualitomètre régional virtuel.

La base source correspond au regroupement des points extraits des bases de données ONQES, ADES et quelques points supplémentaires récupérés auprès des gestionnaires. Un point de mesure est intégré à cette base lorsqu'il possède au moins une donnée de concentration en nitrate. Les points sélectionnés concernent les aquifères libres du bassin Loire-Bretagne. Cette base de données regroupe 7 352 points au total correspondant à 117 056 valeurs de concentrations en nitrate réparties de 1975 à 2007.

Comme pour le test de Mann-Kendall, les points qui pourraient être sujet à dénitrification ont été exclus. De plus, le test Kendall régional nécessite la création de fichiers d'entrée formatés. Le pas de temps du traitement statistique régionalisé étant obligatoirement l'année, des moyennes annuelles ont été réalisées pour les chroniques qui possèdent des mesures pluriannuelles. Enfin, afin de garder une certaine cohérence avec le traitement statistique de Mann-Kendall, seules les chroniques possédant au minimum 10 années de mesures ont été utilisées pour réaliser le test régional de Kendall. 1 738 points répondent à ces critères cumulant ainsi 26 058 valeurs de concentrations en nitrate. Ces valeurs correspondent, soit à une donnée brute mesurée dans l'année, soit à une moyenne annuelle de plusieurs concentrations mesurées dans la même année. Il est nécessaire d'avoir au minimum 5 chroniques pour pouvoir constituer un qualitomètre virtuel, cette valeur étant choisie arbitrairement.

Par zone, le test régional de Kendall a été appliqué d'abord pour la période globale allant de 1975 à 2007 (Illustration 26) puis pour deux sous-périodes 1975-1993 et 1995-2007 (Illustration 27 et Illustration 28). Afin de compléter la détermination des tendances, les teneurs moyennes en nitrate en fin de période d'analyse et pour chacune des zones renseignées sont présentées sur les mêmes illustrations. On

notera que l'année 1994 n'est pas représentée car il n'existe pas de donnée pour cette année. Ainsi 31 zones homogènes sur les 99 définies possèdent suffisamment de points d'eau (dont les chroniques en nitrate répondent aux critères précédemment exposés) pour faire l'objet d'une détermination de tendance régionale d'évolution des concentrations en nitrate.

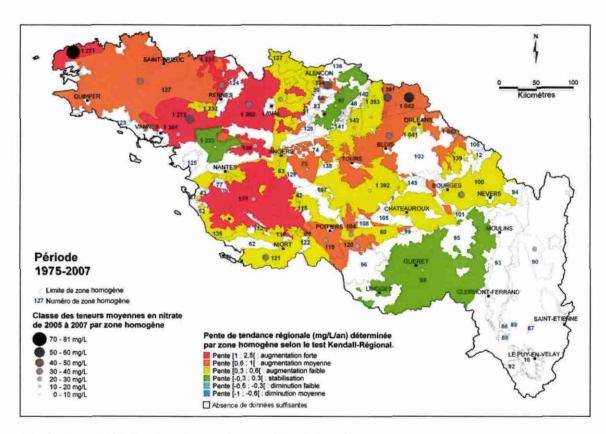


Illustration 26 : Estimation des tendances d'évolution des concentrations en nitrate par zone sur la période 1975-2007 suivant le test Kendall-régional

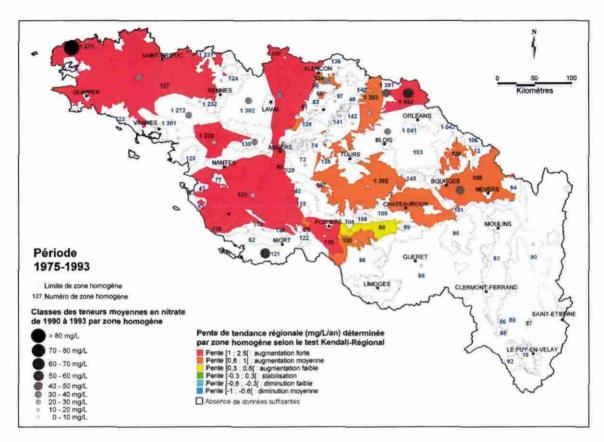


Illustration 27 : Estimation des tendances d'évolution des concentrations en nitrate par zone sur la période 1975-1993 suivant le test Kendall-régional

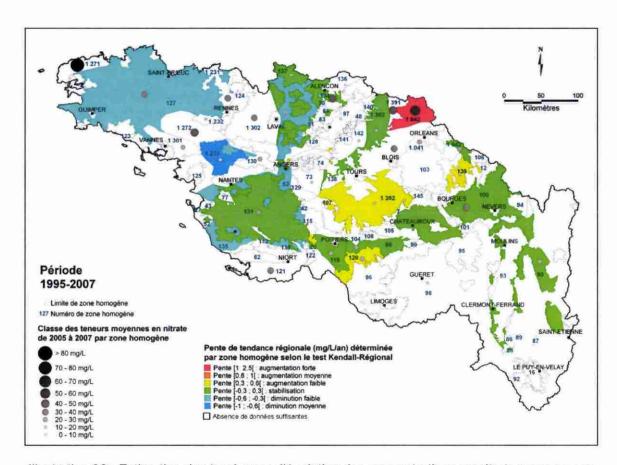


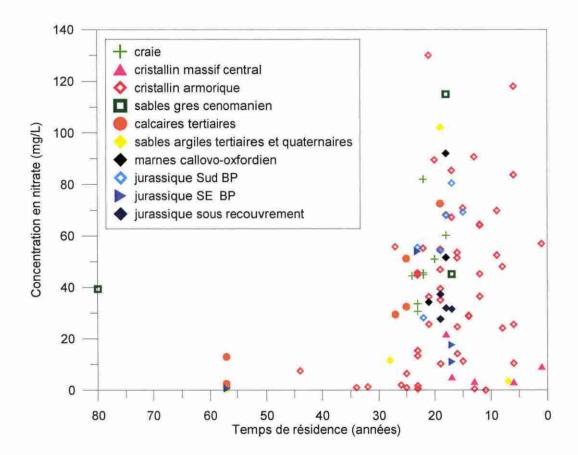
Illustration 28 : Estimation des tendances d'évolution des concentrations en nitrate par zone sur la période 1995-2007 suivant le test Kendall-régional

Outre, la détermination d'une tendance augmentation ou diminution ou au contraire la mise en évidence de l'absence de tendance, état que l'on peut assimiler à une stabilisation des teneurs ou à des fluctuations importantes à court pas de temps, le test de Kendall régional permet d'estimer l'importance de la variation par année. Ainsi, sur la période globale 1975-2007, des augmentations moyennes de concentration par zone pouvant atteindre 1 mg/L/an et plus ont été identifiées notamment à la pointe ouest et au centre de la Bretagne (zone 1 271) et suivant une ligne nord-sud de Rennes vers Niort (zones 1 231, 1 272, 130, 1 301, 1 302 et 131). Le découpage temporel de l'analyse permet d'affiner ces constatations, les fortes augmentations étant essentiellement expliquées par les fortes pentes croissantes de la période 1975-1993 pour la presque totalité des zones analysées. Sur la période 1995-2007 par contre, seuls les secteurs au centre de la Beauce (zone 1 042) et de façon moins importante les zones 120, 139 et 1 392 (formations jurassiques au sud-est de Poitiers et craie séno-turonienne de Sologne respectivement) ont une tendance régionale à l'augmentation, le reste des zones renseignées montrant plutôt une stabilisation voire une diminution des concentrations en nitrate (Illustration 28). Il est vrai qu'un nombre important de zones n'ont pu bénéficier du traitement Kendall-régional sur la période 1995-2007 faute d'un nombre suffisant de points possédant des valeurs de concentration sur cette période.

4.4. CROISEMENT AVEC LES DONNEES DE DATATION

L'identification de comportements homogènes au sein des zones définies sur la base de la piézométrie, de la lithologie et de la pression ayant été réalisé, il est proposé de comparer les âges obtenus à l'aide du tritium et des CFC avec les concentrations en nitrate observées lors de la datation. Seules les datations obtenues avec le modèle piston ou le modèle exponentiel peuvent être interprétées simultanément en faisant l'approximation que les informations obtenues sont tout à fait comparables ce qui n'est pas rigoureusement vrai. De plus certains points n'ayant pas pu être datés, seuls 109 points peuvent être considérés. L'Illustration 29 montre que pour ces 109 points, globalement les concentrations en nitrate les plus importantes concernent les eaux les plus récentes. Toutefois le nuage de points est assez dispersé et il est un peu difficile d'établir une relation stricte même par grand ensemble géologique.

Pour essayer de mettre plus clairement en évidence des relations entre le temps de résidence et la concentration en nitrate, l'unité « zone » homogène (basée sur la géologie, la piézométrie et la pression anthropique) est retenue comme échelle de travail (Illustration 30). Si les relations se dessinent mieux, peu de zones peuvent être réellement décrites du fait du faible nombre de points datés par zone.



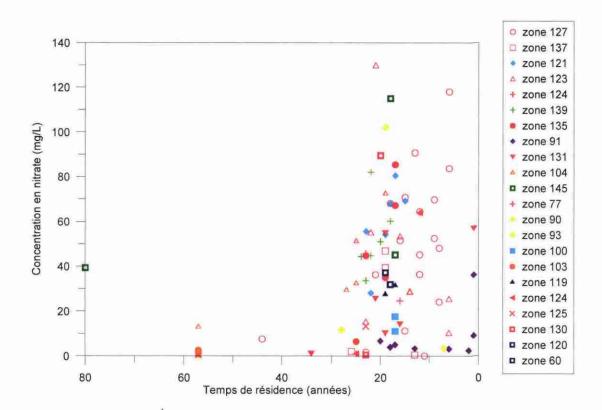


Illustration 29 : Concentrations en nitrate vs. temps de résidence estimé pour 109 points classés par type géologique (données avril 2007)

Illustration 30 : Concentrations en nitrate vs. temps de résidence par zone homogène (géologie, piézométrie, pression anthropique - données avril 2007).

De façon à faciliter la lecture, un zoom a été fait sur les zones présentant les résultats les plus tranchés (Illustration 31). Le graphe de gauche correspond aux aquifères bretons (socle et cristallin). Les zones 127, 137 et 135 montrent très clairement une relation concentrations en nitrate/temps de résidence. La zone 131 semble montrer ce même genre de relation mais un point très récent semble indiquer une diminution des teneurs pour les dernières années. Vu le faible nombre de point, il est difficile de conclure en terme d'inversion de tendance. Pour la zone 123, les données semblent plus dispersées sans réelle logique. Il est possible que ce résultat soit lié à la définition même de la zone 123 qui est en fait un ensemble de zones très dispersées en Bretagne. Hors de la Bretagne, graphe de droite (Illustration 31), les formations volcaniques du Massif Central (zone 91) ne montre pas de relation claire entre l'âge et la concentration en nitrate vraisemblablement car la pression anthropique est faible (pas de contamination quelque soit l'âge). Pour des zones de craie (zone 139), de calcaires détritiques (zone 104) et jurassiques (zone 121), les plus fortes contaminations sont clairement observées pour les eaux les plus récentes.

