

Document public



Etude isotopique de la pollution azotée des captages Kabis et St-Louis, Haut-Rhin

Rapport final

BRGM/RP-62777-FR

Octobre 2013

SYNDICAT D'EAU
DE SAINT-LOUIS,
HUNINGUE
ET ENVIRONS



Document public

Etude isotopique de la pollution azotée des captages Kabis et St- Louis, Haut-Rhin

Rapport final

BRGM/RP-62777-FR

Octobre 2013

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2012-LAP-4000

W. Kloppmann

Avec la collaboration de

S. Urban et L. Gourcy

Vérificateur :

Nom : Emmanuelle Petelet-Giraud

Date : 15/10/2013

Original signé

Approbateur :

Nom : Anne-Valérie BARRAS

Date : 16/10/2013

Original signé

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

SYNDICAT D'EAU
DE SAINT-LOUIS,
HUNINGUE
ET ENVIRONS



Mots-clés : Nappe d'Alsace, Haut-Rhin, nitrates, isotopes, azote, bore, strontium.

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

Kloppmann W., Urban S. et Gourcy L. (2013) – Etude isotopique de la pollution azotée des captages Kabis et St. Louis, Haut-Rhin. Rapport final BRGM/RP-62777-FR, 57 p, 17 fig., 14 tabl.

Synthèse

Une méthodologie qui combine des traceurs chimiques avec les isotopes environnementaux de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote, du bore et du strontium a été appliquée au cas de la pollution azotée observée sur des captages AEP gérés par le Syndicat des Eaux de Saint Louis, Huningue et Environs (Haut-Rhin).

L'étude, cofinancée par le Syndicat des Eaux de Saint Louis, Huningue et Environs (avec une aide de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse), la Direction d'Appui aux Politiques Publiques (DAPP) du BRGM, l'Agence Régionale de Santé (ARS) et la Direction Départementale des Territoires (DDT) du Haut-Rhin, vise à mieux contraindre l'origine de la pollution azotée des eaux souterraines, notamment des captages d'eau potable, les captages Kabis et St. Louis sur les communes de Blotzheim et St. Louis (68).

La combinaison de plusieurs outils chimiques et isotopiques a permis d'évaluer les communications entre eaux superficielles (rivières, gravière) et les différentes nappes (alluvions anciennes des Hautes Terrasses du Rhin, alluvions récentes des rivières (Alte Bach, Willerbach), Cailloutis du Sundgau, nappe d'Alsace) ainsi que le temps de résidence des eaux souterraines. Le rôle que jouent respectivement les eaux usées d'origine domestique, les fertilisants d'origine animale et minérale dans les aires d'alimentation des captages a été évalué.

Les résultats révèlent notamment que le temps de résidence de l'eau qui alimente le puits Kabis est de l'ordre de 8 à 10 ans, similaire à celui de l'eau dans les alluvions anciens des coteaux au SE. On peut en conclure que la contamination observée actuellement, et toujours en augmentation lente et continue, reflète celle de la recharge d'il y a environ 10 ans et qui arrive actuellement au captage. Toute mesure prise à l'heure actuelle de réduction de la pollution azotée dans l'aire d'alimentation en amont n'aurait des effets qu'aux alentours de 2020-23. Ils indiquent également qu'il n'y a pas de communication directe et rapide avec l'Alte Bach. Enfin, les signatures de l'azote et de l'oxygène de l'ensemble des points de l'aire d'alimentation du captage Kabis sont compatibles avec une origine organique mais un apport d'engrais minéraux sous forme d'ammonium est également possible. L'étude n'a pas mis en évidence une influence d'eaux usées d'origine domestique sur le captage Kabis.

Pour le champ captant de St-Louis, les résultats montrent que l'origine des nitrates la plus probable est de type eaux usées, mais l'influence d'engrais contenant de l'ammonium ne peut être exclue. De plus, le temps de résidence semble court et la nappe captée est vulnérable par le fait que la quasi-totalité de l'eau pompée dans le puits St Louis F3 a transité par la gravière de Ritty.

Sommaire

1. Objectifs de l'étude	9
2. Cadre de l'étude	13
2.1. DELIMITATION DU SECTEUR ETUDIE ET CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE	13
2.1.1. Captage Grenelle de Kabis	13
2.1.2. Champ captant de St. Louis	15
2.2. CHOIX ET CONDITIONS DE L'ECHANTILLONNAGE	17
2.2.1. Sources potentielles de pollution et choix des sources analysées	17
2.2.2. Choix des sources analysées	20
2.2.3. Choix des points d'échantillonnage	22
2.2.4. Conditions de l'échantillonnage	22
3. Outils appliqués	25
3.1. METHODOLOGIE	25
3.1.1. Méthodes analytiques	28
4. Résultats	31
4.1. SOURCES POTENTIELLES DE POLLUTION	31
4.2. EAUX DE SURFACE ET EAUX SOUTERRAINES	32
4.2.1. Paramètres physico-chimiques et éléments majeurs	32
4.2.1. Résultats chimiques	33
4.2.1. Résultats isotopiques (O, H, N, B, Sr)	34
5. Discussion	37
5.1. COMPOSITION CHIMIQUE ET ISOTOPIQUE DES SOURCES	37
5.1.1. Déjections animales	37
5.1.2. Fertilisants synthétiques	37
5.1.3. Rejets et STEP	38
5.2. SITUATION ACTUELLE DE LA CONTAMINATION EN NITRATES	39
5.2.1. Aire d'alimentation du captage de Kabis	39
5.2.2. Aire d'alimentation du champ captant de St. Louis	39
5.3. CHIMIE DES EAUX	39
5.3.1. Eléments majeurs	39
5.4. COMPOSANTES D'ALIMENTATION : LES ISOTOPES STABLES DE L'EAU	41
5.5. ESTIMATION DU TEMPS DE RESIDENCE DE L'EAU (CFCS, SF ₆)	43

5.6. LES ISOTOPES DE L'AZOTE (NO ₃) : TRAÇAGE DIRECT DE LA POLLUTION AZOTEE	45
5.7. LES ISOTOPES DU BORE : CO-TRACEUR DE LA POLLUTION AZOTEE.....	47
5.8. LES ISOTOPES DU STRONTIUM ⁸⁷ SR/ ⁸⁶ SR.....	49
6. Conclusion	53
6.1. AIRE D'ALIMENTATION DU CAPTAGE KABIS	53
6.2. AIRE D'ALIMENTATION DU CHAMP CAPTANT ST. LOUIS	55
6.3. PERSPECTIVES	56
7. Bibliographie.....	57

Liste des illustrations

Figure 1 : Evolution des teneurs en nitrates dans le puits Kabis (Blotzheim) entre 1998 et 2013.....	10
Figure 2 : Evolution des teneurs en nitrates dans les puits du champ captant de St. Louis entre 1998 et 2010.	10
Figure 3 : Evolution du bilan azoté et des teneurs en nitrates dans la nappe d'Alsace entre 1970 et 2010 (Chambre d'Agriculture, source : AERM).	11
Figure 4 : (a) Situation géologique (carte géologique BRGM 1 :50000) du puits Kabis avec hypothèses sur l'aire d'alimentation secondaire et préférentielle ainsi que sur l'isochrone à 1 an volontairement simplifiée et assimilée à un cercle dont il faut exclure la partie aval (Nappe d'Alsace) ; (b) coupe géologique schématique (situation sur Figure 4a) selon AELB/B.E. THERA, 2008.....	14
Figure 5 : Coupe technique et géologique du puits Kabis (BSS 0445-8x-0001).....	15
Figure 6 : (a) Situation géologique (carte géologique BRGM 1 :50000) du champ captant St. Louis avec hypothèses sur l'aire d'alimentation AELB/B.E. THERA, 2009.....	16
Figure 7 : Coupe technique et géologique du puits Saint Louis F2 (BSS 0445-4x-0142/F2)	17
Figure 8 : Assolement de l'AAC Kabis préférentiel en 2009 (Brobeck-Allard et Braun, 2012)	18
Figure 9 : Pratiques agricoles sur l'AAC des captages St. Louis (AELB/B.E. THERA, 2009)	20
Figure 10: Points d'échantillonnage, eaux superficielles, eaux souterraines et rejets des STEPS. Piézométrie de la nappe du Rhin.....	24
Figure 11: Diagramme de Piper des eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude	40
Figure 12 : Concentrations en chlorures vs. nitrates pour l'ensemble des points de mesure.....	41
Figure 13 : Diagramme des isotopes stables de l'eau (□2H vs. □18O) des eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude. Pour comparaison : Eaux superficielles et souterraines des environs de la Forêt de la Hardt (Kloppmann, 2003) et droite d'évaporation de la carrière SAGRA (Habsheim).	43
Figure 14 : Rapports isotopiques (δ ¹⁵ N exprimés en ‰ vs. AIR) de l'azote dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (Sundgau et données bibliographiques). Explications des modèles de dénitrification (courbes pointillées) dans le texte.	47

Figure 15 : Rapports isotopiques ($\delta^{11}\text{B}$ exprimés en ‰ vs. NBS951) du bore dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en bore. Comparaison avec les eaux du Sundgau Nord (Forêt de la Hardt et environs, Kloppmann 2003) et les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (cette étude et données bibliographiques).....	49
Figure 16 : Rapports isotopiques ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) du strontium dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en strontium. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (Sundgau et données bibliographiques).....	51
Figure 17 : Rapports isotopiques du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) vs. les concentrations en strontium : gamme complète des rapports isotopiques des pôles polluants potentiels déterminés pour le Sundgau en 2002 (Kloppmann, 2003, en rouge) et dans le cadre de l'étude (en noir).....	52

Liste des tableaux

Tableau 1 : Synthèse des pratiques de fertilisation azotée sur maïs (Brobeck-Allard et Braun, 2012)...	19
Tableau 2 : Sources de pollution sélectionnées pour caractérisation isotopique et chimique.....	20
Tableau 3 : Prélèvements des sources de pollution.....	21
Tableau 4 : Points d'échantillonnage, en gris : eaux superficielles et rejet.....	23
Tableau 5 : Résultats des analyses chimiques sur sources liquides et solides (concentrations totales lixiviables en mg/g mat. sèche).....	31
Tableau 6 : Résultats des analyses chimiques sur sources liquides et solides.....	31
Tableau 7 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur les eaux superficielles et souterraines du site d'étude.....	32
Tableau 8 : Résultats chimiques obtenus sur les eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude.....	33
Tableau 9 : Résultats isotopiques obtenus sur les eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude campagne 1.....	34
Tableau 10 : Résultats isotopiques obtenus sur les eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude campagne 2.....	35
Tableau 11 : Composition isotopique du bore contenu dans des fertilisants (BRGM, données non publiées, Komor, 1997).....	38
Tableau 12 : Estimations des temps de résidence par les CFCs et le SF_6	45
Tableau 13 : Conclusions sur l'hydrodynamique et les origines de la pollution azotée pour les points d'eau analysés de AAC Kabis (entre parenthèses : traceurs confirmant les hypothèses).....	54
Tableau 14 : Conclusions sur l'hydrodynamique et les origines de la pollution azotée pour les points d'eau de AAC St Louis (entre parenthèses : traceurs confirmant les hypothèses).....	55

1. Objectifs de l'étude

Depuis les années 1970, les concentrations en nitrates dans la nappe d'Alsace entre Bâle et Mulhouse augmentent de façon continue (BRGM, 1982, TREDI, 2001) jusqu'aux années 2010. Le nombre de dépassement des teneurs moyennes en nitrates dans les eaux distribuées, au-delà d'un seuil d'alerte de 40 mg/L ou de la limite de potabilité de 50 mg/L, reste néanmoins très limité (0,7% de la population du Haut-Rhin concernée entre 2007-2009, source : ARS Alsace) mais les communes concernées sont plutôt concentrées dans le Sud du département sur une bande entre Bâle et Altkirch. Les mesures prises en matière de maîtrise d'apports d'azote ont fait infléchir la croissance du bilan d'azote vers le milieu des années 1990. Cette inflexion commence à se faire sentir dans le taux de nitrates moyens de la nappe d'Alsace au début des années 2000, du fait de l'inertie des masses d'eau, des temps de transfert dans les sols et la zone non saturée et du temps de résidence moyen dans la nappe. Dans un contexte général de stabilisation, des améliorations mais aussi des dégradations locales sont observées.

La présente étude, cofinancée par le Syndicat des Eaux de Saint Louis, Huningue et Environs (qui bénéficie d'une aide de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse), la Direction d'Appui aux Politiques Publiques (DAPP) du BRGM, l'Agence Régionale de Santé (ARS) et la Direction Départementale des Territoires (DDT) du Haut-Rhin, vise à mieux contraindre l'origine de la pollution azotée des eaux souterraines, notamment des captages d'eau potable, des captages Kabis et St. Louis sur les communes de Blotzheim et St. Louis (68).

L'étude est focalisée sur deux communes, Blotzheim et St. Louis. Le SDE St-Louis, Huningue et Environs (35 881 habitants) est alimenté par trois champs captants : Saint Louis (3 puits - 545 m³/h – dénitratisation et chlore gazeux), Kabis à Blotzheim (1 puits – 380 m³/h, chlore gazeux) et Aéroport (1 puits - 200 m³/h, chlore gazeux). Les champs captants de Saint Louis et de Kabis bénéficient de périmètres de protection déclarés d'utilité publique par arrêté du 27 janvier 1978. Le puits de l'Aéroport, se situant dans l'enceinte de l'Euro Airport, est en phase de régularisation. Il devrait pouvoir être déclaré d'utilité publique si les études de vulnérabilité et l'avis de l'hydrogéologue agréé le permettent..

Les captages de St. Louis sont alimentés par les alluvions récentes du Rhin (Nappe d'Alsace, Masse d'Eau FRCG001 « Pliocène de Haguenau et nappe d'Alsace »), le puits Kabis se situe dans les anciennes terrasses du Rhin (nappe des cailloutis du Sundgau, Masse d'Eau FRGC002, « Sundgau versant Rhin et Jura alsacien »).

Les teneurs en nitrates de l'eau du puits Kabis ne cessent d'augmenter, avec des pics au printemps 2010 et au printemps 2013 qui ont pu atteindre 48 mg/l pour une limite de qualité à 50 mg/L (Figure 1). Dans le cas des puits St Louis, une tendance à la décroissance est observée sur les trois puits, depuis les dépassements de la limite de potabilité dans les années 1990 et 2000 (Figure 2), les concentrations en NO₃ sont aujourd'hui repassées en dessous de 30 mg/L. Ceci est cohérent avec la tendance à la baisse générale dans la nappe d'Alsace, précédé par la baisse du bilan azoté (Figure 3) Aucune interconnexion suffisamment dimensionnée n'est à même de répondre à une alimentation de secours en cas de rupture de l'approvisionnement sur le puits Kabis ou les puits de Saint Louis.

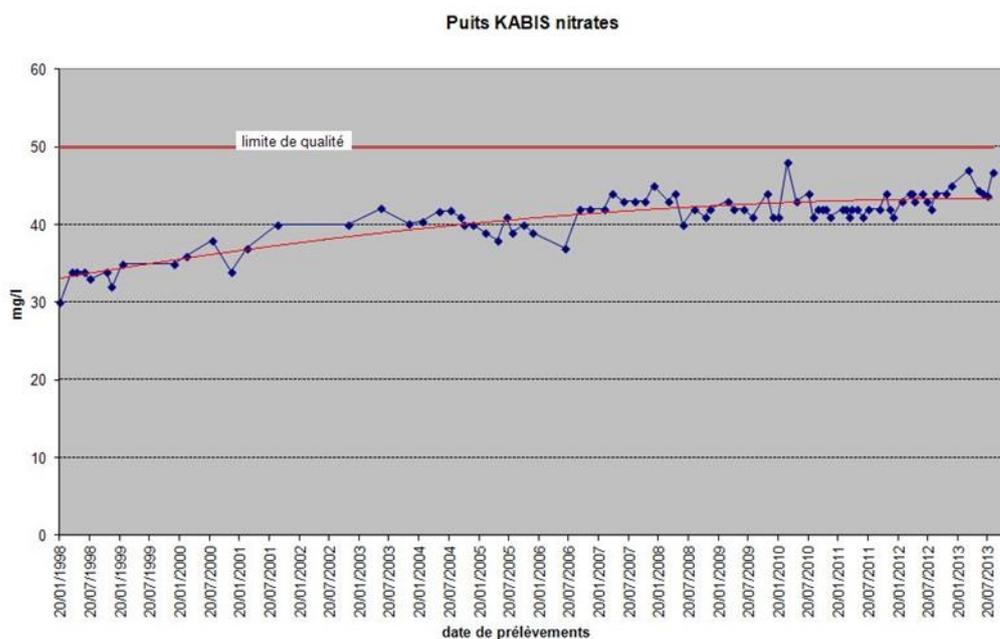


Figure 1 : Evolution des teneurs en nitrates dans le puits Kabis (Blotzheim) entre 1998 et 2013.

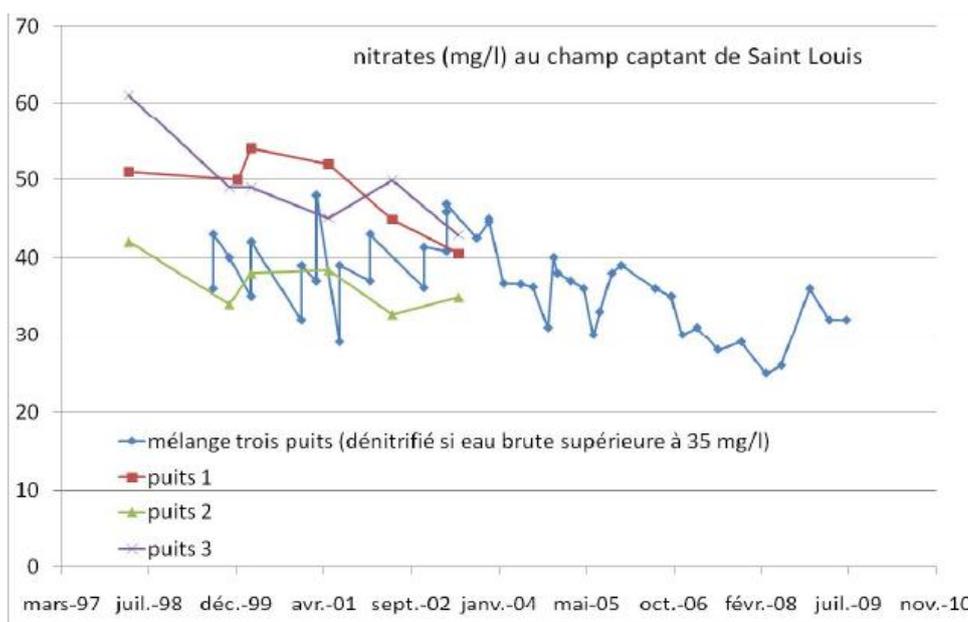


Figure 2 : Evolution des teneurs en nitrates dans les puits du champ captant de St. Louis entre 1998 et 2010.

