



h1b-2

.89 3740,46 -625.5





Janvier 2020

hib

de-h1a



Qualité des eaux souterraines (nitrate et produits phytosanitaires) du bassin Loire-Bretagne : des approches expérimentales aux outils de gestion

Rapport final

BRGM/RP-69499-FR

Janvier 2020

Étude réalisée dans le cadre du projet de Recherche du BRGM POLDIF RS15CEN020

Baran N., Berho C., Devau N., Gourcy L., Grémont M., Gutierrez A., Herivaux C., Le Guern C., Lucassou F., Neverre N., Ollivier P., Petelet-Giraud E., Portal A., Schroetter J.M., Sidoli P., Surdyk N., Thiery D., Avec la collaboration de Koch F., Lefevre Y., Maurice B.

	Vérificateur :
Nom :	CHERY Laurence
Foncti	on : Directrice adjointe DAT
Date :	20/04/2020
	Signature

Approbateur	
-------------	--

Nom : SAADA Alain
Fonction : Directeur, direction régionale Centre Val-de-Loire
Date : 12/06/2020
Signature :

Le système de management de la qualité et de l'environnement est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001. Contact : <u>qualite@brgm.fr</u>





Mots-clés : Eau souterraine, Nitrate, Pesticide, Transfert, Modèle, Approche économique

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

Baran N., Berho C., Devau N., Gourcy L., Grémont M., Gutierrez A., Herivaux C., Le Guern C., Lucassou F., Neverre N., Ollivier P., Petelet-Giraud E., Portal A., Schroetter J.M., Sidoli P., Surdyk N., Thiery D., avec la collaboration de Koch F., Lefevre Y., Maurice B. (2020) – Qualité des eaux souterraines (nitrate et produits phytosanitaires) du bassin Loire-Bretagne : des approches expérimentales aux outils de gestion. Rapport final. BRGM/RP-69499-FR, 195 p., 116 ill., 6 ann.

© BRGM, 2020 ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

La surveillance accrue de la qualité des eaux souterraines a mis en évidence une contamination plus ou moins importante des aquifères par les nitrates et/ou les produits phytosanitaires. Ce constat national est également partagé à l'échelle du bassin Loire-Bretagne. Ainsi lors de l'état des lieux réalisé en 2013 imposé par la Directive Européenne Cadre sur l'Eau, nitrate et pesticides sont apparus comme les 2 seuls paramètres déclassants des masses d'eau souterraines. Un risque de non atteinte des objectifs environnementaux à l'échelle 2021 a été également identifié pour 39 masses d'eau souterraines (sur les 143). Depuis, l'état des lieux réalisé en 2019 a confirmé la problématique vis-à-vis de ces 2 paramètres. La problématique de la qualité des eaux souterraines vis-à-vis des nitrates et des produits phytosanitaires existait au démarrage du projet et reste notable à l'échelle du bassin Loire-Bretagne.

Le présent projet vise donc à développer, améliorer et mettre en œuvre de nouveaux outils d'aide à la connaissance et à la gestion de la qualité des eaux souterraines. Ainsi une approche pluridisciplinaire a été entreprise à différentes échelles : de l'ensemble du bassin à l'aire d'alimentation de captages en passant par des approches expérimentales de laboratoire. Si les outils ont vocation à être utilisés sur tout le bassin, la phase de développement et/ou validation de certains s'est faite sur des sites pouvant être qualifiés de référence. Trois sites présentant des caractéristiques hydrogéologiques et agricoles contrastées avaient fait l'objet d'une première étude (BRGM/RP-60280-FR). Les sites de Plourhan (Côte d'Armor), Pentvert (Sarthe) et dans une moindre mesure, Montet-Chambon (Indre) ont donc été retenus de manière préférentielle pour s'appuyer sur la capitalisation des données déjà acquises et sur les connaissances préalables.

Schématiquement, le projet comporte différents axes de travail qui doivent permettre d'apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Question 1 : Peut-on et doit-on adapter les suivis de la qualité des eaux pour notamment juger de l'efficacité des programmes de mesures ?
- Question 2 : Quelle est l'évolution probable de la qualité des eaux souterraines ?
- Question 3 : Peut-on proposer des outils opérationnels de gestion ?

Pour la question 1, en ce qui concerne l'échelle du bassin, un premier travail a été réalisé sur la sectorisation des masses d'eau, sectorisation nécessaire pour définir un référentiel de rapportage demandé par la Directive Européenne cadre sur l'eau. En parallèle et toujours en vue du rapportage, une adaptation de l'outil Squalinet a été faite pour répondre aux spécificités du système d'information disponible à l'agence de l'eau. À l'échelle du captage (Plourhan, Pentvert), le suivi de la qualité de l'eau pendant plus de 2,5 années a permis de valider l'utilisation des échantillons passifs intégratifs en eau souterraine pour une approche qualitative. Les résultats obtenus pour l'approche semi-quantitative sont plus contrastés selon les molécules et la configuration du captage.

Pour la question 2, les travaux ont porté majoritairement sur les sites de Plourhan et Pentvert. L'établissement de profils de concentration de nitrates et pesticides pour l'ensemble de la zone non saturée a permis de définir des stocks et estimer une vitesse de transfert dans la zone non saturée. L'utilisation des CFCs et SF6 sur les 2 sites visait à estimer un âge apparent de l'eau et à appréhender l'incertitude liée à cette détermination et la représentativité d'une telle mesure. La réalisation d'expérimentation en laboratoire sur des carottes de matériaux géologiques non remaniés a permis de voir comment ces solutés sont remobilisés mais aussi (après injection de solutions enrichies) de mieux caractériser les interactions entre des substances actives de pesticides, des métabolites et les matériaux géologiques (calcaires, grès et pélites ou amphibolites altérées, ce dernier matériau présentant les résultats les plus contrastés). Pour le site de Plourhan, une approche microbiologique et de biologie moléculaire a été mise en œuvre pour mettre en évidence la présence de gènes spécifiques du processus de dénitrification et en caractériser la variabilité spatiale et temporelle. Le suivi de la qualité de l'eau (échantillon ponctuel et échantillonneurs intégratifs passifs) illustre également la problématique de la représentativité des points de suivis et de la fréquence de prélèvement. Enfin, la confrontation des données de qualité de l'eau, datation, géophysique et géologique a permis de préciser le modèle hydrogéologique du captage de Plourhan, cette compréhension étant nécessaire pour appréhender l'évolution probable de la contamination mais aussi juger de la représentativité de chaque ouvrage situé sur l'aire d'alimentation de captage.

Pour la guestion 3, les sites de Plourhan, Montet-Chambon et Pentvert ont servi de référence. Dans un premier temps il s'agissait de vérifier la robustesse du modèle BICHE établi pour chacun des sites lors de la première étude. Les résultats obtenus avec l'utilisation des paramètres du calage précédent pour des chroniques d'entrée allongées de 5 années sont satisfaisants : pas ou peu de perte de la qualité de l'ajustement de la chronique piézométrique et de la chronique de teneurs en nitrate. Ces résultats valident et confortent la possible utilisation de ce modèle en mode prédictif, lorsque le calage initial et la durée de simulation ont été jugés suffisants par le modélisateur. Conscients que tous les captages ne bénéficient pas de jeux de données aussi détaillés que ceux qui étaient disponibles pour les 3 sites de référence, une étude de sensibilité a été réalisée pour identifier les paramètres les plus critiques c'est-à-dire ceux dont la variation engendre un impact important sur la donnée de sortie du modèle. Toujours dans une optique d'utilisation élargie du modèle au-delà de sites très renseignés, le modèle a été utilisé avec des données simplifiées c'est-à-dire des données agricoles non issues d'enquêtes locales mais des statistiques communales ou départementales (occupation du sol, rendement etc.) et une approche simplifiée du bilan azoté. Sous certaines réserves et notamment que les pratiques sur le secteur étudié ne soient pas radicalement différentes d'un secteur plus élargi, le modèle global peut être utilisé et apparait comme un outil de choix pour initier la construction de programmes de mesures ou évaluer des programmes déjà en cours. Cet outil relativement simple de mise en œuvre, relativement peu consommateur de temps (comparativement à un modèle discrétisé par exemple) peut donc avantageusement être mis en œuvre pour décrire les grandes tendances d'évolution suivant différents scenarios agronomigues et/ou climatiques (ou de façon à illustrer l'impact de mesures qui ont déjà été prises). Il requiert toutefois à la fois une expertise hydrogéologique et une expertise agronomique.

De manière tout à fait complémentaire à la modélisation, des approches économiques ont été réalisées. À Plourhan, le modèle BICHE qui permet de voir l'évolution de la qualité des eaux vis-à-vis du paramètre nitrate a été mis en regard de l'analyse historique des coûts des actions ayant été mises en œuvre par le passé (reconquête ou curatives). Les actions déjà engagées étant jugées suffisantes (les mesures - mise en herbe, concernent déjà presque l'ensemble de l'aire d'alimentation), une évaluation des bénéfices environnementaux de la préservation a été réalisée pour 7 services écosystémiques et discutée avec les acteurs locaux. À Pentvert, à la faveur d'ateliers et d'échanges avec les acteurs locaux, des objectifs de reconquête et des scénarios d'action ont été définis (implantation de nouvelles cultures, modification des rotations et des couverts, modification des pratiques de fertilisation). Les scenarios ainsi coconstruits et partagés entre les différents acteurs ont fait l'objet d'une estimation couplée de l'efficacité (qualité de l'eau) et des coûts associés permettant ainsi d'éclairer les acteurs locaux avec des éléments tangibles.

Le présent rapport récapitule l'ensemble des résultats obtenus dans le projet. Il s'accompagne des rapports BRGM/RP-69118-FR (Surdyk et al., 2019) et BRGM/RP-69435-FR (Hérivaux *et al.*, 2019) présentant de manière détaillée la méthodologie et les résultats détaillés obtenus respectivement pour la partie « modélisation » et « approche économique ».

Sommaire

1. Cadre général	15
1.1. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	15
1.2. STRUCTURATION DU PROJET ET APPROCHES PROPOSÉE 1.2.1. Approches expérimentales à l'échelle du bassin de captage 1.2.2. Rôle de la zone non saturée	S16 e16 18
1.2.3. Tendances d'évolution de la qualité des eaux souterraines	
1.2.4. Modélisation de la qualité des eaux souterraines	19
1.2.5. Approches économiques : coût-bénéfice / coût efficacité	19
 1.3. PRÉSENTATION SUCCINCTE DES SITES D'ÉTUDE 1.3.1. Site de Plourhan – captage de Ville Héllio (02048X0045/P1 1.3.2. Site de Pentvert – (02877X0003/F – BSS000VXSR) 1.3.3. Site de Montet-Chambon (source du Montet, 05448X0023/ BSS001LPWD) et source du Chambon 05448X0024/HYAE 	
BSSUUTLPWE)	
2. Approches expérimentales à l'échelle du bassin de captage	27
2.1. CARACTÉRISATION DES VARIABILITÉS SPATIALES ET TEM LA QUALITÉ DES EAUX SOUTERRAINES, SITES DE PENTVE PLOURHAN	PORELLES DE RT ET 27
2.2. ÉCHANTILLONNAGE PASSIF INTÉGRATIF VS. ÉCHANTILLO PONCTUEL	NNAGE 30
2.2.1. Résultats obtenus par l'approche qualitative	31
2.2.2.Résultats obtenus par l'approche semi-quantitative	34
2.3. DÉTERMINATION DE L'ÂGE APPARENT DE L'EAU	
2.3.1.Rappel de la méthodologie	
2.3.2. Site de Pentvert – Processus pris en compte	42
2.3.3. Site de Pentvert – analyse des données	44
2.4. APPROCHE MICROBIOLOGIQUE, BIOLOGIE MOLÉCULAIRE DÉNITRIFICATION	ET 48
2.4.1.Évolution des biomasses moléculaire et bactérienne dans l souterraines du site de Plourhan	es eaux 49
2.4.2. Étude des communautés bactériennes impliquées dans le	cycle de l'azote51
2.4.3. Analyse statistique des données	
2.4.4. Apport de l'approche de microbiologie et de biologie moléc	ulaire54
2.5. APPROCHE ISOTOPIQUE ET DÉNITRIFICATION, PRINCIPES	
2.6. INVESTIGATIONS GÉOLOGIQUES ET PAR TOMOGRAPHIE E ÉLECTRIQUE)E RÉSISTIVITÉ 58

	2.6.2. Investigations par tomographie de résistivité	62
	2.6.3.Apports des investigations géologiques et géophysiques sur la connaissance du système hydrogéologique	e 68
	2.7. FONCTIONNEMENT HYDROGÉOLOGIQUE DU SITE DE PLOURHAN	72
	2.7.1.Pompage d'essai de 2006 et évolutions piézométriques	72
	2.7.2. Stratification de la nappe : impact sur la chimie	75
	2.7.3. Variabilité spatiale et temporelle à l'échelle du bassin	78
	2.7.4. Interactions eau-roche et apports anthropiques : impact sur la qualité des eaux souterraines	82
	2.7.5.Sources de nitrate, devenir et processus associés : les isotopes N et O du NO ₃	84
	2.7.6.Estimation du temps de résidence des eaux souterraines : CFCs, SF6 et autres gaz dissous	89
	2.7.7.Bilan	90
3.	Rôle de la zone non saturée	93
	3.1. STOCKS DE SOLUTÉS DANS LA ZONE NON SATURÉE	93
	3.1.1.Principes	93
	3.1.2. Profils nitrate obtenus	95
	3.1.3.Estimation de la vitesse de transfert dans les calcaires, site de Pentvert 3.1.4.pesticides	98 99
	3.1.5.Processus de remobilisation des contaminants présents dans la zone non saturée	100
4.	Modélisation de la qualité des eaux souterraines	115
	4.1. UTILISATION DU MODÈLE GLOBAL BICHE POUR LE TRANSFERT DES NITRATES SUR LES 3 SITES ÉTUDIÉS : LA DÉMARCHE	115
	4.2. LES RÉSULTATS OBTENUS	117
	4.2.1.Scenario « validation »	119
	4.2.2. Scénario « nouvelles références »	119
	4.2.3.Scénarios « simplification », « statistiques communales » et « statistiques départementales »	120
	4.2.4. Application de la méthode simplifiée à deux nouveaux sites	122
	4.3. ANALYSES DE SENSIBILITÉ	123
5.	Approche économique : coût-bénéfice/coût efficacité	125
	5.1. TERRITOIRE DE PLOURHAN	128
	5.2. TERRITOIRE DE PENTVERT	133
	5.3. CONCLUSION DE L'APPROCHE ÉCONOMIQUE	143
6.	Bilan et perspectives	145
7.	Bibliographie	153