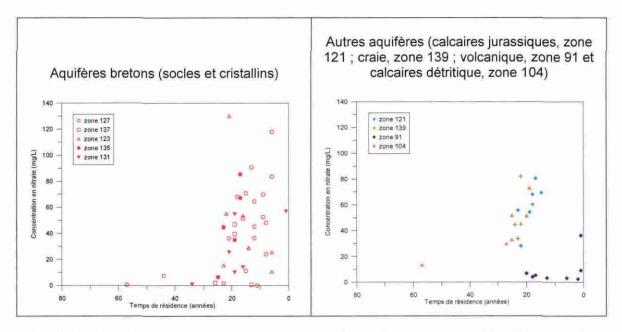


Illustration 31 : Concentrations en nitrate vs. temps de résidence par zones (données de avril 2007)

4.5. RELATION PIEZOMETRIE-NITRATES

4.5.1. Approche théorique

La détermination de tendances à la hausse ou à la baisse des concentrations en nitrate est une phase importante de l'étude des transferts de ces polluants vers les eaux souterraines. Seulement, les causes de ces évolutions restent encore indéterminées. Même s'il paraît évident que les variations de pression agricole, et donc d'apports de nitrate dans le sol, représentent un facteur important qui explique les tendances observées, il semblerait que ce ne soit pas le seul ou qu'il ne soit pas nécessairement le facteur principal. Ainsi, Rusjan et al. (2007) et Howden et Burt (2008) entre autres, ont observé des variations saisonnières des concentrations en nitrate pour des sites aux contextes géologiques et de pressions agricoles divers. Ces observations ont été faites au niveau de sources ou dans des aquifères superficiels affectés de manières différentes par les activités agricoles. Les auteurs ont montré des augmentations des teneurs en nitrate dans les sources corrélées, pour certaines, avec les montées de crues tandis que dans certains aquifères superficiels, des augmentations de teneurs en nitrate sont systématiquement observées en période de recharge. De la même manière, Baran et al. (2006) ont observé des corrélations (positives ou négatives suivant les sites) entre l'évolution des concentrations en nitrate et l'évolution des niveaux piézométriques dans des nappes d'eaux superficielles. Une corrélation positive signifie que la teneur en nitrate dans l'aquifère augmente lorsque le niveau d'eau augmente et inversement pour une corrélation négative. Plusieurs

hypothèses sont proposées pour expliquer ces relations toutes très dépendantes des caractéristiques de l'aquifère en terme de lithologie, d'épaisseur de zone non saturée et de pression agricole. Dans les aquifères crayeux libres de la région Champagne Ardennes par exemple, les auteurs ont noté une corrélation positive pour les secteurs ayant une épaisseur de zone non saturée élevée (> 15 m) alors qu'il n'existe pas de corrélation pour les secteurs à zone non saturée peu épaisse (< 5 m). Ce phénomène pourrait être expliqué, soit par des processus d'infiltration différents suivant les zones, soit par la mise en solution de nitrate en quantité différente lorsque le niveau remonte dans des niveaux à teneurs en nitrate différentes ou soit par une participation à la recharge de l'aquifère d'eau du sol plus concentrée en nitrate variable dans le temps. Il est à noter par ailleurs que la minéralisation dans le sol varie saisonnièrement sous la dépendance des conditions climatiques et des pratiques culturales (Debrewer et al., 2008).

Les tendances déterminées préalablement par les méthodes Mann-Kendall et Kendall régional renseignent sur les évolutions à long terme des concentrations en nitrate dans les aquifères superficiels du bassin Loire-Bretagne mais l'existence ou l'absence de variations saisonnières n'est pas révélée par ces traitements statistiques. Afin d'isoler les chroniques qui possèdent des fluctuations saisonnières des concentrations en nitrate, une analyse statistique a été entreprise en suivant la même méthodologie que pour le traitement des chroniques de piézométrie (§ 3.1.2). Pour le calcul des variogrammes expérimentaux, seules les chroniques de plus de 30 données nitrate ont été sélectionnées. Ainsi, 1 069 points de suivi qualité ont pu être analysés. Les données de concentrations en nitrate étant généralement moins nombreuses et moins continues que les données de piézométrie, l'ajustement théorique des variogrammes expérimentaux a été adapté à la structure particulière de ces données d'entrée. La formule d'ajustement théorique $\eta(t)$ est alors de la forme suivante :

$$\eta(t) = C_0 + C_1 \left[\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{t}{A_1} \right) - \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{t^3}{A_1^3} \right) \right] + \varpi \cdot t^{\alpha}$$

Cette équation comporte :

- une partie C₀ représentant l'effet pépite,

- une partie $C_1 \cdot \left[\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{t}{A_1} \right) - \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{t^3}{{A_1^3}} \right) \right]$ de type sphérique où C_1 représente la

valeur de palier et A_1 la portée. On considère cette formule vraie tant que $t < A_1$; au-delà, le deuxième membre de la partie sphérique égale 1 et C_1 reste constant pour $t > A_1$.

Une partie $\omega \cdot t^{\alpha}$ de type puissance. L'ajustement peut être linéaire en prenant $\alpha = 1$.

Contrairement aux chroniques piézométriques, les chroniques nitrate ne s'organisent pas nécessairement selon une structure cohérente, les valeurs pouvant s'enchaîner de façon chaotique et désordonnée. Dans ce cas particulier, les variogrammes expérimentaux s'expriment avec un fort effet pépite qu'il est possible d'estimer avec le

membre C_0 de la formule d'ajustement théorique $\eta(t)$. La deuxième partie de l'équation d'ajustement est celle qui exprime le caractère périodique de la structure des données, la périodicité du signal pouvant être approchée grâce à la valeur de la portée A_1 . En effet, pour les variogrammes qui s'expriment majoritairement suivant C_1 , une portée inférieure à 360 jours indique une périodicité du signal importante avec un cycle inférieur à l'année. Ces chroniques nitrate présentent alors des variations saisonnières qui nous intéressent ici tout particulièrement. La troisième partie de la formule d'ajustement théorique correspond à la dérive du variogramme. Une chronique dont le variogramme s'exprime majoritairement selon ce troisième membre possède vraisemblablement une tendance d'évolution pluriannuelle qui prend le pas sur les variations saisonnières.

Comportement	<i>C₀</i> (% var)	<i>C</i> ₁ (% var)	A₁ (jour)	Pente = $\frac{\boldsymbol{\varpi} \cdot t_j^{\alpha} - \boldsymbol{\varpi} \cdot t_i^{\alpha}}{t_{j-i}}$	Nbre chroniques
Pépitique	> 50 %	Ind.	Ind.	Ind.	274
Forte dérive, composante cyclique faible	≤ 50 %	≤ 40 %	Ind.	≥ 0,04	129
Dérive importante, composante cyclique importante	≤ 50 %	≥ 40 %	Ind.	≥ 0,02	87
Composante cyclique à court terme dominante, faible dérive	≤ 50 %	≥ 40 %	≤ 360	< 0,02	122
Composante cyclique à long terme dominante ; faible dérive	≤ 50 %	≥ 40 %	> 360	< 0,02	207

Illustration 32 : Tableau de sélection des variogrammes des chroniques nitrate (Ind.=Indifférent).

Le but de l'analyse statistique est de différencier les chroniques à fort effet de pépite et variations aléatoires, des chroniques qui se structurent selon un cycle saisonnier et celles dont la dérive pluriannuelle est prépondérante. Seulement, les chroniques nitrate

se structurent la plupart du temps selon ces trois comportements en proportion variable. Des tests de classification ascendante hiérarchique (CAH) ont montré les limites de cette méthode pour discriminer les comportements précités. Pour ce type particulier de chroniques, un classement manuel par étape des paramètres des variogrammes théoriques permet de meilleurs résultats que le classement automatisé de type CAH. Les variogrammes des chroniques nitrate sont classés en 5 groupes selon les modalités présentées dans l'Illustration 32. Les paramètres C_0 et C_1 sont exprimés en pourcentage de la variance, la portée A_1 est en jours et la pente correspond à l'augmentation de la valeur du troisième membre de l'équation d'ajustement théorique $\eta(t)$ sur la durée du variogramme.

Cette classification reprend globalement les mêmes comportements identifiés avec l'analyse des chroniques piézométriques. Elle permet de caractériser 819 chroniques sur un total de 1 069. Les 250 variogrammes restant n'entrent dans aucune des catégories définies par l'Illustration 32. Ces chroniques ne présentent pas de comportement bien individualisé mais s'expriment en proportion équivalente suivant les trois membres de l'équation d'ajustement théorique. L'Illustration 33 montre la répartition spatiale des cinq grands types de variogrammes définis à partir des chroniques nitrate.

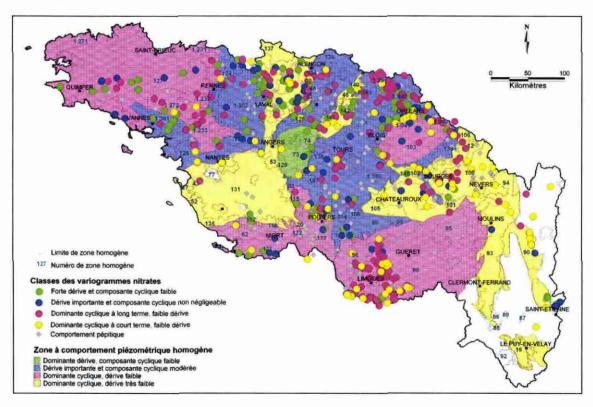


Illustration 33 : Répartition spatiale des 5 types de variogrammes établis à partir des chroniques nitrate et zones à comportement piézométrique homogène

La répartition spatiale des variogrammes nitrate n'est cohérente avec la répartition des variogrammes piézométriques que pour certaines zones particulières. Autour de

Limoges, en zones homogènes 90 et 95, la dominante cyclique est bien marquée dans l'évolution des chroniques nitrate comme c'est le cas pour l'évolution de la piézométrie. Cette cohérence entre les évolutions piézométriques et les concentrations en nitrate se retrouve le long d'une ligne fictive Saint-Etienne - Nevers - Châteauroux (zones 90, 94, 100 et 145) où le comportement cyclique est clairement prédominant. A l'ouest de la Bretagne, en zones 1 231, 1 232, 1 233 et 1 272, la dominante cyclique à long terme domine, suivant ainsi le comportement piézométrique général rencontré dans ces zones. Par contre, sur le reste du bassin Loire Bretagne, la répartition des variogrammes nitrate est plus aléatoire de sorte qu'il est difficile de construire des zones à «comportement nitrate» homogène. Cette constatation suggère que l'évolution des concentrations en nitrate est guidée par un nombre important de paramètres se rajoutant à la piézométrie et dont l'impact sur les chroniques peut varier d'un secteur à un autre. L'étude de la relation entre les évolutions des concentrations en nitrate et l'évolution du niveau piézométrique doit donc débuter par une analyse locale des possibles corrélations. Seulement, il n'existe pas de méthodologie précise développée pour l'étude régionalisée des corrélations entre des chroniques de dimensions différentes, enregistrées à pas de temps différents et dont on suspecte un déphasage possible entre les signaux.

Le choix s'est donc ici orienté sur le traitement d'exemples ponctuels, choisis dans des zones où les variogrammes piézométriques et nitrate présentent une structure similaire. L'objectif principal est de tester et de proposer une méthodologie d'étude des corrélations entre la piézométrie et l'évolution des concentrations en nitrate en se basant sur des situations expérimentales précises. L'exercice vise à qualifier et à quantifier la corrélation entre les chroniques à l'échelle saisonnière et pluriannuelle, tout en s'intéressant au déphasage qui peut exister entre les deux signaux. Cette méthodologie pourrait être développée et appliquée dans des contextes différents de l'étude présentée dans ce rapport.

Les couples « piézomètre-qualitomètre » sont tout d'abord sélectionnés spatialement selon des critères géologiques (même aquifère capté par les deux points), de proximité (distance entre les points inférieure à 15 km), de concordance temporelle des chroniques (chevauchement supérieur ou égal à 10 ans) et de qualité des chroniques (nombre de mesures suffisant et pas de temps le plus régulier possible). La sélection spatiale est réalisée grâce à un système d'information géographique (logiciel SIG MapInfo Professional® 8.5); les autres étapes de la sélection étant réalisées grâce à un logiciel de traitement de base de données (Microsoft ACCESS®). 344 doublets ont ainsi pu être créés répartis de façon très inégale sur le bassin Loire-Bretagne. De nombreux piézomètres sont sollicités plusieurs fois pour la création des doublets et une vérification manuelle de l'aquifère capté est indispensable tant que l'ensemble des points des réseaux de suivi ne sont pas validés sur ce critère. Le pas de temps choisi pour l'analyse est le mois. L'exercice commence donc par un traitement sur les données brutes afin de faire des moyennes mensuelles de piézométrie et/ou de concentration en nitrate lorsque cela est nécessaire. Les variables x et y sont ensuite

centrées réduites ($DCR(x) = \frac{x - \overline{x}}{\sigma_x}$) afin de les rendre adimensionnelles et de faciliter

la représentation graphique. Le calcul du coefficient de corrélation (ou coefficient de

Pearson) ρ_{xy} permet de quantifier l'intensité de la liaison entre les deux signaux. La formule mathématique du coefficient de corrélation ρ_{xy} est la suivante :

$$\rho_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \cdot \sigma_y} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \overline{x}) \cdot (y_i - \overline{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \overline{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{N} (y_i - \overline{y})^2}}$$

Avec

- x_i et y_i : individus des variables X et Y (piézométrie et concentration en nitrate)
- \overline{x} et \overline{y} : moyennes respectives des variables X et Y
- σ_{xy} : covariance de X et Y
- σ_x et σ_y : variances respectives de X et Y

Le coefficient ρ_{xy} varie de -1 à 1. Il est égal à 1 dans le cas où l'une des variables est fonction affine croissante de l'autre variable et égal à -1 dans le cas où la fonction affine est décroissante. Les valeurs intermédiaires renseignent sur le degré de dépendance linéaire entre les deux variables. Plus le coefficient est proche des valeurs extrêmes -1 et 1, plus la corrélation entre les variables est forte ; on emploie simplement l'expression « fortement corrélées » pour qualifier les deux variables. Une corrélation égale à 0 signifie que les variables sont linéairement indépendantes. L'avantage de la méthode repose sur la possibilité de calculer la corrélation entre deux signaux même si toutes les dates ne sont pas renseignées par l'une ou l'autre des variables. Si un « trou » affecte l'une des deux chroniques au temps i, le couple $(x_i; y_i)$ n'est alors pas pris en compte dans le calcul. En revanche, le coefficient de corrélation est extrêmement sensible à la présence de valeurs aberrantes ou extrêmes dans l'ensemble de données (valeurs très éloignées de la majorité des autres, pouvant être considérées comme des exceptions). Les chroniques peuvent être plus ou moins corrélées à très court terme, à l'échelle saisonnière ou bien simplement sur les tendances pluriannuelles. Afin de rendre compte de ces possibles différences, le calcul du coefficient de corrélation est tout d'abord calculé sur les données brutes, puis sur les moyennes mobiles à 6 mois qui rendent compte des variations saisonnières et enfin sur les moyennes mobiles à 1 an qui transcrivent essentiellement les variations pluriannuelles des signaux.