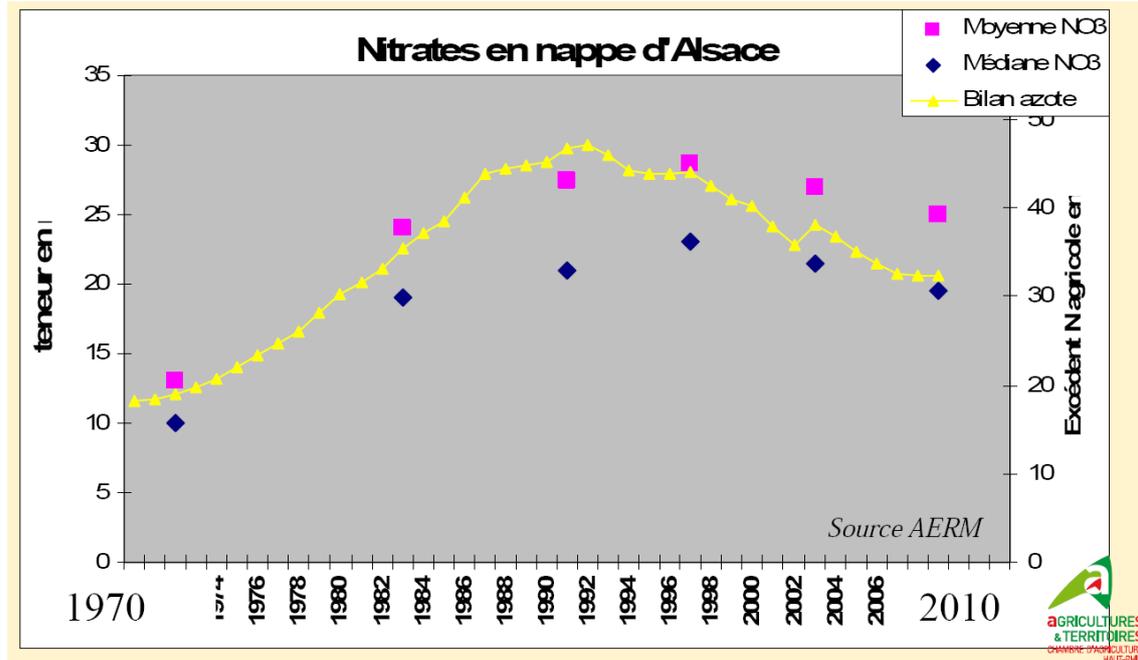


Figure 3 : Evolution du bilan azoté et des teneurs en nitrates dans la nappe d'Alsace entre 1970 et 2010 (Chambre d'Agriculture, source : AERM).

L'objectif de la présente étude est de caractériser l'origine, potentiellement multiple, des teneurs en nitrate dans les eaux souterraines captées par les puits Kabis et S^t Louis par une approche multi-isotopique ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ & $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{11}\text{B}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). L'analyse CF-SF₆ est aussi appliquée afin de contraindre le temps de résidence moyen de l'eau souterraine au sein des captages échantillonnés dans les deux aquifères.

L'étude utilise une méthodologie basée sur une combinaison de traceurs chimiques et isotopiques naturels. Ces derniers ont été utilisés avec succès dans le cadre d'études de dénitrification (Pauwels *et al.*, 1998, Mariotti *et al.*, 1988, Bötcher *et al.*, 1992) et des sources des nitrates (Widory *et al.*, 2001, 2004, 2005, 2013, Kloppmann *et al.*, 2001, 2003, 2005). L'originalité de l'approche proposée est la combinaison de l'analyse d'éléments traces (Br, B, Sr) avec des outils isotopiques (isotopes de l'azote, du bore, du strontium, isotopes stables de l'eau) susceptibles de fournir des informations sur les différents aspects du problème (origine de l'azote, dénitrification dans la nappe, communication eaux de surface-nappe) et de mieux contraindre les sources des nitrates. Le rapport présente les caractéristiques isotopiques et chimiques (« signature » isotopique) des polluants potentiels et les résultats obtenus sur une sélection de points (puits AEP, piézomètres, rivières) dans l'air d'alimentation potentiel des deux champs captants.

2. Cadre de l'étude

2.1. DELIMITATION DU SECTEUR ETUDIE ET CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE

2.1.1. Captage Grenelle de Kabis

Les principaux aquifères du secteur d'étude (l'aire d'alimentation secondaire du captage Grenelle Kabis) se situent dans les alluvions anciennes des Hautes Terrasses du Rhin, les alluvions récentes des rivières (Alte Bach, Willerbach) et, plus en amont, dans le Cailloutis du Sundgau d'âge pliocène contenant des nappes locales perchées (Figure 4). Les alluvions et cailloutis sont constitués de galets, graviers et sables et d'une fraction fine silteuse et argileuse importante. L'ensemble du secteur est couvert d'une couverture de loëss, parfois épaisse d'environ 10 m.

Le captage Kabis est un puits à drains horizontaux réalisé en 1960, de 11,40 m de profondeur dans les alluvions et l'argile (Figure 5). Les quatre drains sont disposés en croix, séparés entre eux de 90°. Le puits Kabis est une ressource unique qui présente un débit de prélèvement très important (2.03 Mm³/an). Les périmètres de protection qui ont été définis en 1970 sont obsolètes : ils apparaissent aujourd'hui sous-dimensionnés (le périmètre rapproché ne correspondant pas à l'isochrone 50 jours) et ne sont que très peu réglementés. Il est noté la présence d'une route départementale au-dessus de l'un des drains, d'habitations dans le périmètre de protection rapproché, de ruisseaux (Alte Bach) qui s'écoule à moins de 100 m du captage.

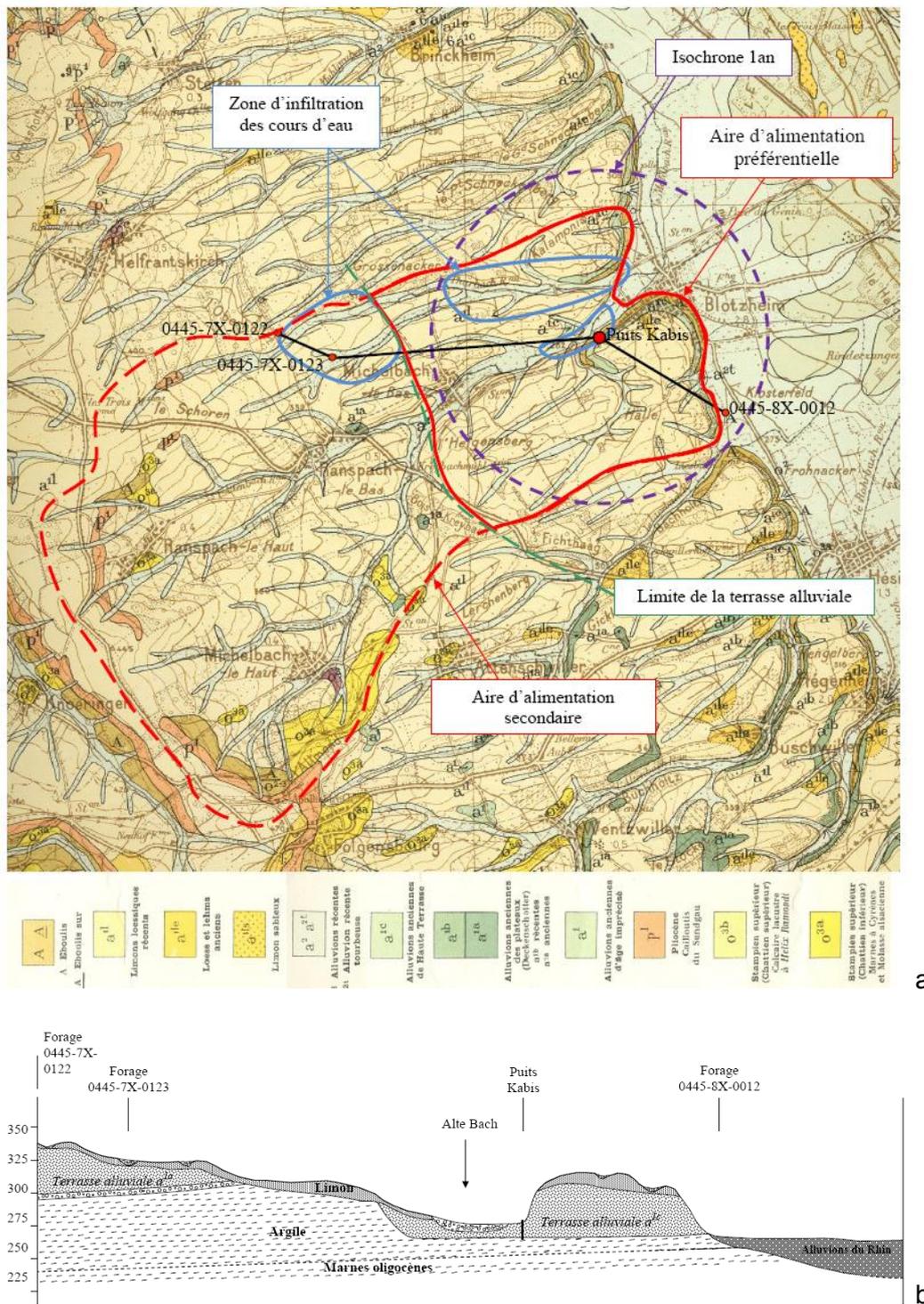


Figure 4 : (a) Situation géologique (carte géologique BRGM 1 :50000) du puits Kabis avec hypothèses sur l'aire d'alimentation secondaire et préférentielle ainsi que sur l'isochrone à 1 an volontairement simplifiée et assimilée à un cercle dont il faut exclure la partie aval (Nappe d'Alsace) ; (b) coupe géologique schématique (situation sur Figure 4a) selon AELB/B.E. THERA, 2008

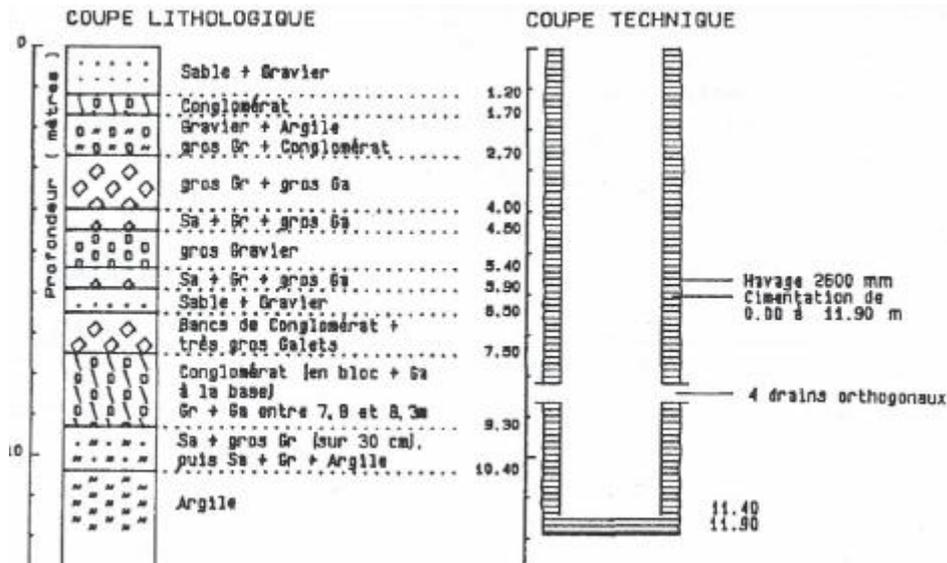


Figure 5 : Coupe technique et géologique du puits Kabis (BSS 0445-8x-0001)

2.1.2. Champ captant de St. Louis

Les alluvions rhénanes (Nappe d'Alsace, Masse d'Eau FRCG001 « Pliocène de Haguenau et nappe d'Alsace ») constituent un réservoir aquifère de premier intérêt. Ils se caractérisent par une perméabilité moyenne de 10^{-3} m/s ($2 \cdot 10^{-3}$ pour le secteur Bâle Mulhouse, modèle LIFE, BRGM, 1996) et un coefficient d'emmagasinement de l'ordre de 10 à 15 % (9,4% piézomètre 0445-4x-0144). Leur épaisseur varie considérablement du Sud au Nord du Fossé Rhéan de quelques mètres à plus que 100 m. L'écoulement de la nappe à partir des piedmonts est SO-NE et à proximité du Rhin il s'oriente rapidement S-N (Figure 10). Les lignes d'écoulement qui mènent aux trois puits proviennent du cône de déjection de la rivière Alte Bach (AELB/B.E. THERA, 2009). Lithologiquement, les formations traversées par les forages AEP sont des limons sableux, des alluvions anciennes des basses terrasses (sables, graviers et galets) et des alluvions récentes (formations limoneuses issues de l'érosion du loess).

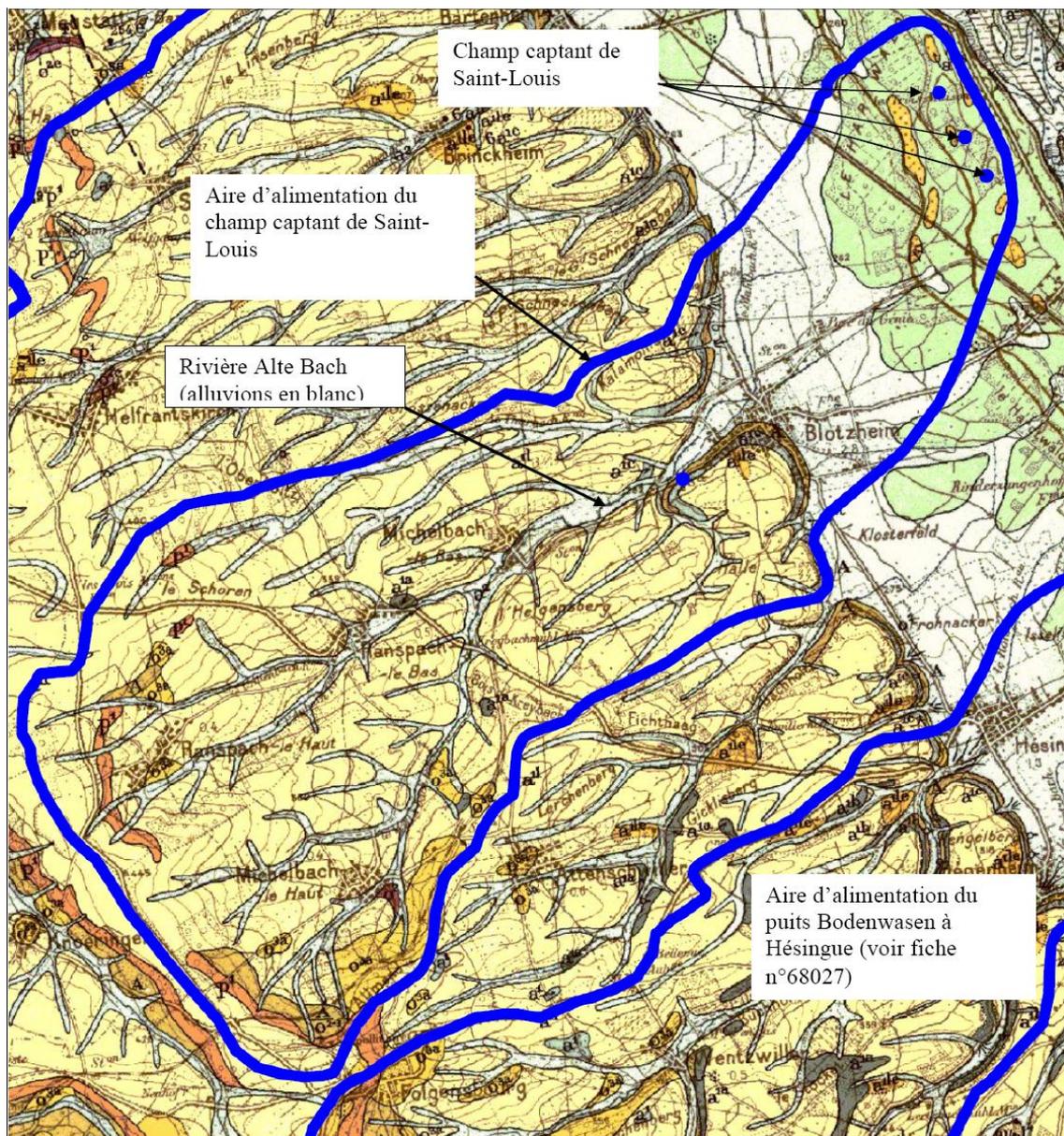
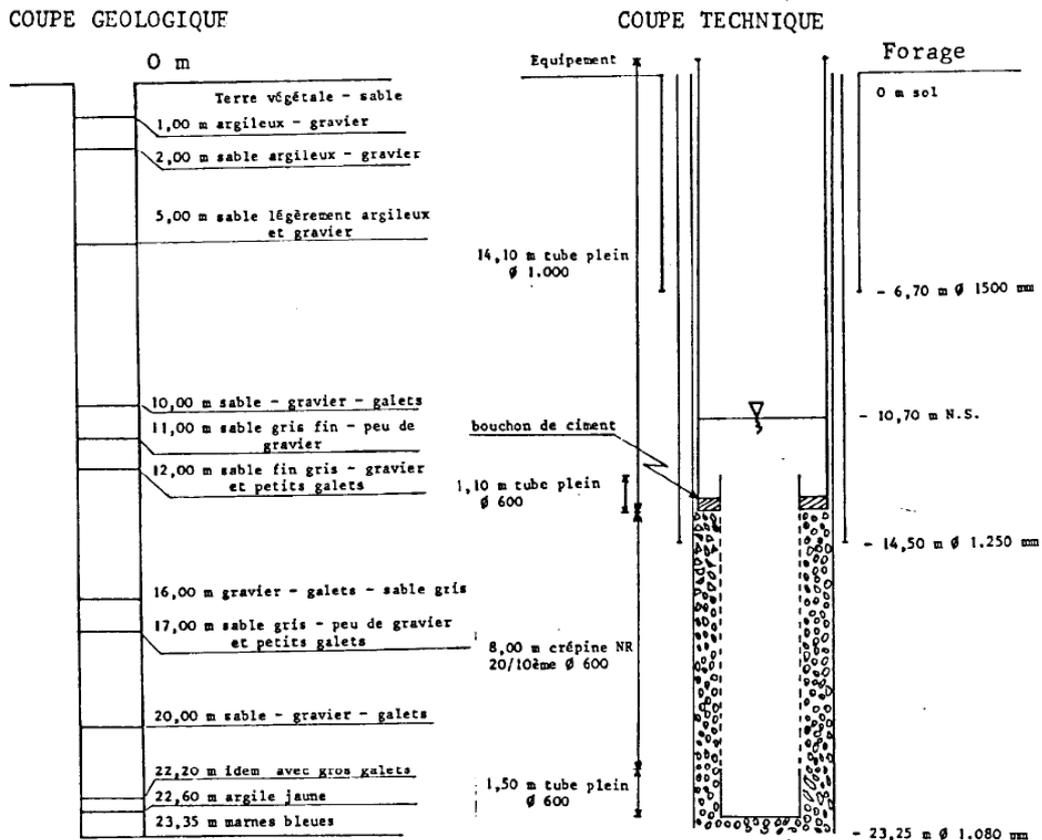


Figure 6 : (a) Situation géologique (carte géologique BRGM 1 :50000) du champ captant St. Louis avec hypothèses sur l'aire d'alimentation AELB/B.E. THERA, 2009



Echelle horizontale : sans
verticale : 1/200

Echelle horizontale : 1/50.000
verticale : 1/200

Figure 7 : Coupe technique et géologique du puits Saint Louis F2 (BSS 0445-4x-0142/F2)

2.2. CHOIX ET CONDITIONS DE L'ECHANTILLONNAGE

2.2.1. Sources potentielles de pollution et choix des sources analysées

La Chambre d'Agriculture a réalisé en 2010 un diagnostic territorial agricole sur les Aires d'Alimentation de Captages AAC du Kabis, de Ranspach le Bas et de Ranspach le Haut (Brobeck-Allard et Braun, 2012) qui a permis de caractériser les facteurs de pollutions azotées et par les phytosanitaires. Un Plan d'Action pour la partie agricole des trois Captages Grenelle a été élaboré en 2011 (Brobeck-Allard 2011).