Liste des figures

Illustration 1 :	Localisation du captage de la Ville Hellio, périmètre de protection immédiat (tracé bleu ciel), périmètre rapproché (tracés bleu foncé) et aire d'alimentation (tracé rouge). En haut sur fond de carte IGN. En bas sur fond de carte géologique (extrait de la carte n° 240 Pontrieux Étables-sur-mer)	1
Illustration 2 :	Délimitation de la ZPAAC de Pentvert (en rouge)22	2
Illustration 3 :	Localisation du qualitomètre et du piézomètre de Pentvert. En haut sur fond de carte IGN. En bas sur fond de carte géologique au 1/50 000 (extrait de la carte n° 287, Saint-Rémy-Du-Val.)	3
Illustration 4 :	Localisation des sources de Montet-Chambon et des captages environnants. En haut sur fond de carte IGN. En bas sur fond de carte géologique au 1/50 000 (extrait des cartes n° 544 et 545)	5
Illustration 5 :	Liste des produits phytosanitaires et métabolites recherchés et limites de quantification associées	3
Illustration 6 :	Fréquence de quantification dans les échantillons d'eau du captage de Plourhan29	9
Illustration 7 :	Fréquence de quantification dans les échantillons d'eau du captage de Pentvert30)
Illustration 8 :	Détail des différents éléments composant le POCIS)
Illustration 9 :	Mise en place des POCIS sur le site de Pentvert	1
Illustration 10 :	Bilan des molécules mises en évidence par l'utilisation des POCIS vs. échantillons d'eau ponctuels pour le site de Plourhan (* molécules détectées sous la limite de quantification)	3
Illustration 11 :	Bilan des molécules mises en évidence par l'utilisation des POCIS vs. échantillons d'eau ponctuels pour le site de Pentvert. (* molécules détectées sous la limite de quantification)	1
Illustration 12 :	Expérimentation mise en œuvre pour la détermination des taux d'échantillonnage3	5
Illustration 13 :	Taux d'échantillonnage (Rs) estimés lors de la calibration (régression linéaire sur 21 jours, avec des coefficients de détermination R ² supérieurs à 0.9)	3
Illustration 14 :	Comparaison des approches d'échantillonnage pour la déséthylatrazine (POCIS ; EAU : échantillon d'eau ponctuel ; LQ : limite de quantification de la méthode d'analyse utilisée) – site de Plourhan	7
Illustration 15 :	Comparaison des approches d'échantillonnage pour le métolachlore éthane sulfonique (POCIS ; EAU : échantillon d'eau ponctuel ; LQ : limite de quantification de la méthode d'analyse utilisée) – Site de Plourhan	7
Illustration 16 :	Comparaison des approches d'échantillonnage pour le métazachlore éthane sulfonique (POCIS ; EAU : prélevement dans l'eau ; LQ : limite de quantification de la méthode d'analyse utilisée) – site de Plourhan	3
Illustration 17 :	Comparaison des approches d'échantillonnage sur le site de Pentvert (POCIS ; EAU : prélevement dans l'eau ; LQ : limite de quantification de la méthode d'analyse utilisée ; débit d'exploitation du captage)	Э
Illustration 18 :	Évolution temporelle des concentrations atmosphériques des gaz synthétiques depuis leur première émission par l'homme40)
Illustration 19 :	Principe d'adéquation entre un type de fonction de transfert et un modèle d'écoulement au sein d'un aquifère. (PFM : piston flow model, EM : exponential model, DM : dispersive model, et différentes combinaisons de ces modèles unitaires)	1
Illustration 20 :	Exemple d'échantillons (croix vertes) avec concentrations en CFC-11 contaminées (à droite) et concentrations en CFC-113 a priori contaminées (à gauche) – les	

	différentes droites noires, bleues et rouges correspondent à différents modèles (mélange binaire, piston, exponentiel)	.42
Illustration 21 :	Évolution des concentrations en gaz dissous au captage de Pentvert de 2009 à 2018.	.43
Illustration 22 :	Schéma de réalisation de l'estimation des âges apparents des eaux souterraines par traceurs chimiques.	.45
Illustration 23 :	Configuration hydrogéologique simplifiée pour le modèle type piston (2 modèles de gauche) et type exponentiel piston (à droite).	.46
Illustration 24 :	Chroniques d'entrées en gaz mesurées à Mace Head (Irlande) et concentrations en gaz des eaux prélevées à Pentvert.	46
Illustration 25 :	Table de synthèse des concentrations mesurées en gaz et des résultats de l'estimation des âges des eaux au captage de Pentvert (cont. = contaminé ; âges apparents pour les modèles utilisés « exponentiel » ou « exponentiel piston EPM » (la dernière colonne correspond à une évaluation de la qualité de l'estimation au regard des données utilisables)) .47
Illustration 26 :	Résultats de l'estimation des temps moyens de résidence des eaux souterraines à Pentvert	.48
Illustration 27 :	Cycle de l'azote avec les étapes clés de la dénitrification (en rose) indiquant les différents produits intermédiaires et les enzymes et gènes impliqués dans ce processus.	.49
Illustration 28 :	Variation de la biomasse moléculaire totale (via la quantification de l'ADN total extrait) pour chaque piézomètre sur la période étudiée (novembre 2016-Mai 2018). Les différences significatives ont été déterminées par application du test non-paramétrique de Kruskal-Wallis (les groupes sont représentés par des lettres)	.50
Illustration 29 :	Variation de la biomasse bactérienne (via la quantification du gène codant pour l'ARNr 16S) pour chaque piézomètre sur la période étudiée (novembre 2016-Mai 2018). Les différences significatives ont été déterminées par application du test non-paramétrique de Kruskal-Wallis (les groupes sont représentés par des lettres).	50
Illustration 30 :	Évolution au cours du temps de l'abondance relative du gène amoA pour chaque piézomètre. Les différences significatives ont été déterminées par application du test non-paramétrique de Kruskal-Wallis (les groupes sont représentés par des lettres).	.51
Illustration 31 :	Évolution au cours du temps de l'abondance relative du gène narG pour chaque piézomètre. Les différences significatives ont été déterminées par application du test non-paramétrique de Kruskal-Wallis (les groupes sont représentés par des lettres).	.51
Illustration 32 :	Évolution au cours du temps de l'abondance relative du gène narG pour chaque piézomètre. Les différences significatives ont été déterminées par application du test non-paramétrique de Kruskal-Wallis (les groupes sont représentés par des lettres).	.52
Illustration 33 :	Analyse en composante principale des données physicochimiques obtenues pour les piézomètres du site de Plourhan au cours des 4 campagnes d'échantillonnage (novembre 2016 (NOV16), avril 2017 (AVRR17), octobre 2017 (OCT17) et mai 2018 (MAI18)), et pour l'AEP (prélèvement mensuel entre novembre 2016 et mai 2018).	.53
Illustration 34 :	Analyse en composante principale des données biologiques et physicochimiques obtenues pour les piézomètres du site de Plourhan au cours des 4 campagnes d'échantillonnage (novembre 2016 (NOV16), avril 2017 (AVRR17), octobre 2017 (OCT17) et mai 2018 (MAI18)), et pour l'AEP (prélèvement mensuel entre novembre 2016 et mai 2018).	.54
Illustration 35 :	Synthèse des caractéristiques microbiologiques des piézomètres du site de Plourhan	.55

Illustration 36 :	Évolution théorique des signatures δ^{15} N et δ^{18} O des nitrates résiduels lors de la dénitrification. Les signatures isotopiques augmentent conjointement au fur et à mesure que la quantité de nitrates résiduels baisse (Clark and Fritz, 1997)57
Illustration 37 :	Carte topographique du site de la ville Hellio
Illustration 38 :	Profil électrique du site de Beaugoyen au nord de la Ville-Hellio (Geoscope 1987) retraité et ré-interprété (trait rouge fin : limite résistant-conducteur et trait rouge épais : failles – trait plein pour certaines et tiret pour incertaines)
Illustration 39 :	Carte géologique harmonisée au 1/50 000 du site de captage de la ville Hellio enrichie par les observations de terrains (points n° 1 à 9)61
Illustration 40 :	Coupe géologique précisée autour du captage de la Ville-Héllio réalisée afin de mieux comprendre les écoulements au niveau du captage62
Illustration 41 :	Schéma de principe de la méthode ERT63
Illustration 42 :	Carte de localisation des profils électriques (fond de carte : carte géologique harmonisée au 1/50 000 enrichie par les observations de terrain)
Illustration 43 :	Détail des logs géologiques de forage utilisés pour l'interprétation des coupes de résistivités électriques
Illustration 44 :	Coupes géoélectriques interprétées pour PE1 (haut) et PE3 (bas) sur la base des logs géologiques de forages
Illustration 45 :	Clé d'interprétation des coupes géoélectriques du site du captage de la Ville Hellio. En bleu, les niveaux potentiellement aquifères67
Illustration 46 :	Synthèse des caractéristiques des failles observées sur les coupes géoélectriques. Les rejets apparents extraits sont indicatifs. La faille F correspond à la faille la plus à l'est des coupes
Illustration 47 :	Carte de localisation des principales failles identifiées sur les coupes géoélectriques
Illustration 48 :	Levé aéromagnétique du massif armoricain disponible autour du site : les amphibolites ont des signatures plus énergétiques (teinte de jaune) par rapport aux grès et pélites en teinte de rouge/gris ; en cartouche carte de synthèse du site. 69
Illustration 49 :	Carte géologique de détail du captage de la ville Hellio (en rouge : les profils électriques, ronds barrés : forages avec la couleur correspondant à la lithologie, ronds et chiffres : affleurements et directions de fracturation mesurées, triangles se faisant face : axes synclinaux et s'opposant : axes anticlinaux70
Illustration 50 :	Profils électriques et coupes géologiques interprétatives réalisées sur le site du captage de la Ville Héllio71
Illustration 51 :	Réinterprétation de l'essai de pompage réalisé en 2006 sur le site de la Ville Héllio (BRGM, 2019 – d'après données Calligée, 2006)72
Illustration 52 :	Esquisse piézométrique après 24 jours de pompage sur le site de la Ville Héllio (Calligée, 2006)73
Illustration 53 :	Niveau piézométrique à la fin du pompage d'essai (BRGM, d'après données Calligée 2006)73
Illustration 54 :	Carte de localisation des ouvrages influencés ou non par le pompage sur le forage SR1 (Calligée, 2006)74
Illustration 55 :	Évolutions temporelles des niveaux d'eau dans chacun des piézomètres – site de Plourhan et du piézomètre voisin (Goudelin). Les triangles indiquent les dates de campagnes spatiales (novembre 2016, avril 2017, octobre 2017 et mai-juin 2018)74
Illustration 56 :	Diagraphie chimique effectuée dans SR1 (octobre 2016)76
Illustration 57 :	Diagraphie chimique effectuée dans le piézomètre Pz8 (octobre 2016)76
Illustration 58 :	Diagraphie chimique effectuée dans le piézomètre Pz6 (octobre 2016)77

Illustration 59 :	Évolutions temporelles des molécules les plus fréquemment quantifiées à Plourhan et évolution du niveau piézométrique à Goudelin (chronique piézométrque de référence)
Illustration 60 :	Diagramme de Piper présentant les faciès des échantillons d'eau souterraine du site de Plourhan pour la source et l'ensemble des piézomètres. Les deux périodes étudiées (2009-2011 et 2016-2018) sont présentées. Les symboles évidés (Pz1, Pz12, Pz2 et Pz4) indiquent les piézomètres qui n'étaient plus accessibles lors de la campagne de 2016-2018.
Illustration 61 :	Teneurs en Na en fonction des teneurs en Cl (gauche) et teneurs en NO ₃ en fonction des teneurs en Cl (droite). Sur le diagramme de gauche sont représentés la droite de dilution de l'eau de mer (Berner-Kay et Berner,1987) ainsi que la signature des pluies côtières de la station de Brest (Négrel et al., 2007). La limite réglementaire des 50 mg.L ⁻¹ de nitrate est représentée en tirets rouges sur le diagramme de droite
Illustration 62 :	Teneurs en sulfate en fonction des teneurs en nitrate selon les 2 périodes de prélèvement
Illustration 63 :	Teneurs en nitrate en fonction de la teneur en Chlorure des échantillons d'avril 2017 (gauche). Rapport isotopique δ^{15} N-NO ₃ en fonction de la teneur en nitrate des échantillons d'avril 2017, gammes de valeurs des sources potentielles de nitrate issues de la littérature (droite).
Illustration 64 :	Rapport isotopique δ^{18} O-NO ₃ en fonction de δ^{15} N-NO ₃ avec les valeurs typiques de δ^{15} N et δ^{18} O des nitrates dérivés ou nitrifiés à partir de diverses sources d'azote (d'après Kendall, 1998). Les deux flèches « dénitrification » indiquent les pentes typiques attendues pour les données résultant de la dénitrification des nitrates avec un δ^{15} N initial = +7‰ et δ^{18} O initial = +4 ‰. Les gammes de valeurs typiques du δ^{18} O-NO ₃ produit par nitrification de l'ammonium et de la matière organique sont désignées par « nitrification ». La taille des cercles de chaque échantillon de la campagne d'avril 2017 est proportionnelle à la concentration en nitrate mesurée
Illustration 65 :	Concentration en nitrate en fonction du temps de résidence moyen des eaux sur la base des CFC-SF6 (gauche). Concentration en nitrate en fonction de la proportion estimée d'eau récente/actuelle dans le mélange avec une eau ancienne (droite)90
Illustration 66 :	Localisation des parcelles ayant fait l'objet de carottages en 2017 (Saint-Rémy-du- Val et Louvigny) et en 2010 (Saint-Rémy-du-Val)95
Illustration 67 :	Profils de teneurs en eau pondérale et nitrate obtenus dans les 2 parcelles du site de Pentvert (septembre 2017)96
Illustration 68 :	Profils de teneurs en eau pondérale et nitrate obtenus dans 2 parcelles du site de Pentvert (août 2010), l'une cultivée (F1), l'autre boisée depuis le début des années 90 (F2)
Illustration 69 :	Localisation des parcelles ayant fait l'objet de carottages en 2017 sur le site de Plourhan97
Illustration 70 :	Profils de teneurs en eau pondérale, nitrate et ammonium obtenus dans les 2 parcelles du site de Plourhan (sondages destructifs, octobre 2017)98
Illustration 71 :	Estimation de la vitesse de transfert des nitrates sur la parcelle de Saint-Rémy-du- Val (secteur Pentvert)
Illustration 72 :	Concentrations en pesticides sur les solides de la zone non saturée de Louvigny (Pentvert), horizon 0 à 0,5 m de profondeur (exprimé en µg/kg de matière sèche, < LQ = inférieur à la limite de quantification – uniquement les substances quantifiées)
Illustration 73 :	Concentrations en pesticides sur les solides de la zone non saturée de Plourhan Site 2, horizon 3 à 3,5 m de profondeur (exprimé en µg/kg de matière sèche, < LQ = inférieur à la limite de quantification – uniquement les substances quantifiées)

Illustration 74 :	Évolution de la teneur en nitrate en sortie de colonnes (calcaire, amphibolite altérée et grès et pélites) lors de l'injection d'une solution synthétique sans nitrate. 10)2
Illustration 75 :	Évolutions des teneurs en nitrate, iodure, bromure et deethylatrazine (DEA) dans les percolats en sortie de colonne « amphibolite » (la solution d'injection Bromure + PP contenait de la DEA à environ 10 000 ng/L))3
Illustration 76 :	Courbes d'élution des métabolites, substances actives ainsi que du traceur conservatif (bromure) dans les carottes non remaniées constituées de différents matériaux géologiques)4
Illustration 77 :	Évolution de la concentration normalisée en Br en sortie de colonne en fonction du temps pour 3 matériaux de sub-surface prélevés sur les sites de Plourhan (grès et pélites ; amphibolite), et de Pentvert/Louvigny (calcaire), respectivement. La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges représentent les données mesurées. Le trait noir symbolise les résultats de la simulation)7
Illustration 78 :	Propriétés hydrodynamiques pour les 3 expérimentations en colonne)8
Illustration 79 :	Coefficients de retard calculés pour 6 pesticides et 7 métabolites pour les 3 matériaux géologiques ayant fait l'objet d'expérimentations en colonne)9
Illustration 80 :	Évolution de la concentration normalisée de 6 pesticides en sortie de la colonne « amphibolite » en fonction du temps. La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges représentent les données mesurées. Le trait noir symbolise les résultats de la simulation	10
Illustration 81 :	Évolution de la concentration normalisée de 7 métabolites en sortie de la colonne « amphibolite » en fonction du temps. La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges représentent les données mesurées. Le trait noir symbolise les résultats de la simulation	11
Illustration 82 :	Structures des molécules étudiées11	12
Illustration 83 :	Composition minéralogique des 3 matériaux géologiques étudiés (résultats DRX). 11	13
Illustration 84 :	Charges de surface obtenues pour les fractions > 63 µm et < 2 µm pour les 3 matériaux géologiques (graphe de gauche) et proportions des fractions fines et grossières pour amphibolite et grès (graphe de droite)	14
Illustration 85 :	Schéma synthétisant les différentes approches et étapes de modélisation 11	17
Illustration 86 :	Comparaison des données observées et simulées pour chacun des sites (Montet- Chambon, Plourhan et Pentvert) et chacun des scenarios (volet hydrologique en haut et volet agronomique en bas)	18
Illustration 87 :	Exemple de représentation de différentes trajectoires de gestion de ressources en eau utilisées pour l'alimentation en eau potable (a) ; Tableau de synthèse présentant les coûts et les bénéfices de trois trajectoires contrastées (b) 12	26
Illustration 88 :	Historique des actions mises en œuvre sur le territoire de Plourhan, en lien avec la concentration en nitrates de l'eau du captage de la ville Héllio	<u>29</u>
Illustration 89 :	Estimation des coûts annuels de mise en œuvre des actions de reconquête de la qualité de l'eau mises en œuvre depuis 1991 sur le captage de la Ville Héllio (en €/an)	30
Illustration 90 :	Synthèse des coûts associés aux actions mises en œuvre sur le territoire de Plourhan sur la période 1968-2015	30
Illustration 91 :	Actions passées et potentielles futures mises en œuvre sur Plourhan, en lien avec la concentration en nitrates de l'eau du captage	31
Illustration 92 :	Évolution de la valeur économique par service écosystémique entre 1991 et 2015 pour le site de Plourhan	32

