

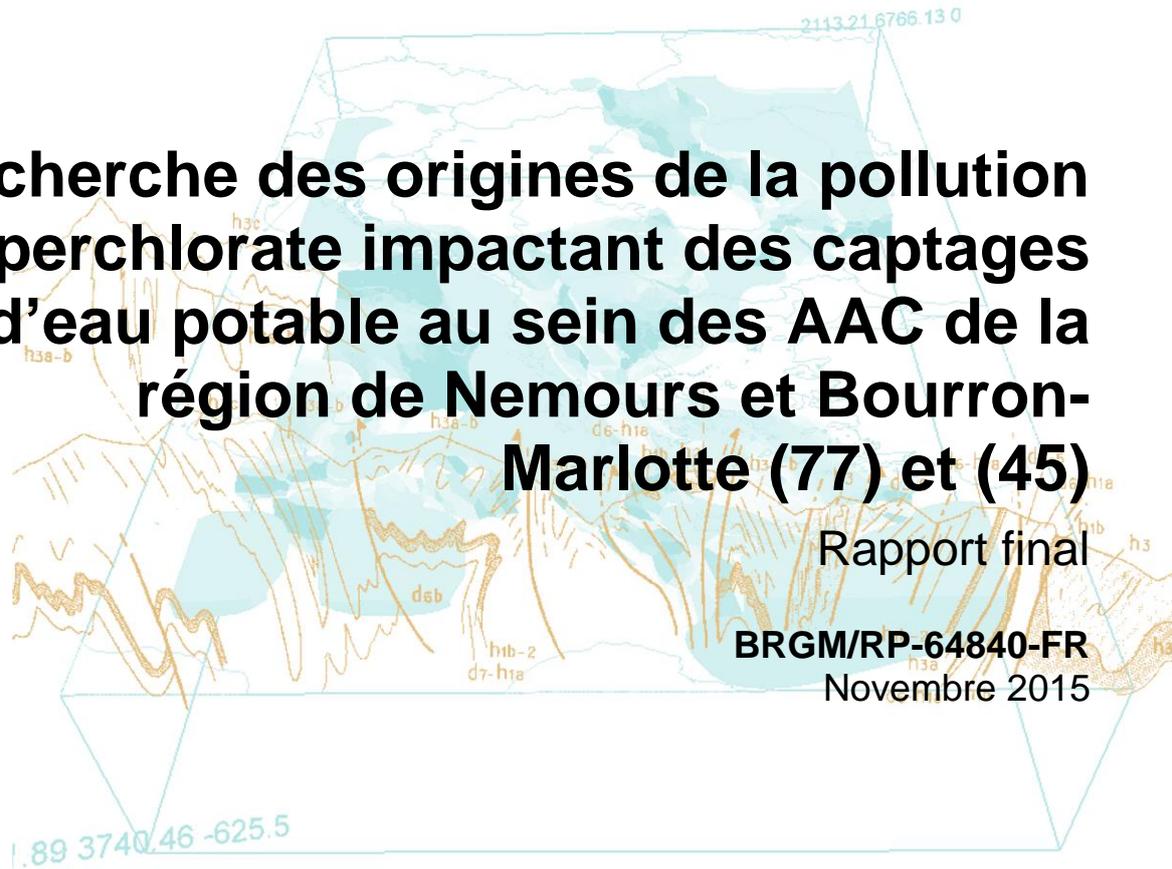
Document public



Recherche des origines de la pollution en perchlorate impactant des captages d'eau potable au sein des AAC de la région de Nemours et Bourron- Marlotte (77) et (45)

Rapport final

BRGM/RP-64840-FR
Novembre 2015



Recherche des origines de la pollution en perchlorate impactant des captages d'eau potable au sein des AAC de la région de Nemours et Bourron-Marlotte (77) et (45)

Rapport final

BRGM/RP-64840-FR
Novembre 2015

Étude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM SP12IDF016 2013-2015

B. Lopez, J.F. Vernoux, A. Neveux, F. Barrez, A. Brugeron

Avec la collaboration de Elise Decouchon et de Laurence Gourcy

Vérificateur :

Nom : Julie Lions

Fonction : Responsable de programme

Date : 14/12/2015

Signature :



Approbateur :

Nom : Laurence Chery

Fonction : Responsable d'unité D3E/EVE

Date : 05/01/2016

Signature :



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

Mots-clés : Eaux souterraines, qualité, nappe de Beauce, perchlorate, gestion de la ressource captage d'eau potable en eau souterraine, AAC

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

B. Lopez, J.F. Vernoux, A. Neveux, F. Barrez, A. Brugeron, (2015) – Recherche des origines possibles de la pollution en perchlorate impactant des captages en eaux souterraines du territoire Nemours-Bourron. Rapport final. BRGM/RP-64840-FR, p. 140, ill.69, ann. 5.

Synthèse

En 2012, des ions perchlorates ont été quantifiés dans certains ouvrages en eau souterraine captant la nappe de Beauce du secteur de Nemours-Bourron (Seine-et-Marne, 77) exploitée par Eau-de-Paris et le Syndicat de Nemours pour produire des eaux destinées à la consommation humaine. L'aire d'alimentation des captages (AAC) impactés par la présence des perchlorates est occupée essentiellement par des activités agricoles. Les concentrations mesurées dans plusieurs forages agricoles et de production d'eau potable dépassent les concentrations de 4 et 15 µg/L définies par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) comme valeurs seuils de toxicité pour les enfants (et les femmes enceintes) et les adultes respectivement. Au moment de la découverte de la pollution, la ou les sources des perchlorates observés sur le secteur étaient inconnues, ainsi que l'importance de la contamination et le comportement de cet oxyanion dans l'environnement.

L'oxyanion perchlorate ClO_4 (ou tetraoxochlorate) synthétique a été, et est toujours, utilisé sous différentes formes de sels (notamment perchlorates d'ammonium, de potassium, de magnésium) dans de nombreuses activités militaires (combustibles, munitions), pyrotechniques (explosifs) et dans l'industrie (utilisé comme intermédiaire de production ou additif). Les perchlorates sont aussi présents sous forme d'impuretés dans de nombreux produits comme l'hypochlorite de sodium (= eau de Javel), le chlorate de soude (herbicide total) ou bien les nitrates inorganiques chiliens (historiquement utilisés comme engrais). Les perchlorates sont ainsi produits et utilisés dans de très nombreuses régions du monde. Or la dispersion des perchlorates dans l'environnement avec la contamination possible des ressources en eau, est un problème majeur car ils ne sont pas éliminés par les traitements conventionnels.

L'étude réalisée en 2013 et 2014 suite à la découverte des perchlorates sur le secteur de Nemours-Bourron avait pour objectifs (i) d'évaluer l'importance de la contamination sur l'aire d'alimentation des captages, (ii) d'identifier et de localiser les sources potentielles, actuelles ou passées, de perchlorate, et (iii) de proposer un schéma conceptuel qui explique les observations actuelles. L'étude a été menée selon une démarche de tests d'hypothèses mobilisant la collecte d'informations sur les activités anthropiques actuelles et passées, la datation des eaux souterraines par l'analyse des CFC/SF6 et la réalisation de deux campagnes d'analyses chimiques des eaux sur plus de 70 captages d'eau souterraine à usage AEP de l'aire d'alimentation étudiée. Les concentrations en perchlorate ainsi que celles d'un panel varié d'éléments chimiques susceptibles de marquer des activités à risques d'émission de perchlorates ont été interprétées après analyses statistiques multicritères. Les résultats suggèrent que, sur l'aire d'alimentation des captages de Nemours-Bourron, les perchlorates ont vraisemblablement deux origines différentes :

- Une origine militaire (ancien champ d'essai de tir) pour expliquer le petit panache tout au nord de l'AAC dans le secteur de Fontainebleau,
- Une origine agricole et plus précisément issue de l'utilisation de nitrates chiliens (utilisés massivement comme engrais durant la première moitié du XX^{ème} siècle sur les cultures de betterave et, dans une moindre mesure, sur le blé) pour expliquer le panache majeur présent sur une grande part de la surface de l'AAC.

Partant de ces hypothèses, l'évolution temporelle des concentrations en perchlorate dans la nappe de Beauce a été mise en regard avec l'évolution des niveaux piézométriques. D'une manière globale, on note une anti-corrélation entre l'évolution des niveaux piézométriques (qui traduisent l'évolution de la recharge de la nappe de Beauce) et l'évolution des concentrations en perchlorates dans l'aquifère. Ce schéma correspond à un comportement de type pollution

diffuse ancienne avec des eaux de recharge récentes moins contaminées que les eaux préexistantes dans l'aquifère. L'arrivée d'eaux récentes dans le système qui suit généralement l'augmentation des niveaux piézométriques (cette dernière traduisant une augmentation de pression dans la nappe), provoque ainsi une dilution des perchlorates et donc une baisse des concentrations. Ce phénomène signe une absence de stock de perchlorate dans la zone non saturée car une montée du niveau piézométrique ne provoque pas leur remise en solution comme ce peut être le cas pour des polluants qui continuent à être émis en surface (nitrates par exemple). Ce comportement correspond donc à une pollution suffisamment ancienne pour que les perchlorates potentiellement présents dans la zone non saturée aient eu le temps d'être lessivés. Ceci est cohérent avec les résultats de la datation des eaux souterraines (âges apparents supérieurs à 30 ans) et permet de confirmer la période la plus probable d'émission des perchlorates sur l'aire d'alimentation de Nemours/Bourron avant 1950, durant la première moitié du XX^{ème} siècle.

Le schéma conceptuel de contamination des eaux souterraines de l'AAC de Nemours-Bourron ainsi établi et connaissant la géométrie du panache au sein de la nappe de Beauce, le stock de perchlorates actuellement présent dans la nappe a pu être estimé à 7,5 tonnes environ. Le temps de résilience de la pollution aux principaux captages d'eau potable exploités par Eau-de-Paris et le syndicat de Nemours a quant à lui été estimé entre 25 et 75 ans.

Sommaire

1. Introduction	11
1.1. CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE	11
1.1.1. A l'échelle nationale	11
1.1.2. A l'échelle des bassins d'alimentation des captages « Eau de Paris »	12
1.2. OBJECTIFS ET SECTEUR D'ETUDE	13
1.2.1. Objectifs.....	13
1.2.2. Définition du secteur d'étude.....	14
2. Contexte hydrogéologique du secteur étudié	17
2.1. GEOMETRIE ET LITHOLOGIE DES AQUIFERES SUR LE SECTEUR D'ETUDE	17
2.2. DONNEES PIEZOMETRIQUES	27
3. Sources potentielles de perchlorate sur la zone d'étude	35
3.1. INVENTAIRE DES ACTIVITES ANTHROPIQUES POTENTIELLEMENT EMETTRICES DE PERCHLORATE DANS L'ENVIRONNEMENT	35
3.1.1. Activités industrielles et militaires	35
3.1.2. Activités agricoles	36
3.2. RECHERCHE ET LOCALISATION DES ACTIVITES POTENTIELLEMENT EMETTRICES DE PERCHLORATE SUR LE SECTEUR DE L'AIRE D'ALIMENTATION DE NEMOURS-BOURRON.	40
3.2.1. Bases de données consultées	40
3.2.2. Localisation des sites industriels et militaires sur le secteur d'étude	48
3.2.3. Le nitrate de soude du Chili	51
4. Analyses chimiques dans les eaux naturelles de l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron	55
4.1. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE	55
4.1.1. Points prélevés	55
4.1.2. Analyses chimiques	60
4.2. RESULTATS D'ANALYSES.....	61
4.2.1. Campagnes photographiques	61
4.2.2. Analyse spatialisée et estimation du panache de pollution.....	63
4.2.3. Estimation du stock de perchlorate dans l'aquifère	67
4.2.4. Analyse des corrélations entre les éléments chimiques	71
4.2.5. Suivis temporels, datations et rémanence de la pollution	76

5. Hypothèses sur l'origine potentielle des perchlorates.....	81
5.1. PRODUITS EXPLOSIFS MILITAIRES ET PYROTECHNIQUES	81
5.2. SOURCES INDUSTRIELLES PONCTUELLES	82
5.3. ORIGINE AGRONOMIQUE	83
5.4. ESSAI DE BILAN ET ESTIMATION DE LA REMANENCE DE LA POLLUTION A L'EXUTOIRE DE LA NAPPE DE BEAUCE	90
5.4.1. Estimation des émissions agricoles	90
5.4.2. Evaluation de la durée de la contamination en perchlorates	92
6. Conclusion	101
7. Bibliographie.....	105

Liste des illustrations

Illustration 1 : Analyses complémentaires des concentrations en perchlorates par les laboratoires de l'ANSES et d'Eau de Paris dans quelques ressources d'Eau de Paris avant dilution.	13
Illustration 2 : Zone d'étude	15
Illustration 3 : Emprise de l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron sur les communes des départements du Loiret (45) au sud et de Seine-et-Marne au Nord (77).	16
Illustration 4 : Carte géologique harmonisée de l'Ile-de-France et de la région Centre centrée sur l'aire d'alimentation des captages de Nemours et Bourron	18
Illustration 5 : Modèle géologique conceptuel de la Beauce (d'après le SIGES CENTRE http://sigescen.brgm.fr). En trait pointillé est dessiné le log lithostratigraphique « moyen » correspondant à l'aire d'alimentation des captages de Nemours-Bourron.	19
Illustration 6 : Extension sur la zone d'étude des différentes formations aquifères et aquicludes qui composent le système tertiaire de la Beauce (d'après BD-Lisa, 2014).....	21
Illustration 7 : Profil SO-NE dans l'axe de l'AAC des captages de Nemours (tracé P1 sur l'illustration 3)	23
Illustration 8 : Profil SO-NE dans l'axe de l'AAC des captages de Nemours (P3 sur l'illustration 4).....	24
Illustration 9 : Profil SO-NE du bassin du fusain (tracé P2 sur l'illustration 4)	25
Illustration 10 : Profil NO-SE dans l'AAC des captages de Nemours (tracé P4 sur l'illustration 4).....	25
Illustration 11 : Profil NO-SE dans l'AAC des captages de Bourron (tracé P5 sur l'illustration 4).....	26
Illustration 12 : Carte piézométrique BE (1994) de la nappe de l'Oligocène (les flèches représentent les directions d'écoulement)	28
Illustration 13 : Carte piézométrique HE (2002) de la nappe de l'Oligocène (les flèches représentent les directions d'écoulement)	29
Illustration 14 : Carte piézométrique BE (1994) de la nappe de l'Eocène (en vert : limite d'extension des marnes vertes) (les flèches représentent les directions d'écoulement).....	30

Illustration 15 : Carte piézométrique HE (2002) de la nappe de l'Eocène (en vert : limite d'extension des marnes vertes) (les flèches représentent les directions d'écoulement)	31
Illustration 16 : Comparaison des piézométries HE de l'Oligocène et de l'Eocène	32
Illustration 17 : Secteurs d'activités industrielles et militaires manipulant des sels de perchlorate et composés associés.....	36
Illustration 18 : Liste de pesticides à base de chlorate de sodium (D'après Afssa, 2011).....	37
Illustration 19 : Désherbant total « atochem » à base de chlorate de soude.	38
Illustration 20 : Affiches permettant d'apprécier la date du début d'importation du nitrate de soude du Chili en France (a) et l'évolution des tonnages exportés entre 1830 et 1929 (b).39	39
Illustration 21 : Derniers signes publicitaires et commerciaux d'usage du nitrate de soude du Chili en France.....	40
Illustration 22 : Localisation de tous les sites BASIAS	42
Illustration 23 : Localisation des sites BASIAS sélectionnés pour leurs activités	43
Illustration 24 : Localisation des sites BASOL sélectionnés pour leurs activités	44
Illustration 25 : Localisation des installations classées sélectionnées pour leurs activités.....	45
Illustration 26 : Localisation des sites « ICSP » sur le secteur d'étude.....	46
Illustration 27 : Localisation des carrières sur le secteur d'étude ; en rose : activité terminée, en vert, en exploitation.....	47
Illustration 28 : Localisation des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs de perchlorates retenus sur le secteur d'étude.	49
Illustration 29 : quelques données relatives à l'application de nitrate de soude par département (informations extraites des bulletins des engrais de 1929)	51
Illustration 30 : Consommation moyenne annuelle d'azote (campagnes 1950-1951 et 1951-1952) (INSEE, 1953).....	52
Illustration 31 : Extrait de documentaires muets de 1928 réalisés par Jean Benoit-Levy a) sur effets du nitrate de soude du Chili dans la culture intensive du blé et b) sur la culture de la betterave sucrière et les effets bénéfiques de l'emploi de nitrate de soude du Chili sur les rendements.	53
Illustration 32 : Photo aérienne des alentours de Amponville (77760) en 1946 et aujourd'hui (image satellite) (source geoportail, © IGN 2012).	54
Illustration 33 : Localisation des ouvrages en eaux souterraines prélevés en juillet 2013 pour analyse des concentrations en perchlorate dans l'eau.	56
Illustration 34 : Localisation des prélèvements en eau de surface réalisés en juillet 2013 pour analyse des concentrations en perchlorate dans l'eau.....	57
Illustration 35 : Localisation des ouvrages en eaux souterraines prélevés en juillet 2014 pour analyse des concentrations en perchlorate dans l'eau.	58
Illustration 36 : Localisation des ouvrages en eaux souterraines prélevés en juillet 2013 et/ou juillet 2014 pour analyse des concentrations en perchlorate dans l'eau.	59
Illustration 37 : Histogramme des fréquences relatives des concentrations en perchlorate dans les eaux souterraines (ESO) et les eaux superficielles (ESU) mesurées lors des campagnes photographiques de juillet 2013 (a) et de juillet 2014 (b).....	62
Illustration 38 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les nappes des calcaires de Beauce (CBE), des sables de Fontainebleau (SF), des calcaires de Brie (CBrie), des calcaires de Champigny – Château-Landon (CCL) et de la craie turonienne (Craie). Les bornes inférieures et supérieures représentent les 1 ^{er} et 3 ^{ème} quartiles des distributions des concentrations, les médianes sont	

	représentées par un trait noir. *** : Les concentrations relevées en SF, CCL et Craie sont significativement plus élevées que celles en CBE et CBrie au seuil de confiance 5 % (k test de Kruskal-Wallis, p-value < 0,0001).....	62
Illustration 39 :	Résumé statistique des concentrations en perchlorates (µg/L) dans les nappes d'eau souterraine investiguées durant les campagnes de mesure 2013 et 2014.	63
Illustration 40 :	Carte des concentrations en perchlorate (µg/L) relevées en juillet 2013 aux captages en eaux souterraines du secteur de Nemours-Bourron (CBE : calcaires de Beauce ; SF : sables de Fontainebleau ; CBrie : calcaires de Brie ; CCL : calcaires de Champigny - Château-Landon ; Craie : craie sénonienne).	64
Illustration 41 :	Carte des concentrations en perchlorate (µg/L) relevées en juillet 2014 aux captages en eaux souterraines du secteur de Nemours-Bourron (CBE : calcaires de Beauce ; SF : sables de Fontainebleau ; CBrie : calcaires de Brie ; CCL : calcaires de Champigny - Château-Landon ; Craie : craie sénonienne).	65
Illustration 42 :	Krigeage des valeurs moyennes de concentrations en perchlorate relevées dans la nappe de Beauce durant les campagnes de prélèvement de juillet 2013 (C1) et de juillet 2014 (C2).	67
Illustration 43 :	Tracés des prismes P ₁ et P ₂ sur la care du panache de pollution de l'aquifère de Nemours-Bourron par les perchlorates.	68
Illustration 44 :	Représentation schématique en 3 dimensions de la nappe de Beauce impactée par la présence de perchlorate dans le secteur de Nemours-Bourron.	69
Illustration 45 :	Représentation schématique du panache de pollution.	70
Illustration 46 :	Détail du calcul du stock de perchlorate au sein de chacune des pyramides secondaires.....	71
Illustration 47 :	Espace des variables (axes F1 et F2) de l'analyse en composante principale des données de chimies collectées en juillet 2013 et juillet 2014 (26 paramètres) sur 70 points de prélèvement en eaux souterraines de l'aire d'alimentation des captages de Nemours-Bourron.....	72
Illustration 48 :	Espace des variables (axes F1 et F2) de l'analyse en composante principale des données de chimies collectées en juillet 2013 et juillet 2014 (19 variables) sur les 70 points de prélèvement en eaux souterraines sans les variables dont les coordonnées n'atteignent pas 0,5 sur au moins un des deux axes.....	73
Illustration 49 :	Espace des variables F1-F2-F3 de l'ACP ciblée sur les points sans anomalies de concentrations (67 individus) et sur les éléments chimiques les plus explicatifs (9 variables).....	74
Illustration 50 :	Espaces des individus F1-F2 et F1-F3 de l'ACP ciblée sur les points sans anomalies de concentrations (67 individus) et sur les éléments chimiques les plus explicatifs (9 variables).....	76
Illustration 51 :	Résultats de l'estimation des âges apparents des eaux souterraines sur le secteur de Nemours-Bourron par l'analyse des CFC11, 12, 113 et SF6. Exp. : modèle exponentiel ; BM : modèle binary mixing (détail des modèles en annexe 5). ...	77
Illustration 52 :	Suivi mensuel de l'évolution des concentrations en perchlorate aux captages de La Joie et de Chaintreauville du 3/09/2012 au 2/03/2015.	78
Illustration 53 :	Test d'hypothèses mis en œuvre durant l'étude afin d'identifier l'origine des perchlorates sur l'AAC de Nemours-Bourron.	81
Illustration 54 :	Ancien site militaire d'essai de tir d'artillerie de Fontainebleau au nord de l'AAC de Nemours-Bourron.....	82
Illustration 55 :	Signes de l'utilisation des nitrates chiliens en France pour la culture de la betterave avec, à gauche, une affiche datée de 1920 et, à droite, deux extraits d'un reportage cinématographique daté de 1929 (source ina.fr).	84

Illustration 56 : Evolution des concentrations en nitrates annuelles pour quelques sources gérées par Eau de Paris	85
Illustration 57 : A gauche : localisation des parcelles de betteraves et des sucreries sur l'aire d'alimentation des captages de Nemours-Bourron (source RPGA 2013) ; à droite : Part (en % de la surface) des communes de l'aire d'alimentation des captages de Nemours-Bourron actuellement occupée par des parcelles de betteraves.	87
Illustration 58 : Superposition de la carte de densité de culture de betterave en 2013 avec le panache de pollution des eaux souterraines par les perchlorates sur le secteur de l'AAC de Nemours-Bourron.	89
illustration 59 : Concentration en perchlorate de la lame d'eau en fonction des pluies efficaces et des hypothèses d'apports de nitrates chiliens à l'hectare	91
Illustration 60 : atténuation par la recharge de nappe au droit d'un ouvrage dont l'eau aurait une concentration initiale en perchlorates de 15 µg/l	97
Illustration 61 : atténuation par la recharge de nappe au droit d'un ouvrage dont l'eau aurait une concentration initiale en perchlorate de 37 µg/l (type Chenou)	97
Illustration 62 : atténuation par la recharge de nappe au droit d'un ouvrage dont l'eau aurait une concentration initiale en perchlorates de 75 µg/l	98
Illustration 63 : atténuation par la recharge de nappe au droit d'un ouvrage dont l'eau aurait une concentration initiale en perchlorates de 100 µg/l	98
Illustration 64 : Echelle de datation pour quelques éléments radioactifs et gazeux.....	127
Illustration 65 : Chronique des concentrations dans l'air des CFC et SF6 et rapports entre SF6 et CFC.....	129
Illustration 66 : Système de prélèvement utilisé pour les CFC et SF6	131
Illustration 67 : Schéma du système de prélèvement de l'eau pour analyses de CFC et SF6 a) récipient en métal, b) tuyau de prélèvement, c) flacon de verre, d) bouchon de verre, e) clip métallique pour bloquer le bouchon, f) récipient métallique, g) couvercle du récipient métallique, h) bloqueur couvercle métallique.....	132
Illustration 68 : Tableau récapitulatif des méthodes d'analyses d'isotopes et gaz dissous	132
Illustration 69 : Schéma des modèles d'écoulement type piston, exponentiel et mélange binaire	134

Liste des annexes

Annexe 1 Liste des sites sélectionnés comme potentiellement émetteurs d'ions perchlorates sur le secteur d'étude	109
Annexe 2 Lithostratigraphie des formations géologiques sur le secteur d'étude, abréviations et entités hydrogéologiques BDLISA correspondantes	115
Annexe 3 Chroniques piézométriques disponibles sur le site d'étude	119
Annexe 4 Liste des points d' eau souterraine prélevés durant l'étude.....	123
Annexe 5 Principe de datation des eaux souterraines par l'analyse des CFC et SF6.	127

1. Introduction

1.1. CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE

1.1.1. A l'échelle nationale

Le perchlorate est un oxyanion inorganique stable, potentiellement toxique même à faible dose (4 µg/L), et très soluble dans les eaux. L'intérêt porté à ce composé s'est accru depuis le début de l'année 2011 en raison de la découverte de la contamination de plusieurs ressources en eau brutes destinées à la consommation humaine dans les régions de Bordeaux, Toulouse, d'Ile de France et du Nord-Pas-de-Calais. Devant l'absence de valeur réglementaire au niveau européen, l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) a ainsi été saisie par la Direction Générale de la Santé (DGS) d'une demande d'avis sur les risques liés à la présence d'ions perchlorates dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH). Dans son avis datant de juillet 2011 (Saisine n° 2011-SA-0024), l'ANSES :

- préconise, au regard des données toxicologiques actuelles, une valeur limite dans l'eau potable de 15 µg/L pour l'adulte ;
- recommande la réalisation d'une enquête nationale sur la contamination des aliments en perchlorates, en particulier dans les formulations de lait maternisé en poudre utilisé pour la préparation des biberons sur la base de données bibliographiques coréennes et américaines ;
- conseille, dans l'attente de résultats complémentaires, de ne pas utiliser d'eau contaminée pour la préparation des biberons de nourrissons jusqu'à 6 mois.

Les premiers résultats montrant des contaminations faibles des laits maternisés au niveau français, la DGS conseille finalement de ne pas utiliser une eau présentant une teneur en perchlorates supérieure à 4 µg/L pour les nourrissons.

A Bordeaux, où des teneurs allant jusqu'à 30 µg/L ont été mesurées, les préconisations de la DGS ont abouti à la prise de mesures de confinement de 5 captages destinés pour l'alimentation en eau potable concernés et à l'arrêt de l'exploitation de 3 unités de captage, représentant environ 25 % des ressources en eau potable de la Communauté Urbaine de Bordeaux (qui comprend 720 000 habitants environ). Des pompages plus importants ont été opérés dans des zones non contaminées et un forage de secours a été réactivé. Dans la région Nord-Pas-de-Calais, où une campagne de mesures des ions perchlorates dans les eaux souterraines, menée fin 2011 a mis en évidence la présence de ce composé au niveau de ressources en eaux souterraines et de réseaux de distribution en eau potable, 900 000 personnes sont concernées par des teneurs supérieures à 4 µg/L en distribution dont 300 000 environ par des teneurs supérieures à 15 µg/L.

Ces premières études tendent à montrer que les origines de ces pollutions par les perchlorates peuvent être de natures différentes. Dans la région de Bordeaux, par exemple, les perchlorates proviennent d'un site industriel spécialisé dans la fabrication de comburants et d'explosifs militaires. Cette source est donc ponctuelle et isolée. A l'inverse, la source de pollution des aquifères crayeux de la région Nord-Pas-de-Calais, même si elle n'est pas encore bien connue, semble être diffuse. Au Nord de cette région, la cartographie de la pollution correspond en effet à la localisation d'anciennes tranchées datant de la première guerre mondiale.

A l'heure actuelle néanmoins, de nombreuses questions subsistent concernant la contamination des eaux souterraines par les perchlorates. Ces questions portent sur:

- La toxicité de cet oxyanion : elle est encore sous investigation à la fois par les services de l'état (ANSES, DGS) mais aussi au travers de travaux de recherche en cours ou à venir ;
- L'étendue de la contamination au niveau national : elle n'est encore pas connue en raison de l'absence de l'analyse de l'ion perchlorate dans les anciens programmes d'analyses réglementaires de la surveillance de la qualité des eaux (Réseau de contrôle de surveillance DCE RCS). Toutefois, cet élément vient d'intégrer les nouvelles listes de surveillance des eaux souterraines dans le cadre des réseaux de surveillance de l'état des eaux (Directive Cadre sur l'Eau) avec la publication de l'arrêté du 7 août 2015¹. De plus l'ANSES, via le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy, a publié en juin 2013 les résultats d'une campagne nationale de recherche de contamination par les ions perchlorates des eaux brutes et destinées à la consommation humaine (EDCH).
- Les sources potentielles de contamination des eaux souterraines par le perchlorate en France : elles ne sont pas bien contraintes ou sous-estimées, que ce soit pour les types d'activités potentiellement utilisatrices et/ou émettrices ou leur localisation sur le territoire métropolitain. Des travaux ont toutefois été engagés en 2013 (Lopez et al., 2014) afin d'identifier les procédés industriels critiques vis-à-vis de l'utilisation de sels de perchlorates et de tenter de localiser les zones les plus probables de contamination potentielle à l'échelle nationale.
- Les moyens de traitements d'eaux contaminées par les perchlorates.

1.1.2. A l'échelle des bassins d'alimentation des captages « Eau de Paris »

En complément des travaux menés à l'échelle nationale par l'ANSES, Eau-de-Paris (EdP), opérateur public en charge de la production de la distribution d'eau à Paris, a commencé, en 2012, une auto-surveillance sur les eaux de surface et les captages de Dreux afin d'identifier une contamination potentielle par les ions perchlorates des eaux destinées à la consommation humaine. Ce premier diagnostic s'est révélé négatif. Cependant, début juin 2012, le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) a alerté les services d'EdP sur la présence de perchlorates dans certains échantillons, provenant notamment du secteur de Nemours.

Suite à ces analyses, des échantillons complémentaires ont été prélevés et de nouvelles analyses ont été réalisées à la fois par le laboratoire de l'ANSES et celui d'EdP. Les résultats obtenus à travers ces contrôles supplémentaires sont reportés dans l'illustration 1.

Ressource	[ClO ₄ ⁻] ANSES (µg/L)	[ClO ₄ ⁻] EdP (µg/L)
Saint Thomas	2,6	2,4
Bourron	6,6	6,1
Chaintreauville	17,4	17,5
La Joie	18,8	19,5

¹ Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. NOR : DEVL1513988A

Illustration 1 : Analyses complémentaires des concentrations en perchlorates par les laboratoires de l'ANSES et d'Eau de Paris dans quelques ressources d'Eau de Paris avant dilution.

Ces résultats confirment les précédents et montrent la présence de perchlorates dans des ressources qui alimentent, après dilution, le réservoir de Montsouris. D'autres analyses, réalisées courant juin 2012, ont également mis en évidence des teneurs en perchlorates supérieures à 4 µg/L sur les ressources de « l'ensemble Durteint » gérées par EdP ainsi que sur les ressources exploitées par le Syndicat de Nemours/St Pierre (SIAEP délégation Saur).

Dès la prise de connaissance de ces résultats, les services d'EdP ont demandé la mise en place d'une étude explorant les possibilités de traitements par résines des eaux contaminées. Le perchlorate étant très soluble dans l'eau, les moyens de traitements sont limités et consistent, hormis la nanofiltration et l'osmose inverse, à utiliser des résines anioniques fortes spécifiques aux ions perchlorates. Ces résines sont en cours d'agrément en France. Ce traitement peut s'avérer très onéreux.

Parallèlement, les services d'EdP ont tenté d'identifier les sources de cette contamination. La DRIEE a ainsi recherché la présence actuelle ou historique, sur les bassins d'alimentation des captages concernés, d'industries du même type que celle responsable de la pollution sur les captages de Bordeaux (industries militaires). Toutefois, cette étude s'est révélée infructueuse. L'origine des sources de la contamination en perchlorates des ressources en eau gérées par EdP restait donc sans réponse en 2013.

Suite à la détection d'ions perchlorates en 2012 dans l'une des ressources alimentant le Syndicat d'Assainissement et de Production d'Eau Potable de Saint-Pierre-lès-Nemours, et sur proposition de l'ARS, la préfecture de Seine-et-Marne a procédé par voie d'arrêté préfectoral à la restriction de la consommation de l'eau du robinet pour les nourrissons de moins de 6 mois sur les 9 communes desservies par l'usine concernée. Sont concernés par cette restriction de consommation d'eau du robinet, uniquement les nourrissons de moins de 6 mois des communes de Nemours, Saint-Pierre-lès-Nemours, Darvault, Fay les Nemours, Bagneaux sur Loing, Chatenoy, Ormesson, Aufferville, Chevrainvilliers.

Une étude, cofinancée par l'ARS, l'AESN et Eau de Paris, a été demandée au Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM) qui a lui-même participé financièrement. Le programme d'actions relatif à cette étude a été conduit sur la période 2013-2014 et visait notamment à acquérir des connaissances sanitaires vis-à-vis des eaux destinées à la consommation humaine afin notamment d'identifier les sources de contamination Par les perchlorates.

1.2. OBJECTIFS ET SECTEUR D'ETUDE

1.2.1. Objectifs

La proposition d'étude a fait suite à la détection, courant juin 2012, de concentrations en perchlorates supérieures à 4 µg/l au sein de ressources gérées par Eau de Paris (ressource de la Joie, Chaintréauville, l'ensemble Bourron et l'ensemble Durteint) ainsi que sur les ressources exploitées par le Syndicat de Nemours/St Pierre (délégation Saur).

L'objectif premier de l'étude était d'identifier et de localiser la ou les origine(s) possible(s) de cette pollution. Il a été proposé en deuxième objectif d'appréhender l'évolution spatio-temporelle de ces pollutions en estimant l'étendue actuelle des panaches, les stocks mis en jeu et leur

vitesse de propagation. Au commencement du projet, la durée prévisionnelle de l'étude était de 2 ans et demi à compter de mai 2013.

1.2.2. Définition du secteur d'étude

Le secteur d'étude est défini en fonction des aires d'alimentation des captages de la Joie, Chaintreauville et des ressources du SIAEP de Nemours (aire d'alimentation conjointe), ainsi que la partie de l'aire d'alimentation jointive de Bourron / Grez-sur-Loing / Montigny-sur-Loing située à l'ouest du Loing (Illustration 2). La totalité de l'aire d'alimentation des captages de Bourron (appelée également AAC de Bourron-Villerson-Villemer pour EDP) n'a pas été prise en compte car seule la partie au nord-ouest du Loing montrait des teneurs en perchlorates supérieures à 4 µg/l. Ainsi, la zone d'étude obtenue s'étend sur une surface de 1000 km² environ, regroupant 105 communes du département du Loiret et de la Seine-et-Marne (Illustration 3). Le secteur d'étude est nommé « aire d'alimentation de Nemours-Bourron » dans la suite du rapport.

Actuellement, les sources de la Joie et Chaintreauville ne sont utilisées que de manière très marginale au regard de la production totale de EdP afin de respecter le seuil de 4µg/l de perchlorate préconisé par l'ANSES pour l'alimentation en eau potable, essentiellement afin de maintenir en état de fonctionnement les installations. Ces écoulements sont aussi utilisés pour faire fonctionner les roues à aube qui permettent de faire remonter les eaux du périmètre sourcier de Bourron. En termes de qualité, les ressources de La Joie et Chaintreauville sont dégradées en nitrate et perchlorate.

Ces ressources sont néanmoins stratégiques pour l'agglomération de Paris et la région de Nemours. Elles sont à ce titre classées « Grenelle de l'environnement ». Ces sources sont peu sensibles à la turbidité et aux contaminations bactériologiques et leur débit est constant. Ce dernier paramètre prend une importance toute particulière dans la période actuelle d'incertitude liée aux potentiels impacts du changement climatique. Le potentiel de production des sources de la Joie et de Chaintreauville est d'environ 35 000 m³/j, soit l'équivalent de la consommation d'une ville de 175 000 à 200 000 habitants.

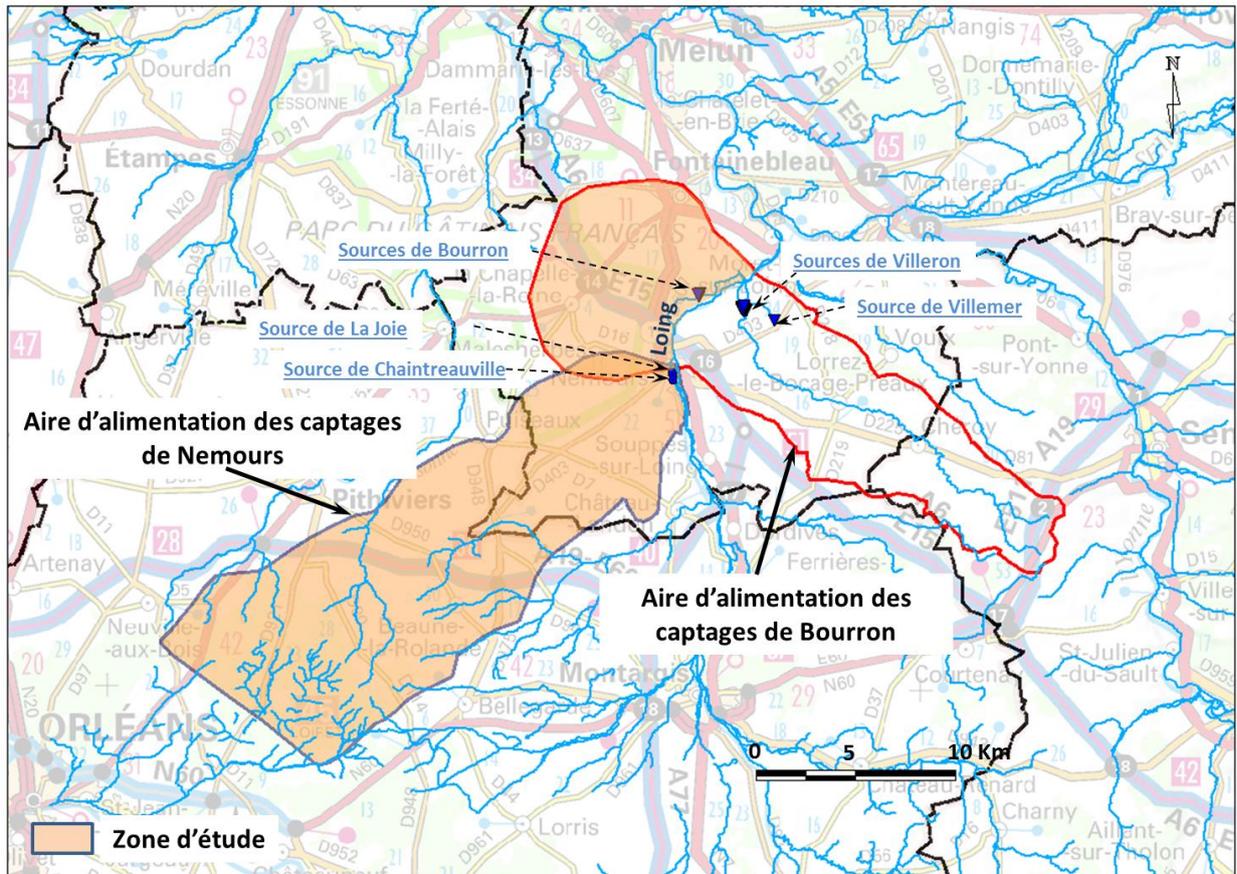


Illustration 2 : Zone d'étude

Origine des perchlorates sur l'AAC de Nemours-Bourron

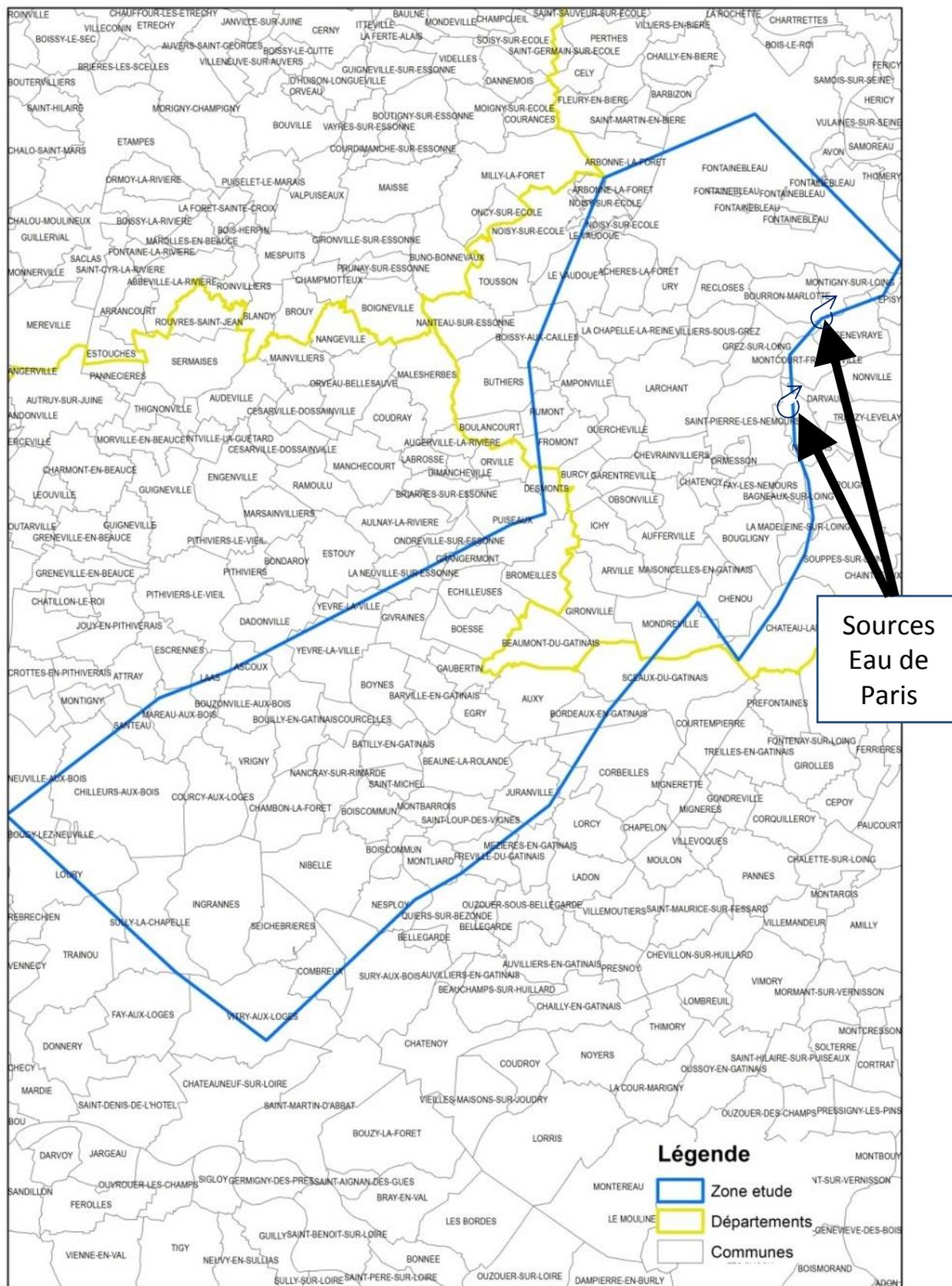


Illustration 3 : Emprise de l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron sur les communes des départements du Loiret (45) au sud et de Seine-et-Marne au Nord (77).

2. Contexte hydrogéologique du secteur étudié

2.1. GEOMETRIE ET LITHOLOGIE DES AQUIFERES SUR LE SECTEUR D'ETUDE

La zone d'étude est située à l'ouest du Loing, qui sépare deux ensembles bien distincts sur le plan géologique. Le Loing constitue un axe structural séparant à l'est une zone vallonnée essentiellement crayeuse partiellement recouverte de formations tertiaires, et à l'ouest le Plateau du Gâtinais, dont l'assise est formée par la craie sous recouvrement tertiaire. On retrouve à l'affleurement toutes les formations tertiaires constituant le système aquifère de la Beauce, depuis les plus récentes (Calcaire de Pithiviers) aux plus anciennes (Calcaire de Château-Landon) (Illustration 4).

Ces calcaires lacustres présentent dans le détail une succession de bancs calcaires et marneux, interrompus par un épisode marin avec les Sables de Fontainebleau. Ce système comprend plusieurs unités aquifères ayant chacune leurs particularités, dont les principales sont du sommet vers la base (Illustration 5) :

- Le Calcaire de Pithiviers, sur la moitié ouest de la Beauce ;
- Le Calcaire d'Etampes, séparé du précédent par une couche semi-perméable (la Molasse du Gâtinais), et dénommé, à l'Est, calcaire du Gâtinais ;
- Le Sable de Fontainebleau, dans la moitié nord-est de la Beauce, directement sous le calcaire précité ;
- Le Calcaire de Brie, au Nord-Est ;
- Le Calcaire de Champigny, plus largement étendu au Nord-Est.

Des coupes géologiques (P1, P3, P4 et P5) ont été réalisées à partir de la base GDM Ile-de-France élaborée par le BRGM pour la DRIEE Ile-de-France en 2010. La coupe P2 est issue d'un rapport d'étude sur le bassin du Fusain (Martin, 2002).