4.5.2. Exemple 1 : corrélation des signaux à court terme

Le premier exemple traité concerne la zone homogène 1 233 située à l'Est de la Bretagne caractérisée par un comportement piézométrique de type cyclique et faible dérive pluriannuelle. Les points formant le doublet sont le piézomètre 04513X0085 et le qualitomètre 04513X0007 distants de 0,69 km. Ils captent tous les deux les formations calcaires de l'Oligocène. Le variogramme du qualitomètre est de type cyclique avec

une portée de 180 jours, soit des variations à court terme. L'Illustration 34 permet de comparer l'évolution des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique en données centrées réduites (DCR), en moyenne mobile 6 mois et 1 an sur la période de chevauchement des deux chroniques (d'octobre 1998 à septembre 2005). Le coefficient de corrélation est de 0,77 pour les données brutes, 0,90 pour les moyennes mobiles 6 mois et 0,91 pour les moyennes mobiles 1 an. La corrélation entre les deux signaux est positive, la valeur de ρ_{xy} exprimant une corrélation assez forte pour les données brutes. La très forte corrélation positive des deux moyennes mobiles 6 mois montre que l'évolution à court terme des teneurs en nitrate est étroitement liée à celle du niveau piézométrique. La tendance pluriannuelle de l'évolution piézométrique est aussi très bien reprise par le signal nitrate.

La tendance régionale d'évolution des teneurs en nitrate déterminée par la méthode Kendall régional montre, dans la zone 1 233, une nette tendance à la baisse sur la période 1995-2005. Or l'Illustration 34 c), moyenne mobile sur 12 mois, montre que le niveau piézométrique diminue de manière importante depuis l'année 2001, évolution corrélée avec les nitrates qui suivent cette tendance de manière synchrone. Il n'y a en effet pas de déphasage entre les signaux que ce soit à court ou à long terme. Dans un cas comme celui-ci, il est alors possible de se demander si la pression agricole a diminué dans le secteur ou si la baisse des nitrates est surtout attribuable à la baisse du niveau piézométrique. Cette question revêt toute son importance en terme prévisionnel : en effet si la pression agricole a notoirement baissé, une remontée du niveau piézométrique ne devrait pas avoir de conséquence sur la tendance à la baisse des concentrations en nitrate. Mais si, dans le cas contraire, la pression agricole est restée la même depuis 2001, alors on peut s'attendre à une remontée des concentrations en nitrate si le niveau piézométrique venait à remonter.

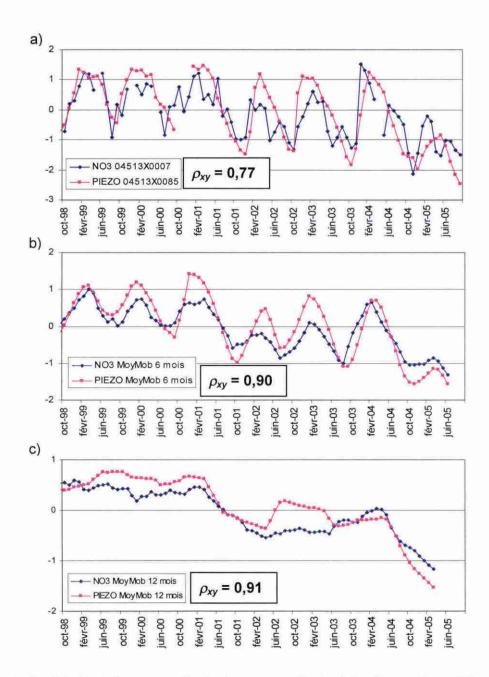


Illustration 34 : Evolution comparée des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique de la zone homogène 1 233 en DCR (a), moyenne mobile 6 mois (b) et moyenne mobile 1 an (c)

4.5.3. Exemple 2 : corrélation des signaux à long terme

Le deuxième exemple présenté concerne la zone 1 042, localisée au nord d'Orléans en région de Beauce, caractérisée par un comportement piézométrique de type dérive avec une composante cyclique non négligeable.

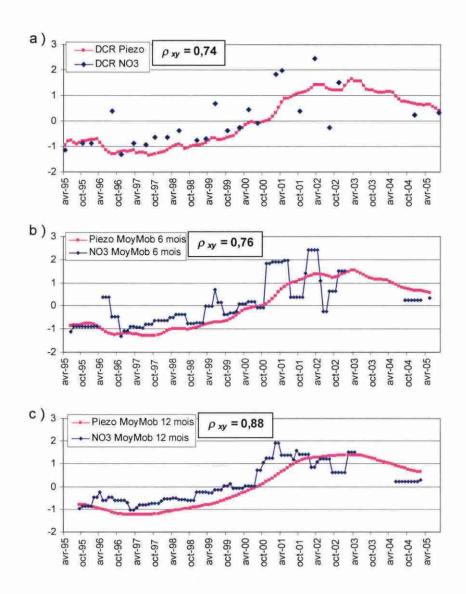


Illustration 35 : Evolution comparée des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique de la zone homogène 1 042 en DCR (a), moyenne mobile 6 mois (b) et moyenne mobile 1 an (c)

Cette zone est caractérisée par une dégradation importante de la qualité des eaux souterraines vis-à-vis des nitrates depuis les années 70 montrée par le test Kendall régional (Illustration 25). Les points sélectionnés pour l'analyse sont le piézomètre 03276X0009 et le qualitomètre 03276X0005 distants de 1,71 km et captant tous les deux les calcaires miocènes de l'Orléanais. La période d'analyse s'étend d'avril 1995 à août 2005. Le variogramme nitrate est de type dérive avec une composante cyclique à long terme non négligeable. La fréquence de mesures est ici assez faible (2 prélèvements par an maximum et souvent 1 mesure par an) de sorte qu'il est difficile de décrire des variations saisonnières dans le signal nitrate. L'Illustration 35 montre l'évolution des teneurs en nitrate et de la piézométrie sur la période d'analyse en DCR, moyenne mobile 6 mois et moyenne mobile 1 an. Les comportements déterminés à partir des variogrammes sont bien identifiés avec une tendance globale à

l'augmentation et une cyclicité dont la période semble s'établir sur plus de dix ans pour les deux signaux. Contrairement à l'exemple traité précédemment, le coefficient de corrélation s'améliore nettement lorsque l'on passe de l'analyse des fluctuations saisonnières ($\rho_{xy} = 0.76$) à l'analyse pluriannuelle ($\rho_{xy} = 0.88$). Ce résultat est expliqué par une grande sensibilité des concentrations en nitrate à l'évolution pluriannuelle de la piézométrie sans qu'il n'y ait de déphasage. La corrélation positive des deux signaux à long terme laisse penser qu'il existe une relation de cause à effet entre les variations piézométriques et la réponse des concentrations en nitrate de l'aquifère. Il est en revanche difficile d'analyser des possibles corrélations à court terme en raison du pas de temps de mesure des concentrations en nitrate trop important. Ce cas de figure est rencontré très fréquemment lorsque l'on travaille sur des chroniques de qualité.

4.5.4. Exemple 3 : signaux déphasés

Le troisième exemple présenté montre des signaux déphasés dans le temps (Illustration 36). Il concerne la zone homogène 143, représentée par les marnes du Callovo-Oxfordien au nord-ouest du Bassin de Paris avec un comportement piézométrique de type cyclique à très faible dérive. Le doublet est constitué du piézomètre 03577X0012 et du qualitomètre 03577X0001 distants de 2,5 km et qui captent tous les deux les calcaires du Dogger supérieur. Le variogramme de la chronique nitrate est de type cyclique (C1 = 70 %) avec une portée assez longue de 3 420 jours exprimant des variations à long terme. Comme pour l'exemple précédent, l'analyse est limitée par le pas de temps de mesure des concentrations en nitrate qui, dans la première période de la chronique (de février 1995 à février 1999) est trop important pour pouvoir décrire des variations saisonnières.

L'Illustration 36 montre l'évolution des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique pour le doublet en DCR, moyenne mobile 6 mois et moyenne mobile 1 an. La période d'analyse s'étend de février 1995 à février 2002 bien qu'il y ait une lacune importante de données nitrate entre novembre 1995 et novembre 1998. Le coefficient de corrélation est de 0,52 pour les données brutes et s'améliore lorsque le calcul est réalisé sur les moyennes mobiles 6 mois ($\rho_{xy} = 0,72$). Ce sont les tendances pluriannuelles qui sont le plus fortement corrélées avec $\rho_{xy} = 0,88$ pour les moyennes mobiles 1 an. Pour ce doublet, ce sont les tendances à long terme qui sont le plus fortement corrélées même si, visuellement, il semblerait que les variations saisonnières de piézométrie soient bien marquées dans le signal des concentrations en nitrate. Les deux signaux semblent seulement déphasés avec un retard de la réponse en nitrate aux variations de piézométrie.

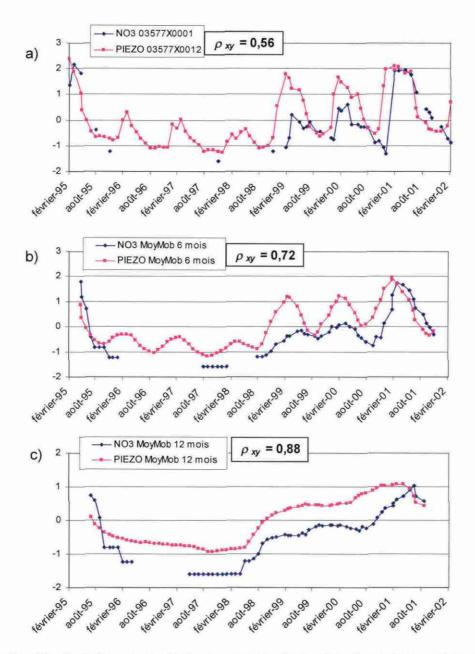


Illustration 36 : Evolution comparée des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique de la zone homogène 143 en DCR (a), moyenne mobile 6 mois (b) et moyenne mobile 1 an (c)

Le déphasage peut être estimé en faisant « glisser » les deux signaux l'un par rapport à l'autre et en recalculant, pour chaque pas de temps (1 mois), la valeur du coefficient de corrélation. Cette technique reprend l'idée du calcul du variogramme et permet de trouver la valeur de déphasage pour laquelle les signaux sont le plus fortement corrélés. L'Illustration 37 montre les étapes de cet exercice. L'optimum de corrélation est obtenu pour un décalage temporel de 2 mois entre les deux chroniques. Cette durée pourrait correspondre au temps de réponse de l'aquifère en terme de transfert de nitrate à la nappe, ce délai montrant la différence qu'il existe entre le temps de

réponse en transfert d'énergie de la nappe (piézométrie) et le temps de transfert des solutés (nitrate).