- Parcelles céréalières et « d'élevage »** : sur les trois AAC les principales cultures sont le maïs, le blé, et les prairies permanentes et temporaires. Sur l'AAC Kabis, en 2009, près de la moitié des surfaces sont cultivées en maïs, 22% en blé et 11% sont occupées par des prairies permanentes et temporaires (Figure 8). Sur l'ensemble de la surface agricole utile (SAU) des trois AAC, l'excédent d'azote provient pour l'essentiel d'une surfertilisation du maïs par des fertilisants minéraux (6898 kg excédent N_{tot}). Aucune **surface de blé** n'est en surfertilisation. D'une surface totale de 166 ha, les **parcelles dites « d'élevage »** reçoivent des effluents d'élevage (fumier, lisier) avec un rythme annuel, bisannuel ou trisannuel, ce qui entraîne une surfertilisation du maïs précédant blé (2376 kg excédent N_{tot}).

- **Prairies** : Les prairies reçoivent, sur près de la moitié de leur surface, des épandages d'effluents organiques mais elles sont globalement faiblement fertilisées et les pâturages utilisés de façon extensive.
- **Dysfonctionnements locaux** considérés comme mineurs liés au stockage de fumier prolongé sur la même parcelle ou près de cours d'eaux, ou à des bâtiments d'élevage non aux normes.
- **Eaux usées domestiques non traitées** : La part non assainie des eaux usées sur l'ensemble des communes de l'AAC correspondant à 514 habitants, dont 474 correspondant à la population totale de Michelbach-le-Haut. En effet, les eaux usées de Michelbach-le-Haut sont actuellement encore rejetées dans le Willerbach. La charge en nitrates correspondant à ces 514 habitants est estimée 2 839 kgN/an. En situation future (après mise en service de la station d'épuration de Michelbach-le-Haut et en faisant l'hypothèse d'un rendement moyen de 45% sur le paramètre NGL (azote global qui comprend les nitrates), le bilan indique une part non assainie correspondant à 301 habitants sur toute l'AAC, dont 261 imputables à la fraction résiduelle non épurée pour Michelbach-le-Haut). La charge en nitrates correspondant à ces 301 habitants est estimée à 1662 kgN/an (chiffres du Conseil Général du Haut-Rhin, Comité de Pilotage du 17/06 de l'AAC).
- **Eaux usées traitées** : Les communes de Ranspach le Bas, Ranspach le Haut, Michelbach le Bas et Blotzheim possèdent un réseau d'assainissement raccordé à la station d'épuration de Village-Neuf. La commune de Michelbach le Haut est raccordée sur une rhizosphère, en cours d'achèvement fin 2013.

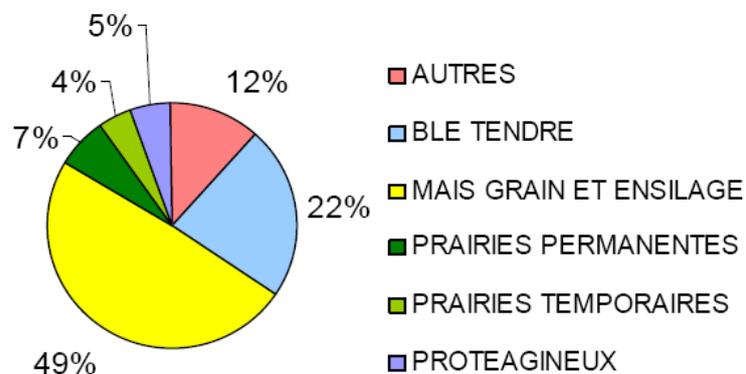


Figure 8 : Assolement de l'AAC Kabis préférentiel en 2009 (Brobeck-Allard et Braun, 2012)

Tableau 1 : Synthèse des pratiques de fertilisation azotée sur maïs (Brobeck-Allard et Braun, 2012).

Sans matière organique	Surfaces (ha)	Bonne fertilisation selon la Directive Nitrates (% de surfaces)	Surfertilisation (% de surfaces)	Excédents d'azote totaux (kg N)
Précédent maïs	345	308,1 ha (89,3%)	36,9 ha (10,7%)	2045
Précédent blé	297,4	154,3 ha (51,9%)	143,1 ha (48,1%)	4853

Avec matière organique	Surfaces (ha)	Bonne fertilisation selon la Directive Nitrates (% de surfaces)	Surfertilisation (% de surfaces)	Excédents d'azote totaux (kg N)
Précédent maïs	20,4	20,4 ha (100%)	0 ha (0 %)	0
Précédent blé	145,4	82,6 ha (56,8%)	62,8 ha (43,2 %)	2376

La fiche synthèse de l'AERM/THERA (2009) résume les pressions sur la qualité des eaux de St. Louis.

- **Parcelles agricoles** : l'AAC des captages de St. Louis, comprenant celui du captage Kabis, est dominé par la culture du maïs (47% de la SAU) suivi par le blé tendre (21%) (Figure 9).
- **Eaux usées** : Les villes de Blotzheim et de Michelbach-le-Bas et Michelbach-le-Haut et Ranspach-le-Bas et Ranspach-le-Haut sont incluses dans l'AAC. A l'exception de Michelbach-le Haut, ces communes sont reliées à la station d'épuration de Village-Neuf, qui rejette ses eaux traitées dans le Grand Canal d'Alsace, à l'aval de l'aire d'alimentation.
- **Autres activités** :
 - Pistes de l'aéroport de Mulhouse-Bâle,
 - Chantiers (ex. construction de bassins d'orage pour lutter contre les inondations à Blotzheim et limiter l'érosion des plateaux (coulées boueuses),
 - Anciennes gravières remblayées (notamment au niveau des pistes de l'aéroport), avec suspicion de déchets chimiques/pharmaceutiques,
 - Gravière en cours d'exploitation en limite du périmètre de protection rapprochée,

Voie ferrée Mulhouse-Bâle, et autoroute A35.

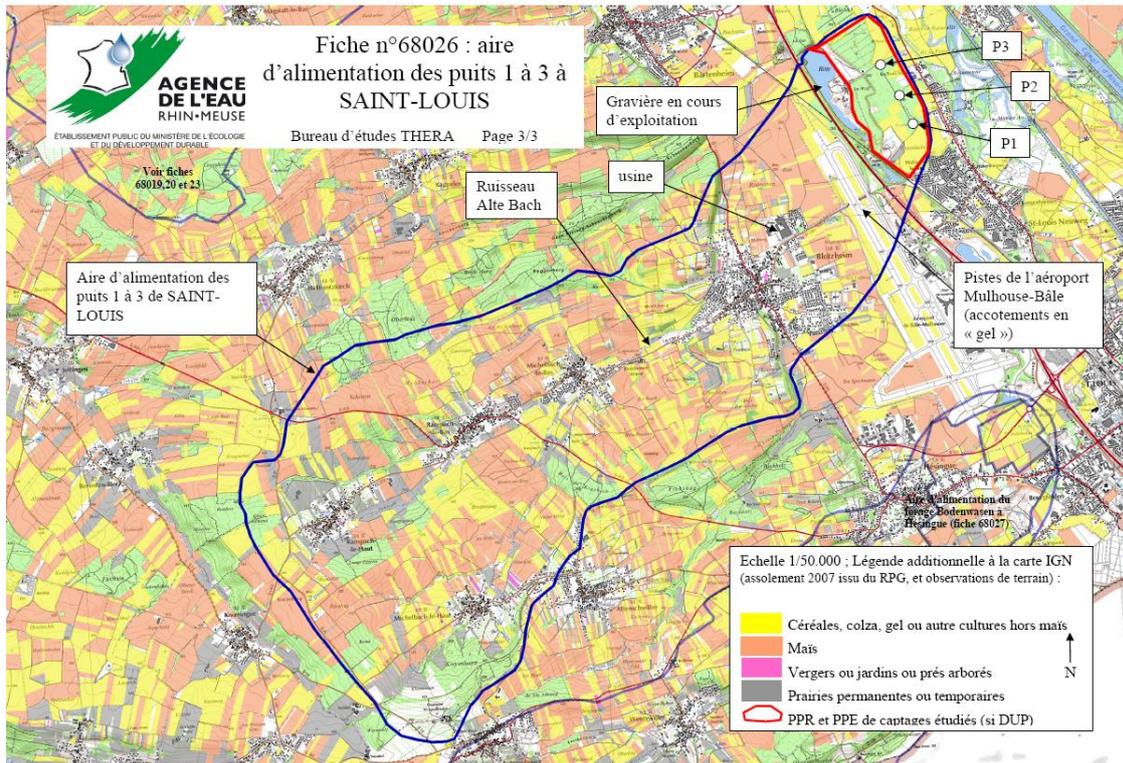


Figure 9 : Pratiques agricoles sur l'AAC des captages St. Louis (AELB/B.E. THERA, 2009)

2.2.2. Choix des sources analysées

En vue de l'analyse de la Chambre d'Agriculture du Haut-Rhin sur l'importance relative des différentes sources de pollution, les "pôles polluants" suivants ont été choisis pour une caractérisation chimique et isotopique (Tableau 2, Tableau 3)

Tableau 2 : Sources de pollution sélectionnées pour caractérisation isotopique et chimique

Fertilisants organiques :	<ul style="list-style-type: none"> Fumier de bovins sur trois exploitations agricoles de Ranspach-le-Bas et Ranspach-le-Haut Lisier de bovins sur trois exploitations agricoles de Ranspach-le-Bas et Ranspach-le-Haut
Fertilisants minérales :	<ul style="list-style-type: none"> Fertilisant minéral de type Urée Fertilisant minéral de type NPK : 13 – 9 -16 Fertilisant minéral de type Ammonium - Nitrate
Eaux usées :	<ul style="list-style-type: none"> Rejet de la STEP Village Neuf Rejet d'eaux usées de Michelbach-le Haut

Tableau 3 : Prélèvements des sources de pollution

Échantillon	code échantillon	Conditionnement	Provenance	Prélèvement	Préparation
Fumier : Fu1	FU1	Sachet	Ferme, Ranspach-le-Bas	Sur tas de fumier	lixiviation de 90 g de solide brut dans 900 ml eau MilliQ, filtration 0,45µ, détermination humidité par séchage sur un aliquote de l'échantillon
Lisier : Li1	LI1	Flacon col large	Ferme, Ranspach-le-Bas	Ecoulement vers la cuve	lixiviation de 90 g de solide brut dans 900 ml eau MilliQ, filtration 0,45µ, détermination humidité par séchage sur un aliquote de l'échantillon
Fumier : Fu2	FU2	Sachet	Ferme, Ranspach-le-Haut	Sur tas de fumier	lixiviation de 90 g de solide brut dans 900 ml eau MilliQ, filtration 0,45µ, détermination humidité par séchage sur un aliquote de l'échantillon
Lisier : Li2	LI2	Flacon col large	Ferme, Ranspach-le-Haut	Ecoulement vers la cuve	lixiviation de 90 g de solide brut dans 900 ml eau MilliQ, filtration 0,45µ, détermination humidité par séchage sur un aliquote de l'échantillon
Fumier : Fu3	FU3	Sachet	GAEC, Ranspach-le-Haut	Sur tas de fumier	lixiviation de 90 g de solide brut dans 900 ml eau MilliQ, filtration 0,45µ, détermination humidité par séchage sur un aliquote de l'échantillon
Lisier : LI3	LI3	Flacon col large	GAEC, Ranspach-le-Haut	Ecoulement vers la cuve	lixiviation de 90 g de solide brut dans 900 ml eau MilliQ, filtration 0,45µ, détermination humidité par séchage sur un aliquote de l'échantillon
Fertilisant minéral Urée	URE	Sachet	Fourni par Chambre d'Agriculture	Fourni par Chambre d'Agriculture	lixiviation de 90 g de solide brut dans 900 ml eau MilliQ, filtration 0,45µ
Fertilisant minéral NPK : 13 – 9 -16	NPK	Sachet	Fourni par Chambre d'Agriculture	Fourni par Chambre d'Agriculture	lixiviation de 90 g de solide brut dans 900 ml eau MilliQ, filtration 0,45µ
Fertilisant minéral Ammonium Nitrate	AMM	Sachet	Fourni par Chambre d'Agriculture	Fourni par Chambre d'Agriculture	lixiviation de 90 g de solide brut dans 900 ml eau MilliQ, filtration 0,45µ
Rejet STEP	STEP	Flaconnage analyses selon	Prélèvement le 28/11/2012	Sortie de STEP; Village Neuf, rejet dans le Rhin	filtration 0,45µ pour anions, cations et isotopes du bore, acidification HNO ₃ suprapure pour cations et isotopes de strontium, brut pour isotopes stables de l'eau
Rejet Michelbach-le-Haut	REJE	Flaconnage analyses selon	Rejet d'eaux usées de Michelbach-le-Haut	Rejet d'eaux usées de la commune de Michelbach le Haut dans le ruisseau se jetant dans l'Altenbach. Prélèvement le 12/03/2013	filtration 0,45µ pour anions, cations et isotopes du bore, acidification HNO ₃ suprapure pour cations et isotopes de strontium, brut pour isotopes stables de l'eau

2.2.3. Choix des points d'échantillonnage

La Figure 10 donne la localisation des points d'échantillonnage, le Tableau 4 précise la situation et le type des points. Le secteur étudié est partagé en deux parties, hydrogéologiquement bien distinctes :

1. Terrasses anciennes et cailloutis du Sundgau, zone d'influence potentielle du puits Kabis.

- Le point « *Alte Bach amont* », captage de la source du Alte Bach à la tête du bassin, a été choisie comme référence potentiellement peu contaminée permettant de caractériser le fond naturel en nitrates. Il s'est avéré que les concentrations en nitrates sont plutôt plus élevées que les eaux de rivière plus en aval (29,5 mg/l et 25,9 mg/L pour la première et deuxième campagne respectivement), **ce qui montre une contamination importante en tête de bassin.**
- Le point « *Alte Bach aval* » entre Lehmaten et le puits Kabis permet d'apprécier l'évolution chimique et isotopique de l'eau superficielle par rapport au point amont et étudier l'influence du Alte Bach sur l'AEP Kabis.
- Les puits « *Schmitt* » et « *Michelbach-le-Bas* » se situent en amont du puits Kabis, dans la nappe alluviale d'accompagnement de l'Alte Bach.
- Le puits « *Kraybach* » capte la nappe alluviale d'accompagnement du Willerbach affluent de l'Alte Bach également en amont du puits Kabis.
- Les sources « *Couvent* » et « *Musée* » permettraient de caractériser un apport potentiel d'eau souterraine au puits Kabis dans l'hypothèse que celui-ci soit alimenté par des nappes d'extension limitée de la Haute Terrasse en bordure Est de la Plaine Rhénane.
- Le puits AEP « Kabis » est, avec le champ captant de St. Louis, l'objet principal de l'étude, captage de la Haute Terrasse alluviale.

2. Nappe d'Alsace, zone d'influence potentielle champ captant de St. Louis.

- Les points « Usine », puits à usage industriel, et « Aéroport » puits AEP de secours de l'aéroport se situent dans la nappe alluviale approximativement sur un chemin d'écoulement menant au champ captant.
- La gravière Ritty a été prélevée pour connaître son influence sur les trois AEPs notamment le plus au nord (F3), un piézomètre APRONA en amont du puits F3 de Saint Louis et en aval direct de la gravière Ritty ; ce qui offre la possibilité d'étudier l'alimentation de l'AEP Saint Louis par l'eau de gravière.
- Un piézomètre dans la Petite Camargue se situe en aval des trois AEP Saint Louis, une alimentation par cette zone ne peut cependant pas être exclue en fonction du rayon d'influence des captages, un contraste isotopique est probable avec les eaux de la nappe hors zone humide permettant de vérifier cette hypothèse.

2.2.4. Conditions de l'échantillonnage

Une première campagne d'échantillonnage a été effectuée du 27 au 29 Novembre 2012. Elle a été complétée par une deuxième du 12 au 14 mars 2013 (Tableau 4). Sur le terrain ont été déterminés les paramètres physico-chimiques suivants : température, conductivité, pH, potentiel d'oxydo-réduction, oxygène dissous ainsi que l'alcalinité.

Les sources potentielles de pollution ont été échantillonnées en février 2013. Le Tableau 3 résume la provenance, le conditionnement ainsi que la préparation pour analyse.

Tableau 4 : Points d'échantillonnage, en gris : eaux superficielles et rejet

Nouveau N°	Nom point	Code éch.	points BSS	Nom ou nature du point	Rôle	Campagne 11/2012	Campagne 03/2013
1	Alte Bach amont	ALT-am	04457X0009/S1	Source captée. Qualitomètres ADES toujours suivi	Amont du puits Kabis. Source du Alte Bach potentiellement peu contaminé	X	X
2	Alte Bach aval	ALT-av	Cours d'eau Alte Bach	AVAL	Amont du puits Kabis aval Lehmaten. Evolution par rapport au point 1, influence sur KABIS	X	X
3	Puits Schmitt	SCHM	Non répertorié, 9 Rue de Sarbazan à Ranspach le Bas. Profondeur : 5,40 m, niveau d'eau : -2 mètres. 47°35'9.15"N 7°26'42.94"E	Puits privé. Utilisation privée occasionnelle, Ferme Schmitt, aval cimetière	Amont du puits Kabis, dans la nappe alluviale d'accompagnement de l'Alte Bach		X
ou 3b	Kraybach	KRAY	04457X0008/AVAL ou 04457X0033/AMONT	Captages AEP, points ADES suivis régulièrement	Amont du puits Kabis, dans la nappe alluviale d'accompagnement du Willerbach affluent de l'Alte Bach	X	X
4	Michelbach-le-Bas	MICH	Puits non répertorié, 10 Rue du Moulin à Michelbach le Bas. Profondeur : 9,10 m, niveau de l'eau : -7,90 m. 47°35'29.88"N 7°27'50.09"E	Puits privé. Utilisation privée occasionnelle	Amont du puits Kabis, dans la nappe alluviale d'accompagnement de l'Alte Bach	X	X
5	Couvent	COUV	Non répertorié, Rue du Couvent à Blotzheim	Source	Amont du puits Kabis (si alimentation par la Terrasse Haute). Eaux souterraines provenant de la Terrasse Haute en bordure Est de la Plaine Rhénane	X	X
6	Musée	MUSE	Source Parc du Musée à Blotzheim rue du Gal de Lattre de Tassigny, rue parallèle en contrebas de la rue de l'Hôpital	Source	Amont du puits Kabis (si alimentation par la Terrasse Haute). Eaux souterraines provenant de la Terrasse Haute en bordure Est de la Plaine Rhénane	X	X
7	Kabis	KABI	04458X0001/KABIS	Puits KABIS	Puits AEP de l'étude, captage de la Haute Terrasse alluviale	X	X
8	Usine	USIN	04458X0125/PZ	Piézomètre suivi par l'APRONA	Amont AEPs Saint Louis, Captage dans la Plaine alluviale	X	X
9	Aéroport	AERO	04454X0001/P1	Puits AEP de secours aéroport	Amont AEPs Saint Louis, Captage dans la Plaine alluviale	X	X
10	Ritty	RITT	Gravière Ritty	Amont AEP Saint-Louis	Amont direct des AEP Saint Louis	X	X
11	Aval Ritty	RITA	04454X0033	Piézomètre APRONA	Amont AEP Saint Louis. Aval direct de la gravière Ritty, avant le 04454X0181/F3, possibilité d'étudier l'alimentation AEP Saint Louis par l'eau de gravière.	X	X
12	AEP Saint Louis F1	LOUI-f1	04454X0142/F1	AEP Saint Louis	Puits AEP de l'étude, captage en plaine alluviale Rhénane	X	X
13	AEP Saint Louis F2	LOUI-f2	04454X0143/F2	AEP Saint Louis	Puits AEP de l'étude, captage en plaine alluviale Rhénane		Non prélevé car pompe en place hors-service
14	AEP Saint Louis F3	LOUI-f3	04454X0181/F3	AEP Saint Louis	Puits AEP de l'étude, captage en plaine alluviale Rhénane	X	X
15	Petite Camargue	CAMA	Non répertorié	Piézomètre dans la petite Camargue alsacienne. Suivi par le service de gestion du parc.	Aval des trois AEP Saint Louis mais alimentation possible en fonction du rayon d'influence des captages, contraste isotopique probable.	X	X
16	Rejet Michelbach-le-Haut	REJE	Rejet d'assainissement non traité	Michelbach-le-Haut	Influence des rejets domestiques non contrôlés	X	