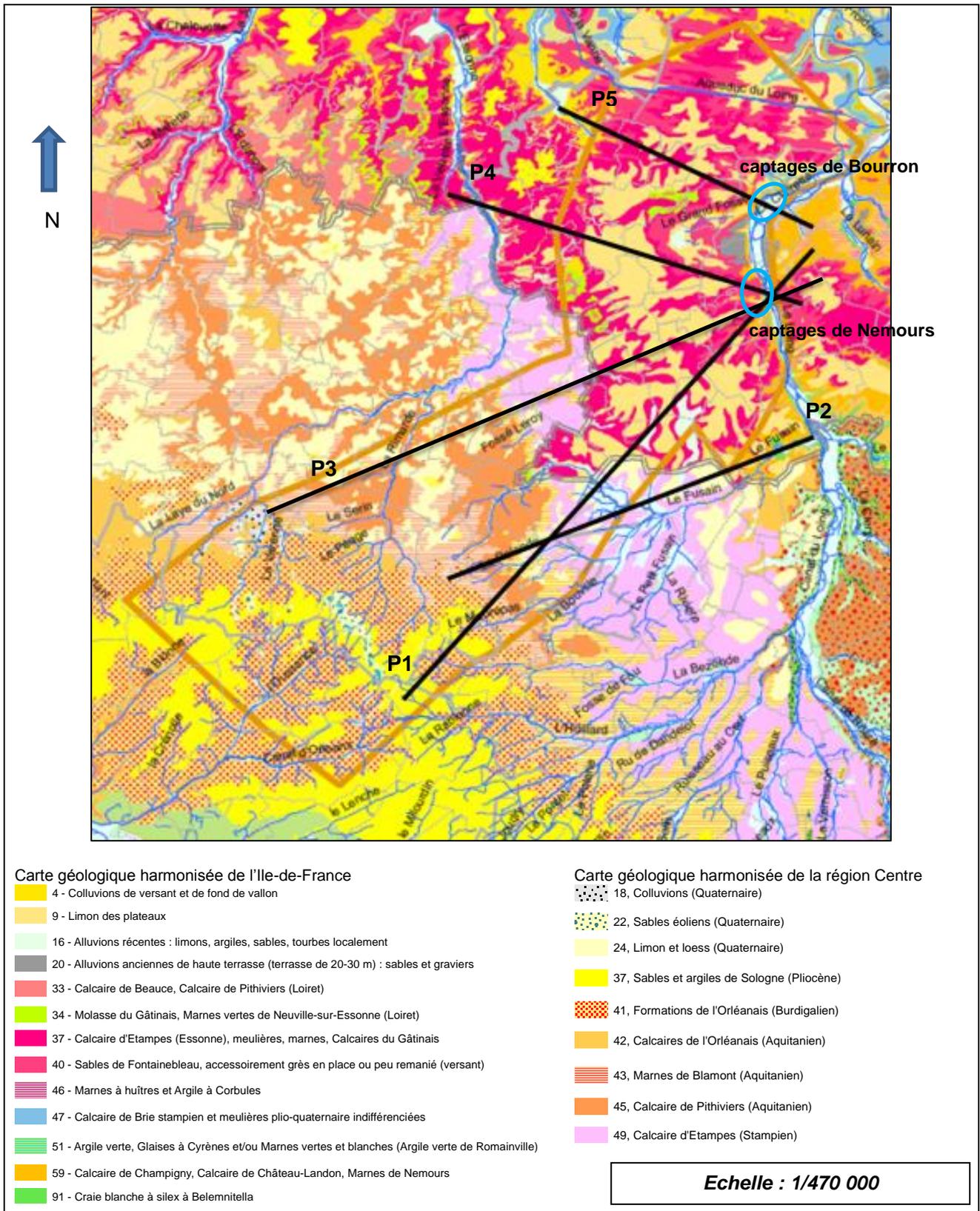


Illustration 4 : Carte géologique harmonisée de l'Ile-de-France et de la région Centre centrée sur l'aire d'alimentation des captages de Nemours et Bourron

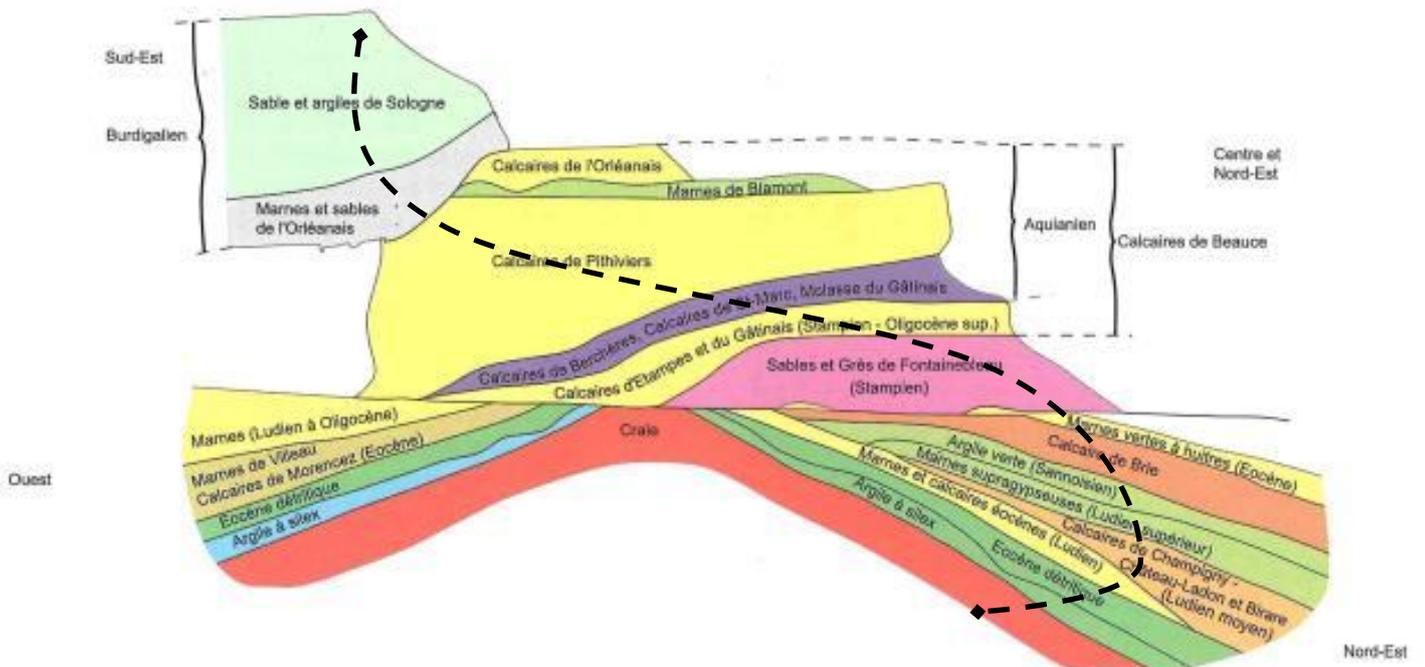
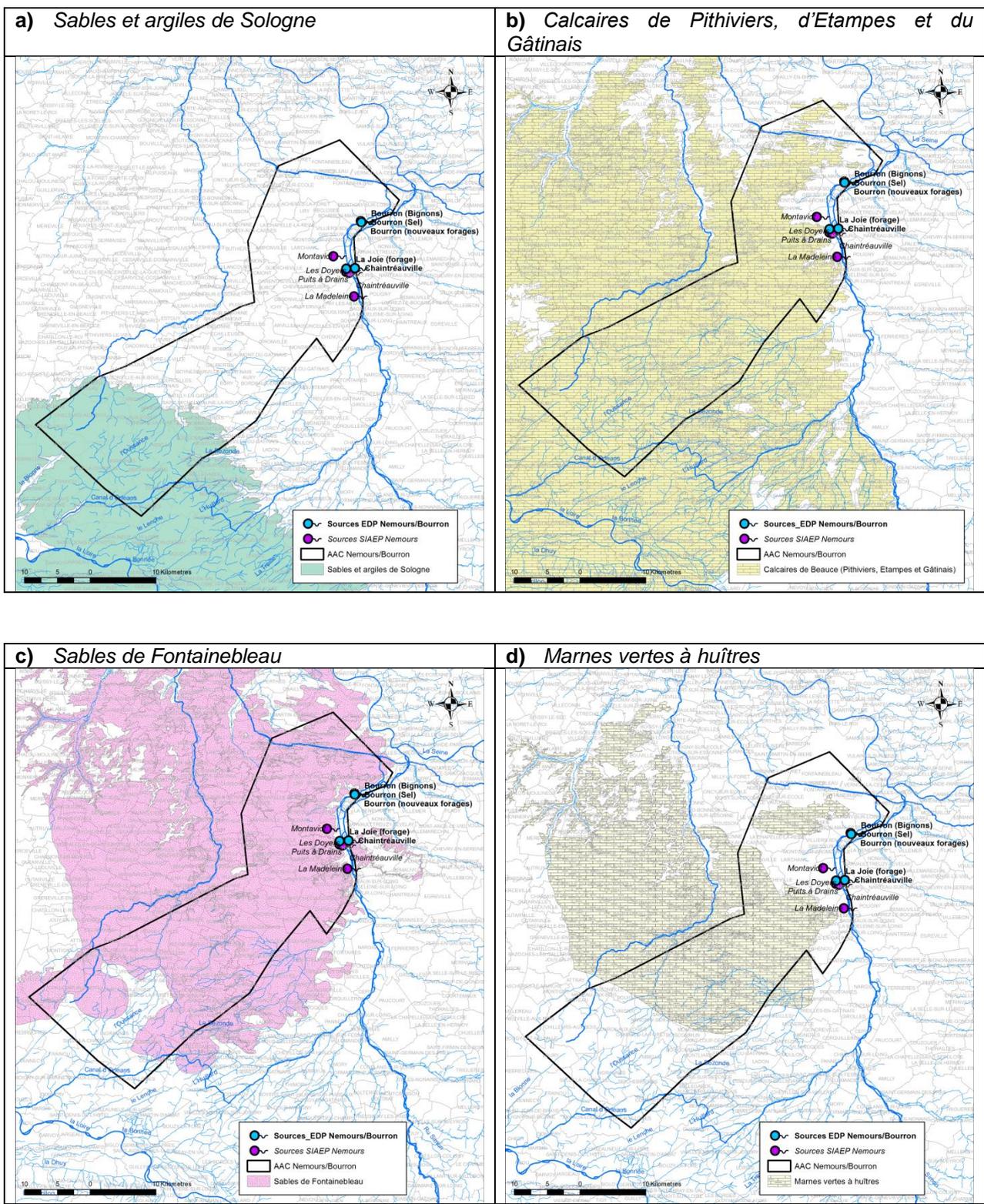


Illustration 5 : Modèle géologique conceptuel de la Beauce (d'après le SIGES CENTRE <http://sigescen.brgm.fr>). En trait pointillé est dessiné le log lithostratigraphique « moyen » correspondant à l'aire d'alimentation des captages de Nemours-Bourron.

Le secteur d'étude montre une succession des formations géologiques qui correspond à celle décrite le long du trait de coupe dessiné sur l'illustration 5. L'ensemble de ces formations ne s'étend pas sur la totalité du secteur d'étude. L'illustration 6 permet d'apprécier l'extension de chacune d'entre-elles sur le secteur de l'aire d'alimentation des captages de Nemours et Bourron.



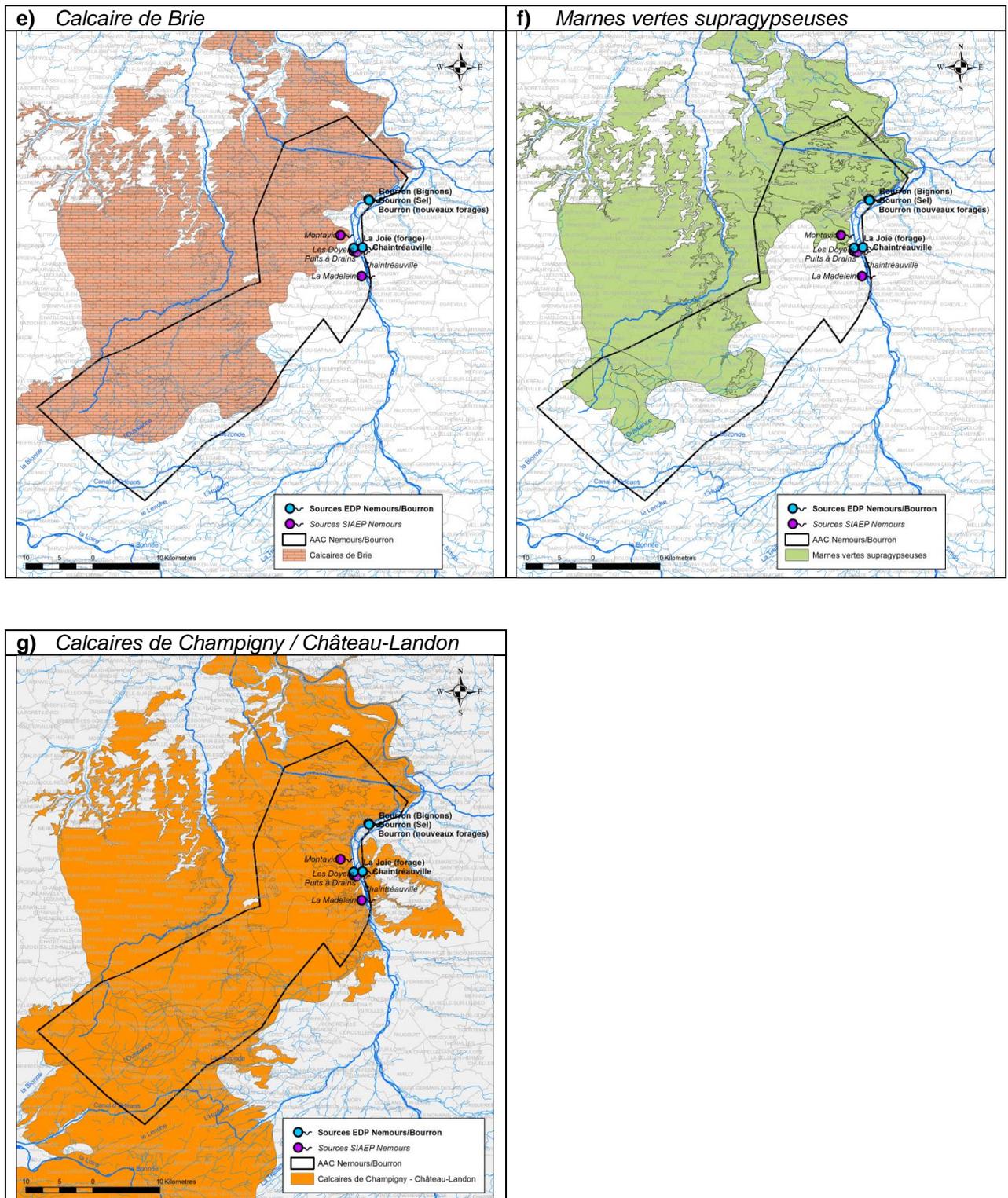


Illustration 6 : Extension sur la zone d'étude des différentes formations aquifères et aquicludes qui composent le système tertiaire de la Beauce (d'après BD-Lisa, 2014)

Sur le plan hydrogéologique, on distingue trois nappes dans ce secteur : la nappe de l'Oligocène, la nappe de l'Eocène supérieur et la nappe de la craie (annexe 2). La nappe de l'Oligocène circule dans un aquifère multicouche constitué des calcaires de Beauce (Calcaires de Pithiviers, d'Etampes et du Gâtinais, b sur l'illustration 6), des sables de Fontainebleau (c sur l'illustration 6) et du calcaire de Brie (e sur l'illustration 6). Ces formations sont présentes sur une grande partie de l'AAC, à l'exception des calcaires de Beauce au nord-est, des sables de Fontainebleau au sud et du calcaire de Brie au sud et au centre-est. La nappe de l'Eocène supérieur circule dans un aquifère constitué des calcaires de Champigny ou Château-Landon (g sur l'illustration 6). Ces formations sont présentes sur l'ensemble de l'AAC à l'exception de la zone des captages de Nemours et Bourron où la craie remonte en raison d'un fort pendage ouest-est. La craie est entaillée par la vallée du Loing.

Les formations tertiaires reposent sur ce substratum crayeux présent sur l'ensemble de l'AAC, mais très profond dans la partie amont du fait de l'augmentation d'épaisseur des formations tertiaires et du pendage des couches. Les coupes géologiques SO-NE montrent très bien la remontée du substratum de la craie qui se retrouve à l'affleurement dans la vallée du Loing et dans la partie aval de la vallée du fusain (Illustration 8 et Illustration 9)². Sur le profil P1 représenté sur l'illustration 7, situé au sud-est de l'AAC de Nemours, on note une continuité des formations de l'Oligocène (Calcaires de Beauce, sables de Fontainebleau, calcaire de Brie) et des formations de l'Eocène (Calcaire de Champigny et son équivalent le calcaire de Château-Landon), liée à l'absence des marnes vertes et supragypseuses. Le profil P3, représenté sur l'illustration 7 et situé sur la bordure NO de l'AAC des captages de Nemours, montre la présence de marnes vertes et supragypseuses, mais avec une faible épaisseur (quelques mètres), les marnes disparaissant complètement dans la partie aval de l'AAC. Pour l'AAC de Nemours, on considérera donc que l'on est en présence **d'une seule nappe constituée des formations aquifères de l'Oligocène et de l'Eocène**.

Dans la partie nord, qui concerne pour l'essentiel l'AAC de Bourron, les coupes orientées NO-SE (Illustration 10 et Illustration 11) montrent également le biseautage des formations marneuses (Marnes vertes et supragypseuses) séparant les formations aquifères de l'Oligocène des formations aquifères de l'Eocène.

Les formations de l'Eocène peuvent elles-mêmes être en contact direct avec la craie ou séparées de cette dernière par les formations du Sparnacien, principalement argileuses. La présence ou non de ces formations argilo-marneuses, que ce soit entre Oligocène et Eocène ou entre Eocène et craie, peut impacter les modalités de transport des perchlorates.

² Voir la légende des formations en annexe 2

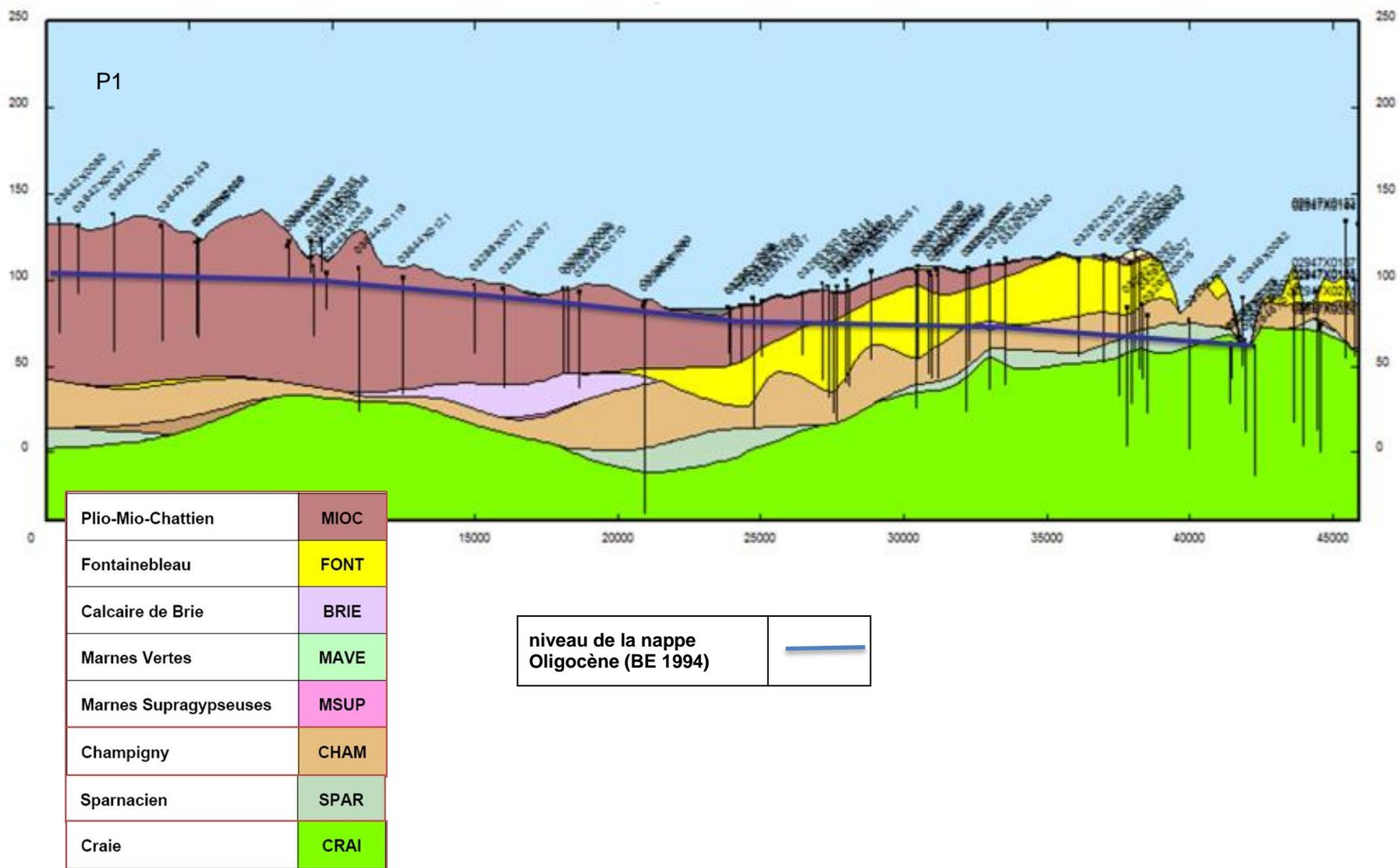


Illustration 7 : Profil SO-NE dans l'axe de l'AAC des captages de Nemours (tracé P1 sur l'illustration 3)

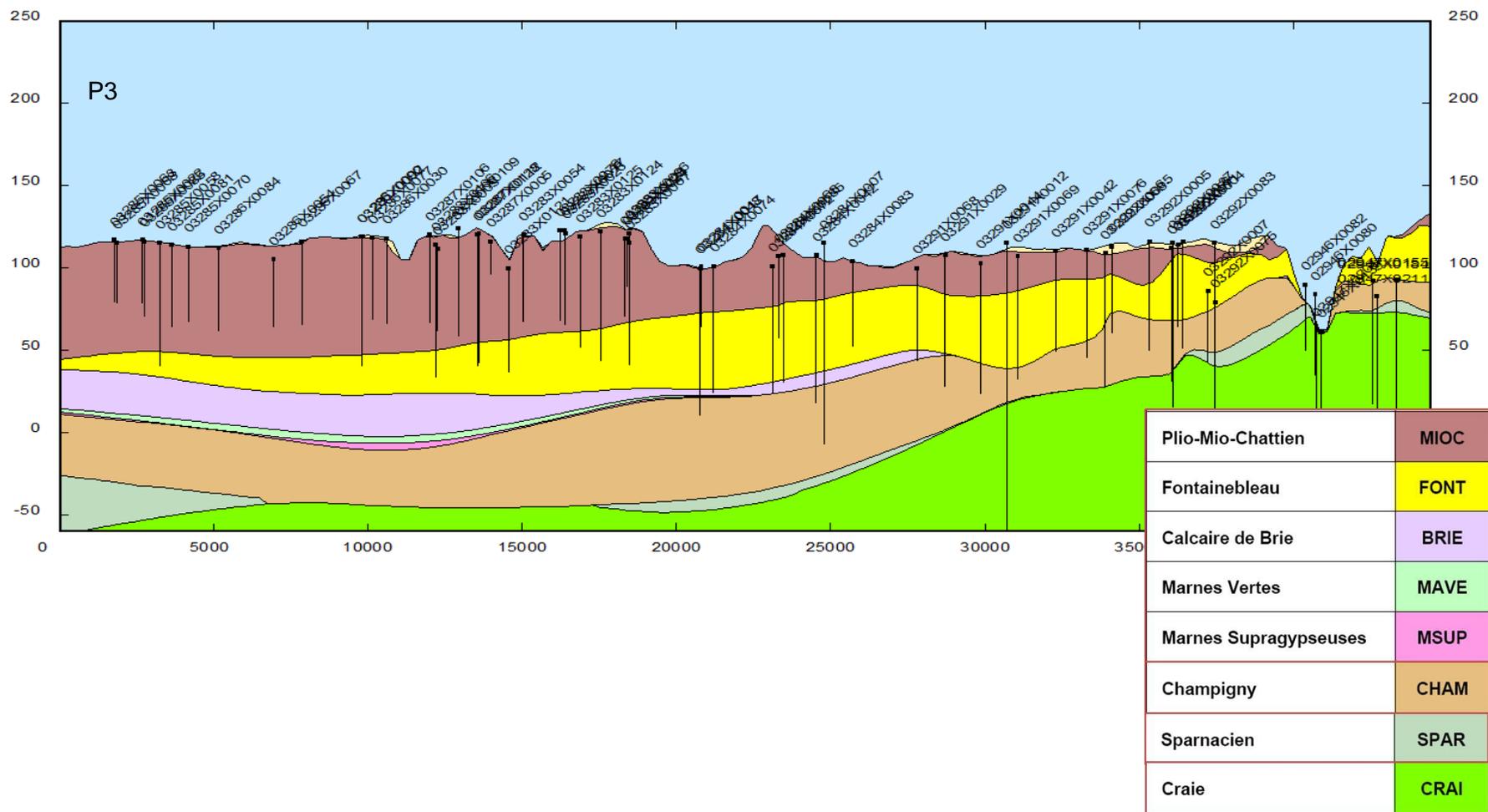


Illustration 8 : Profil SO-NE dans l'axe de l'AAC des captages de Nemours (P3 sur Illustration 4)

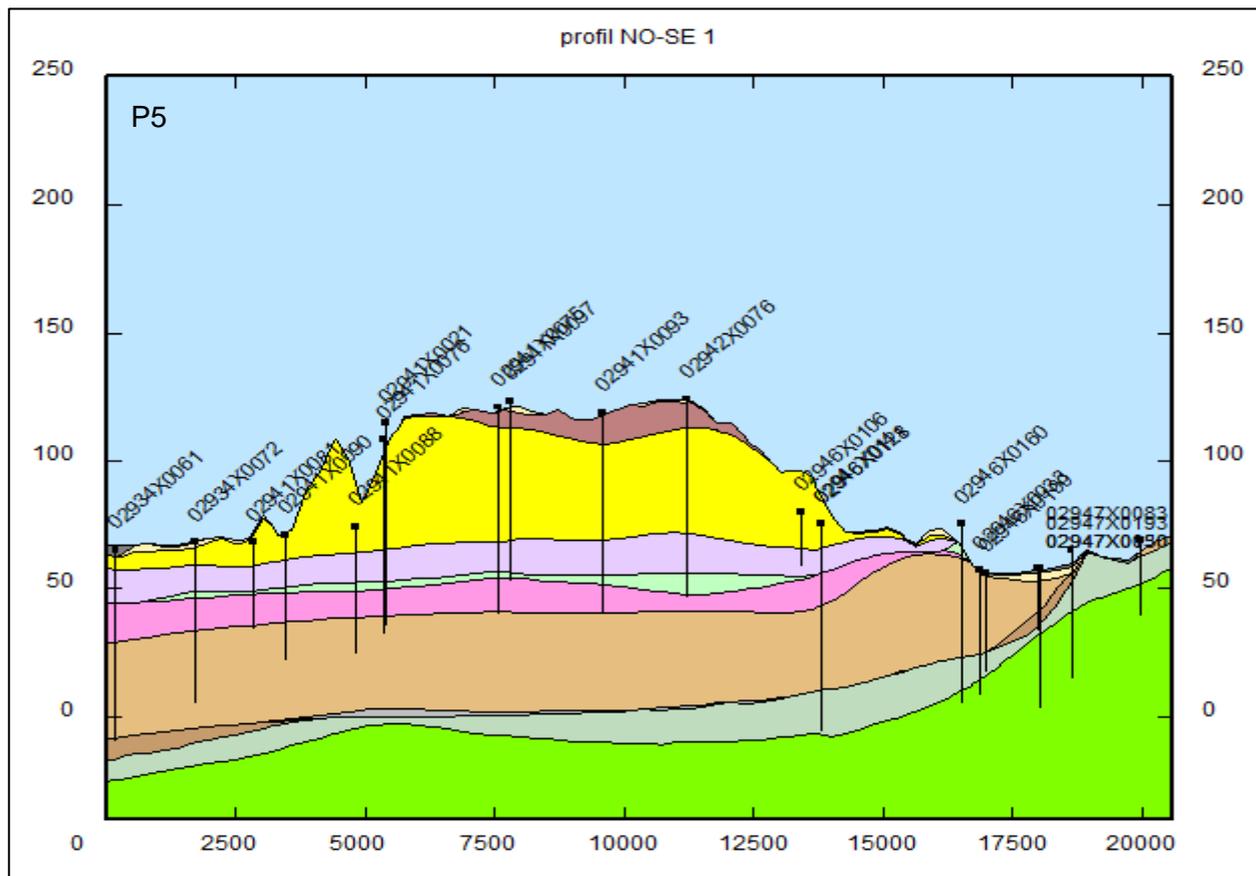


Illustration 11 : Profil NO-SE dans l'AAC des captages de Bourron (tracé P5 sur l'illustration 4)

2.2. DONNEES PIEZOMETRIQUES

Les cartes piézométriques Basses Eaux et Hautes Eaux de la nappe de Beauce distinguent au nord la nappe de l'Oligocène (Illustration 12 et Illustration 13) de la nappe de l'Eocène (Illustration 14 et Illustration 15). Cette distinction est liée à la présence des Marnes vertes et supragypseuses. Plus au sud, cet intercalaire disparaît et l'ensemble Oligocène-Eocène contient une seule nappe, la nappe de Beauce. La dénomination « nappe de l'Oligocène » est inadaptée dans la mesure où la même nappe s'écoule au sud de Nemours dans les formations de l'Eocène. C'est la raison pour laquelle on parle plutôt de nappe de Beauce.

Sur l'AAC de Nemours, l'écoulement de la nappe se fait dans l'ensemble Oligocène-Eocène. La carte piézométrique Hautes Eaux (Illustration 13) montre que la nappe s'écoule globalement du SO au NE ; puis converge vers les sources de la Joie-Chaintreauville. La carte piézométrique Basses Eaux montre un écoulement plus complexe avec des dômes piézométriques, un écoulement en dehors de l'AAC dans le secteur de Saint-Loup des Vignes et un écoulement vers le nord dans le secteur de Nemours. Il apparaît néanmoins que la carte Hautes Eaux est plus représentative du fonctionnement général de la nappe. Elle correspond aux contours de l'AAC telle que définie pour l'étude.

Sur l'AAC de Bourron les écoulements sont complexes, avec cette fois deux nappes distinctes et la limite entre l'AAC de Bourron et celle de Nemours n'est pas évidente, car les cartes piézométriques Hautes Eaux et Basses Eaux sont assez différentes. La comparaison des piézométries HE de l'Oligocène et de l'Eocène montrent que l'écoulement vers les captages de Bourron vient principalement en amont de la nappe de l'Oligocène qui est contenu dans les sables de Fontainebleau et la Calcaire de Brie. A proximité des captages, on a une seule nappe contenu dans les calcaires de Brie et de Champigny. On peut donc considérer, comme pour les captages de Nemours, que la carte piézométrique Hautes Eaux de la nappe de l'Oligocène est la plus représentative des écoulements dans l'AAC de Bourron.

La craie est aquifère dans la vallée du Loing et du Fusain et à l'est du Loing, les formations tertiaires disparaissant peu à peu. Par contre à l'ouest du Loing, l'extension de l'aquifère est mal identifiée, la craie s'enfonçant peu à peu sous les formations tertiaires. Dans la partie amont de l'AAC des captages de Nemours, la craie est en contact avec les calcaires de l'Eocène mais à plus de 100 m de profondeur. Les captages de Nemours et de Bourron, en bordure du Loing, captent la nappe de la craie qui est ici alimentée en grande partie par la nappe de l'Oligocène et, à un degré moindre, par la nappe de l'Eocène. Dès que l'on s'éloigne du Loing, la craie n'est plus aquifère.

Le profil piézométrique de l'AAC de Nemours, montre de grandes variations d'épaisseur de la zone non saturée qui peuvent jouer sur la vulnérabilité de la nappe vis à vis des pollutions. Globalement, la vulnérabilité est la plus forte dans la zone centrale.

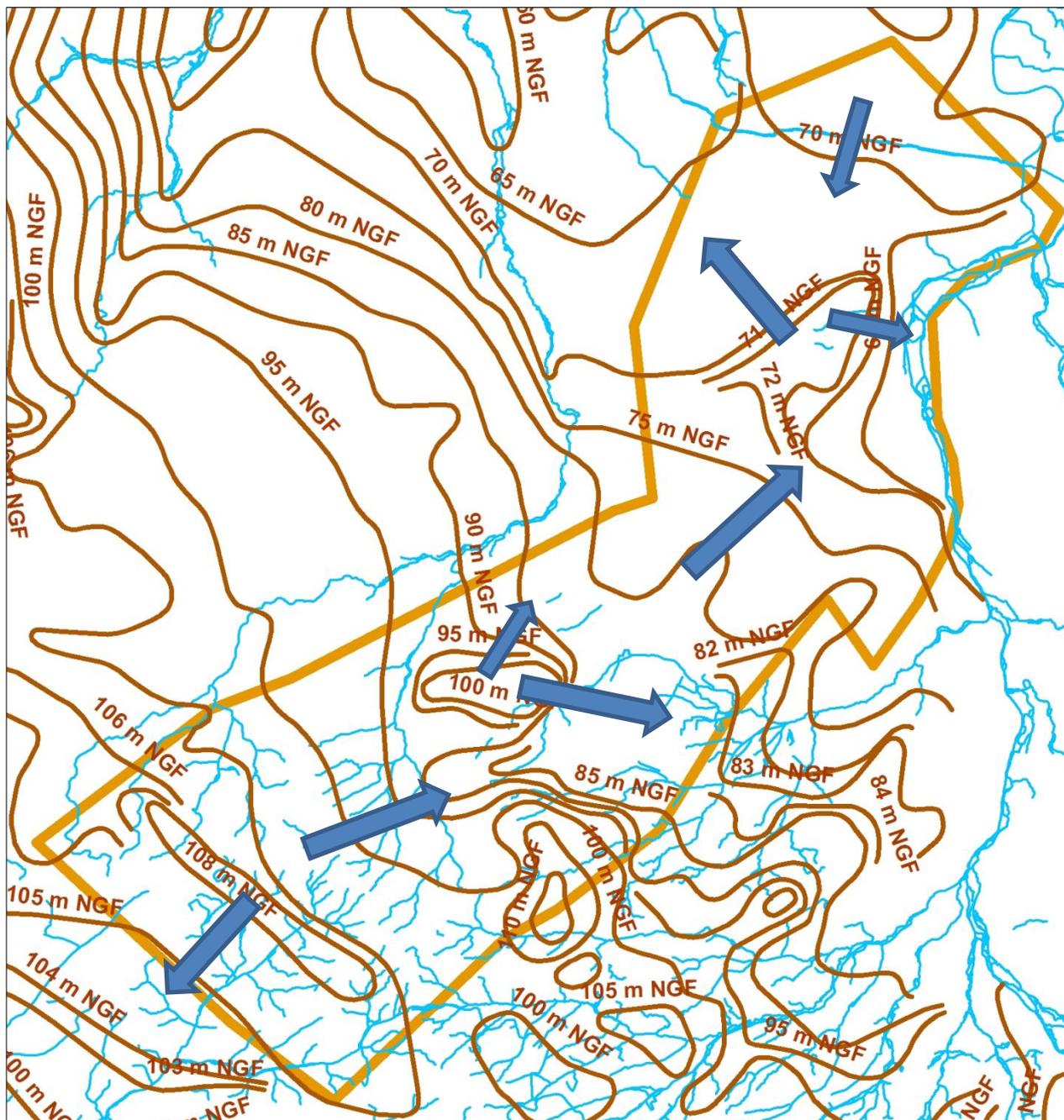


Illustration 12 : Carte piézométrique BE (1994) de la nappe de l'Oligocène (les flèches représentent les directions d'écoulement)

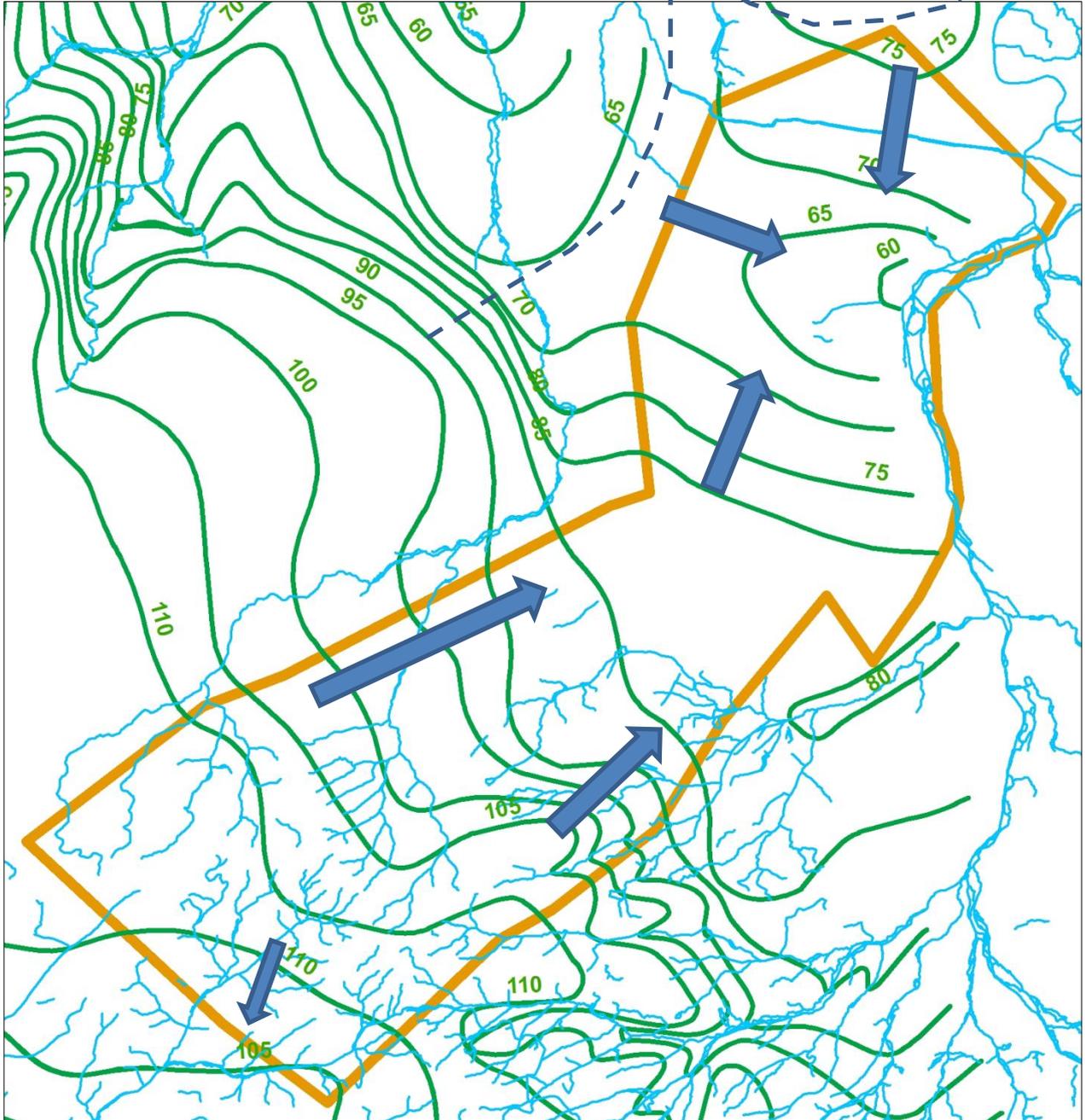


Illustration 13 : Carte piézométrique HE (2002) de la nappe de l'Oligocène (les flèches représentent les directions d'écoulement)

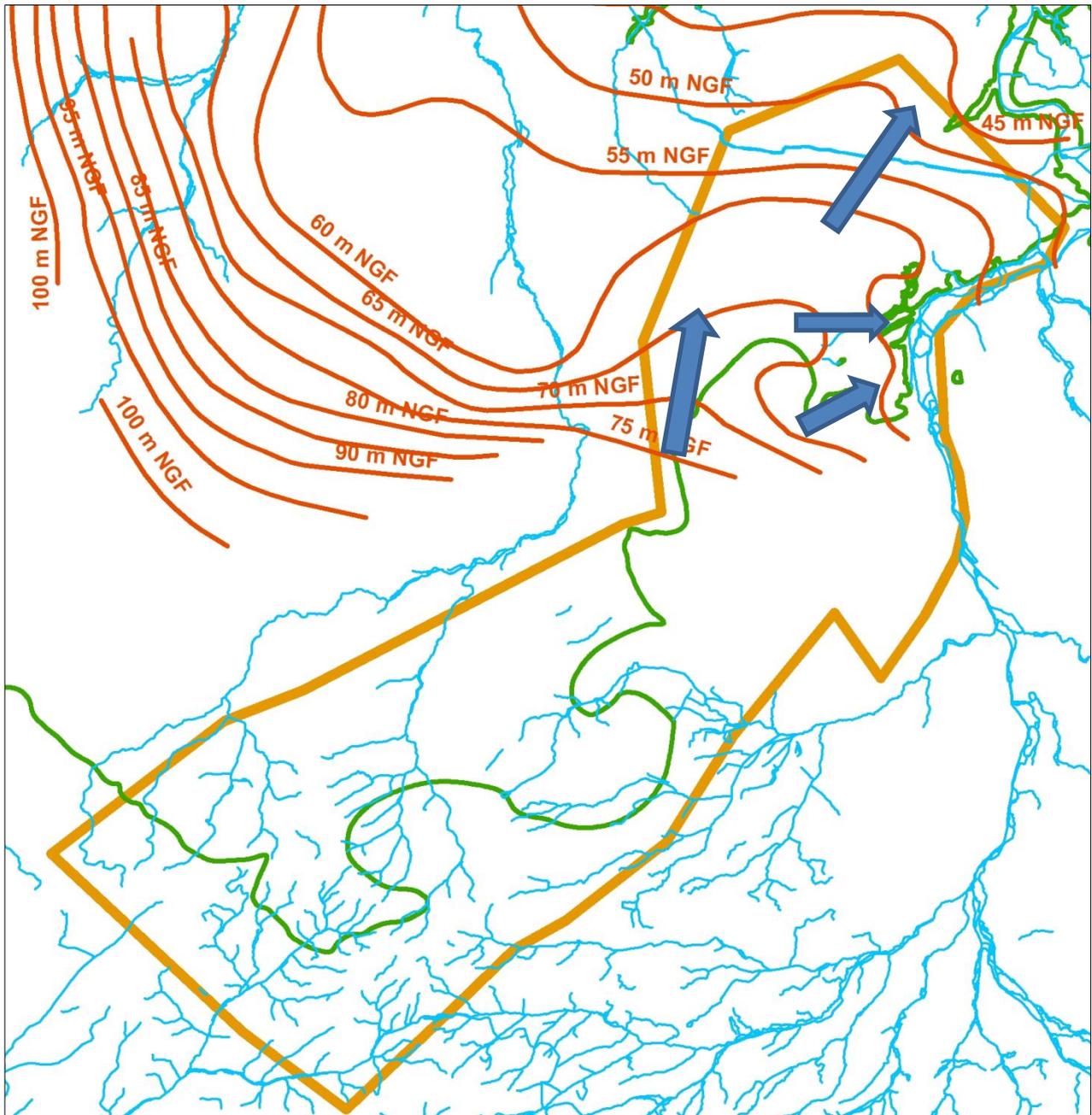


Illustration 14 : Carte piézométrique BE (1994) de la nappe de l'Eocène (en vert : limite d'extension des marnes vertes) (les flèches représentent les directions d'écoulement)

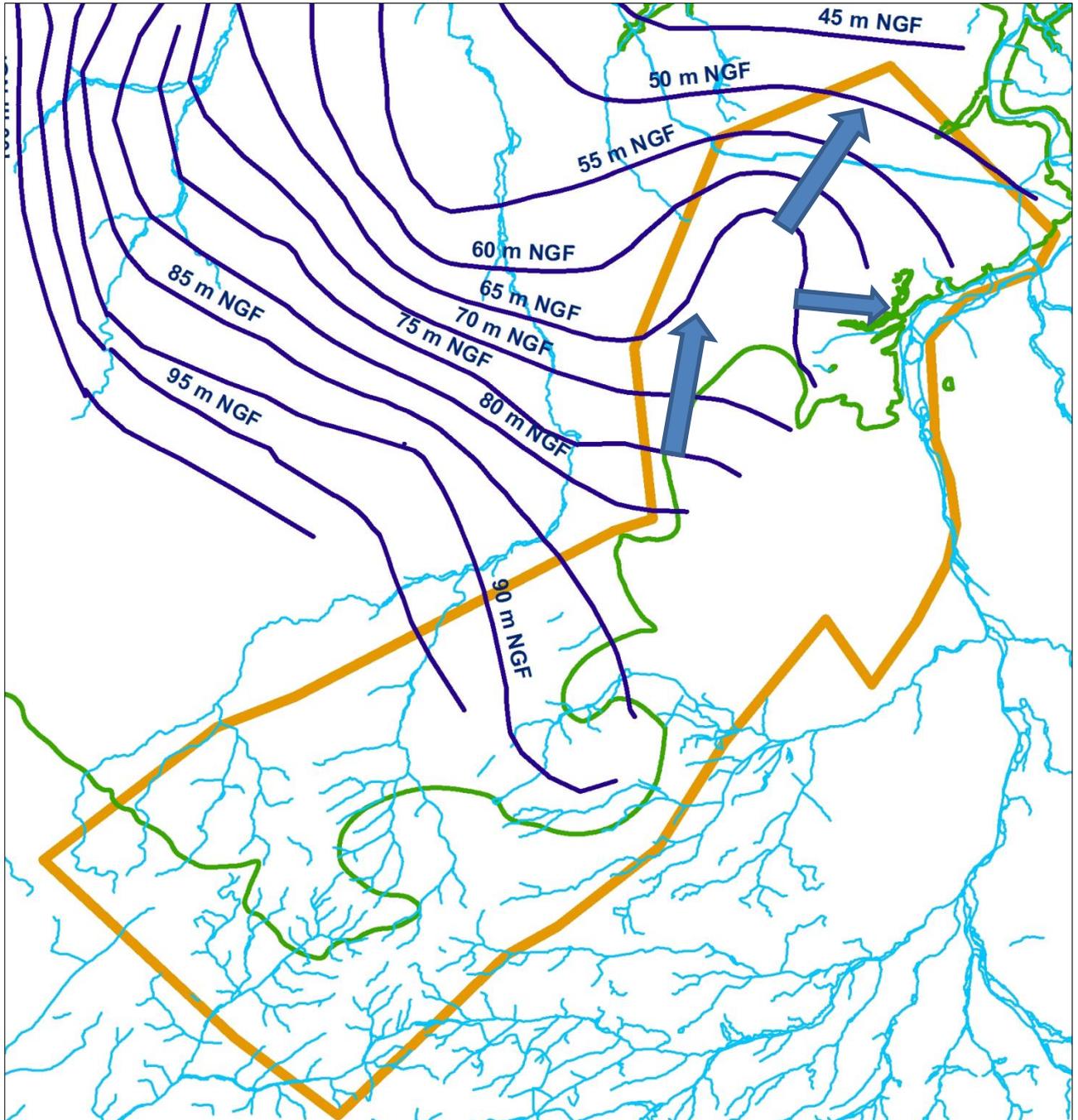


Illustration 15 : Carte piézométrique HE (2002) de la nappe de l'Eocène (en vert : limite d'extension des marnes vertes) (les flèches représentent les directions d'écoulement)

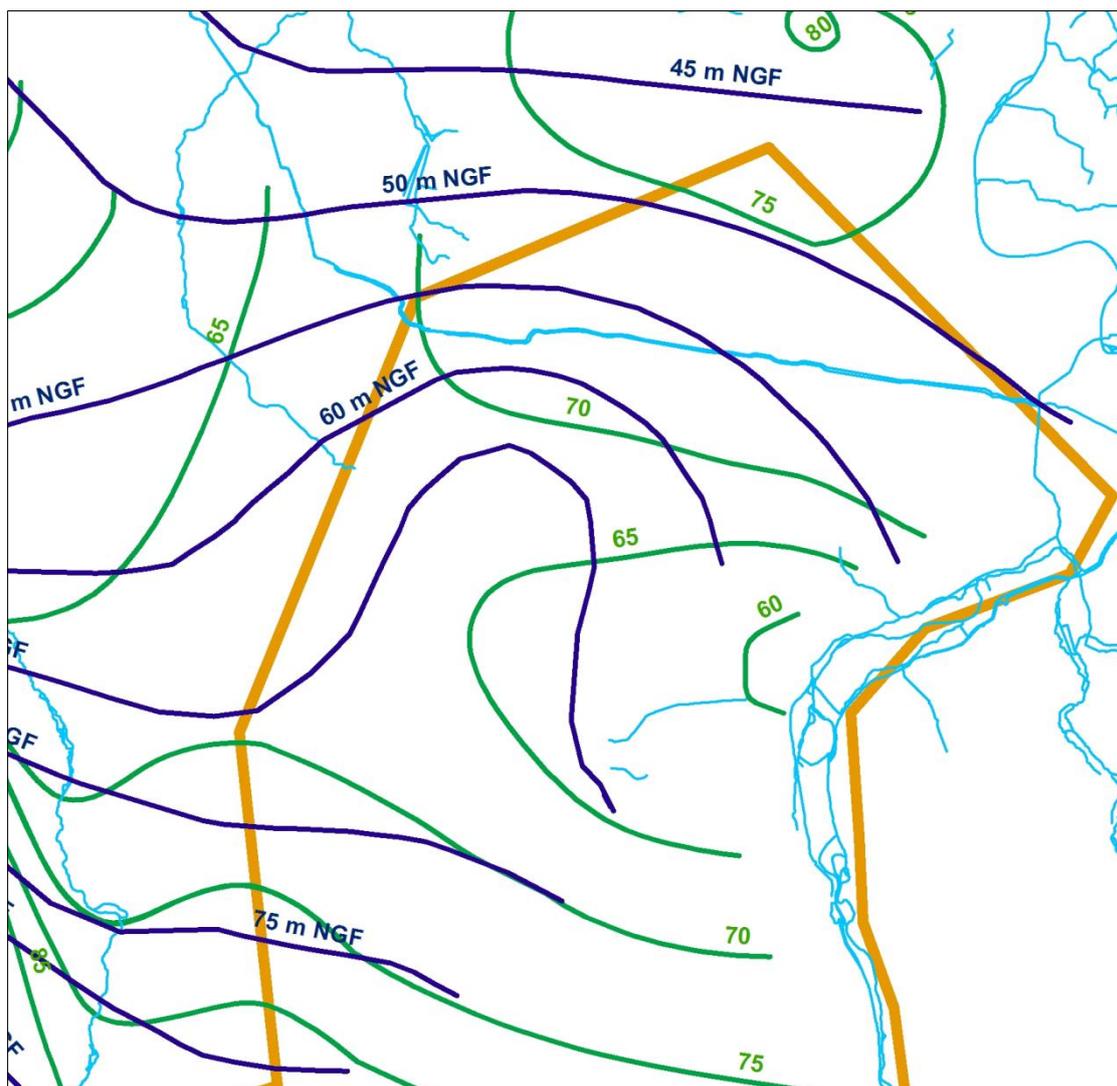


Illustration 16 : Comparaison des piézométries HE de l'Oligocène et de l'Eocène

On dispose par ailleurs de 8 piézomètres dans le secteur :

Indice national	nom	commune	Nappe captée
02943X0013/S1		FONTAINEBLEAU	Calcaire de Brie
03298X1013/P	Blanche Forêt	CHAVANNES	Craie
03296X1032/PC1	Le Chêne des Bruyères	PREFONTAINES	Craie
03651X0107/P	Les Brosses	VILLEMOUTIERS	Calcaires de Beauce
03281X0019/P	Ormes	PITHIVIERS	Calcaires de Beauce
03278X0020/P		ATTRAY	Calcaires de Beauce
03287X0018/S1		ARCONVILLE	Calcaires de Beauce
03288X0042/P	Montdésir	CORBEILLES	Calcaires de Beauce

La localisation des piézomètres et les graphes de chroniques sont en annexe 3. Les chroniques des piézomètres captant la nappe de l'Oligocène (Calcaire de Beauce ou Calcaire de Brie au nord) sont marquées par de fortes variations interannuelles (caractéristiques de la nappe de

Beauce) et de faibles variations annuelles à l'exception de Corbeilles et Villemoutiers situés au sud-est de l'AAC et en relation avec des cours d'eau. Sur le piézomètre de Villemoutiers, seules des fluctuations annuelles sont observées. Les deux piézomètres à la craie, situés à l'est de l'AAC, ont un comportement mixte, avec à la fois des fluctuations interannuelles et annuelles.