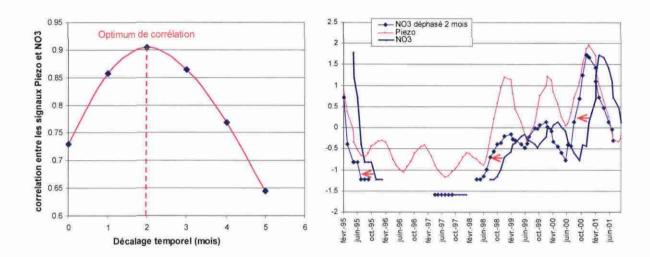


Illustration 37 : Evolution de la corrélation entre les signaux de piézométrie et de concentrations en nitrate en fonction du décalage temporel entre les chroniques

4.5.5. Exemple 4 : absence de corrélation

Le doublet formé par le piézomètre 06143X0011 et le qualitomètre 06142X0010. distants de 4,8 km l'un de l'autre et localisés tous les deux dans la zone homogène 120, montre un autre type de relation possible entre la piézométrie et les concentrations en nitrate (Illustration 38). La zone 120 est localisée au sud-est de Poitiers dans les formations sédimentaires du Jurassique sous recouvrements détritiques tertiaires et plio-quaternaires. La pression agricole dans la zone est forte et le comportement piézométrique est du type dérive dominante avec composante cyclique non négligeable. Le variogramme expérimental du qualitomètre 06142X0010 a été ajusté avec une fonction théorique de type forte dérive et composante cyclique faible ($C_0 = 30 \%$; $C_1 = 30 \%$ et pente = 0,12). L'Illustration 38 permet de rendre compte de l'évolution conjointe de la piézométrie et des concentrations en nitrate sur la période qui s'étend de mars 1997 à juillet 2006 en DCR, moyenne mobile 6 mois et moyenne mobile 1 an. La valeur de ρ_{xy} pour les données brutes est faible et montre une corrélation négative entre les deux signaux. Cette valeur peut être le reflet, soit d'un déphasage entre les signaux égal à la demi-période d'un cycle, soit une réelle corrélation négative entre les signaux comme l'ont déjà observé Baran et al. (2006) dans certains secteurs de la craie de Champagne-Ardenne. Les évolutions observées depuis mai 2005 laissent penser que les concentrations en nitrate sont effectivement corrélées négativement avec la piézométrie. Le traitement par moyennes mobiles ne permet pas d'améliorer la valeur du coefficient de corrélation, le signal des concentrations en nitrate, contrairement à celui de piézométrie, ne présentant que très peu de fluctuations saisonnières. Ces résultats doivent être pris au conditionnel en

raison de la grande complexité géologique de la zone. Il est en effet possible que le choix du doublet ne soit pas judicieux, les deux points de mesure pouvant être séparés par une discontinuité hydrogéologique (faille par exemple) ou pouvant ne pas capter exactement le même aquifère. On voit bien ici que l'exercice nécessite de bien informer tous les points et de bien contraindre l'hydrogéologie de la zone étudiée.

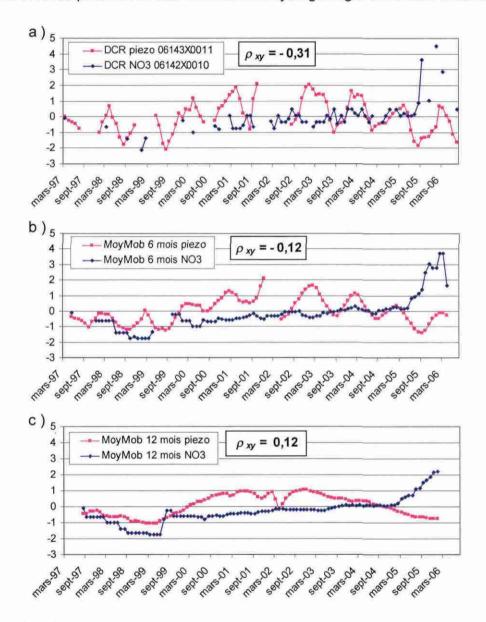


Illustration 38 : Evolution comparée des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique de la zone homogène 120 en DCR (a), moyenne mobile 6 mois (b) et moyenne mobile 1 an (c)

Un autre cas de figure peut engendrer une absence de corrélation ou une corrélation qui n'est pas significative (Illustration 39). En Bretagne par exemple, aucun doublet ne répond aux critères de sélection définis en 4.5.1. Des chroniques piézométriques et de concentrations en nitrate existent mais il est impossible de trouver un piézomètre et un

qualitomètre distants de moins de 15 km avec une période chevauchante de mesure de plus de dix ans. Le doublet qui dispose de la plus longue période de mesure chevauchante en Bretagne (seulement 2 années) est constitué par le piézomètre 02796X0044/PZ et le qualitomètre 03144X0044 distants de 13 km tout de même. Ces points sont localisés en zone homogène 127, au centre de la Bretagne dans les formations cristallines et métamorphique du Massif Armoricain à 30 km environ au sud de Saint-Brieuc. L'Illustration 39 montre l'évolution de la piézométrie et des concentrations en nitrate en DCR, moyenne mobile 6 mois et moyenne mobile 1 an pour ces deux points et sur la période durant laquelle sont disponibles à la fois les mesures de piézométrie et les mesures de concentration en nitrate.

L'étude de la corrélation de ces signaux est très hasardeuse en raison des faibles fréquences de mesure et de la faible durée de chevauchement des chroniques. De plus, très peu de mois sont renseignés simultanément sur la piézométrie et les concentrations en nitrate de sorte que le calcul du coefficient de corrélation des données brutes n'est réalisé qu'à partir de 4 mois seulement. La valeur de la corrélation n'est donc pas significative. La réalisation de moyennes mobiles à 6 mois ou 1 an sur ce type de données ne peut pas donner de résultats satisfaisants toujours en raison de la faible fréquence de mesure. Bien que l'analyse visuelle des données brutes des concentrations en nitrate semble montrer une certaine saisonnalité dans les variations, il est impossible de rapprocher ce caractère cyclique des variations de piézométries. La fréquence et la synchronisation des mesures de piézométrie et de qualité sont donc des éléments essentiels qui justifient ou non l'utilisation d'une telle méthodologie pour la détermination de la réactivité des concentrations en nitrate des aquifères face aux fluctuations de piézométrie.

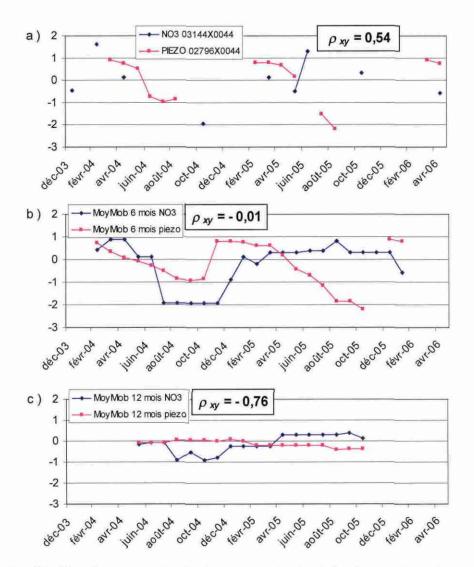


Illustration 39 : Evolution comparée des teneurs en nitrate et du niveau piézométrique de la zone homogène 127 en DCR (a), moyenne mobile 6 mois (b) et moyenne mobile 1 an (c)

D'autres doublets caractéristiques d'autres zones homogènes ont été analysés en suivant la même méthode. Les résultats sont présentés en Illustration 40. Ils montrent la variabilité importante des relations qui peuvent lier les variations des niveaux piézométriques et les concentrations en nitrate. Sur les points analysés, il ne se dégage pas de corrélation entre l'épaisseur de la zone non saturée (ZNS) et la qualité de la corrélation entre les signaux « piézométrie » et « nitrate », comme il n'apparaît pas de lien visible entre le type d'aquifère et les valeurs du coefficient de corrélation.

Zone homogène	Code BSS Piezo	CAH Piezo	Ep ZNS Piezo	Code BSS Qualito	Type Vario	Aquifère	Distance P- Q (m)	Période possible d'analyse	Coef. Correl. Brut	Coef. Correl. (liss. 6 mois)	Coef. Correl. (liss. 12 mois)	Décalage signaux (tps de réponse)
130	04217X0003/ F	2	2.05	04217X0003/ F	Cyclique long terme	Pliocène (calc. coquillers sableux)	0	janv 00 - sept 05	0.58	0.53	0.57	4 mois
143	03577X0012/ PZ13	4	4.39	03577X0001/ P	Cyclique long terme		2480	fév 95 - fév 02	0.56	0.73	0.88	2 mois
124	04518X0042/ PZ8	2	7.7	04514X0006	Cyclique long terme	Oligocène Pliocène (sables rouge de Bretagne)	2179	janv 95 - sept 05	0.30	0.47	0.68	mauvaise corrélation à court terme
134	02873X0005/ PZ6	2	10.33	02877X0003/ F	Cyclique long terme	Dogger Raio	549	avril 95 - avril 02	0.60	0.83	0.97	2 mois
129	03927X0055/ PZ	2	39.72	04243X0007	Dérive et cyclique non négligeable	Cénomanien (sables) et Quaternaire (alluvions)	5330	janv 94 - mai 02	0.36	0.46	0.58	Pas d'optimum
145	03937X0031/ PZ	2	22.81	03937X0002/ PAEP3	Dérive et cyclique non négligeable	Turonien (tuffeau)	4960	juin 93 - déc 02	-0.09	-0.09	-0.14	pas de corrélation
1233	04513X0085/ PZ5	3	2.19	04513X0007	Cyclique court terme	Oligocène (calc.	689	fév 95 - sept 05 oct 98 - sept 05	0.71 0.77	0.67 0.90	0.67 0.91	synchrone synchrone
100	05485X0018/ PZ	3	1.71	05483X0029/ P	Cyclique court terme	Oxfordien	15370		-0.25	-0.09	-0.39	2 à 4 mois
100	04938X0006/ F	3	0.59	04947X0005/ AEP	pépite	sup (calcaires)	22200	fév 95 - mai 04	0.72	0.57	0.60	< 1mois
120	06143X0011/ S	2	9.9	06142X0010/ HY	Forte dérive et composante cyclique faible	Jurassique inf. à moyen (Calcaires et dolomies)	4810	mars 97 - juil 06	-0.31	-0.12	0.12	pas de corrélation
1042	03276X0009/ P	2	16.65	03276X0005	palier	Miocène (calcaires de l'Orléanais)	1710	avril 95 - août 05	0.74	0.76	0.88	Variations saisonières plus marquées dans les nitrates que dans la piézo.
	03276X0057/ P	2	10.78	03276X0004	puissance		1960	avril 95 - nov 02	0.06	0.08	0.25	de 2 à 9 mois

Illustration 40 : Résultats de l'analyse par étape des corrélations entre la piézométrie et les concentrations en nitrate pour quelques zones homogènes du bassin Loire-Bretagne

Toutefois, l'analyse est ici effectuée de manière manuelle, par étapes successives de sélections, de traitements des données brutes et d'analyses statistiques qu'il serait intéressant d'automatiser afin de réduire drastiquement la durée de l'exercice. Les résultats présentés dans l'Illustration 40 ne sont en effet pas assez nombreux pour être représentatifs de l'ensemble des comportements que l'on peut rencontrer sur le bassin Loire-Bretagne et les informations créées par cette analyse des corrélations n'ont qu'une validité très locale. La connaissance de la réactivité des concentrations en nitrate des aquifères face aux fluctuations de piézométrie est pourtant un paramètre important pour la prédiction du devenir de la qualité des eaux souterraines et surtout pour l'interprétation des tendances observées. Une telle étude demanderait à être automatisée et régionalisée afin de traiter un maximum de données disponibles et de proposer une approche régionalisée des relations piézométrie-nitrates. Les premiers tests effectués sur quelques exemples choisis suggèrent l'utilisation en routine de la covariance croisée qui permet d'étudier, sur un ensemble important de doublets, à la fois la qualité de la corrélation entre les signaux et la valeur du déphasage s'il existe. Cette analyse statistique pourrait être codée de la même manière qu'ont été automatisés les ajustements des variogrammes expérimentaux, un travail important de sélection automatique des chroniques devant être réalisé en amont de l'analyse.

L'analyse des corrélations entre les variations de piézométrie et les variations des concentrations en nitrate dans les aquifères est contrainte par les fréquences de mesure du paramètre nitrate. Il est alors possible de proposer deux approches différentes : une étude des corrélations sur les variations à long terme (pluriannuelles) qui peut être réalisée avec des fréquences de mesures de 1 à 2 mois et une étude des corrélations sur les variations à court terme (saisonnières) qui ne peut être pertinente que sur des signaux à plus court pas de temps de mesure, 3 à 4 par année au minimum.