Illustration	93 :	Vue d'ensemble de la démarche appliquée au territoire de Pentvert
Illustration	94 :	Historique des actions mises en œuvre sur Pentvert, en lien avec la concentration en nitrates de l'eau du captage
Illustration	95 :	Estimation des coûts annuels de mise en œuvre des actions curatives et de reconquête de la qualité de l'eau sur la période 1980-2017
Illustration	96 :	Synthèse des coûts associés aux actions mises en œuvre sur le territoire de Pentvert sur la période 1980-2017
Illustration	97 :	Simulation de la concentration en nitrates future en cas de maintien des pratiques actuelles (statu quo)
Illustration	98 :	Efficacité, coût et coût-efficacité des cinq scénarios d'action, ordonnés par efficacité décroissante
Illustration	99 :	Coût-efficacité des cinq scénarios d'action testés sur le territoire de Pentvert 139
Illustration	100 :	Variation de marge semi-nette par hectare concerné par le scénario d'action, pour les différents scénarios. Le scénario « Luzerne » a trois composantes, étant donné que trois types de rotations sont allongées
Illustration	101 :	Variation de marge semi-nette totale annuelle sur l'ensemble du territoire, pour les différents scénarios
Illustration	102 :	Actions passées et potentielles futures mises en œuvre sur Pentvert, en lien avec la concentration en nitrate de l'eau du captage
Illustration	103 :	Synthèse des coûts associés aux actions mises en œuvre sur le territoire de Penvert sur la période 1980-2050
Illustration	104 :	Schéma de principe de la méthode ERT 173
Illustration	105 :	Carte de localisation des profils électriques (fond de carte : carte géologique harmonisée au 1/50 000 enrichie par les observations de terrain)
Illustration	106 :	Schéma des protocoles de mesure utilisés pour cette étude. L'agencement des électrodes en surface permet d'obtenir des données à des positions et profondeurs différentes permettant de construire une image 2D du sous-sol 175
Illustration	107 :	Schéma de principe de l'inversion des données électriques (d'après Marescot, 2008)
Illustration	108 :	PE1 -: coupe de distribution des résistivités électriques
Illustration	109 :	PE3 - coupe de distribution des résistivités électriques. L'encadré en pointillé représente l'emprise de la coupe PE2 (Illustration 110)
Illustration	110 :	PE2 - coupe de distribution des résistivités électriques
Illustration	111 :	Rendement d'extractions obtenues pour différentes substances actives et métabolites sur des materiaux géologiques collectés dans le secteur de Plourhan 188
Illustration	112 :	Rendement analytique obtenus pour différentes molécules sur des solides collectés sur le site de Pentvert
Illustration	113 :	Évolution de la concentration normalisée de 6 pesticides en sortie de la colonne en fonction du temps. Le matériel de sub-surface utilisé lors de cette expérimentation a été prélevé sur le site de Louvigny (calcaire). La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges représentent les données mesurées. Le trait noir symbolise les résultats de la simulation
Illustration	114 :	Évolution de la concentration normalisée de 6 pesticides en sortie de la colonne en fonction du temps. Le matériel de sub-surface utilisé lors de cette expérimentation a été prélevé sur le site de Plourhan (grès et pélites). La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges

Liste des annexes

Annexe 1 :	Évolutions temporelles des teneurs en produits phytosanitaires sur les sites de Plourhan et Pentvert	157
Annexe 2 :	Comparaison des résultats obtenus sur échantillon d'eau ponctuel et échantillonneurs intégratifs passifs.	161
Annexe 3 :	Investigations par tomographie de résistivité électrique	173
Annexe 4 :	Évolutions temporelles de l'occupation du sol à Plourhan	183
Annexe 5 :	Détermination des rendements d'extraction sur solides – méthode QuEChERS	187
Annexe 6 :	Modélisation des courbes d'élution obtenues expérimentalement (percolation sur carotte non remaniée)	191

1. Cadre général

1.1. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

La surveillance accrue de la qualité des eaux souterraines depuis plusieurs années a mis en évidence une contamination plus ou moins importante des aquifères par les nitrates et/ou les produits phytosanitaires.

Le principal objectif fixé par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE - 2000/60/CE) est que les masses d'eau présentent d'ici 2015, 1ère échéance, un bon état quantitatif et qualitatif. La Directive impose ainsi aux États Membres non seulement de caractériser le niveau de la contamination des eaux souterraines mais aussi d'étudier les tendances d'évolution des concentrations des polluants. Les États Membres doivent également mettre en place un programme d'actions afin d'atteindre le bon état. À l'issue de la première caractérisation des masses d'eau souterraines en France, il apparaissait que pour 99 % des masses d'eau présentant un risque de non atteinte du bon état, les paramètres nitrate et phytosanitaires sont en cause. En cas de non atteinte du bon état, les États Membres devront être en mesure d'expliquer les raisons de ce constat et des demandes de dérogation de délai étayées devront être réalisées.

L'état des lieux réalisé en 2013 sur le bassin Loire-Bretagne, montre que 39 masses d'eau souterraines (sur les 143) présentent un risque de non-atteinte des objectifs du bon état qualitatif à 2021 dont 37 vis-à-vis des nitrates (parmi lesquelles 18 ne respectent pas les objectifs concernant l'absence de tendance à la hausse des teneurs en nitrates - au titre du registre des zones protégées pour l'alimentation en eau potable) et 12 vis-à-vis des pesticides, ces deux paramètres étant les 2 seuls paramètres identifiés comme déclassants. Ces masses d'eau sont réparties sur l'ensemble du bassin même si l'Auvergne et le Limousin semblent être des régions préservées à l'exception de la nappe alluviale de l'Allier. Autrement dit, à l'échelle du bassin Loire-Bretagne, les différents contextes hydrogéologiques allant des aquifères sédimentaires aux aquifères de socle, et une partie d'aquifères volcaniques sont concernés. Cette diversité des contextes hydrogéologiques mais aussi des pressions va se traduire par des réponses différentes des aquifères qu'il convient alors d'appréhender par grand type.

Pour ce qui concerne les produits phytosanitaires, on considère que 12 masses d'eau présenteront des dépassements probables de la valeur de 0.1µg/L (par paramètre pesticide concerné) sur une surface significative des masses d'eau considérées et plus particulièrement dans la partie centrale du bassin, en domaine sédimentaire. Aujourd'hui les molécules les plus problématiques, par ordre décroissant sont, les triazines malgré les arrêts d'usage depuis 2003 pour la plupart, les triazoles, les benzothiodiazinones, les urées substituées, les aminophosphonates, les amines et amides.

Ainsi aujourd'hui, malgré les actions entreprises depuis plusieurs années, la problématique « qualité des eaux souterraines » en lien avec les paramètres nitrates et produits phytosanitaires reste prépondérante à l'échelle du bassin Loire-Bretagne. Derrière cette problématique se posent de nombreuses questions à la fois scientifiques et sociétales auxquelles il convient de répondre pour aboutir à la préconisation et la mise en œuvre de mesures et d'actions opérationnelles efficientes, telles que requis par la DCE.

L'étude vise donc à lever des verrous scientifiques de connaissances et à développer et/ou valider des approches méthodologiques en lien avec la thématique de la pollution diffuse au travers d'une approche pluridisciplinaire.

Schématiquement, le projet comporte différents axes de travail qui doivent permettre d'amener des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Question 1 : Peut-on et doit-on adapter les suivis pour notamment juger de l'efficacité des programmes de mesures et/ou de la représentativité des points de mesure ?
- Question 2 : Quelle est l'évolution probable de la qualité des eaux souterraines ?
- Question 3 : Peut-on proposer des outils opérationnels de gestion ?

Une étude préalable (BRGM/RP-54830-FR, Baran *et al.*, 2009 ; et BRGM/RP-60280-FR, Baran *et al.*, 2011) portant sur l'évolution des teneurs en nitrate menée sur le bassin Loire-Bretagne et sur 3 sites plus largement investigués qui sont contrastés du point de vue hydrogéologique et présentant des pressions agricoles variées constitue un atout majeur pour le développement et la mise en œuvre de nouveaux outils. En effet il est ainsi possible de s'appuyer sur les connaissances existantes pour aller plus loin. Précisons toutefois que cette première étude portait sur le paramètre nitrate et que le présent projet est élargi à la thématique produits phytosanitaires.

Si les résultats sont attendus pour une exploitation à l'échelle du bassin Loire-Bretagne, certaines approches seront plus spécifiquement déployées sur 3 aires d'alimentation de captage présentant des contextes hydrogéologiques et de pression variés (captage prioritaire à Plourhan en Côte6-d'Armor [nouveau captage prioritaire Grenelle proposée par la MISEN], captage de Pentvert dans la Sarthe, captage de Montet et Chambon-en-Indre). Les travaux antérieurs menés sur ces sites et la capitalisation des données existantes sont un atout pour la réussite de la présente étude. Ainsi, certains outils ne peuvent être déployés que grâce à cette connaissance antérieure.

1.2. STRUCTURATION DU PROJET ET APPROCHES PROPOSÉES

Pour lever les verrous scientifiques décrits ci-dessus, plusieurs axes de travail ont été abordés. Ils sont décrits brièvement et schématiquement ici et les résultats seront ensuite présentés dans ce rapport. Pour certains aspects qui ont été très explorés, un rapport spécifique a été produit (approches économiques sur les sites de Plourhan et Pentvert : rapport BRGM/RP-69435-FR, approche de modélisation sur les 3 sites : rapport BRGM/RP-69118-FR). Dans ce dernier cas, les faits les plus marquants sont décrits ici et le lecteur pourra se référer aux autres rapports pour de plus amples détails.

1.2.1. Approches expérimentales à l'échelle du bassin de captage

Caractérisation des variabilités spatiales et temporelles de la qualité : les différentes études de caractérisation des pollutions diffuses menées sur le bassin Loire-Bretagne ou d'autres bassins révèlent la difficulté à disposer de jeux de données exploitables. En effet que ce soit pour la détermination des tendances d'évolution des concentrations, la mise en évidence de fluctuations annuelles ou les essais de modélisation, il est nécessaire de disposer de chroniques longues (une à plusieurs décennies) acquises à un pas de temps assez fin. Dans l'étude « Temps de transfert Loire-Bretagne », 3 sites (Pentvert, Plourhan, et Montet-Chambon) ont fait l'objet d'un suivi mensuel pendant presque 2 années vis-à-vis du paramètre nitrates et des autres ions majeurs (Rapport final BRGM/RP-60280-FR). Alors que la première étude ne portait que sur les nitrates, cette étude intègre le suivi des teneurs en un certain nombre de produits phytosanitaires et métabolites.

Le monitoring de ces sites sert également de support aux approches complémentaires proposées (microbiologie comme bio-indicateur et/ou facteur explicatif à la qualité des eaux ; échantillonnage intégratif passif). Le suivi de qualité des eaux sur échantillon ponctuel est

envisagé pour une durée maximale de 2 années avec une fréquence mensuelle mais pourra être ajusté au vu des résultats¹.

Échantillonnage passif intégratif vs. échantillonnage ponctuel : la question de la représentativité des mesures ponctuelles est récurrente. De manière à mieux appréhender leur significativité, les mesures ponctuelles vont être complétées par des données obtenues par une méthode d'échantillonnage intégrative : les échantillonneurs intégratifs passifs. L'accumulation des molécules organiques sur une période de plusieurs jours ou semaines a conduit dans certains cas à la mise en évidence de la présence de substances non quantifiées avec un échantillonnage classique (c'est-à-dire ponctuel). Ces outils peuvent donc s'avérer pertinents pour alerter sur les premières présences de substances. Leur déploiement dans les eaux souterraines reste aujourd'hui limité et justifie des essais réalisés ici.

La confrontation des résultats obtenus entre les 2 méthodes d'échantillonnage apporte à la fois des informations sur le fonctionnement spécifique de chaque site étudié mais aussi des éléments de réponse sur la pertinence ou non de ce type d'approche dans le contexte de la DCE pour la surveillance des masses d'eau souterraine.

Détermination des âges apparents de l'eau : la datation des eaux appréhendée par les mesures de concentrations en CFC (11, 12 et 113) et SF6 réalisée précédemment (cf. précédentes études) s'était avérée délicate dans certains cas. En théorie, 4 traceurs étaient disponibles pour effectuer l'estimation de l'âge apparent des eaux. Malgré un succès mitigé, la datation à court pas de temps a permis dans certains cas d'aider à la compréhension des fluctuations de concentrations en nitrate (par exemple Plourhan). Il est donc proposé ici de continuer à travailler sur ce volet pour mieux en cerner les avantages et limites.

Approche microbiologique, biologie moléculaire et dénitrification : sur le site de *Plourhan* (uniquement) où des processus de dénitrification peuvent être suspectés dans les parties plus profondes de l'aquifère à l'instar de ce qui est observé sur d'autres sites bretons, une approche microbiologique est proposée. Il s'agit de suivre de manière temporelle la diversité des populations microbiennes et de rechercher le gène de fonction « dénitrification ». Cela va permettre de vérifier i) l'existence ou non d'une dénitrification, ii) d'évaluer ses potentielles fluctuations temporelles en relation notamment avec l'évolution du niveau piézométrique ou des conditions de recharge et iii) de juger de l'intérêt et de la faisabilité de la mise en œuvre de ce type d'outils dans d'autres sites du bassin.

Approche isotopique et dénitrification : *sur le site de Plourhan uniquement,* en complément de l'approche microbiologique et de biologie moléculaire, l'utilisation des isotopes de l'azote et de l'oxygène des nitrates devrait permettre d'illustrer la variabilité de ce processus à l'échelle du bassin.

Investigations géologiques et par tomographie de résistivité électrique : *sur le site de Plourhan uniquement,* la forte variabilité spatiale de la qualité de la nappe interroge sur la connaissance du fonctionnement hydrogéologique et donc du modèle géologique. La combinaison des 2 approches proposées permet de raffiner le modèle hydrogéologique. Ces résultats confrontés aux autres données donnent un regard nouveau sur la structuration et le fonctionnement de ce bassin.

¹ L'accès au site de Montet-Chambon n'ayant pas été possible, le suivi a été intensifié et prolongé au-delà de 2 années sur les 2 autres sites.