3. Sources potentielles de perchlorate sur la zone d'étude

3.1. INVENTAIRE DES ACTIVITES ANTHROPIQUES POTENTIELLEMENT EMETTRICES DE PERCHLORATE DANS L'ENVIRONNEMENT

En 2013, des travaux ont été engagés à l'échelle nationale par le BRGM sous convention avec l'ONEMA afin de dresser un bilan des connaissances actuelles sur les ions perchlorates en lien avec la problématique des impacts potentiels sur l'environnement aquatique et, en particulier, sur les eaux souterraines (Lopez et *al.*, 2014). La revue bibliographique sur les propriétés des ions perchlorates a tout d'abord montré leur grande persistance en conditions physico-chimiques naturelles. Les ions perchlorates sont en effet fortement solubles dans l'eau (solubilités néanmoins différentes en fonctions des formes de sels de perchlorates), et peu dégradables. Lorsqu'ils sont émis dans l'environnement, les ions perchlorates suivent ainsi vraisemblablement le cheminement des eaux naturelles. Ils peuvent de ce fait être considérés comme « traceurs » des eaux souterraines et marqueurs des émissions actuelles ou passées.

Les perchlorates émis dans l'environnement ont plusieurs origines possibles. S'ils peuvent être formés naturellement en conditions ultra arides bien spécifiques ou dans l'atmosphère, les volumes ainsi produits ne peuvent expliquer les concentrations aujourd'hui observées dans le milieu aquatique naturel. Les perchlorates mesurés ont donc une origine majoritairement anthropique. Ils sont en effet produits en masse sous forme de sels d'ammonium et de sodium en France (1^{er} producteur européen), utilisés comme tels dans de nombreux secteurs d'activités industriels et militaires et présents sous forme d'impuretés dans de nombreux autres produits d'usages industriels, agricoles et domestiques. L'ensemble des activités anthropiques potentiellement émettrices d'ions perchlorates a été recensé en fonction des connaissances actuelles. Deux sources majeures d'émission de perchlorates dans l'environnement ont été définies en fonction du mode de dissémination différent dans les deux cas :

- Les activités industrielles et militaires productrices et/ou utilisatrices de sel de perchlorates et qui représentent des sources ponctuelles d'émission de perchlorates dans l'environnement ;
- Les activités agricoles au sein desquelles les perchlorates sont présents plutôt sous forme d'impuretés (les perchlorates ne présentent pas d'intérêt particulier dans les pratiques agricoles) dont le mode de dissémination est généralement diffus à l'échelle d'une ou plusieurs parcelles agricoles.

En raison de leur grande persistance en condition physico-chimiques naturelles, des activités anthropiques anciennes peuvent expliquer des concentrations en perchlorates anormales observées aujourd'hui.

3.1.1. Activités industrielles et militaires

Les sources ponctuelles potentielles d'émission de perchlorate sont listées dans le tableau en Illustration 17. Les principales sources ponctuelles de perchlorate aujourd'hui identifiées sont représentées par les activités militaires. Les propriétés d'oxydant des perchlorates sont en effet largement exploitées afin de produire des explosifs et des comburants de projectiles militaires. A l'heure actuelle, sur le territoire français, ce sont essentiellement les sites de production de perchlorates à destinée militaire qui peuvent être impliqués dans leur émission dans

l'environnement. Les perchlorates étaient néanmoins déjà très présents dans l'ensemble des projectiles explosifs utilisés durant la première et la deuxième guerre mondiale. Les sites intensément bombardés ainsi que les sites de destruction des munitions et projectiles non explosés (sites de pétardage et de désobusage) peuvent dès lors constituer des points de pollution des nappes d'eau souterraines par les perchlorates. De nombreuses autres activités industrielles font appel aux perchlorates pour leur propriété d'oxydant. Chacun de ces sites listés en Illustration 17 constitue une source ponctuelle potentielle d'émission dans l'environnement.

Activités	Types de sel de perchlorates	Origine potentielle d'émission
Poudres explosives et poudres expérimentales	NH ₄ ClO ₄ Ba(ClO ₄) ₂ Ba(ClO ₄) ₂ •3H ₂ O LiClO ₄ •3H ₂ O	Sites de production Sites d'essai de propulseurs Industrie de l'armement (sites militaires, sites d'utilisation, site d'essai et de stockage) Sites de lancements aérospatiaux
Explosifs et explosifs expérimentaux	KClO ₄ AgClO ₄ NaClO ₄	Sites de production Industries de l'armement (sites militaires, sites d'utilisation, sites d'essai et de stockage) Anciens champs de batailles Anciens dépôts de munitions Mines/carrières Anciens sites miniers et exhaures
Produits pyrotechniques/ Fusées d'alarmes	NH ₄ ClO ₄ Ba(ClO ₄) ₂ Mg(ClO ₄) ₂ KClO ₄ Sr(ClO ₄) ₂	Sites de production Sites d'utilisation (aires de tirs) Sites de stockage
Générateurs à oxygène	LiClO ₄ KClO ₄	Sites de production
Airbags	NH ₄ ClO ₄ KClO ₄ NaClO ₄	Sites de production / Casses automobiles
Métallurgie	HClO ₄	Sites de production Industries métallurgiques
Batterie	LiClO ₄ Mg(ClO ₄) ₂	Sites de production / Casses automobiles
Industries de plasturgie (fabrication de PVC)	NH ₄ ClO ₄ LiClO ₄	Sites de production Réseau de distribution
Activité pharmaceutique	KClO ₄ RbClO ₄	Sites de production
Industrie chimique (catalyseurs, agents déshydratants, électrolytes)	Ca(ClO ₄) ₂ Mg(ClO ₄) ₂ HClO ₄ KClO ₄ NaClO ₄	Sites de production
Production de papier/ Production de cuir (Impuretés)	HClO ₄ NaClO ₄	Sites de production

Illustration 17 : Secteurs d'activités industrielles et militaires manipulant des sels de perchlorate et composés associés.

3.1.2. Activités agricoles

Un autre domaine d'activité est potentiellement impliqué dans l'émission de perchlorate dans l'environnement. Il s'agit des activités agricoles qui induisent un mode de dispersion et de contamination des eaux souterraines par les perchlorates de type diffus, bien différent de celui induit par les activités industrielles. On distingue alors les perchlorates présents en impuretés dans les produits phytosanitaires herbicides à base de chlorate de sodium et ceux présents dans certains engrais azotés inorganiques, notamment les nitrates importés du Chili et utilisés massivement sur certaines cultures en France durant la fin du XIX^{ème} siècle et la première moitié du XX^{ème} siècle.

• **Les produits phytosanitaires herbicides à base de chlorate de soude**

Depuis les années 60 jusqu'à leurs interdiction en 2009, différents herbicides à base de chlorate de sodium (NaClO_3) ont été appliqués en France à des doses allant de quelques dizaines à une centaine de kilogrammes par hectare (Illustration 18, Illustration 19). Depuis 2009, la vente et l'utilisation du chlorate de sodium comme herbicide a été interdite en France du fait de la persistance et de la toxicité de ces produits dans les sols. Le fonctionnement de ces herbicides repose sur la nature très oxydante des ions chlorates qui permettent la lyse cellulaire. Le chlorate étant très soluble, ces herbicides peuvent pénétrer dans les racines et être transportés par la sève brute jusque vers les feuilles. Ces herbicides contenaient potentiellement des quantités non négligeables d'ions perchlorates, et, par conséquent, ont été (ou sont) des sources potentielles d'ions perchlorates dans l'environnement (Miquel, 2003).

Ces pesticides étant des herbicides totaux, ils n'ont, de fait, pas été ou très peu utilisés en agriculture. Le chlorate de sodium était utilisé essentiellement pour, d'une part, le désherbage de voies ferrées et des autoroutes et, d'autre part, le désherbage dans les jardins individuels et les golfs. Il a ainsi été estimé que 8,4 kilogrammes de chlorate de sodium était utilisé par hectare et par an dans les jardins français (Miquel, 2003). En considérant que la teneur en perchlorate dans les herbicides est d'environ 12%, cela pouvait représenter une application équivalente à plus de 1 kg/ha/an de perchlorate de sodium sur les surfaces traitées.

Agent	% de NaClO_3	Utilisation	Forme
Adventox	68	Herbicide	Poudre
Atochem chlorate de sodium	99	Herbicide	Poudre
Atofina chlorate de sodium	99	Herbicide	Poudre
Biosol désherbant	80	Herbicide	Poudre
Caussade désherbant chlorate de soude 24%	24	Herbicide	Poudre
Caussade désherbant chlorate de soude 36%	36	Herbicide	Poudre
Caussade désherbant chlorate de soude 60%	60	Herbicide	Poudre
Chloranet 60%	60	Herbicide	Poudre
Clairland	75	Herbicide	Poudre
Clairland 60	60	Herbicide	Poudre
Lapaille antiherbe	88	Herbicide	Poudre
Necrol	98	Herbicide	Poudre
Parcour Desherplus	34	Herbicide	Liquide
Sabio Antirat	38	Rodenticide	Poudre
SEM chlorate de soude liquide	45	Herbicide	Liquide
SEM chlorate de soude poudre 1 ^{er} compo	80	Herbicide	Poudre
SEM chlorate de soude poudre 2 ^{ème} compo	99	Herbicide	Poudre
SEM chlorate de soude poudre 3 ^{ème} compo	60	Herbicide	Poudre
SEM chlorate de soude action totale poudre	80	Herbicide	Poudre

Illustration 18 : Liste de pesticides à base de chlorate de sodium (D'après Afssa, 2011).



Illustration 19 : Désherbant total « atochem » à base de chlorate de soude.

- **Les engrais chiliens**

Il semble que la principale source naturelle de perchlorate soit les dépôts naturels de salpêtre (NaNO_3) qui se sont formés dans le désert d'Atacama au Nord du Chili (Urbansky et al., 2001; Susarla et al., 1999; Geosyntec, 2005; USEPA, 1998, 2000a,b; Renner, 1999a). La présence de perchlorate dans ces dépôts est reportée depuis 1886 (Urbansky et al., 2001). L'origine de cette formation est actuellement débattue. Au début des années 70, les premières études menées par Ericksen ont proposé que l'activité biologique soit à l'origine de ces dépôts de salpêtre (Ericksen, 1983). Une étude plus récente considérant des outils isotopiques a montré que cette formation géologique résulterait de la conversion de N_2 gazeux sous forme particulaire durant une période de 0.2 à 2 millions d'années. Les dépôts de salpêtre auraient donc une origine atmosphérique (Urbansky et al., 2001). Parallèlement à cette théorie, il a également été proposé que les dépôts de salpêtre se soient formés lors d'une phase finale d'assèchement d'une mer intérieure. Ces dépôts seraient ainsi des évaporites marines (Williams-Stroud, 1991).

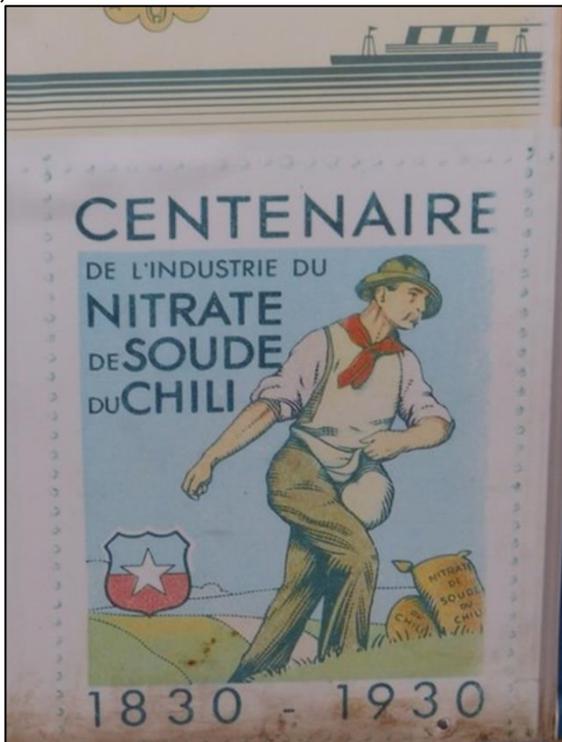
Le nitrate de soude est extrait du caliche, le mélange naturel de différents sels alcalins qu'on retrouve à un mètre ou plus sous la surface du désert. La transformation en engrais s'effectue à travers un processus de mise en solution suivi par une étape de concentration de l'azote par évaporation. Il en résulte également une augmentation de la concentration en perchlorate qui est comprise entre 0,05% et 0,4% dans les fertilisants produits (Urbansky, 2000; Renner, 2001). Ces produits sont donc potentiellement des sources importantes d'ions perchlorates dans l'environnement. Pour cette raison, les techniques utilisées pour produire les engrais à partir des dépôts de salpêtre ont été modifiées à la fin des années 1990 afin de réduire la teneur en perchlorate à 0,1 mg.g⁻¹ dans les fertilisants produits (Urbansky et al., 2001; Renner, 2001).

Historiquement, les engrais issus des dépôts de salpêtre du Chili ont été produits de 1830 à 1980. Durant cette période, la production a été d'environ 23 millions de tonnes. Ces fertilisants ont été particulièrement utilisés de 1830 à 1930, notamment aux Etats-Unis qui était le principal pays importateur (Bamouin, 1962). En Europe, les premiers chargements de nitrate de soude naturel du Chili arrivèrent d'abord en Angleterre. En 1830, seulement 800 tonnes de ce nouveau produit ont été exportées du Chili. Puis, peu à peu, l'industrie et l'agriculture en utilisèrent des quantités de plus en plus importantes avec 1 068 000 tonnes exportées en 1922, 2 406 000 tonnes en 1924 (Arnaud, 1925) et 2 822 000 tonnes en 1929. (Illustration 20).

Mais, si le nitrate de soude importé du Chili a été très apprécié des cultivateurs pour ses vertus fertilisantes et a permis une augmentation sensible de la production agricole, il a également été

très recherché par l'armée pour ses propriétés explosives. Notamment, les dépôts de salpêtres chiliens ont été utilisés durant la première moitié du XX^{ème} siècle pour la production de poudre noire destinée à la fabrication d'explosifs. Avec la Première Guerre mondiale, l'exportation de nitrate de soude du Chili a vécu sa meilleure période. La demande de nitrate chilien a augmenté de façon exponentielle. La consommation française de cet engrais est passée de quelques quintaux en 1840, à 150 000 tonnes en 1889 et 413 000 tonnes en 1929. A noter qu'il a été estimé qu'avant 1914, 1/5ème des nitrates du Chili exportés étaient consommés dans l'industrie des poudres et des explosifs. Par la suite, lors de la première guerre mondiale, jusqu'à 4/5ème des nitrates exportés étaient affectés à un usage militaire. (Bastias-Saavedra, 2014).

a)



b)

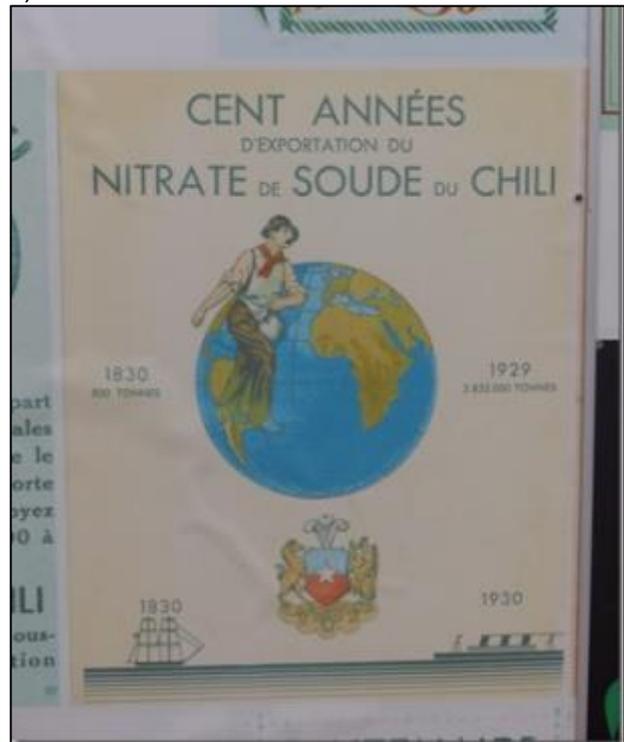


Illustration 20 : Affiches permettant d'apprécier la date du début d'importation du nitrate de soude du Chili en France (a) et l'évolution des tonnages exportés entre 1830 et 1929 (b).

Carte postale de 1948



Affiche « Foire de Lille » de 1951



Illustration 21 : Derniers signes publicitaires et commerciaux d'usage du nitrate de soude du Chili en France.

Après les années 1930, la production de fertilisants chiliens a chuté graduellement en raison de l'apparition de fertilisants azotés synthétiques produits à partir de la transformation du N_2 atmosphérique en ammonium à travers le procédé Haber-Bosch. Ce procédé a permis d'industrialiser complètement la production d'engrais azotés au cours du 20^{ème} siècle et de rendre les pays qui l'utilisent indépendants du Chili. Les dernières traces publicitaires et commerciales d'utilisation des nitrates chiliens dans l'agriculture française sont datées autour de 1950 (Illustration 21). De 1950 à 1980, la part des fertilisants chiliens dans la consommation en fertilisant azotés diminue progressivement aux Etats-Unis, de 15% à 0,14%. Il est fortement probable que l'évolution de la part des fertilisants chiliens dans l'agriculture française suive la même tendance. Actuellement, l'utilisation des engrais chiliens en France est devenue très marginale (engrais plus coûteux que les engrais synthétiques)

3.2. RECHERCHE ET LOCALISATION DES ACTIVITES POTENTIELLEMENT EMETTRICES DE PERCHLORATE SUR LE SECTEUR DE L'AIRE D'ALIMENTATION DE NEMOURS-BOURRON.

3.2.1. Bases de données consultées

Les bases de données suivantes ont été consultées afin de réaliser un inventaire des activités passées et actuelles sur la zone d'étude :

- La base de données BASIAS (inventaire historique de sites industriels et activités de service) : <http://basias.brgm.fr/>
- La base de données BASOL (base de données sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif) : <http://basol.ecologie.gouv.fr/accueil.php>
- La base des Installations Classées, qui contient les installations soumises à autorisation ou à enregistrement : <http://www.installationsclassées.developpement-durable.gouv.fr/rechercheICForm.php>
- Les sites dits « ICSP » (Installations Classées Sols Pollués), pour lesquels le BRGM a réalisé la bancarisation des données qualité de surveillance des eaux souterraines sous ADES
- La base de données « observatoires des matériaux » du BRGM : <http://matériaux.brgm.fr/>

- Le registre parcellaire graphique agricole 2013 (RPGA 2013) :
<http://www.geoportail.gouv.fr/donnees?thematique=Agriculture&type=thematique>

Puis, une sélection des sites ayant pu générer la pollution en perchlorates identifiée a été réalisée sur la base des connaissances actuelles sur les activités potentiellement génératrices de perchlorates, à savoir :

- Fabrication/utilisation d'explosifs :
 - o les usines de fabrication d'amorces explosives, d'allumettes, etc..,
 - o les carrières d'exploitation de roches dures (par exemple le calcaire) qui peuvent utiliser des charges explosives pour leur exploitation,
 - o les casses automobiles, par la présence de perchlorates dans les air-bags ;
- Fabrication de pâtes à papier ;
- Le blanchiment des textiles (tannerie....) ;
- Fabrication d'engrais (pesticides) ;
- Usine avec électrolyse ;
- Industrie électronique ;
- Verreries (car présence très forte dans le secteur d'étude),
- Cultures fortement amendées en nitrate du Chili.

- **BASIAS**

Un total de 807 sites BASIAS a été identifié sur la zone d'étude.

L'illustration 22 présente l'ensemble des sites BASIAS localisés sur la zone d'étude (la localisation est réalisée au moyen des coordonnées géographiques des sites ou de leur adresse lorsqu'elles sont connues, sinon, le centroïde de la commune a été choisi pour représenter les sites).

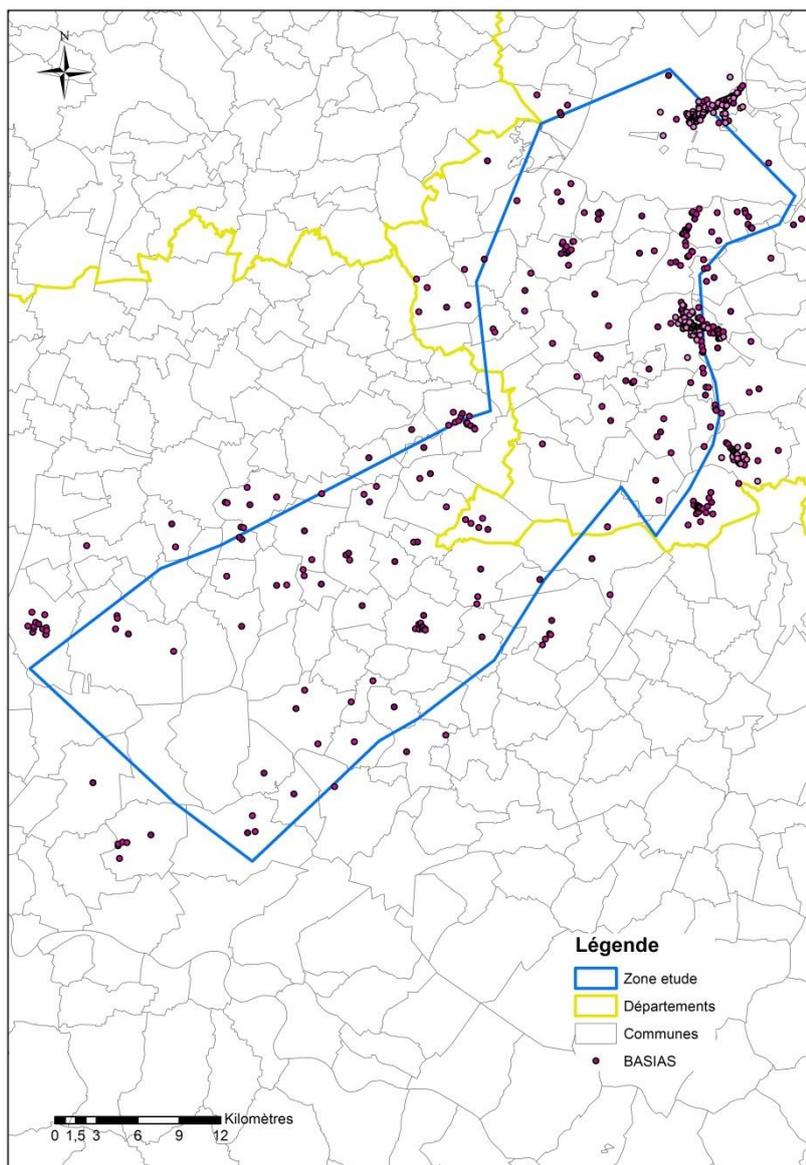


Illustration 22 : Localisation de tous les sites BASIAS

Un tri des sites par rapport à leurs activités a été effectué, afin de mettre en évidence les sites qui peuvent avoir un lien avec la présence de perchlorates dans les eaux souterraines : un total de 46 sites a été identifié. Ces sites sont localisés sur l'illustration 23.

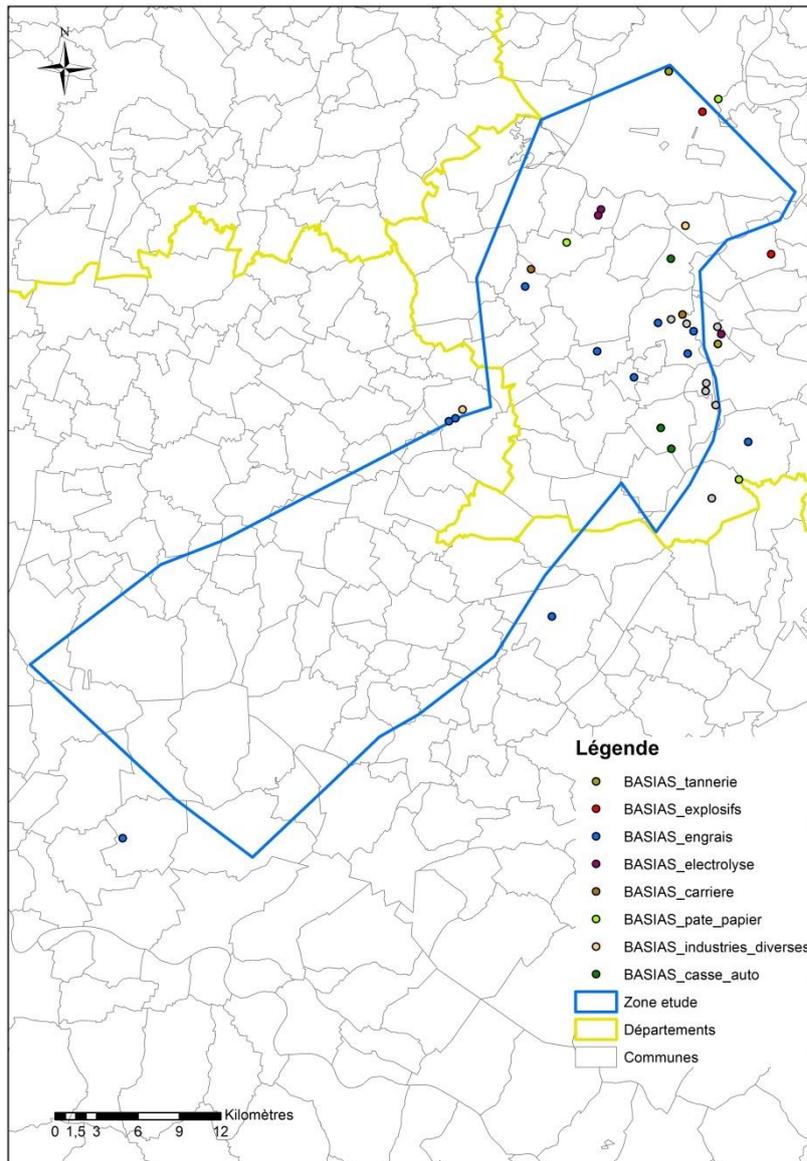


Illustration 23 : Localisation des sites BASIAS sélectionnés pour leurs activités

- **BASOL**

Un total de 9 sites BASOL a été identifié sur la zone d'étude. Ils sont représentés sur l'illustration 24, localisés au centroïde de la commune.

Sur ces 9 sites, 7 (dont 5 sont également présents dans les liste des BASIAS retenus) ont des activités pouvant être en lien avec la présence de perchlorates dans les eaux souterraines, à savoir les activités de verreries à Bagneaux-sur-Loing, une carrière ayant été remblayée avec des fûts à Amponville, une activité de matériel destiné à l'électrolyse à La Chapelle La Reine et un site de fabrication de composants électroniques à Puiseaux. Les informations sur ces sites sont présentées en annexe 1 et sont localisés sur l'illustration 24.

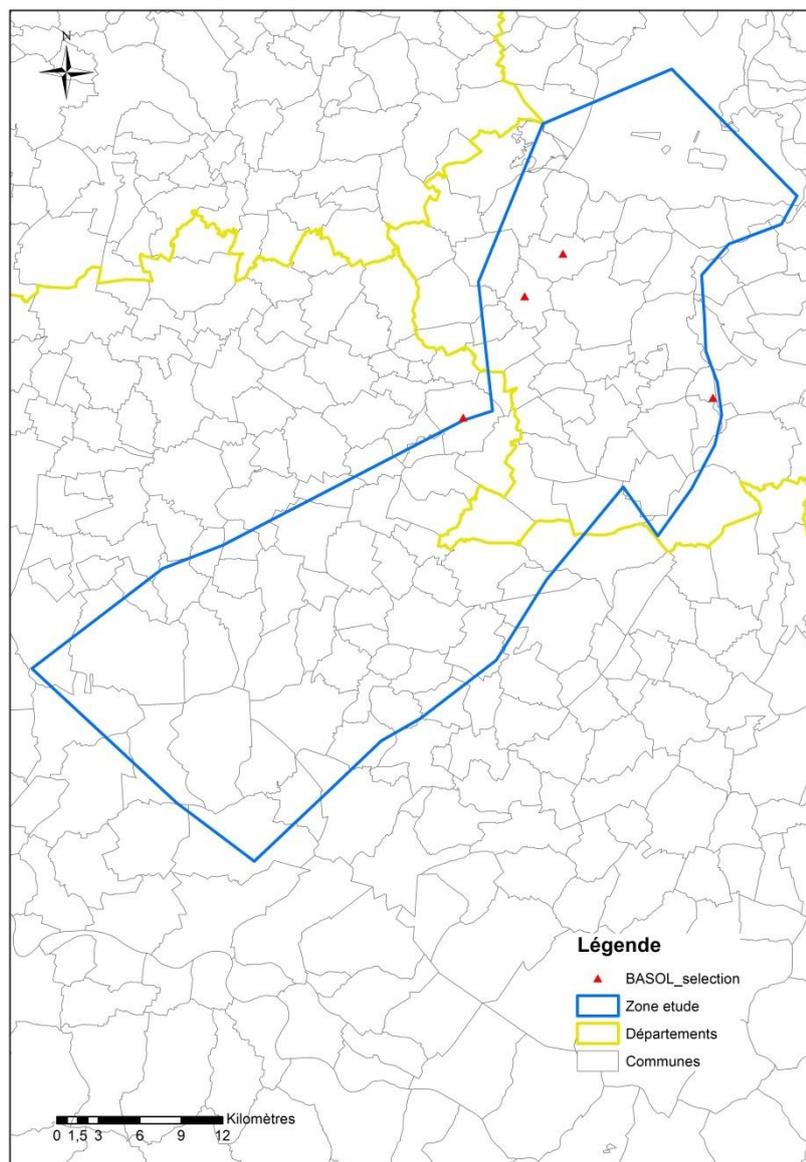


Illustration 24 : Localisation des sites BASOL sélectionnés pour leurs activités

- **Installations classées**

La base des Installations Classées répertorie 86 sites sur la zone d'étude. Sur ces 86 sites, 20 ont été identifiés comme pouvant être à l'origine de la présence de perchlorates dans les eaux souterraines de la zone d'étude (principalement des activités de carrière). Ces sites sont représentés en gras, soulignés, dans le tableau de l'annexe 1 et sont localisés sur l'illustration 25 (sites géolocalisés par le centre de la commune).

Sur ces 20 sites, deux sites sont également recensés dans les bases BASIAS et BASOL et 4 sites sont recensés dans la base de données BASIAS.

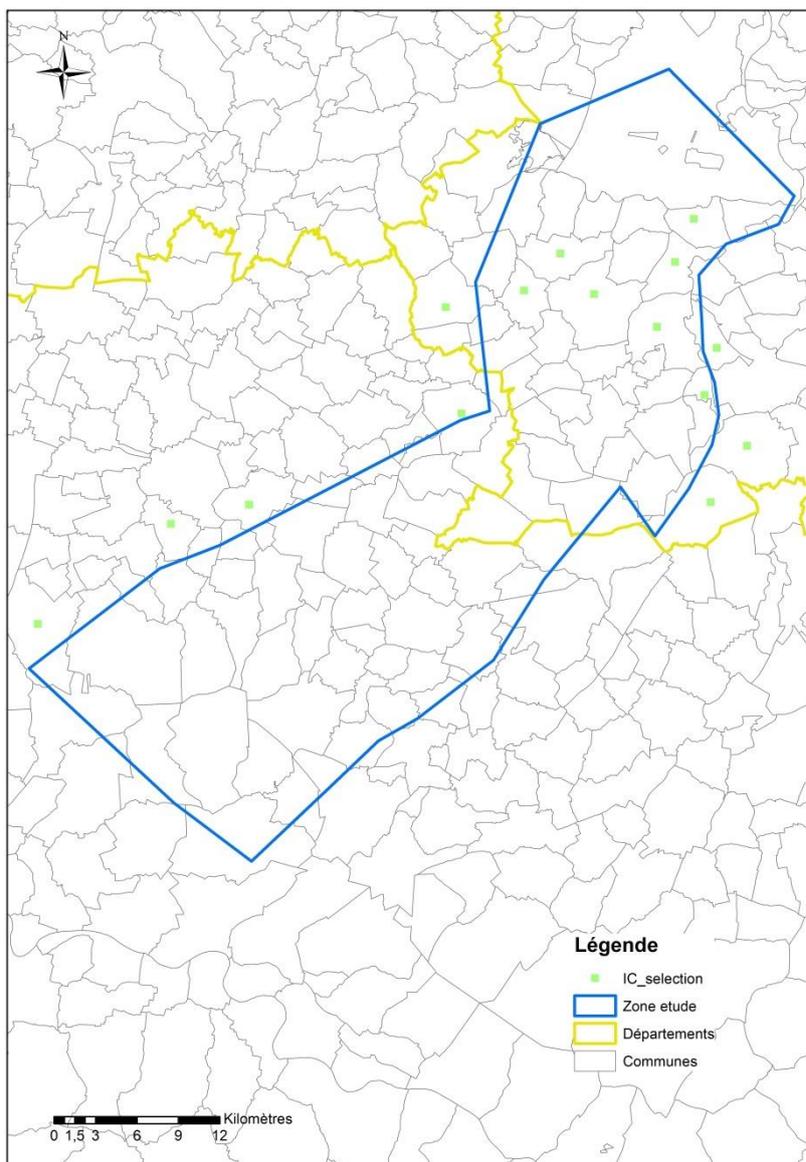


Illustration 25 : Localisation des installations classées sélectionnées pour leurs activités

- **Les sites « ICSP »**

14 sites « ICSP » ont été bancarisés sur la zone d'étude. Ils sont reportés sur l'illustration 26 (localisation des sites par rapport à leur adresse) et la liste des sites est présentée en annexe 1. Sur ces 14 sites, 8 ont été identifiés comme pouvant être à l'origine de la présence de perchlorates dans les eaux souterraines de la zone d'étude. Tous les sites ayant été identifiés dans la base « ICSP » sont des sites identifiés dans les bases de données BASIAS, BASOL ou IC.

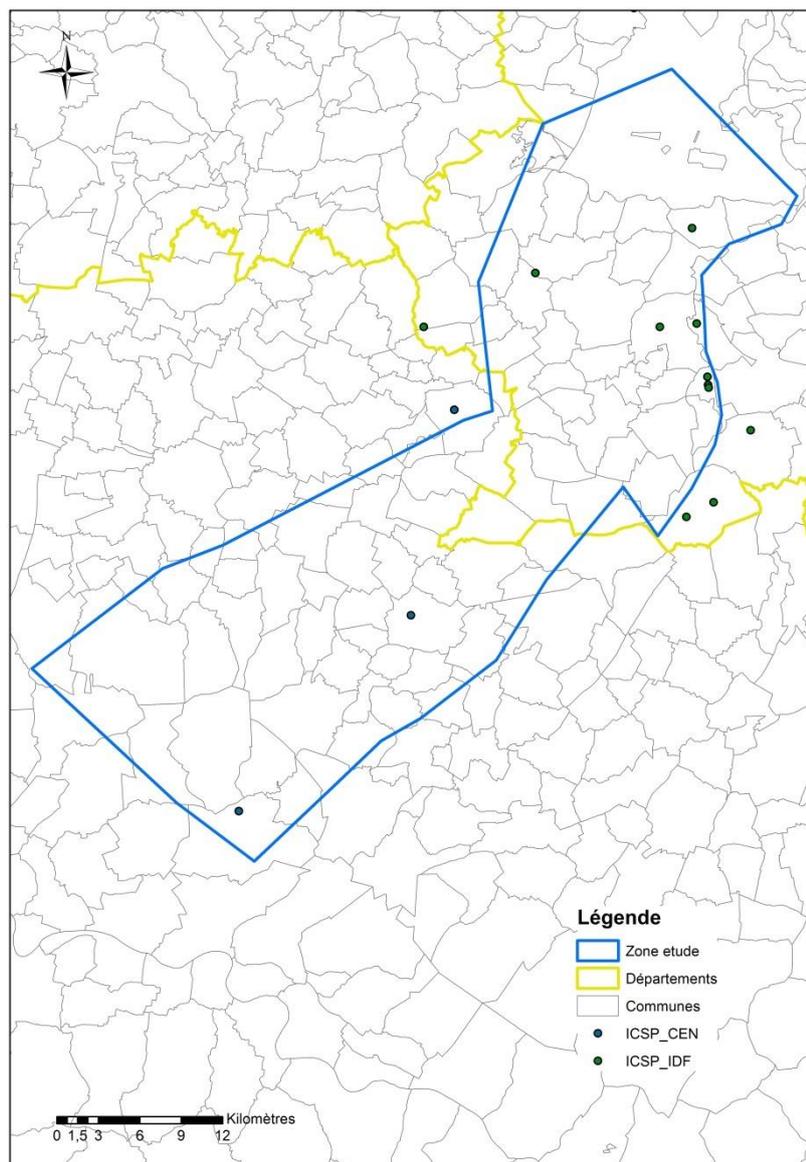


Illustration 26 : Localisation des sites « ICSP » sur le secteur d'étude

- **Les carrières**

De nombreux sites de carrières sont présents sur le secteur d'étude, le long du Loing majoritairement. Une carte présentant les carrières recensées dans la zone d'étude est présentée en Illustration 27. Il est à noter que de nombreux sites correspondent à des carrières qui ne sont plus en activité aujourd'hui.

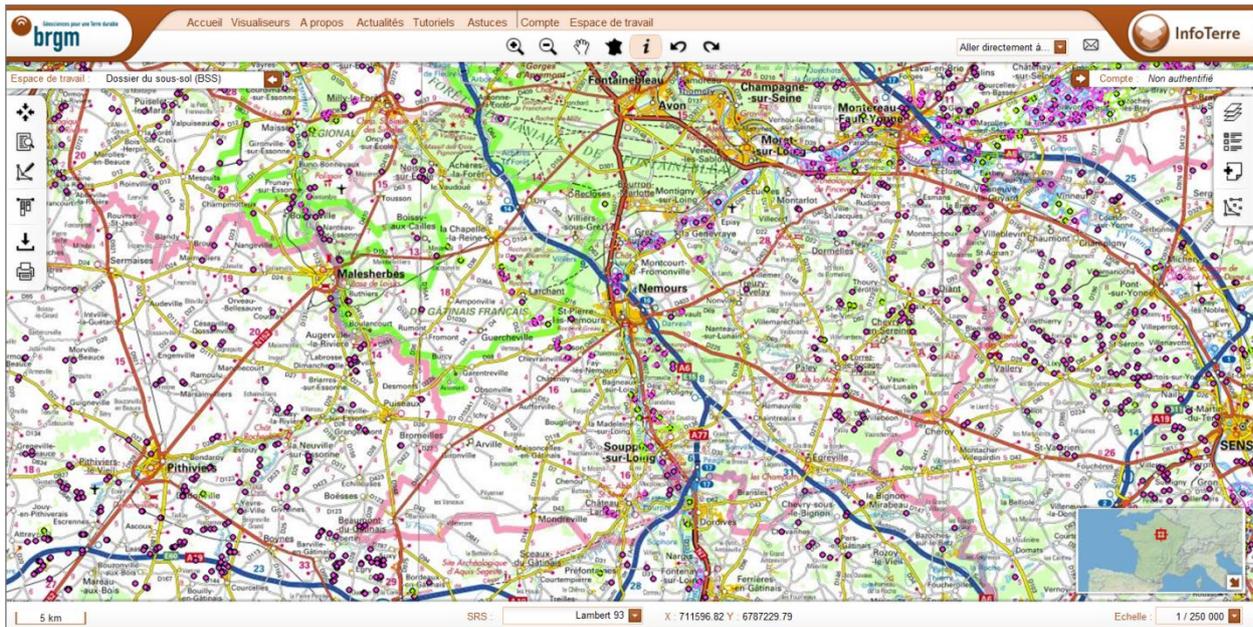


Illustration 27 : Localisation des carrières sur le secteur d'étude ; en rose : activité terminée, en vert, en exploitation

Le schéma départemental des carrières de Seine et Marne en date de décembre 2005 liste les carrières suivantes sur la zone d'étude:

1 nouvelle carrière à Souppes-sur-Loing et Bagneaux-sur-Loing (pierres calcaires et granulats) et 3 autorisations de renouvellement et d'extension_ à Amponville La Chapelle la Reine (silice), à Larchant (silice), et à Souppes (calcaires). Le schéma départemental des carrières du Loiret liste une carrière en activité sur la zone d'étude au 31 décembre 1996 à Dadonville pour l'exploitation des calcaires. Ces carrières sont toutes identifiées dans la liste des installations classées.

3.2.2. Localisation des sites industriels et militaires sur le secteur d'étude

Concernant les activités industrielles et militaires pouvant avoir un lien avec la présence de perchlorates dans les eaux souterraines, 66 sites, listés en annexe 1, sont identifiés sur la zone d'étude dans les bases de données consultées (BASIAS, BASOL, ICSP, IC). Ces sites sont localisés principalement sur la moitié Nord du secteur de l'étude (Illustration 28). De nombreux sites sont localisés à l'intérieur de l'aire de l'alimentation des captages de Bourron-Marlotte et de Nemours dans sa partie appartenant au département de Seine-et-Marne (77) alors que dans le Loiret (45) aucun site potentiellement émetteur de perchlorates n'est identifié directement à l'intérieur de l'AAC. Certains sites du département 45 sont néanmoins situés proches de l'AAC, et de sa limite Nord-Ouest notamment.

L'Illustration 28 fait la synthèse des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs sur et proche du secteur d'étude. Les sites identifiés sont pour la plupart localisés dans la partie nord de l'AAC de Nemours-Bourron, dans le département de la Seine-et-Marne.