4.6. CONFRONTATION DES METHODES ET SYNTHESE DES RESULTATS

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour mener à bien l'étude des transferts de nitrates vers les eaux souterraines à l'échelle du bassin Loire-Bretagne : la détermination de l'âge apparent des eaux des aquifères superficiels par les CFC et le tritium ainsi que l'analyse de la relation qui lie la concentration en nitrate avec l'âge des eaux ont permis de qualifier la contamination actuelle des eaux souterraines en fonction du contexte lithologique, du comportement piézométrique et de la pression agricole. De plus, un travail important de détermination des tendances d'évolution des teneurs en nitrate, en fonction des zones établies, a été réalisé en utilisant le test de Wilcoxon pour comparer 2 états et illustré grâce à l'analyse boîte à moustache (BàM), et en appliquant le test de Mann-Kendall point par point et le test Kendall régional (KR). Ces différentes méthodes d'analyses sont apparues très complémentaires pour répondre aux objectifs de l'étude, le couplage des informations ainsi obtenues permettant de définir, par zones homogènes, des comportements spécifiques vis-à-vis de la pollution par les nitrates. De plus, l'étude a montré qu'il pouvait exister des corrélations entre l'évolution des niveaux piézométriques et les concentrations en

nitrate dans les eaux souterraines. Cette analyse, prise en complément de l'étude de l'historique des pratiques culturales, constitue un élément de réponse pour expliquer les tendances d'évolution observées sur le bassin Loire-Bretagne. Les tableaux présentés en Illustration 41 a) et b) synthétisent en deux parties les résultats de la détermination des tendances régionales d'évolution des teneurs en nitrate (KR), de la comparaison des 2 états de contamination par l'analyse boîte à moustache (BàM) et de l'analyse de la relation nitrate/âge-CFC et nitrate/piézométrie par zones homogènes. Seules les zones possédant au moins une de ces informations sont reportées dans ce tableau en deux parties.

Identifiant de la zone	Géologie/Lithologie	Pression agricole actuelle	CAH sur les variogrammes piézométriques	Comportement piézométrique	Tendance KR 1975-2008	Pente 1975- 2008 (mg/L/an)	Tendance KR 1975-1993	Pente 1975 1993 (mg/L/an)	Tendance KR 1995-2008	Pente 1995 2008 (mg/L/an)	Tendance BàM	Moyenne NO3 (mg/L) 1996-1997	Moyenne NO3 (mg/L) 2005-2006	Année de recharge moyenne	Relation NO3=f(CFC)	Analyse corrélation Piezo/Nitrate
137		faible	4	Dominante cyclique à très faible dérive pluriannuelle	augmentation puis stabilisation	0.5	augmentation	1.1	stabilisation	-0.1	non significative	10.9	11.0	1988	corrélation positive	
124			2	Dominante dérive avec composante cyclique non négligeable							non significative	18.6	19.0	1987		corrélation positive sur tendance pluriannuelle
1231			oyenne 3		augmentation	1.2							45.7	1992	non	
1232				Designation of the Admira	augmentation	0.4									non	
1233	_	moyenne		Dominante cyclique à faible dérive pluriannuelle	augmentation puis diminution	0.3	augmentation	1.1	diminution	-1.0	non significative	25.1	23.6	1989	non	corrélations positives sur variations saisonnières et pluriannuelles
135	Formations cristallines et		4	Dominante cyclique, très faible dérive pluriannuelle	augmentation puis diminution	0.6	augmentation	1.2	diminution	-0.5	non significative	25.2	25.0	1986	corrélation positive	
130	métamorphiques du massif armoricain	forte			augmentation	1,1							25.6	1986		corrélation saisonnière positive déphasage 4 mois
1301			2	Dominante dérive avec composante cyclique non négligeable	augmentation	1.3										
1302					augmentation	1.2								-		
127		lone		Dominante cyclique à faible dérive pluriannuelle	augmentation puis diminution	1.0	augmentation	1.2	diminution	-0.3	diminution	31.3	29.3	1988	corrélation positive	
1271			3		augmentation	2.0	augmentation	2.2					85.8	1999		
1272					augmentation	1.1							67.7	1994		
131				4	Dominante cyclique, très faible dérive pluriannuelle	augmentation puis stabilisation	1.3	augmentation	2.4	stabilisation	0.2	non significative	24.5	26.6	1989	+/-
73	***************************************		1	Dérive dominante, composante cyclique très faible	augmentation	0.9							30.6	1984		
139	Craie séno-turonienne		oyenne 2	Dominante dérive avec composante cyclique non négligeable	augmentation	0.5	augmentation	0.8	augmentation	0.5	augmentation	16.1	18.4	1986	corrélation positive	
1391		movenne			augmentation	0.7							44.6	1984		
1392		moyenne	_		augmentation	0.3							44.4	1986		
1393					augmentation	0.3	augmentation	0.7	stabilisation	0.2						
142			4	Dominante cyclique, très faible dérive pluriannuelle	augmentation	0.5					non significative	7.1	9.6	1985		

Illustration 41 a): Résultats de l'analyse Kendall régional (KR), de la comparaison de deux états (95-96 et 06-07) par l'analyse boîte à moustache (BàM) et relation NO3/CFC et NO3/Piézométrie par zones homogènes, partie 1

Identifiant de la zone	Géologie/Lithologie	Pression agricole actuelle	CAH sur les variogrammes piézométriques	Comportement piézométrique	Tendance KR 1975-2008	Pente 1975- 2008 (mg/L/an)	Tendance KR 1975-1993	Pente 1975 1993 (mg/L/an)	Tendance KR 1995-2008	Pente 1995 2008 (mg/L/an)	Tendance BàM	Moyenne NO3 (mg/L) 1996-1997	Moyenne NO3 (mg/L) 2005-2006	Année de recharge moyenne	Relation NO3=f(CFC)	Analyse corrélation Piezo/Nitrate
103	Formations calcaires et détritiques tertiaires	faible	3	Dominante cyclique à faible dérive pluriannuelle							augmentation	5.3	6.4	1950		
104					augmentation	0.6					augmentation	23.4	27.5	1976	corrélation positive	
1041		moyenne	2	Dominante dérive avec composant cyclique non négligeable	augmentation augmentation	0.5	augmentation	1.7	augmentation	1.2			12.9	1950		corrélation positive sur tendance pluriannuelle
1043					augmentation puis stabilisation	0.3			stabilisation	0.2						
98		faible			stabilisation	0.0					augmentation	10.7	11.8			
91	Formations cristallines et métamorphiques du massif	Taible	3	Dominante cyclique à faible dérive									9.5	1997	non	
95	central	moyen		pluriannuelle							augmentation	15.4	17.4			
96		fort									non significative	12.4	13.1			
60	Jurassique sous recouvrements détritiques tertiaire et plio- quaternaires	moyenne	2	Dominante dérive avec composante cyclique non négligeable	augmentation puis stabilisation	0.5	augmentation	0.4	stabilisation	0.3	augmentation	19.1	20.9	1988		
119		L	3	Dominante cyclique à faible dérive pluriannuelle	augmentation puis stabilisation	0.9	augmentation	2.0	stabilisation	0.1			19.9	1989		
120		forte	2	Dominante dérive avec composante cyclique non négligeable	augmentation	0.6	augmentation	0.6	augmentation	0.3			26.8	1989		pas de corrélation
121	Jurassique affleurant au sud du Bassin de Paris	moyenne	3	Dominante cyclique à faible dérive pluriannuelle	augmentation	0.4					diminution	41.2	39.5	1984	corrélation positive	
100	Jurassique affleurant au sud-est du Bassin de Paris	moyenne	4	Dominante cyclique à faible et très faible dérive pluriannuelle	augmentation puis stabilisation	0.5	augmentation	0.7	stabilisation	0.1	non significative	29.4	30.5	1990	L	fortes variations saisonnières +/- déphasées avec la piézométrie (0 à 4 mois selon secteurs)
97		faible	2	Dominante dérive avec composante cyclique non négligeable	stabilisation	0.2										
129	Sables et grès du Cénomanien	et grès du Cénomanien moyen	1	Dérive dominante, composante cyclique très faible												pas de corrélation
145			4	Dominante cyclique à faible et très faible dérive pluriannuelle							augmentation	15.4	17.8	1969		pas de corrélation
134	Marnes du callovo-oxfordien au nord ouest du Bassin de Paris	moyenne	2	Dominante dérive avec composante cyclique non négligeable	augmentation puis diminution	0.9	augmentation	0.8	stabilisation/ diminution	-0.3			92.0	1989		forte corrélation positive pluriannuelle et déphasage de 2 mois pour les
143		forte	4	Dominante cyclique, très faible à faible dérive pluriannuelle								IK .				réponses saisonnières
90	Sables et argiles calcaires du Tertiaire et du Quaternaire ancien	faible	4	Dominante cyclique, très faible à faible dérive pluriannuelle					stabilisation	0.1	non significative	20.2	21.3	1965		

Illustration 39 b): Résultats de l'analyse Kendall régional (KR), de la comparaison de deux états (95-96 et 06-07) par l'analyse boîte à moustache (BàM) et relation NO3/CFC et NO3/Piézométrie par zones homogènes, partie 2

39 zones homogènes sont ainsi renseignées sur au moins un des critères d'analyses des transferts en nitrate ce qui représente environ 40 % des zones homogènes définies sur le bassin Loire-Bretagne. Les résultats ont été classés en fonction de la lithologie dans un premier temps, puis en fonction de la pression agricole actuelle qui affecte la zone homogène et enfin en fonction du comportement piézométrique.

Les formations cristallines et métamorphiques du massif armoricain (zones 137, 124, 1 231, 1 232, 135, 130, 1 301, 1 302, 127, 1 271, 1 272 et 131) constituent le secteur qui contient le plus de zones homogènes renseignées sur au moins un des critères d'étude des transferts des nitrates vers les eaux souterraines. Globalement, les tendances d'évolution des concentrations en nitrate de ces zones sont caractérisées par un passage, après 1995, d'une tendance à l'augmentation à une tendance à la diminution ou au moins à la stabilisation et ce, quelque soit la pression agricole actuelle et le comportement piézométrique. En considérant l'évolution globale des teneurs en nitrate sur la période 1975-2007, les augmentations régionales sont clairement les plus fortes lorsque la pression agricole est forte avec des pentes toujours supérieures à 1 mg/L/an. Les plus fortes teneurs moyennes actuelles en nitrate sont aussi rencontrées dans les zones à pression agricole forte avec un maximum de 85,8 mg/L en moyenne dans la zone 1 271 (pointe nord-est de la Bretagne). Les eaux sont relativement récentes dans ces formations cristallines avec une année moyenne de recharge de 1990 (écart type = 3,8 ans) et ce sont généralement les eaux les plus récentes qui sont les plus concentrées comme le montre la plupart des analyses de la relation NO3=f(CFC). Enfin, les tendances d'évolution des concentrations en nitrate semblent positivement corrélées avec l'évolution de la piézométrie, avec une reprise des variations saisonnières ou pluriannuelles et un déphasage de la réponse possible dépendant du comportement piézométrique de la zone considérée.

Dans les zones de craie séno-turonienne (zones 73, 139, 1 391, 1 392, 1 393 et 142) affectées par une pression agricole actuelle moyenne, les tendances d'évolution des concentrations en nitrate sont en augmentation pour les deux périodes d'analyse avec le test Kendall-régional. Ces augmentations touchent essentiellement les zones à comportement piézométrique où la dérive est importante, la zone 142 à dominante cyclique ne montrant pas d'augmentation récente significative avec la détermination boite à moustache. Dans cette zone, et contrairement au reste des secteurs analysés dans la craie, les teneurs moyennes actuelles en nitrate sont relativement faible (< 10 mg/L). Les âges apparents déterminés par la mesure des concentrations en CFC sont plus importants que dans les formations cristallines avec une date moyenne de recharge établie à 1985. Les âges ainsi déterminés sont très homogènes quelque soit la zone avec un écart type de 0,9 an pour l'ensemble des analyses faites en zone de craie. Une analyse de la relation NO3=f(CFC) a pu être réalisée en zone 139. Elle montre une corrélation positive entre l'année de recharge et les teneurs en nitrate qui sont les plus élevées pour les eaux les plus récentes.