1.2.2. Rôle de la zone non saturée

Stocks de solutés dans la zone non saturée : même si les pressions anthropiques étaient nulles à partir d'aujourd'hui, il est clair que l'existence d'un stock de solutés (nitrate, produits phytosanitaires) dans les sols et la zone non saturée ne permettra pas un retour instantané à une eau de bonne qualité. Des études ont permis de démontrer l'existence de stocks de nitrate. La plupart des études ont porté sur la zone non saturée crayeuse (Baran *et al.*, 2006 ; Chiesi, 2006), parfois les formations alluviales (Gourcy *et al.*, 2008) ou encore dans les calcaires lutétiens (BRGM, données non publiées) ou bien encore des lœss (Arnaud et Baran, 2009). En ce qui concerne les produits phytosanitaires, et de manière préférentielle pour l'atrazine et la dééthylatrazine mais plus largement pour d'autres molécules, très peu de tentatives ont été réalisées ; cette piste est donc explorée ici. Cette approche pour identifier les stocks en ZNS nécessite un développement analytique pour travailler sur les matrices solides concernées. Les sites de Plourhan et Pentvert sont concernés pour cette étude avec pour chacun des 2 sites, deux parcelles différentes forées (pratiques agricoles différentes à Pentvert ; géologie différente à Plourhan).

Détermination des vitesses moyennes d'infiltration : parallèlement à la question des stocks de solutés, la question de la vitesse de transfert au sein de la zone non saturée reste cruciale. Les profils de concentrations obtenus pour les nitrates peuvent permettre d'estimer une vitesse moyenne de transfert de l'eau dans la zone non saturée.

Caractérisation de la (re)mobilisation des contaminants présents dans la zone non saturée : profitant des carottages réalisés sur les 2 sites, des carottes sont utilisées pour des expérimentations en laboratoire. Dans un premier temps, par percolation d'une eau synthétique exempte de nitrates et de pesticides, il s'agit de voir comment les solutés présents sont remobilisés. Dans un second temps, une autre solution enrichie en molécules et métabolites est injectée. Les courbes de restitution en sortie de colonne sont comparées à celle du traceur conservatif injecté simultanément et qui sert de référence. L'effet retard sur le transfert et ainsi déterminé et les paramètres clés le gouvernant sont recherchés. Deux carottes de calcaires issues du site de Pentvert sont utilisées, et une carotte de grés et pélites, et une d'amphibolites proviennent du site de Plourhan.

1.2.3. Tendances d'évolution de la qualité des eaux souterraines

Sectorisation du bassin Loire-Bretagne : l'utilisation d'outils de gestion de la qualité des ressources en eau doit au préalable s'appuyer sur une sectorisation des Masses d'Eau Souterraines (MESO) du bassin Loire-Bretagne permettant de disposer d'un référentiel DCE en adéquation avec les réalités hydrogéologiques. Ce volet de l'étude vise à consolider certaines délimitations. La méthodologie est différente selon la lithologie et le niveau de connaissances actuel sur celles-ci.

Outils de traitement des données : le prétraitement des données et leur traitement statistique en vue du rapportage à l'Europe est facilité par l'usage du plugin pour QGis Squalinet développé par le BRGM. Du fait des spécifications techniques du système d'information de l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne, un support à l'utilisation a été réalisé ainsi qu'un travail de mise à jour des bases de données (copies locales à l'AELB) de manière à garder synchrone la base de donnée locale (copie) avec Ades, et des actions de support à l'utilisation et à la mise à jour.

Remarque : ce travail reposant sur la livraison de fichiers de données et/ou d'outils informatiques, il ne sera pas décrit en détail dans ce rapport.

1.2.4. Modélisation de la qualité des eaux souterraines

Validation de l'utilisation du modèle global BICHE pour le transfert des nitrates sur les 3 sites étudiés : en phase 2 de l'étude « Temps de transfert Loire-Bretagne » (BRGM/RP-60280-FR), 3 bassins versants hydrogéologiques de petite taille (< 50 km²) ont été sélectionnés afin de modéliser, grâce au modèle global BICHE développé par le BRGM, les transferts de nitrate vers les eaux souterraines. Après collecte des données sur les évolutions climatiques, agronomiques, hydrodynamiques et hydrochimiques, le modèle s'est avéré très pertinent pour décrire les processus de transfert des nitrates, identifier les types de réponses des différents hydrosystèmes aux changements de pratiques culturales et/ou d'assolement et de prédire les évolutions probables des concentrations en nitrates sous différents scénarii climatiques.

Évaluation des potentialités d'application du modèle global BICHE pour le transfert des nitrates sur d'autres sites : conscients que tous les captages ne bénéficient pas de jeux de données aussi détaillés que ceux qui étaient disponibles pour les 3 sites de référence, dans une optique d'utilisation élargie du modèle au-delà de sites très renseignés, le modèle est aussi utilisé avec des données simplifiées c'est-à-dire des données agricoles non issues d'enquêtes locales mais des statistiques communales ou départementales et une approche simplifiée du bilan azoté. Une étude de sensibilité des paramètres est réalisée suivant différentes approches pour identifier les paramètres les plus critiques c'est-à-dire ceux pour lesquels la valeur choisie impacte le plus la sortie du modèle.

Mise en œuvre sur 2 nouveaux sites : à l'issue de ces différents tests, le modèle a été mis en œuvre sur 2 nouveaux sites du bassin Loire-Bretagne, moins bien renseignés que les précédents sites.

Approche couplée avec l'approche économique : sur les sites de Pentvert et Plourhan, la modélisation a été utilisée de manière à évaluer *a priori* l'efficacité des scénarios d'actions existants ou proposés par les acteurs locaux.

1.2.5. Approches économiques : coût-bénéfice / coût efficacité

Évaluation des coûts des actions : cette étape vise à évaluer le coût de mise en œuvre des actions, du point de vue du régulateur, mais également du point de vue de la société, en euros par hectare et par an. Elle comprend l'analyse rétrospective des coûts des actions déjà mises en œuvre sur chacun des sites (Pentvert et Plourhan sont concernés) et une analyse des coûts de mise en œuvre de scénarios d'action dans le futur (site de Pentvert).

Évaluation de l'efficacité des actions : cette étape vise à évaluer l'efficacité des actions en termes d'amélioration de la qualité des eaux souterraines par l'exploitation des résultats du modèle BICHE. Pour le site de Pentvert pour lequel les mesures actuelles ne permettent pas d'atteindre à une échéance raisonnable les objectifs visés, des scénarios d'action ont été co-construits par les acteurs locaux, de même que les objectifs à atteindre. Ces scenarios ont été évalués en terme d'efficacité mais aussi de coût.

Évaluation des bénéfices liés à la mise en place des actions : sur le site de Plourhan, sur la base des actions déjà mises en œuvre, cette étape vise à mettre en évidence les principaux types de bénéfices associés à la mise en œuvre d'actions de préservation de la qualité des eaux souterraines. Une approche innovante basée sur la caractérisation des services écosystémiques (SE) associés aux zones de préservation des eaux souterraines est mise en œuvre.

1.3. PRÉSENTATION SUCCINCTE DES SITES D'ÉTUDE

1.3.1. Site de Plourhan – captage de Ville Héllio (02048X0045/P1 - BSS000QXXZ)

Le captage de la Ville Héllio est situé dans le département des Côtes-d'Armor (22), à l'ouest de la Baie de Saint-Brieuc, sur la commune de Plourhan. Exploité depuis 1968 pour l'alimentation en eau potable du Syndicat des eaux de Plourhan-Lantic, il est géré depuis le 1^{er} janvier 2017 par Saint-Brieuc Armor Agglomération (SBAA) via un contrat d'affermage.

Le captage est constitué d'un puits de 4,4 mètres de profondeur qui prélève l'eau des arènes argileuses du Briovérien. En 2015, les prélèvements s'élèvent à 85 843 m³/an pour une autorisation de prélèvement pouvant atteindre 150 000 m³/an (DUP du 17 mai 1991). Situé en zone agricole, à deux kilomètres au nord-ouest du bourg de Plourhan, le captage est protégé depuis 1991 par un périmètre de protection (PPC) (Illustration 1). Depuis sa création, les concentrations en nitrates dans les eaux prélevées ont toutefois régulièrement augmenté, atteignant plus de 90 mg/L au milieu des années 2000. Le captage est ainsi classé prioritaire « Grenelle ».

Une étude pédologique détaillée au 1/5 000 a été réalisée près du captage de Plourhan (BEGR, 1985). Elle a mis en évidence une relative uniformité des sols sur le site. Il s'agit de sols bruns moyennement profonds (40 cm en moyenne à l'est du site et 80 cm en moyenne au sud-ouest). Sous la forêt, au nord-ouest, une pédogénèse particulière est observée et le sol relevé est un pseudo-gley.

Le site a été historiquement soumis à une forte pression agricole. De 1980 à 1990, les exploitants ont modifié leurs parcellaires pour s'orienter vers les productions légumières. Le parcellaire est principalement dédié au maraichage au milieu des années 1990 avec une part importante pour le pois, la pomme de terre et le chou-fleur. Du milieu des années 1990 à nos jours, dans un souci d'améliorer la qualité de l'eau souterraine, les exploitants agricoles ont diminué les surfaces en légumes de manière importante. Cette baisse est compensée par l'augmentation des surfaces en blé, en maïs et surtout en herbe. L'historique des différentes actions sera détaillé ultérieurement.

Dans le cadre de l'établissement des périmètres de protection, plusieurs piézomètres ont été installés sur le secteur, dont certains restent accessibles et ont ainsi été utilisés pour cette étude.



Illustration 1 : Localisation du captage de la Ville Hellio, périmètre de protection immédiat (tracé bleu ciel), périmètre rapproché (tracés bleu foncé) et aire d'alimentation (tracé rouge). En haut sur fond de carte IGN. En bas sur fond de carte géologique (extrait de la carte n° 240 Pontrieux Étables-sur-mer).

1.3.2. Site de Pentvert – (02877X0003/F – BSS000VXSR)

Le captage de Pentvert est situé dans la Sarthe, dans la commune de Saosnes. Il correspond à la zone de protection de l'aire d'alimentation de captage (ZPAAC) définie par l'arrêté préfectoral n° 08-6272 du 9 décembre 2008 (Illustration 2). Le territoire s'étend sur 27 km² et englobe le périmètre de l'aire d'alimentation de captage de 9 km² qui était auparavant utilisé

pour la protection du captage de Pentvert (Illustration 2). L'analyse menée dans ce document s'appuie sur la délimitation de la ZPAAC de 27 km².



Illustration 2 : Délimitation de la ZPAAC de Pentvert (en rouge).

Le captage de Pentvert est situé à proximité de la « source de la Fontaine bleue » qui constituait (avant la mise en œuvre des pompages) l'exutoire principal d'une nappe libre contenue dans l'aquifère des calcaires du Dogger (Bajocien/Bathonien) (Illustration 3). Le forage utilisé pour l'AEP traverse ces formations sur au moins 20 m, mais l'épaisseur des calcaires oolithiques est estimée plus globalement à 35 m. Le substratum de la nappe correspond à des niveaux marneux (Aalénien ?).

La capacité de pompage du forage d'exploitation de Pentvert est aujourd'hui de plus 240 m³/h (3 pompes de 120 m³/h ont été installées, mais la troisième ne sera utilisée que si l'une des deux pompes principales tombait en panne). L'aquifère est très productif. Le rabattement de la nappe est d'environ 50 cm pour 180 m³/h. Le système n'est pas considéré comme karstique, la forte productivité étant attribuée au calcaire oolithique fissuré.

² Au moment de la réalisation de ce projet, une troisième délimitation de l'aire d'alimentation de captage était en cours d'étude, avec une emprise de 11,5 km². Les implications potentielles de ce changement de délimitation sont discutées dans BRGM/RP-69435-FR.



Illustration 3 : Localisation du qualitomètre et du piézomètre de Pentvert. En haut sur fond de carte IGN. En bas sur fond de carte géologique au 1/50 000 (extrait de la carte n° 287, Saint-Rémy-Du-Val.)

Une carte pédologique au 1/50 000 a été réalisée à proximité du captage de Pentvert dans le cadre des diagnostics CORPEN (CORPEN, 2009). Les sols sont généralement des sols limono-argileux sur calcaire. Ils sont majoritairement superficiels de profondeur moyenne (45 cm) et généralement filtrants.

La surface du bassin versant alimentant le forage AEP est actuellement estimée à 9 km² pour une SAU (Surface Agricole Utile) avoisinant cette taille. La pression agricole est importante.

Schématiquement, les céréales à pailles représentent la majorité de la Surface Agricole Utile suivies par le colza.

Plusieurs types d'actions ont été mis en œuvre depuis les années 1990 afin de reconquérir la qualité de l'eau du captage et permettre la distribution d'une eau potable respectant les normes de qualité ; elles seront détaillées ultérieurement.

Compte-tenu des pompages importants, le niveau piézométrique ne peut pas être suivi au niveau du captage lui-même. Le piézomètre de référence est le 02877X0005/Pz6 disposant de données bancarisées dans ADES. Malheureusement les dernières données datent de octobre 2016 et il n'a pas été possible de les obtenir par ailleurs³.

1.3.3. Site de Montet-Chambon (source du Montet, 05448X0023/HYAEP – BSS001LPWD) et source du Chambon 05448X0024/HYAEP – BSS001LPWE)

Les 2 sources de la commune de Déols (source du Montet, code BSS 05448X0023/HYAEP et source du Chambon 05448X0024/HYAEP - Illustration 4), distantes de 200 m l'une de l'autre, sont captées pour l'alimentation en eau potable de la ville de Châteauroux et des environs. Environ 60 000 habitants dépendent de cette ressource.

Le captage AEP de la source du Montet a été aménagé en 1957 sur une émergence dans les calcaires jurassiques. Le captage est aménagé dans un réservoir carré de 12 m sur 12 m faisant 12 m de profondeur (hauteur d'eau de 6 m à 8 m) creusé dans les calcaires. Les côtés de la vasque sont maçonnés de sorte que les arrivées d'eau proviennent exclusivement du fond du captage. Le pompage entraine un rabattement assez prononcé dans la vasque (environ 2 m) avec un rayon d'influence du cône non négligeable. La source du Chambon est quant à elle constituée d'un drain karstique bien développé. Le captage, aménagé en 1970, consiste en une vasque circulaire de 10 m de rayon et 10 m de profondeur creusée au sein du drain.

Une carte pédologique au 1/50 000 a été réalisée aux environs du captage de Montet-Chambon dans le cadre d'une étude réalisée par la Chambre d'Agriculture de l'Indre. Les sols sont moyennement profonds et généralement filtrants. La profondeur d'apparition du substratum et de son altération éventuelle est comprise entre 20 cm et 80 cm. La carte détaillée au 1/50 000 montre que les sols sont majoritairement des sols argilo-calcaires ou des limons profonds (sur les plateaux). Une pédogénèse particulière s'est développée en fond de vallée (sol hydromorphe).

La surface du bassin versant est estimée à environ 50 km² dont 3 200 ha de SAU (Surface Agricole Utile). Les 1 800 ha restant sont occupés essentiellement par un aérodrome et un terrain militaire boisé. De 2004 à 2014, la Chambre d'Agriculture de l'Indre a suivi environ 2 300 ha de parcelles cultivées (environ 300 parcelles) qui font l'objet d'une fertilisation azotée. Les études de la Chambre d'Agriculture montrent que le blé, l'orge, le tournesol et le colza constituent l'essentiel du parcellaire

Pour diverses raisons, ce site n'a pu être considéré que dans les approches de modélisation dans les phases de validation et étude de sensibilité.

³ Le piézomètre est géré par le Conseil départemental



Illustration 4 : Localisation des sources de Montet-Chambon et des captages environnants. En haut sur fond de carte IGN. En bas sur fond de carte géologique au 1/50 000 (extrait des cartes n° 544 et 545).