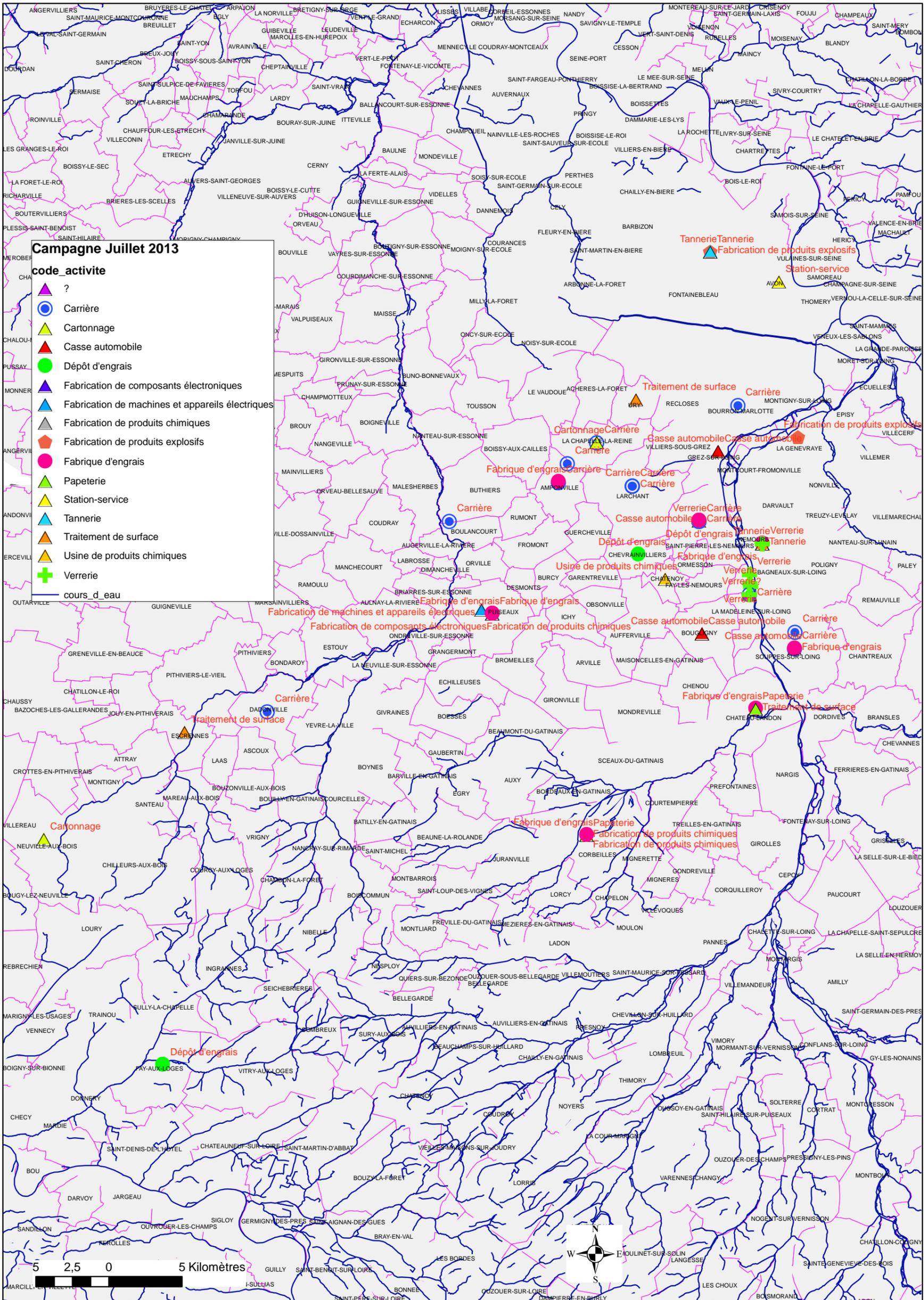


Illustration 28 : Localisation des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs de perchlorates retenus sur le secteur d'étude.

3.2.3. Le nitrate de soude du Chili

Les engrais chimiques naturels du Chili ont été importés dès 1830 mais ont principalement été utilisés en France entre 1880 et 1950 (Cf. 3.1.2). En temps de paix, la plus grande partie des nitrates importés étaient affectés à la culture de la betterave sucrière (Zimmermann, 1917).

Département	Année	Quantité de nitrate de soude employée (en tonnes)	Surface en terres labourables	Source bibliographique
Aisne	1925	25 000	450 000 ha	Bulletin des Engrais n°6 (1929)
Ardèche	1925	80	200 000ha	Bulletin des Engrais n°11 (1929)
Aube	1925	2 100	300 000 ha	Bulletin des Engrais n°8 (1929)
Bas Rhin	1925 ?	510	NC	Bulletin des Engrais n°15 (1929)
Calvados	1927	2 000	470 000 ha (estimée)	Bulletin des Engrais n°12 (1929)
Charente	1925	2 940	264 000 ha	Bulletin des Engrais n°13 (1929)

Illustration 29 : quelques données relatives à l'application de nitrate de soude par département (informations extraites des bulletins des engrais de 1929)

Toutes les régions de France n'ont vraisemblablement pas utilisé les nitrates chiliens dans les mêmes proportions. La consultation de plusieurs bulletins des engrais de 1929 (Illustration 29) a montré notamment une grande disparité en termes d'utilisation des nitrates chiliens (ou nitrate de soude) d'un département à l'autre. L'Aisne en 1925 consommait 25000 tonnes de nitrates chiliens quand l'Ardèche en consommait 80 tonnes. Aucun chiffre n'a été retrouvé pour la Seine et Marne mais il est fort probable que les chiffres pour ce département soient proches de ceux de l'Aisne. En 1953, une étude de l'INSEE (Illustration 30) observait que d'après les statistiques relatives à la moyenne des campagnes 1950-1951 et 1951-1952, sept départements utilisaient près de 45% de la quantité totale d'azote consommée en France (l'Aisne, le Nord, l'Oise, le Pas de Calais, la Seine-et-Marne, la Seine-et-Oise et la Somme). Bien que réalisée post seconde guerre mondiale et que les nitrates utilisés à cette époque étaient déjà essentiellement des nitrates de synthèse, cette étude reflète le déséquilibre du début du XXème siècle entre la partie nord de la France précoce dans l'intensification agricole et le reste du pays où les engrais étaient peu utilisés.

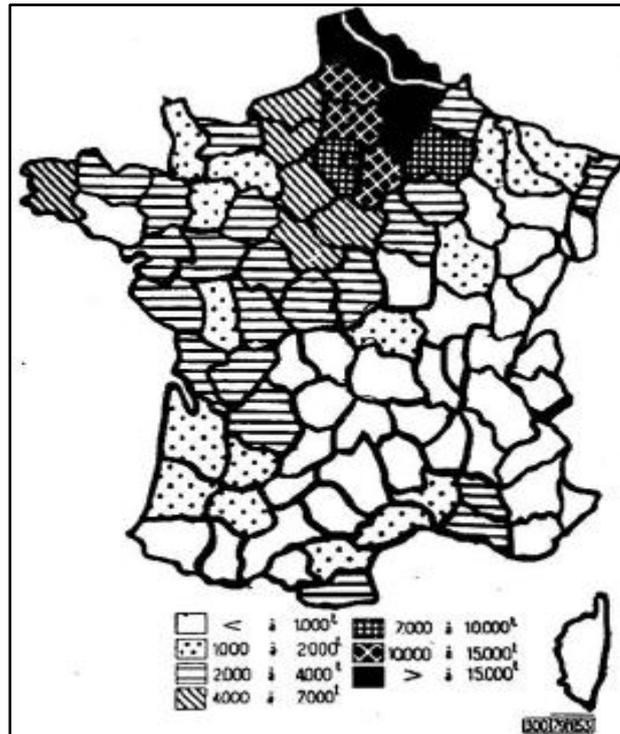


Illustration 30 : Consommation moyenne annuelle d'azote (campagnes 1950-1951 et 1951-1952) (INSEE, 1953)

Aussi, la région agricole de la Beauce semble avoir été l'une des plus consommatrice de ces engrais en France comme le suggère les quelques archives consultées faisant mention des tonnages importés par région ou bien encore 2 documentaires vidéos de 1928 mis à disposition sur le site de l'ina.fr (Illustration 31).

On y apprend notamment que les doses de nitrates chiliens appliqués à l'époque sur la culture du blé étaient entre 150 et 300 à 400 kg/ha (Illustration 31 a). D'autre part, dans le document traitant de la betterave, il est noté que les applications d'engrais chiliens pouvaient dépasser les 800kg/ha appliqués en 2 ou 3 fois (Illustration 31 b). Ce même document évoque un champ d'expérience situé à Pithiviers démontrant que la région était à la pointe de la fertilisation par engrais chimique et notamment par le nitrate de soude du Chili. Plus largement, de nombreux champs d'expérimentation ont été répertoriés dans la Beauce, notamment dans l'Eure (communes de Lucé, Cloches, Sours et Combres) et le Loiret (commune de Pannes) où le nitrate de soude était testé à la fin du XIXème siècle sur différentes cultures (blé, avoine, orge, betteraves, pommes de terre, carottes fouragères...). (Garola, 1925 ; Garola, 1933). Le nitrate de soude chilien pouvait être associé à des superphosphates, du fumier et du chlorure de potassium (Garola, 1933)

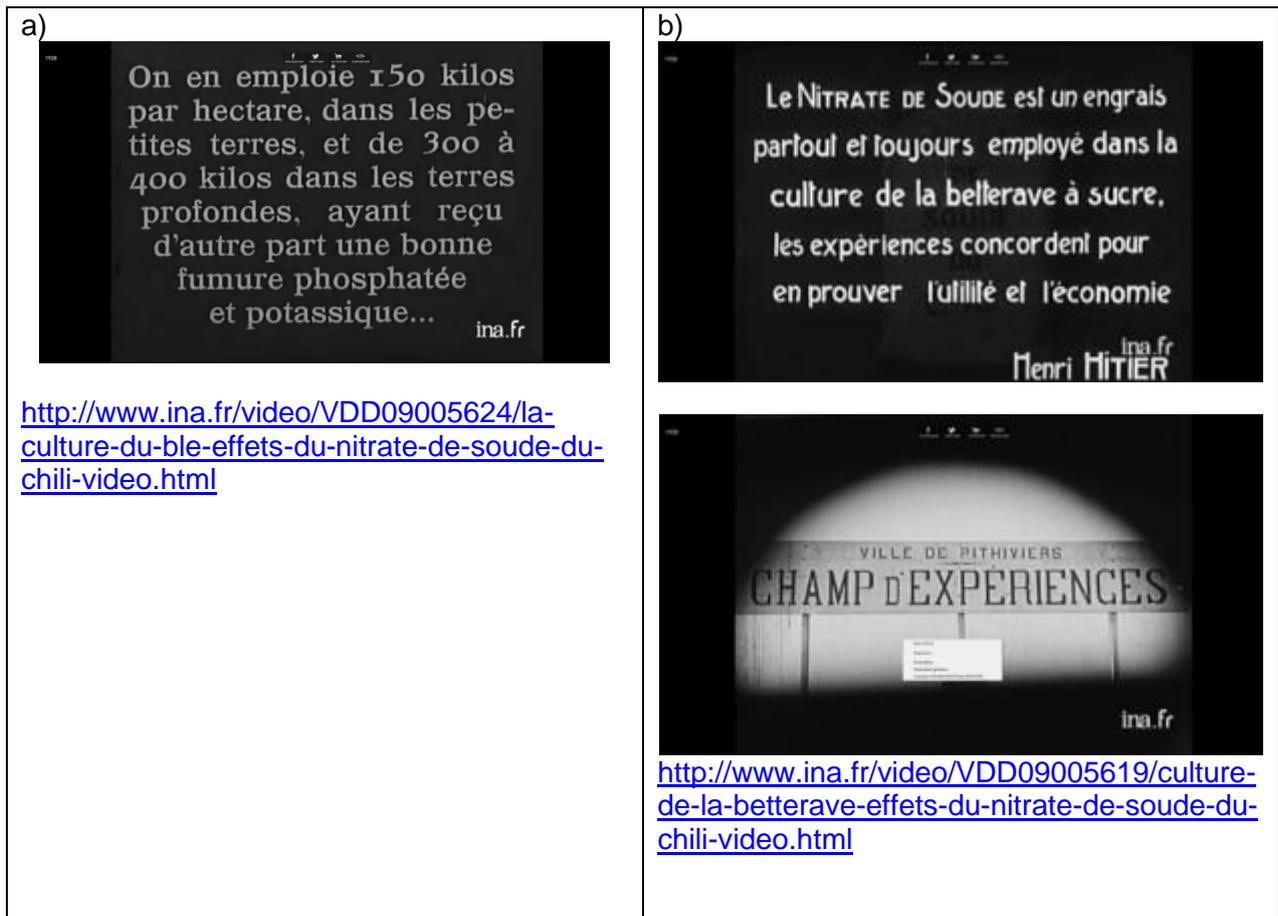


Illustration 31 : Extrait de documentaires muets de 1928 réalisés par Jean Benoit-Levy a) sur effets du nitrate de soude du Chili dans la culture intensive du blé et b) sur la culture de la betterave sucrière et les effets bénéfiques de l'emploi de nitrate de soude du Chili sur les rendements.

Si le nitrate de soude était appliqué sur diverses cultures, il semble cependant qu'en 1928, en Beauce, il était principalement appliqué sur les cultures de betterave, à des doses approchant (voire dépassant dans certains cas) 1 t/ha. Ces doses étaient plus de deux fois plus importantes que celles appliquées sur le blé. Partant de ce constat, il paraît pertinent de localiser sur la zone d'étude les parcelles qui étaient cultivées en betterave. Ces parcelles constituaient des points d'entrée importants de nitrate chilien dans le système aquifère, même si d'autres parcelles cultivées en orge, blé, pomme de terre... pouvaient également en recevoir.

Il n'existe en revanche pas de carte historique d'occupation des sols disponible sur le secteur d'étude pour le début du siècle dernier. L'analyse des photos aériennes sur le secteur (plusieurs campagnes disponibles depuis 1929, <http://www.geoportail.gouv.fr/accueil>) permet néanmoins d'apprécier l'occupation des sols et son évolution durant les années d'entre-deux guerres et de l'immédiat après seconde guerre mondiale. Ainsi, en Beauce, l'agriculture intensive apparaît déjà bien établie au début du siècle dernier avec une physionomie du paysage très proche de ce qui est observé aujourd'hui. La différence provient essentiellement de la taille des parcelles, plus importante aujourd'hui qu'au début du siècle dernier (Illustration 32).

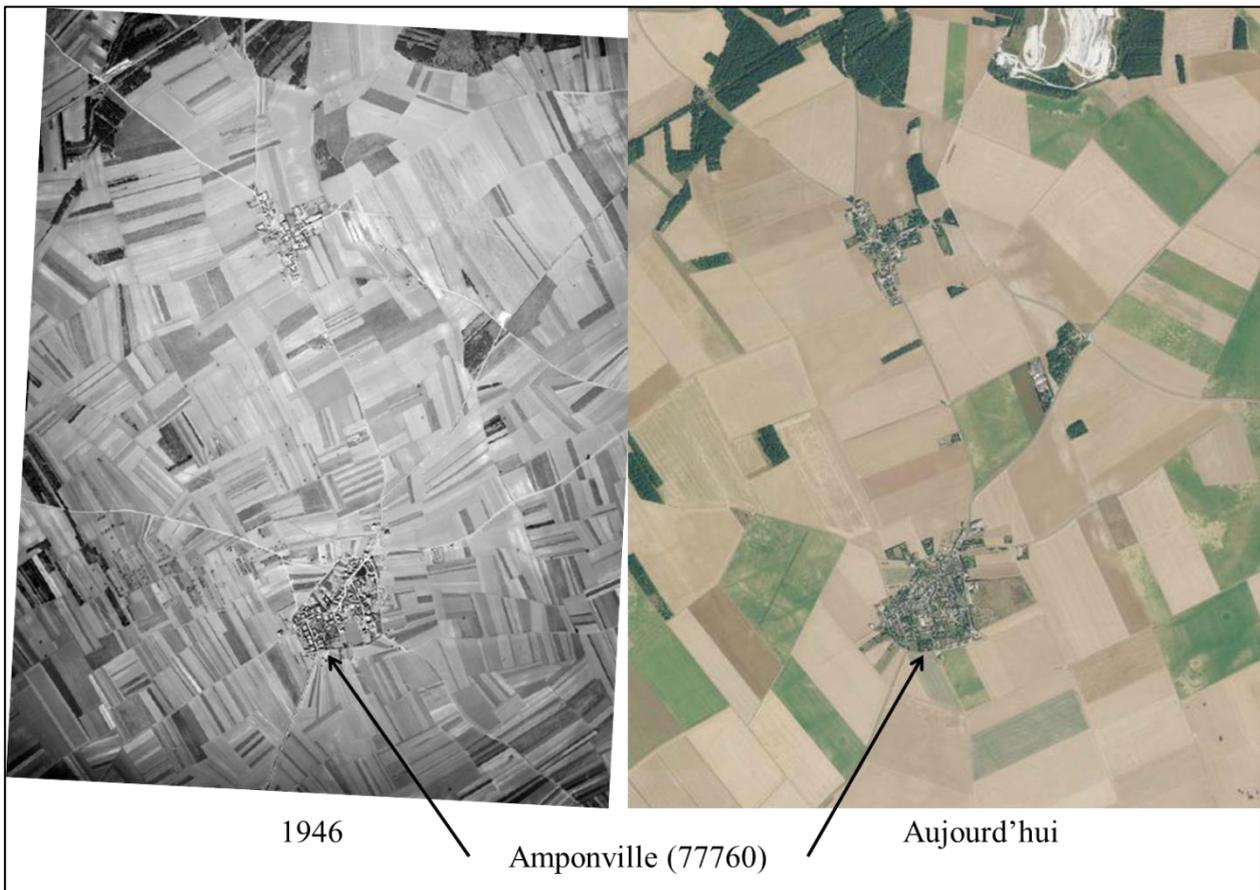


Illustration 32 : Photo aérienne des alentours de Amponville (77760) en 1946 et aujourd'hui (image satellite) (source geoportail, © IGN 2012).

Le documentaire sur la betterave de l'ina.fr précise de plus que, jusqu'au début du XIX^{ème} siècle, le sucre consommé en France provenait uniquement de la canne à sucre cultivée dans les régions tropicales. Pendant les guerres de la Révolution et de l'Empire, l'approvisionnement devint très difficile en raison des blocus exercés par les flottes ennemies. Napoléon 1^{er} offrit de récompenser ceux qui fabriqueraient le premier sucre de betteraves. Deyeux résolut industriellement ce problème en 1811. Depuis cette époque, la culture de la betterave sucrière et l'industrie qui en découle sont une des bases de l'économie nationale. La betterave apparaît dès lors comme la meilleure culture d'assolement qui, en 1928 « nécessite une fumure importante comprenant surtout du nitrate de soude du Chili ». Ainsi, au regard du champ d'expérience de Pithiviers cité en exemple dans le documentaire de 1928 et des dates d'exploitation des sucreries encore en activités aujourd'hui sur le secteur (1932 pour la sucrerie de Corbeilles – 45103 et 1935 pour celle de Château-Landon – 77099) **il est fortement probable que les parcelles cultivées en betteraves aujourd'hui l'étaient au moins déjà au début du XX^{ème} siècle.** Ainsi pour la suite du rapport, en l'absence d'autre information disponible sur l'occupation du sol de l'AAC de Nemours-Bourron au début du siècle dernier, la surface cultivée en betteraves à l'époque sera estimée à partir des données actuelles.

4. Analyses chimiques dans les eaux naturelles de l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron

4.1. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

4.1.1. Points prélevés

Suite aux quelques analyses des concentrations en perchlorates déjà réalisées par l'ANSES et les services de EdP sur des ressources exploitées en aval de l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron (Illustration 1) il était nécessaire de dresser un bilan général de l'étendu de cette pollution sur le secteur d'étude. Les interrogations portaient à la fois sur l'extension spatiale et verticale de la pollution dans le contexte particulier d'aquifère multicouche ainsi que sur l'existence d'un seul ou de plusieurs panaches.

Ainsi, sur la base de la localisation des zones potentielles des sources de contamination et des résultats des premières campagnes d'analyses réalisées sur quelques points de la zone d'étude, une première campagne photographique d'envergure a été entreprise à l'échelle de la zone d'étude. L'objectif opérationnel de cette première campagne d'analyse était de réaliser un screening de la contamination en perchlorates dans les eaux souterraines et les eaux de surface de l'aire d'alimentation des captages de Nemours-Bourron. La méthode appliquée pour la réalisation de la campagne est classique et comprend 3 phases :

- Pré-sélection des sites de mesure via un travail cartographique et d'analyse des informations disponibles sur les ouvrages (logs lithologiques, coupes techniques, dossiers BSS),
- Visites des sites présélectionnés afin de rendre compte de l'accessibilité des ouvrages, de repérer les équipements installés sur place et d'identifier l'environnement immédiat du point (Compte rendus de visite),
- Réalisation de la campagne de prélèvement sur les ouvrages sélectionnés (échantillonnage) et analyse des eaux en laboratoire.

Suivant cette méthode, 83 points ont été présélectionnés (dont 3 EDP, 13 SAUR et 64 BRGM) et 64 visites de sites ont été réalisées sur les ouvrages non connus. 62 ouvrages en eau souterraine (Illustration 33) et 16 stations en eau de surface (Illustration 34) ont été échantillonnés en juillet 2013. Les points ont été sélectionnés afin d'échantillonner l'ensemble des formations lithologiques qui compose l'aquifère sollicité pour l'alimentation des captages de Nemours-Bourron. Il s'agit, du sud-ouest vers le nord-est :

- des calcaires d'Etampes,
 - des calcaires de Pithiviers,
 - des calcaires d'Orléans,
 - des calcaires de Château-Landon,
 - des calcaires de Brie,
 - des sables de Fontainebleau,
 - de la craie.
- } Calcaires de Beauce

Les analyses des concentrations en perchlorate ont été réalisées dans les jours suivant les prélèvements par le laboratoire d'EdP (LQ = 1 µg/L).

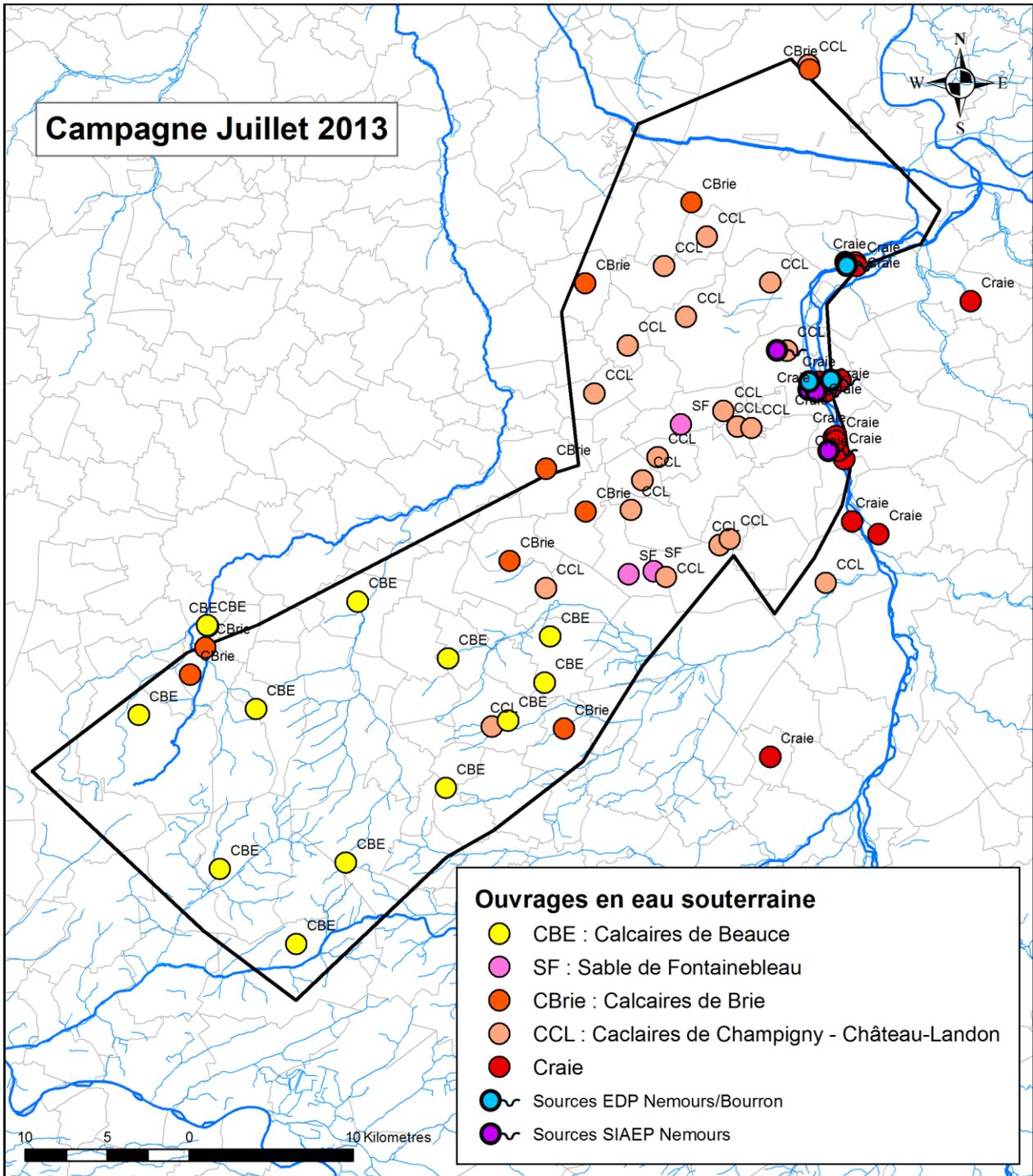


Illustration 33 : Localisation des ouvrages en eaux souterraines prélevés en juillet 2013 pour analyse des concentrations en perchlorate dans l'eau.

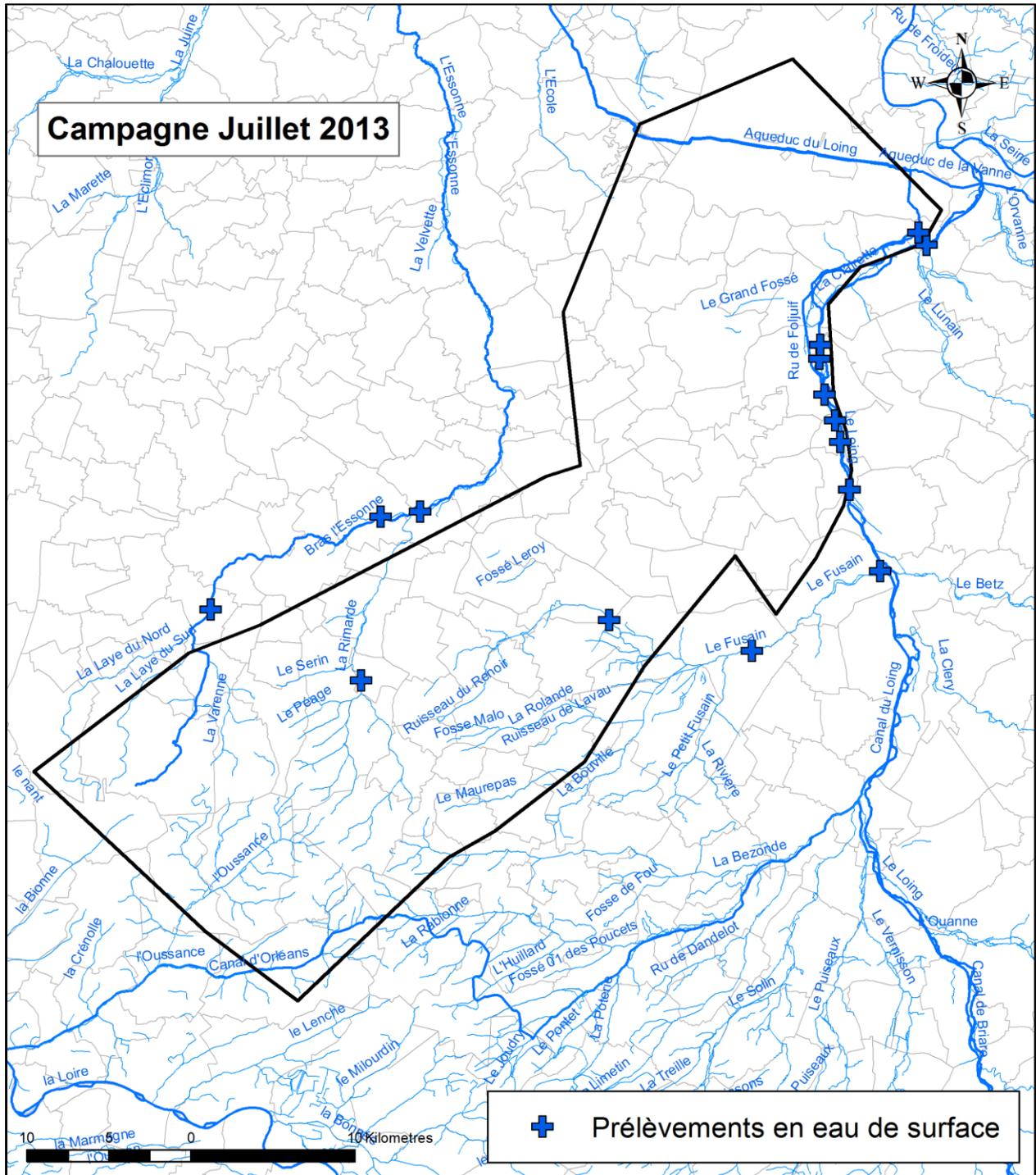


Illustration 34 : Localisation des prélèvements en eau de surface réalisés en juillet 2013 pour analyse des concentrations en perchlorate dans l'eau.

Après analyse des premiers résultats acquis lors de cette campagne (présentés au paragraphe 4.2) des points complémentaires ont été sélectionnés afin de mieux circonscrire les panaches de pollution et notamment les secteurs d'apparition des contaminations. Ces points ont complété les ouvrages de la première campagne retenus pour être échantillonnés une seconde fois en juillet 2014. Cette seconde campagne n'a concerné que des ouvrages en eau souterraine, au nombre de 54 localisés sur l'illustration 35.

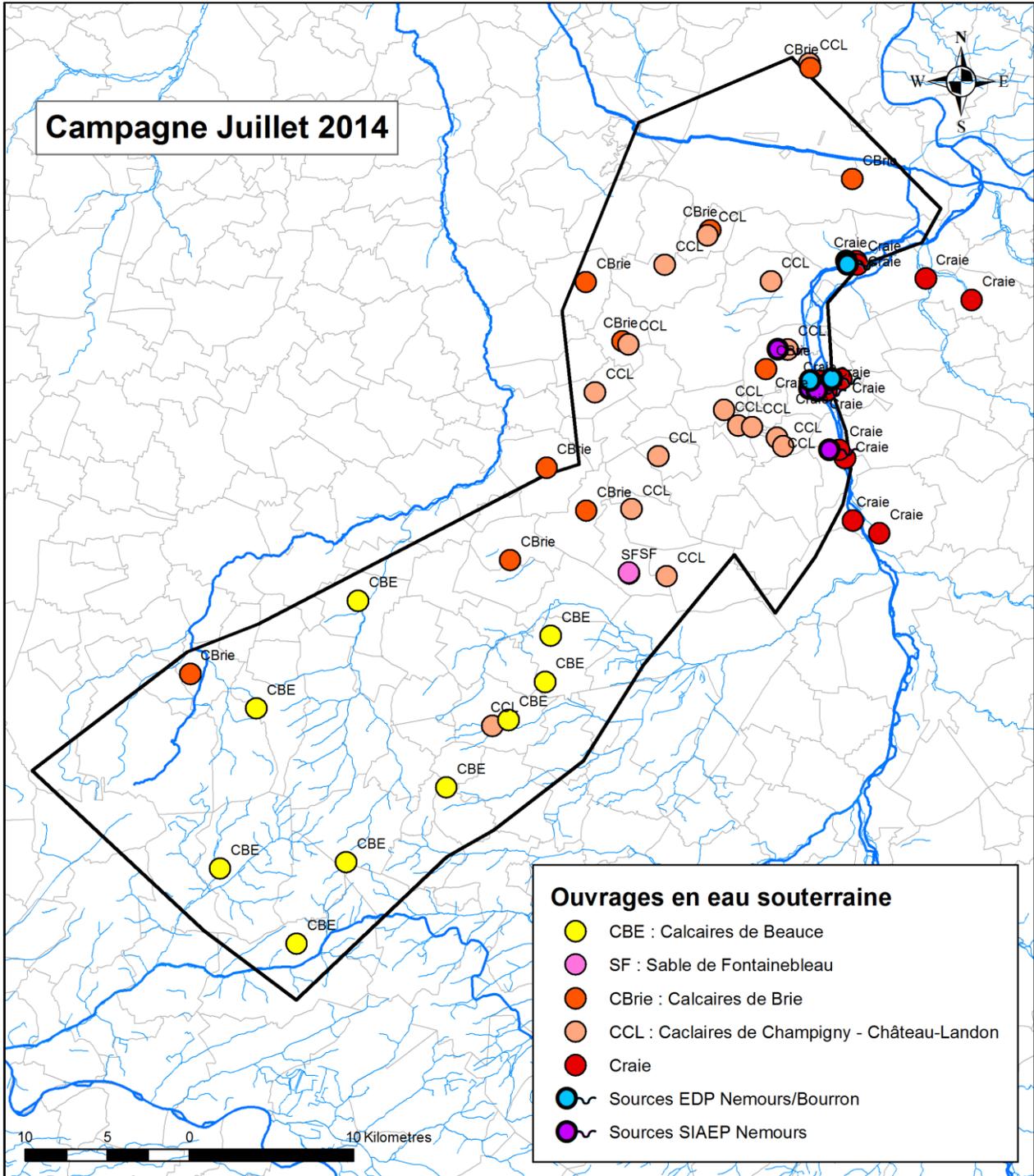


Illustration 35 : Localisation des ouvrages en eaux souterraines prélevés en juillet 2014 pour analyse des concentrations en perchlorate dans l'eau.

A l'issue de l'étude, 72 points différents en eau souterraine ont donc été prélevés pour analyses chimiques (Illustration 36), dont 29 une seule fois et 43 deux fois.

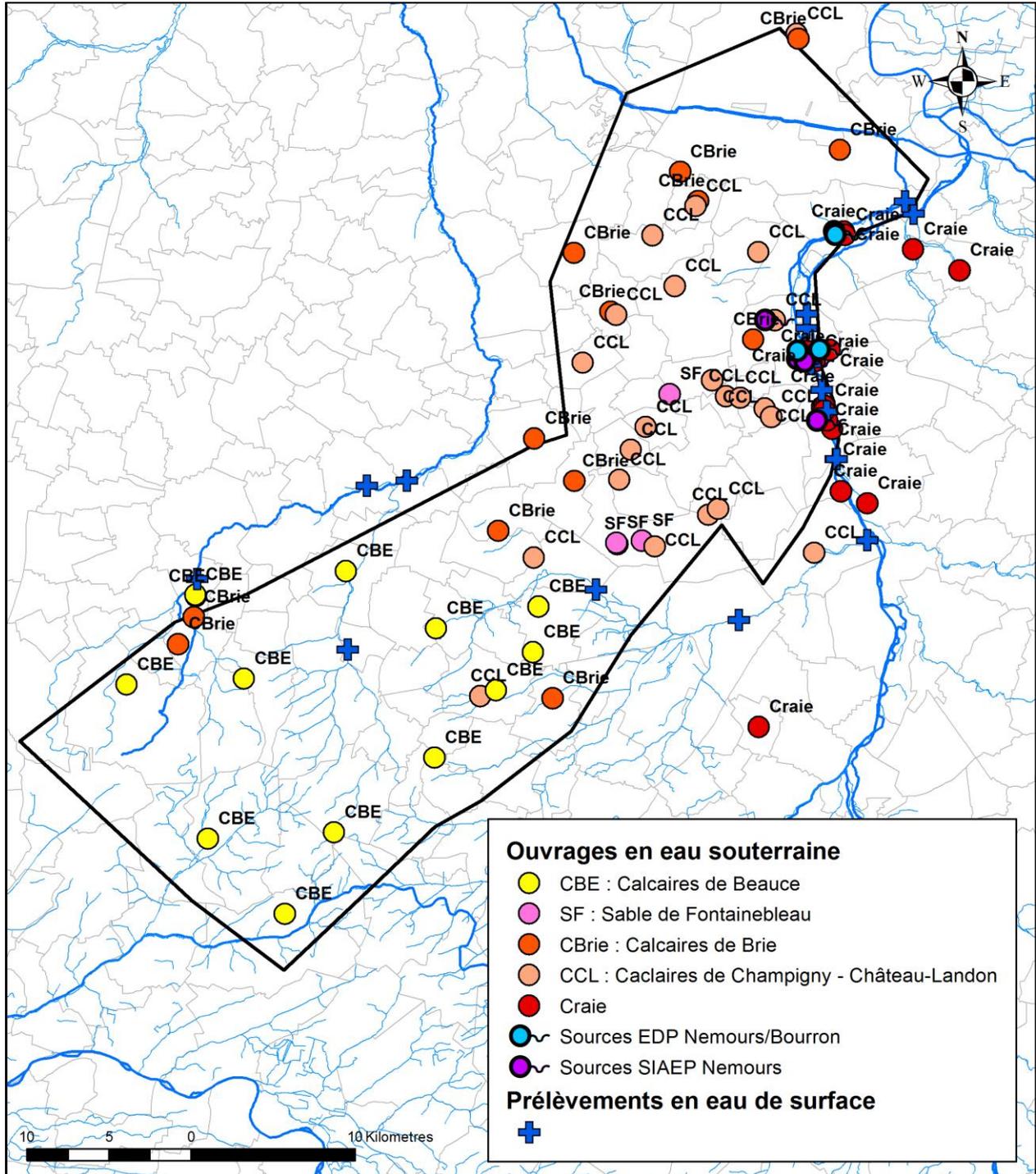


Illustration 36 : Localisation des ouvrages en eaux souterraines prélevés en juillet 2013 et/ou juillet 2014 pour analyse des concentrations en perchlorate dans l'eau.

Il est à noter qu'initialement, il était prévu de réaliser une première campagne photographique en hautes eaux doublée d'une seconde campagne en basses eaux. Toutefois, dans cette zone d'étude en contexte agricole majoritaire, de nombreux points sélectionnés sont utilisés pour l'irrigation. Ainsi, pour pouvoir les prélever, il est nécessaire de mettre les pompes en fonctionnement. Or, les exploitants n'irriguent qu'en période de besoin en eau, c'est-à-dire en été. Il n'a donc pas été possible de réaliser une campagne de prélèvement plus tôt dans la saison et les deux campagnes correspondent à une période de basses eaux.

Afin de compléter ces campagnes d'analyses photographiques, des suivis mensuels ont été réalisés sur différentes ressources du secteur Nemours-Bourron :

- Chaintreauville (02946X0044)
- La Joie (02946X0043)
- Sel (Ensemble)
- Bignons (Ensemble)
- Nouveaux forages Bou
- Villemer (02948X0009 + sortie traitement)
- St Thomas (02947X0042 + nouveaux forages)
- Coignet (02947X0039 + nouveaux forages)

4.1.2. Analyses chimiques

Les analyses des concentrations en perchlorate ont été réalisées dans les jours suivant les prélèvements par le laboratoire d'EdP (LQ = 1 µg/L). Sur l'ensemble des points prélevés, ces analyses ont été complétées par celles :

- des concentrations en pesticides (somme des triazines, atrazine, DEA, ethofumesate, hexazinone, métribuzine, oxadixyl, diuron, propazine, simazine, terbuthylazine, oxadiazon, metolachlore, chlortoluron et biphényl)
- des concentrations en éléments traces métalliques (Zn, Al, Mn, Ni, Cu, fer total, bore, baryum, strontium)
- des concentrations en ions majeurs (Ca^{2+} , Cl^- , F^- , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SiO_2 , SO_4^{2-} , HCO_3^-)
- des paramètres physico-chimiques (Conductivité à 25°C, T (°C), Oxygène dissous, pH, Dureté, Turbidité, TAC)

Lors de la seconde campagne, les analyses des ions chlorates (ClO_3^-) et iodures (I^-) ont été réalisées car potentiellement traceurs des activités agricoles génératrices de perchlorates (utilisation du chlorate de soude et nitrates chiliens respectivement).

Sur 14 points prélevés lors de seconde campagne photographique, listés en Illustration 51, les concentrations en CFC11, 12, 113 et SF6 ont été dosées afin d'estimer l'âge apparent des eaux souterraines pour différentes nappes du secteur d'étude.

4.2. RESULTATS D'ANALYSES

4.2.1. Campagnes photographiques

L'illustration 37 montre l'agrégation de l'ensemble des résultats d'analyse des concentrations en perchlorates acquis lors des deux campagnes photographiques de juillet 2013 et juillet 2014. Les résultats sont présentés en nombre d'échantillons par gamme de concentration en perchlorate (fréquences relatives). Lors de la première campagne de juillet 2013, 52 échantillons sur 62 ont révélé des concentrations en perchlorate dans les eaux souterraines supérieures à la limite de quantification (LQ) de 1 µg/L, soit 84 % des points échantillonnés. En eaux de surface, 13 échantillons sur 16 collectés ont montré des concentrations supérieures à 1 µg/L (81 %). Lors de la seconde campagne de juillet 2014, 43 échantillons en eaux souterraines sur 53 collectés au total ont montré des concentrations en perchlorate supérieures à la LQ, soit 81 % des points.

Sur le domaine d'étude, les eaux de surface ont plutôt tendance à drainer les nappes d'eau souterraine comme le montre la forme des courbes piézométriques reportées sur l'illustration 12 et l'illustration 13. Les concentrations en perchlorate y sont d'ailleurs bien inférieures, ce qui est cohérent avec ce type de fonctionnement hydrodynamique. Les perchlorates mesurés dans les rivières proviennent ainsi vraisemblablement des nappes et sont dilués par les ruissellements de surface exempts de pollution. Un suivi mensuel des concentrations en perchlorate dans les rivières pourrait être envisagé afin de confirmer cette hypothèse. Une élévation des concentrations en périodes d'étiage suivie d'une baisse en périodes de hautes eaux serait en effet le signe d'une origine uniquement souterraine des perchlorates mesurés en eau de surface. Il est de plus à noter que malgré ces probables phénomènes de dilution, les concentrations étaient de plus de 4 µg/L sur le Fusain au Hameau La Rivière et à Néronville ainsi que dans la Rimarde à La Neuville en juillet 2013.

Pour les deux campagnes, la majorité des échantillons en eaux souterraines a des concentrations comprises entre 1 et 4 µg/L. Aussi, si les « profils » des fréquences relatives apparaissent relativement similaires entre les deux campagnes, dans le détail néanmoins, on constate qu'aucun échantillon n'a dépassé 30 µg/L lors de la seconde campagne alors que les concentrations étaient supérieures à 30 µg/L en juillet 2013 aux captages de Chatenoy (03292X0005/F), SIAEP Nemours Chatenoy (03292X0037) et Chenou (3 forages 03291X0024, 03291X0025 et 03291X0026) avec 37,1 µg/L, 36,6 µg/L et 36,4 µg/L (Chenou 2) respectivement.

D'un point de vue réglementaire, lors de la première campagne de 2013, 29 échantillons en eau souterraine dépassaient la valeur recommandée par l'ANSES de 4 µg/L et 11 celle de 15 µg/L (soit 47 et 18 % des points respectivement). En 2014, 25 et 10 échantillons dépassaient 4 µg/L et 15 µg/L respectivement soit les mêmes proportions que lors de la première campagne.

L'illustration 38 rend compte des distributions des concentrations en perchlorate au sein des 5 nappes échantillonnées lors des deux campagnes de juillet 2013 et 2014 (115 échantillons en eau souterraine au total). Les boîtes à moustaches représentent la distribution statistique des concentrations en perchlorate dans chacun des aquifères. Dans ce système aquifère multicouche, les nappes des sables de Fontainebleau, des calcaires de Champigny – Château-Landon et de la craie turonienne apparaissent comme les plus contaminées par les perchlorates. Les concentrations y sont en effet significativement plus élevées que dans les calcaires de Beauce et ceux de Brie (application du test non paramétrique de Kruskal-Wallis au seuil α de confiance 5 %).

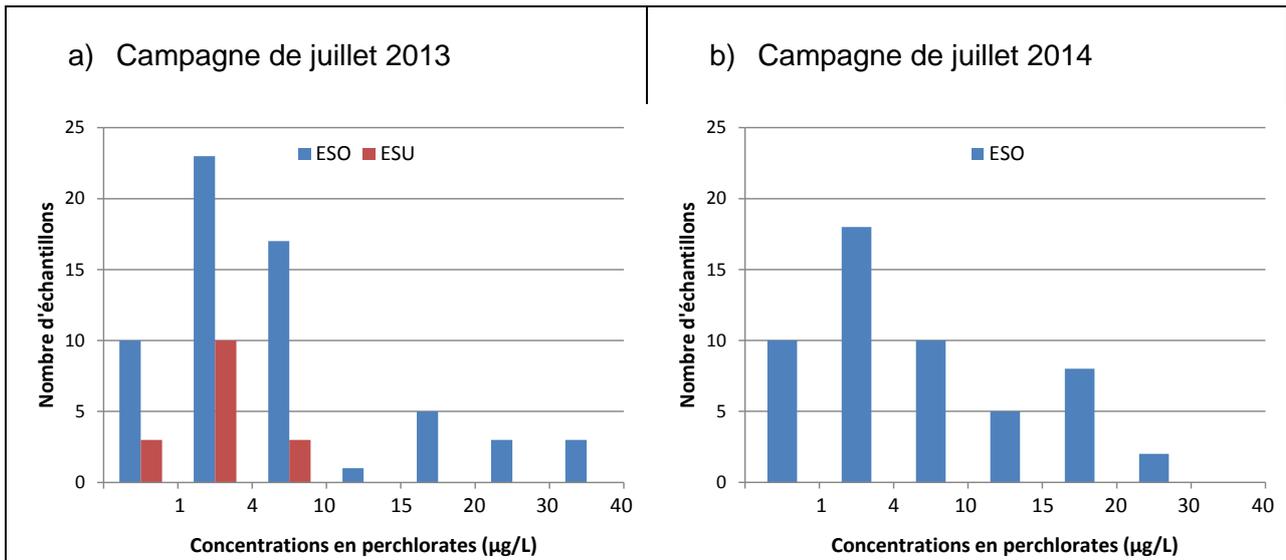


Illustration 37 : Histogramme des fréquences relatives des concentrations en perchlorate dans les eaux souterraines (ESO) et les eaux superficielles (ESU) mesurées lors des campagnes photographiques de juillet 2013 (a) et de juillet 2014 (b).