Les zones à formations calcaires et détritiques du tertiaire qui ont pu être renseignées (zones 103, 104, 1041, 1042 et 1043) sont localisées dans le département du Loir-et-Cher, du Loiret et au nord de l'Indre-et-Loire. La pression

agricole actuelle est faible pour la zone 103 et moyenne pour les autres zones analysées dans le secteur. La tendance d'évolution des concentrations en nitrate semble être une augmentation constante et régulière depuis 1975 avec des pentes globales assez faibles (< 1 mg/L/an) exception faite de la zone 1 043, localisée tout au nord-est des affleurements tertiaires, où les concentrations en nitrate se sont stabilisées depuis 1995. Les eaux sont anciennes dans ces formations et une analyse de la relation NO3=f(CFC) a été réalisée en zone 104. Elle montre que les eaux les plus récentes sont les plus concentrées en nitrate même si les âges des eaux les plus récentes ne reflètent pas l'état actuel de la qualité des eaux de recharge. Enfin, en zone 1042 où la dégradation de la qualité des eaux est la plus forte, les signaux de piézométrie et d'évolution des nitrates sont bien corrélés pour les tendances pluriannuelles.

Dans le secteur du Massif Central, quatre zones homogènes (98, 91, 95 et 96) à comportement piézométrique identique, localisées dans les formations cristallines et métamorphiques, disposent d'informations sur la contamination des eaux souterraines par les nitrates. La distinction entre les zones se fait sur le type de pression agricole seulement, sauf pour la zone 91 qui est constituée de formations volcaniques alors que les autres zones sont dans les formations cristallines. Pour ce type de géologie et avec un comportement piézométrique de type cyclique dominant, la pression agricole ne semble pas influer grandement sur la contamination par les nitrates, les valeurs de concentrations actuelles étant très comparables entre les différentes zones homogènes avec une légère tendance à l'augmentation depuis 1996.

Les aquifères du Jurassique sous recouvrement tertiaire et plio-quaternaire sont étudiés grâce à l'analyse de trois zones (60, 119 et 120) qui forment un triangle au nord-ouest des formations cristallines du Massif Central. La pression agricole actuelle est moyenne pour les zones 60 et 119 alors qu'elle est forte pour la zone 120. Les comportements piézométriques sont de type dérive dominante pour les zones 60 et 120 et de type cyclique pour la zone 119. Les tendances d'évolution des concentrations en nitrate sont très similaires pour ces trois zones avec une augmentation suivie d'une stabilisation des teneurs depuis 1995 pour les zones à pression agricole moyenne alors que l'augmentation s'est juste ralentie depuis 1995 pour la zone à pression agricole forte. Les concentrations moyennes actuelles sont de 20 mg/L environ lorsque la pression agricole est moyenne et de plus de 25 mg/L pour la pression forte. Dans ce secteur, la pression semble donc guider de manière importante l'évolution des concentrations en nitrate d'autant qu'il n'y a pas de corrélation significative entre l'évolution de la piézométrie et les nitrates.

Pour les formations du Jurassique qui affleurent sur le bassin Loire-Bretagne, deux zones d'extension spatiale conséquente sont analysées : la zone 121 localisée au sud du bassin de Paris et la zone 100 formant une bande au nord-est du même bassin. La pression agricole actuelle est moyenne sur les deux zones dont le comportement piézométrique est à dominante cyclique dans les deux cas. Il est intéressant de comparer les résultats obtenus pour les formations jurassiques affectées par un recouvrement détritique et pour celles qui affleurent directement. On note tout d'abord que le comportement piézométrique est plutôt de type dérive dans le premier cas et de type cyclique pour les formations à l'affleurement. Les formations de recouvrement

pourraient jouer le rôle de zone tampon en limitant l'effet des variations saisonnières de recharge sur la piézométrie de l'aquifère. De plus, même si les tendances d'évolution des concentrations en nitrate déterminées par le test Kendall-régional sont très similaires dans les deux cas, les teneurs actuelles dans les formations jurassiques sous recouvrement sont nettement inférieures à celles mesurées dans les formations présentes à l'affleurement avec respectivement 20,4 mg/L contre 35 mg/L en moyenne pour les zones à pression agricole moyenne. Les formations de recouvrement pourraient alors jouer le rôle de « protecteur » réduisant les transferts directs des nitrates du sol vers la nappe. Enfin, les recouvrements pourraient aussi limiter les relations entre la piézométrie et l'évolution des concentrations en nitrate qui montrent une corrélation positive non négligeable lorsque ces formations font défaut. En résumé, pour les formations jurassiques, les transferts de nitrates à la nappe semblent liés au type de pression agricole lorsqu'il y a présence de recouvrements alors que les variations piézométriques entrent en jeu de manière importante lorsque les formations aquifères sont à l'affleurement.

Trois zones homogènes permettent d'étudier le comportement des nitrates dans les formations des sables et des grès du Cénomanien présentes à l'affleurement sur le pourtour du bassin sédimentaire de Paris. La zone 145 est localisée en bordure est, la zone 129 est présente en bordure sud-ouest et la zone 97 se situe en bordure nordouest. La pression agricole est faible sur la zone 97 alors qu'elle est moyenne pour les deux autres zones. Les comportements piézométriques sont très variables en fonction de la localisation des zones homogènes avec une dominante cyclique pour les formations à l'est, une dérive dominante pour les terrains qui affleurent au sud-ouest et une dominante dérive avec composante cyclique non négligeable pour les sables et grès du Cénomanien présents au nord-ouest. Les informations concernant les tendances d'évolution des nitrates sont rares dans ces formations mais on peut tout de même noter une absence de corrélation entre la piézométrie et les concentrations en nitrate dans les zones à pression agricole moyenne. Ces observations sont vraies, que le comportement piézométrique soit du type dérive ou du type cyclique. De plus, l'âge apparent des eaux de la zone 145 sont relativement anciennes (38 ans en moyenne) ce qui laisse supposer des temps de transfert de masse relativement long dans ce type d'aquifère.

Les transferts de nitrates dans les marnes du Callovo-Oxfordien du nord-ouest du bassin de Paris sont approchés par l'étude des zones 134 à pression agricole moyenne et comportement piézométrique de type dérive dominante avec composante cyclique non négligeable et 143 à pression forte et piézométrie de type cyclique dominante. Dans ce secteur, les concentrations en nitrate mesurées sur la période 2005-2006 sont élevées bien que la pression agricole soit moyenne. De plus, deux analyses des corrélations entre les variations piézométriques et les variations des concentrations en nitrate montrent de fortes corrélations positives pour les tendances pluriannuelles de ces signaux.

Enfin, la zone homogène 90 montre le comportement des nitrates dans les formations sableuses et calcaréo-argileuses du Tertiaire et du Quaternaire ancien du Massif Central. La pression agricole est faible dans ce secteur et les concentrations en nitrate semblent être stables, au moins depuis 1995. Seulement, les

eaux prélevées sont relativement anciennes (plus de 40 ans en moyenne) et une forte pollution actuelle pourrait avoir des conséquences importantes sur du long terme (plusieurs dizaines d'années).

Dans un but de synthèse et de généralisation des résultats de l'étude, l'année moyenne de recharge, déterminée par les mesures CFC, a été calculée pour chacune des zones homogènes disposant d'au moins une donnée sur ce critère. Les mêmes échantillons ont été utilisés pour calculer, par zones homogènes, la moyenne des teneurs en nitrate 2007. L'Illustration 42 présente la relation qui lie les teneurs moyennes en nitrate par zone homogène avec les années moyennes de recharges de ces zones. Les points ont été regroupés par type de pression agricole et par lithologie globale de l'aquifère.

Quel que soit le comportement piézométrique, la lithologie ou l'année moyenne de recharge de l'aquifère, les zones à pression agricole faible (en vert) présentent des teneurs en nitrate en-dessous de la valeur guide de 25 mg/L émise par la Directive Nitrate (91/676/EEC -Illustration 42). A l'inverse, les zones affectées par une pression agricole moyenne (jaune) ou forte (rouge) montrent un comportement différent en fonction de la lithologie de l'aquifère. Pour les échantillons concernés par l'étude, les eaux prélevées dans les aquifères de socle semblent les plus récentes avec des années moyennes de recharge toutes postérieures à 1985. Ces eaux, lorsqu'elles sont soumises à une pression agricole forte, ont des teneurs en nitrate élevées et ce d'autant plus que l'année moyenne de recharge est récente. On notera toutefois qu'aucune zone ne correspond à des années « très » récentes c'est-à-dire postérieures à 2000. Les aquifères sédimentaires montrent des eaux dont la date de recharge est plus variable d'une zone à une autre et globalement plus ancienne que les eaux du socle (pas de zone identifiée avec une date moyenne de recharge postérieure à 1990). La corrélation entre les teneurs en nitrate et la date de recharge n'est pas très bonne avec une grande variabilité des concentrations dans les eaux de recharge de la période 1985-1990. Enfin, les zones détritiques possèdent les eaux dont la date de recharge est la plus ancienne. A noter toutefois que le nombre d'observations est très limité (seulement 3) et qu'il est difficile de décrire une tendance avec si peu de données.

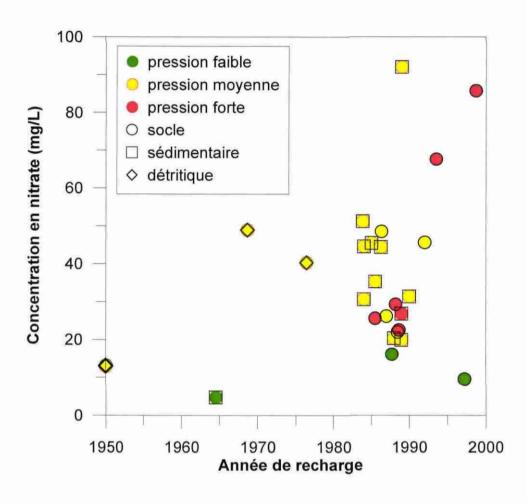


Illustration 42 : Concentrations en nitrate vs. année de recharge moyenne par zones homogènes regroupées par type de pression agricole et type lithologique

Pour tous les cas, il convient de garder à l'esprit que la pression anthropique représentée correspond aux données actuelles. Mais, compte tenu de la gamme d'âge apparent mis en évidence (plusieurs décennies), il semblerait nécessaire de prendre en compte l'évolution des pratiques agricoles dans l'interprétation des résultats. Les pratiques agricoles ont en effet radicalement changé au début des années 60 avec l'intensification de l'agriculture et l'utilisation de plus en plus importante et généralisée d'engrais azotés. L'hypothèse que les eaux dont l'année de recharge est inférieure à 1960 sont presque exemptes de contamination par les nitrates peut être retenue, les apports azotés n'étant alors que presque exclusivement atmosphériques. Pour les eaux de recharge plus récentes, la pression agricole détermine l'intensité de la contamination. Seulement, pour deux points à même historique cultural, une mesure à un instant donné peut révéler un degré de contamination différent résultant de temps de transfert différents. La prise en compte de l'évolution de la pression agricole par secteur du bassin est donc un facteur clef dans l'analyse des tendances. Celle-ci détermine le stock de contaminants disponibles à l'infiltration même si d'autres critères conditionnent le flux de nitrate du sol vers la nappe (type de culture, présence ou non d'une culture intermédiaire, précipitations, teneur en eau du sol...).

L'ensemble de ces résultats illustrent bien la diversité des comportements des aquifères vis-à-vis de la contamination par les nitrates à l'échelle du bassin Loire-Bretagne. Les facteurs géologiques, de comportement piézométrique et de pressions anthropiques utilisés pour définir les zones d'étude semblent être des facteurs pertinents pour expliquer les différences de comportements. Seulement, l'étude des relations entre la piézométrie et les nitrates a montré la nécessité de rechercher d'autres facteurs explicatifs (recharge, occupation du sol plus localement autour du point considéré etc.) à condition que les données soient disponibles et compatibles avec l'échelle de travail retenue. Les historiques de pratique culturale avec l'évolution des apports en nitrate dans les sols par zone constitueraient par exemple des informations précieuses pour qualifier les transferts de nitrates. Ces données sont toutefois difficilement accessibles à un niveau autre que très local. Ainsi, lors du choix des sites d'étude de la phase 2 du projet, ce type d'information devra être disponible. Aussi, pour la majorité des zones étudiées, nous ne disposons pas d'eaux « très » récentes (âge apparent < 5 ans) qui permettraient de déterminer l'état actuel de la contamination des zones de recharge par les nitrates. L'état actuel des connaissances sur le bassin Loire-Bretagne permet de décrire les états qualitatifs passés et actuels des eaux des nappes superficielles en apportant une composante temporelle et spatiale à l'analyse en décrivant des tendances d'évolution par point, par région, sur une décennie ou sur une plus grande période. Par contre, les données disponibles ne permettent pas de lister de façon exhaustive tous les facteurs qui expliquent les concentrations en nitrate observées par zone et il est donc impossible de prédire avec certitude le devenir de l'état de contamination des aquifères superficiels du bassin Loire-Bretagne.