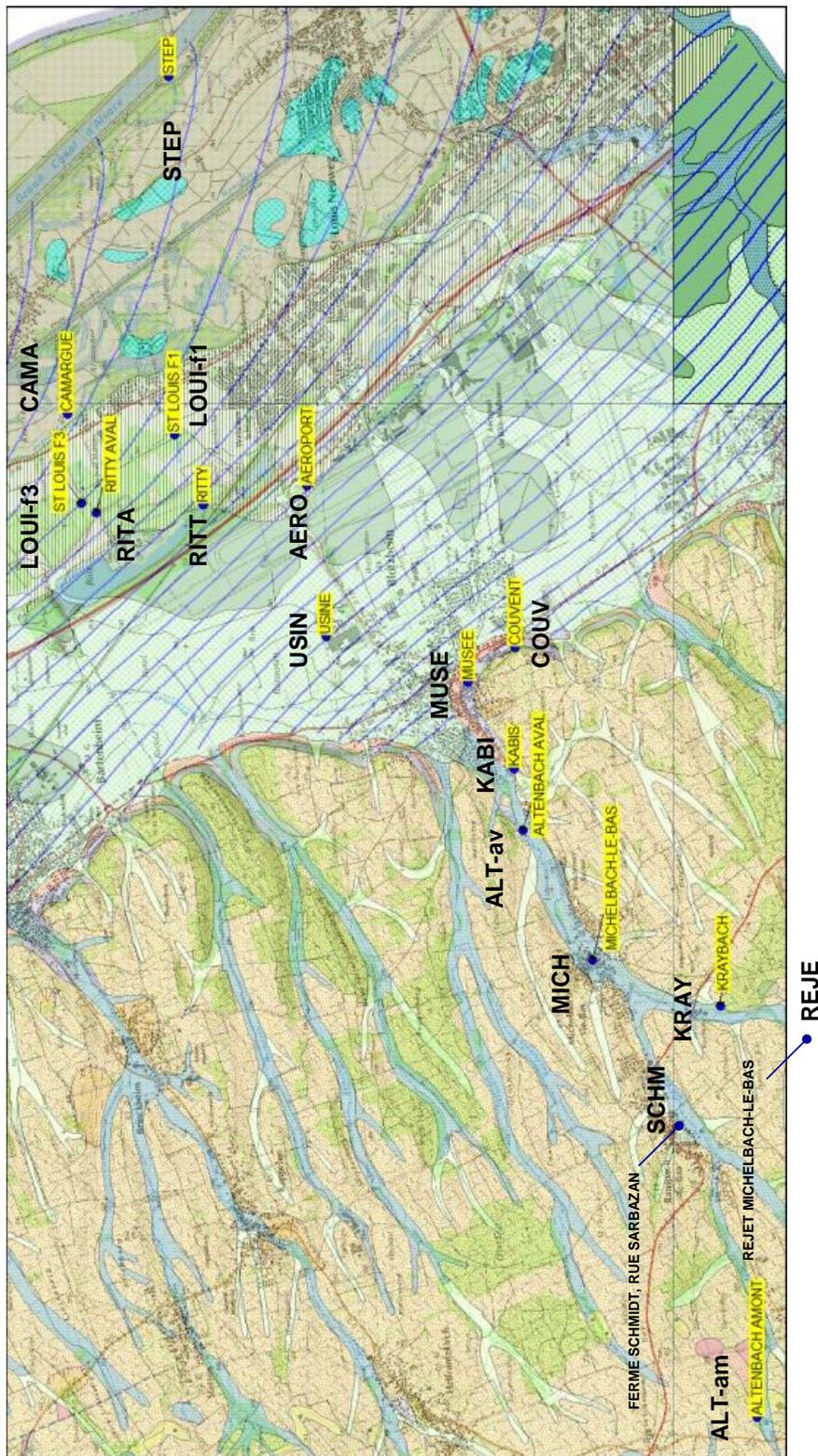


Figure 10: Points d'échantillonnage, eaux superficielles, eaux souterraines et rejets des STEPS. Piézométrie de la nappe du Rhin.

3. Outils appliqués

3.1. METHODOLOGIE

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

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

Les techniques isotopiques ne s'arrêtent pas aux éléments constitutifs de l'eau, elles permettent aussi un regard très précis sur les espèces dissoutes dans une eau naturelle. Outre la question de la pollution azotée qui est au centre de la présente étude, nous citons, à titre d'exemple le cas des sulfates : ils ont une source, tel que la dissolution de gypse, le SO_2 atmosphérique ou encore l'oxydation de la pyrite (FeS_2). Mais les concentrations peuvent évoluer, par exemple par réduction microbienne des sulfates en H_2S et HS^- , les espèces dissoutes ont donc, en quelque sorte, une histoire qui est inscrite dans leur composition isotopique. D'autres questions pratiques de la gestion de l'eau peuvent être abordées avec les techniques isotopiques : quelles sont les causes d'une salinisation progressive d'une ressource en eau qui la rend impropre à certains usages, avec quelles roches l'eau est-elle entrée en contact lors de son cheminement souterrain ? Telles sont les questions auxquelles les isotopes stables d'éléments dissous comme l'azote, le bore, le strontium, le carbone et le soufre peuvent nous donner des éléments de réponse.

Dans le cas de l'étude de l'origine de la pollution azotée dans le Haut-Rhin nous avons sélectionné, outre la caractérisation chimique des eaux et des sources potentielles, les traceurs isotopiques suivants : isotopes stables de **l'azote**, du **bore**, du **strontium**, de **l'hydrogène** et de **l'oxygène** de la molécule d'eau.

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

Le traçage isotopique naturel par l'azote est d'un intérêt certain pour la détermination de l'origine et le suivi des transformations de l'ion nitrate au sein d'un aquifère (notamment de la dénitrification dans l'aquifère). Les isotopes de l'azote sont inhérents au polluant même ; ils sont transportés de la même façon et le caractérisent de façon directe. Les différents mécanismes intervenant dans les transformations chimiques de l'azote dans le sol provoquent un fractionnement isotopique. On peut ainsi établir des modèles d'évolution isotopique de l'azote au sein des sols, de la zone non saturée et dans les eaux et évaluer les sources et/ou le rôle de mécanismes qui changent la spéciation de l'azote comme la dénitrification.

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

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

Les rapports isotopiques de l'azote et de l'oxygène, constituants des nitrates, ont été utilisés de façon extensive pour distinguer ces diverses sources de l'azote dans les eaux superficielles et souterraines (Kreitler, 1975, Showers *et al.*, 1990, Heaton, 1986, Ben Halima, 1977; Aravena *et al.*, 1993, Bergé, 1983, Donville et Bergé, 1985, Kendall *et al.*, 2007). Le fait que la signature isotopique des nitrates change de façon systématique lors de la réduction des nitrates, permet de mettre en évidence l'existence d'un processus de dénitrification naturelle dans la nappe. La superposition de plusieurs sources et d'une éventuelle dénitrification peut rendre difficile une discrimination de l'origine de la pollution et nécessite l'utilisation d'outils complémentaires.

Nitrates résiduels d'un processus de dénitrification : la dénitrification est un processus qui voit la réduction de l'ion nitrate en azote. Les liaisons chimiques établies par l'isotope léger sont plus facilement et plus rapidement brisées que celles faisant intervenir l'isotope lourd ; ceci est la cause d'une très légère différence de vitesse de réaction des deux isotopes ou fractionnement isotopique. Dès la première étape, la rupture de la liaison N-O s'accompagne d'un fractionnement isotopique. L'azote moléculaire, qui apparaît comme produit final, est enrichi en ^{14}N et le nitrate résiduel (non dénitrifié) s'enrichit en ^{15}N . De la même façon, ces nitrates seront enrichis en ^{18}O par rapport à l' ^{16}O léger. Ainsi pendant la dénitrification, alors que la concentration en nitrates diminue régulièrement, le $\delta^{15}\text{N}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate augmentent de façon systématique (Mariotti, 1986).

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

Le bore est un élément presque omniprésent dans l'eau, qui montre de très forts contrastes isotopiques dans le milieu naturel, ce qui lui confère un potentiel certain pour la discrimination de sources de pollution. Les isotopes de bore ne sont pas fractionnés par les mêmes processus que l'azote. Ils constituent par ailleurs un traceur de l'origine de la salinité dans les eaux souterraines dans différents contextes géologiques (aquifères côtiers, socle profond, bassins sédimentaires). Le bore se distingue comme traceur dans l'eau souterraine par sa forte solubilité et l'absence d'effet isotopique de processus comme les réactions d'oxydo-réduction qui affectent les rapports isotopiques des nitrates et sulfates.

Les isotopes du bore sont, par contre, sensibles au pH, qui modifie la répartition entre les espèces dominantes d'acide borique non dissocié ($\text{B}(\text{OH})_3$) et de borate ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) et aux processus d'adsorption/désorption sur les argiles. Certains polluants comme les engrais, les eaux usées et les cendres volantes se caractérisent par la composition isotopique particulière du bore (voir le résumé de Vengosh, 1998 et Vengosh *et al.*, 1999), il a, en conséquence, été utilisé comme traceur dans le contexte de la caractérisation des pollutions agricoles (Leenhouts *et al.*, 1998, Komor, 1997, Widory *et al.*, 2001, 2004, 2005, 2013, Kloppmann *et al.*, 2001, 2003, 2005). La technique analytique est complexe et les isotopes du bore ne sont utilisés que par un nombre très restreint de laboratoires.

Les isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

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

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

Le strontium dissous dans l'eau peut également provenir des activités anthropiques (notamment agricoles) sur le bassin versant. Les compositions isotopiques d'engrais et de déjections animales ont été déterminées dans quelques cas (Négre, 1999, Widory *et al.*, 2001, 2004, 2005, Kloppmann *et al.*, 2001, 2003, 2005, Vitoria *et al.*, 2005) et utilisées comme co-traceur de la contamination azotée.

Isotopes stables de l'eau (^1H , ^2H , ^{16}O , ^{18}O)

Leur comportement est étroitement lié aux mécanismes de recharge (altitude et température de la condensation, origine des masses de vapeur, évaporation) et à l'hydrodynamique (mélange de masses d'eau dans la nappe). Dans le cas de présente étude, ils ont été utilisés comme traceur des communications entre rivières, plans d'eau, zones humides et la nappe.

Teneurs en CFCs et SF_6 des eaux souterraines

Généralement connus sous le nom de Fréons, les CFCs sont des gaz de synthèse utilisés dès les années 1930 dans les applications de réfrigération (CFC-12), comme agents gonflants et dans les aérosols (CFC-11) et comme solvant pour le dégraissage (CFC-13). Après une évolution plutôt lente dans les années 50, les concentrations atmosphériques ont augmenté rapidement. A partir de 1990, avec l'application du protocole de Montréal, les concentrations atmosphériques des CFC ont commencé à stagner, puis diminuer. Ces gaz se sont répandus à l'échelle de la planète, ils se dissolvent dans les eaux d'infiltration et sont ensuite isolés de l'atmosphère dans les nappes. A l'instar des CFCs, l'hexafluorure de soufre (SF_6) est un gaz industriel, plus persistant que les CFCs et moins soumis à des contaminations locales et dont la courbe d'introduction dans l'atmosphère ne fléchit pas encore.

Connaissant les fonctions de l'introduction de ces gaz dans l'atmosphère, ainsi que leur solubilité dans l'eau, les concentrations mesurées dans une eau souterraine peuvent permettre de remonter, à l'aide de modèles analytiques, à l'instant où l'eau de recharge a atteint la nappe et ainsi estimer le temps de résidence moyen de l'eau dans la nappe. Ces estimations peuvent être perturbées par divers phénomènes, notamment la contamination par des sources locales ainsi que la biodégradation.

3.1.1. Méthodes analytiques

Les **paramètres physico-chimiques** ont été déterminés sur le terrain par des méthodes potentiométriques (**Eh**, **O₂**, **pH**) ou par titration (alcalinité par la méthode de Gran).

90 g de solides bruts des fertilisants minérales et les déjections animales ont été lixiviés avec 900 ml d'eau milliQ avant analyse chimique et isotopique des lixiviats.

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

- chromatographie ionique pour NO₃, SO₄, Cl,
- ICP-MS-AES pour Mg, Na, K,
- spectrométrie d'absorption moléculaire pour NO₂,
- analyse en flux (FFA et FIA) et détection spectrométrique pour NH₄,
- méthodes potentiométriques pour HCO₃.

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

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

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

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

où R est le rapport isotopique.

Pour l'azote,

$$\text{Équation 2} \quad \delta^{15}\text{N} = \left[\frac{\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right] \cdot 1000$$

L'étalon de référence, dont la teneur en ¹⁵N est stable, est l'azote atmosphérique (AIR).

Les **isotopes du bore (δ¹¹B)** sont mesurés par spectrométrie de masse par thermoionisation à source solide (TIMS) sur un Finnigan MAT 261. Une préparation préalable est nécessaire pour transformer le bore sous forme d'ion Cs₂BO₂⁺, la procédure utilisée dans le laboratoire du

BRGM est celle de Mossadik (1997). De façon analogue aux isotopes de l'azote, les valeurs sont reportées sous forme d'unité delta par rapport au standard NBS-951 (acide borique) distribué par le NBS (National Bureau of Standards).

Les **isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)** sont également mesurés par spectrométrie de masse par thermoionisation à source solide (TIMS) sur un Finnigan MAT 262 après séparation chimique du Sr sur colonne échangeuse d'ions. L'analyse se fait sur mono-filament au W, les mesures sont comparées au standard NBS 987 (valeur certifiée de 0,710240). L'erreur interne est donnée à 2σ entre 0,000007 et 0,000009.

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

4. Résultats

4.1. SOURCES POTENTIELLES DE POLLUTION

Le Tableau 5 résume la composition chimique des sources liquides et solides analysées.

Tableau 5 : Résultats des analyses chimiques sur sources liquides et solides (concentrations totales lixiviables en mg/g mat. sèche)

Code	B (Bore)	Ca (Calcium)	Fe (Fer)	H ₂ O ₂ (Humidité à 105°C)	K (Potassium)	Mg (Magnésium)	NH ₄ (Ammonium exprimé en NH ₄)	NKJ (Azote Kjeldhal exprimé en N)	NO ₂ (Nitrites exprimés en NO ₂)	NO ₃ (Nitrates exprimés en NO ₃)	NT (Azote total exprimé en N)	Na (Sodium)	PO ₄ (OrthoPhosphates en PO ₄)	SO ₄ (Sulfates)	Sr (Strontium)	H ₂ O ₂ (Humidité à 105°C)
	µg/g mat sèche	mg/g mat sèche	mg/g mat sèche	%	mg/g mat sèche	mg/g mat sèche	mg/g mat sèche	mg/g mat sèche	mg/g mat sèche	mg/g mat sèche	mg/g mat sèche	mg/g mat sèche	mg/g mat sèche	mg/g mat sèche	µg/g mat sèche	%
FU1	6,0	1,1	0,04	71,8	21,1	0,6	5,3	6,4	<	0,2	6,4	1,2	0,3	0,2	5,3	71,8
LI1	19,8	10,6	0,09	91,8	30,1	5,6	22,8	24,7	<	<	24,7	4,8	15,4	0,1	19,0	91,8
FU2	1,3	1,2	0,02	39,4	10,0	1,0	1,3	2,5	<	<	2,5	0,9	1,7	0,3	3,1	39,4
LI2	34,1	6,5	0,09	89,3	43,1	6,4	34,3	31,9	<	<	31,9	10,9	11,0	1,4	25,0	89,3
FU3	4,7	3,3	0,01	79,6	17,3	1,6	8,3	8,5	<	<	8,5	2,2	6,1	12,7	6,8	79,6
LI3	21,2	17,4	0,02	91,4	28,2	5,9	21,5	20,5	<	0,2	20,5	6,6	19,5	2,9	34,5	91,4
URE	0,0	0,0	<	<	0,01	<	0,2	411,2	<	0,0	411,2	0,01	0,02	0,01	0,04	<
NPK	22,1	4,2	<	<	125,9	5,8	117,2	94,3	<	143,9	127,0	1,8	81,1	189,3	54,6	<
AMM	0,1	4,8	<	<	0,1	0,1	155,1	100,7	<	557,4	227,0	0,2	0,002	3,1	22,4	<

Tableau 6 : Résultats des analyses chimiques sur sources liquides et solides

Code	$\delta^{11}\text{B}$	erreur 2 σ $\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{15}\text{N}$ (NO ₃)	erreur 2 σ $\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$ (NO ₃)	erreur 2 σ $\delta^{18}\text{O}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	erreur 2 σ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
	% vs. NBS951	%	% vs. AIR	%	% vs. SMOW	%		
FU1	10,6	0,18	ND, concentrations insuffisantes				0,70852	0,000006
LI1	4,8	0,11					0,70865	0,000007
FU2	12,4	0,15					0,70869	0,000007
LI2	4,7	0,08					0,70887	0,000008
FU3	8,2	0,10					0,70859	0,000006
LI3	6,6	0,07					0,70934	0,000006
URE	ND	ND				ND	ND	
NPK	1,0	0,08	-1	0,5	22,1	0,5	0,70627	0,000008
AMM	ND	ND	2,7	0,5	23	0,5	0,70976	0,000007

4.2. EAUX DE SURFACE ET EAUX SOUTERRAINES

4.2.1. Paramètres physico-chimiques et éléments majeurs

Tableau 7 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur les eaux superficielles et souterraines du site d'étude.