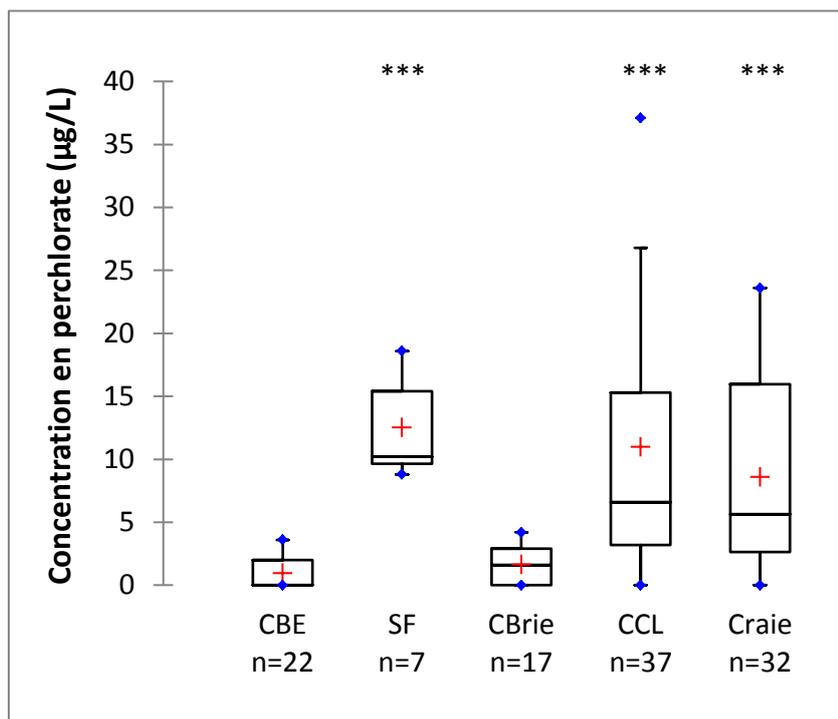


Illustration 38 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les nappes des calcaires de Beauce (CBE), des sables de Fontainebleau (SF), des calcaires de Brie (CBrie), des calcaires de Champigny – Château-Landon (CCL) et de la craie turonienne (Craie). Les bornes inférieures et supérieures représentent les 1^{er} et 3^{ème} quartiles des distributions des concentrations, les médianes sont représentées par un trait noir. *** : Les concentrations relevées en SF, CCL et Craie sont significativement plus élevées que celles en CBE et CBrie au seuil de confiance 5 % (k test de Kruskal-Wallis, p-value < 0,0001).

En omettant les sables de Fontainebleau pour lesquels le nombre d'analyses est relativement faible, on note que les concentrations médianes dans les calcaires de Champigny – Château-Landon et dans la craie sont supérieures à 4 µg/L et les moyennes proches de 10 µg/L (Illustration 39). Les troisièmes quartiles des concentrations en perchlorates dans ces deux nappes sont supérieurs à 15 µg/L. Ainsi, en termes probabilistes, dans les calcaires de Champigny - Château-Landon et dans la craie du secteur de Nemours-Bourron, les concentrations en perchlorate dans les captages ont plus d'une chance sur deux de dépasser la valeur guide de l'ANSES de 4 µg/L et plus d'une chance sur trois de dépasser celle de 15 µg/L. Ces deux formations sont ainsi à la fois les plus exploitées dans le secteur de l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron, et les plus impactées par la présence d'ions perchlorate.

Statistique	CBE	SF	CBrie	CCL	Craie
Nb. d'observations	22	7	17	37	32
Minimum	<LQ	8,8	<LQ	<LQ	<LQ
Maximum	3,6	18,6	4,2	37,1	23,6
1 ^{er} Quartile	<LQ	9,7	<LQ	3,2	2,7
Médiane	<LQ	10,2	1,6	6,6	5,7
3 ^{ème} Quartile	2	15,4	2,9	15,3	16
Moyenne	0,9	12,5	1,6	11	8,6
Variance (n-1)	1,3	15	2,2	114	47,6
Ecart-type (n-1)	1,1	3,9	1,5	10,7	6,9

Illustration 39 : Résumé statistique des concentrations en perchlorates (µg/L) dans les nappes d'eau souterraine investiguées durant les campagnes de mesure 2013 et 2014.

4.2.2. Analyse spatialisée et estimation du panache de pollution

Les résultats des deux campagnes photographiques de mesures des perchlorates dans les eaux souterraines réalisées en juillet 2013 et juillet 2014 ont été replacés sur la carte du secteur de Nemours-Bourron (Illustration 40 et Illustration 41). Les concentrations les plus élevées en perchlorate sont localisées dans le secteur central de l'aire d'alimentation. La zone située au sud, dans le département du Loiret, regroupe les ouvrages les moins impactés par la présence de perchlorate alors que ceux localisés dans le département de Seine-et-Marne montrent, pour la majorité, des concentrations supérieures à la limite de quantification 1 µg/L. Dans ce secteur le plus impacté, les concentrations semblent augmenter d'ouest en est avec des valeurs supérieures à 15 µg/L proches et au niveau des captages gérés par EdP et par le SIAEP de Nemours. L'exutoire du système aquifère multicouche exploité sur le secteur est représenté par la vallée du Loing, au niveau de la ville de Nemours. Les concentrations en perchlorate ont ainsi tendance à augmenter graduellement de l'amont hydraulique de l'aquifère multicouche vers l'exutoire du système.

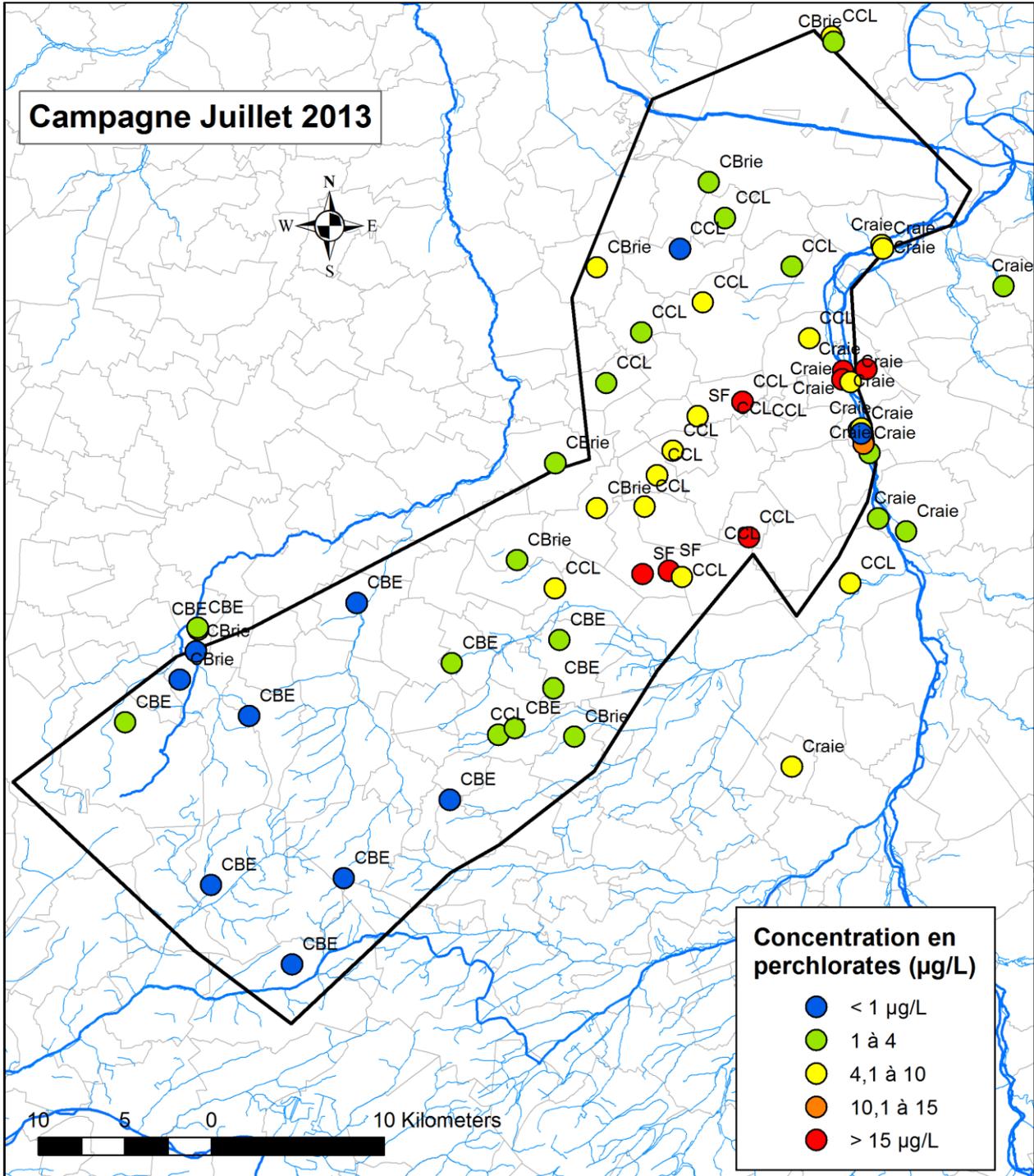


Illustration 40 : Carte des concentrations en perchlorate (µg/L) relevées en juillet 2013 aux captages en eaux souterraines du secteur de Nemours-Bourron (CBE : calcaires de Beauce ; SF : sables de Fontainebleau ; CBrie : calcaires de Brie ; CCL : calcaires de Champigny - Château-Landon ; Craie : craie sénonienne).

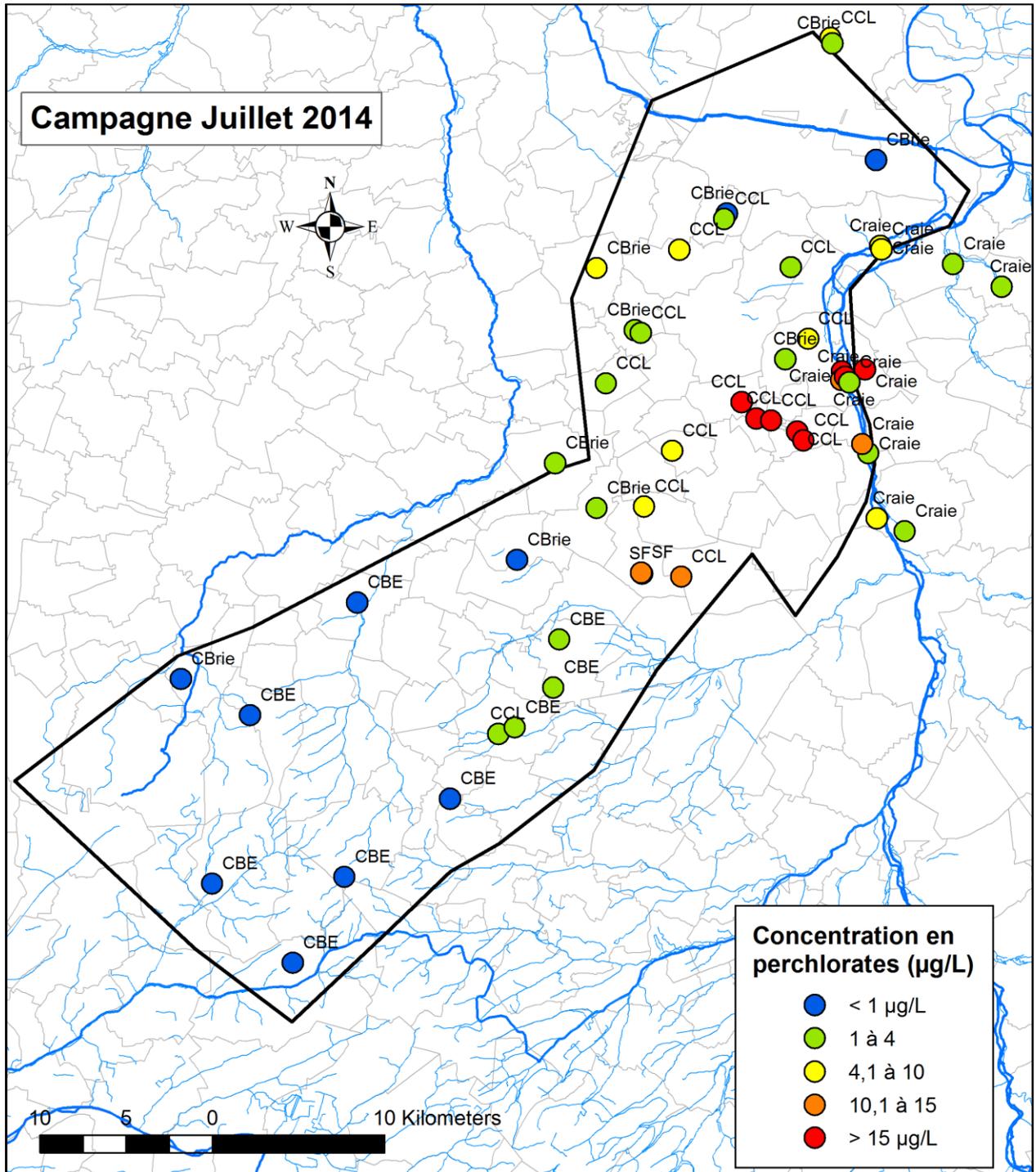


Illustration 41 : Carte des concentrations en perchlorate (µg/L) relevées en juillet 2014 aux captages en eaux souterraines du secteur de Nemours-Bourron (CBE : calcaires de Beauce ; SF : sables de Fontainebleau ; CBrie : calcaires de Brie ; CCL : calcaires de Champigny - Château-Landon ; Craie : craie sénonienne).

Du fait de l'absence des marnes vertes supragypseuses dans le secteur où les perchlorates sont en concentrations les plus importantes, n'a été considérée, pour la suite de l'interprétation, qu'une seule nappe regroupant les formations éocènes et oligocènes sous la dénomination de « nappe de Beauce ». Ceci est en accord avec les données piézométriques qui montrent une continuité hydraulique des formations dans ce secteur (Cf. chapitre 2). La densité de points prélevés captant la nappe de Beauce étant ainsi relativement élevée, les valeurs de concentrations en perchlorate ont été interpolées afin de dessiner le panache de pollution. La méthode du krigeage a été appliquée aux valeurs moyennes des concentrations en perchlorates relevées dans la nappe de Beauce lors des campagnes de juillet 2013 et 2014 (Illustration 42). En ne considérant que les concentrations supérieures à 1 µg/L, le panache s'étend du nord-est vers le sud-ouest sur une longueur de 45 km et une largeur de 16 km environ. La surface couverte par le panache est d'environ 650 km². Les concentrations sont d'autant plus importantes que l'on se situe au centre-est du secteur d'étude, proche de l'exutoire de la nappe de Beauce. La zone où les concentrations sont supérieures à 15 µg/L couvre une surface d'environ 80 km².

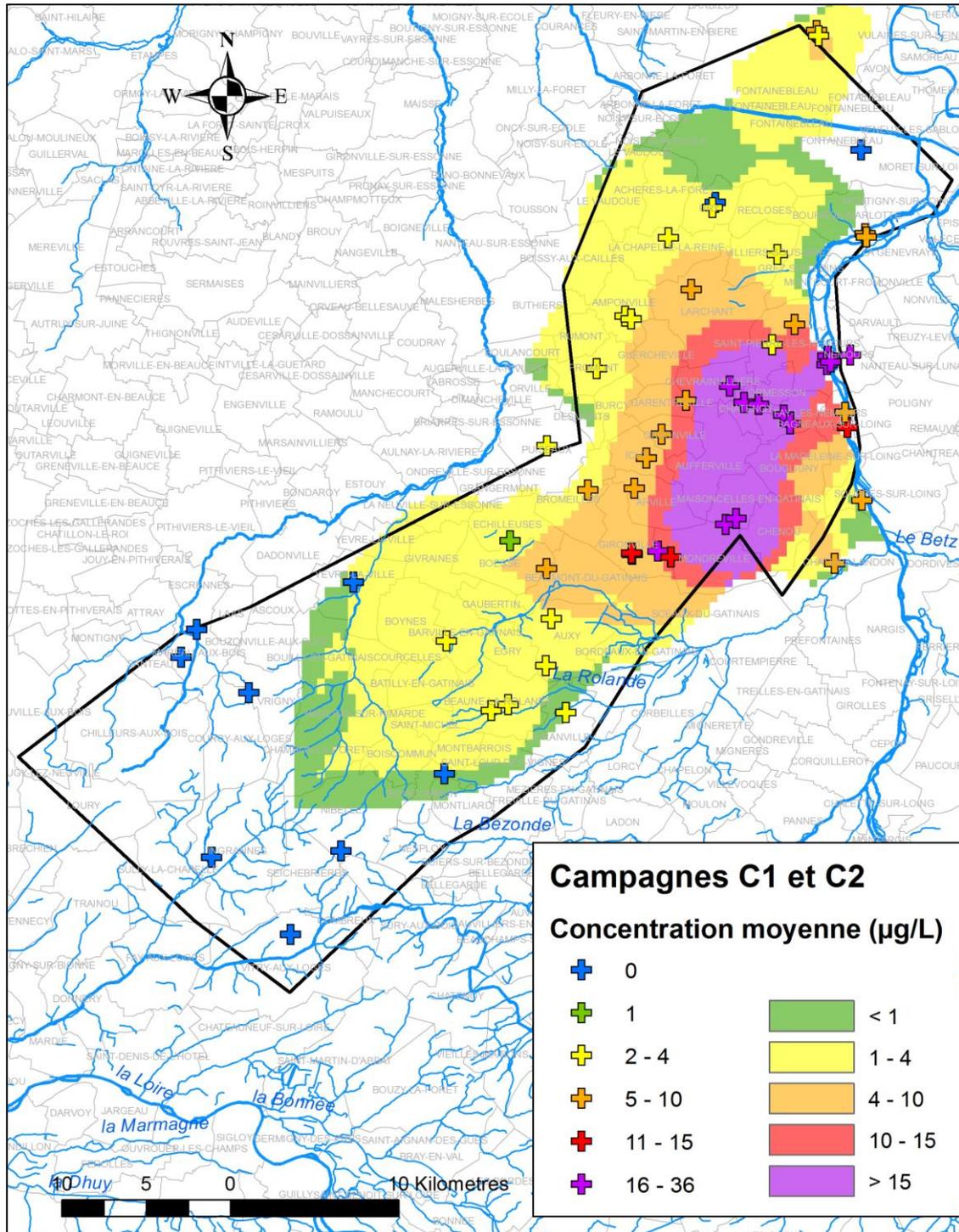


Illustration 42 : Krigeage des valeurs moyennes de concentrations en perchlorate relevées dans la nappe de Beauce durant les campagnes de prélèvement de juillet 2013 (C1) et de juillet 2014 (C2).

4.2.3. Estimation du stock de perchlorate dans l'aquifère

Le stock de perchlorate présent dans la nappe de Beauce sur le secteur de Nemours-Bourron peut être estimé à partir des informations sur la géométrie de l'aquifère couplées avec celles des concentrations interpolées par krigeage pour dessiner le panache de pollution. Bien qu'un certain nombre d'approximations (via une simplification de la structure géologique notamment)

soient nécessaires pour calculer le stock de perchlorates dans l'aquifère, le résultat permet d'estimer sur la durée nécessaire à son drainage et donc la durée probable de la pollution aux captages qui exploitent la ressource de Nemours-Bourron à l'exutoire de la nappe de Beauce.

Le panache de pollution de la nappe de Beauce par les perchlorates peut être schématisé par deux pyramides couchées dont les sommets auraient été tronqués (Illustration 43 et Illustration 44). La première pyramide tronquée P_1 représente plus des deux tiers du panache de perchlorate. Son axe est sud-ouest - nord-est et son sommet représente la ligne de sources qui fait exutoire de l'aquifère. La pyramide tronquée P_2 complète le panache dans la partie nord de l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron. La pollution ponctuelle identifiée tout au nord de l'AAC, dans le secteur de Fontainebleau est écartée de l'exercice.

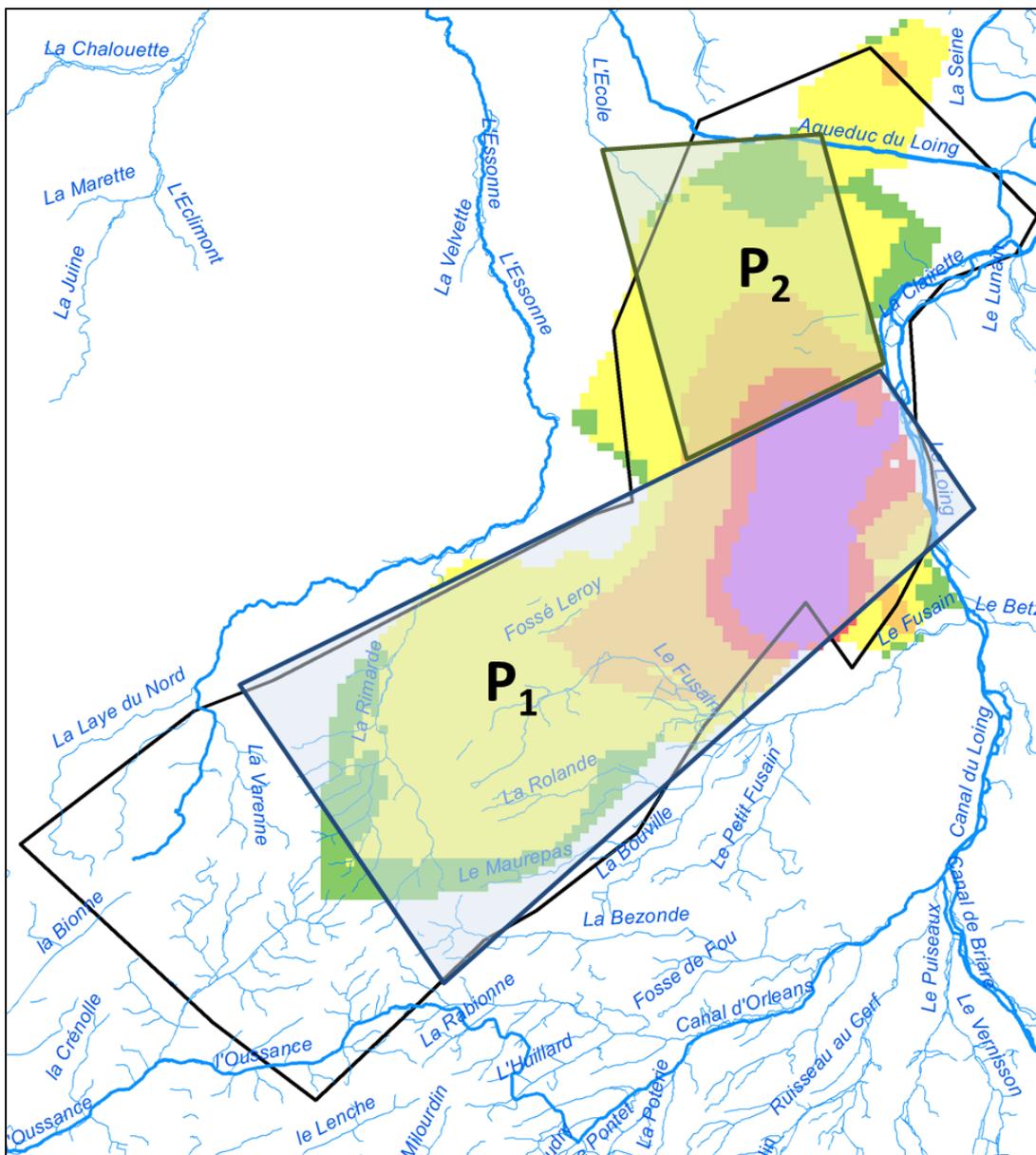


Illustration 43 : Tracés des prismes P_1 et P_2 sur la care du panache de pollution de l'aquifère de Nemours-Bourron par les perchlorates.

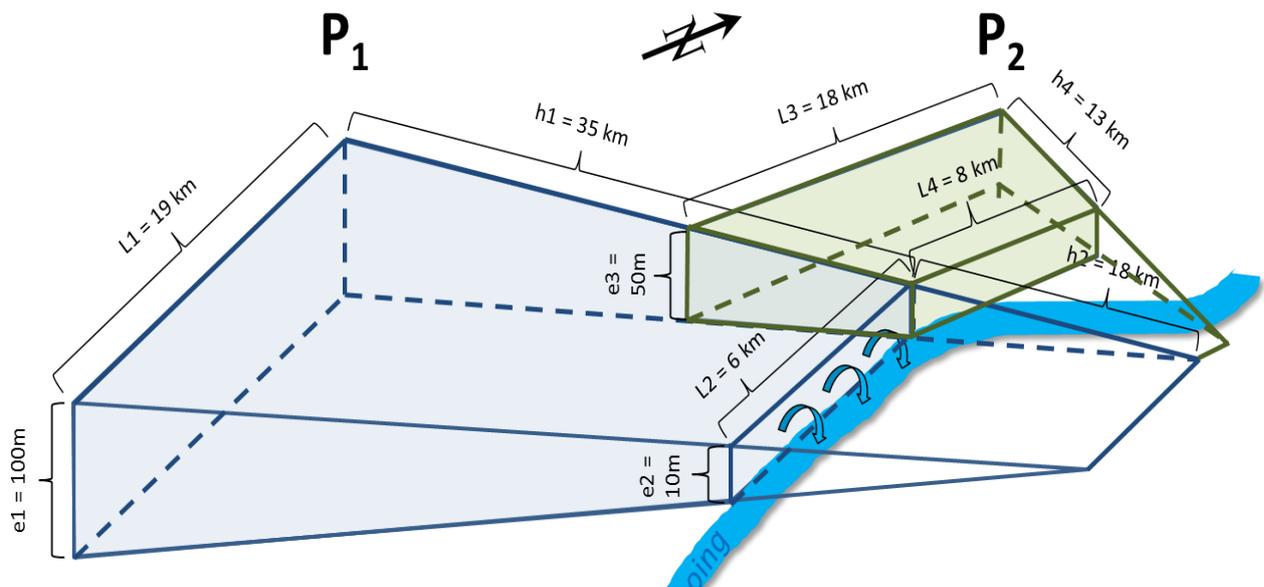
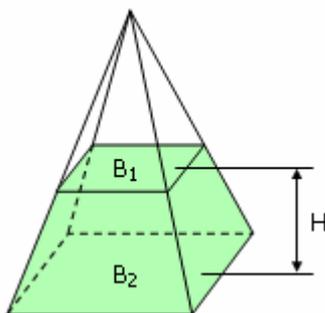


Illustration 44 : Représentation schématique en 3 dimensions de la nappe de Beauce impactée par la présence de perchlorate dans le secteur de Nemours-Bourron.

Le volume total de l'aquifère impacté par la présence de perchlorate est calculé en distinguant les deux pyramides tronquée P_1 et P_2 . Le volume V_p d'une pyramide tronquée est calculé à partir de l'aire des bases inférieure B_1 et supérieure B_2 et de la distance H qui les sépare selon la formule :



$$V_p = \frac{1}{3} (B_1 + B_2 + \sqrt{B_1 \times B_2}) \times H$$

L'illustration 45 montre une représentation schématique en 3 dimensions de la géométrie du panache de pollution. La base de la pyramide P_1 correspond à l'amont de l'aquifère dans sa partie sud-ouest avec une puissance d'environ 100 m et un développement latéral estimé à 19 km. La puissance de l'aquifère à l'exutoire est estimée à 10 m, la ligne de sources le long du Loing s'étirant sur environ 6 km. La grande base de la pyramide tronquée P_2 possède une longueur de 18 km sur une largeur de 50 m correspondant à la puissance de l'aquifère dans ce secteur. La petite base de cette pyramide tronquée possède une longueur de 8 km et une largeur estimée de 10 m identique à P_1 . Par soucis de simplification du calcul, la hauteur H entre chaque base est prise égale à la longueur h de l'arête de la pyramide entre chaque base. Une vérification par calcul montre que la différence entre H et h est négligeable au regard de l'ensemble des approximations nécessaires à l'estimation du stock de perchlorate dans l'aquifère.

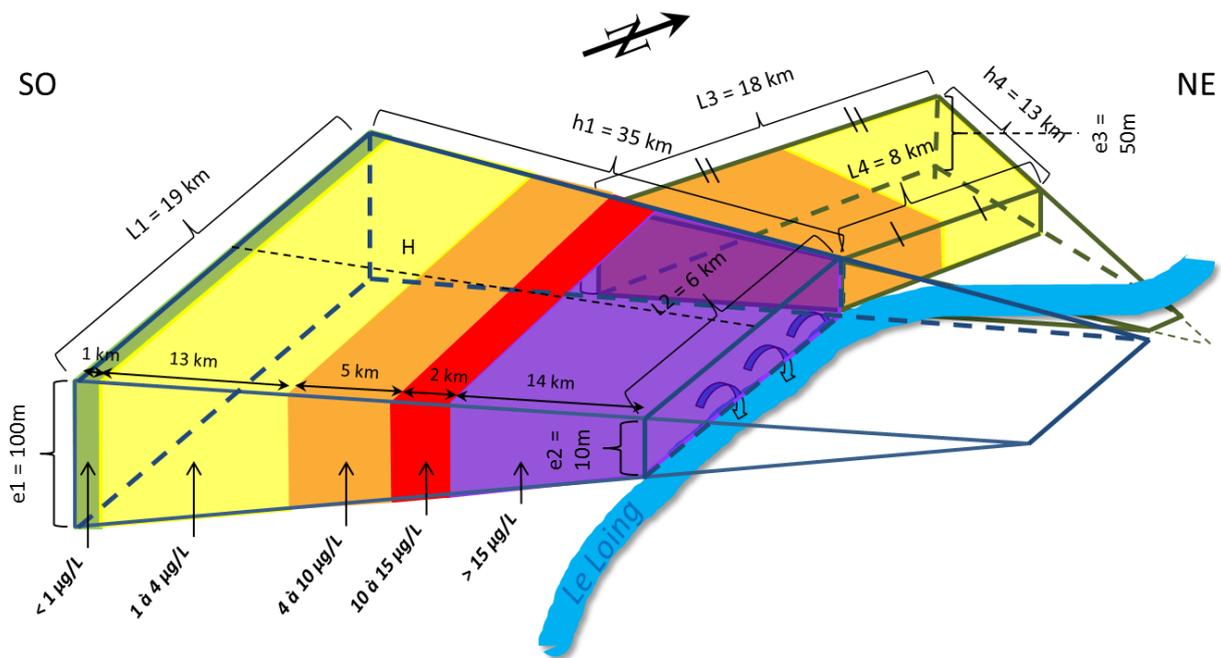


Illustration 45 : Représentation schématique du panache de pollution.

La pyramide tronquée P_1 est divisée en pyramides secondaires en fonction des concentrations en perchlorate du panache de pollution calculé par krigeage et reporté sur l'illustration 45. A chaque pyramide tronquée secondaire est affectée la valeur centrale de la classe de concentration (la valeur $2,5 \mu\text{g/L}$ est par exemple affectée au compartiment « 1 à $4 \mu\text{g/L}$ ») en faisant l'hypothèse d'une répartition homogène des perchlorates sur l'épaisseur de l'aquifère. La valeur 0 est affectée à la zone du panache « $< 1 \mu\text{g/L}$ » et la valeur $20 \mu\text{g/L}$ à celle « $> 15 \mu\text{g/L}$ ». Les hauteurs h entre les bases de chaque pyramide secondaire sont estimées par cartographie et reportées sur l'illustration 45. Les volumes de chaque pyramide secondaire sont alors calculés sur le même principe que le volume total V_p . La pyramide P_2 qui représente le panache dans la partie nord de l'AAC est divisée en deux dans le sens de la hauteur formant ainsi 2 compartiments aux volumes $V_p/2$ aux concentrations moyennes en perchlorate de 7 et $2,5 \mu\text{g/L}$.

Dans le secteur de Château-Landon, la porosité ϕ^3 des calcaires tertiaires a été mesurée à 3,6 % (essais réalisés sur les calcaires de Château-Landon exploités à Souppes-sur-Loing pour la production de pierres dimensionnelles d'ornement). Ainsi, connaissant le volume de chaque pyramide secondaire et en considérant que les calcaires sont saturés en eau, il est possible de donner une estimation du stock de perchlorate présent dans l'aquifère schématisé grâce aux deux pyramides tronquées.

Le stock S de chaque pyramide secondaire est calculé comme suit :

$$S = V_p \times C \times \phi$$

³ $\phi = \frac{V_{pores}}{V_{total}}$

L'illustration 46 montre le détail du calcul du stock de perchlorate au sein de chacune des pyramides tronquées secondaires.

	Pyramide P ₁		Pyramide P ₂	
Concentration moyenne	Volume des pyramides secondaire (km ³)	Stock de perchlorate (kg)	Volume des pyramides secondaire (km ³)	Stock de perchlorate (µg/L)
>15µg/L	4.38	3150.521		
10-15µg/L	1.44	648.646		
4-10µg/L	4.44	1118.737	5.41	681.587
1-4µg/L	18.22	1640.155	5.41	243.423
<1µg/L	1.86	0		
Total approché	30 km³	6,5 tonnes	11 km³	1 tonne

Illustration 46 : Détail du calcul du stock de perchlorate au sein de chacune des pyramides secondaires

L'estimation globale du stock dans la nappe de Beauce est faite en additionnant les 2 pyramides P₁ et P₂. **Le stock de perchlorate dans la nappe de Beauce qui alimente les captages en eau potable de Nemours-Bourron est estimé à environ 7,5 tonnes.** La concentration moyenne dans l'aquifère est estimée à 6 µg/L environ. Il est à noter que l'irrigation des cultures avec une eau prélevée dans la nappe de Beauce contenant des perchlorates peut engendrer leur remobilisation dans le cycle de l'eau. Ce phénomène pourrait avoir pour effet un ralentissement du drainage naturel des perchlorates par la nappe.

4.2.4. Analyse des corrélations entre les éléments chimiques

Les mesures des paramètres physico-chimiques et les analyses des pesticides, des éléments traces métalliques et des ions majeurs réalisées en chacun des points des campagnes C1 et C2 ont été utilisées en compléments des analyses des concentrations en perchlorate. L'objectif premier de l'étude étant de trouver l'origine des perchlorates, ces données ont été exploitées grâce à l'analyse en composante principale (ACP) afin d'identifier de potentielles corrélations entre les éléments chimiques et les perchlorates.

Dans un premier temps, l'ensemble des éléments chimiques mesurés lors des campagnes C1 et C2 ont été compilés au sein de l'ACP. Les valeurs moyennes des paramètres sur les deux campagnes ont été assimilées aux variables de l'ACP, les points de mesures représentant les individus. Le paramètre « somme des pesticides » a été utilisé en remplacement de chaque substance active prise individuellement. Les points 03293X0218/PZ1 et 03293X0219/PZ2 ont été volontairement écartés de l'analyse car ils présentent des anomalies trop importantes en bore, phosphates (PO₄²⁻) et sodium (Na⁺). Pour cette étude, l'interprétation de l'analyse en composante principale est focalisée sur l'espace des variables, l'important étant d'identifier des analogies de comportements entre les perchlorates et les autres éléments chimiques dont on connaît la ou les origines possibles.

L'illustration 47 montre la position des 26 variables « éléments chimiques » dans l'espace des variables de l'ACP figuré par les axes F1 et F2. Ces deux axes absorbent 43,39 % de la

variance totale du nuage de points. L'axe F1 est corrélé positivement avec les paramètres Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , Cl^- , 25°C Cond. et bore soit des paramètres qui « signent » plutôt une influence de type eaux usées. L'axe F2 est quant à lui corrélé positivement avec les paramètres Mg^{2+} , TAC, SiO_2 , Fluoride, Baryum et Mn signes d'eaux à longs temps de séjour peu influencées par les activités de surface. Les paramètres oxygène dissous, pesticides et NO_3^- forment un troisième pôle dans lequel est inclus le paramètre perchlorate. Ces paramètres sont corrélés négativement avec l'axe F2 et positivement avec l'axe F1. Ainsi, dès cette première analyse, on constate une nette distinction entre les types d'eaux collectées sur l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron. L'espace des variables F1-F2 permet d'identifier trois pôles :

- Les eaux sous influence de rejets d'assainissements urbains/industriels ou de stations d'épuration caractérisées par des concentrations importantes en bore, phosphates, sodium et potassium notamment.
- Les eaux de nappes peu vulnérables semi-captives à captives caractérisées par des concentrations importantes en silice, baryum et magnésium et présentant de faibles concentrations en oxygène dissous, pesticides et nitrate.
- Les eaux de nappes vulnérables impactées par les activités agricoles présentant des concentrations élevées en oxygène dissous, pesticides et nitrate et faiblement concentrées en magnésium, silice et baryum.

Sur l'aire de Nemours-Bourron, les perchlorates s'inscrivent au sein de cette dernière catégorie.

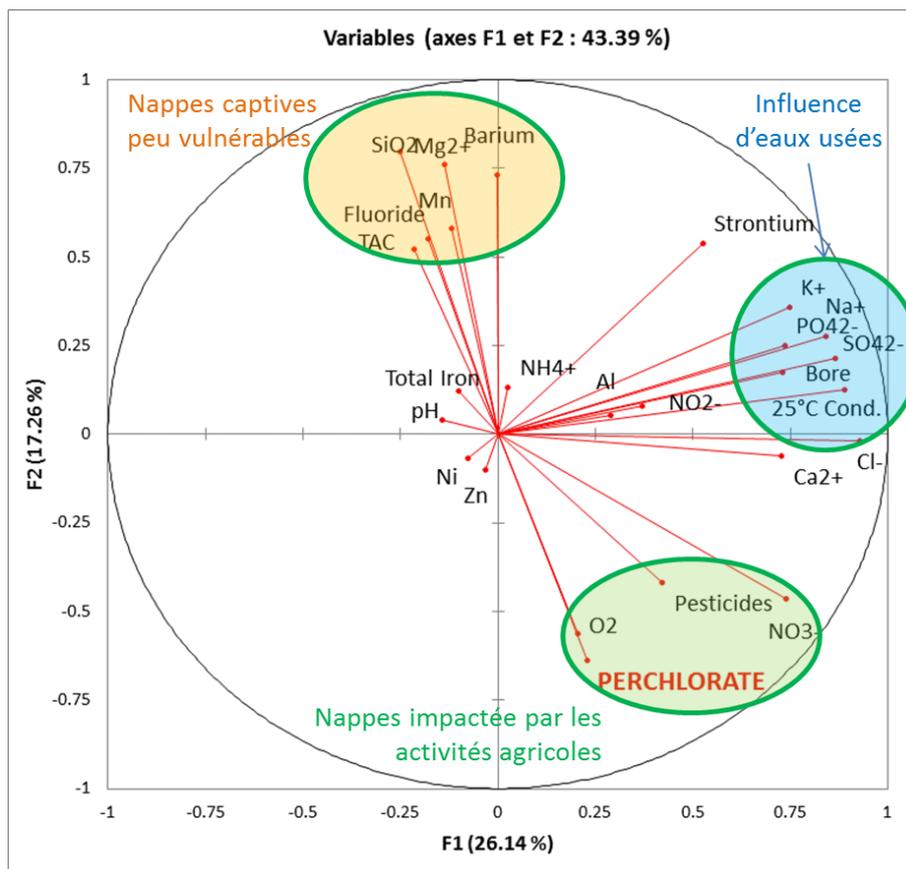


Illustration 47 : Espace des variables (axes F1 et F2) de l'analyse en composante principale des données de chimies collectées en juillet 2013 et juillet 2014 (26 paramètres) sur 70 points de prélèvement en eaux souterraines de l'aire d'alimentation des captages de Nemours-Bourron.

Les paramètres chimiques qui ne s'expriment pas dans l'espace des variables F1-F2 (c'est à dire dont les coordonnées n'atteignent pas 0,5 sur au moins un des deux axes F1, F2) ont été écartés de l'analyse afin d'en augmenter la significativité. L'illustration 48 montre ainsi les résultats de l'ACP calculées à partir des résultats d'analyses des 19 paramètres dont les coordonnées dépassent 0,5 sur au moins un des deux axes F1-F2. De manière logique, les « pôles » identifiés lors de la première analyse sont identiques sur cette seconde ACP. La significativité de l'analyse augmente en revanche de manière importante, l'espace F1-F2 absorbant cette fois-ci 58 % de la variance totale du nuage de points.

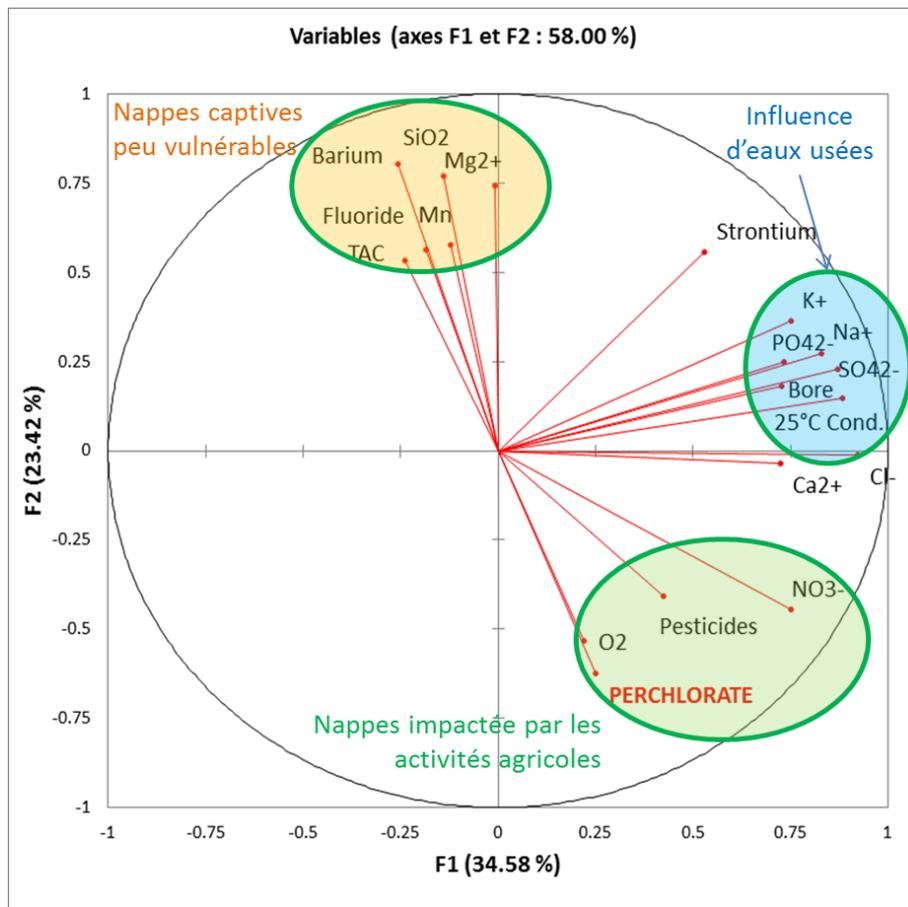


Illustration 48 : Espace des variables (axes F1 et F2) de l'analyse en composante principale des données de chimies collectées en juillet 2013 et juillet 2014 (19 variables) sur les 70 points de prélèvement en eaux souterraines sans les variables dont les coordonnées n'atteignent pas 0,5 sur au moins un des deux axes.

Une dernière ACP est calculée en épurant l'analyse. L'objectif est de simplifier au maximum le nombre de variables tout en maintenant la significativité statistique de la représentation du nuage de point. Des points spécifiques ont alors été écartés de l'analyse dont :

- Les ouvrages à Bagneaux sur Loing (03293X0218/PZ1, 03293X0219/PZ2 et 03293X0022/F2) qui présentent des anomalies en bore, PO_4^{2-} et Na^+ ;
- St Pierre les Nemours-Hameau de Puisetlet (02946X0052/P1) en raison d'anomalies en SO_4^{2-} , NO_3^- , strontium et fer ;
- Ingrannes (03641X0006/F) à cause de concentrations anormalement élevées en Mg^{2+} , SiO_2 , baryum et Mn.

De plus, comme précédemment pour la seconde ACP présentée, les variables qui ne s'expriment pas sur les axes F1 ou F2 ont été écartées (pH, Zn, Al, Ni, Fer total, NH_4^+ et NO_2^-). Enfin, cette dernière analyse est ciblée sur les variables qui paraissent les plus explicatives des axes soit :

- Na^+ , K^+ et Bore pour le pôle « influence d'eaux usées »
- Mg^{2+} , Baryum et silice pour le pôle « nappes captives peu vulnérables »
- Pesticides et NO_3^- pour le pôle « impact des activités agricoles »

L'espace des variables F1-F2-F3 ainsi créé absorbe près de 74 % de la variance totale du nuage du point. L'illustration 49 représente les variables sélectionnées dans l'espace F1-F2-F3. F1 discrimine clairement les eaux impactées par les activités agricoles de celles moins vulnérables tandis que F2 porte l'information de l'influence d'eaux usées urbaines et/ou industrielles. L'axe F3 sépare les eaux chargées en bore, Na^+ et K^+ des deux autres pôles.