2. Approches expérimentales à l'échelle du bassin de captage

2.1. CARACTÉRISATION DES VARIABILITÉS SPATIALES ET TEMPORELLES DE LA QUALITÉ DES EAUX SOUTERRAINES, SITES DE PENTVERT ET PLOURHAN

Après obtention des autorisations d'accès aux sites, un suivi mensuel (sauf problème d'accès) a été entrepris sur chacun des 2 sites (octobre 2016 à juin 2019 à Plourhan et décembre 2016 - juin 2019 à Pentvert) avec mesure des paramètres *in situ*, analyses des éléments majeurs et analyses de produits phytosanitaires et métabolites. Compte-tenu de la diversité des molécules recherchées, 3 méthodes analytiques sont déployées pour chaque échantillon. Précisons que sur le site de Plourhan, à la faveur des piézomètres (installés en 2006 pour l'établissement du périmètre de protection) existants et encore accessibles⁴, 4 campagnes spatiales ont pu être effectuées (novembre 2016, avril 2017, octobre 2017 et avril-juin 2018).

Les molécules recherchées ainsi que les limites de quantification sont reportées dans l'Illustration 5.

Molécules	Limite de quantification (µg/L)
Acétochlore	0,005
Acétochlore oxalinique acide Acétochlore OXA	0,01
Acétochlore éthane sulfonique	
Acétochlore ESA	0,01
Alachlore	0,005
Alachlore oxalinique acide	
Alachlore OXA	0,01
Alachlore ethane sulfonique	0.01
	0,01
Attestine	0,003
Alidzille	0,005
Azaconazole	0,005
Azoxystrobine	0,005
Bitertanol	0,005
Boscalide	0,02
Chloroxuron	0,005
Chlortoluron	0,005
Cyanazine	0,005
Cyproconazole	0,005
Cyprodinil	0,005
Desmétryne	0,005
Difenoconazole	0,005
Diméthénamide	0,005
Diméthénamide oxalinique acide	
Diméthénamide OXA	0,01
Diméthénamide éthane sulfonique	0.01
Dimetnenamide ESA	0,01
Diuron	0,01
Désisopropylatrazine	0,005
Déséthylatrazine	0,005
Déséthylterbutylazine	0,005
Epoxiconazole	0,005

⁴ Lors de la 1ère visite de terrain, nous avons constaté que les piézomètres Pz2, Pz4 n'étaient plus visibles (rebouchés ?), et que le Pz11 a le tubage cassé.

Molécules	Limite de quantification (µg/L)
Fenpropimorphe	0,005
Fluzilazole	0,005
Hexaconazole	0,005
Hexazinon	0,005
Imazalil	0,005
Imazaméthabenz methyl	0,005
Isoproturon	0,005
Isoproturon-1CH3	0,005
Isoproturon-2CH3	0,01
Isoxaben	0,005
Linuron	0,005
Metconazole	0,005
Monolinuron	0,005
Monuron	0,005
Métalaxvi	0.005
Métamitrono	0,005
Métanochione	0,005
Metazachiore Métazachiore explinique epide	0,005
Métazachlore OXA	0.01
Métazachlore éthane sulfonique	0,01
Métazachlore ESA	0,01
Méthabenzthiazuron	0,005
Métobromuron	0,005
Métolachlore	0,005
Métolachlore oxanilique acide	
Métolachlore OXA	0,01
Métolachlore éthane sulfonique Métolachlore ESA	0,01
Métoxuron	0,005
Métribuzine	0,005
Napropamide	0,005
Néburon	0.005
Penconazole	0.005
Brochloraze	0.005
Bromótruno	0,005
Prometryne	0,005
Propanil	0,005
Propazine	0,005
Propiconazole	0,005
Propyzamide	0,005
Prosulfocarbe	0,005
Simazine	0,005
Sébutylazine	0,005
Tébuconazole	0,005
Terbuthylazine	0.005
Torbuttuno	0.005
	0,005
I rifloxystrobine	0,005
Tétraconazole	0,005

Illustration 5 : Liste des produits phytosanitaires et métabolites recherchés et limites de quantification associées.

L'Illustration 6 présente les molécules quantifiées au moins une fois sur le site de Plourhan sur les 28 analyses effectuées d'octobre 2016 à juillet 2019. Onze molécules ont été quantifiées au moins une fois :

- les molécules quantifiées à une fréquence de 100 % sont la déséthylatrazine, l'hexazinone, le métolachlore éthane sulfonique et le néburon. Les molécules présentant les plus fortes concentrations sont la déséthylatrazine et le métolachlore éthane sulfonique. Les concentrations maximales observées en néburon et hexazinone sont de 0,01 et 0,024 $\mu g/L$ respectivement ;

- le métazachlore éthane sulfonique a été retrouvé à une fréquence de 86 % avec des concentrations allant jusqu'à 0,054 μg/L ;
- le métolachlore et l'atrazine ont été détectés à une fréquence de l'ordre de 20 % à des concentrations proches de la limite de quantification ;
- d'autres molécules telles que le penconazole, le prosulfocarbe, le tétraconazole et l'imazaméthabenz methyl ont été peu retrouvées et à des niveaux de concentration très faibles.

Molécules	Fréquence de quantification (%)	Min (µg/L)	Max (µg/L)
Atrazine	19 %	<0,005	0,008
Déséthylatrazine	100 %	0,045	0,114
Hexazinone	100 %	0,015	0,024
Métazachlore éthane sulfonique	86 %	<0,01	0,054
Métolachlore éthane sulfonique	100 %	0,053	0,115
Métolachlore	21 %	<0,005	0,006
Néburon	100 %	0,005	0,01
Penconazole	4 %	<0,005	0,006
Prosulfocarbe	4 %	<0,005	0,009
Tétraconazole	4 %	<0,005	0,005
Imazaméthabenz methyl	4 %	<0,005	0,005

Toutes les chroniques sont disponibles en annexe 1.

Illustration 6 : Fréquence de quantification dans les échantillons d'eau du captage de Plourhan.

L'Illustration 7 présente les molécules quantifiées au moins une fois sur le site de Pentvert, sur les 27 analyses effectuées de décembre 2016 à juillet 2019. Onze molécules ont été quantifiées au moins une fois :

- les molécules retrouvées à une fréquence de 100 % sont l'atrazine, la déséthylatrazine, le métolachlore éthane sulfonique, le métazachlore et ses métabolites. Les molécules présentant les plus fortes concentrations sont le métazachlore éthane sulfonique, le métolachlore éthane sulfonique et la déséthylatrazine ;
- le métolachlore a été retrouvé à une fréquence de 44 % respectivement à des niveaux de concentrations proches de ceux du métazachlore ;
- la déisopropyl-atrazine à des teneurs proches de la limite de quantification et l'alachlore éthane sulfonique ont été retrouvés à une fréquence de 67 % ;
- la simazine et le diméthénamide ont été peu retrouvés et à des niveaux proches de la limite de quantification.

Molécules	Fréquence de quantification (%)	Min (µg/L)	Max (µg/L)
Alachlore éthane sulfonique	19 %	< 0,01	0,059
Atrazine	100 %	0,031	0,047
Désisopropyl-atrazine	67 %	<0,005	0,007
Déséthyl-atrazine	100 %	0,135	0,192
Métazachlore	100 %	0,017	0,073
Métazachlore oxalinique acide	100%	0,035	0,111
Métazachlore éthane sulfonique	100 %	0,066	0,429
Métolachlore	44 %	<0,005	0,073
Métolachlore éthane sulfonique	100 %	0,136	0,279
Simazine	11 %	<0,005	0,006
Diméthénamide	4 %	<0,005	0,006

Illustration 7 : Fréquence de quantification dans les échantillons d'eau du captage de Pentvert.

2.2. ÉCHANTILLONNAGE PASSIF INTÉGRATIF VS. ÉCHANTILLONNAGE PONCTUEL

La question de la représentativité des mesures ponctuelles est récurrente. De manière à mieux appréhender leur significativité, les mesures ponctuelles ont été complétées par des données obtenues par **une méthode d'échantillonnage intégrative** : les échantillonneurs passifs.

Dans le cas présent, les échantillonneurs passifs intégratifs retenus sont de type POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), dont on sait qu'ils sont adaptés au type de composés visés à savoir des produits phytosanitaires et leurs métabolites (Substances organiques hydrophiles avec 1 < log Kow < 3).

Le POCIS est composé d'une phase réceptrice (ici OASIS HLB) qui va accumuler les composés d'intérêt tout au long de son exposition dans le milieu. Cette phase (poudre) est retenue entre deux membranes fixées par deux disques métalliques (Illustration 8).



Illustration 8 : Détail des différents éléments composant le POCIS.

L'accumulation des composés sur l'échantillonneur intégratif passif est fonction du temps. Pour avoir une accumulation proportionnelle à la durée d'exposition, il est nécessaire de se situer dans la zone d'accumulation linéaire (régime intégratif). Dans le cas présent (eau souterraine avec une faible vitesse), les échantillonneurs intégratifs passifs ont été exposés pendant environ 1 mois, durée correspondant à chaque passage sur le site. Après retour au laboratoire, une extraction est réalisée et les analyses sont effectuées, suivant les méthodes analytiques similaires à celles qui sont utilisées pour les eaux brutes. Le résultat obtenu est une concentration par g de phase du POCIS. En parallèle, un échantillon d'eau ponctuel est prélevé le jour de l'installation du POCIS et un autre, le jour de son retrait. L'Illustration 9 permet de visualiser l'installation des POCIS dans la colonne de pompage sur le site de Pentvert.



Illustration 9 : Mise en place des POCIS sur le site de Pentvert.

L'accumulation des composés est également dépendante des propriétés physico-chimiques des molécules, de l'agitation du milieu (débit), de la température et du biofouling. Il est donc nécessaire de déterminer pour chaque composé un taux d'échantillonnage (Rs) généralement en conditions contrôlées de laboratoire.

Deux approches sont ensuite menées :

- une approche *qualitative* qui va permettre d'évaluer la diversité des composés accumulés dans le POCIS à l'issue de la période d'exposition ;
- et une approche (semi-)*quantitative* qui permettra, à partir des quantités accumulées dans l'échantillonneur et des taux d'échantillonnage (Rs), acquis en laboratoire, d'estimer une concentration moyenne intégrée.

2.2.1. Résultats obtenus par l'approche qualitative

L'Illustration 10 et l'Illustration 11 comparent les résultats obtenus par échantillonnage classique et échantillonnage passif.

Toutes les molécules quantifiées dans les échantillons d'eau ont également été détectées dans les extraits des POCIS à l'exception du penconazole sur le site de Plourhan et du diméthénamide sur le site de Pentvert. Cependant, il est important de noter que ces 2 molécules n'ont été quantifiées qu'une seule fois dans les eaux à une concentration très faible (0.005 µg /L). Deux hypothèses sont possibles pour expliquer ces différences :

- soit les composés sont présents dans un seul échantillon d'eau, ce qui expliquerait que cette présence très ponctuelle ne soit pas mise en évidence par échantillonnage passif ;
- soit les composés sont présents dans l'ensemble des échantillons d'eau à une valeur inférieure à la limite de quantification et leurs propriétés physico- chimiques ne permettraient pas une accumulation suffisante dans le POCIS. Concernant le penconazole, qui présente un log kow supérieur à 3, l'accumulation dans le POCIS peut, en effet être freinée du fait d'une affinité du composé avec la membrane.

Vingt molécules sur le site de Plourhan et quatorze molécules sur le site de Pentvert non quantifiées dans les échantillons d'eau ont été détectées lors de l'utilisation du POCIS.

La comparaison entre les résultats obtenus sur eaux brutes prélevées ponctuellement et ceux obtenus sur les extraits de POCIS permet de mettre en évidence soit (i) la présence de composés présents de manière fugace (et non saisis lors de l'échantillonnage ponctuel), soit (ii) la présence de composés à une concentration faible, inférieure à la limite de quantification. Pour les molécules présentant des fréquences de détection élevées dans les POCIS, la deuxième option est à privilégier. Enfin, alors que le néburon a été quantifié dans l'ensemble des échantillons d'eau, la molécule n'a été détectée que dans 50 % des extraits de POCIS. Ceci peut être expliqué par le fait que cette molécule présente un log Kow de 4.3 : l'accumulation dans le POCIS s'effectue après un temps de latence du fait de l'affinité de cette molécule avec les membranes des POCIS (Rapport BRGM/RP64952 FR, Berho *et al.*, 2015). L'accumulation étant retardée et non linéaire en fonction du temps, une information quantitative ne peut pas être obtenue pour cette molécule.

SITE	PLOURHAN	
Molécules	fréquence de détection POCIS (n=17)	fréquence de quantification EAUX (n=28)
Acétochlore	35 %	0 %
Acétochlore éthane sulfonique	6 %	0 %
Atrazine	100 %	18 %
Bitertanol	24 %	0 %
Chlortoluron*	6 %	0 %
Cyproconazole	71 %	0 %
Diuron	76 %	0 %
Déséthylatrazine	100 %	100 %
Epoxiconazole	41 %	0 %
Hexaconazole*	6 %	0 %
Hexazinon	100 %	0 %
Imazaméthabenz methyl	94 %	4 %
Linuron	6 %	0 %
Monuron	6 %	0 %
Métalaxyl	82 %	0 %
Métamitrone *	6 %	0 %
Métazachlore *	6 %	0 %
Mátazachloro áthana sulfonique	04.%	86.%
Métobromuron *	6 %	0 %
Métolachlore	88 %	21 %
Metolachiore	88 %	21 /0
Métolachlore oxanilique acide	6 %	0 %
Métolachlore éthane sulfonique	100 %	100 %
Métribuzine	71 %	0 %
Néburon	53 %	100 %
Penconazole	0 %	4 %
Propazine *	6 %	0 %
Propiconazole *	6 %	0 %
Prosulfocarbe *	12 %	4 %
Tebuconazole *	6 %	0 %
Tétraconazole *	6 %	4 %

Illustration 10 : Bilan des molécules mises en évidence par l'utilisation des POCIS vs. échantillons d'eau ponctuels pour le site de Plourhan (* molécules détectées sous la limite de quantification).

SITE	PENTVERT	
Molécules	fréquence de détection POCIS (n=18)	fréquence de quantification EAUX (n=27)
Alachlore éthane sulfonique	100 %	19 %
Atrazine	100 %	100 %
Bitertanol *	6 %	0 %
Chloroxuron	6 %	0 %
Chlortoluron	94 %	0 %
Diuron	6 %	0 %
Désisopropylatrazine	94 %	67 %
Déséthylatrazine	100 %	100 %
Dimethénamide	0 %	4 %
Epoxiconazole*	6 %	0 %
Fenpropimorphe	11 %	0 %
Imazaméthabenz methyl	39 %	0 %
Isoproturon	61 %	0%
Linuron	6 %	0 %
Monuron	6 %	0 %
Métalaxyl	94 %	0 %
Métazachlore	94 %	100 %
Métazachlore oxalinique acide	94 %	100 %
Métazachlore éthane sulfonique	100 %	100 %
Métolachlor	28 %	44 %
Métolachlore éthane sulfonique	100 %	100 %
Propazine	94 %	0 %
Prosulfocarbe	22 %	0 %
Simazine	100 %	11 %
Tebuconazole *	33 %	0 %

Illustration 11 : Bilan des molécules mises en évidence par l'utilisation des POCIS vs. échantillons d'eau ponctuels pour le site de Pentvert. (* molécules détectées sous la limite de quantification).