code echant	date	Conductivité in situ	pH (Lab.) in situ	Température in situ	Potentiel redox (NHE)	Oxygène dissout (O ₂) (in situ)
		µS/cm	-	°C	mV	%
ALT-am	27/11/2012	709	6,7	10,3	281	74
KRAY	27/11/2012	758	6,8	10,8	417	81
MICH	27/11/2012	1492	7,1	12,7	449	54
ALT-av	28/11/2012	514	8,2	8,4	435	100
KABI	28/11/2012	786	7,2	11,1	539	92
MUSE	29/11/2012	862	7,3	10,6	455	92
COUV	29/11/2012	855	7,3	10,3	456	99
USIN	27-29/11/2012	984	7,1	11,0	507	71
AERO	28/11/2012	811	7,1	12,3	645	79
RITT	27/11/2012	740	7,5	9,7	401	98
RITA	27-29/11/2012	753	7,4	11,7	468	71
LOUI1	28/11/2012	855	7,2	12,3	517	79
LOUI3	28/11/2012	730	7,3	12,2	431	65
CAMA	27/11/2012	1826	7,1	9,7	216	36
STEP	28/11/2012	464	7,8	7,6	462	100
ALT-am-2	12/03/2013	746	7,0	7,5	286	76
SCHM-2	12/03/2013	1131	7,1	9,4	404	23
KRAY-2	12/03/2013	790	7,0	10	445	78
MICH-2	12/03/2013	1513	7,0	11,9	341	25
ALT-av-2	13/03/2013	814	8,5	4,2	424	100
KABI-2	13/03/2013	773	7,1	10,9	439	93
MUSE-2	14/03/2013	825	7,8	10,7	450	93
COUV-2	12/03/2013	793	7,3	11	365	95
USIN-2	13/03/2013	923	6,9	11,1	258	71
AERO-2	13/03/2013	776	7,0	12	709	89
RITT-2	13/03/2013	808	7,7	6,6	434	100
RITA-2	14/03/2013	677	7,4	12	405	60
LOUI1-2	13/03/2013	801	7,1	12,1	531	78
LOUI3-2	13/03/2013	687	7,3	12,3	478	70
CAMA-2	12/03/2013	1204	7,3	6,1	163	30
REJE	12/03/2013	1190	8,1	9	328	55

4.2.1. Résultats chimiques

Tableau 8 : Résultats chimiques obtenus sur les eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude

code echant	Chlorures (Cl)	Nitrates - NO3	Sulfates (SO4)	Bicarbonates (HCO3)	Bore (B)	Calcium (Ca)	Magnesium (Mg)	Strontium (Sr)	Potassium (K)	Sodium (Na)
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/L	mg/L	µg/l	mg/L	mg/L
LQ	1	1	0,5	5	0,5	0,5	0,5	0,1	0,5	0,5
Campagne 11/2012										
ALT-am	36,1	29,5	21,3	325	5,79	109,3	13,3	250	1,4	12,6
KRAY	19,1	28,3	21,8	445	9,84	132,2	20,2	324	< 0,5	6
MICH	150	143	73,7	417	89,2	190,5	26,2	481	42,3	36,7
ALT-av	31	14,3	12,9	253	15,5	77,4	8,4	202	4	7
KABI	31,5	40,9	17,8	416	9,8	126,8	18,5	349	0,7	6,6
MUSE	38,4	46,3	26,3	399	26,6	130,4	19,8	388	1,6	13,3
COUV	32,6	41,5	27,1	395	21,7	124	20,1	387	2,1	10,7
USIN	37,1	36,5	34,8	479	49,3	151,6	20,3	379	1,6	16,8
AERO	35,5	23,5	24	392	35,1	120,8	20,2	353	3,4	16,5
RITT	34,2	26,2	25,4	352	38	101,8	19,9	348	4,2	14,5
RITA	32,6	28,8	26,8	326	43,8	97,8	18,2	299	3,9	14
LOUI1	42,4	29,7	26,6	431	44,6	125,3	21	374	3,5	19,7
LOUI3	32,4	25,7	26,3	358	42,4	107	18,8	361	3,3	14,4
CAMA	353	< 1	104	747	137	191,1	53,5	726	< 0,5	123,8
STEP	59,3	33,8	15,9	94	34,4	41,6	5,2	126	4,5	26,9
Campagne03/2013										
ALT-am-2	43,9	25,9	41	310	4,57	113,8	13,9	275	0,8	13
SCHM-2	42,2	57,6	82,3	514	178	136,8	21,7	399	60,9	25
KRAY-2	21,6	24,6	20,3	437	8,44	128,8	20	308	< 0,5	5,9
MICH-2	131,8	206,8	117	420	83	197,8	27,5	449	57,4	37,2
ALT-av-2	42,4	19,6	36,4	373	15,3	118	16,2	304	1,7	16,1
KABI-2	34,8	41,8	31,6	355	10,7	123,9	18,1	334	0,6	6,1
MUSE-2	41,2	45,2	43,9	367	29,3	123,9	19,3	360	2,1	13,6
COUV-2	35	40,2	51,2	380	20,8	121,5	19,5	360	2	10
USIN-2	37,9	34,4	52	471	23	146,2	20	308	1,7	15,1
AERO-2	36,5	20,3	28,1	373	31	114,8	19,3	326	3	15
RITT-2	36,3	32,1	27,1	271	27,5	109,4	19,1	449	3,6	13,3
RITA-2	36,1	25,4	42,4	305	42	93,9	17,7	310	3,6	13,4
LOUI1-2	36,8	29,6	38,1	397	38,8	120,2	19,3	376	3	16,3
LOUI3-2	33,4	25	42,5	330	35,6	100,4	17,1	290	2,9	12,3
CAMA-2	62,4	< 1	24,1	647	60,4	151,1	40,5	535	< 0,5	53,5
REJE	81,5	59,1	35,3	388	23	127,1	14,7	308	2,9	37,6

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

Tableau 9 : Résultats isotopiques obtenus sur les eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude campagne 1

code echant	$\delta^2\text{H}$ (H ₂ O)	$\delta^{18}\text{O}$ (H ₂ O)	$\delta^{11}\text{B}$	erreur 2 σ $\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{15}\text{N}$ (NO ₃)	erreur 2 σ $\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$ (NO ₃)	erreur 2 σ $\delta^{18}\text{O}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	erreur 2 σ (m) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
	‰ vs. SMOW	‰ vs. SMOW	‰ vs. NBS951	‰	‰ vs. AIR		‰ vs. SMOW			
	± 0,1‰	± 0,8‰			± 0,3‰	± 0,3‰	± 0,4‰	± 0,4‰		
Campagne 11/2012										
ALT-am	-64,8	-9,2	7,8	0,11	6,1	0,5	4,1	0,5	0,70849	0,000007
KRAY	-61,6	-8,7	-5,7	0,09	4,6	0,5	3,4	0,5	0,70863	0,000007
MICH	-67,6	-9,4	2,3	0,07	7,7	0,6	3,9	0,5	0,70860	0,000006
ALT-av	-80,1	-11,2	7,2	0,09	6,4	0,5	3,5	0,5	0,70862	0,000006
KABI	-62,9	-8,8	-3,2	0,13	4,7	0,5	3,7	0,5	0,70855	0,000005
MUSE	-62,8	-8,7	8,9	0,08	5,2	1,2	1,8	0,5	0,70856	0,000007
COUV	-62,4	-8,7	6,2	0,09	5,0	0,5	1,5	0,5	0,70857	0,000006
USIN	-60,2	-8,2	3,7	0,08	7,2	0,5	3,6	0,5	0,70866	0,000007
AERO	-63,9	-8,9	-0,1	0,08	6,7	0,5	2,7	0,5	0,70862	0,000007
RITT	-57,9	-7,7	-0,6	0,08	7,7	0,5	3,6	0,5	0,70861	0,000007
RITA	-57,3	-7,6	-0,6	0,08	7,4	0,5	3,2	0,5	0,70859	0,000007
LOUI1	-63,6	-8,7	-0,5	0,09	6,3	1,6	1,9	0,5	0,70859	0,000007
LOUI3	-58,3	-7,8	0,8	0,09	5,9	0,5	2,7	0,5	0,70858	0,000006
CAMA	-58,9	-8,2	17,5	0,09	NA		NA	0,5	0,70868	0,000007
STEP	-101,2	-13,5	0,7	0,10	10,3	0,5	-3,8	0,5	0,70857	0,000008

Tableau 10 : Résultats isotopiques obtenus sur les eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude campagne 2

code echant	$\delta^{11}\text{B}$	erreur 2σ $\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{15}\text{N}$ (NO_3)	erreur 2σ $\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$ (NO_3)	erreur 2σ $\delta^{18}\text{O}$
	‰ vs. NBS 951	‰	‰ vs. AIR		‰ vs. SMOW	
			$\pm 0,3\text{‰}$	$\pm 0,3\text{‰}$	$\pm 0,4\text{‰}$	$\pm 0,4\text{‰}$
Campagne 03/2013						
ALT-am-2	8,1	0,1332	6,4	0,5	3,2	0,5
SCHM-2	3,7	0,05	14,4	0,6	9,2	0,5
KRAY-2	ND	ND	3,0	0,5	4,0	0,5
MICH-2	2,2	0,05	4,4	0,5	4,4	0,5
ALT-av-2	4,3	0,07	6,0	0,5	5,5	0,6
KABI-2	-3,4	0,10	5,8	0,5	3,9	0,5
MUSE-2	12,3	0,10	4,8	0,5	6,7	0,5
COUV-2	5,5	0,23	4,3	0,5	1,3	0,5
USIN-2	ND	ND	5,5	0,5	4,8	0,5
AERO-2	0,1	0,09	3,7	0,5	4,8	0,5
RITT-2	1,6	0,08	4,8	0,5	6,7	0,5
RITA-2	0,8	0,15	6,9	0,5	7,8	0,5
LOUI1-2	1,1	0,15	3,2	0,5	3,1	0,5
LOUI3-2	0,7	0,08	6,0	0,5	5,8	0,5
CAMA-2	17,1	0,13	NA	0,5	NA	0,5
REJE	0,7	0,07	5,8	0,5	-0,3	0,5

5. Discussion

5.1. COMPOSITION CHIMIQUE ET ISOTOPIQUE DES SOURCES

5.1.1. Déjections animales

Les **fumiers** sont dominés par l'azote sous forme d'ammonium et d'azote organique avec un total de 2,5 à 8,5 mg/g. Les teneurs en bore et en strontium sont peu élevées pour le fumier (1,3 à 6 µg/g de B ; 3,1 à 6,8 µg/g de Sr), comparé au lisier.

La teneur en azote du **lisier** est plus élevée (20,5 à 31,9 mg/g), et répartie à parts égales entre ammonium et azote Kjeldahl. Le fait que ces teneurs sont supérieures à celles des fumiers et de la littérature s'explique par le fait que les échantillons de lisier n'ont pas été broyés et donc pas homogénéisés avant analyse et que les concentrations reflètent celles du surnageant. Les teneurs en bore et strontium du lisier sont plus élevées que celles du fumier (19,8 à 34,1 µg/g de B ; 19 à 34,5 µg/g de Sr)

Fumier et lisier bruts montrent des rapports isotopiques du bore enrichis en ^{11}B par rapport à la gamme des eaux usées domestiques avec des valeurs $\delta^{11}\text{B}$ plus élevées pour le fumier que pour le lisier (8,2 à 12,4 ‰ pour fumier et 4,7 à 6,6 ‰ pour lisier). Ces valeurs sont comparables avec celles de l'étude dans le Sundgau de 2002 mais restent en dessous de celles mesurées sur des lisiers, fientes et fumiers en Bretagne (15 à 42 ‰, Widory *et al.*, 2001). Les valeurs mesurées se situent en revanche dans la gamme que donne Komor (1997) pour des lisiers aux Etats-Unis (6,9 à 16,6 ‰).

La composition isotopique des nitrates (N et O) n'a pu être déterminée ni pour les lisiers ni pour les fumiers du fait de leurs faibles teneurs en nitrates inférieures à la limite de détection, l'azote étant présent sous d'autres formes.

Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se situent dans une gamme relativement étroite ($0,708777 \pm 0,00027$) au-dessus de la gamme mesurée pour les déjections animales plus au nord dans le Sundgau (0,70768 à 0,70815, Kloppmann, 2003) et ils sont significativement inférieurs à celles rencontrées sur des déjections animales en Bretagne (Widory *et al.*, 2002). Ces dernières montrent des valeurs assez radiogéniques, supérieures à 0,709 et allant jusqu'à 0,712 pour des parcelles d'épandage.

5.1.2. Fertilisants synthétiques

L'azote total (fraction lixiviable en mg/g matière sèche) des trois engrais varie entre 127 et 411 mg/g pour NPK et urée respectivement. Il se trouve sous forme NH_4 , NKj et NO_3 dans NPK et exclusivement sous forme organique (NKj) dans l'urée.

Deux engrais sur les trois ne contiennent pas de bore (urée et ammonitrate) alors que le NPK est relativement riche (22 µg/g), le même ordre de grandeur est trouvé dans la matière sèche des déjections animales.

On trouve du Sr à hauteur de 54,6 et 22,4 µg/g dans NPK et ammonitrate respectivement.

Les isotopes du **bore** ont pu être analysés sur le NPK et le $\delta^{11}\text{B}$ témoigne de la prédominance de borates de calcium ou de Na-Ca-borates dans ces engrais (Vengosh *et al.*, 1999). Dans un autre contexte, une étude pilote du BRGM sur la composition isotopique des engrais (NPK) au

Costa Rica a complété les quelques valeurs disponibles dans la littérature (Komor, 1997). Les valeurs des engrais de l'étude BRGM sont comprises entre -7,45 et -5,16 ‰. D'autres engrais montrent une signature isotopique qui s'apparente plutôt à des borates de sodium qui, quant à eux, ont un $\delta^{11}\text{B}$ proche de 0, tout comme les eaux domestiques dans lesquelles dominent des perborates de sodium issues des lessives.

Tableau 11 : Composition isotopique du bore contenu dans des fertilisants (BRGM, données non publiées, Komor, 1997).

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

Les rapports isotopiques de **l'azote** mesurés en 2002 dans le cadre régional (Kloppmann, 2003) montrent d'assez larges variations pour les différents types de fertilisants. Les engrais contenant le N essentiellement sous forme oxydée, NPK et Ammonitrate sont appauvris en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N}$ de -5 à -0,9 ‰), l'Urée 46 est enrichie avec un $\delta^{15}\text{N}$ de 12,1 ‰, l'azote liquide occupe une position intermédiaire. Des valeurs autour de 0 ‰ sont typiques des engrais minéraux (synthèse dans Clark et Fritz, 1997), les valeurs positives pour l'urée synthétique et l'azote liquide sont plutôt atypiques et se confondent avec celles typiques des déjections animales et des effluents domestiques.

Les rapports isotopiques du **strontium** varient très largement de 0,70345 et 0,71978 pour les deux études (Sundgau, 2002, 2012-13). Deux groupes se dessinent, dont un avec des valeurs beaucoup plus basses que les eaux souterraines (qui comprend Ammonitrate, Urée 46 et NPK de l'ancienne et NPK de la nouvelle étude). Un autre groupe est plus radiogénique avec l'azote liquide à presque 0,72. Il est néanmoins peu probable que ce fertilisant ait un impact significatif sur la signature isotopique des eaux compte tenu de ses faibles teneurs en strontium par rapport à la teneur des eaux.

5.1.3. Rejets et STEP

Les eaux de la STEP de Village Neuf et du rejet de Michelbach-le-Haut sont riches en chlorures (59 et 82 mg/L) et en nitrates (34 et 59 mg/L). Les concentrations en bore ne sont pas particulièrement élevées avec 34 et 23 g/L indiquant une dilution relativement importante par des eaux pluviales. Les caractéristiques isotopiques de ces eaux seront discutés en chapitres 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8

5.2. SITUATION ACTUELLE DE LA CONTAMINATION EN NITRATES

5.2.1. Aire d'alimentation du captage de Kabis

Nous pouvons constater des valeurs de 41 et 42 mg/L pour le captage de Kabis pour les campagnes de novembre et mars. Ces valeurs sont similaires à celles mesurées dans les sources alimentées par la nappe des Hautes Terrasses au Sud-Est de Blotzheim (« Couvent » et « Musée » avec 41 à 46 mg/L). Elles sont plus élevées que celles mesurées pour les eaux souterraines en aval du bassin du Alte Bach. Celui-ci montre déjà à sa source des valeurs autour de 25 à 30 mg/L comparables à celle des alluvions du Willerbach (point « Kraybach ») de 25 à 28 mg/L avec, dans les deux cas, des valeurs plus élevées en novembre. Plus en aval, les eaux du Alte Bach paraissent diluées, avec 14 mg/L et 20 mg/L en novembre et mars.

Des teneurs en nitrates très élevées ont été observées dans le puits privé de la rue du Moulin à Michelbach-le-Bas (MICH) avec respectivement 143 et 207 mg/L. Un autre puits privé (ferme Schmitt à Ranspach-le-Bas, SCHM) présente également des valeurs supérieures à la norme de potabilité. Pour ces deux puits, on peut soupçonner des fuites du réseau d'assainissement ou des fosses septiques comme origine de la contamination azotée. Le rejet d'eaux usées de Michelbach-le-Haut dans le Willerbach se situe à 59 mg/L.

5.2.2. Aire d'alimentation du champ captant de St. Louis

Les puits F1 et F3 montrent des valeurs respectivement de 30 et 25 à 26 mg/L de nitrates avec des concentrations invariables lors des deux campagnes. Les teneurs mesurées pour l'ensemble des puits prélevés dans la nappe d'Alsace ainsi que pour la gravière Ritty s'échelonnent entre 20 et 36 mg/L le point le plus élevé étant celui le plus proche des coteaux (« Usine »). Le rejet de la STEP de Village Neuf est comparable à la nappe avec 34 mg/L. Pour le puits situé dans la Petite Camargue, les concentrations en nitrates restent en-dessous du seuil de détection de 0,5 mg/L alors que la minéralisation est élevée pour ce point. Compte-tenu des teneurs en oxygène dissous relativement faibles, les conditions paraissent favorables à une dénitrification. Les nitrites et l'ammonium restent, pour l'ensemble des points, proche des limites de détection.

5.3. CHIMIE DES EAUX

5.3.1. Eléments majeurs

Une majorité des eaux superficielles et souterraines montrent une minéralisation modérée avec des conductivités électriques inférieures à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et des teneurs totales en espèces dissoutes (TDS) de 400 à 900 mg/L, à l'exception notable du rejet de la STEP, peu minéralisée avec 281 mg/L et les eaux du puits MICH plus minéralisées avec des conductivités et TDS supérieures à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et à 1000 mg/L. L'eau la plus minéralisée est celle de la Petite Camargue lors de la première campagne de Novembre avec 1573 mg/L alors que le TDS a diminué à 980 mg/L au mois de mars.

L'ensemble des eaux est oxydant avec des potentiels d'oxydo-réduction (Eh) positifs et des teneurs en oxygène dissous comprises entre 25 % et la saturation. Les eaux les moins oxygénées sont celles de la Petite Camargue et du puits Schmitt (SCHM) ainsi que le puits privé de Michelbach-le-Bas (MICH) lors de la deuxième campagne, avec des teneurs en O_2 de 22 à 36%.

Le faciès chimique (diagramme de Piper dans Figure 11) de l'ensemble des eaux est très homogène, il s'agit d'un faciès bicarbonaté-calcique typique pour des eaux issues d'aquifères carbonatés, similaire aux observations ailleurs dans le Sundgau (Kloppmann, 2003).

Les rejets à Michelbach-le-Haut et de la STEP de Village Neuf, les eaux de la Petite Camargue (première campagne) ainsi que les eaux des puits MICH et SCHM se distinguent par un faciès chimique plus alcalin, chloruré, sulfaté et riche en nitrates.

Le Tableau 7 donne les résultats obtenus pour les paramètres physico-chimiques.