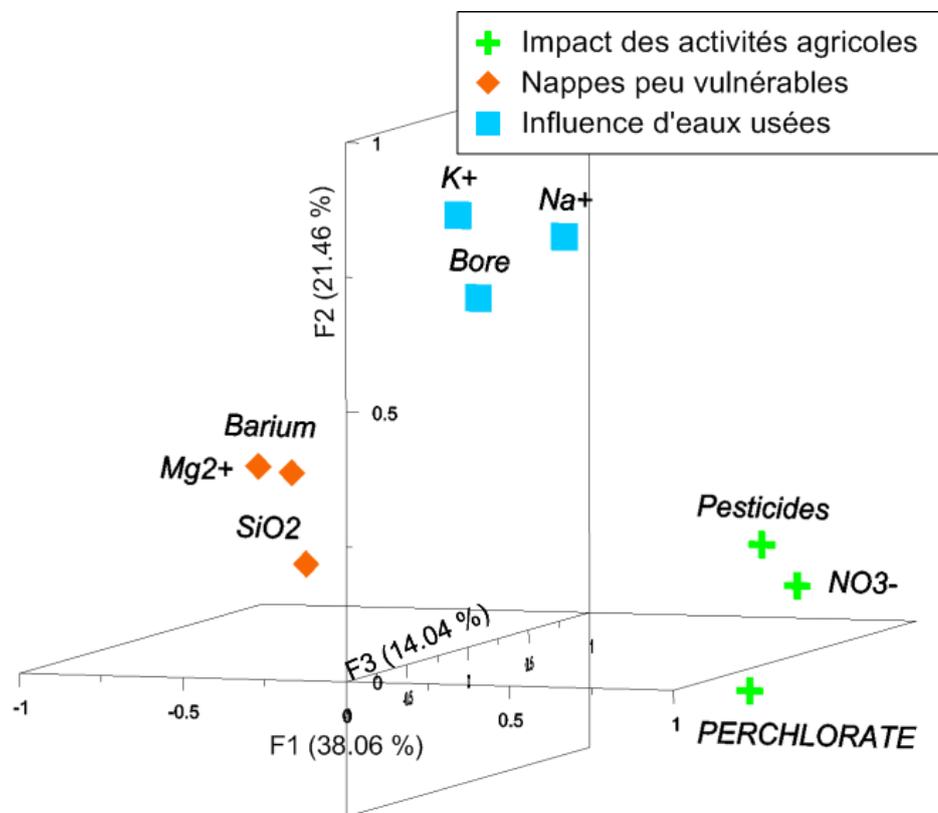
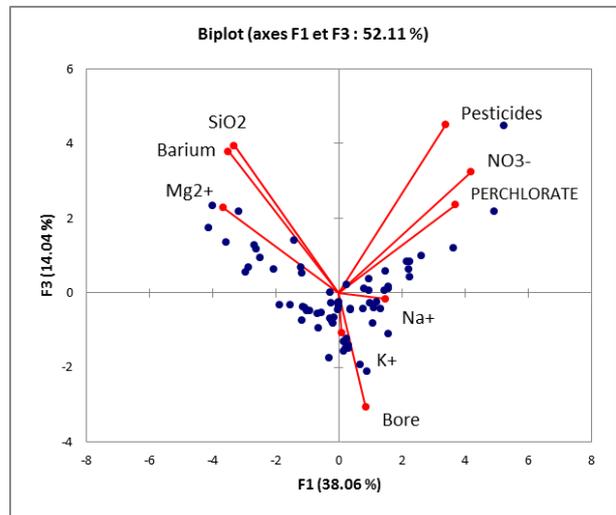
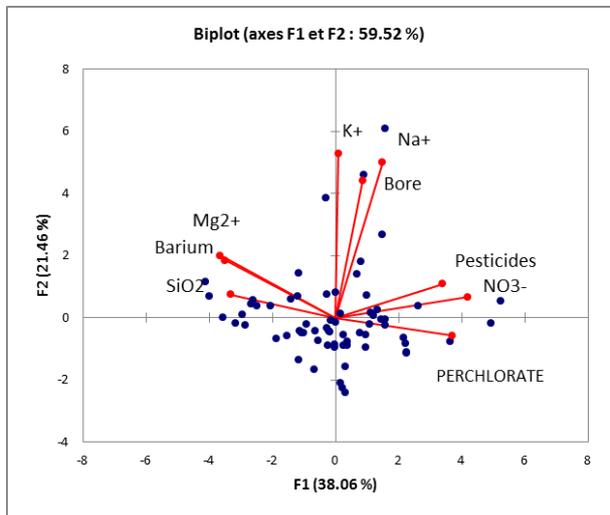


Illustration 49 : Espace des variables F1-F2-F3 de l'ACP ciblée sur les points sans anomalies de concentrations (67 individus) et sur les éléments chimiques les plus explicatifs (9 variables).

Ces espaces F1-F2 et F1-F3 créés à partir de 9 variables chimiques permettent de qualifier aisément les eaux des captages de l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron. L'illustration 50 révèle que les captages prélevés lors des deux campagnes de juillet 2013 et 2014 (= individus de l'ACP) s'organisent selon :

- L'impact des contaminations d'origine agricole représentées par les concentrations en nitrate et en pesticides,
- L'influence d'eaux urbaines et/ou industrielles identifiées à travers les concentrations élevées en bore, Na^+ et K^+ ,
- La protection vis-à-vis des activités anthropiques de surface et l'impact de la lithologie des roches encaissantes (silice et magnésium notamment).

Des captages apparaissent représentatifs d'un type spécifique d'eau. Leur nom est reporté sur le troisième graphique de l'illustration 50. Les forages communaux sous l'influence probable de l'assainissement et les ouvrages industriels (sucreries notamment) sont ainsi bien positionnés en positif sur l'axe F2. Il s'agit par exemple de la Sucrerie Soupes sur Loing, du forage Ury près du stade ou du forage communal de Gondreville par exemple. Les ouvrages localisés au sud-ouest du secteur d'étude, en tête du bassin d'alimentation de Nemours-Bourron, dans ou sous les formations des sables et argiles de Sologne sont corrélés négativement avec l'axe F1 et positivement avec l'axe F3. Les captages de Boiscommun, Vitry aux Loges, Beaune la Rolande et Mareau aux Bois sont très caractéristiques de ces eaux non influencées par les activités anthropiques. A l'opposé, corrélés positivement à l'axe F1, les puits de fermes et les captages AEP proches de l'exutoire de l'aquifère de Beauce sont caractéristiques des eaux souterraines influencées par les activités agricoles. Il s'agit par exemple du puits d'Arville, des puits de ferme Châtenoy et Gironville et des captages AEP de Chenou et de Châtenoy. Il est important de noter que ces ouvrages sont aussi caractérisés par de fortes concentrations en perchlorate, cet élément, comme il a déjà été précisé, participant de la même « signature » de type activité agricole.



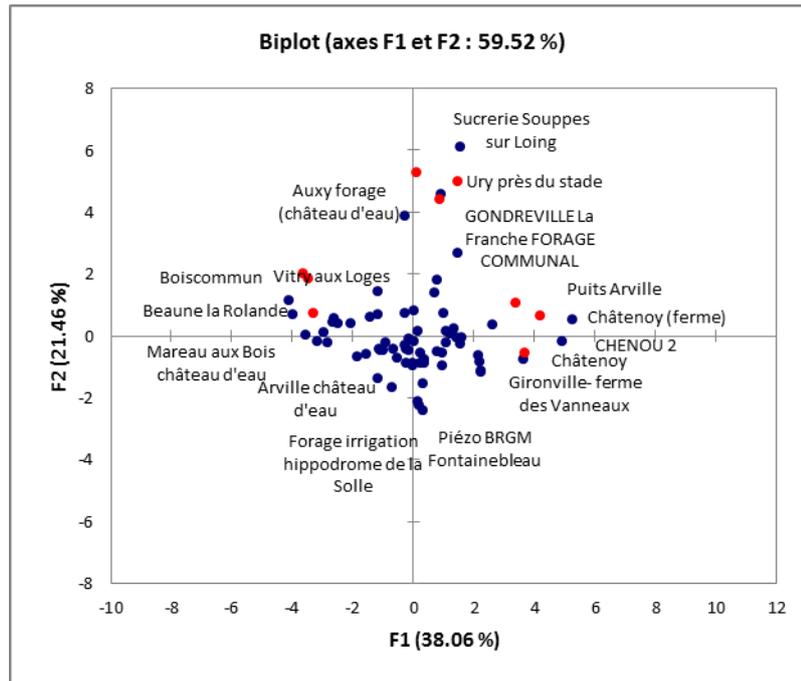


Illustration 50 : Espaces des individus F1-F2 et F1-F3 de l'ACP ciblée sur les points sans anomalies de concentrations (67 individus) et sur les éléments chimiques les plus explicatifs (9 variables).

L'espace des individus F1-F2 révèle enfin un petit groupe de points corrélés négativement à l'axe F2. Or les variables utilisées pour la construction de cette ACP ne permettent pas d'expliquer cette partie de l'espace. Ces points sont ceux localisés au nord de l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron, tel que le forage d'irrigation de l'hippodrome de la Solle et le piézomètre BRGM à Fontainebleau. Ces points montrent une signature chimique différente des autres ouvrages prélevés durant l'étude. Ils sont ainsi probablement soumis à une ou des pression(s) différente(s) de celles qui s'exercent sur l'ensemble de l'aire d'alimentation.

4.2.5. Suivis temporels, datations et rémanence de la pollution

- **Datation des eaux souterraines**

13 ouvrages en eaux souterraines ont été échantillonnés dans le but de dater les eaux par la méthode de l'analyse des CFC/SF6. Dater les eaux souterraines signifie déterminer l'âge de l'eau souterraine, c'est-à-dire le temps écoulé à partir du moment où l'eau devient souterraine, en d'autres termes, depuis son infiltration dans le sol à partir des précipitations ou depuis tout autre type d'eau de surface (rivières, lacs). Il existe plusieurs méthodes pour calculer ou estimer l'âge des eaux souterraines. Dans tous les cas de figure néanmoins, l'âge exact de l'eau ne peut être qu'estimé de sorte que l'on parlera d'âge « apparent » de l'eau. L'échantillon résulte en effet la plupart du temps d'un mélange de plusieurs eaux qui peuvent avoir une origine et une histoire dans le système aquifère différentes et donc un âge vrai différent. La méthode utilisée dans l'étude est basée sur l'utilisation de certains gaz CFC et SF6 produits industriellement au 20^{ème} siècle.

Les CFC (chlorofluorocarbones appelés également fréons) ne sont pas présents naturellement dans l'atmosphère. Leur première synthèse a été effectuée en 1928 mais ce n'est qu'au début des années 30 que leur commercialisation a commencé. Entre les années 1950 et 1960 ces gaz ont été largement diffusés et de nombreuses utilisations ont été développées. Les CFC

se sont alors diffusés dans l'atmosphère et l'hydrosphère. Les traceurs gazeux présents dans l'atmosphère passent la zone non saturée de l'aquifère selon un transport diffusif avant d'entrer dans l'eau souterraine sous forme de gaz dissous suivant la loi de Henry. La datation des eaux se base sur la comparaison des concentrations en gaz dissous dans les eaux souterraines et les chroniques de concentration des gaz dans l'atmosphère. Pour connaître la fonction d'entrée, c'est-à-dire le taux de traceur qui s'infiltré (dépendant du temps), des chroniques parfaitement connues car mesurées en routine à plusieurs stations localisées dans les hémisphères nord et sud sont utilisées. Le principe de datation des eaux souterraines par l'analyse des concentrations en CFC/SF6 est détaillé en annexe 5.

Commune	Lieu-dit	Traceurs utilisés	Age proposé			Niveau géol.
			Piston	Exp.	BM	
Chatenoy	EdP1	CFC12, SF6	1975-1980	non	70% 1980	CCL
Chevrainvilliers	EdP2	CFC11, CFC12, SF6	1968-1972	non	30-40% 1977	CCL
Fontainebleau irrigation	EdP3	CFC12, SF6	non	non	50% 1990	
Boissy-Cailles	EdP4	CFC11, CFC12, SF6	1968-1970	non	non	SF
La Joie	Diaclase 31	SF6	1985	91	impossible avec 1 traceur	Craie
La Joie	Forage 2	SF6	1984	107	impossible avec 1 traceur	Craie
Chaintreauville	CHAIN	SF6	1984	107	impossible avec 1 traceur	Craie
Auxy1		CFC11, CFC12, SF6	non	17-18	85-89% 2003	CBE
Gondreville		SF6	<1950			CCL
Les doyers		SF6	1985	91	impossible avec 1 traceur	Craie
Fay-Les-Nemours	Laveau	CFC11, CFC12, SF6	non	40-60	60% 1995	CCL
Amponville	AEP	CFC11, CFC12, SF6	<1950			CCL
Ury		tous	1979-1985	non	60-64% 1988	Cbrie ou CCL
Fontainebleau	Marlotte	tous	1998-2002	non	non	Cbrie

Illustration 51 : Résultats de l'estimation des âges apparents des eaux souterraines sur le secteur de Nemours-Bourron par l'analyse des CFC11, 12, 113 et SF6. Exp. : modèle exponentiel ; BM : modèle binary mixing (détail des modèles en annexe 5).

L'illustration 51 montre les résultats de la datation des eaux souterraines sur les 13 points sélectionnés sur l'aire d'alimentation de Nemours/Bourron. Plusieurs modèles d'écoulements des eaux au sein de l'aquifère sont utilisés pour estimer les âges apparents. D'une manière générale, le modèle « piston » est celui qui semble convenir le mieux à la nappe de Beauce. Dans la craie, les traceurs CFC n'ont pas pu être utilisés de sorte que l'estimation de l'âge apparent des eaux qui en résulte est moins fiable que pour les autres ouvrages où le signal apparaît non perturbé.

On distingue alors trois types d'âges apparents :

- 1) les eaux clairement anciennes (âges apparents < 1950) à Amponville et Gondreville localisés au centre-ouest du bassin dans les niveaux géologiques des calcaires de Château-Landon sous recouvrement des marnes vertes supragypseuses.

- 2) Les eaux d'âges apparents intermédiaires (entre 1970 et 1980) représentées par les captages de Chatenoy, Chevrainvillier et Boissy-aux-cailles qui captent les formations des calcaires de Château-Landon et des sables de fontainebleau non recouverts par les marnes supragypseuses.
- 3) Les eaux constituées d'un mélange à parts pratiquement égales d'eaux plutôt récentes (autour de 1990) et d'eaux anciennes arrivées dans le système avant 1950 (forages d'irrigation de Fontainebleau, d'Ury et de Fay-Les-Nemours).

Les analyses en CFC et SF6 révèlent que les eaux de la nappe de Beauce sont le résultat d'un mélange d'eaux anciennes entrées dans le système aquifère avant les années cinquante et d'eaux plus récentes infiltrées il y a une vingtaine d'années. De plus, l'analyse spatialisée de ces résultats permet de discriminer les secteurs de la nappe de Beauce potentiellement influencés par l'arrivée d'eaux récentes (zone de recharge), au centre du bassin des zones où les formations de recouvrement semblent limiter ou retarder les arrivées d'eaux de la surface.

- **Chronique d'évolution des concentrations en perchlorates aux exutoires**

Plusieurs points de prélèvements en eaux souterraines ont été suivis à pas de temps mensuel par EdP de septembre 2012 à mars 2015. La liste des points suivis à pas de temps mensuel est rappelée au chapitre 4.1.1. Parmi ces ouvrages, les captages de La Joie et de Chaintreauville apparaissent comme les plus impactés par la présence de perchlorate. Les chroniques mensuelles d'évolution des concentrations en perchlorate sur ces deux captages sont présentées sur l'illustration 52. La chronique piézométrique acquise sur la même période au piézomètre de Fontainebleau (nappe de l'Oligocène) est superposée aux deux chroniques précédentes.

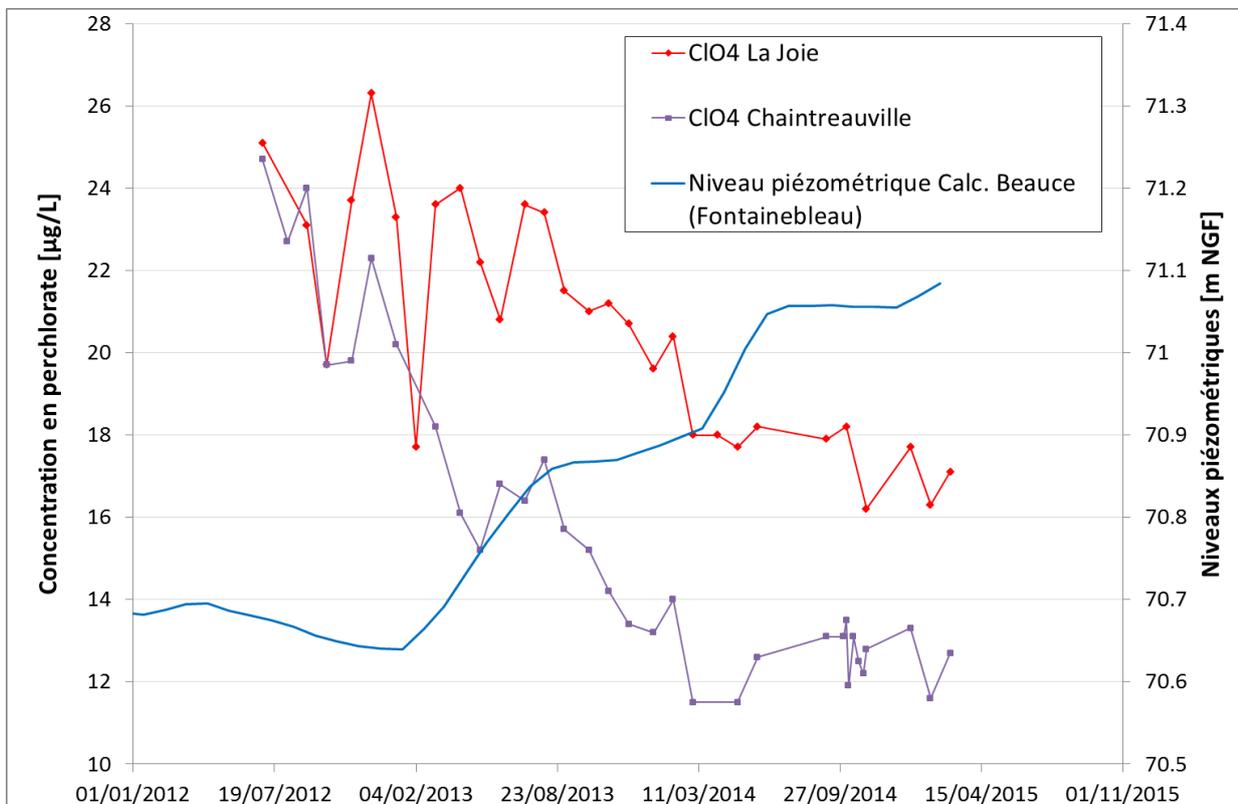


Illustration 52 : Suivi mensuel de l'évolution des concentrations en perchlorate aux captages de La Joie et de Chaintreauville du 3/09/2012 au 2/03/2015.

On constate une baisse relativement constante des concentrations à Chaintreauville du début de l'acquisition de la chronique jusqu'en mars 2014, suivie d'une stabilisation à une valeur de 12 µg/L environ. A La Joie, les concentrations ont fluctué dans une gamme de 18 à 26 µg/L jusqu'en septembre 2013, date à partir de laquelle une tendance à la baisse est amorcée. Les concentrations semblent néanmoins stabilisées autour de 17 µg/l depuis septembre 2014.

L'analyse croisée avec l'évolution des niveaux piézométriques est riche d'information sur le comportement temporel des perchlorates aux captages. D'une manière globale, on note une anti-corrélation entre l'évolution des niveaux piézométriques (qui traduisent l'évolution de la recharge de la nappe de Beauce) et l'évolution des concentrations en perchlorates dans l'aquifère. Ce schéma correspond à un comportement de type pollution diffuse ancienne avec des eaux de recharge récentes moins contaminées que les eaux préexistantes dans l'aquifère. L'arrivée d'eaux récentes dans le système, traduite par l'augmentation des niveaux piézométriques, provoque ainsi une dilution des perchlorates et donc une baisse des concentrations. Ce phénomène est généralement le signe d'une absence de stock de contaminants dans la zone non saturée car une montée du niveau piézométrique ne provoque pas leur remise en solution comme ce peut être le cas pour des polluants qui continuent à être émis en surface (nitrates par exemple). Ce comportement correspond donc à une pollution suffisamment ancienne pour que les perchlorates potentiellement présents dans la zone non saturée aient eu le temps d'être lessivés.

Ces observations excluent de fait une origine contemporaine de la pollution des eaux souterraines de Nemours/Bourron par les perchlorates mais sont plutôt le signe d'une émission diffuse, ancienne et aujourd'hui révolue. Ceci est cohérent avec les résultats de la datation des eaux souterraines. Les eaux les plus récentes dans les captages montrent en effet un âge de 20 à 30 ans qui pourrait correspondre au temps de transfert des eaux de recharge au sein de la zone non saturée et saturée de l'aquifère. Les eaux de recharge provoquant une baisse des concentrations en perchlorate, on peut estimer que la période d'émission des perchlorates est au moins antérieure à 30 ans. De plus, selon le schéma de fonctionnement décrit grâce au suivi temporel, les eaux préexistantes dans l'aquifère sont celles qui possèdent les concentrations en perchlorate les plus élevées, vestige de la période durant laquelle ils ont été émis de manière importante. Or les analyses en CFC/SF6 montrent que les eaux souterraines non influencées par l'arrivée d'eau récentes possèdent un âge apparent antérieur à 1950. Ces eaux ayant nécessairement été soumises à une pression anthropique il est possible de préciser **la période la plus probable d'émission des perchlorates sur l'aire d'alimentation de Nemours/Bourron avant 1950, durant la première moitié du XX^{ème} siècle.**

5. Hypothèses sur l'origine potentielle des perchlorates

La démarche appliquée durant l'étude pour identifier la ou les origines de la contamination des eaux souterraines par les perchlorates est une démarche pas à pas basée sur le test d'hypothèses. A chaque étape de la démarche, des données ont été collectées, des informations recherchées et des outils mobilisés afin de valider ou d'infirmer les hypothèses émises sur l'origine possible de la pollution. Cette démarche est résumée par l'illustration 53 dont chaque étape est détaillée dans les chapitres suivants.

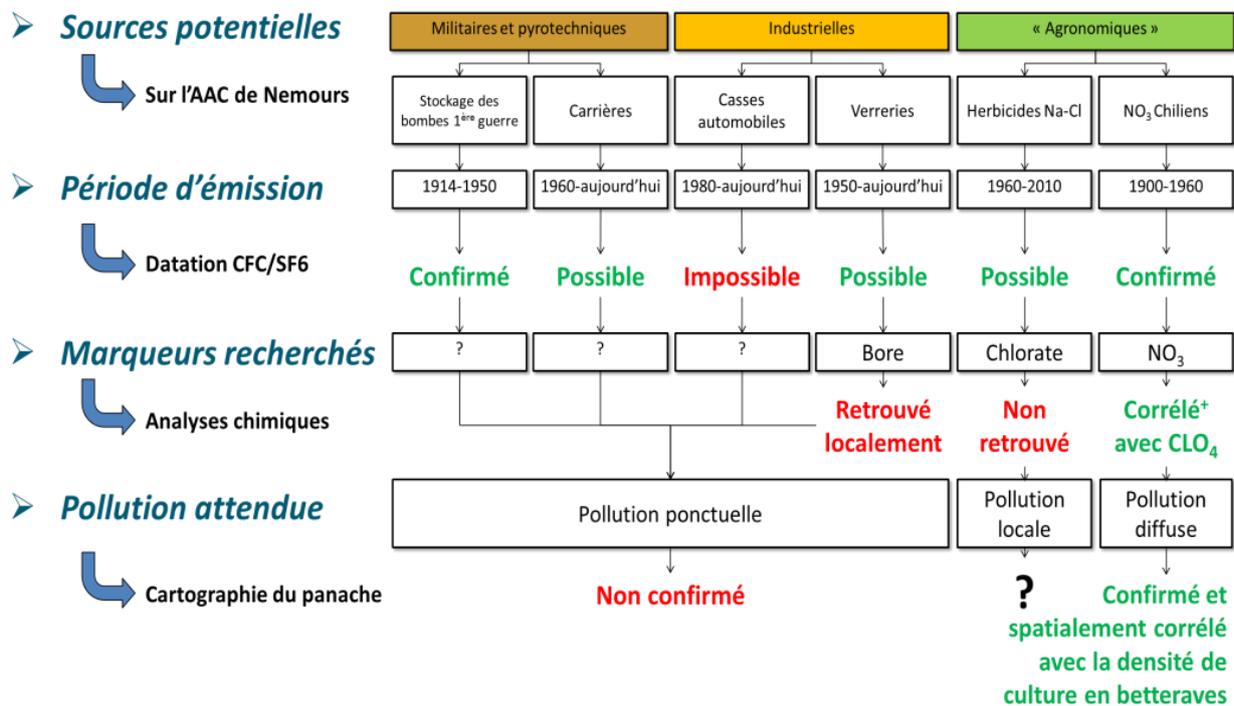


Illustration 53 : Test d'hypothèses mis en œuvre durant l'étude afin d'identifier l'origine des perchlorates sur l'AAC de Nemours-Bourron.

5.1. PRODUITS EXPLOSIFS MILITAIRES ET PYROTECHNIQUES

La première hypothèse pour expliquer la présence de perchlorates dans les eaux souterraines exploitées sur le secteur de Nemours-Bourron a été les activités militaires et pyrotechniques. Sur le secteur de l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron, quelques rares anciens sites de stockage d'obus et de détonateurs de la première guerre mondiale ont été identifiés via la consultation des archives départementales. Ces sites ont été inventoriés sur les communes de Buthier, La Chapelle-La-Reine, Larchant, Bourron-Marlotte et Souppes-sur-Loing. On peut estimer la période d'activité de ces sites entre 1914 et 1950 ce qui est cohérent avec la datation des eaux CFC/SF6. Ils représentent néanmoins des sources très ponctuelles de pollution des eaux par les perchlorates, localisées dans la partie nord du secteur d'étude. Or la cartographie du panache de pollution via les campagnes étendues d'analyses des perchlorates sur tout le secteur d'étude infirme l'hypothèse de sources ponctuelles de contamination. Le panache est en effet de type diffus et couvre une surface importante qui s'étend vers le sud bien au-delà des

rayons d'influences possibles des anciens sites de stockage de munition. Il en est de même pour l'apport hypothétique de perchlorates par l'utilisation d'explosifs dans les quelques carrières identifiées sur le secteur.

L'hypothèse d'une origine militaire ou pyrotechnique des perchlorates sur le secteur de Nemours-Bourron est donc écartée, principalement par la cartographie du panache non cohérente avec l'apparition de points chauds de pollution attendus pour ce type d'origine.

Il faut noter l'exception formée par l'auréole de pollution observée à Fontainebleau, au Nord de la zone d'étude. Le forage de l'hippodrome de la Solle et le piézomètre BRGM impactés par la présence de perchlorate ne se comportent pas chimiquement comme les autres forages du secteur d'étude (cf. résultats de l'ACP, espaces des individus, Illustration 50). Or, un ancien site militaire d'essai de tir d'artillerie a été identifié au nord de ces captages. Ce site de Fontainebleau, présenté sur l'Illustration 54, était l'un des 3 champs de tir de l'Armée française durant la période 1914-1918. Des munitions de la Grande Guerre y furent testées en grandeur réelle. Des stocks de munition au sud de Fontainebleau, proches des sites impactés sont tout à fait réalistes. Pour ces points particuliers, et à l'inverse de l'ensemble des autres ouvrages de l'AAC de Nemours-Bourron, l'hypothèse d'une origine militaire des perchlorates présents dans les eaux souterraines apparaît vraisemblable, d'autant plus qu'aucune autre activité industrielle ou agricole, historique ou contemporaine n'a été repérée sur le secteur (forêt de Fontainebleau). Néanmoins, seule la recherche de traceurs chimiques tels que des composés accompagnant les perchlorates dans les munitions de la première guerre et possédant les mêmes propriétés physico-chimiques permettrait de lever définitivement le doute sur l'origine de la pollution en ces points spécifiques.



Illustration 54 : Ancien site militaire d'essai de tir d'artillerie de Fontainebleau au nord de l'AAC de Nemours-Bourron.

5.2. SOURCES INDUSTRIELLES PONCTUELLES

Une autre source potentielle d'émission de perchlorates dans l'environnement est l'industrie à travers différentes activités listées en 3.1.1. L'inventaire réalisé sur le site d'étude révèle très

peu de sites susceptibles d'émettre des perchlorates. Il s'agit pour l'essentiel de casses automobiles (airbags) et des verreries. Les périodes d'activités des casses automobiles présentes sur le secteur sont trop récentes pour expliquer la présence de perchlorates comparées à l'âge apparent des eaux contaminées. Les verreries sont quant à elles en activité depuis les années 50 sur le secteur ce qui pourrait correspondre au caractère ancien de la pollution par les perchlorates. Néanmoins, cette industrie est connue pour rejeter des quantités importantes de bore qui constitue alors un excellent traceur de l'impact des verreries sur les eaux souterraines. Or on ne retrouve du bore en concentrations anormales que sur quelques points particuliers, en aval des sites de verrerie. De plus, à l'instar des sites militaires et des carrières, les sites industriels engendrent très généralement des pollutions de type ponctuelles qui ne sont pas observées sur le secteur de l'AAC de Nemours-Bourron. Ils sont de plus localisés en aval hydraulique du panache de pollution. Enfin, les sites inventoriés sont trop peu nombreux pour expliquer les concentrations observées. L'hypothèse industrielle est donc écartée pour expliquer l'origine des perchlorates sur l'AAC de Nemours-Bourron.

5.3. ORIGINE AGRONOMIQUE

La dernière hypothèse avancée pour expliquer la pollution par les perchlorates des eaux de la nappe de Beauce sur l'aire d'alimentation de Nemours/Bourron est une origine « agronomique ». Deux vecteurs potentiels ont été identifiés sur le secteur d'étude :

- Les herbicides à base de chlorate de soude ;
- Les nitrates chiliens.

Les herbicides à base de chlorate de soude ont été utilisés essentiellement pour l'entretien des voiries (routières et ferrées) ou le désherbage des fossés par exemple. Son action d'herbicide total a en effet limité son utilisation à des fins agricoles. Les premières utilisations de chlorate de soude remontent aux années 60 et ont perduré jusqu'en 2010 date de son interdiction. Cette période d'utilisation, bien que relativement récente, n'est pas en totale incohérence avec les âges apparents des eaux estimés par les CFC/SF6. En revanche, le chlorate de soude, s'il contient des perchlorates sous forme d'impuretés est surtout constitué d'ions chlorate ClO_3^- aux propriétés de mobilité sensiblement identiques à celles des perchlorates. Or, aucune trace de chlorate n'a été quantifiée sur les points échantillonnés lors des deux campagnes d'analyse, ni sur les points à fortes concentrations en perchlorates, ni sur les autres. Bien que les limites de quantification des chlorates utilisées dans l'étude aient été un peu élevées (25 $\mu\text{g/L}$), l'absence totale de ces ions, notamment sur les points où les concentrations en perchlorate étaient supérieures à 20 $\mu\text{g/L}$, est un fort indice incitant à rejeter l'hypothèse du chlorate de soude comme source de pollution des eaux souterraines de l'AAC de Nemours-Bourron par les perchlorates. D'autre part, si ce vecteur de contamination était à privilégier, la totalité du territoire national serait probablement affecté par la problématique « perchlorates » et les zones urbaines et périurbaines seraient plus largement impactées que les zones rurales (puisque plus soumises à des applications). Or, ceci n'a pas semblé être le cas dans les études nationales (les contaminations sont soit localisées à proximité de zones émettrices, soit présentes de manière diffuse notamment sur les secteurs du nord de la France et de la Beauce notamment). Rappelons d'autre part que la zone d'étude est très largement rurale, voire forestière pour la partie de l'AAC des captages de Bourron, et donc ayant été peu susceptible à recevoir de grandes quantités de perchlorates de manière diffuse via ce type d'application.

L'autre source « agronomique » potentielle de perchlorate est l'utilisation d'engrais azotés chiliens pour la culture du blé et surtout de la betterave durant la première moitié du XX^{ème} siècle. A l'aide d'outils isotopiques, Bohlke et al. (2009) ont montré que les engrais azotés chiliens étaient une source non négligeable de contamination par les ions perchlorates des

eaux souterraines. Plus précisément, ces auteurs ont montré que des eaux souterraines âgées de plus de 20 ans, dans la région de Long Island (New York, USA), contenaient des perchlorates provenant d'engrais chiliens. La concentration en ClO_4^- ainsi que le ratio $\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-$ augmentaient dans les eaux souterraines les plus âgées, ce qui serait lié à la diminution, au cours du XX^{ème} siècle, de l'application des engrais chiliens et/ou la diminution de la concentration en ClO_4^- dans les engrais chiliens. Ces auteurs concluent en proposant que les mêmes tendances puissent se retrouver dans les pays, comme la France, où des engrais azotés chiliens ont été appliqués comme fertilisants au cours du XIX^{ème} et XX^{ème} siècle.

En effet, comme développé au chapitre 3.2.3, la région de Nemours-Bourron, réputée pour sa culture des betteraves sucrières et plus largement pour être une région de grandes cultures, a été une importatrice et utilisatrice massive des nitrates de soude du Chili (Illustration 55). Les nitrates chiliens (= caliches) ont ainsi été massivement utilisés de 1900 à 1950/60 en France, ce qui est cohérent avec les datations effectuées sur les eaux souterraines du secteur d'étude. De plus, l'analyse en composante principale des éléments chimiques a montré une forte corrélation entre les perchlorates et les nitrates, dont l'origine est très vraisemblablement agricole.



Illustration 55 : Signes de l'utilisation des nitrates chiliens en France pour la culture de la betterave avec, à gauche, une affiche datée de 1920 et, à droite, deux extraits d'un reportage cinématographique daté de 1929 (source ina.fr).

Les chroniques longues de concentrations en nitrate disponibles sur le secteur d'étude montrent en effet que, dès les années 20 et l'avènement de l'amendement artificiel des terres arables, les valeurs dépassaient en certains points 30 mg/L de NO_3^- , soit des valeurs non naturelles (Illustration 56). Les sources de la Voulzie (ex : Vicomté et Bassin), situées en Seine et Marne au droit de la nappe du Champigny (nappe karstique) et sur un secteur de grandes cultures, montraient également à la même époque des concentrations proches de 25 mg/l. A contrario, les mesures de concentration en nitrates des sources d'aires d'alimentation de captage où l'élevage était encore très présent jusqu'à récemment (Cerilly ou Cochepies par exemple) montraient, toujours à cette même époque, des concentrations en nitrates proches

des 10 mg/l. Ces données historiques montreraient donc une intensification de l'agriculture grâce aux engrais sur les secteurs du Champigny et de la Beauce très précoce, dès le début du XX^{ème} siècle. A noter qu'une première impulsion de cette intensification aurait pu se produire dès les premières années du XX^{ème} siècle voir dès la fin du XIX^{ème}, les premières mesures en nitrates des sources de la Joie et de Chaintréauville montrant des concentrations en nitrates autour de 15-20 mg/l mais bien inférieures à 30 mg/l, en prenant en compte que les temps de transfert sur la Beauce sont de plusieurs dizaines d'années. Cependant, la fiabilité des toutes premières mesures (1900-1903) n'a pu être vérifiée avec exactitude.

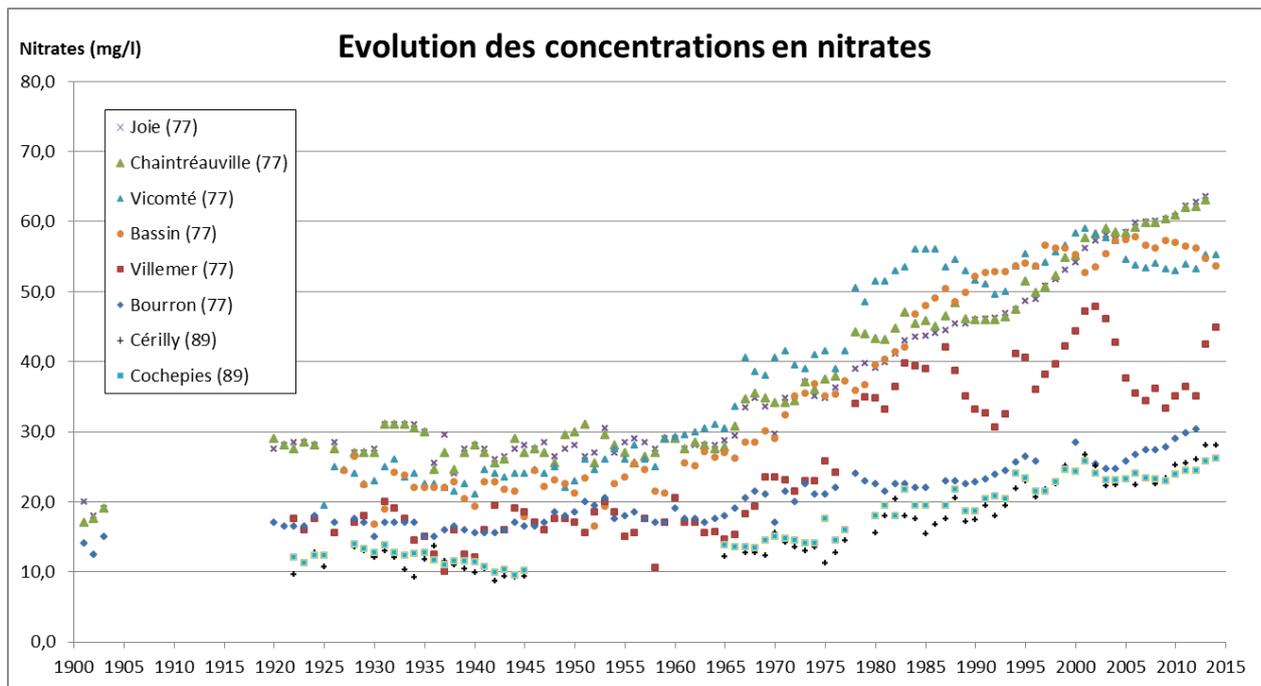


Illustration 56 : Evolution des concentrations en nitrates annuelles pour quelques sources gérées par Eau de Paris

La corrélation positive entre les nitrates et les perchlorates a aussi été observée par le bureau d'étude « Eau & Industrie » qui a mené, pour le compte de l'ARS Centre et en parallèle à la présente étude (2014), une recherche des origines possibles du marquage en perchlorates sur des captages en eaux souterraines dans les départements du Loiret (45) et de l'Eure-et-Loir (28). Le comportement de type « pollution diffuse agricole » des perchlorates est aussi confirmé par la corrélation positive avec les concentrations en pesticides dont l'origine, sur la zone d'étude, est majoritairement agricole. **Les nitrates de soude du Chili utilisés notamment pour la culture du blé et de la betterave durant la première moitié du XX^{ème} siècle apparaissent donc comme l'origine la plus probable des perchlorates observés aujourd'hui sur l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron.**

Suivant cette hypothèse, les zones de plus forte application de nitrate de soude du Chili durant la première moitié du XX^{ème} siècle ont été estimées à partir de la cartographie des parcelles agricoles aujourd'hui cultivées en betteraves. Le Registre Parcellaire Graphique Agricole 2013 (RPGA, 2013 ; <http://www.geoportail.gouv.fr/accueil>) a été consulté afin de localiser sur le secteur d'étude les parcelles agricoles favorables à l'utilisation massive d'engrais chilien (Illustration 57). Les sucreries et coopératives sucrières en activité sur le secteur ont aussi été localisées sur l'illustration 57. Leur situation est un bon indicateur de la densité de parcelles de betteraves présentes aux alentours. Celles-ci sont aujourd'hui principalement localisées au centre de l'aire d'alimentation des captages de Nemours-Bourron. Aussi, afin d'avoir une image

plus intégrée et spatialisée de la densité des cultures de betteraves, le pourcentage de surface de chaque commune du secteur occupée par ces cultures a été calculé. Les communes ont ensuite été classées en 4 classes suivant si la part de leur surface occupée par la betterave est 1) nulle, 2) comprise entre 0,1 et 5 %, 3) comprise entre 5 et 10 % ou 4) supérieure à 10 %. Le résultat de ce calcul est présenté en Illustration 57. Cette représentation facilite la lecture des secteurs qui ont, *a priori*, étaient le plus amendé en nitrate de soude du Chili durant la première moitié du XX^{ème} siècle.

En superposant la carte de densité de culture de la betterave avec le panache de pollution des eaux souterraines par les perchlorates comme présenté sur l'illustration 58, on constate que les zones de plus fortes concentrations en perchlorates correspondent à celles de plus fortes densités en betterave toutefois décalées d'environ 5 km vers l'aval hydraulique de la nappe de Beauce. La forme du panache telle que dessinée grâce aux analyses faites durant les deux campagnes de juillet 2013 et 2014 corrobore donc aussi l'hypothèse des nitrates chiliens.

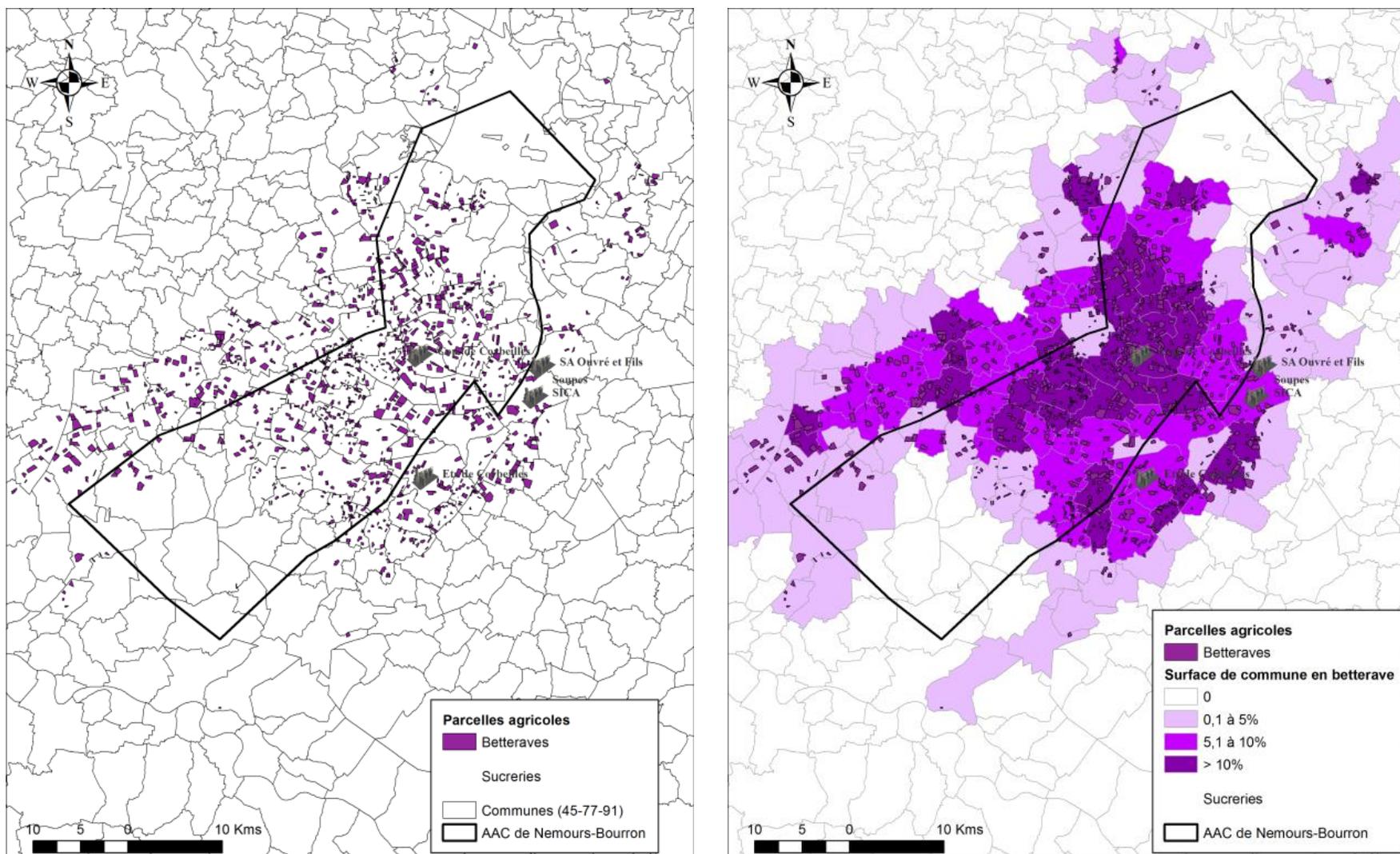


Illustration 57 : A gauche : localisation des parcelles de betteraves et des sucreries sur l'aire d'alimentation des captages de Nemours-Bourron (source RPGA 2013) ; à droite : Part (en % de la surface) des communes de l'aire d'alimentation des captages de Nemours-Bourron actuellement occupée par des parcelles de betteraves.

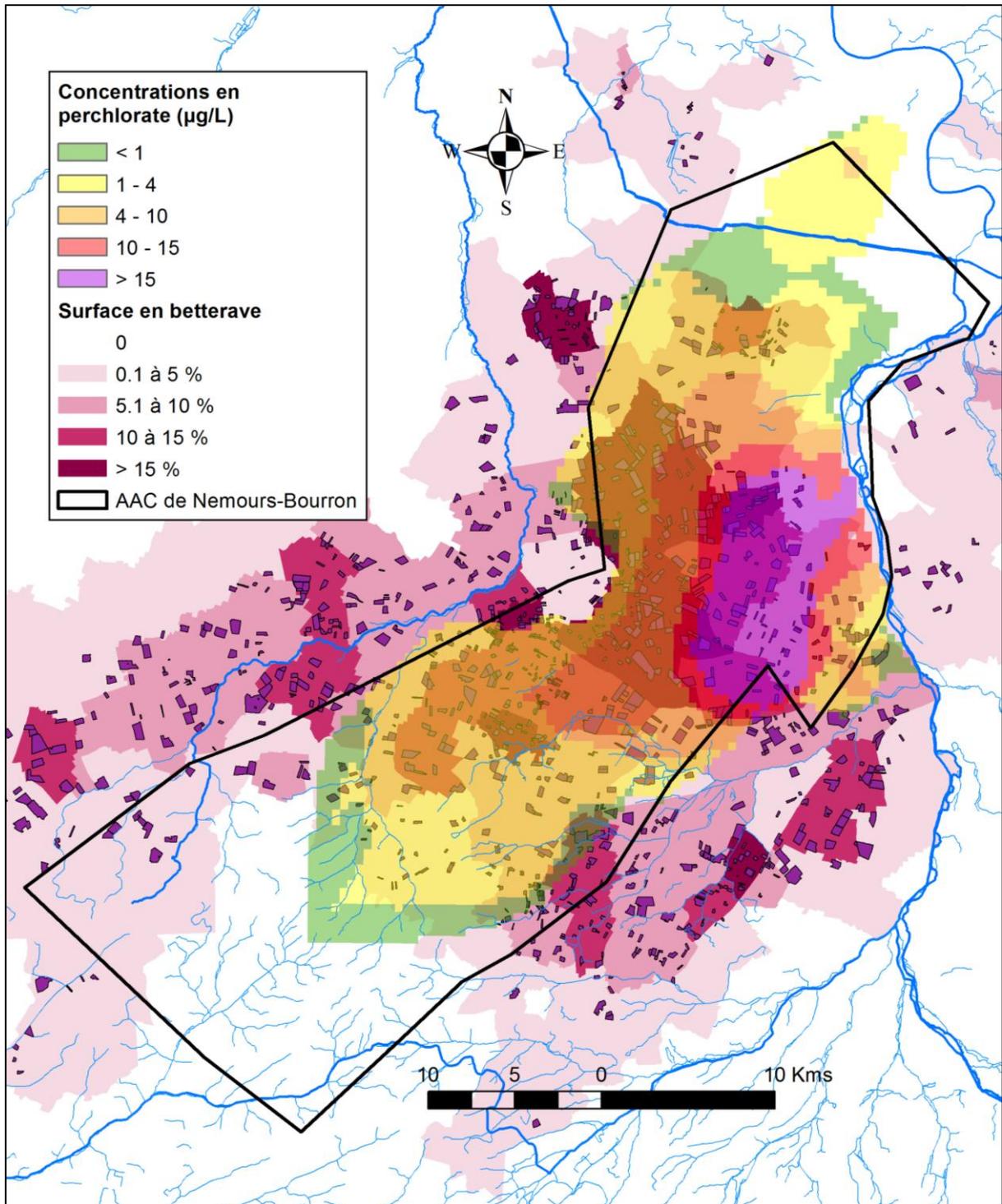


Illustration 58 : Superposition de la carte de densité de culture de betterave en 2013 avec le panache de pollution des eaux souterraines par les perchlorates sur le secteur de l'AAC de Nemours-Bourron.