2.2.2. Résultats obtenus par l'approche semi-quantitative

Pour estimer une concentration moyenne intégrée sur la période d'exposition à partir des quantités accumulées sur la phase de l'échantillonneur, il est nécessaire d'utiliser un taux d'échantillonnage Rs. Compte-tenu de l'intérêt de ces outils depuis plusieurs années, il est possible de trouver dans la littérature des valeurs de taux d'échantillonnage pour un nombre assez important de molécules de type pesticides et plus particulièrement de substances actives sans toutefois qu'elles soient disponibles pour toutes les molécules. Les données sont plus rares pour les métabolites. D'autre part, les données sont souvent acquises en conditions d'agitation, conditions représentatives des conditions observées en eau de surface. Le BRGM disposait déjà de données de calibration applicables aux eaux souterraines pour un certain nombre de molécules. N'ayant pas de données de calibration pour les métabolites des chloroacétanilides, molécules quantifiées sur les deux sites d'étude, une calibration a été mise en œuvre dans le cadre de ce projet.
Schématiquement, la calibration s'effectue de la manière suivante (Illustration 12). Elle est effectuée à température contrôlée, sans agitation. Un tank en acier dans lequel se trouve un carrousel supportant les POCIS est alimenté en continu avec une solution d'eau de source dopée avec les molécules d'intérêt (à une teneur d'environ 0.5 µg/L). Les POCIS sont exposés en triplicats pendant des durées variables allant jusque 35 jours. Les POCIS sont extraits et analysés ; la solution de dopage est également contrôlée régulièrement.



Illustration 12 : Expérimentation mise en œuvre pour la détermination des taux d'échantillonnage.

Cette calibration a permis d'estimer les taux d'échantillonnage des métabolites de chloroacétanilides : acétochlore OXA et ESA, alachlore OXA et ESA, métolachlore OXA et ESA, métolachlore OXA et ESA, métazachlore OXA et ESA, diméthénamide OXA et ESA dimétachlore ESA. Ces taux d'échantillonnage sont calculés à partir de la pente de la régression linéaire de l'accumulation dans le POCIS sur 21 jours avec un R² supérieur à 0.9.

Les taux d'échantillonnage varient de 20 à 54 mL/j pour 200 mg de phase selon les molécules à l'exception du diméthénamide OXA et du diméthénamide ESA, molécules pour lesquelles les taux d'échantillonnage sont inférieurs à 20 mL/j, molécules non retrouvées sur les 2 sites. Pour une même famille de métabolites, on note également que la forme ESA présente un taux d'échantillonnage supérieur à la forme OXA.

Composés	Rs (mL/j) pour 200 mg de phase
Acétochlore OXA	30
Acétochlore ESA	35
Alachlore OXA	28
Alachlore ESA	40
Métolachlore OXA	31
Métolachlore ESA	37
Métazachlore OXA	20
Métazachlore ESA	54
Diméthenamide OXA	14
Diméthenamide ESA	17
Dimétachlore ESA	28

Illustration 13 : Taux d'échantillonnage (Rs) estimés lors de la calibration (régression linéaire sur 21 jours, avec des coefficients de détermination R² supérieurs à 0.9).

Les calculs de concentrations moyennes sur le temps d'exposition ont été effectués pour les molécules qui disposent d'une donnée de calibration (données déjà disponibles, littérature ou calibration menée dans ce projet). Notons, que pour des raisons logistiques, il n'a pas été toujours possible de récupérer les POCIS tous les mois. Certains échantillonneurs ont donc été déployés sur des durées plus longues, périodes pour lesquelles l'accumulation linéaire n'est pas garantie. Les concentrations moyennes ont tout de même été calculées.

L'ensemble des résultats comparant les concentrations mesurées dans l'eau avec les concentrations moyennes estimées par échantillonnage intégratif passif est disponible en annexe 2.

De manière générale, on constate une bonne adéquation entre les estimations de concentrations moyennes estimées avec les POCIS et celles mesurées dans les échantillons d'eau, les concentrations au cours du temps présentant les mêmes évolutions. À titre d'exemple, l'Illustration 14 présente les résultats obtenus sur le site de Plourhan pour la déséthylatrazine. Concernant les molécules non quantifiées par l'approche classique, les concentrations moyennes estimées à l'aide des POCIS sont effectivement proches ou inférieures à la limite de quantification de la méthode d'analyse.



Illustration 14 : Comparaison des approches d'échantillonnage pour la déséthylatrazine (POCIS ; EAU : échantillon d'eau ponctuel ; LQ : limite de quantification de la méthode d'analyse utilisée) – site de Plourhan.

Pour plusieurs molécules (atrazine, hexazinone, métolachlore et métolachlore éthane sulfonique) on note que l'approche par échantillonnage passif met en évidence une augmentation de la concentration en juillet 2018 contrairement à l'approche classique (Illustration 15). Ceci pourrait être dû à une augmentation de la concentration dans l'eau entre 2 prélèvements ponctuels ou à un changement de vitesse de circulation. Une mesure de débit ou un échantillonnage plus fréquent aurait permis d'en déterminer la raison.



Illustration 15 : Comparaison des approches d'échantillonnage pour le métolachlore éthane sulfonique (POCIS ; EAU : échantillon d'eau ponctuel ; LQ : limite de quantification de la méthode d'analyse utilisée) – Site de Plourhan.

Enfin, pour le métazachlore éthane sulfonique, une bonne adéquation entre les résultats obtenus avec les 2 approches est observée à l'exception des résultats entre décembre 2018 et juin 2019 (Illustration 16) : on notera que les deux déploiements de POCIS concernés ont des durées de 4 mois et 2 mois, le régime d'accumulation linéaire en fonction du temps est très probablement dépassé. D'autre part, en considérant l'évolution des concentrations en métazachlore éthane sulfonique dans l'eau en fonction du temps (variations importantes dans le temps possible, d'un mois à l'autre comme par exemple entre novembre et décembre 2018), il est probable que la concentration dans l'eau ait diminué entre décembre 2018 et juin 2019, ce qui pourrait expliquer les différences observées. Des analyses à pas de temps plus resserrés couplées à des déploiements mensuels de POCIS auraient sûrement conduit à une meilleure adéquation entre les résultats obtenus avec les 2 approches.



Illustration 16 : Comparaison des approches d'échantillonnage pour le métazachlore éthane sulfonique (POCIS ; EAU : prélevement dans l'eau ; LQ : limite de quantification de la méthode d'analyse utilisée) – site de Plourhan.

Concernant le site de Pentvert, l'Illustration 17 présente, à titre d'exemple les résultats obtenus pour l'atrazine. Bien que les concentrations dans l'eau soient stables, on observe une variation des concentrations moyennes estimées à l'aide des POCIS. Ceci est probablement dû au fait que le débit d'exploitation du captage (pompages) n'a pas été constant au cours du temps et que le POCIS était installé dans la colonne d'eau. Ce résultat met en évidence l'influence de la circulation de l'eau sur l'accumulation des composés. La donnée de calibration utilisée n'est donc pas applicable pour toutes les expositions compte tenu des variations de débit.



Illustration 17 : Comparaison des approches d'échantillonnage sur le site de Pentvert (POCIS ; EAU : prélevement dans l'eau ; LQ : limite de quantification de la méthode d'analyse utilisée ; débit d'exploitation du captage).

En conclusion, le suivi par échantillonnage passif a permis de mettre en évidence les **faits marquants** suivants :

- sur les 2 sites étudiés, les échantillonneurs passifs intégratifs ont permis de mettre en évidence des composés qui n'avaient pas été observés dans les échantillons ponctuels ;
- la comparaison des deux types de résultats montre qu'il s'agit plutôt de composés présents à faibles teneurs de façon régulière, que de composés dont la présence dans le milieu est très sporadique ;
- la mise en œuvre d'une phase de calibration en laboratoire a permis de déterminer des valeurs de taux d'échantillonnage pour des métabolites pour lesquels aucune donnée n'était disponible dans la littérature. Il s'agit de métabolites très hydrophiles et potentiellement présents sur de nombreux sites ;
- de manière générale, l'approche par échantillonnage passif a permis d'estimer des concentrations moyennes dans l'eau en adéquation avec les concentrations mesurées dans l'eau sur des échantillons ponctuels;
- le déploiement des POCIS sur le site de Pentvert a mis en évidence que l'obtention d'une information (semi-) quantitative est difficile en cas de variations des conditions d'exposition (variation du débit d'exploitation du captage). Enfin, rappelons que l'obtention d'une information (semi-)quantitative est uniquement possible pour des composés qui disposent d'une donnée de calibration (accumulation linéaire en fonction du temps).

2.3. DÉTERMINATION DE L'ÂGE APPARENT DE L'EAU

2.3.1. Rappel de la méthodologie

Dans la précédente étude « Temps de transfert Loire-Bretagne » (Rapport BRGM/RP-60280-FR), les 3 sites (Pentvert, Plourhan, et Montet-Chambon) ont fait l'objet d'un suivi mensuel pendant presque 2 années vis-à-vis du paramètre nitrate et des autres ions majeurs. En parallèle des mesures de concentrations en CFC (11, 12 et 113) et SF6 ont été réalisées pour estimer l'âge apparent des eaux souterraines. Il est apparu pertinent de faire à nouveau plusieurs mesures, le contexte hydrodynamique notamment ayant pu évoluer entre les 2 études. Pour mémoire, généralement connus sous le nom de Fréons, les CFCs sont des gaz de synthèse utilisés dès les années 1930 dans les applications de réfrigération (CFC-12), comme agents gonflants, dans les aérosols (CFC-11) et comme solvant pour le dégraissage (CFC-13). Après une évolution plutôt lente dans les années 50, les concentrations atmosphériques ont augmenté rapidement. À partir de 1990, avec l'application du protocole de Montréal, les concentrations atmosphériques des CFC ont commencé à stagner, puis diminuer. Ces gaz se sont répandus à l'échelle de la planète, ils se dissolvent dans les eaux d'infiltration et sont ensuite isolés de l'atmosphère dans les nappes. À l'instar des CFCs, l'hexafluorure de soufre (SF₆) est un gaz industriel, plus persistant que les CFCs et moins soumis à des contaminations locales et dont la courbe d'introduction dans l'atmosphère ne fléchit pas encore (Illustration 18).

Connaissant les fonctions de l'introduction de ces gaz dans l'atmosphère, ainsi que leur solubilité dans l'eau, les concentrations mesurées dans une eau souterraine peuvent permettre de remonter, à l'aide de modèles analytiques à l'instant où l'eau de recharge a atteint la nappe et ainsi, d'estimer le temps de résidence moyen de l'eau dans la nappe.

Ces estimations peuvent être perturbées par divers phénomènes, notamment la contamination par des sources locales ainsi que la biodégradation des traceurs mais ces effets sont normalement identifiables en combinant plusieurs traceurs.



Illustration 18 : Évolution temporelle des concentrations atmosphériques des gaz synthétiques depuis leur première émission par l'homme.

Les modèles de calcul « d'âge » choisis doivent être adaptés au mode de recharge de la nappe. Un volume prélevé contient des molécules d'eau qui ont parcouru des distances très différentes et « l'âge » calculé est en fait un temps de résidence moyen de l'eau dans la nappe en amont du point de prélèvement.

Différentes fonctions de transfert sont utilisées, mais les plus courantes sont les fonctions piston (PFM, piston flow model), exponentielles (EM, exponential model), dispersives (DM, dispersive model) ou des combinaisons de celles-ci (Illustration 19).

L'impact des différentes fonctions de transfert est de deux ordres :

- i) d'une part, du point de vue numérique, où le choix d'un modèle de fonction de transfert plutôt qu'un autre est un paramètre influençant la qualité de l'ajustement des paramètres du modèle aux observations ;
- ii) d'autre part, et c'est sans doute le plus important, l'utilisation de l'une ou l'autre des fonctions de transfert doit pouvoir relever d'une justification physique. Il faut garder à l'esprit que les fonctions de transfert (des modèles mathématiques) ne sont que des approximations des processus ayant prise au sein de l'hydrosystème, et que ces outils ne peuvent reproduire toute la complexité et l'hétérogénéité des systèmes naturels.



Illustration 19 : Principe d'adéquation entre un type de fonction de transfert et un modèle d'écoulement au sein d'un aquifère. (PFM : piston flow model, EM : exponential model, DM : dispersive model, et différentes combinaisons de ces modèles unitaires).

Pour le site de Pentvert, les analyses des CFC et SF_6 ont été réalisées par le laboratoire Spurenstofflabor (Allemagne) alors que pour le site de Plourhan, les analyses et l'interprétation des données ont été effectuées par la plateforme CONDATE-eau de l'Observatoire des Sciences de l'Univers de Rennes. Dans les 2 cas, les prélèvements ont été assurés par le BRGM. Précisons que les mesures de teneurs en argon et N2 sont également effectuées sur la majorité des échantillons. Ils permettent de corriger les excès d'air.

Les résultats obtenus sur le site de Pentvert sont décrits ici. Les résultats obtenus sur le site de Plourhan sont intégrés dans une discussion plus large sur le fonctionnement hydrogéologique du site (section 2.7.6.).

2.3.2. Site de Pentvert – Processus pris en compte

Contamination du milieu

On repère les échantillons contaminés du fait de valeurs sortant largement du rang des valeurs attendues (Illustration 20). La contamination se fait par flux ou apports atmosphériques et provenant de sites et sols pollués, industries ou décharges – généralement en milieu urbain ou péri-urbain – faciles à détecter. Les valeurs sont éliminées dès le début de la phase d'estimation des âges apparents. Pour Pentvert, le CFC-11 (illustration 20, à droite) est systématiquement contaminé. Il ne pourra pas être utilisé. Il en est de même pour le CFC-12 dans une grande majorité des points de suivi.



Illustration 20 : Exemple d'échantillons (croix vertes) avec concentrations en CFC-11 contaminées (à droite) et concentrations en CFC-113 a priori contaminées (à gauche) – les différentes droites noires, bleues et rouges correspondent à différents modèles (mélange binaire, piston, exponentiel).

Origine géogénique des gaz dissous

Pour le SF₆, il existe un possible apport terrigène en milieu sédimentaire ou riche en fluor ou souffre qui serait plus généralisé que la possible contamination anthropique de ce gaz. On ne dispose pas de données pour les aquifères en France. Cependant le contexte lithologique de Pentvert n'est pas favorable à un tel processus.

Contamination au niveau de l'échantillon

Du fait d'un apport involontaire d'air soit au moment du prélèvement ou du fait de la conception du point de prélèvement, la concentration en gaz dissous va être différente de celle de la nappe et va se rapprocher des valeurs actuelles. Les concentrations en gaz CFC et SF₆ dans l'air étant très élevées en comparaison des concentrations dans les eaux souterraines anciennes, une faible contamination (en volume) peut entrainer un important changement de concentrations dans les eaux. Ce type de contamination est plus difficile à détecter que la contamination du milieu puisque les concentrations mesurées resteront plausibles. Les âges estimés seront alors trop jeunes. L'expérience montre que la contamination se fait rarement au moment du prélèvement, mais est le plus souvent due à la configuration technique du point de prélèvement. À Pentvert, la relative stabilité des concentrations de gaz dissous permet d'écarter la possibilité d'une contamination de l'échantillon lors du prélèvement pour les gaz

CFC-113 et SF₆ (Illustration 21). Le CFC-113 est très stable dans le temps (incertitude analytique de 0,05 pmol/L) et sera donc systématiquement utilisé pour les calculs d'âge. Le gaz CFC-12 avec contamination locale avérée montre de plus fortes variabilités de concentrations.



Illustration 21 : Évolution des concentrations en gaz dissous au captage de Pentvert de 2009 à 2018.

Par contre l'impossibilité d'utiliser le gaz CFC-11 est sans doute liée à une contamination au sein du captage (galerie d'amenée de l'eau, réservoir en béton, pompes en présence, ...).

Processus de dégradation

Lorsque le milieu est réducteur (totalement, partiellement ou localement), du fait de la dégradation microbienne il y a diminution des concentrations en CFC. Le CFC11 est plus « sensible » que le CFC12. Les faibles teneurs en oxygène dissous (O₂) et les potentiels d'oxydo-réduction (Eh) faibles voire négatifs sont des indicateurs de possibles dégradations. Il peut y avoir également sorption des CFC lorsque le milieu est riche en carbone organique (en milieu alluvial notamment) par ordre de sensibilité CFC12<CFC11<CFC113. Le CFC12 est le moins sensible à dégradation. Le SF₆ n'est pas impacté par les processus géochimiques.