5. Conclusions

La réalisation de la phase 1 du projet visant à caractériser le transfert des nitrates à l'échelle du bassin Loire-Bretagne permet d'apporter des éléments de compréhension quant à la contamination actuelle des eaux souterraines et des éléments de réponse quant à une probable évolution. Très clairement, des disparités importantes sont observées à l'échelle du bassin aussi bien en temps de transfert que d'évolution de la contamination depuis plusieurs décennies ou au cours de la dernière décennie.

Cette phase permet également de tirer des conclusions quant aux aspects méthodologiques. En ce qui concerne la datation des eaux souterraines par les outils tritium et CFC, on notera que 175 points d'eau ont fait l'objet d'un essai de datation mais que 23 d'entre eux n'ont pu être datés à cause de problème de contamination des 3 CFC utilisés, contamination soit locale soit lors du prélèvement.

L'interprétation des données CFC s'appuie sur un des 3 modèles conceptuels de fonctionnement hydrodynamique proposés. Vu l'échelle de travail, en l'absence de données détaillées sur l'hydrodynamique pour chacun des points, les 3 modèles ont été testés et celui qui semble donner les meilleurs ajustements pour tous les traceurs est conservé. Pour estimer l'âge de l'eau à l'échelle du bassin, les 3 modèles ont donné tour à tour le meilleur ajustement selon les points. Pour des modèles différents, la représentation de la datation n'est pas la même pour les trois modèles testés. Un modèle piston permet l'évaluation d'une période moyenne de recharge (donc une date). Le modèle exponentiel donne un temps moyen de résidence des eaux dans l'aquifère (en années). Le modèle de mélange indique le pourcentage d'eau jeune dans le système. La partie ancienne de l'eau est considérée comme de l'eau sans CFC donc antérieure à 1950. L'eau jeune est de l'eau dont la date d'infiltration dans l'aquifère est majoritairement comprise entre 1990 et 2007. Une difficulté de représentation existe donc pour traduire ces différentes informations ; plusieurs cartes sont proposées suivant le modèle puisqu'il n'est pas facile de tout porter sur une seule carte en gardant une bonne lisibilité. Malgré cette difficulté de représentation, il ressort une très grande disparité dans les temps de résidence ou années de recharge estimés à l'échelle du bassin allant de plusieurs décennies à quelques années. Cette disparité reste perceptible même si on intègre les incertitudes sur l'estimation de l'âge liées aux approximations qui ont été faites sur l'altitude de recharge et la température de recharge pour chaque point d'eau, la méthode de datation appliquée ayant été simplifiée pour traiter le grand nombre de points et travailler à l'échelle du bassin Loire-Bretagne. Peu de points échantillonnés correspondent à des eaux très récentes ce qui suggère que la contamination des eaux souterraines constatée actuellement est en grande partie liée à des pratiques anciennes.

Le traitement statistique réalisé pour valoriser les données existantes a permis d'avoir une image de l'évolution passée de la contamination des eaux souterraines par les nitrates. Deux approches complémentaires ont été mises en œuvre sur des zones préalablement identifiées et supposées ayant un comportement homogène vis-à-vis de

la contamination par les nitrates (sur la base de données lithologiques, de piézométrie et de pressions anthropiques).

La première méthode statistique consiste à travailler sur un échantillon de points commun à deux dates ou deux périodes. Les données par dates ou périodes sont comparées point par point. L'avantage est de travailler sur un échantillon constant mais l'inconvénient est de ne pas avoir d'information sur les variations qui ont pu intervenir entre les 2 états. Pour le bassin Loire-Bretagne, les états de 1996-97 et 2005-06 ont été comparés. Il existe des zones pour lesquelles la contamination est significativement différente entre les deux états (généralement avec une augmentation des concentrations moyennes bien que deux zones avec une amélioration de la qualité aient été identifiées). Pour d'autres zones, la différence n'est pas significative ce qui implique que l'état de contamination 2005-06 est très similaire à ce qui avait été observé en 1996-97 (sans que les évolutions intermédiaires ne soient considérées).

La deuxième méthode statistique consiste à travailler sur les tendances, soit point par point, soit par zone. Cette méthode a permis d'intégrer un nombre de données plus importantes mais également beaucoup plus disparates en terme de nombre de mesures par point, par année, durée totale du suivi etc.. Que ce soit dans l'étude point par point ou l'approche régionalisée par zone, la tendance a été estimée sur la période la plus grande possible (environ 1975-2007) puis par sous-période. En effet, les tests de Mann-Kendall ou Kendall régional ne peuvent décrire que des tendances monotoniques. Or visuellement, des chroniques montraient des changements de tendance justifiant qu'une approche par sous-période soit entreprise. Elle l'a été avec succès puisqu'il a ainsi été possible d'identifier des zones avec des évolutions différentes (toujours en augmentation, augmentation puis diminution, augmentation puis stabilisation des teneurs en nitrate, ...).

La mise en évidence de comportements différents selon les zones semble donc valider la méthode mise en œuvre pour sectoriser le bassin suivant des critères lithologiques, de piézométrie et de pressions anthropiques. Cette échelle de travail semble donc adaptée car elle est plus fine et plus précise que la seule lithologie et plus intégratrice que la masse d'eau. Un travail au niveau de la masse d'eau était impossible par manque de données à cette échelle. De ce fait, il est impossible d'étendre les résultats de la détermination des tendances régionales aux masses d'eau qui sont contenues dans les zones homogènes. Cet exercice montre ainsi la nécessité de travailler sur l'optimisation des réseaux de contrôle de surveillance (RCS) en ciblant les zones où le manque de donnée ne permet pas de déterminer de tendances significatives et où une augmentation du nombre de points de mesures et/ou une augmentation de la fréquence de mesure par point serait à envisager. L'étude constitue aussi une aide à l'optimisation du réseau de contrôle opérationnel (RCO) en révélant des zones où les tendances sont identifiées à la hausse pour les périodes les plus récentes et qui présentent donc un risque de non atteinte d'un bon état chimique à l'horizon 2015.

L'interprétation des données de datation par zone et non plus dans son ensemble c'est-à-dire à l'échelle du bassin ou par grand type géologique donne des résultats intéressants même si le nombre de zones pouvant être étudiées est faible et le nombre de données par zone limité. Ainsi, pour plusieurs zones situées dans des contextes

lithologiques différents (socle et formations cristallines du Massif Armoricain, craie séno-turonienne, calcaires tertiaires) une corrélation très nette entre l'âge de l'eau et les concentrations en nitrate est observée. Malheureusement, les datations n'ont pas pu mettre en évidence des points d'eau avec une recharge très récente (postérieure à 2000) qui aurait pu permettre de voir si les eaux infiltrées plus récemment voient les concentrations en nitrate diminuer du fait de la mise en œuvre de pratiques agricoles plus raisonnées. Toutefois ce type de tendance (diminution des concentrations) a pu être mis en évidence par les approches Mann-Kendall par point ou Kendall régional (par zone).

L'analyse des corrélations qui peuvent exister entre l'évolution de la piézométrie et l'évolution des concentrations en nitrate dans les aquifères permet d'étayer la compréhension des causes de la non atteinte du bon état qualitatif des eaux souterraines. Ces données constituent un complément d'information nécessaire à la compréhension des tendances observées ainsi qu'à la prévision des évolutions futures. Les tests méthodologiques préliminaires réalisés durant cette étude ont montré la pertinence de la mise en œuvre d'un tel outil pour répondre aux questions des transferts de nitrate. Le développement de cette méthode d'analyse doit cependant passer par une automatisation de la tâche afin de traiter le plus grand nombre possible de doublets piézomètre-qualitomètre et ainsi pouvoir régionaliser l'étude. Le calcul en routine de la covariance croisée permettrait à la fois de déterminer la corrélation entre les signaux et le déphasage s'il existe. La fréquence de mesure des concentrations en nitrate s'est révélée être un facteur limitant de l'analyse avec la difficulté de rendre compte de cycles saisonniers lorsque le pas de temps de mesure des données de qualité des eaux est trop important. Deux approches peuvent alors être envisagées : une étude des corrélations sur les variations pluriannuelles en prenant en compte les chroniques possédant 1 à 2 mesures par an et une étude des corrélations sur les variations saisonnières en traitant des chroniques qualité possédant plus de trois mesures annuelles.

D'un point de vue méthodologique, l'approche mise en œuvre apparaît donc tout à fait pertinente et les différents outils appropriés. Toutefois, il convient de garder à l'esprit que la qualité des résultats dépend de la qualité du jeu de données initial. Que ce soit sur les données piézométriques ou sur les données qualité qui ont été extraites de ADES (et ONQES), certaines réserves sont à émettre. D'une manière générale, l'absence d'informations précises et fiables pour chaque point d'eau sur l'aquifère capté, sur le fait que la nappe soit libre ou captive ou sur le niveau de la masse d'eau ne permet pas une sélection judicieuse des points à considérer ou au contraire à écarter. Cette étude ne permettait pas de considérer les données une à une et il est donc possible voire probable que des points, captant d'autres aquifères que l'on croyait, aient été intégrés. Dans certains cas l'impact est peut être négligeable vu le grand nombre de données par zone mais peut devenir non négligeable dans des secteurs moins bien informés. D'autre part, le nombre de points utilisés pour l'alimentation en eau potable reportés dans ADES étant important et considérant que les captages les plus problématiques peuvent être fermés et ne plus faire l'objet de mesures de qualité, un biais qu'il reste à apprécier peut exister dans l'échantillon global qui est traité. La mise en œuvre du réseau de surveillance dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau constitue à ce titre un réel progrès (points qui seront suivis au moins annuellement jusqu'en 2015, pour lesquels des informations sur les aquifères et masses d'eau sont disponibles et qui ont été retenus pour avoir une vision sans critère de sélection vis-à-vis de la qualité) même si le nombre de points (350 environ) reste très limité au vu de la taille et de la diversité des contextes hydrogéologiques sur le bassin Loire-Bretagne.

6. Bibliographie

Agence de l'Eau Loire-Bretagne, (2004) – Etat des lieux du bassin Loire-Bretagne. Adopté le 3 décembre 2004, 2 volumes.

Aguilar J.B., Orban P., Dassargues A., Brouyère S., (2007) – Identification of groundwater quality trends in a chalk aquifer threatened by intensive agriculture in Belgium. Hydrogeology journal 15: 1615-1627.

Baran N., Chabart M., Braibant G., Joublin F., Pannet P., Perceval W., Schmidt C., (2006) - Détermination de la vitesse de transfert des nitrates en zone crayeuse sur 2 bassins versants à enjeux : La Retourne (08) et la Superbe (51). Rapport final BRGM/RP-54985-FR.

Baran N., Richert J., Mouvet C., (2007a) - Field data and modelling of water and nitrate movement through deep unsaturated loess. Journal of Hydrology, 345: 27-37

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

Baran.N., Bourgeois M., Flehoc C., Normand B., (2005) - Détermination de la vitesse de transfert de l'eau, des nitrates et autres solutés en zone non saturée dans un loess profond. BRGM/RP-53440-FR – Rapport final.

Blum A., Gravier A., Mardhel V., (2006) – Elaboration d'un réseau de surveillance de la qualité des masses d'eau souterraine en Loire-Bretagne conforme aux prescriptions de la Directive Cadre sur l'Eau. Rapport final. Rapport BRGM RP-54830-FR, 73p.

Broers H.P., van der Grift B., (2004) – Regional monitoring of temporal changes in groundwater quality. Journal of hydrology 296: 192-220.

Busenberg E., Plummer L.N., (1992) - Use of Chlorofluoromethanes (CCl₃F and CCl₂F₂) as hydrologic tracers and age-dating tools: Example- The alluvium and terrace system of Central Oklahoma, Water Resour. Res. 28, 2257-2283.

Busenberg E., Plummer L.N., (2000) - Dating young groundwater with sulphurhexafluoride - Natural and anthropogenic sources of sulphurhexafluoride, Water Resour. Res. Vol. 36, 3011-3030.