5.4. ESSAI DE BILAN ET ESTIMATION DE LA REMANENCE DE LA POLLUTION A L'EXUTOIRE DE LA NAPPE DE BEAUCE

5.4.1. Estimation des émissions agricoles

Si l'on se réfère à l'article de Urbansky et al. (2001), 1 g de nitrate chilien contient 0,5 à 2 mg de perchlorates, soit 0,05 à 0,2 %. Or les doses de nitrate chilien appliquées sur la betterave étaient de 200 à 800 kgNO₃/ha. D'autre part, les betteraves étaient probablement cultivées en rotation avec d'autres cultures (ex : betterave/blé/orge ; betterave/pomme de terre/blé...) qui pouvaient également recevoir des engrais chiliens. D'après Gariola (1925) et Gariola (1933) des doses de l'ordre de 100 à 200 kg de nitrates chiliens pour le blé, 250 à 400 kg pour la pomme de terre, 375 kg pour les carottes et 150 kg sur l'avoine pouvaient effectivement être appliquées par hectare. A noter que ces doses de nitrates chiliens venaient en complément de superphosphate, de chlorure de potassium et de fumier.

Autrement dit, en considérant l'ensemble d'une rotation et en faisant l'hypothèse que les agriculteurs utilisaient également des nitrates chiliens sur les autres cultures faisant partie de la rotation (Gariola, 1925 ; Gariola, 1933), les champs au droit desquels de la betterave était cultivée pouvaient recevoir par an, l'équivalent d'une cinquantaine de grammes à près d'un kilo de perchlorate par hectare (on prendra 100 gClO₄/ha/an pour la fourchette relativement basse et 200 gClO₄/ha/an pour le calcul de la fourchette relativement haute). Même s'ils pouvaient être appliqués de manière significative sur différents types de cultures et donc sur des parcelles non cultivées en betteraves, les nitrates chiliens étaient prioritairement appliqués sur le blé et plus encore sur les betteraves (cultures parmi les plus rentables économiquement et encouragées par l'état au début du XX^{ème} siècle). Les doses sur ces dernières étant parmi les plus élevées voire les plus élevées, la betterave étant une culture majeure de ce territoire et, devant les lacunes en termes de données d'application en nitrates chiliens sur les autres cultures, on se basera essentiellement sur le territoire où des betteraves étaient cultivées, que l'on considèrera en rotation avec le blé. Bien que la zone prise en compte sera sous-évaluée en termes de surface, elle permettra en revanche de mieux rendre compte des zones sur lesquelles des applications importantes de nitrates chiliens ont pu être épandus.

➤ Calcul de la concentration en perchlorates de la lame drainante

Les ions perchlorates ne se dégradant quasiment pas dans les eaux de la nappe de Beauce (présence de nitrate – accepteur d'électrons – en concentrations excédentaires), une large part des perchlorates émis sont très probablement restés dans l'environnement (modulo les perchlorates potentiellement assimilés par les cultures, processus qui reste encore inconnu à l'heure actuelle) et ont migré vers les eaux souterraines dissout dans les eaux d'infiltration.

La recharge de la nappe de Beauce est estimée autour de 145 mm (cf. fiche de caractérisation initiale de la masse d'eau souterraine 4092 – « calcaires tertiaires libres et craie sénonienne de Beauce »⁴). Cependant, on note une importante variabilité spatiale en fonction de l'hétérogénéité spatiale des épisodes pluvieux, des types et de l'occupation de sol ainsi qu'une importante variabilité inter-annuelle de l'infiltration efficace.

⁴ <http://sigessn.brgm.fr/IMG/pdf/4092-caracterisation.pdf>

Une estimation de la concentration moyenne en perchlorates de la lame drainante est donnée en illustration 59. Il s'agit des concentrations en perchlorates de la lame d'eau se déplaçant dans la zone non saturée avant dilution par les eaux de l'aquifère.

	Cycle relativement sec : lame drainante de 100 mm	Cycle moyen : lame drainante de 145 mm	Cycle relativement humide : lame drainante de 200 mm
Fourchette basse (apport de 100 gClO ₄ /ha/an)	100 µg/l	69 µg/l	50 µg/l
Fourchette haute (apport de 200 gClO ₄ /ha/an)	200 µg/l	138 µg/l	100 µg/l

illustration 59 : Concentration en perchlorate de la lame d'eau en fonction des pluies efficaces et des hypothèses d'apports de nitrates chiliens à l'hectare

Suivant les hypothèses prises en compte, les concentrations évoluent entre 50 et 200 µg/l. En tenant compte des années d'utilisation et de la dilution opérée par les eaux d'infiltration non chargées en perchlorate après les années quarante (le nitrate chilien a été alors remplacés par du nitrate synthétique ne contenant pas de perchlorate, les entrées en perchlorate restantes étant dues à l'irrigation qui peut permettre une recirculation des ions perchlorates dans la zone non saturée), ces estimations semblent cohérentes avec les concentrations retrouvées sur la zone d'étude.

➤ **Estimation des quantités de perchlorates émises via l'agriculture**

La masse de perchlorate émis sur l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron par le biais de l'utilisation des engrais nitrates chiliens peut être calculée en estimant la surface sur laquelle ils ont été épandus et la durée pendant laquelle ils ont été utilisés. La surface de parcelles cultivées en betterave sur l'aire d'alimentation de Nemours-Bourron est aujourd'hui de 7000 ha environ. Bien qu'il soit probablement en dessous de la réalité historique (les surfaces cultivées en betterave étaient plus importantes au début du XX^{ème} qu'actuellement⁵ en Seine et Marne), ce chiffre peut être repris pour estimer la surface probable de parcelles cultivées en betterave au début du siècle dernier. De plus, la durée d'utilisation massive de nitrate de soude du chili peut être estimée entre 30 et 40 ans, de 1900/1910 à 1940, en gardant à l'esprit que de nombreux champs expérimentaux existaient en Beauce dans les années 1880s (Gariola, 1925 et 1933) et que le nitrate chilien a continué à être utilisé dans une moindre mesure après 1940. A partir de ces hypothèses, **la masse de perchlorate émis via l'utilisation de nitrate chilien peut être estimée entre 20 et 60 tonnes sur la période 1900/1910-1940.**

Fourchette basse : 7000 ha * 0,1 kgClO₄/ha/an * 30 ans = 21 tonnes

Fourchette haute : 7000 ha * 0,2 kgClO₄/ha/an * 40 ans = 56 tonnes

Le stock de perchlorate présent dans l'aquifère a déjà été estimé à 7,5 tonnes environ au chapitre 4.2.3. Le stock estimé via le calcul du volume du panache apparaît ainsi cohérent (même ordre de grandeur) avec l'estimation de la masse de perchlorates apportée via l'utilisation ancienne des nitrates chiliens.

⁵ En 1953, 38 000 ha étaient cultivés en betterave en Seine et Marne contre 27 465ha en 2012 (<http://archives.seine-et-marne.fr/betterave-industrie-sucriere>)

5.4.2. Evaluation de la durée de la contamination en perchlorates

➤ A - Remarques préalables

Sans l'utilisation d'un modèle hydrogéologique (non prévu dans cette étude), deux méthodes complémentaires peuvent être utilisées pour estimer la durée de la contamination en perchlorate aux captages, l'une basée sur l'estimation des flux de perchlorate aux exutoires, l'autre basée sur les vitesses d'écoulement de la nappe et donc du déplacement du panache de contaminants. Il est évident que chacune des méthodes comportent de nombreuses incertitudes ou biais :

- L'approche en termes de flux donne un résultat « global » de vidange de la masse de perchlorate dans l'aquifère. Cependant, les concentrations en perchlorate au sein de la nappe sont très hétérogènes tout comme les vitesses d'écoulement, les flux de sortie évoluent et sont fortement impactés par les effets climatiques. En parallèle, au fur et à mesure que la nappe se vidange, elle est réalimentée par les eaux de la zone non saturée. Par ailleurs, tous les exutoires ne sont pas connus ou peuvent être diffus et d'autres prélèvements pour l'AEP, l'irrigation ou les activités industrielles existent. **Enfin, dans l'ensemble, si l'on considère un flux constant équivalent à l'actuel, la période de contamination au droit des captages sera nécessairement sous-estimée puisque les concentrations sont amenées à diminuer progressivement** vue la carte des iso-concentrations en perchlorates de l'aquifère (les premiers kilomètres autour des captages de Nemours sont ceux qui sont les plus impactés, les concentrations diminuent ensuite progressivement de l'aval vers l'amont de l'AAC).
- L'approche utilisant les vitesses d'écoulement est quant à elle fortement dépendante du niveau de précision des cartes piézométriques, de la climatologie (les vitesses varient en fonction des périodes hautes et basses eaux de la nappe), de la perméabilité prise en compte (très variable spatialement et en profondeur), de la zone de calcul du gradient hydraulique (la vitesse d'écoulement n'est pas homogène sur l'ensemble de la zone d'étude). Globalement, les vitesses d'écoulement étant assez faibles pour ce type de nappe (la nappe de Beauce est un multicouches pouvant être considéré sur la zone d'étude comme un milieu continu), **les estimations des temps de transfert peuvent surestimer la période de contamination pendant laquelle les concentrations en perchlorate risquent d'être supérieures à 4 µg/l si l'on ne tient pas compte de l'effet dilution par les eaux de recharge.**

Pour les deux approches, l'atténuation via l'effet dilution par les eaux de recharge post 1940s-1950s (c'est-à-dire depuis la fin de l'application du nitrate chilien) dans les zones non irriguées doit être prise en compte pour compléter la réponse à la question de la durée de la contamination. En revanche, il apparaît difficile d'estimer aisément les effets probable de recirculation des perchlorates dans la zone non saturée via l'irrigation ou encore la possibilité qu'il puisse exister dans la zone non saturée des réserves de perchlorate issues des utilisations anciennes de nitrate chilien (même si cette dernière possibilité peut être globalement écartée à l'échelle des exutoires puisque la remontée du niveau piézométrique de la nappe de Beauce a engendré une diminution des concentrations au droit des captages de Nemours notamment, marquant l'absence de stock de perchlorates dans la zone non saturée, cf. chapitre 4.2.5).

➤ B - Evaluation du flux de perchlorates à l'exutoire de la nappe (cas AAC La Joie/Chaintreauville)

Le flux de perchlorate à l'exutoire de la nappe de Beauce sur l'AAC de La Joie/Chaintreauville peut être calculé comme suit :

$$\text{Flux} = Q \times C$$

avec Q le débit à l'exutoire en m^3/j

C la concentration en perchlorates des eaux à l'exutoire estimée à $15 \mu\text{g}/\text{l} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ kg}/\text{m}^3$ (on prendrait cette hypothèse pour l'ensemble des eaux à l'exutoire, concentration actuellement mesurée sur les sources de La Joie et de Chaintreauville)

Il est possible de calculer le débit à l'exutoire en utilisant la formule suivante :

$$Q = K \times J \times S$$

avec K = perméabilité moyenne (m/s) difficile à estimer dans le cas d'un aquifère multicouche tel que la nappe de Beauce. D'après le modèle Hydroexpert (2004), dans les calcaires d'Étampes $K = 10^{-4}$ à 10^{-3} m/s, dans les calcaires éocènes : $K = 10^{-4}$ à 10^{-3} m/s et dans la craie : $K = 10^{-5}$ à 10^{-3} m/s. En revanche, il n'existe pas de valeur pour les sables de fontainebleau considérés comme moins perméables que le calcaire d'étampes. Ainsi pour l'estimation du flux, on prendra $10^{-4} \text{ m/s} < K < 10^{-3} \text{ m/s}$

J = gradient hydraulique = différence de charge hydraulique / longueur ; calculée à partir de la carte piézométrique de la nappe de Beauce $(100 - 60) / 35000 = 0,0011$

S = surface de l'exutoire estimée à partir du schéma conceptuel de l'aquifère présenté en Illustration 45 soit $(10 \times 6000) + (10 \times 8000) = 140\,000 \text{ m}^2$

$$C = 15 \mu\text{g}/\text{l} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ kg}/\text{m}^3$$

Considérant les approximations nécessaires à la réalisation du calcul, un flux minimum et un flux maximum sont calculés à l'exutoire :

- Fourchette basse ($K = 10^{-4}$ m/s)

$$\text{Flux} = 0,0001 \times 0,0011 \times 140000 \times 0,000015 = 2,31 \times 10^{-7} \text{ kgClO}_4/\text{s}$$

Soit : 7,3 kgClO₄/an

- Fourchette haute ($K = 10^{-3}$ m/s)

$$\text{Flux} = 0,001 \times 0,0011 \times 140000 \times 0,000015 = 2,31 \times 10^{-6} \text{ kgClO}_4/\text{s}$$

Soit : 73 kgClO₄/an

Cependant, de grandes incertitudes entachent ce calcul : les chiffres de perméabilité disponibles pour la nappe de Beauce varient d'un ordre de grandeur, le gradient hydraulique est estimé à partir des cartes piézométriques qui diffèrent grandement entre les hautes et les basses eaux ainsi qu'en fonction des dates de mesure des niveaux piézométriques (1994 et 2002), et la surface à l'exutoire est une donnée très difficile à estimer. Aussi, ces valeurs sont-elles données à titre indicatif uniquement. Pour la partie de l'AAC des sources de Bourron, les calculs ne sont pas présentés car les incertitudes sont encore plus élevées (piézométrie, surface d'exutoire etc...).

➤ **C - Evaluation du flux de perchlorates aux sources**

Il a été choisi dans un deuxième temps d'estimer le flux sortant de la nappe à partir des données disponibles pour les principales sources de la nappe exploitée : Chaintreauville, La Joie et Bourron. Ces sources ou groupes de sources (Bourron) sont les sources majeures de la rive Ouest de la vallée du Loing pour la zone d'étude et leurs débits sont suivis depuis près d'un siècle. Elles peuvent donc déjà donner une idée des flux de perchlorates à l'exutoire de la nappe.

- Débit moyen Chaintreauville⁶ = 234 l/s (soit 20217m³/j)
- Débit moyen La Joie = 180 l/s (soit 15552 m³/j)
- Débit moyen Bourron = 251 l/s (soit 21686 m³/j) (attention une petite partie de l'AAC Bourron peut être alimentée par le secteur sud du Loing suivant les conditions hydrologiques – soit en dehors de la zone d'étude)

- **AAC de La Joie/Chaintreauville**

En considérant que l'exutoire principal de la nappe pour l'Aire d'Alimentation des Captages de la Joie/Chaintreauville n'est constitué que par les sources de la Joie/Chaintreauville (hypothèse basse de calcul cependant les autres émergences de la nappe de Beauce dans la vallée du Loing sont assez diffuses et inconnues, les prélèvements AEP sur l'aval de l'AAC peuvent être négligés au regard du débit des sources de la Joie/chaintreauville et une partie des perchlorates prélevés de l'eau d'irrigation opère un nouveau cycle de transfère dans la Zone Non Saturée) avec un débit moyen calculé de 414 l/s (addition du débit moyen de la Joie + Chaintreauville) et que les concentrations en sortie sont en moyenne de 15 µg/l (théoriquement en décroissance) alors le flux de perchlorate en sortie d'aquifère peut être estimé de la sorte :

Flux de ClO₄ à La Joie/Chaintreauville : $0,414 \times 0,000015 = 0,00000621$ kg/ClO₄/sec

Soit : 195 kg de perchlorates évacués par an.

Pour rappel, cette estimation est celle qui rend compte de la situation 2015 en termes de flux. Les premières mesures en 2012 montraient des concentrations en perchlorates de l'ordre de 25µg/l sur les ressources en eau brute de La Joie et de Chaintreauville pour un débit respectif de 130 et 167l/s, soit un flux total estimé de 234kg de perchlorates évacués par an. Cependant, les concentrations ont diminué dès la fin de 2012 pour se stabiliser autour de 15µg/l suite à la remontée de nappe due au cycle climatique humide 2012-2014 (17µg/l sur la Joie et 13µg/l sur Chaintreauville). En mars 2015, le débit de la source de la Joie était de 163l/s et sa concentration en perchlorates de 17µg/l, et le débit de la source de Chaintreauville était de 202l/s et sa concentration en perchlorates de 13µg/l. En termes de flux total pour les deux sources, le flux de perchlorates s'élevait alors à 170kg/an.

Compte tenu de ces incertitudes, une quantité comprise entre 100 et 300 kg de perchlorate est drainée chaque année à l'exutoire du bassin d'alimentation des captages de Nemours. Considérant un stock de 6,5 tonnes de perchlorates encore présent dans l'aquifère (AAC La Joie-Chaintreauville), **la rémanence de la pollution aux captages en eau potable peut être estimée entre 22 et 65 ans**. Ces chiffres sont cohérents avec le décalage actuel du panache de 5 km environ par rapport à la zone la plus probable de forte émission (Illustration 58). Ce décalage indique une vitesse de migration d'environ 100 m/an. Ainsi, en considérant que l'arrêt

⁶ Les débits des sources de Chaintreauville, La Joie et Bourron sont mesurés depuis au moins 1908, ce qui a permis d'établir une moyenne sur plus d'un siècle.

de l'utilisation des nitrates chiliens date d'au moins 50 ans, la durée nécessaire à faire migrer 10 km de panache est d'environ 100 ans.

Il est à noter toutefois qu'il subsiste des incertitudes sur ce calcul, à la fois sur l'estimation du débit global des exutoires potentiels et sur la concentration moyenne de perchlorate dans l'aquifère. D'autre part, ce calcul ne prend pas en compte une diminution asymptotique des concentrations de l'aquifère, qui sera forcément constatée au droit des sources, au vue des temps et modes de transferts caractérisant cette nappe. Les résultats via cette méthode sous estiment donc la durée de contamination et le temps de drainage des ions perchlorates contenus dans la nappe (pour une concentration finale tendant vers l'absence de perchlorate).

- **AAC de Bourron (partie nord-ouest)**

Pour ce secteur, les incertitudes concernant les exutoires au droit du Loing sont encore plus importantes (pour rappel, dans la vallée du Loing, le Loing draine la nappe). D'autre part, une partie du débit des sources de Bourron est susceptible de provenir du sud du Loing, soit en dehors de la zone d'étude (des traçages par le passé ont montré des relations entre le Lunain et les sources de Bourron suivant certaines conditions hydrologiques). Cependant, en émettant les mêmes hypothèses que dans le cas précédent :

Flux de ClO_4 à Bourron : $0,251 \times 0,000006 = 0,000001506 \text{ kg/ClO}_4/\text{sec}$

Soit : 47 kg de perchlorates évacués par an.

Pour ces sources, les concentrations en perchlorates évoluent entre 5 et 7 $\mu\text{g/l}$ depuis 2012. Compte tenu des incertitudes, du stock estimé à 1 tonne sur ce secteur et de la diminution progressive du flux, entre 30 et 60 kg environ de perchlorate sont drainés chaque année (pour des concentrations moyennes de 4 et 8 $\mu\text{g/l}$ respectivement). **La rémanence de la pollution aux captages de Bourron peut être estimée entre 15 et 30 ans.**

Pour les mêmes raisons que sur l'AAC de La Joie/Chaintreauville, les résultats fournis sous estiment très probablement la durée de présence de perchlorate quantifiable dans la nappe.

➤ **D-Approche via la vitesse de migration**

- **AAC de La Joie/Chaintreauville**

La vitesse latérale d'écoulement au sein de la nappe de Beauce (c'est-à-dire en zone saturée) peut être estimée entre quelques mètres par an à quelques centaines de mètres par an suivant les valeurs de perméabilité prises en compte, les zones étudiées et les cartes piézométriques disponibles

D'après l'illustration 46, la zone de concentration en perchlorate $>15 \mu\text{g/l}$ se situe entre 0 et 14 km des captages de Nemours. Pour une vitesse en zone saturée de 100 m/an (hypothèse relativement rapide), il faudrait un temps de transfert de 140 ans pour que les eaux les plus impactées soient évacuées à l'exutoire de la nappe. Pour une zone telle que Chenou, où les concentrations maximales en perchlorate ont été mesurées (36 $\mu\text{g/l}$), le temps de transfert de ces eaux chargées en perchlorate vers l'exutoire serait de 110 ans (la zone de Chenou est située à 11 km des captages de Nemours). Cependant, ces temps de transfert ne tiennent pas compte de l'atténuation des concentrations via la recharge notamment.

- **AAC de Bourron (partie nord-ouest)**

La zone la plus lointaine impactée par les perchlorates est située en bordure ouest de l'aire d'alimentation, soit à environ 15 km des sources de Bourron. Pour un transfert à une vitesse de 100 m/an, il faudrait donc 150 ans pour que l'eau au droit de cette zone rejoigne les sources. De même, ces temps de transfert ne tiennent pas compte de l'atténuation via notamment la recharge.

➤ **E - Phénomène d'atténuation par la recharge**

La prise en compte du phénomène d'atténuation des concentrations en perchlorate de la nappe via la dilution par les eaux de recharge permet d'affiner les résultats issus des calculs précédents. En effet, les eaux de pluie de ces 50 à 60 dernières années ont vraisemblablement alimenté l'aquifère avec des eaux non chargées en perchlorate (période depuis laquelle le nitrate chilien n'est plus utilisé) diluant ainsi les eaux de la zone saturée de l'aquifère, contaminées en perchlorate. En faisant quelques hypothèses sur l'épaisseur de la zone saturée de l'aquifère (entre 20 et 30 m) et l'infiltration efficace (recharge entre 150 et 250 mm), il est possible d'établir plusieurs scénarios d'atténuation par la recharge selon 5 hypothèses (porosité de 3,6% prise en compte) :

- Hypothèse 1 : recharge de 150mm, épaisseur de zone saturée de 30m. Cette hypothèse est équivalente à une recharge de 100mm pour une épaisseur d'aquifère active de 20m.
- Hypothèse 2 : recharge de 200mm, épaisseur de zone saturée de 30m
- Hypothèse 3 : recharge de 200mm, épaisseur de zone saturée de 25m
- Hypothèse 5 : recharge de 250mm, épaisseur de zone saturée de 25m
- Hypothèse 6 : recharge de 250mm, épaisseur de zone saturée de 20m

Quatre simulations ont été réalisées :

- Illustration 60 : évolution d'un ouvrage à la nappe dont la concentration initiale est de 15 µg/l (concentration moyenne aux sources de Nemours)
- Illustration 61 : évolution d'un ouvrage à la nappe dont la concentration initiale est de 37µg/l (concentration maximale relevée lors des campagnes de mesure sur l'aire d'alimentation des captages de Nemours)
- Illustration 62 : évolution d'un ouvrage à la nappe dont la concentration initiale est de 75 µg/l (concentration moyenne potentielle au droit des zones contaminées en considérant que la lame drainante aurait alimentée la nappe en perchlorate à des concentrations comprises entre 50 et 200 µg/l pendant plusieurs décennies au droit des zones où les nitrates chiliens étaient appliqués)
- Illustration 63 : évolution d'un ouvrage à la nappe dont la concentration initiale est de 100 µg/l (concentration potentielle des zones les plus contaminées à la fin de la période massive d'application des nitrates chiliens).

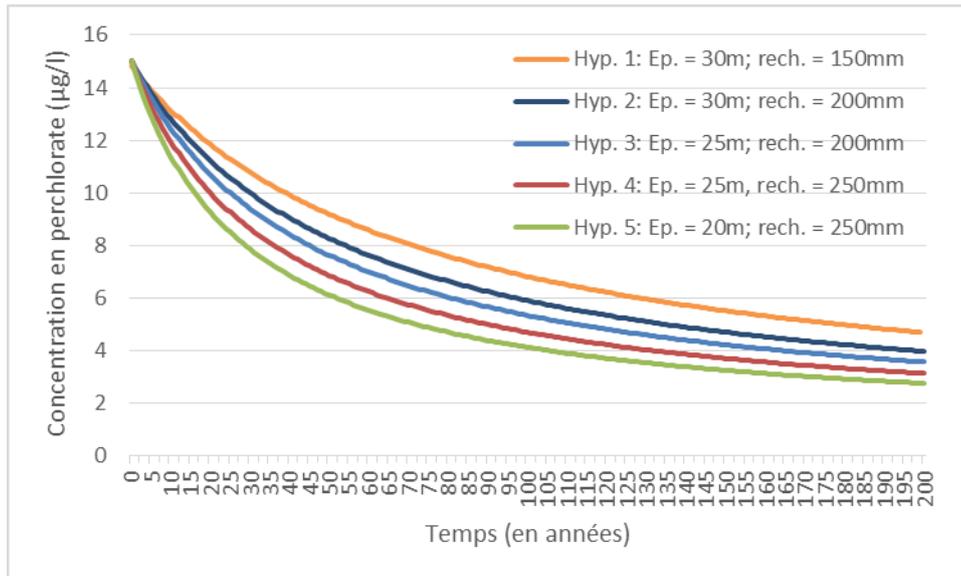


Illustration 60 : atténuation par la recharge de nappe au droit d'un ouvrage dont l'eau aurait une concentration initiale en perchlorates de 15 µg/l

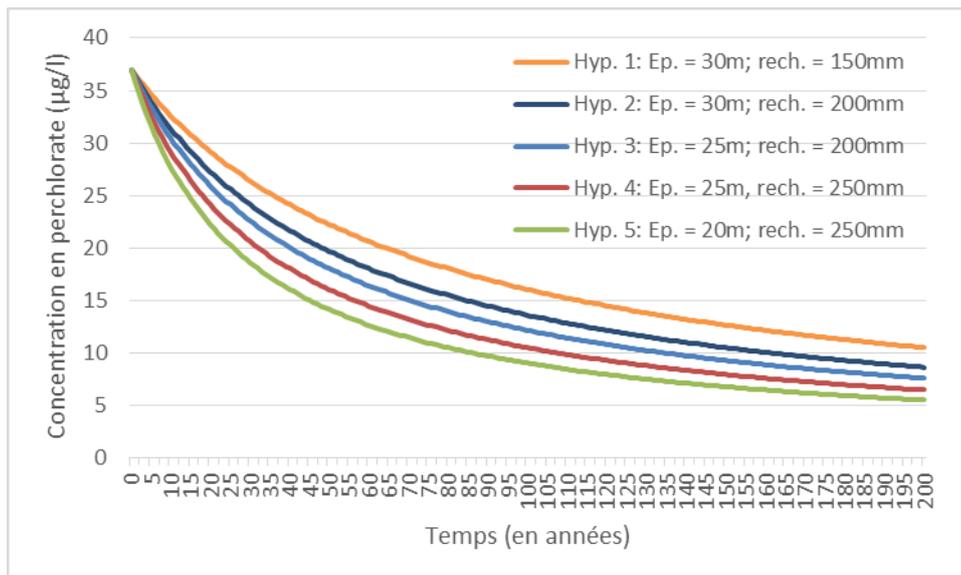


Illustration 61 : atténuation par la recharge de nappe au droit d'un ouvrage dont l'eau aurait une concentration initiale en perchlorate de 37 µg/l (type Chenou)

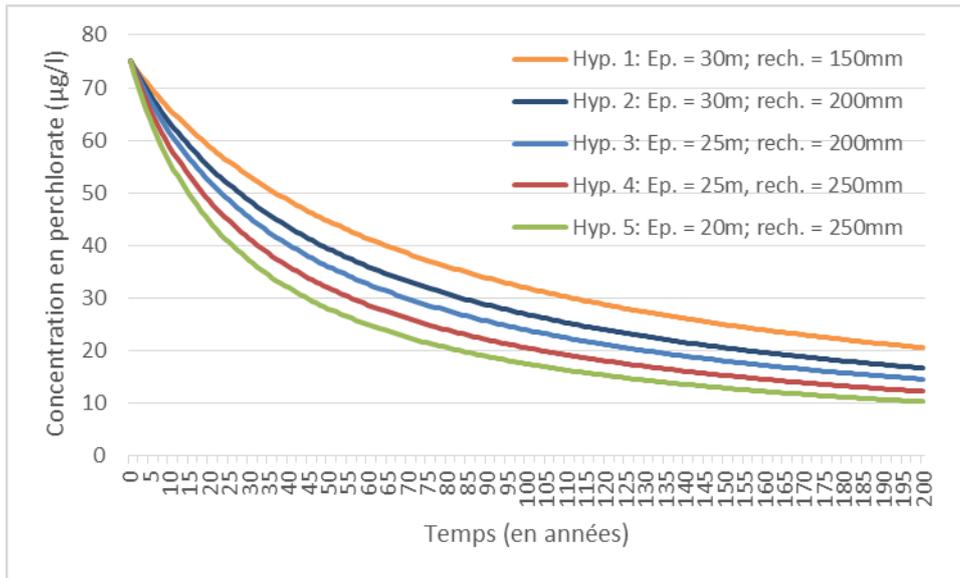


Illustration 62 : atténuation par la recharge de nappe au droit d'un ouvrage dont l'eau aurait une concentration initiale en perchlorates de 75 µg/l

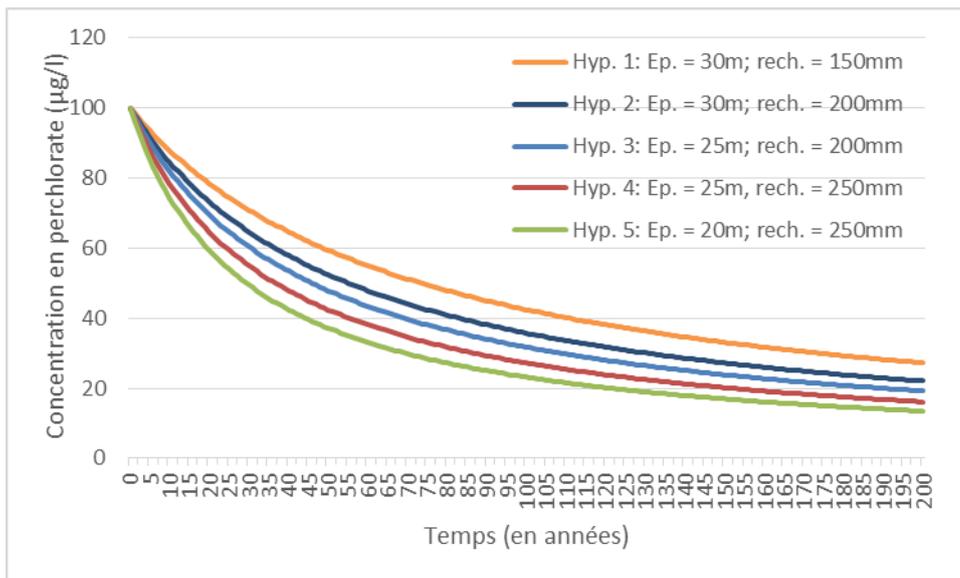


Illustration 63 : atténuation par la recharge de nappe au droit d'un ouvrage dont l'eau aurait une concentration initiale en perchlorates de 100 µg/l

Les résultats montrent que pour les hypothèses prises en compte, il faudrait au moins un siècle à un ouvrage dont les concentrations moyennes en perchlorate sont de 15 µg/l pour passer sous la barre des 4 µg/l. Cependant, il s'agit d'estimation et il n'est pas pris en compte les aléas climatiques (lors des périodes de fortes recharges, les concentrations en perchlorates baissent probablement plus rapidement). Il est néanmoins à noter que la simulation à 75 µg/l paraît cohérente pour les zones les plus contaminées actuellement sur l'aire d'alimentation des captages de Nemours. En effet, pour cette simulation, 60 ans après les dernières applications massives de nitrate chilien, les concentrations sont autour de 25 à 40 µg/l, soit des valeurs équivalentes à ce qu'il est observé aujourd'hui aux principaux exutoires de la nappe. Ces

calculs peuvent ainsi fixer les idées quant aux concentrations en perchlorate les plus importantes ayant probablement affectées les eaux souterraines sur cette zone.

Analyse des résultats et remarques

Les travaux présentés dans ce chapitre fournissent un ordre de grandeur

- des masses de perchlorate potentiellement émises par l'utilisation historique de nitrate de soude chilien,
- du stock présent dans l'aquifère
- du temps nécessaire à l'épuration naturelle des eaux.

L'estimation de ces valeurs pourrait être grandement affinée par la mise en œuvre d'un modèle d'écoulement des eaux souterraines soit du type modèle réservoir afin de prédire les grandes tendances d'évolution des concentrations en perchlorate sous différents scénarii climatique, soit du type maillé si l'objectif est de faire de la prévision plus fine sur des captages bien précis. Cependant, si l'on considère un objectif de concentration $< 4 \mu\text{g/L}$ de perchlorate, il apparaît que pour les sources de la Joie/Chaintreauville, il faudra attendre plusieurs décennies voir un siècle avant d'atteindre cet objectif et plusieurs années à décennies pour les sources de Bourron (selon les aléas climatiques). A noter que pour les sources de ce secteur, si la tendance des concentrations en perchlorates a été à la baisse suite à la forte recharge de nappe entre 2012 et 2014, elle s'est stabilisée depuis et pourrait connaître une nouvelle hausse lors du prochain cycle climatique sec (mais devrait retrouver des valeurs inférieures à celles de début 2012).

6. Conclusion

L'étude menée sur le secteur de Nemours-Bourron avait pour objectif premier d'identifier la ou les sources de perchlorates quantifiés sur des eaux souterraines de la nappe de Beauce exploitées pour l'alimentation en eau potable. Au démarrage de l'étude, les sources potentielles de perchlorates sur ce secteur étaient totalement inconnues, aucune donnée sur la qualité de la ressource en amont de la zone d'étude n'existait et l'évolution probable des concentrations était indéfinie.

L'ensemble des actions menées durant l'étude a permis de constituer un faisceau dense d'indices qui tendent à valider l'hypothèse d'une origine agricole ancienne de la pollution, et plus précisément l'utilisation massive de nitrates chiliens pour la culture du blé et surtout de la betterave durant la première moitié du XX^{ème} siècle. A l'inverse, aucun indice décisif permettant de retracer une "source militaire" n'a été retrouvé sur l'Aire d'Alimentation de Captage (AAC) de La Joie-Chaintreauville. En revanche, concernant la partie étudiée de l'AAC des captages de Bourron, la présence d'une activité militaire lors de la 1^{ère} guerre mondiale dans la forêt de Fontainebleau pourrait expliquer une partie des concentrations en perchlorates mesurées dans cette zone. Les perchlorates sur l'AAC de Bourron pourraient donc avoir une origine mixte. D'autres activités notamment industrielles émettrices ou ayant été émettrices par le passé d'ions perchlorates (ex: verrerie...), ont certes été identifiées mais leur localisation n'est pas cohérente avec celle du panache et elles ne peuvent expliquer l'ensemble de la contamination observée sur l'AAC.

Cette étude est à notre connaissance la première en France sur la thématique "perchlorate" avec acquisition de données physico-chimiques à l'échelle d'une AAC et sur des captages agricoles. C'est, à l'heure actuelle, l'une des deux seules études (Eau & Industrie, 2014) en France qui suggère fortement que la contamination des eaux souterraines par les ions perchlorates a pour origine une source autre que militaire et industrielle (notamment pour la Joie/Chaintreauville). Pour les régions du nord et de l'est de la France, il est en effet toujours mis en avant une contamination d'origine militaire (1^{ère} guerre mondiale), alors qu'une origine mixte sur certains secteurs pourrait aussi être avancée. Il s'agit par exemple du département de l'Aisne où les importations de nitrates chiliens ont été très importantes durant la première moitié du XX^{ème} siècle ainsi que d'autres secteurs en Beauce où des anomalies en perchlorate dans les eaux souterraines ont été observées ces dernières années.

Outre l'identification de l'origine la plus probable des perchlorates sur l'AAC de Nemours-Bourron, les deux campagnes de mesures réalisées pour l'étude et les suivis mensuels ont permis :

- D'estimer entre 5 et 10 tonnes environ le stock de perchlorates encore présents dans les eaux souterraines du secteur de la nappe de Beauce de Nemours-Bourron ;
- De proposer un schéma conceptuel de la localisation de la pollution avec des perchlorates présents dans la zone saturée de l'aquifère mais exempts des sols et de la zone non saturée de sorte qu'une augmentation de la recharge engendre une baisse des concentrations par phénomène de dilution ;
- D'alerter les exploitants et les gestionnaires de cette ressource sur une possible remontée des concentrations ou du moins leur stabilisation très probable dans le cas d'une baisse significative des niveaux piézométriques ;
- D'estimer une rémanence à plusieurs décennies de la pollution aux captages de la Joie et Chaintreauville

- De proposer une classification des eaux des captages en eaux souterraines de l'AAC en fonction de leur vulnérabilité face aux activités anthropiques de surface ;
- De déterminer la zone la plus vulnérable de l'AAC sur laquelle les actions de protection de la ressource devront être prioritairement portées (réduction de la zone d'action à 1/3 de l'AAC environ)

Certaines actions entreprises durant l'étude mériteraient d'être poursuivies et approfondies notamment les travaux d'analyse statistique des données chimiques acquises durant les deux campagnes. L'analyse en composantes principales a en effet montré de bons résultats, à la fois afin de préciser l'origine probable des perchlorates sur le secteur mais aussi comme outil de classification des captages en fonction de l'influence anthropique que subissent les eaux souterraines. Il serait ainsi possible d'aller plus loin en proposant un modèle probabiliste d'apparition des perchlorates aux captages en fonction des variables identifiées comme explicatives. La régression logistique pourrait être utilisée afin de créer un algorithme liant la probabilité d'apparition des perchlorates dans une gamme de concentrations définie à des variables telles que la position du captage au sein de l'aire d'alimentation, par rapport aux cultures historiques et son profil géochimique. Cette méthode servirait à estimer la probabilité d'apparition des perchlorates sur des ouvrages où ils n'ont pas encore été suivis mais aussi, sur ceux où ils ont été déjà mesurés, d'identifier de potentielles anomalies (présence de perchlorates alors qu'ils ne sont pas attendus et inversement) et d'en explorer les possibles causes.

De plus, le perchlorate étant un oxyanion conservatif sous conditions physico-chimiques naturelles, il apparaît pertinent de modéliser son transfert des sols vers les captages. Un modèle réservoir du type BICHE[®] pourrait être utilisé, en reconstituant les chroniques d'entrées de perchlorates à partir de celles des nitrates utilisés historiquement pour la culture de la betterave. Ce modèle constituerait un bon outil de gestion de la qualité des eaux souterraines de l'AAC vis-à-vis des concentrations en perchlorate mais aussi en nitrate. Cet outil permettrait de prévoir plus finement l'évolution des concentrations en ces éléments en fonction de différents scénarii d'évolution climatique et de pratique culturale pour ce qui est des nitrates. Il aiderait aussi à estimer dans quelle mesure l'irrigation des parcelles avec une eau chargée en perchlorates participe à la contamination actuelle des sols et de la zone non saturée.

Enfin, le volume conséquent de données collectées pour l'étude pourrait être mis à profit au sein d'une action de plus grande envergure consistant à rechercher des molécules « marqueurs » des différentes origines possibles des perchlorates (fingerprinting). Comme précisé ci-avant, l'AAC de Nemours-Bourron est à l'heure actuelle l'un des seuls sites en France où l'origine agricole des perchlorates est fortement suspectée. Cela en fait donc un site à très fort intérêt dans la thématique générale d'identification des sources de perchlorates impactant les ressources aquatiques, d'autant plus que le site est maintenant bien documenté pour répondre à cette question. Certains traceurs ont été envisagés en cours d'étude mais le sujet étant encore très émergent, il n'a pas été possible de mettre en œuvre une stratégie d'échantillonnage exhaustive pour la recherche de l'ensemble des éléments chimiques pertinents. L'inclusion du site de Nemours-Bourron dans une étude nationale sur l'identification de traceurs de l'origine des pollutions de la ressource aquatique par les perchlorates, et donc de EdP comme partenaire scientifique d'un projet de recherche sur ce thème fingerprinting, serait une belle opportunité pour la communauté scientifique d'enrichir les connaissances sur les modalités de contaminations des eaux en France et pour les gestionnaires de disposer d'un nouvel outil chimique permettant d'affiner la gestion de cette pollution.

Remerciements

Les auteurs remercient l'ensemble des industriels, agriculteurs et particuliers du secteur d'étude qui ont facilité l'accès à leurs ouvrages en eau souterraine lors des campagnes d'échantillonnage de juillet 2012 et 2013. Ils remercient également La Saur pour la mise à disposition de ses équipes lors des campagnes de prélèvement.

7. Bibliographie

- ANSES (2011) – AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence d'ions perchlorate dans les eaux destinées à la consommation humaine. Saisine n° 2011-SA-0024
- Arnaud G. (1925) – La lutte des nitrates du Chili et de l'azote synthétique. In: Annales de Géographie. 1925, t. 34, n°191. pp. 474-476. http://www.persee.fr/web/revues/home/prescript/article/geo_00034010_1925_num_34_191_8380.
- Barnouin. P. (1962) – Évolution récente du commerce extérieur chilien. In: Annales de Géographie. 1962, t. 71, n°388. pp. 638-642. doi : 10.3406/geo.1962.16288. http://www.persee.fr/web/revues/home/prescript/article/geo_00034010_1962_num_71_388_16288.
- Eau & Industrie (2014) – Recherche des origines possibles du marquage en perchlorates des captages d'eaux souterraines. Rapport A130025-H14-VF.
- Geosyntec, 2005. Alternative causes of wide-spread, low concentration perchlorate impacts to groundwater. USGS Open-File Report 05-208. p. 54.
- Hydroexpert (2004) - Reprise du modèle de gestion de la nappe de Beauce ; PHASE 1 - Calage en régime permanent et transitoire ; Rapport final RPP04M026b
- Bastias Saavedra, Manuel (2014). Nitrate, in: 1914-1918-online. International Encyclopedia of the First World War, ed. by Ute Daniel, Peter Gatrell, Oliver Janz, Heather Jones, Jennifer Keene, Alan Kramer, and Bill Nasson, issued by Freie Universität Berlin.
- Ericksen, G.E. 1983. The Chilean deposits. Amer. Scient. 71, 366-374.
- Garola C.V. (1925) – Engrais. La pratique de la fumure. Encyclopédie agricole.
- Garola C.V., Garola J. (1933) – Engrais. Les matières fertilisantes. Encyclopédie agricole
- INSEE (1953) – Etudes et conjoncture - Quelques aspects du problème des engrais, n°8, p 871-890. http://www.persee.fr/web/revues/home/prescript/article/estat_0423-5681_1953_num_8_8_8966
- Lopez B., Brugeron A., Devau N., Ollivier P. (2014) – Vulnérabilité des eaux souterraines de France métropolitaine vis-à-vis des ions perchlorates. Rapport final. BRGM/RP-63270-FR. p. 108, ill. 34, tabl. 9.
- Martin J.C. (2002) - Appui à la police de l'eau. Expertise hydrogéologique du Bassin du Fusain en vue d'un éventuel classement en zone vulnérable. rapport BRGM/RP-52007-FR
- Miquel., G. (2003) – La qualité de l'eau et l'assainissement en France. Rapport OPECST n°215 p.350.

- Renner, R. 1999a. Study finding perchlorate in fertilizer industry. *Environmental Science and Technology*. 33: 349A-395A.
- Renner, R. 1999b. EPA draft almost doubles sage dose of perchlorate in water. *Environmental Science and Technology*. 33: 110A-111A.
- Renner, R. 2001 Fertilizers not a source of perchlorate. *Environmental Science and Technology*. 35: 359A
- Susarla, S., Collette, T.W., Garrison, A.W., Wolfe, N.L., McCutcheon, S.C. 1999. Perchlorate identification of fertilizers. *Environmental Science and Technology*. 33: 3469-3472.
- Urbansky E.T. 1998. Perchlorate chemistry: implications for analysis and remediation. *Bioremediation J*. 2: 81-95.
- Urbansky E.T., 2000. Perchlorate as an environmental contaminant. *Environ. Sci. & Pollut. Res*. 9: 187-192.
- Urbansky, E. T., Brown, S. K. 2003. Perchlorate retention and mobility in soils. *J. Environ. Mon.*, 5: 455-462.
- Urbansky, E. T., Brown, S. K., Magnuson, M. L., Kelty, C. A. 2001 Perchlorate levels in samples of sodium nitrate fertilizer derived from Chilean caliche. *Environmental Pollution*. 112: 299-302.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) 1998. Perchlorate Environmental Contamination: Toxicological Review and Risks Characterization Based on Emerging Information. Washington DC, USEPA Office of Research and Development. NCEA-1-0503.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2000a. Announcement of the analytical method (EPA method 314.0) and laboratory approval process to support perchlorate monitoring for the unregulated contaminant monitoring rule. Washington, DC, USEPA Notice. February 3, 2000.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) 2000b. Perchlorate environmental contamination: toxicological review and risk characterization based on emerging information. Washington, DC, USEPA Office of research and development. <http://www.epa.gov/ncea/perch.htm>.
- Williams-Stroud, S. 1991. Descriptive model of iodine-bearing nitrate. In: *Some industrial Mineral Deposit models: descriptive deposit models* (Orris, G. J., Bliss, J.D., Eds). U.S. Geol. Survey Open File Report, OF 91-0011-A. p. 45-46.
- Zimmermann, M. (1917). Le nitrate du Chili. In : *Annales de géographie*. 1917, t.26, n°141. Pp. 237-238.