Les paramètres directs de l'évaluation des conditions redox sont la teneur en oxygène dissous et le potentiel d'oxydo-réduction (Eh). Il est intéressant de compléter cette connaissance par l'étude d'indicateurs indirects de milieux réducteurs, concentrations élevées en fer et manganèse, valeurs très basses (inférieures à la LQ) pour le paramètre nitrate. La présence d'ammonium ou de N₂ est aussi un indicateur de conditions réductrices au niveau du point d'eau.

Sur le site de Pentvert, l'ensemble de ces paramètres indique un milieu oxydant et donc absence de dégradation possible pour les gaz dissous.

Excès d'air

L'excès d'air décrit le processus selon lequel une quantité de gaz additionnelle est dissoute dans l'eau lors des épisodes de recharge. Une augmentation rapide de la pression hydraulique due à la montée du niveau piézométrique peut induire la formation d'un « excès d'air » (Wilson and McNeill, 1997) correspondant à la dissolution de bulles d'air dans l'eau sous une pression supérieure à la pression atmosphérique. Cette quantité de gaz dissous, additionnel, n'est pas en lien avec les paramètres contrôlant habituellement la concentration en gaz dans l'eau en milieu ouvert (paramètres influençant la constante de Henry). Il est possible d'estimer la quantité d'air en excès grâce aux concentration en gaz rares (en particulier Ne et Ar) lorsqu'elles sont mesurées.

L'excès d'air est un phénomène courant qui concerne très fortement le SF_6 et dans une moindre mesure le CFC-12. Les 2 autres gaz du fait de leur plus faible solubilité sont peu sensibles à cet effet.

Ce processus a été pris en compte dans cette étude par analyse de N₂ et Ar, en 2018 et 2019, pour 9 échantillons d'eau. L'excès d'air calculé est faible. Une correction d'excès d'air de 1 cc STP/L sera appliquée sur l'ensemble des échantillons considérant ainsi cet excès d'air stable dans le temps. En l'absence d'autres données cette solution a été préférée à celle de n'appliquer une correction pour excès d'air qu'aux prélèvements pour lesquels des données Ar et N₂ étaient disponibles. Cette correction est très faible et n'influence que peu (moins d'un an) l'estimation des âges calculés.

Dégazage

À l'inverse de l'excès d'air il existe également des phénomènes de dégazage. La production de gaz biogénique en sub-surface (comme le CH_4 en milieu réducteur ou N_2 en terrains agricoles ou l'apport de CO_2 d'origine profonde (le cas échéant)) change la répartition entre phases aqueuses mobiles et phases gazeuses. Ainsi les gaz dissous peuvent rejoindre la phase gazeuse en partie ou totalement, et donc « disparaître » de l'eau échantillonnée par la suite. Ceci affecte essentiellement le SF₆ (Visser *et al.*, 2007).

2.3.3. Site de Pentvert – analyse des données

Les points d'eau concernés

Différentes données ont été prises en compte dans cette analyse de l'âge apparent des eaux :

- 16 prélèvements effectués lors du suivi mensuel réalisé d'octobre 2009 à juin 2011 (Rapport BRGM. RP-60280-FR);
- 12 prélèvements réalisés lors du suivi mensuel réalisé entre février 2018 et janvier 2019 ;
- 1 prélèvement datant de la grande campagne de datation des eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne de 2007 (BRGM RP-54830-FR).

Au total ce sont donc les données du captage de Pentvert pour 29 prélèvements d'eau qui ont été interprétées ou ré-interprétées en considérant des paramètres de calcul identiques.

Analyse des paramètres physico-chimiques

Le principe de datation des eaux se base sur un schéma simple (Illustration 22). Un prélèvement d'eau est réalisé en évitant les contacts avec l'atmosphère. Les échantillons sont envoyés au laboratoire afin d'analyser les concentrations en gaz dissous dans l'eau (concentrations données en pico ou femtomoles.l-1). Il convient ensuite d'exprimer ses concentrations en 'équivalent atmosphère', c'est-à-dire de calculer la concentration de l'air qui était en contact avec l'eau lorsque la mise à l'équilibre s'est opérée. Ce sont ces concentrations qu'il conviendra de comparer avec les mesures de concentrations en gaz dans l'atmosphère, à des stations de référence et mesurées depuis plusieurs dizaines d'années à diverses localisations du globe. Pour Pentvert la station de Mace Head (Irlande) est prise comme référence (sources : réseau ALE/GAGE/AGAGE (Prinn *et al.*, 2000 ; Prinn *et al.*, 2016).

La dissolution des gaz dans l'eau est contrôlée par différents paramètres : température, pression atmosphérique, salinité. La part relative de ces paramètres et leur influence est exprimée par la loi de solubilisation des gaz, dite loi de Henry. Les concentrations dans l'air sont généralement exprimées comme un rapport : volume du gaz en question/ volume total, dont l'unité est le pptv (partie par milliard (trillons en anglais) volumique).

Les différents termes de la loi de Henry peuvent, soit être mesurés, soit être estimés. Pour mémoire, il faut noter que ces paramètres correspondent aux paramètres au moment de la recharge. Si le lieu et le moment de la recharge sont mal connus, cela introduit une incertitude supplémentaire dans l'interprétation. A l'inverse, cela peut aussi conduire à mieux cerner les endroits probables où la recharge prend ou a pris lieu.

La pression atmosphérique est calculée à partir de l'altitude moyenne de la recharge. La température et la salinité de l'eau au moment de la recharge peuvent être estimées comme celles de l'eau prélevée. Dans le cas d'étude, aucun point d'eau ne présente de salinité élevée et ce paramètre peut donc être négligé, comme c'est très généralement le cas pour les eaux souterraines.

Pour Pentvert, l'altitude moyenne de recharge est celle du captage, soit 110m. La température moyenne de la recharge est fixée à 11 °C soit légèrement au-dessous de la température moyenne de l'eau mesurée au captage.



Illustration 22 : Schéma de réalisation de l'estimation des âges apparents des eaux souterraines par traceurs chimiques.

Analyse des modèles choisis et fonctionnement hydrogéologique

Un modèle de circulation de l'eau de la recharge jusqu'à un exutoire (captage) doit également être choisi pour permettre l'estimation des âges apparents. Dans des conditions idéales un modèle maillé 3D devrait être établi pour chaque captage. Pour un travail à petite échelle incluant un grand nombre de points on préférera utiliser des modèles simplifiés, en particulier les modèles paramétriques. On dispose ainsi de plusieurs types de modèles simples, suivant la fonction de transfert considérée, pour les estimations de la distribution des âges et âges moyens.

Lors des études précédentes (Baran *et al.*, 2011), et du fait des connaissances sur le fonctionnement hydrogéologique dans le secteur de Pentvert, les modèles piston et piston exponentiel ont été préférés pour les estimations des âges (Illustration 23).



Illustration 23 : Configuration hydrogéologique simplifiée pour le modèle type piston (2 modèles de gauche) et type exponentiel piston (à droite).

Estimation des âges et incertitudes

En considérant d'une part, les informations sur les gaz qui ont été jugées pertinentes et d'autre part, le modèle conceptuel qui permet de décrire au mieux le fonctionnement hydrogéologique du système étudié, il est possible d'estimer un âge apparent (ou âge CFC) pour chacun des prélèvements réalisés au captage de Pentvert. L'âge estimé varie relativement peu, d'autant plus que la plupart du temps seuls les traceurs CFC-113 et SF₆ ont pu être utilisés. Le modèle EPM (exponentiel-piston) est celui qui permet une meilleure adéquation des âges pour les deux traceurs utilisés.

On constate sur l'Illustration 24 que la concentration en CFC-113 dissous est très stable par rapport à la variabilité du SF₆. L'Illustration 24 indique également une forte variabilité observée pour le SF₆ des eaux souterraines par rapport à la chronique d'entrée. Cette variabilité pourrait provenir d'un excès d'air variable d'un mois sur l'autre mais les mesures effectuées sur Ar et N₂ en 2018 montrent plutôt une stabilité de cet excès d'air. Au contraire un dégazage du SF₆ du fait de dénitrification de l'azote sous champs cultivés serait possible.



Illustration 24 : Chroniques d'entrées en gaz mesurées à Mace Head (Irlande) et concentrations en gaz des eaux prélevées à Pentvert.

De ce fait, une première estimation des âges a été réalisée par modèle exponentiel simple et en utilisant uniquement le CFC-113. La deuxième estimation utilise le CFC-113 et le SF₆ et le modèle exponentiel piston (EPM). Lorsque les âges diffèrent significativement (\pm 2 ans) on peut supposer une légère contamination/dégazage du SF₆. Lorsque les résultats des estimations données dans le tableau de synthèse (Illustration 25) dans les deux dernières colonnes sont proches alors l'incertitude sur l'estimation peut être considérée comme plus faible.

Date	N2	Ar	CFC-11	CFC-12	CFC-113	SF6	Exponentiel	EPM	Qualité estimation
	µmol/kg	µmol/kg	(pptv)	(pptv)	(pptv)	(pptv)	CFC113 seul		
12.06.2007			cont.	cont.	71.8	non	11		1 traceur
09/10/2009			cont.	cont.	74.6	analysé	13		1 traceur
30/03/2010			cont.	cont.	86.2	4.2			impossible
30/04/2010			cont.	cont.	79.1	5.8	10	14	moyen
04/06/2010			cont.	cont.	80.9	5.8	10	14	moyen
02/07/2010			cont.	cont.	79.1	7.5	10	7	faible
06/08/2010			cont.	cont.	77.4	5.6	10	15	mauvais
13/09/2010			cont.	cont.	79.1	6.1	11	12	bon
29/09/2010			cont.	cont.	77.4	5.7	10	14	moyen
02/11/2010			cont.	cont.	75.2	5.5	12	15	bon
10/12/2010			cont.	cont.	81.9	4.5	8	14	mauvais
20/01/2011			cont.	cont.	77.3	5.8	10	14	moyen
18/02/2011			cont.	cont.	78.2	5.5	10	15	mauvais
21/03/2011			cont.	cont.	80.1	6.7	10	10	bon
22/04/2011			cont.	cont.	75.0	5.5	16	15	bon
23/05/2011			cont.	cont.	79.2	5.8	13	14	bon
09/06/2011			cont.	cont.	79.2	5.7	14	14	bon
12/02/2018			cont.	cont.	71.8	5.7	14	15	bon
22/03/2018	614	15.8	cont.	cont.	70.1	7.0	15	8	mauvais
17/04/2018	619	15.9	cont.	cont.	71.8	6.2	13	12	bon
14/05/2018			cont.	cont.	75.1	7.3	7	8	bon
11/06/2018			cont.	cont.	71.8	5.4	13	16	moyen
16/07/2018	603	16.1	cont.	cont.	71.8	4.8	13	18	mauvais
21/08/2018	603	15.9	cont.	cont.	71.8	7.0	13	10	moyen
18/09/2018	599	15.6	cont.	cont.	68.4	4.8	17	19	bon
15/10/2018	621	16.1	cont.	cont.	70.1	6.5	16	12	moyen
19/11/2018	624	15.8	cont.	cont.	73.5	7.3	10	8	bon
10/12/2018	623	15.6	cont.	cont.	71.8	7.3	13	8	mauvais
28/01/2019	652	16.5	cont.	cont.	70.1	7.0	11	10	bon

Illustration 25 : Table de synthèse des concentrations mesurées en gaz et des résultats de l'estimation des âges des eaux au captage de Pentvert (cont. = contaminé ; âges apparents pour les modèles utilisés « exponentiel » ou « exponentiel piston EPM ») (la dernière colonne correspond à une évaluation de la qualité de l'estimation au regard des données utilisables).

En tenant compte des deux « modèles utilisés » de datations, les temps moyens de résidence des eaux au sein de l'aquifère varient de 7 ans (estimation en juillet 2010) à 19 ans (estimation en septembre 2018).

Sur la première période, le couple SF₆ + CFC-113 a tendance à indiquer des âges plus anciens alors que sur la période février 2018-janvier 2019 les deux méthodes utilisées semblent plus cohérentes entre elles (Illustration 26). Ainsi on observe des âges des eaux de quelques années plus anciennes de juillet à octobre 2018 et des eaux paraissant plus jeunes sur la période de novembre 2018 à janvier 2019.

Malheureusement, le piézomètre de référence situé à proximité du captage de Pentvert ne fait plus l'objet de bancarisation des données. Aussi, il n'est pas possible de voir si ce changement

apparent d'âge pourrait être lié ou non à un changement de situation hydrogéologique (modification de la recharge).



Illustration 26 : Résultats de l'estimation des temps moyens de résidence des eaux souterraines à Pentvert.

2.4. APPROCHE MICROBIOLOGIQUE, BIOLOGIE MOLÉCULAIRE ET DÉNITRIFICATION

Sur le site de Plourhan (uniquement) où des processus de dénitrification peuvent être suspectés dans les parties plus profondes de l'aquifère à l'instar de ce qui est observé sur d'autres sites bretons, une approche microbiologique et de biologie moléculaire est proposée. Ces données complètent les données de physicochimie et d'isotopie acquises sur ce site et abordées ultérieurement.

Un suivi de la microflore bactérienne a été réalisé sur les eaux souterraines du site de Plourhan. Le suivi a été réalisé sur le forage AEP chaque mois de novembre 2016 à mai 2018, et sur les autres piézomètres du site lors des 4 campagnes spatiales réalisées au cours du projet. Les données microbiologiques correspondent à des données moléculaires visant plus particulièrement la communauté bactérienne, obtenues à partir des ADN microbiens extraits directement à partir des eaux du site. Les paramètres moléculaires mesurés sont les suivants :

- paramètres généraux : mesure de la biomasse moléculaire (soit la quantité d'ADN extrait de l'eau) et de la biomasse bactérienne (*via* la mesure de l'abondance du gène codant pour l'ARNr 16S présent chez toutes les bactéries);
- paramètres spécifiques des communautés bactériennes impliquées dans le cycle de l'azote (bactéries nitrifiantes et dénitrifiantes) : mesure par PCR quantitative (selon des protocoles déjà établis) de l'abondance des gènes *narG* et *napA* (gènes impliqués dans la réduction des nitrates en nitrites, première étape de la dénitrification) et *amoA* (gène impliqué dans la première étape de la nitrification) (Illustration 27).

Afin de caractériser la microbiologie des eaux souterraines du site de Plourhan, les eaux prélevées sur le site (8 litres pour chaque piézomètre) ont été filtrées de façon stérile à 0,22 µm afin de récupérer la biomasse microbienne et de pouvoir extraire l'ADN microbien total (*via* le FastDNA[™] Spin Kit for Soil (MP Biomedicals, USA)). L'ensemble des analyses moléculaires a ensuite été réalisé à partir de ces ADN extraits.



Illustration 27 : Cycle de l'azote avec les étapes clés de la dénitrification (en rose) indiquant les différents produits intermédiaires et les enzymes et gènes impliqués dans ce processus.

2.4.1. Évolution des biomasses moléculaire et bactérienne dans les eaux souterraines du site de Plourhan

La mesure de la variation de la biomasse moléculaire au cours du temps sur le site de Plourhan suggère qu'il n'y a pas de différences significatives entre la plupart des piézomètres à l'exception du Pz5 et du forage AEP qui se différencient des autres piézomètres par une biomasse plus faible (Illustration 28). À noter que pour certains piézomètres et en particulier pour le Pz5 et le forage AEP, l'ADN extrait n'est pas quantifiable pour certains prélèvements du fait de valeurs inférieures à la limite de quantification (mais est amplifiable et permet donc la recherche de bioindicateurs par PCR quantitative). On observe également une grande variabilité pour certains piézomètres : Pz10, Pz 6 et Pz3.