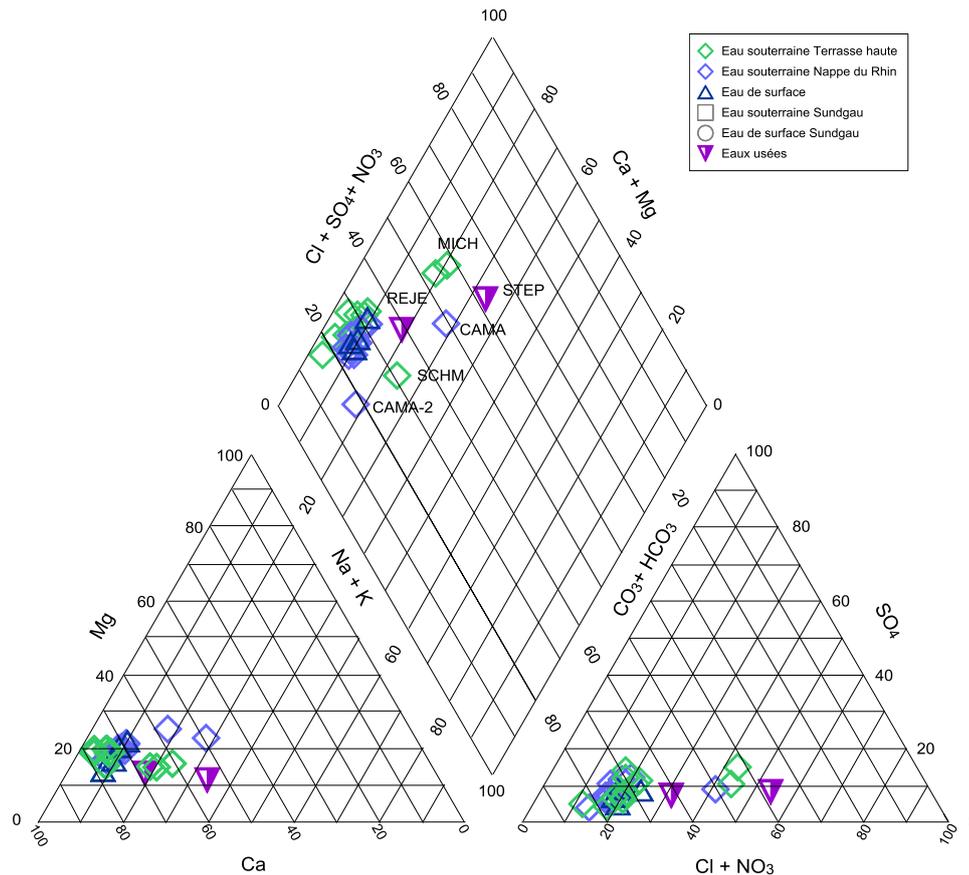


Figure 11: Diagramme de Piper des eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude

On observe systématiquement des teneurs en chlorures relativement élevées dans les rejets d'eau usée (Vengosh, 2003). La Figure 12 met en évidence une tendance de corrélation entre chlorures et nitrates avec des valeurs supérieures à 50 mg/L en chlorures pour les eaux de la STEP, le rejet à Michelbach-le-Haut et le point MICH. Le point SCHM montre des valeurs élevées en nitrates sans augmentation particulière des chlorures. Le point le plus proche du « pôle non contaminé » tel qu'il a été défini pour le Sundgau plus au Nord (Kloppmann, 2003), avec des concentrations pour les nitrates et chlorures respectivement inférieures à 8 mg/L et 20 mg/L, est le point de l'Alte Bach aval ce qui montre un effet de dilution par rapport la partie amont du bassin (source).

On remarque la forte teneur en chlorures du puits de la Petite Camargue, accompagnée des teneurs les plus élevées en sodium mais aussi en calcium et bicarbonates, à un niveau de nitrates très faible, limitées à la première campagne de novembre, alors que, lors de la deuxième campagne, ce point se distingue moins clairement de l'ensemble des eaux des deux nappes. Une salinisation d'origine industrielle ou le salage de route, avec la proximité de

l'autoroute pourrait contribuer à la chlorinité, même si les premières chutes de neige dans la plaine d'Alsace ont eu lieu juste après la campagne de fin novembre 2012.

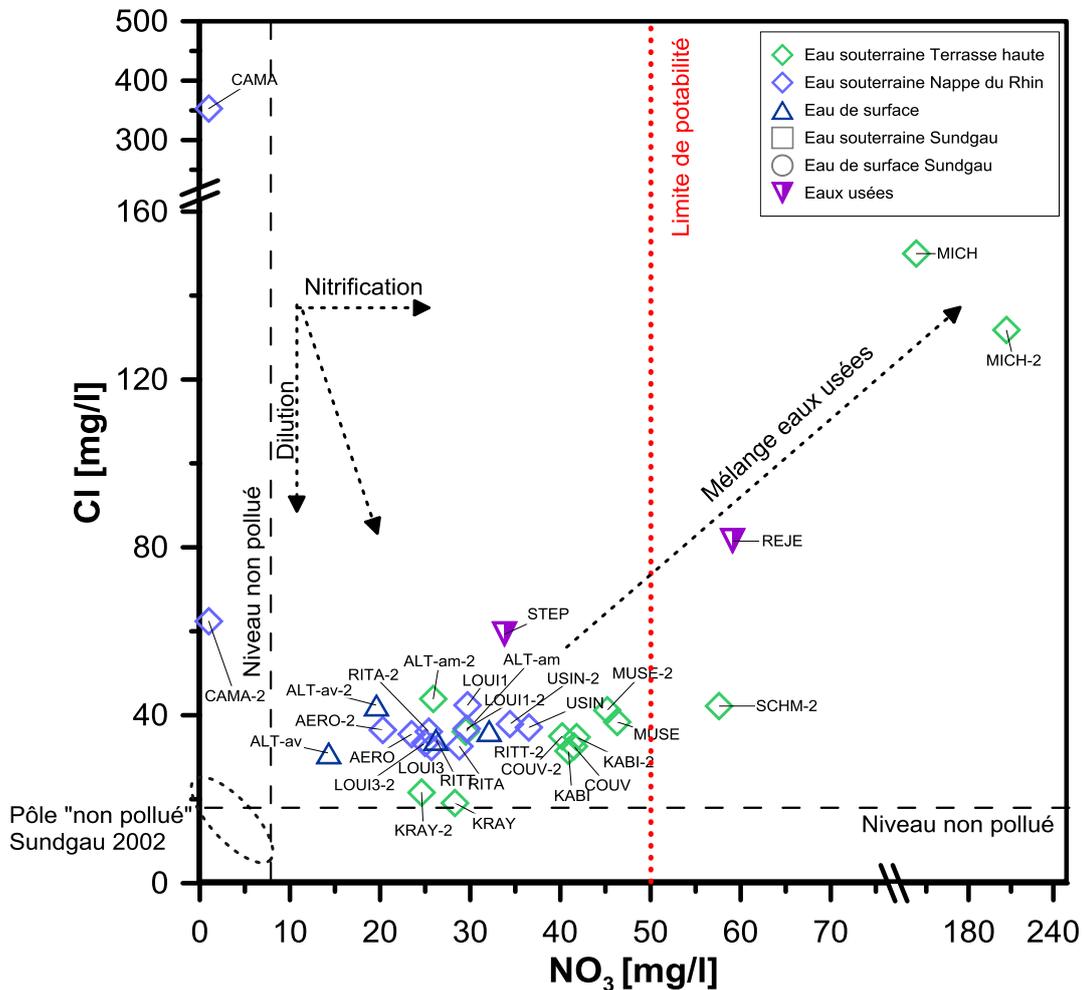


Figure 12 : Concentrations en chlorures vs. nitrates pour l'ensemble des points de mesure.

5.4. COMPOSANTES D'ALIMENTATION : LES ISOTOPES STABLES DE L'EAU

La signature isotopique des deux nappes se situe dans une gamme de valeurs de $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ restreintes (Figure 13) que l'on peut comparer avec la recharge locale en provenance des piémonts. Les pluies sur la plaine d'Alsace se situent dans la même gamme de valeurs (Göppel et Eichinger, 1997, Hydroisotop, 1998).

Toutes les eaux se situent sur la droite locale des précipitations (droite de Karlsruhe, Figure 13) à quelques exceptions près : L'eau de la gravière Ritty, la nappe directement en aval de la gravière ainsi que les eaux du puits AEP St. Louis F3 sont enrichies en isotopes lourds par rapport à la moyenne et s'écartent de la droite. Ces échantillons se situent sur une droite à pente plus faible que la droite des précipitations, ce qui reflète l'évaporation que l'eau subit au sein de la gravière en contact avec l'atmosphère. L'évaporation enrichit en fait l'eau résiduelle, la fraction pas encore évaporée, en isotopes lourds (^{18}O et deutérium ^2H) alors que les isotopes légers passent préférentiellement en phase vapeur. Plus l'évaporation est importante, plus l'eau résiduelle s'enrichit, suivant un processus appelé « distillation de Raleigh ». La pente de la droite d'évaporation dans le diagramme $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 13) dépend des conditions climatiques locales, notamment de l'humidité relative. Nous observons que la pente est la

même que celle observée en 2002 sur une carrière similaire à 20 km au nord, la gravière SAGRA à Habsheim. Les eaux souterraines directement en aval de la gravière Ritty (point RITA) ont sensiblement la même composition isotopique que celle de la gravière qui alimente donc directement la nappe en aval. **Il en est de même pour l'eau du puits AEP St. Louis F3 qui a, dans sa quasi-totalité, transité par la gravière.** On peut en déduire un risque de contamination accru du fait que la gravière est directement exposée à des pollutions diffuses ou accidentelles sans que, comme ailleurs dans la nappe, la zone non saturée puisse jouer un rôle atténuant et retardant. **Nous observons également que le puits AEP St. Louis F1 n'est pas dans ce cas puisqu'il ne montre aucun signe d'évaporation et ne reçoit donc pas d'eau de la gravière.** Sa composition isotopique est identique à celle de l'AEP de l'aéroport (point AERO) et à celle de la majorité des points de la nappe des Hautes Terrasses reflétant la composition moyenne de la recharge hivernale.

Nous notons des signes d'évaporation peu prononcée pour les points « Petite Camargue », compatible avec le fonctionnement d'une zone humide et « Usine » indiquant une éventuelle influence de plans d'eau en amont. Pour la Petite Camargue aucune contribution d'eau du Rhin, appauvrie en isotopes lourds du fait de l'altitude élevée de son bassin versant amont, n'est discernable au moment de l'échantillonnage fin novembre.

La STEP de Village-Neuve paraît extrêmement appauvrie en isotopes lourds avec un $\delta^2\text{H}$ de -101,2 ‰ et un $\delta^{18}\text{O}$ de -13,5 ‰. L'eau usée traitée, issue d'un réseau d'assainissement mixte (eaux usées plus eaux pluviales), reflète un événement pluvieux de saison froide (prélèvement le 28/11/2012). En effet, l'eau reste dans la gamme observée sur les eaux de pluie régionale (station Karlsruhe du réseau GNIP de l'IAEA¹) où certaines pluies survenues même plus tôt dans l'année (octobre) ont des compositions aussi appauvries. Nous constatons que l'Alte Bach (point ALT-av) porte aussi cette signature appauvrie, mais atténuée par un mélange avec les eaux de la nappe : sa source (ALT-am) est isotopiquement proche de la moyenne de la nappe. Le point de la nappe à Michelbach (MICH) contient également de l'eau pluviale n'ayant pas transité par la nappe, ce qui soutient l'hypothèse d'une fuite du réseau d'assainissement pour ce point.

Le puits de KABIS a une composition identique à la nappe des Hautes Terrasses des coteaux (« Kraybach », « Couvent », « Musée ») **indiquant une alimentation plutôt de ce côté que par les alluvions du Alte Bach.** Il apparaît clairement que l'eau du Alte Bach, avec sa composition marquée par un ou des événements pluviaux hivernaux, ne contribue pas directement et rapidement à la recharge du puits KABIS au moment du prélèvement.

En conclusion, les isotopes stables de l'eau permettent de clarifier les apports de différentes composantes de la recharge aux AEPs cibles :

- Pour le champ captant de St. Louis une contribution exclusive de la nappe non évaporée pour le puits F1 et une alimentation quasi-totale par une eau ayant transité par la carrière Ritty pour le puits F3, induisant un risque accru de contamination par la surface.
- Pour le puits Kabis une alimentation plutôt par les Hautes Terrasses (similaires points KRAY, COUV, MUSE) que par la nappe alluviale du Alte Bach, conclusion qui va être nuancée par les isotopes du bore (similitude avec KRAY mais pas avec COUV et MUSE) et les datations CFC-SF₆.

¹ http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html

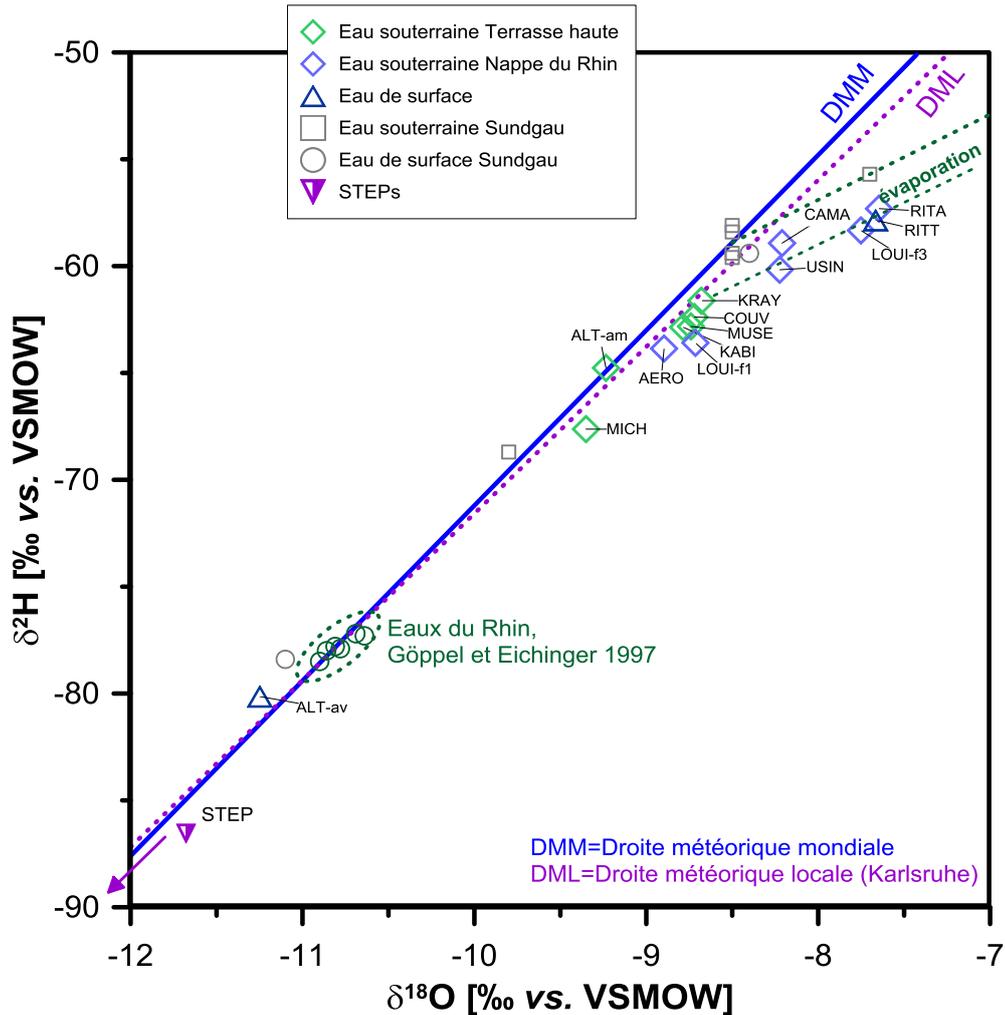


Figure 13 : Diagramme des isotopes stables de l'eau ($\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$) des eaux superficielles et souterraines du secteur d'étude. Pour comparaison : Eaux superficielles et souterraines des environs de la Forêt de la Hardt (Kloppmann, 2003) et droite d'évaporation de la carrière SAGRA (Habsheim).

5.5. ESTIMATION DU TEMPS DE RESIDENCE DE L'EAU (CFCs, SF₆)

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

Gardant ces restrictions en tête, nous constatons que la méthode est bien applicable, avec au moins 1 des traceurs, sur les coteaux, dans le secteur des Hautes Terrasses dans le périmètre de l'alimentation potentielle de l'AEP Kabis. Par contre, les eaux de la nappe rhénane montrent systématiquement une contamination pour l'ensemble des traceurs du fait de la forte pression

industrielle sur la plaine du Rhin. Le Tableau 12 résume les conclusions sur le temps de résidence ainsi que sur les limites de l'applicabilité de la méthode.

Pour le secteur des Hautes Terrasses, en amont du puits Kabis, les conclusions paraissent assez cohérentes par rapport à l'hydrographie du bassin. **La source du Alte Bach est alimentée par des eaux très jeunes, entre 3 et 1 an** selon le modèle de flux piston et autour d'un an selon le modèle exponentiel, a priori plus adapté (nappe libre avec recharge sur toute sa surface). Les eaux de la nappe des Hautes Terrasses au SE du puits Kabis (« Kraybach », « Musée ») ont des temps de résidence de l'ordre de 20 (KRAY) à 10 ans (MUSE), le modèle de piston flow et le modèle exponentiel donnant des « âges » cohérents.

La nappe alluviale du Alte Bach (point MICH) serait un mélange binaire entre une eau récente (autour de 80%) et une eau plus ancienne, les autres modèles n'étant pas applicables. Cette conclusion est compatible avec celle basée sur les isotopes stables de l'eau et soutient l'hypothèse d'une fuite du réseau d'assainissement pour expliquer les fortes concentrations en nitrates observées pour ce point.

Le puits Kabis montre un temps de résidence de 8 à 10 ans, comparable à celui de « Musée », en cohérence avec les isotopes stables de l'eau qui excluent une alimentation rapide par les alluvions de l'Alte Bach. Cette information semble primordiale pour la gestion de la pollution azotée dans ce puits. **Dans un premier temps, l'aire d'alimentation est plutôt à chercher au Sud-Est qu'en amont direct via l'Alte Bach.** Puis, le temps de transfert dans cette nappe des Hautes Terrasses serait de l'ordre de 10 à 20 ans selon la position du captage.

Pour le puits Kabis on peut conclure que :

- la contamination observée actuellement, et toujours en augmentation lente et continue, reflète celle de la recharge il y a environ 10 ans qui arrive actuellement au captage,
- une prédiction de l'évolution de la contamination azotée au sein de l'AEP doit prendre en compte l'historique des apports sur au moins 10 ans, et que
- toute mesure actuelle de réduction de la pollution azotée dans l'aire d'alimentation en amont n'aurait des effets qu'aux alentours de 2023.