Busenberg E., Weeks E.P., Plummer L.N., Bartholemay R.C., (1993) - Age dating groundwater by use of chlorofluorocarbons (CCl₃F and CCl₂F₂) 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., Vol. 31, 263-270.
- **Cook P.G., Solomon D.K.,** (1997) Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons, ³H/³He and ⁸⁵Kr, J. Hydrol. 191, 245-265.
- Cook, P.G., Solomon, D.K., Plummer, L.N., Busenberg, E., Schiff, S.L., (1995) Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer, Water Resour. Res., Vol. 31, No. 3, 425-434.
- **Darling W.G., Gooddy D.C.,** (2007) Assessing the applicability of global CFC and SF6 input functions to groundwater dating in the UK. Science of the Total Environment, in press.
- **Debrewer L.M, Ator S.W., Denver U.S.,** (2008) Temporal trends in nitrate and selected pesticides in mid-Atlantic ground water. J. Environ. Qual. 37:S-296-S-308.
- Frans L.M., Helsel D.R., (2005) Evaluating regional trends in ground water nitrate concentrations of the Columbia Basin Ground Water management Area, Washington. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2005-5078, 7p.
- **Frans L.,** (2008) Trends of pesticides and nitrate in ground water of the Central Columbia Plateau, Washington, 1993-2003. J. environ. Qual., 37: 273-280.
- **Gourcy L., Salquebre D.,** (2008) Aquifère miocène du bassin de Carpentras : compréhension des échanges entre nappes et des transferts d'eau et de solutés. BRGM/RP-56401-FR, 55 p
- Gourcy L., Winckel A., Baran N., Brenot A., Gutierrez A., (2007) Impact sur la qualité de la ressource en eaux souterraines du surstockage dans la plaine alluviale de la Bassée. Rapport intermédiaire. BRGM/RP-55918-FR.
- **Heaton T.H.E., Vogel J.C.,** (1981) "Excess air" in groundwater, J. Hydrol., Vol. 50, 201-216.
- **Helsel D.R., Hirsch R.M.**, (1992) Statistical method in water resources, Studies in Environmental Science 49, Elsevier, Amsterdam.
- Ho D.T., Schlosser P., Smethie W.M. Jr., Simpson H.J., (1998) Variability in atmospheric chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) near a large urban area: Implications for groundwater dating, Environ. Sci. and Technol., Vol. 32, No. 16, 2377-2382.
- **IAEA** (2006) Use of Chlorofluorocarbons in hydrology: A guidebook. STI/PUB 1238, IAEA, Vienna.277p.

MacCarthy R.L., Bower F.A., Jesson J.P., (1977) – The fluorocarbon-ozone theory, 1. production and release – world production and release of CCl₃F and CCl₂F₂ (fluorocarbons 11 and 12) through 1975. Atmospheric Environment, 11, 491-497.

MacDonald A.M., Darling W.G., Ball D.F., Oster H., (2003) – Identifying trends in groundwater quality using residence time indicators: an example from the Permian aquifer of Dumfries, Scottland. Hydrogeology Journal, vol. 11, N.4, pp. 504-517.

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., Vol. 57, 207-231.

Mazor E., (1972) – Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gazes dissolved in groundwater: Jordan Rift Valley, Israel. Geochemica Cosmochemica Acta, vol. 36, pp.1321-1336.

Nixon, S., Trent, Z., Marcuello, C., Lallana C., (2003) - Europe's water: An indicator-based assessment. Topic report 1/2003. European Environment Agency 97pp.

Oster H., Sonntag C., Munnich K.O., (1996) - Groundwater age dating with chlorofluorocarbons, Water Resour. Res., Vol. 32, No. 10, 2989-3001.

Paschke S.S., Schaffrath K.R., Mashburn S.L., (2008) – Near-decadal changes in nitrate and pesticides concentrations in the South Platte River alluvial aquifer, 1993-2004. J. Environ. Qual., 37: 281-295.

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.

Rupert M.G., (2008) – Decadal-scale changes of nitrate in groundwater of the United States, 1988-2004. J. Environ. Qual., 37: 240-248.

Rusjan S., Brilly M., Matjaz M., (2008) – Flushing of nitrate from a forest watershed: An insight into hydrological nitrate mobilization mechanisms through seasonal high-frequency stream nitrate dynamics. Journal of Hydrology 354, pp. 187-202.

Santella N., Ho D.T., Schlosser P., Stute M., (2003) - Distribution of atmospheric SF₆ near a large urban area as recorded in the vadose zone. Environmental Sciences and Technologie, Vol. 37, pp. 1069-1074.

Schultz T.R., Randall J.H., Wilson L.G., Davis S.N., (1976) – Tracing sewage effluent recharge – Tucson, Arizona. Groundwater, 14, pp.463-470.

Sharpiro S.D., Rowe G., Schlosser P., Ludin A., Stute M., (1998). Tritium—helium 3 dating under complex conditions in hydraulically stressed areas of a buried-valley aquifer. Water Resources Research 34 (5), 3293–3299.

Stuart M.E., Chilton P.J., Kiniiburgh D.G., Cooper D.M., (2007) – Screening for long-term trends in groundwater nitrate monitoring data. Quaterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 40: 361-376.

Vergnaud-Ayraud V., Aquilina L., Pauwels H., Labasque T., (2008) – La datation des eaux souterraines par analyse des CFC: un outil de gestion durable de la ressource en eau. TSM 1.

Vittecoq B., Gourcy L., Baran N., (2007) – Datation des eaux souterraines de Martinique par l'analyse conjointe des CFC, SF6 et tritium et relation avec les concentrations en nitrate et produits phytosanitaires. Rapport final. BRGM/RP-55844-FR.

Transfert des nitrates à l'échelle du bassin Loire-Bretagne



Annexe 1

Diagramme en boîte à moustache

La boîte à moustache est un moyen rapide de figurer le profil essentiel d'une série statistique quantitative. Elle a été inventée en 1977 par John Tukey, mais peut faire l'objet de certains aménagements selon les utilisateurs. Ce diagramme (Illustration 43) résume quelques caractéristiques de position du caractère étudié (médiane, quartiles, minimum, maximum et outliers). Il est utilisé principalement pour comparer un même caractère dans deux populations de tailles différentes. Il s'agit de tracer un rectangle allant du premier quartile au troisième quartile et coupé par la médiane. Ce rectangle suffit pour le diagramme en boîte. On ajoute alors des segments (les moustaches) aux extrémités de la boîte menant jusqu'à la valeur minimum de la série vers le bas et maximum vers le haut.

Les valeurs extrêmes (outliers en anglais) exclues de l'analyse statistique sont représentées en points individuels sur le même diagramme. Un outlier est un point dont la valeur est inférieure à QL - 1,5*IQR ou supérieure à QU - 1,5*IQR avec :

IQR : différence entre les quartiles

QL : valeur du premier quartile (bas de la boîte)

QU : valeur du dernier quartile (haut de la boîte)

On parle couramment de diagramme en boîte à moustache mais ce type de représentation peut prendre le nom de diagramme à pattes ou bien de Box plot en anglais.

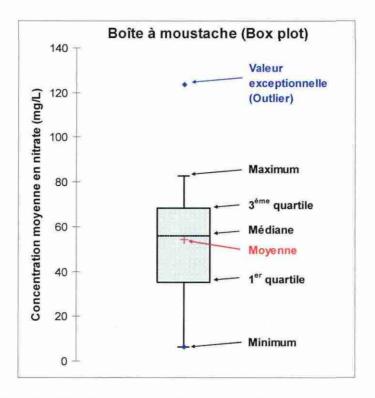


Illustration 43 : Aide à la lecture d'un diagramme théorique boîte à moustache

Dans l'exemple théorique présenté dans l'Illustration 43 :

- Minimum = 6,2 mg/L
- Maximum = 82,7 mg/L
- Outlier = 123,5 mg/L
- Moyenne = 54,3 mg/L
- Médiane = 56 mg/L
- 1er quartile = 35,2 mg/L
- 3^{ème} quartile = 68,5 mg/L

Remarque : les valeurs moyennes des séries analysées au chapitre 4.1 du présent rapport ne sont pas représentées sur le diagramme boites à moustache de l'Illustration 21.

Annexe 2

Formulation de l'analyse de tendance Mann-Kendall et Kendall Régional

Le test statistique Mann-Kendall S est calculé pour tous les n(n-1)/2 paires de données appartenant à une même série chronologique :

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} Sgn(X_{j} - X_{i})$$

Où X_j et X_i sont les données séquentielles, n est le nombre de données dans la série chronologique, et

$$Sgn(\theta) = \begin{cases} +1 & \theta > 0 \\ 0 & \theta = 0 \\ -1 & \theta < 0 \end{cases}$$

L'hypothèse nulle de non présence de tendance est rejetée quand S est significativement différent de zéro (on prendra |S| > 1,65). Pour n > 10 le test S est approximativement normalement distribué avec une moyenne égale à 0 et une variance du type :

$$\sigma_S = \sqrt{\frac{n}{18}(n-1)(2n+5)}$$

Pour n > 10 une approximation des grands ensembles est utilisée pour tester cette hypothèse :

$$Z_{S} = \begin{cases} \frac{S-1}{\sigma_{S}} & S > 0\\ 0 & S = 0\\ \frac{S+1}{\sigma_{S}} & S < 0 \end{cases}$$

L'hypothèse nulle est rejetée à un niveau de significativité α = 0,05 si $Z_{\rm S}$ > $Z_{\rm crit}$ où $Z_{\rm crit}$ est la valeur de la distribution normale standard avec une probabilité de dépassement de $\alpha/2$. $Z_{\rm crit}$ = 1,96 pour α = 0,05.

La pente de la tendance et l'intervalle sont calculés en utilisant la méthode de la ligne robuste de Kendall-Theil (Helsel and Hirsch, 1992). La pente β est calculée comme la médiane de toutes les $\frac{n(n-1)}{2}$ pentes entre chaque paire de données (X, Y) :

$$\beta = \frac{\left(Y_j - Y_j\right)}{\left(X_j - X_i\right)} \quad \text{pour tout } i < j \text{ et}$$

$$i = 1, 2, ..., (n-1)$$
 et $j = 2, 3, ..., n$

Le coefficient de corrélation τ (Tau) du test Kendall est une mesure robuste de la corrélation avec une bonne résistance aux biais dus à quelques valeurs exceptionnelles ou incohérentes. Le coefficient de corrélation τ (Tau) égale (Helsel and Hirsch, 1992):

$$\tau = \frac{S}{n(n-1)/2}$$

L'Illustration 44 permet de comparer les tendances déterminées par régression linéaire et par la méthode Kendall-régional sur une chronique nitrate qui présente des valeurs dites « extrêmes » (le 5/11/84 par exemple sur l'Illustration 44). Ces valeurs n'ont que très peu d'influence sur la tendance lorsqu'elle est déterminée par la méthode de Mann-Kendall alors qu'elles ont beaucoup de poids dans le calcul de la régression linéaire.

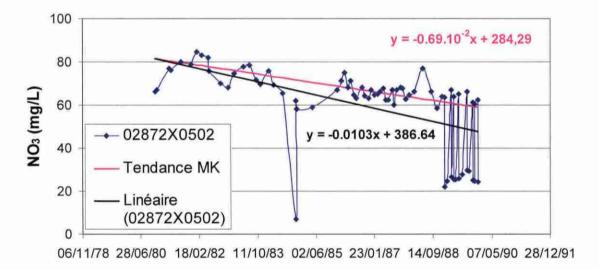


Illustration 44 : Comparaison de la détermination de tendance par point (qualitomètre 02872X0502) à l'aide d'une régression linéaire ou par la méthode Mann-Kendall (MK).

Pour la détermination des tendances régionales par la méthode Kendall régional (KR), on calcule les mêmes paramètres que pour la méthode Mann-Kendall calculés sur le nuage de points formé par le regroupement des moyennes annuelles des concentrations en nitrate de chacun des points de mesure de la zone. Ce nuage de points constitue une chronique nitrate d'un « qualitomètre virtuel » caractéristique de la zone homogène étudiée. L'Illustration 45 montre un exemple de détermination de tendance régionale par la méthode Kendall Régional (KR) sur la zone homogène 127 (formations cristallines et métamorphiques du Massif Armoricain). La régression linéaire du nuage de points figure sur la même illustration.

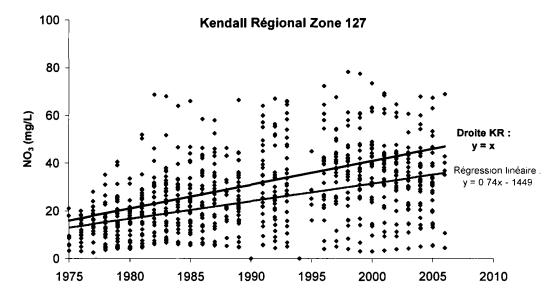


Illustration 45 : Détermination de la tendance régionale d'évolution des concentrations en nitrate par la méthode régionale de Kendal (KR) et par régression linéaire pour la zone 127 (formations cristallines et métamorphiques du Massif Armoricain).

Transfert des nitrates à l'échelle du bassin Loire-Bretagne



Centre scientifique et technique Service EAU

3, avenue Claude-Guillemin BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34