Annexe 1

Liste des sites sélectionnés comme potentiellement émetteurs d'ions perchlorates sur le secteur d'étude

Commune	ICSP	BASIAS	BASOL	GIDIC	X_L2E	Y_L2E	Activite
AMPONVILLE	IDF77_00020	IDF7708331	77.0008	065.06564	614 915	2 367 196	Extraction de sables et d'argiles
Amponville	-	-	-	-	614302	2365920	Carrière
AMPONVILLE (77003)	-	IDF7710302	-	-	614302	2365920	Fabrique d'engrais
AVON (77014)	-	IDF7700092	-	-	629384	2379588	Relais des ruches - Station-service
BAGNEAUX-SUR-LOING	IDF77_00035	IDF7703003 et IDF7700181	077.0069	065.00055	627 403	2 359 036	Fabrication de verre et d'articles en verre
BAGNEAUX-SUR-LOING	IDF77_00054	IDF7703003 et IDF7700181	77.0067	065.00054	627 367	2 359 633	Fabrication de verre et d'articles en verre
BAGNEAUX-SUR-LOING	IDF77_00071	IDF7703003 et IDF7700181	77.0071	065.00049	627 451	2 358 831	Fabrication de verre et d'articles en verre
BAGNEAUX SUR LOING	-	-	77.0018	-	627358	2358285	
BAGNEAUX-SUR-LOING (77016)	-	IDF7708983	-	-	627358	2358285	Exploitation de carrières et marbreries
BAGNEAUX-SUR-LOING (77016)	-	IDF7702961	-	-	627358	2358285	Verrerie
BOUGLIGNY (77045)	-	IDF7700690	-	-	624116	2355598	Casse automobile
BOUGLIGNY (77045)	-	IDF7702473	-	-	624116	2355598	Casse automobile
Bourron Marlotte	-	IDF7703014	-	-	626579	2371146	Carrière
BUTHIERS	IDF77_00052	-	-	065.00251	606 837	2 363 262	Production de sables et de granulats
Château Landon	-	IDF7708237	-	-	627796	2350460	Fabrication d'articles de robinetterie (traitement de surface)
CHATEAU-LANDON (77099)	-	IDF7709564	-	-	627796	2350460	Fabrique d'engrais
CHATEAU-LANDON (77099)	-	IDF7702916	-	-	627796	2350460	Papeterie des Grands Moulins
CHATENOY (77102)	-	IDF7702690	-	-	621597	2359331	Usine de produits chimiques
CHEVRAINVILLIERS (77112)	-	IDF7706769	-	-	619756	2360986	Dépôt d'engrais solide à base de nitrates
CORBEILLES (45103)	-	CEN4501434	-	-	616230	2341840	Fabrication de produits chimiques
CORBEILLES (45103)	-	CEN4501435	-	-	616230	2341840	Fabrication de produits chimiques
CORBEILLES (45103)	-	CEN4501566	-	-	616230	2341840	Papeterie

Origine des perchlorates sur l'AAC de Nemours-Bourron

Commune	ICSP	BASIAS	BASOL	GIDIC	X_L2E	Y_L2E	Activite
CORBELLES (45103)	-	CEN4501614	-	-	616230	2341840	Usine d'engrais
Dadonville	-	-	-	-	594393	2350279	Carrière de calcaires
Escrennes	-	-	-	-	588738	2348887	Traitement et revêtement des métaux - usine de galvanisation
FAY-AUX-LOGES (45142)	-	CEN4500654	-	-	587238	2326182	Dépôt d'engrais
FONTAINEBLEAU (77186)	-	IDF7702202	-	-	624695	2381622	Fabrication de cartouches
FONTAINEBLEAU (77186)	-	IDF7709078	-	-	624695	2381622	Tannerie
FONTAINEBLEAU (77186)	-	IDF7709079	-	-	624695	2381622	Tannerie
Grez sur Loing	-	-	-	-	625225	2368016	Récupération de pièces automobile : probablement une casse automobile
GREZ-SUR-LOING (77216)	-	IDF7707162	-	-	625225	2368016	Casse automobile
La Chapelle La Reine	-	-	77.0133	-	616 924	2 368 619	
La Chapelle la Reine	-	-	-	-	616 924	2 368 619	Carrière
LA CHAPELLE-LA-REINE (77088)	-	IDF7702324	-	-	616 924	2 368 619	Cartonnage
LA GENEVRAYE (77202)	-	IDF7700951	-	-	630 683	2 368 973	Fabrication de produits explosifs
Larchant	-	-	-	-	619 366	2 365 660	Carrière
Larchant	-	-	-	-	619 366	2 365 660	Carrière
Larchant	-	-	-	-	619 366	2 365 660	Carrière
NEMOURS (77333)	-	IDF7710216	-	-	628 249	2 361 734	Fabrique d'engrais
NEMOURS (77333)	-	IDF7710207	-	-	628 249	2 361 734	Mégisserie
NEMOURS (77333)	-	IDF7710206	-	-	628 249	2 361 734	Tannerie
NEMOURS (77333)	-	IDF7700586	-	-	628 249	2 361 734	Traitement de surface
NEMOURS (77333)	-	IDF7707981	-	-	628 249	2 361 734	Verrerie
Neuville aux Bois	-	-	-	-	579 106	2 341 588	Fabrication de carton ondulé
PUISEAUX	CEN45_00017	CEN4502497	45.0009	100.07358	609 040	2 357 220	Fabrication de machines et appareils électriques
Puiseaux	-	-	-	-	609 777	2 356 944	Fabrication de composants électroniques

Commune	ICSP	BASIAS	BASOL	GIDIC	X_L2E	Y_L2E	Activite
PUISEAUX (45258)	-	CEN4501575	-	-	609 777	2 356 944	Fabrication de produits chimiques
PUISEAUX (45258)	-	CEN4500947	-	-	609 777	2 356 944	Fabrique d'engrais
PUISEAUX (45258)	-	CEN4500950	-	-	609 777	2 356 944	Fabrique d'engrais
Saint Pierre les Nemours	-	IDF7702045	-	-	623 915	2 363 275	Démantèlement d'épaves
Saint Pierre les Nemours	-	-	-	-	623 915	2 363 275	Carrière
SAINT-PIERRE-LES-NEMOURS	IDF77_00021	IDF7708604 et IDF7702707	-	065.02548	623 915	2 363 275	Fabrication de verre et d'articles en verre
SAINT-PIERRE-LES-NEMOURS (77431)	-	IDF7702003	-	-	623 915	2 363 275	Compagnie industrielle des Sables de Nemours
SAINT-PIERRE-LES-NEMOURS (77431)	-	IDF7709170	-	-	623 915	2 363 275	Dépôt d'engrais
SAINT-PIERRE-LES-NEMOURS (77431)	-	IDF7707930	-	-	623 915	2 363 275	Fabrique d'engrais
SAINT-PIERRE-LES-NEMOURS (77431)	-	IDF7709175	-	-	623 915	2 363 275	Fabrique d'engrais
Souppes sur Loing	-	-	-	-	630 441	2 354 578	Carrière de calcaires
SOUPPES-SUR-LOING	IDF77_00050	-	-	065.02721	630 480	2 355 718	Extraction de calcaire industriel, de gypse et de craie
SOUPPES-SUR-LOING (77458)	-	IDF7710470	-	-	630 441	2 354 578	Casse automobile
SOUPPES-SUR-LOING (77458)	-	IDF7710286	-	-	630 441	2 354 578	Fabrique d'engrais
URY (77477)	-	IDF7704012 et IDF7700964	-	-	619 611	2 371 543	Atelier d'électrolyse des métaux

Annexe 2

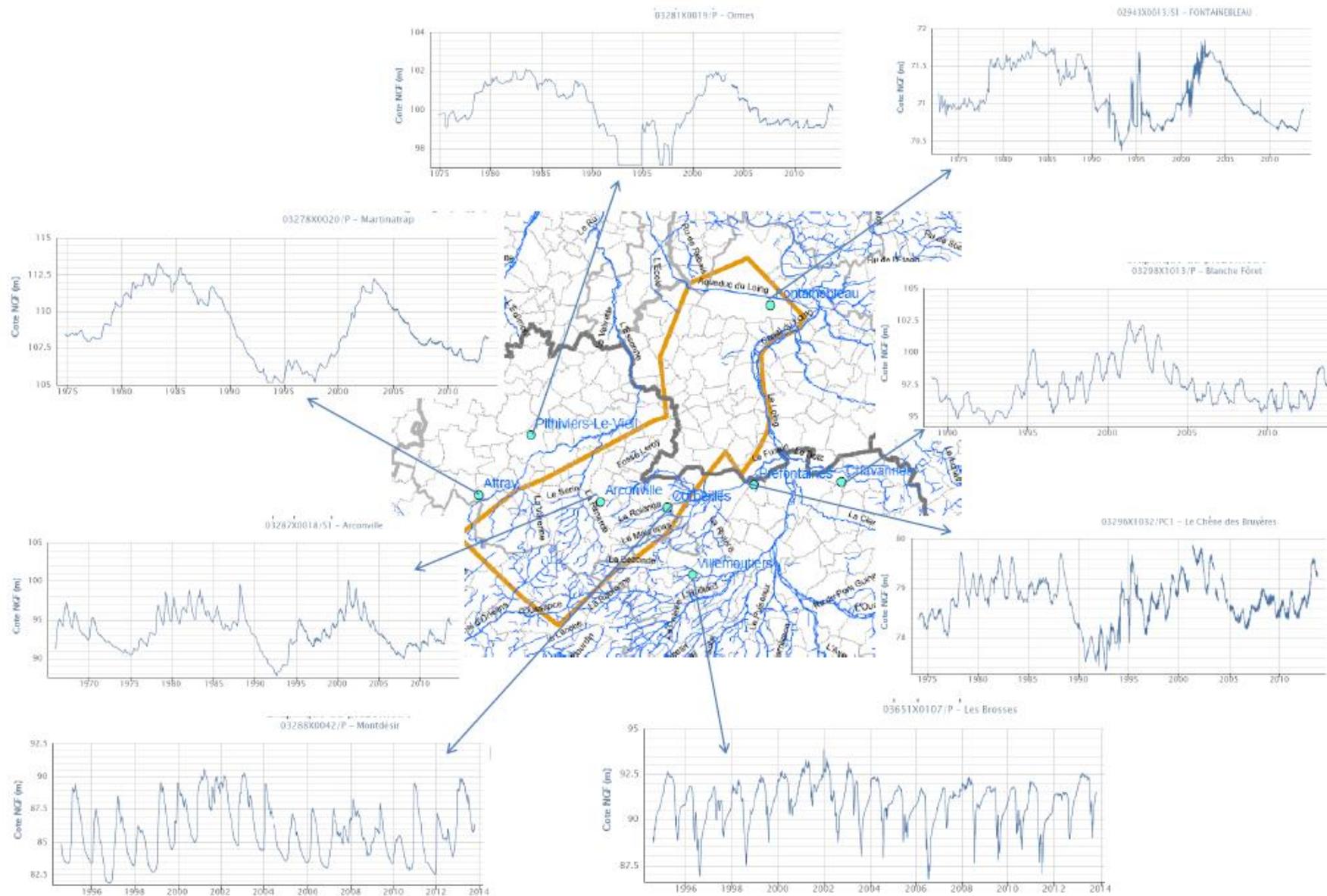
Lithostratigraphie des formations géologiques sur le secteur d'étude, abréviations et entités hydrogéologiques BDLISA correspondantes

Dans le tableau suivant, les formations aquifères sont notées en bleu. Les calcaires de l'Orléanais, de Pithiviers et ceux d'Etampes et du Gâtinais représentent l'aquifère des calcaires de Beauce. Ils ont été regroupés sous cette dénomination commune pour la réalisation de l'étude.

Abréviation	Formation aquifère	Système	Sous-étages	BD_LISA_Niv2	BD_LISA_Niv3	Remarque BD_LISA
SAS	Sables et argiles de Sologne	Miocène	Burdigalien	104AE	104AE03 ; 104AE05	104AE03 plutôt sableux ; 104AE05 plutôt marneuse
COR	Calcaires de l'Orléanais	Miocène	Aquitainen	107AA	107AA02	Peut être affleurant (ordre1) ou sous couverture SAS (ordre3)
CPI	Calcaires de Pithiviers	Miocène	Aquitainen	107AA	107AA01	Peut être affleurant (ordre1) ou sous couverture SAS (ordre3)
MOG	Calcaires de Berchères Calcaires de St Marc Molasses du Gâtinais	Miocène	Aquitainen	107AE	107AE01	
CET	Calcaires d'Etampes et du Gâtinais	Oligocène	Stampien	107AF	107AF01 ; 107AF02	107AF02 correspond aux calcaires d'Etampes Val d'Orléans. Sur zone EDP que du 107AF01
SF	Sables et grès de Fontainebleau	Oligocène	Stampien	107AC	107AC01	107AC04 = butte affleurante à l'est du Loing (entre Loing et Yonne)
MH	Marnes à Huîtres de l'Oligocène	Oligocène	Stampien	107AJ	107AJ01	
CBrie	Calcaires de Brie	Oligocène	Sannoisien	107AK	107AK01	
MVSG	Marnes vertes et supra-gypseuses	Oligocène	Rupélien inf.	110AA	110AA01	
CCL	Calcaires de Château-Landon et Briare + calcaires de Champigny	Eocène	Ludien	113AA ; 113AC	113AA01 ; 113AC01	113AC plus impacté que 113AA ?
Craie	Craie	Crétacé sup.	Sénonien	121AP ; 121AR	121AP03 ; 121AR01	121AR01 zone plutôt affleurante (vallée du Loing)

Annexe 3

Chroniques piézométriques disponibles sur le site d'étude



Annexe 4

Liste des points d' eau souterraine prélevés durant l'étude

Légende du tableau

Libellé : Nom de la commune et/ou du lieu-dit où est localisé le point

Code_BSS : Code de l'ouvrage selon le référencement de la Base de donnée nationale sur le Sous-Sol et identifiant du point. Certaines remarques et interrogations sur la codification du point sont mentionnées le cas échéants

X_L2E : coordonnée X en Lambert 2 étendu

Y_L2E : coordonnée Y en Lambert 2 étendu

Prof. Ouvrage (m) : profondeur de l'ouvrage en mètre.

Type : usage du point : AEP = Alimentation en Eau Potable ; IRR = Irrigation ; IND = usage industriel ; PAR = puits de particulier.

Nappe 1 : première nappe captée par l'ouvrage, information vérifiée dans la mesure du possible par consultation des coupes techniques (position des crépines).

Nappe 2 : deuxième nappe captée par l'ouvrage

Nappe Principale : principale nappe sollicitée. Sans plus d'information sur l'ouvrage, la première nappe captée est définie comme nappe principale.

Prel_C1 : Ouvrage prélevé lors de la première campagne de mesure en juillet 2013.

Prel_C2 : Ouvrage prélevé lors de la seconde campagne de mesure en juillet 2014.

Origine des perchlorates sur l'AAC de Nemours-Bourron

Libelle	Code_BSS	X_L2E	Y_L2E	Prof ouvrage (m)	Type	Nappe 1	Nappe 2	Nappe principale	Prel. C1	Prel. C2
Achères la forêt	02941X0031/F	618703	2373283	80	AEP	CBrie		CBrie	X	
Amponville	02945X0026/F	614802	2364512	128	AEP	CCL		CCL	X	X
Amponville Puits communal ?	02945X0003/PF1 (?)	614462	2364692	128	AEP	CBrie	CCL	CBrie		X
Arville château d'eau	03291X0005/PF1	615001	2354381	76.2	AEP	CCL		CCL	X	X
Auxy forage (château d'eau)	03288X0003/F	610082	2346608	65	AEP	CET		CBE	X	X
Barville	03287X0107/F	603844	2345257	66	IRR	CET		CBE	X	
Beaumont du Gâtinais	03288X1007/F	609800	2349602	135.4	AEP	CCL		CCL	X	
Beaune la Rolande (route de Barville)	03287X0027/F	606520	2341100	165	AEP	CCL	Craie	CCL	X	X
Beaune la Rolande ANC F	03288X0007/FAEP	607500	2341470	78.5	AEP	CET	CBrie	CBE	X	X
Boiscommun	03643X0001/PFAEP	603725	2337315	109.65	AEP	CET	Craie	CBE	X	X
Boissy-aux-Cailles	02938X0003/PF1	612232	2368303	108.1	AEP	SF	CBrie	SF	X	X
Bourron-Nouveaux forages	02947X0258/6F12N 12 forages : 02947X0258 à 02947X0269	628693	2369610	38.1	AEP	Craie		Craie	X	X
Bourron-Marlotte-Bignons	02947X0246/2F2 7 forages : 02947X0246 à 02947X0252	628765	2369416	23.56	AEP	Craie		Craie	X	X
Bourron-Marlotte-Sel	02947X0271/2F1SBI 11 forages : 02947X0271 à 02947X0280	628765	2369416	35.6	AEP	Craie		Craie	X	X
Bromeilles	03284X0007/F	612247	2354290	118	AEP	CBrie	CCL	CBrie	X	X
Captage Doyers	02946X0104/F2 (?)	626652	2361960	18	AEP	ALL	Craie	Craie		X
Chaintréauville	02946X0044/HY2	627812	2362366	0	AEP	Craie		Craie	X	X
Château-Landon	03297X5008/P	626885	2349900	10.2	AEP	CCL		CCL	X	
Châtenoy (ancien AEP)	03292X0037/F1	622362	2359411	100	AEP	CCL	Craie	CCL	X	X
Châtenoy (ferme-distillerie)	03292X0005/F	621511	2359521	80	IRR	CCL		CCL	X	X
Chenou 1	03292X0033/F3 3 forages : 03292X0033 - 03292X0032	621026	2352596	60	IRR	CCL		CCL	X	
Chenou 2	03291X0024/F2 3 forages : 03291X0024 - 03291X0026	620420	2352233	60	IRR	CCL		CCL	X	
Chevrainvilliers	02946X0049/F	620652	2360491	60	IRR	CCL		CCL	X	X
Chilleurs aux bois	03278X0001/FAEP	584965	2341803	75	AEP	CET		CBE	X	
Echilleuses	03284X0055/F	607620	2351250	146	AEP	CBrie	CCL	CBrie	X	X
Ecrennes 1	03285X0130/PZ3	589200	2347230	15	IND	CPI		CBE	X	
Ecrennes 2	03285X0132/PZ1	589150	2347320	15	IND	CPI		CBE	X	
Fay-lès-Nemours-Laveaux (cabane)	03292X0007/PF1 (?)	623862	2358770	44	AEP	CCL	Craie	CCL		X
Fay-lès-Nemours- Les Pointes	03292X0048/F	624252	2358250	65	IRR	CCL	Craie	CCL		X

Libelle	Code_BSS	X_L2E	Y_L2E	Prof ouvrage (m)	Type	Nappe 1	Nappe 2	Nappe principale	Prel. C1	Prel. C2
Ferme Fargeville	03291X0020/P	618066	2359651	47	IRR	SF		SF	X	
Fontainebleau Piézo BRGM	02943X0013/S1	628450	2374630	28.5	PIE	CBrie		CBrie		X
Fromont	02938X0004/PF1	612771	2361552	120	AEP	CCL		CCL	X	X
Gironville - ferme des Vanneaux	03291X0085/F	614830	2350511	80	IRR	SF		SF		X
Gondreville (=Auxy2)	03288X0062/FAEP	609738	2343795	70	AEP	CET	Cbrie	CBE	X	X
Gondreville La Franche forage communal	03652X0008/FAEP	623500	2339220	125	AEP	CCL	Craie	CCL	X	
Ichy	03291X0029/F1	615702	2356210	80	IRR	CCL		CCL	X	
Ingrannes	03641X0006/F	589920	2332340	75	AEP	SAS	COR	CBE	X	X
Juranville	03288X0008/PCAEP	610926	2340976	85	AEP	CBrie		CBrie	X	
KeraGlass Forage	03293X0022/F2	627382	2358840	11.5	IND	Craie		Craie	X	
KeraGlass Piezo 1	03293X0218/PZ1	627504	2358923	9.7	IND	Craie		Craie	X	
KeraGlass Piezo 2	03293X0219/PZ2	627504	2358634	8.57	IND	Craie		Craie	X	
La Chapelle la Reine	02945X0082/PZ3BIS	617027	2369378	68	AEP	CCL		CCL	X	X
La Joie (diacalse 31)	02946X0043/HY1	626470	2362280	0	AEP	Craie		Craie	X	X
La Joie (forage 2)	02946X0043/HY2 (HY2 inventé)	626470	2362280	3	AEP	Craie		Craie		X
La Solle Hippodrome Forage irrigation	02586X0062/P Nouveau forage, le bss 02586X0062 correspond à l'ancien	625820	2381750	13.4	IRR	CCL		CCL	X	X
La Solle maison du garde	02586X0070/P	625921	2381445	20.03	PAR	CBrie		CBrie	X	X
Larchant Captage	02945X0024/F1	618372	2366272	62	AEP	CCL		CCL	X	
Les Gandelles captage	03293X0051/P1	628002	2357500	10.2	AEP	Craie		Craie	X	X
Mareau aux Bois château d'eau	03285X0003/FAEP	588105	2344290	60	AEP	CBrie		CBrie	X	X
Mareau aux Bois Ferme du Moulin forage	03285X0018/P	589050	2345950	12.3	IRR	CBrie		CBrie	X	
Mondreville F2 (=Pilvernier)	03291X0038/F	617150	2350271	72	IRR	CCL		CCL	X	X
Nemours Chaintréauville SIAEP	02946X0044/HY1	626432	2361790	0	AEP	Craie		Craie	X	X
Nemours la Madeleine SIAEP	03293X0057/F3P2	627652	2358020	16.4	AEP	Craie		Craie	X	X
Nemours les Doyers SIAEP	02946X0007/P1	626630	2361990	13	AEP	Craie		Craie	X	X
Nemours Montaviot SIAEP	02946X0097/F	624503	2364181	70	AEP	CCL	Craie	CCL	X	X
Nemours Puits à Drains SIAEP	02947X0310/DRAINS	626900	2361650	7.8	AEP	ALL	Craie	Craie	X	X
Nibelle	03642X0005/F	597610	2332725	50	AEP	SAS		CBE	X	X
Obsonville	03291X0009/PF1	616621	2357631	85.11	AEP	CCL		CCL	X	X
Pil 1	03291X0011/F1	616392	2350636	57	IRR	SF		SF	X	
Puiseaux	03284X0034/FAEP	609827	2356924	120	AEP	CBrie	CCL	CBrie	X	X
Puits Arville	03291X0018/P	614870	2350446	23.3	PAR	SF		SF	X	X

Origine des perchlorates sur l'AAC de Nemours-Bourron

Libelle	Code_BSS	X_L2E	Y_L2E	Prof ouvrage (m)	Type	Nappe 1	Nappe 2	Nappe principale	Prel. C1	Prel. C2
Souppes sur Loing 1	03293X0126/C1	630121	2352929	8.3	AEP	Craie		Craie	X	X
Souppes sur Loing Sucrierie	03293X0084/P	628501	2353689	16	IND	Craie		Craie	X	X
St Pierre les Nemours-Hameau de Puisetlet	02946X0052/P1	623182	2362981	39.1	AEP	CBrie		CBrie		X
Ury	02941X0003/PF1	619793	2371493	53.3	AEP	CBrie		CBrie		X
Ury près du stade	02941X0029/F	619643	2371183	84	IRR	CCL		CCL	X	X
Villemer	02948X0009/HY1	635745	2367229	0	AEP	Craie		Craie	X	X
Villeron- Saint Thomas	02947X0042/THOMAS	632925	2368540	9	AEP	Craie		Craie		X
Villiers sous Grez	02946X0008/PF1	623493	2368362	52.45	AEP	CCL		CCL	X	X
Vitry aux Loges	03646X0001/FAEP	594600	2327720	88.7	AEP	CET		CBE	X	X
Vrigny	03285X0002/F	592125	2342171	75	AEP	CET		CBE	X	X
Yèvre la Ville	03286X0002/PFAEP	598340	2348780	42.2	AEP	CET		CBE	X	X

Annexe 5

Principe de datation des eaux souterraines par l'analyse des CFC et SF6.

1) Présentation générale des différentes méthodes de datations utilisées

Dater les eaux souterraines signifie déterminer l'âge de l'eau souterraine, i.e. le temps écoulé à partir du moment où l'eau devient souterraine, en d'autres termes, depuis son infiltration dans le sol à partir des précipitations ou depuis tout autre type d'eau de surface (rivières, lacs). Il existe plusieurs méthodes pour calculer ou estimer l'âge des eaux souterraines. Deux méthodes distinctes ont été suggérées pour l'étude actuelle, celle qui se base sur l'application de la décroissance radioactive et celle qui se base sur l'utilisation de certains gaz produits industriellement au 20^{ème} siècle.

Le processus physique de la décroissance radioactive est la base de la détermination de l'âge des eaux. La décroissance radioactive d'un élément est complètement indépendante des paramètres environnementaux comme la pression, la température, le pH ou les liaisons chimiques, et dépend seulement d'un degré d'instabilité caractéristique, exprimé par une demi vie. De la demi-vie des éléments dépendra la plage de temps d'utilisation des traceurs dans les études hydrogéologiques (Illustration 64).

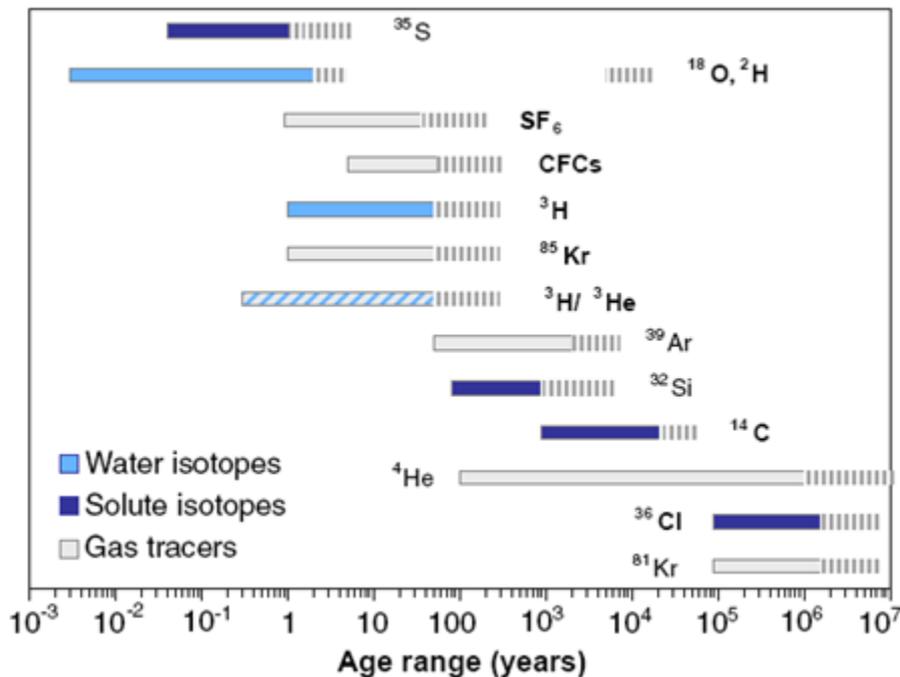


Illustration 64 : Echelle de datation pour quelques éléments radioactifs et gazeux

Compte tenu de l'objectif de la présente étude, des caractéristiques hydrogéologiques des aquifères de Martinique, et de l'âge contemporain des eaux souterraines (moins de 60 ans), les

méthodes de datation retenues sont donc celles utilisant le tritium de l'eau (>1960), les CFC (>1950) et le SF6 (>1970).

2) Les CFC

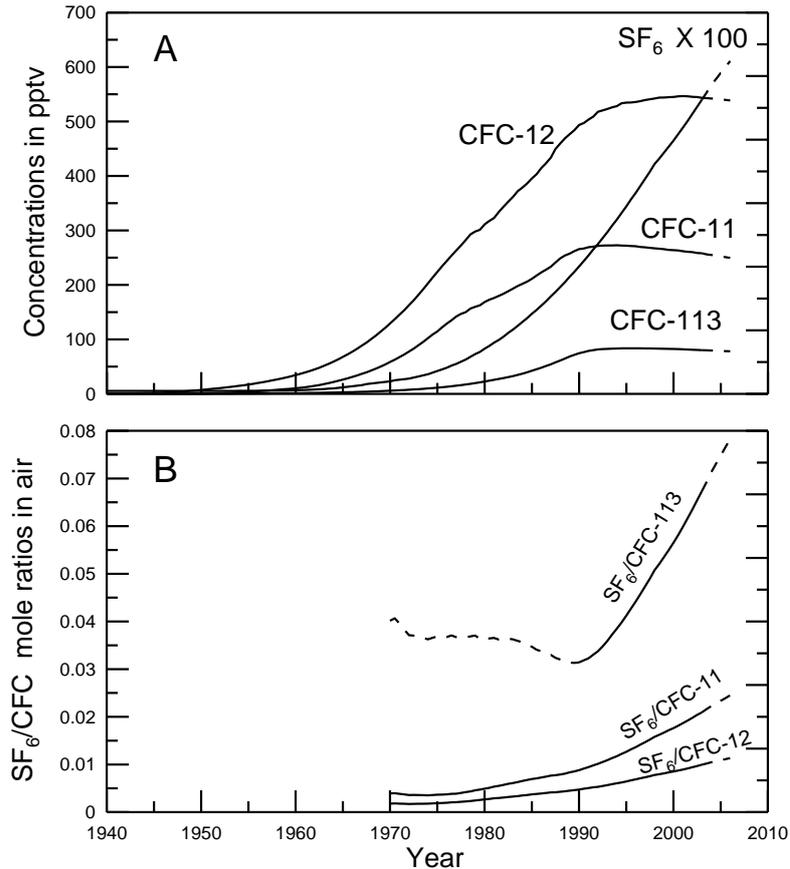
Le deuxième type d'éléments permettant une datation des eaux jeunes sont les gaz dissous (IAEA, 2006). Cette méthode est basée sur la mesure de gaz conservatif à l'état de trace. Les composés halogénés CFC-11 (trichlorofluorométhane), CFC-12 (trichlorodifluorométhane), et CFC-113 (trichlorotrifluorométhane) communément appelés fréons sont utilisés principalement comme gaz réfrigérants, propulseurs, solvants et agents d'expansion dans les mousses de matières plastiques. L'intérêt de l'utilisation de ces composés halogénés repose principalement sur leur origine et leurs propriétés physico-chimiques :

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

Les CFC ne sont pas présents naturellement dans l'atmosphère. Leur première synthétisation a été effectuée en 1928 mais ce n'est qu'au début des années 30 que leur commercialisation a commencé. Entre les années 1950 et 1960 ces gaz ont été largement diffusés et de nombreuses utilisations ont été développées. Les CFC se diffusent alors dans l'atmosphère et l'hydrosphère.

Les traceurs gazeux présents dans l'atmosphère passent la zone non saturée selon un transport diffusif avant d'entrer dans l'eau souterraine sous forme de gaz dissous suivant la loi d'Henry. La datation des eaux se base sur la comparaison des concentrations en gaz dissous dans les eaux souterraines et les chroniques de concentration des gaz dans l'atmosphère. Ces chroniques (fonction d'entrée, Illustration 65) sont parfaitement connues car mesurées en routine à plusieurs stations localisées dans les hémisphères nord et sud. Pour ce type de traceur de l'âge des eaux, il est très important de connaître la fonction d'entrée, i.e. le taux de traceur qui s'infiltré (dépendant du temps). Les premières mesures de CFC dans l'atmosphère ont été effectuées en 1971 et 1974 et un suivi systématique de ces gaz a été instauré à partir du milieu des années 1970 dans le cadre du réseau ALE/GAGE/AGAGE et à partir de 1976 par le laboratoire de suivi et diagnostic du climat de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration, USA). Les données de concentrations de CFC rejetés dans l'atmosphère avant 1970 ont été estimées à partir des informations sur la production de ces gaz (McCarthy et al., 1977).

Dans cette étude, les chroniques d'entrées pour les CFC et le SF6 sont celles de l'hémisphère nord donné par le Climate Monitoring Diagnostics Laboratory / National Oceanic and Atmospheric Administration (CMDL/NOAA).



Source : IAEA, 2006

Illustration 65 : Chronique des concentrations dans l'air des CFC et SF6 et rapports entre SF6 et CFC

Les CFC sont mesurés à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse équipée d'un capteur à détecteur d'électron.

3) Le SF6

L'hexafluorure de soufre (SF6) est utilisé principalement pour ces capacités isolantes par l'industrie d'énergie électrique, dans les accélérateurs et la production du double vitrage. Ce gaz est également utilisé dans la production du magnésium et comme traceur pour la détection des transferts de polluants (traçage gazeux). La production industrielle du SF6 a débuté en 1953. Le SF6 est un gaz provoquant l'effet de serre spécifiquement dénoncé par la communauté internationale (protocole de Kyoto pour les réductions d'émission et le contrôle du réchauffement global de l'atmosphère).

Le SF6 est principalement d'origine anthropique mais contrairement aux CFC il existe également une production géogénique de ce gaz, estimé à 1% à l'échelle mondiale mais qui peut représenter, localement, un apport important.

Ce composé ne semble affecté par aucun processus tant chimique que biologique et est donc susceptible de résider longtemps dans l'atmosphère et l'hydrosphère (INRS, 2000). Etant donné son fort pouvoir d'amplification de l'effet de serre, ses concentrations atmosphériques sont suivies, au même titre que les CFC à plusieurs endroits du globe (Illustration 65).

Le SF6 a été intensément utilisé comme traceur atmosphérique naturel et comme traceur artificiel pour des études océaniques. Ces propriétés présentent un grand intérêt pour l'évaluation des échanges gazeux, étude de dispersion et de mélanges dans les eaux des océans, lacs, rivières, estuaires. Pour les eaux souterraines, un des principaux intérêts est la faible possibilité de contaminations en SF6, en milieu rural tout du moins, car ce composé ne sert pour aucune application domestique contrairement aux CFC (Busenberg and Plummer, 2000).

Sa méthode d'analyse est similaire à celle utilisée pour les CFC avec une préconcentration initiale de type « purge-and-trap ».

En 1987 à Montréal, les principaux pays producteurs de CFC décidèrent d'en stopper la production. En Europe, depuis le 1er octobre 2000, les CFC ne peuvent plus être mis sur le marché et doivent être impérativement récupérés et détruits depuis le 1er janvier 2002 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). Même si l'utilisation du SF6 et des CFC est maintenant limitée et les concentrations dans l'air en diminution, le démantèlement des réfrigérateurs, bombes à aérosols, double vitrage,... entraîne encore des émissions.

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

4) Protocole de mesure

4.1) Méthode d'échantillonnage / prélèvement

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

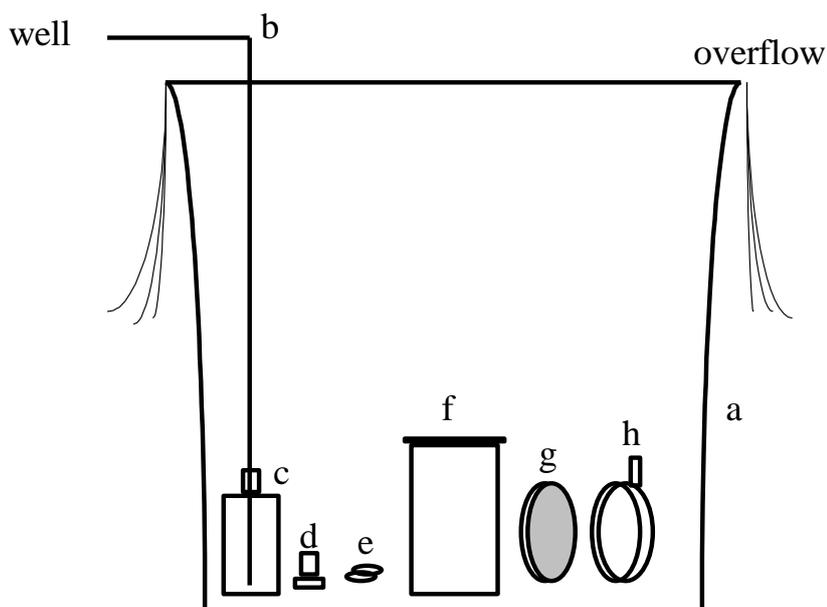
- représentativité du milieu,
- caractérisation des phénomènes,
- limitation des transformations

Elles font l'objet d'un mode opératoire spécifique qui permet de garantir la non contamination des échantillons. Les prélèvements pour mesure de CFC et SF6 dissous dans l'eau suivent ainsi le protocole développé par Oster et al. (1996).

Le prélèvement se fait dans des flacons en verre de 500 ml (pour la mesure des CFC et du SF6) eux même placés dans un récipient métallique (Illustration 66) qui sera également rempli d'eau prélevée en évitant les mélanges avec l'air ambiant. Le remplissage de la bouteille de verre et du récipient métallique se fait en permanence sous l'eau (Illustration 67).



Illustration 66 : Système de prélèvement utilisé pour les CFC et SF6



Source : IAEA, 2006

Illustration 67 : Schéma du système de prélèvement de l'eau pour analyses de CFC et SF6 a) récipient en métal, b) tuyau de prélèvement, c) flacon de verre, d) bouchon de verre, e) clip métallique pour bloquer le bouchon, f) récipient métallique, g) couvercle du récipient métallique, h) bloqueur couvercle métallique

Les analyses isotopiques (tritium) et les analyse des gaz dissous (CFC, SF6) ne font pas l'objet de normes ISO, inexistantes pour ces éléments mais suivent un contrôle continu (utilisation de standards internes et participation à des exercices de calibration inter-laboratoires) qui permettent de garantir l'obtention de faibles incertitudes (Illustration 68).

Analyses isotopiques	Méthode	Incertitude
Teneur en ^3H	Enrichissement électrolytique et comptage par scintillation liquide	$\pm 0,4$ UT
CFC-113, CFC-12, CFC-11, SF6	Chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à capture d'électron	$\pm 5\%$

Illustration 68 : Tableau récapitulatif des méthodes d'analyses d'isotopes et gaz dissous

Les analyses des CFC et SF6 par chromatographie gazeuse ont été réalisées par le laboratoire Spurenstofflabor (Allemagne).

4.2) Facteurs influençant la détermination des âges apparents

Plusieurs facteurs peuvent affecter la détermination des âges « apparents » de l'eau à partir des données de concentrations en CFC et SF6.

- Contamination par l'air ambiant

Le plus commun est une contamination par l'air ambiant à fortes concentrations en gaz par rapport à l'eau souterraine lors de l'échantillonnage. Toutes les précautions ont été prises pour éviter ce problème mais les conditions de terrain ne permettent pas toujours de se protéger totalement de ce risque.

- **Contamination locale de l'atmosphère**

Le deuxième problème fréquent est celui de la contamination locale de l'atmosphère par un ou plusieurs gaz du fait notamment de la proximité d'une source de ce(s) gaz. C'est le cas dans un milieu urbain (Busenberg et Plummer, 1992, Ho et al., 1998, MacDonald et al., 2003, Santella et al., 2003, Darling and Goody, 2007) ou à proximité des sites de rejets des eaux usées ou décharges (Schultz et al., 1976, Busenberg et Plummer, 1992, Cook et Salomon, 1997).

- **Epaisseur de la Zone Non Saturée (ZNS)**

Dans le cas d'une zone non saturée de forte épaisseur il peut y avoir une surestimation de l'âge des eaux du fait d'une mise à zéro de l'horloge retardée (l'eau des pores de la ZNS a une composition en CFC et SF6 proche de celle de l'air). Il est raisonnable de penser que pour une ZNS inférieure à 10 mètres la concentration en SF6 reflète celle de l'atmosphère (Busenberg et al., 1993). Si l'effet de la zone non saturée n'est pas pris en compte, les âges des eaux souterraines peuvent être surestimés, par exemple de 1 à 2 ans pour une ZNS de 10 mètres (Cook et Salomon, 1995). L'écart d'estimation des âges selon l'épaisseur de la ZNS dépend du type et de la teneur en eau des sols.

- **Altitude et température de la recharge**

La température de la recharge qui correspond à la température d'équilibre air-air au moment où l'échantillon d'eau est isolé de l'atmosphère est importante dans le calcul des âges CFC (IAEA, 2006). La température de recharge peut-être considérée comme la température annuelle de l'air dans le cas d'une ZNS importante (Mazor, 1972). Une augmentation de l'altitude moyenne de recharge peut également entraîner une diminution de la température estimée de cette recharge. Une variation de ces facteurs a été testée lors de la détermination des âges « apparents » et est prise en compte dans le calcul de l'incertitude.

- **Excès d'air**

Le phénomène d'excès d'air (concentration en gaz dissous dans l'aquifère plus importante que celle attendue, Heaton et Vogel, 1981) peut être important surtout pour le SF6. Il est quasiment négligeable dans le cas du CFC-11 du fait de la haute solubilité de ce gaz (Plummer et Busenberg, 2000, IAEA, 2006).

- **Effet de sorption**

Les effets de sorption sont surtout fréquents dans les milieux riches en carbone organique dissous (COD). L'effet de sorption est minimal pour le CFC-113 et nul pour le SF6.

- **Dégradation microbienne**

La dégradation microbienne affecte les concentrations en CFC sous milieu anaérobie. La dégradation de CFC-11 en milieu anoxique est plus importante (facteur 10) que la dégradation du CFC-12 et du CFC-113 (Cook et al., 1995, Oster et al., 1996). Les données de terrain indiquent que quelques eaux sont en milieu anaérobie. Dans ce cas une adsorption est possible et les âges SF6 (gaz non affecté par ce phénomène) ainsi que le CFC-12 permettent de

déterminer l'importance de ce paramètre dans la détermination des âges. Les eaux étudiées présentent toutes un taux d'oxygène mesurable et une dégradation microbienne des CFC est donc peu probable. En milieu réducteur la détermination des âges s'est toutefois basée en priorité sur les données de CFC-12 et SF6.

4.3) Modèles de calcul

Trois modèles empiriques ont été utilisés pour estimer les temps de séjour moyens des eaux dans les aquifères de La Martinique :

- Le modèle piston (considérant qu'il n'y a pas de mélange et aucune modification des activités par dispersion, diffusion ou échange direct,
- le modèle exponentiel (une eau récente se mélange parfaitement à une eau ancienne, il y a échange et écoulement) pouvant correspondre à un aquifère homogène d'épaisseur négligeable pour lequel la recharge se fait sur toute la surface (Illustration 69),
- le modèle de type mélange (à deux pôles) sont également attendus.

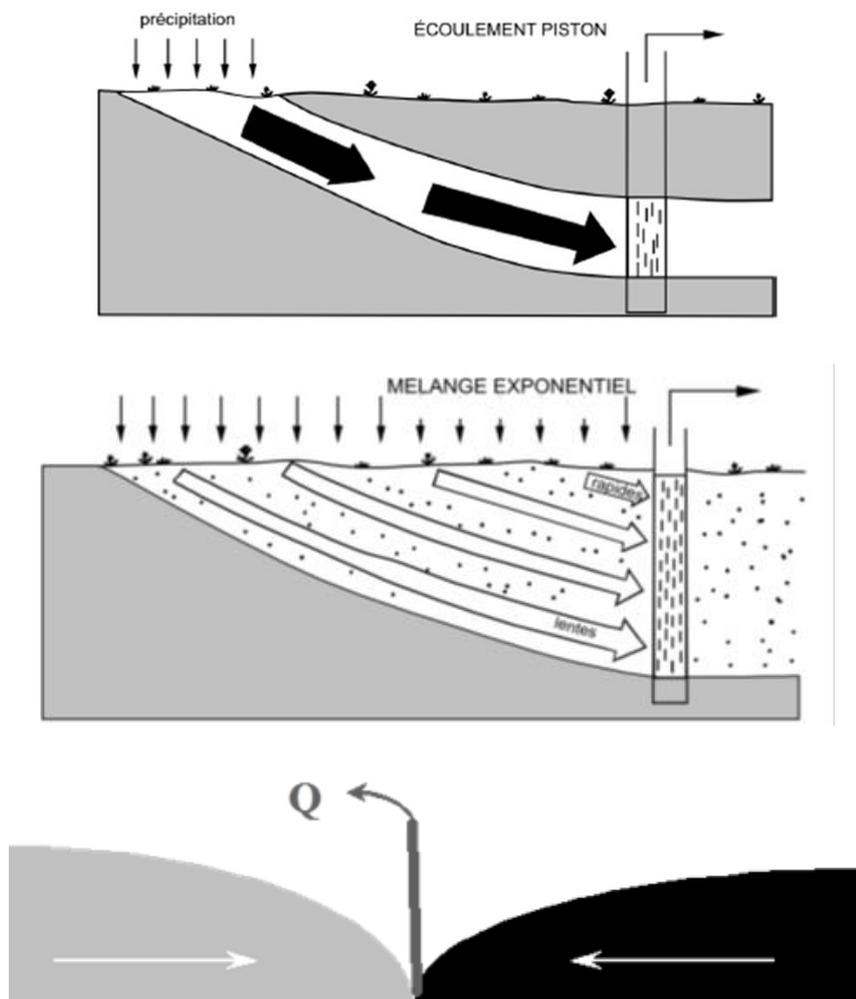


Illustration 69 : Schéma des modèles d'écoulement type piston, exponentiel et mélange binaire

Bibliographie

Busenberg, E., Plummer, L.N. (1992) - Use of Chlorofluoromethanes (CCl_3F and CCl_2F_2) as hydrologic tracers and age-dating tools: Example- The alluvium and terrace system of Central Oklahoma, *Water Resour. Res.* 28, 2257-2283.

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

Busenberg, E., Weeks, E.P., Plummer, L.N., Bartholemey, R.C. (1993) - Age dating groundwater by use of chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) and distribution of chlorofluorocarbons in the unsaturated zone, Snake River Plain aquifer, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations 93-4054, 47 p.

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

Cook, P.G., Solomon, D.K. (1997) - Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons, $^3\text{H}/^3\text{He}$ and ^{85}Kr , *J. Hydrol.* 191, 245-265.

Cook, P.G., Solomon, D.K., Plummer, L.N., Busenberg, E., Schiff, S.L. (1995) - Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer, *Water Resour. Res.*, Vol. 31, No. 3, 425-434.

Darling, W.G., Goody, D.C. (2007) – Assessing the applicability of global CFC and SF6 input functions to groundwater dating in the UK. *Science of the Total Environment*, in press.

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

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

Ho, D.T., Schlosser, P., Smethie, W.M., Jr., and Simpson, H.J. (1998) - Variability in atmospheric chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) near a large urban area: Implications for groundwater dating, *Environ. Sci. and Technol.*, Vol. 32, No. 16, 2377-2382.

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

IAEA/WMO (2003) - Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Accessible at: <http://isohis.iaea.org>

INRS. (2000). "Fiche toxicologique de l'hexafluorure de soufre." 2005, from <http://www.inrs.fr/>.

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

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

Maloszewski, P., Zuber, A. (1982) - Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. 1. Models and their applicability, *J. Hydrol.*, Vol. 57, 207-231.

Maiss, M., C. A. M. Brenninkmeijer (1998). Atmospheric SF₆: Trends, sources and prospects. *Environmental Science & Technology* 32: 3077-3086.

Maiss, M., L. P. Steele, et al. (1996). Sulfur hexafluoride - a powerful new atmospheric tracer. *Atmospheric Environment* 30(10/11): 1621-1629.

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

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

Plummer, L.N., Busenberg, E. (2000) - Chlorofluorocarbons: Tools for dating and tracing young groundwater. In: *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (P. Cook and A. Herczeg, eds.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Chapter 15, 441-478.

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

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



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