Tableau 12 : Estimations des temps de résidence par les CFCs et le SF₆

Point	Modèle piston flow	Modèle exponentiel	Modèle de mélange	Traceurs applicables
	date	ans	% eau jeune	
Alte Bach amont (source)	2009-2011	1		datation incertaine repose sur 1 traceur (CFC113 mais dégradation possible)
Kraybach	1987	19 à 23		datation repose sur 2 traceurs (contamination CFC11, SF ₆)
Michelbach le Bas (Rue du Moulin)			77%	datation incertaine repose sur 1 traceur (CFC12) (CFC11 et CFC113 contaminés)
Kabis	2003	8 à 10		datation repose sur 3 traceurs (contamination CFC11)
Musée	2004	8 à 10		datation repose sur 3 traceurs (contamination CFC11)
Usine				datation impossible (tous les traceurs contaminés)
Ritty Aval				datation impossible (tous les traceurs contaminés)
AEP Aéroport		1 ou 7		datation incertaine repose sur 1 traceur (CFC112)
AEP Saint Louis F1				datation impossible (tous les traceurs contaminés)
AEP Saint Louis F3				datation impossible (tous les traceurs contaminés)

5.6. LES ISOTOPES DE L'AZOTE (NO₃) : TRAÇAGE DIRECT DE LA POLLUTION AZOTEE

Les valeurs du $\delta^{15}\text{N}$ pour la majorité des eaux superficielles et souterraines, des deux secteurs et des deux campagnes se situent dans une gamme très étroite de +3,0 et +7,7 ‰ vs. AIR (Figure 14). Les valeurs sont comparables avec celles déterminées en 2002 pour les environs de la Forêt de la Hardt (Kloppmann, 2003) mais la gamme des $\delta^{15}\text{N}$ pour la présente étude s'étend plus vers les valeurs basses. Les études antérieures ainsi que les valeurs obtenues sur les sources de pollutions indiquent un chevauchement des signatures des STEPS et de certaines déjections animales (Figure 14, partie droite). Les isotopes de l'azote seuls ne sont donc pas discriminants sans ambiguïté et l'on ne peut donc conclure que l'homogénéité des valeurs dans la nappe et les cours d'eau à une source unique. C'est en les combinant avec les isotopes de l'oxygène des nitrates que la distinction entre azote organique (origine animale et eaux usées) et nitrates synthétiques devient possible et nous utiliserons ensuite les isotopes du bore pour discriminer entre eaux usées et déjections animales.

Quelques points se distinguent dans le diagramme $\delta^{15}\text{N}$ vs. NO_3^- (Figure 14) soit par des teneurs en nitrates très élevées soit parce qu'ils sortent de la gamme étroite de +3,0 et +7,7 ‰ :

- La signature à la sortie de la STEP de Village Neuf montre un enrichissement en ^{15}N par rapport à la nappe. Avec 10,3 ‰, le rejet de STEP est légèrement en-dessous de la gamme de $\delta^{15}\text{N}$ observée par Donville et Bergé (1985) entre 13,3 et 23,5 pour des stations d'épuration. L'enrichissement en ^{15}N par rapport au rejet à Michelbach-le-Haut dans le Willerbach (REJE) pourrait être attribué à une dénitrification partielle (Mariotti, 1984, 1986) qui transforme préférentiellement l'azote léger (^{14}N) en N_2 gazeux et laisse les nitrates résiduels enrichis ^{15}N . La Figure 14 montre deux courbes de dénitrification, celle du point MICH-2 (puits « Michelbach-le-Bas », 2^{ème} campagne) et celle du rejet prélevé à Michelbach-le-Haut (REJE). Ce dernier modèle a été calculé pour une eau avec une concentration initiale de 59 mg/l de nitrates et un $\delta^{15}\text{N}$ initial de 5,8 ‰. Le facteur d'enrichissement ϵ de -6 ‰ choisi est dans la gamme de ceux estimés dans des environnements naturels (Pauwels *et al.*, 1998 ; Böttcher *et al.* 1992). La composition de l'eau de la STEP est bien décrite par ce modèle. Un autre mécanisme possible est la volatilisation d'ammoniac, isotopiquement léger (prédominance de ^{14}N). La volatilisation de NH_3 entraînerait donc un enrichissement en azote lourd ^{15}N de l'ammonium résiduel qui serait ensuite transformé en NO_3^- .
- Les eaux de la nappe alluviale à Michelbach-le-Bas (puits privé de la rue du Moulin) sont très contaminées en nitrates avec des concentrations excédant les 200 mg/L. Une dénitrification partielle d'une eau des mêmes caractéristiques (206 mg/L en nitrate, $\delta^{15}\text{N}$ de 4,4 ‰) expliquerait les valeurs observées pour le même puits lors de la première campagne (143 mg/L en nitrate, $\delta^{15}\text{N}$ de 7,7 ‰) mais aussi celles mesurées pour le puits Schmitt (SCHM), à Ranspach-le-Bas, en amont de Michelbach-le-Bas.

La combinaison avec les isotopes de l'oxygène permet une meilleure discrimination entre les nitrates d'origine organique et minérale (Figure 14). Il apparaît que la composition isotopique de l'ensemble des points analysés, à l'exception du point de la ferme Schmitt (SCHM) et de la STEP, est très homogène, aussi bien pour l'oxygène que pour l'azote. **Aucun des points ne montre une signature de fertilisants minéraux contenant l'azote sous forme de nitrates. L'ensemble des points se situe dans le domaine des nitrates d'origine organique (fertilisants organiques ou eaux usées domestiques).** Une partie des points se situe dans la zone où les signatures « organiques » se superposent à celles des nitrates issus de l'oxydation d'ammonium selon $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$. (Figure 14, zones selon Kendall *et al.*, 2007.

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

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} = 2/3 (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) + 1/3 (\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}) \text{ (Kendall } et al., 2007 \text{ et références citées)}$$

Connaissant la composition moyenne de la recharge efficace (moyenne de la nappe avec $\delta^{18}\text{O}$ d'environ -8,5‰) et celle de l'oxygène de l'air (+23,5 ‰), on obtient un $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de +2,2 ‰, proche de la valeur médiane de +3,6 ‰ observée pour l'ensemble des valeurs.

Le seul point qui montre un enrichissement conjoint en oxygène lourd (^{18}O) et en azote lourd (^{15}N) est celui de la ferme de Schmitt (SCHM), signe caractéristique d'une dénitrification.

Le rejet de STEP, même s'il est enrichi en ^{15}N par rapport à la plupart des eaux mesurées, est plutôt appauvri en ^{18}O ce qui indique que c'est plutôt la volatilisation d'ammoniac que de la dénitrification qui explique le $\delta^{15}\text{N}$ élevé de cette eau.

En conclusion nous pouvons constater que :

- L'homogénéité des signatures isotopiques ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$) de l'ensemble des eaux, souterraines et de surface, suggère la prédominance d'une source d'azote
- Les signatures des nitrates sont compatibles avec de l'azote d'origine animale ou humaine (fertilisants organiques ou eaux usées) mais la distinction des deux requiert l'utilisation d'un traceur supplémentaire, le bore (voir chapitre 5.7).
- L'apport d'azote de fertilisants minéraux sous forme de nitrates ne joue pas un rôle significatif.
- Il ne peut être exclu qu'une partie des nitrates est dérivée de l'oxydation de fertilisant qui contiennent de l'azote sous forme d'ammonium.

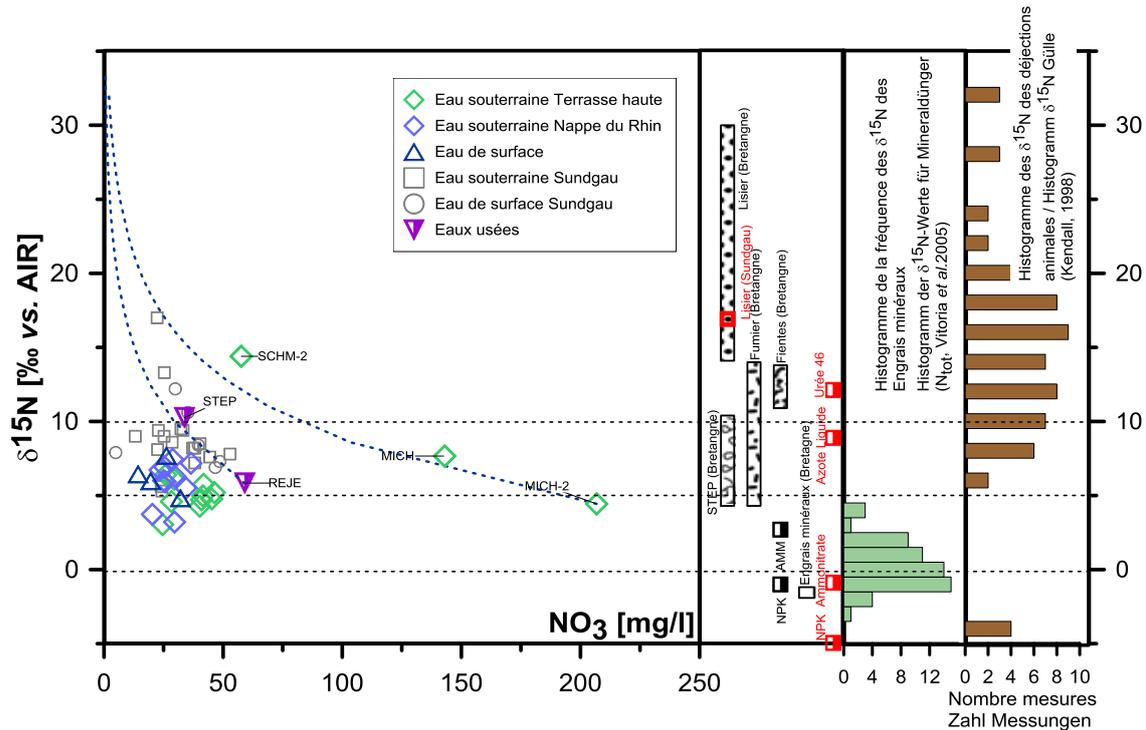


Figure 14 : Rapports isotopiques ($\delta^{15}\text{N}$ exprimés en ‰ vs. AIR) de l'azote dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (Sundgau et données bibliographiques). Explications des modèles de dénitrification (courbes pointillées) dans le texte.

5.7. LES ISOTOPES DU BORE : CO-TRACEUR DE LA POLLUTION AZOTEE

Dans le diagramme $\delta^{11}\text{B}$ vs. concentration en bore (Figure 15), l'ensemble des eaux analysées s'inscrit dans le même triangle reflétant un mélange ternaire entre trois pôles qui a été identifié pour les eaux superficielles et souterraines dans la forêt de la Hardt (Kloppmann 2003) :

- **Eaux usées** riches en bore avec un $\delta^{11}\text{B}$ proche de 0. La composition isotopique très homogène des STEPs du Sundgau (Kloppmann, 2003) est proche de celles observée en Bretagne (Widory *et al.*, 2001) et s'inscrit dans la gamme des valeurs des Na-perborates industriels (Barth, 1998) et des eaux usées d'origine domestique (Heumann *et al.*, 1995 ; Barth, 1998). Ces eaux sont donc clairement marquées par des additifs (perborates) des lessives. Leur composition isotopique est, par ailleurs, identique à celle des boues analysées pour les deux stations Sierentz et Dietwiller en 2002. On peut remarquer que la

STEP centralisant les eaux usées du secteur montre bien une signature isotopique marquée par le bore des lessives mais que la concentration est bien moindre que celles mesurées en 2002 sur des STEPS voisines. On peut attribuer ceci à un effet de dilution avec des eaux pluviales.

- **Le pôle non pollué** identifié dans le périmètre de la forêt de la Hardt presque dépourvu de bore et appauvri en ^{11}B avec un $\delta^{11}\text{B}$ négatif de $-7,45\text{‰}$, marqué potentiellement par les eaux de pluie ou l'interaction avec des roches silicatées.
- Un **pôle très enrichi en ^{11}B** par rapport aux deux premiers avec une valeur maximale de $+25,6\text{‰}$ et des concentrations en bore modérées, inférieures à $100\text{ }\mu\text{g/L}$ (Figure 15, partie droite).

Les eaux superficielles et souterraines de l'aire d'alimentation potentielle du puits Kabis se situent dans trois groupes distincts :

- (1) La source et l'eau aval de l'Alte Bach ainsi que les sources « Musée » et « Couvent » montrent des teneurs en bore faibles et des valeurs $\delta^{11}\text{B}$ relativement élevées, dans la gamme des fertilisants organiques.
- (2) **La nappe de l'Alte Bach à Michelbach-le-Bas** est plus riche en bore que les autres points, le $\delta^{11}\text{B}$ s'approchant de celui des STEPS. **Elle contient très probablement une composante d'eaux usées d'origine domestique.**
- (3) Le puits Schmitt (SCHM) de Ranspach-le-Bas se situe entre déjections animales et eaux usées, les deux origines sont possibles.
- (4) Le puits Kabis et la nappe du Willerbach sont tous les deux faibles en bore et bien appauvris en ^{11}B avec des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ négatifs autour de -5‰ . Ces deux points s'approchent de la composition isotopique du « pôle non pollué » défini plus au nord (étude de la forêt de la Hardt). Ces valeurs sont également compatibles avec certains engrais minéraux (valeurs de littérature).

Concernant l'alimentation du puits Kabis on peut en conclure (1) qu'il n'est pas directement alimenté par le Alte Bach ni par les coteaux au Sud-Est, (2) qu'il présente une parenté avec la nappe accompagnante du Willerbach (KRAY) même si ce dernier se jette dans le Alte Bach en amont de Blotzheim, (3) sa signature ne semble pas indiquer une origine organique mais plutôt minérale (engrais minéraux) mais s'apparente aussi au pôle géogénique naturel.

L'ensemble des échantillons de la nappe du Rhin montre, à l'exception près du point USIN, des concentrations et une signature isotopique du bore très homogène et caractéristique des eaux usées, même si, sur la base du bore, on ne peut exclure une influence d'engrais minéraux. La STEP de Village-Neuf montre d'ailleurs une concentration et signature identique aux valeurs dans la nappe. Les isotopes du bore confirment également la connexion hydraulique directe entre la gravière de Ritty, la nappe en aval et les AEPs de St. Louis.

Le puits dans la Petite Camarque se distingue à la fois par sa concentration élevée en bore et sa signature fortement enrichie en ^{11}B qui s'apparente à celles observées dans la Forêt de la Hardt en dehors de la zone d'influence des STEPs et la Petite Bande Rhénane plus au nord (Kloppmann, 2003).

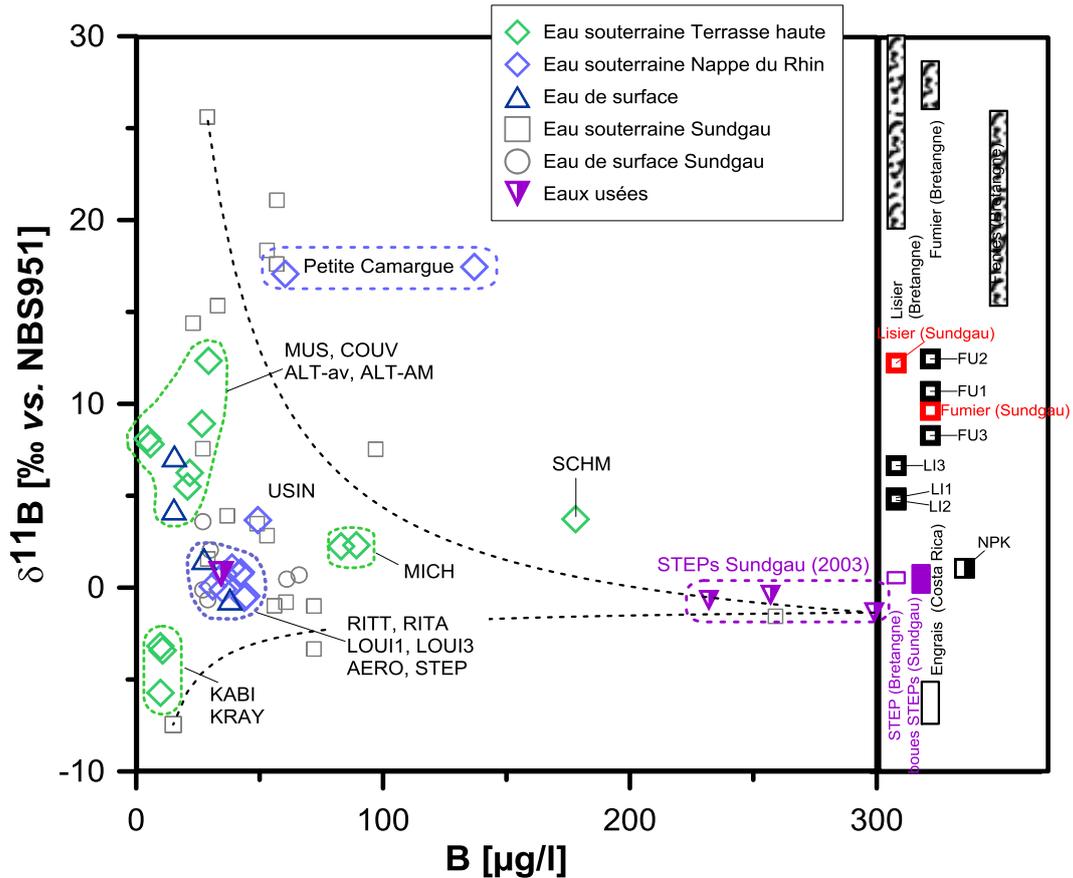


Figure 15 : Rapports isotopiques ($\delta^{11}B$ exprimés en ‰ vs. NBS951) du bore dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en bore. Comparaison avec les eaux du Sundgau Nord (Forêt de la Hardt et environs, Kloppmann 2003) et les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (cette étude et données bibliographiques)

5.8. LES ISOTOPES DU STRONTIUM $^{87}Sr/^{86}Sr$

Les rapports isotopiques du strontium tout comme ses concentrations sont très homogène pour l'ensemble des eaux mesurées, les eaux souterraines, toutes nappes confondues et les eaux de surface ($0,708593 \pm 4,6E-05$), comparé à la variabilité observée plus au Nord du Sundgau (Kloppmann, 2003) et, surtout, à la variabilité des sources anthropiques caractérisées.

Le graphe $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. concentrations en Sr (Figure 16) montre un groupe serré de points dont se dégage deux eaux, celle du piézomètre dans la Petite Camargue (CAMA) avec une concentration plus élevée en strontium de 726 µg/L et un $^{87}Sr/^{86}Sr$ légèrement plus élevé et celle de la STEP avec la concentration la plus basse observée (126 µg/L) mais avec un $^{87}Sr/^{86}Sr$ proche de la moyenne de la nappe.

L'ensemble de nos points se situe dans la gamme basse des concentrations et rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesurés dans le Sundgau plus au nord (Kloppmann, 2003). La bonne corrélation observée dans le périmètre de la forêt de la Hardt a été interprété comme étant le résultat d'un changement de lithologie au niveau du Horst de Mulhouse-Altkirch avec des valeurs plus radiogéniques² au NO d'une ligne Dietwiller-Steinbrunn-le-Haut où affleurent les dépôts

² rapports élevés $^{87}Sr/^{86}Sr$, hérités de l'interaction de l'eau avec certains minéraux qui contiennent du ^{87}Rb en particulier dans des roches cristallines ou argiles.

lacustres et saumâtres d'âge sannoisien et des dépôts marins stampiens, partiellement évaporitiques, avec des gypses dont la dissolution induit une augmentation conjointe des concentrations en sulfates et en strontium. Les eaux issues de cette zone se mélangent avec les eaux de la nappe d'Alsace induisant un mélange binaire (Figure 16).

Le lessivage du Loess ne semble pas contribuer significativement au bilan de strontium dans le secteur étudié. Une seule valeur du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a été mesurée sur un lixiviat de loess près de Wissenheim, elle est, avec 0,70933, beaucoup plus élevée que celles mesurées entre Saint Louis et Ranspach-le-Haut (Figure 16).

Les rapports isotopiques couvrent bien la gamme des valeurs mesurées sur des déjections animales de l'AAC de Kabis. Il est fort probable, que l'origine du strontium dans les eaux et dans les déjections soit le même et qu'il soit géogénique. En effet, leur composition isotopique diffère selon la géologie locale : les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du Sundgau sont plus bas (0,70768 à 0,70815, Kloppmann, 2003), que ceux en Bretagne beaucoup plus radiogéniques (0,70920 à 0,71242, Widory *et al.*, 2002) ce qui est en cohérence avec les roches cristallines anciennes du Massif Armoricain. Les plantes et les eaux d'un secteur auraient la même composition que les roches et sols car les isotopes du strontium ne sont pas fractionnants. Ces rapports sont ensuite conservés dans le métabolisme animal et dans les déjections à condition que les animaux ne consomment pas de compléments nutritifs riches en strontium avec un rapport isotopique différent des roches locales.

Les engrais minéraux du Sundgau (cette étude et Kloppmann, 2003) ont des rapports beaucoup plus bas (0,70345 à 0,706265) à l'exception de l'azote liquide de l'étude de 2002 et de l'ammonitrate de cette étude.

Nous n'observons nulle part dans la nappe et les rivières les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des engrais minéraux. Soit ils sont plus bas (0,70345 à 0,706265 pour la majorité des engrais), soit plus hauts (azote liquide qui a un rapport très élevé mais contient très peu de strontium et ne devrait pas influencer sur la signature isotopique de la nappe) et ammonitrate est plus riche en Sr mais également plus radiogénique (22,4 $\mu\text{g/g}$ mat. sèche).

En somme,

- le strontium semble être essentiellement géogénique et refléter la lithologie des aquifères des alluvions anciennes à modernes du Rhin.
- Les seules sources anthropiques d'origine agricole qui pourraient contribuer significativement au bilan total de strontium sont les déjections animales qui se caractérisent par les mêmes rapports isotopiques que les eaux souterraines et semblent elles-mêmes dominées par du strontium géogénique.

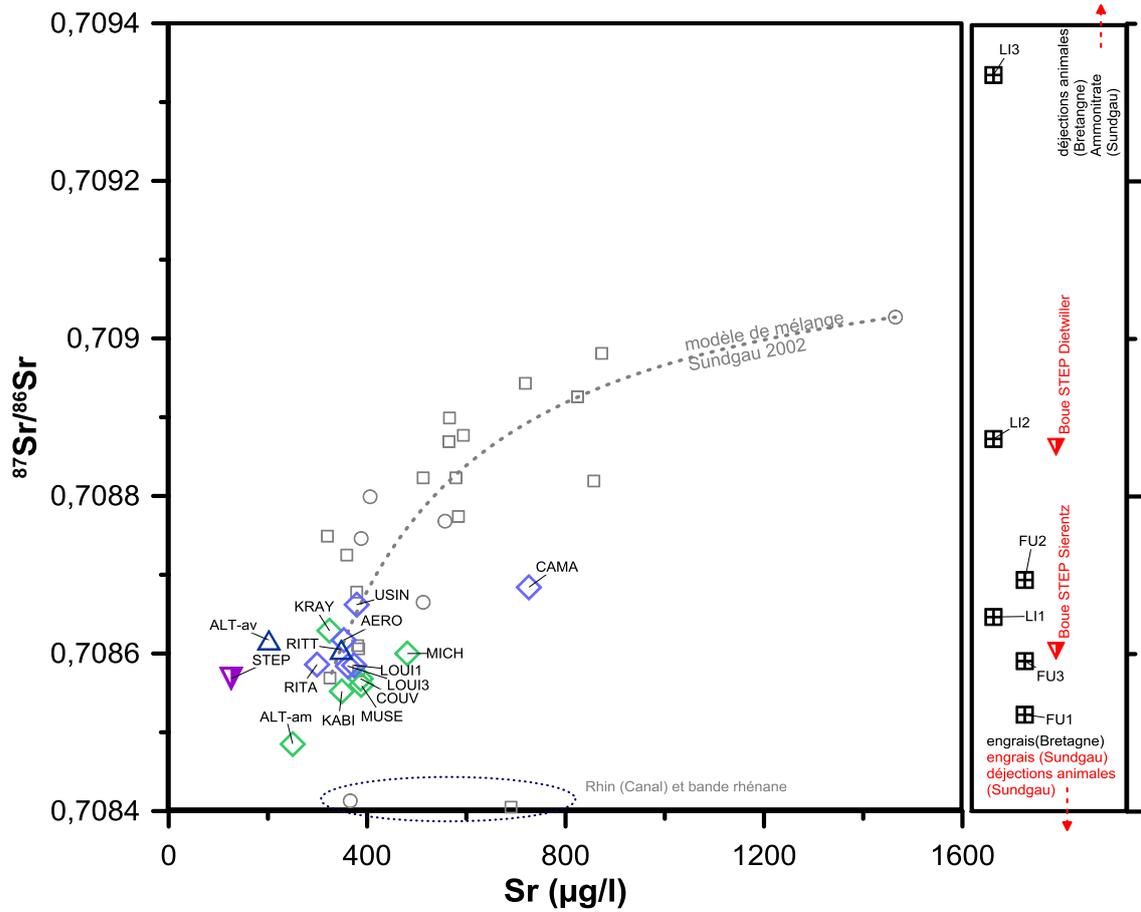


Figure 16 : Rapports isotopiques ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) du strontium dissous dans les eaux superficielles et souterraines du secteur étudié vs. les concentrations en strontium. Comparaison avec les rapports isotopiques des pôles polluants potentiels (Sundgau et données bibliographiques)

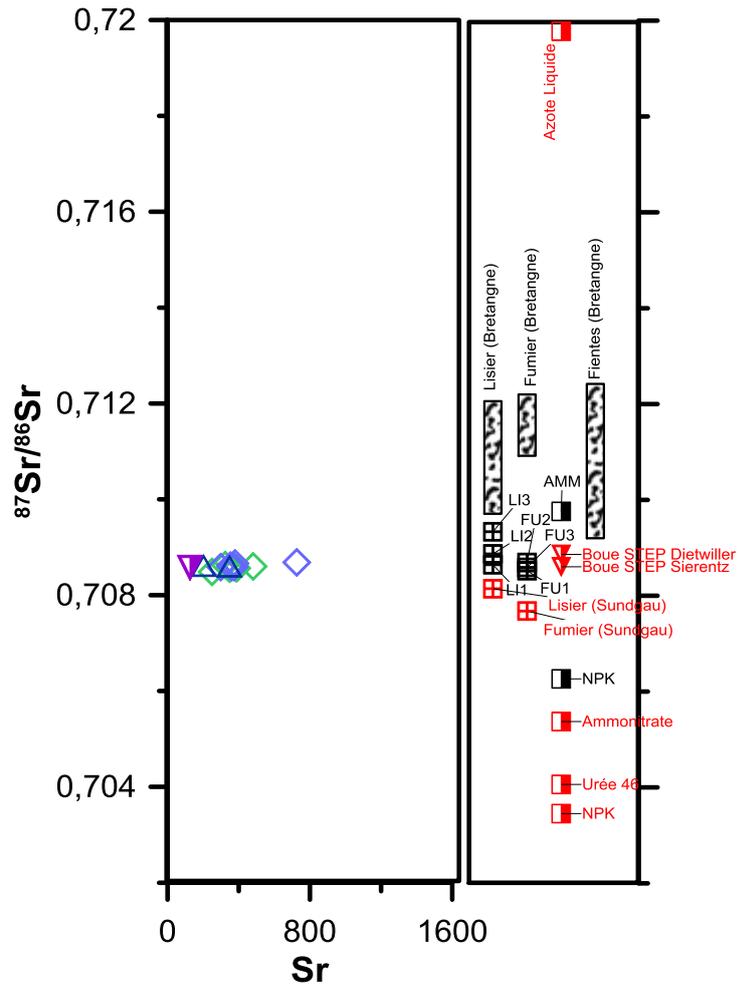


Figure 17 : Rapports isotopiques du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) vs. les concentrations en strontium : gamme complète des rapports isotopiques des pôles polluants potentiels déterminés pour le Sundgau en 2002 (Kloppmann, 2003, en rouge) et dans le cadre de l'étude (en noir).

6. Conclusion

6.1. AIRE D'ALIMENTATION DU CAPTAGE KABIS

L'état de contamination en azote du captage et de son AAC reste préoccupant. Les concentrations en nitrates sont déjà élevées en tête de bassin, avec 25 à 30 mg/L pour la source de l'Alte Bach et paraissent plutôt moins élevées dans la rivière en aval. Une contamination importante a été détectée au niveau de deux puits privés à Michelbach-le-Bas et à Ranspach-le-Bas qui captent les alluvions du Alte Bach, avec des concentrations qui s'échelonnent entre 59 et 207 mg/L, sachant que pour le puits Schmitt (59 mg/L), une dénitrification a été mise en évidence qui a donc déjà dû éliminer une partie des nitrates. Pour ces puits, la contamination semble d'origine organique. Le puits MICH porte toutes les caractéristiques d'eaux usées d'origine domestique (chlorures élevées, signature isotopique du bore typique pour les perborates issus des lessives, isotopes du N et O compatibles avec de l'azote organique) et des fuites du réseau d'assainissement ou de fosse septiques sont fort probables. Le puits SCHM peut aussi être contaminé par des déjections animales.

Le captage Kabis (41-42 mg/L) montre des valeurs similaires aux sources des coteaux au SE, alimentées par les alluvions anciennes de la Terrasse Haute.

Les signatures de l'azote et de l'oxygène de l'ensemble des points du AAC **sont compatibles avec une origine organique** ou avec un apport d'engrais minéraux sous forme d'ammonium. Les isotopes du bore indiquent une origine organique pour les sources des alluvions anciennes du coteau au SE et pour le Alte Bach ce qui est également compatible avec les isotopes du strontium. Il n'en est pas de même pour le puits Kabis qui porte plutôt une signature minérale pour le bore, similaire à celle du puits KRAY. **Aucune influence d'eaux usées domestiques sur le puits Kabis** n'a pu être mise en évidence par les teneurs et signatures isotopiques du bore.

Le temps de résidence de l'eau qui alimente le puits Kabis est de l'ordre de 8 à 10 ans, similaire à celui de l'eau dans les alluvions anciens des coteaux au SE. **On peut en conclure que la contamination observée actuellement, et toujours en augmentation lente et continue, reflète celle de la recharge d'il y a environ 10 ans et qui arrive actuellement au captage.** Une prédiction de l'évolution de la contamination azotée au sein de l'AEP doit prendre en compte l'historique des apports sur au moins 10 ans. **Toute mesure prise à l'heure actuelle de réduction de la pollution azotée dans l'aire d'alimentation en amont n'aurait des effets qu'aux alentours de 2020-23.**

Le temps de résidence des eaux du puits Kabis ainsi que les isotopes (O, H, B) indiquent **qu'il n'y a pas de communication directe et rapide avec l'Alte Bach.** Le captage paraît donc assez bien protégé contre des pollutions accidentelles mais l'inertie du système le rend aussi peu réactif aux mesures prises contre la pollution diffuse. Le Tableau 13 résume les conclusions par point sur l' AAC Kabis.

Tableau 13 : Conclusions sur l'hydrodynamique et les origines de la pollution azotée pour les points d'eau analysés de AAC Kabis (entre parenthèses : traceurs confirmant les hypothèses)

Ouvrage	Hydrodynamique	Sources N
Alte Bach amont	Source, datation incertaine (repose sur 1 traceur) eau très récente (1-3 ans) cohérent avec position en tête de bassin	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Pas de contribution significative d'eaux usées (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
Alte Bach aval (eau de surface)	Pas de datation possible (eau de surface)	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Pas de contribution significative d'eaux usées (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
Puits Schmitt	Pas daté	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Dysfonctionnement local : apport de N important, par de la matière organiques (stockage fumier ?) Influence eaux usées possible (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
Kraybach	Temps de résidence moyen de l'eau : environ 20 ans (CFCs) Similitudes avec captage Kabis	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Pas de contribution d'eaux usées (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
Michelbach -le-Bas	Datation incertaine (repose sur 1 traceur) eau récente majoritaire	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Dysfonctionnement local : apport de N important par eaux usées domestiques (B)
Couvent	Pas daté	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Pas de contribution significative d'eaux usées (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
Musée	Temps de résidence moyen de l'eau : environ 10 ans (CFCs, SF_6)	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Pas de contribution d'eaux usées (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
Kabis	Recharge locale (O, H) Temps de résidence moyen de l'eau : environ 10 ans (CFCs, SF_6) Pas de connexion hydraulique direct et rapide avec le Altenbach (CFCs, SF_6 , B) ou avec les sources des alluvions anciennes SE Blotzheim (B) Similitudes avec captage KRAY, Willerbach (B)	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Pas de contribution d'eaux usées domestiques (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)

6.2. AIRE D'ALIMENTATION DU CHAMP CAPTANT ST. LOUIS

Le champ captant de St Louis semble bien découplé du bassin en amont (AAC de Kabis) mais aussi de la nappe immédiatement en aval au sein de la Petite Camargue. Les signatures chimiques et isotopiques sont bien homogènes pour le champ captant et ses alentours. **L'origine la plus probable pour les nitrates dans ce secteur est de type eaux usées, mais l'influence d'engrais contenant de l'ammonium ne peut être exclue.**

Le temps de résidence semble court (1 point avec une datation incertaine) et **la nappe vulnérable notamment par le fait que la quasi-totalité de l'eau pompée dans le puits St Louis F3 a transité par la gravière de Ritty.** Le Tableau 14 résume les conclusions par point sur l' AAC St Louis.

Tableau 14 : Conclusions sur l'hydrodynamique et les origines de la pollution azotée pour les points d'eau de AAC St Louis (entre parenthèses : traceurs confirmant les hypothèses)

Ouvrage	Hydrodynamique	Sources N
Usine	Pas de datation possible	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
Aéroport	Datation incertaine (repose sur 1 traceur) : 1 ou 7 ans	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Contribution d'azote organique par eaux usées possible (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
Ritty (eau de surface)	Pas de datation possible (eau de surface) Evaporation induisant un signature spécifique (O, H)	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Contribution d'azote organique par eaux usées possible (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
Aval Ritty	Pas de datation possible Alimentation directe par carrière Ritty (O, H)	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Contribution d'azote organique par eaux usées possible (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
AEP Saint Louis F1	Pas de datation possible F1 n'est pas alimenté par la carrière Ritty (O, H, B) Pas d'alimentation par la petite Camargue (B, salinité)	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Contribution d'azote organique par eaux usées possible (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
AEP Saint Louis F3	Pas de datation possible F3 est connecté hydrauliquement à la carrière Ritty (O, H, B) → vulnérabilité Pas d'alimentation par la petite Camargue (B, salinité)	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Contribution d'azote organique par eaux usées possible (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr)
Petite Camargue	Pas de datation possible Alimentation locale avec des caractéristiques bien spécifiques (salinité, évaporation, B, Sr) Pas d'influence sur captages St. Louis directement en amont	N organique ou oxydation NH_4^+ (N+O, Sr) Pas de contribution d'eaux usées (B) Contribution de NPK, Ammonitrate négligeable (N+O, Sr) Dénitrification probable

6.3. PERSPECTIVES

Des futures recherches devraient se focaliser sur une meilleure définition de l'aire d'alimentation du puits Kabis. Notre étude a fait apparaître une absence de communication avec l'Alte Bach et ses alluvions. Plusieurs indicateurs suggèrent une alimentation par les Hautes Terrasses (alluvions anciennes) du SE (entre le Willerbach et Blotzheim) mais le fort débit du puits semble difficilement compatible avec ce qu'on peut s'imaginer comme une nappe perchée sur terrains imperméables avec un zone d'alimentation plutôt limitée. Le manque de données piézométriques est une limitation majeure à la compréhension de fonctionnement des flux dans les aquifères qui entourent et alimentent potentiellement le puits Kabis. Il est recommandé d'implanter des piézomètres dans la zone des alluvions anciennes au sud et sud-est de Kabis (éventuellement également un au nord de l'Alte Bach) pour pouvoir disposer de chroniques piézométriques et pouvoir établir un premier modèle conceptuel sur la base d'une carte piézométrique et de données sur la qualité des eaux dans ces nouveaux points d'observation (y compris données isotopiques). Un modèle numérique est envisageable à terme comme outil de gestion quantitatif et qualitatif.

7. Bibliographie

AELB/B.E. THERA (2008) Délimitation d'aires d'alimentation de captage d'eau potable sur le territoire du bassin Rhin-Meuse, Fiche n° 68001, Puits Kabis.

AELB/B.E. THERA (2009) Délimitation d'aires d'alimentation de captage d'eau potable sur le territoire du bassin Rhin-Meuse. Fiche n° 68026, Puits 1, 2, 3 Saint Louis.

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

Barth, S. (1998) - Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. – *Water Research*, 32, 685-690.

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

Bergé P. (1983) - Détection par traçage isotopique de l'origine des pollutions azotées d'un aquifère alluvial de la vallée de la Garonne. Thèse 3^{ème} cycle, Univ Paul Sabatier, Toulouse, 183p.

Böttcher, J., Strebel, O., Kolle, W., (1992) - Redox conditions and microbial sulphur reduction in the Fuhrberger Feld sandy aquifer. In: Matthess, G. Ed. , *Progress in Hydrogeochemistry*. Springer Verlag, Berlin, pp. 219–226.

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

Brobeck-Allard N. (2012) Plan d'action pour la partie agricole Captages Grenelle du Kabis, de Ranspach le Bas et de Ranspach le Haut. Rapport Chambre d'Agriculture Haut-Rhin, 120pp.

Brobeck-Allard N. et Braun V. (2012) Diagnostic agricole des pollutions par les nitrates et les phytosanitaires Captages Grenelle du Kabis, de Ranspach le Bas et de Ranspach le Haut. Rapport Chambre d'Agriculture Haut-Rhin, 56 pp.

Chang C. C. Y., Langston J., Riggs M., Campbell D. H., Silva S. R., and Kendall C. (1999) A method for nitrate collection for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ analysis for water with low nitrate concentrations. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 56, 1856-1864.

Donville B., Berge P. (1985) – Impact de l'assainissement individuel sur les teneurs en nitrates des eaux souterraines. *Sciences et techniques de l'eau*, 18, 2, 159-163.

Epstein, S., Mayeda T. (1953) - Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, 213-224.

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

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

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

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

Kendall, C., Elliott, E.M., and Wankel, S.D. (2007) Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, Chapter 12, In: R.H. Michener and K. Lajtha (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2nd edition, Blackwell Publishing, p. 375- 449.

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

Kloppmann, W. (2003) - Etude isotopique de la pollution azotée de la nappe d'Alsace entre Sierentz et Ottmarsheim. Rapport BRGM BRGM/RP-52331-FR, 71 p, 18 fig.

Kloppmann, W., Widory, D., Pauwels, H., Schomburgk, S., Graveline, N., Elsass, P. (2005) Inventaire transfrontalier de la qualité des eaux souterraines de la vallée du Rhin supérieur. Traçage isotopique (N, B) de la pollution azotée). Rapport BRGM/R-54028-FR.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Silva S. R., Kendall C., Wilkinson D. H., Ziegler A. C., Chang C. C. Y., and Avanzino R. J. (2000) A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *J. Hydrol.* 228, 22-36.

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

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

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

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

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

Widory D, Petelet-Giraud E, Negrel P, Ladouche B. (2005) Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: A synthesis. *Environmental Science & Technology*; 39: 539-548.

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

Widory, D., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Bronders, J., Tirez, K., Boeckx, P., 2013. Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: the $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ & $\delta^{11}\text{B}$ triptych. *Isotopes in Environmental & Health Studies*. 49(1), 29-47.



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

Direction régionale Alsace
Parc Activités Porte Sud
Rue Pont du Péage - Bâtiment H1
67118 GEISPOLSEIM
Tél. : 03 88 77 48 90