Illustration 28 : Variation de la biomasse moléculaire totale (via la quantification de l'ADN total extrait) pour chaque piézomètre sur la période étudiée (novembre 2016-Mai 2018). Les différences significatives ont été déterminées par application du test non-paramétrique de Kruskal-Wallis (les groupes sont représentés par des lettres).

La variation de la biomasse bactérienne au cours du temps suit les mêmes tendances que la biomasse moléculaire, à savoir de grandes variations pour certains piézomètres, Pz10 et Pz3 notamment, et une biomasse faible pour le forage AEP et le Pz5 (Illustration 29).



Illustration 29 : Variation de la biomasse bactérienne (via la quantification du gène codant pour l'ARNr 16S) pour chaque piézomètre sur la période étudiée (novembre 2016-Mai 2018). Les différences significatives ont été déterminées par application du test non-paramétrique de Kruskal-Wallis (les groupes sont représentés par des lettres).

2.4.2. Étude des communautés bactériennes impliquées dans le cycle de l'azote

Pour les communautés liées au cycle de l'azote les données moléculaires acquises suggèrent qu'il n'y a pas, entre les différents points de prélèvement, de différence significative d'abondance relative pour les gènes *amoA* impliqués dans la 1^{ère} étape de la nitrification (Illustration 30) et *narG* impliqués dans la 1^{ère} étape de dénitrification (Illustration 31). Par contre le rapport *napA*/16S est significativement plus faible pour l'AEP, Pz5 et Pz7 que pour SR1 (Illustration 32). Ce résultat suggère une proportion de bactéries portant ce gène moindre pour l'AEP, Pz5 et Pz7, et potentiellement un potentiel de dénitrification différent pour ces piézomètres. Ce dernier point doit toutefois être considéré avec précaution dans la mesure où le gène *napA* est moins répandu que le gène *narG*.



Illustration 30 : Évolution au cours du temps de l'abondance relative du gène amoA pour chaque piézomètre. Les différences significatives ont été déterminées par application du test nonparamétrique de Kruskal-Wallis (les groupes sont représentés par des lettres).



Illustration 31 : Évolution au cours du temps de l'abondance relative du gène narG pour chaque piézomètre. Les différences significatives ont été déterminées par application du test nonparamétrique de Kruskal-Wallis (les groupes sont représentés par des lettres).



Illustration 32 : Évolution au cours du temps de l'abondance relative du gène narG pour chaque piézomètre. Les différences significatives ont été déterminées par application du test nonparamétrique de Kruskal-Wallis (les groupes sont représentés par des lettres).

2.4.3. Analyse statistique des données

Une analyse statistique en composantes principales (ACP) de l'ensemble des données moléculaires obtenues, des éléments de chimie et des paramètres *in situ* pour le forage AEP (prélèvements mensuels) et pour chaque piézomètre pour les 4 campagnes d'échantillonnage est présentée (Illustration 33). Les résultats suggèrent :

- un groupe formé par l'AEP et les piézomètres Pz3, Pz5, Pz7, Pz9 et Pz10 ;
- les piézomètres SR1, Pz6 et Pz8 qui forment chacun un groupe séparé ;
- une stabilité des paramètres physicochimiques au cours du temps pour tous les piézomètres sauf pour les Pz6 et Pz9 pour lesquels on observe des variations en fonction de la date de prélèvement ;
- le Pz8 qui, selon l'axe 1, est le piézomètre donc les caractéristiques sont les plus éloignées des autres piézomètres.



Illustration 33 : Analyse en composante principale des données physicochimiques obtenues pour les piézomètres du site de Plourhan au cours des 4 campagnes d'échantillonnage (novembre 2016 (NOV16), avril 2017 (AVRR17), octobre 2017 (OCT17) et mai 2018 (MAI18)), et pour l'AEP (prélèvement mensuel entre novembre 2016 et mai 2018).

Enfin, si on analyse l'ensemble des paramètres microbiologiques et physicochimiques par ACP, les résultats confirment que (Illustration 34) :

- à l'exception du Pz6 et du Pz10 pour lesquels on observe une variabilité au cours du temps, il n'y a pas d'impact de la date d'échantillonnage, suggérant que la plupart des piézomètres sont stables au cours du temps :
- l'AEP et les Pz3, Pz5, Pz7, Pz9 forment un groupe et ont ainsi des caractéristiques microbiologiques et physicochimiques proches :
- SR1, Pz6, Pz8 et Pz10 forment chacun un groupe à part et on donc des caractéristiques microbiologiques et physicochimiques propres à chacun d'entre eux, avec :
 - Pz6 qui est le piézomètre qui évolue le plus au cours du temps,
 - Pz8 qui, selon l'axe 1, est le piézomètre le plus divergent.



Illustration 34 : Analyse en composante principale des données biologiques et physicochimiques obtenues pour les piézomètres du site de Plourhan au cours des 4 campagnes d'échantillonnage (novembre 2016 (NOV16), avril 2017 (AVRR17), octobre 2017 (OCT17) et mai 2018 (MAI18)), et pour l'AEP (prélèvement mensuel entre novembre 2016 et mai 2018).

2.4.4. Apport de l'approche de microbiologie et de biologie moléculaire

Une des principales conclusions des suivis microbiologiques et physicochimiques est que pour la plupart des piézomètres, il n'y a pas d'impact de la période de prélèvement sur les résultats. La majorité des piézomètres est en effet très stable au cours du temps pour la majorité des paramètres mesurés. On peut toutefois noter les particularités suivantes :

- du point de vue chimique, les piézomètres sont tous stables sauf le Pz6 ;
- du point de vue microbiologique, on observe une grande stabilité pour les piézomètres Pz3, Pz5, Pz7 et Pz9, mais une grande variabilité pour les Pz6, Pz8 et SR1 qui évoluent au cours du temps ;
- tous paramètres confondus, le forage AEP est le point de prélèvement le plus stable, de même que le Pz5. Le Pz6 est par contre le piézomètre dont les paramètres physicochimiques et microbiologiques varient le plus.

On note également que certains piézomètres ont des caractéristiques physicochimiques et microbiologiques proches alors que d'autres ont des caractéristiques qui leurs sont spécifiques, notamment Pz6, SR1 et Pz8. Même si cela reste à confirmer, ces résultats suggèrent que la chimie et la biologie sont liées dans la mesure où le Pz6, caractérisé par une grande variabilité chimique en fonction des prélèvements, présente également une grande variabilité microbiologique, et que pour les Pz3, Pz5, Pz7 et Pz9, la stabilité chimique s'accompagne d'une stabilité microbiologique au cours du temps.

L'Illustration 35 résume les résultats obtenus par analyse statistique des données obtenues en microbiologie et physicochimie au cours du projet sur le site de Plourhan.

Piézomètre	Physicochimie (tous paramètres)	Microbiologie (tous paramètres)	Biomasses microbienne/bactérienne	Conclusions
AEP	Très stable	Très stable	Faible	Très stable
Pz5	Très stable	Très stable	Faible	Piézomètre le plus stable (pour tous les paramètres) sur le temps
Pz6	-Varie beaucoup au cours du temps -Différent des autres piézomètres	Varie beaucoup au cours du temps	Parmi les plus élevées	Piézomètre qui évolue le plus au cours du temps. A un comportement qui lui est propre
Pz3, Pz5, Pz7 et Pz9	-Stables au cours du temps -proches entre eux	-Stables au cours du temps -Proches entre eux	Dans la moyenne	Forment un groupe
Pz8 et SR1	Stable	Évoluent au cours du temps	Dans la moyenne	Piézomètres « isolés » des autres
Pz10	Stable et dans le même groupe que Pz3, Pz5, Pz9 et Pz7	Évoluent au cours du temps	Biomasse la plus importante	Stable du point de vue chimique mais varie du point de vue microbiologique

Illustration 35 : Synthèse des caractéristiques microbiologiques des piézomètres du site de Plourhan.

2.5. APPROCHE ISOTOPIQUE ET DÉNITRIFICATION, PRINCIPES

Un bref rappel de la méthode est présenté ici. Pour plus de détails, il est suggéré de se référer au rapport BRGM-RP-68565-FR (Desaulty et Petelet-Giraud, 2018). Les résultats obtenus sur le site de Plourhan sont discutés de manière plus globale avec d'autres outils (section 2.7).

Les analyses ont été réalisées au BRGM suivant la technique au nitrate d'argent. Les isotopes de l'azote ($\delta^{15}N$) et les isotopes de l'oxygène ($\delta^{18}O$) des nitrates sont analysés par spectrométrie de masse à source gazeuse.

L'azote (N) a deux isotopes stables, le plus abondant ¹⁴N (99,63 %) et l'isotope rare et « lourd » ¹⁵N (0,37 %). Les abondances naturelles des isotopes stables de l'azote dans un composé donné, définissent la composition isotopique en azote de ce composé (δ^{15} N). Chaque processus au sein du cycle de l'azote a une préférence, plus ou moins marquée, pour le ¹⁴N ou le ¹⁵N (fractionnement isotopique). Ainsi, la mesure de la composition isotopique δ^{15} N a été identifiée comme un puissant outil pour la compréhension des processus et l'identification des sources d'azote.

La composition isotopique en azote des nitrates est donnée en notation delta, définie comme la déviation relative du rapport isotopique ($^{15}N/^{14}N$) de l'échantillon relatif à celui du standard de référence (azote atmosphérique : $^{15}N/^{14}N_{ATM}$ =3,613.10⁻³). Le $\delta^{15}N$ est exprimé en pour mille (‰) :

$$\delta^{15}N(\%_0) = \left[\left(\left(\frac{1^5N}{1^4N} \right)_{\acute{e}chantillon} / \left(\frac{1^5N}{1^4N} \right)_{standard} \right) - 1 \right] * 1000$$

De même, la composition isotopique en oxygène des nitrates est définie comme la déviation relative du rapport isotopique (¹⁸O/¹⁶O) de l'échantillon par rapport à celui du standard de référence (V-SMOW - Vienna Standard Mean Ocean Water : ¹⁸O/¹⁶O_{V-SMOW} =2.0052.10⁻³). Le δ^{18} O est exprimé en pour mille (‰) :

$$\delta^{18}O(\%_0) = \left[\left(\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\acute{e}chantillon} / \left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{standard} \right) - 1 \right] * 1000$$

Concernant les nitrates (NO₃), principal composé azoté à l'origine de la dégradation des masses d'eau souterraines, il convient de rappeler que :

- différentes sources de contaminations peuvent avoir des compositions isotopiques qui se superposent ;
- les sources peuvent avoir des compositions isotopiques qui varient dans l'espace et avec le temps ;
- les processus induisant des fractionnements isotopiques peuvent ainsi rendre illisibles les signatures initiales des sources.

Les nitrates atmosphériques ont des compositions isotopiques très variables avec δ^{15} N-NO₃ compris entre -15 et +15 ‰, et δ^{18} O-NO₃ allant de +23 à +100 ‰ (Kendall et al., 2007). Les sources atmosphériques de nitrates peuvent être négligées dans les environnements contaminés, ainsi les raisons de ces variations isotopiques ne seront pas discutées ici.

Les engrais synthétiques, aussi appelés engrais minéraux (NPK, ammo-nitrates, etc.), sont fabriqués par procédés industriels à partir de l'azote atmosphérique dont la signature isotopique est $\delta^{15}N = 0$ ‰. Ainsi les signatures isotopiques de l'azote de ces fertilisants de synthèse sont également proches de $\delta^{15}N \sim 0$ ‰, variant généralement de –4 à +4 ‰, avec des valeurs extrêmes de -8 et +7 ‰. Les engrais nitratés ont généralement des valeurs de $\delta^{15}N$ supérieures à celles des engrais à base d'ammonium.

L'oxygène des engrais nitratés étant principalement dérivé de l'O₂ atmosphérique (δ^{18} O ~ +23,5 ‰), ces engrais ont des valeurs de δ^{18} O allant de +17 à +25 ‰. Les nitrates issus de la nitrification des engrais à base d'ammonium ont des valeurs de δ^{18} O plus basses, généralement comprises entre -5 et +15 ‰. Cette plage de valeurs de δ^{18} O (domaine «engrais à base de NH₄⁺») se superpose avec la plage de δ^{18} O normalement observée pour les nitrates d'origine microbienne dans les sols bien oxygénés.

L'azote contenu dans les déjections animales se présente principalement sous forme d'urée qui est hydrolysée en NH₃ et convertie en NO₃ dans le sol où il subit différents processus.

Ainsi, les engrais organiques (lisiers, fumiers...), présentent généralement des valeurs de δ^{15} N plus élevées et une gamme de compositions isotopiques beaucoup plus large que les engrais minéraux.

Pour que les signatures isotopiques soient des traceurs efficaces des différentes sources d'azote dans les masses d'eau, il est nécessaire de comprendre comment et dans quelle mesure les étapes du cycle biogéochimique de l'azote affectent les signatures isotopiques des différents composés inorganiques de l'azote. Les signatures isotopiques que nous pouvons mesurer sur les nitrates dissous dans l'eau ne sont pas nécessairement un indicateur simple et directe des sources des nitrates. Les transformations secondaires de ces sources dans les différentes étapes du cycle de l'azote engendrent, comme détaillé ci-après, des changements

de ces signatures. Il est donc primordial de comprendre et, si possible, quantifier ces processus pour remonter aux signatures initiales des sources et ainsi les identifier.

Les principales réactions par voie biologique du cycle de l'azote contrôlant les dynamiques de l'azote dans les écosystèmes sont : la fixation, l'assimilation, la minéralisation, la nitrification et la dénitrification. Ces réactions produisent généralement une augmentation du $\delta^{15}N$ du substrat résiduel par enrichissement en isotopes lourds (^{15}N) et un enrichissement en isotopes légers (^{14}N) du produit de la réaction, se traduisant par un $\delta^{15}N$ de valeur plus faible.

La dénitrification, réduction des nitrates (NO₃) en formes gazeuses de l'azote (N₂, N₂O ou NO), se produit généralement quand les teneurs en O₂ dissous dans la nappe sont faibles. Cependant, la dénitrification peut aussi se dérouler dans des microenvironnements exempts d'oxygène (« anaérobies ») au sein de nappes oxygénées (« aérobies »). La dénitrification est un processus hautement fractionnant avec des valeurs $\epsilon^{15}N_{NO3-N2} \sim 25-30$ ‰ et $\epsilon^{18}O_{NO3-N2} \sim 10-15$ ‰ (e.g., Kendall and Aravena, 2000) lors de la réduction des nitrates en azote gazeux (N₂). Il en résulte une augmentation du $\delta^{15}N$ et du $\delta^{18}O$ des nitrates résiduels au fur et à mesure que la dénitrification avance (selon un processus de distillation de Rayleigh) et donc au fur et à mesure de la baisse de la teneur en nitrates dissous. L'enrichissement important en isotopes lourds (¹⁵N et ¹⁸O) des nitrates résiduels est caractéristique de la dénitrification. Il est donc utilisé pour distinguer de façon non ambiguë la perte de nitrates par voie réactive (biologique) d'une simple dilution dans la masse d'eau, ce dernier processus n'entrainant aucune modification isotopique.



Illustration 36 : Évolution théorique des signatures δ¹⁵N et δ¹⁸O des nitrates résiduels lors de la dénitrification. Les signatures isotopiques augmentent conjointement au fur et à mesure que la quantité de nitrates résiduels baisse (Clark and Fritz, 1997).

2.6. INVESTIGATIONS GÉOLOGIQUES ET PAR TOMOGRAPHIE DE RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE

Sur le site de Plourhan, la variabilité spatiale et temporelle de la qualité des eaux souterraines interroge sur les facteurs explicatifs et nécessite de mieux comprendre le fonctionnement hydrogéologique du site. Plusieurs méthodes ont été combinées pour y parvenir et sont décrites ci-après et dans les sections suivantes.

2.6.1. Investigations géologiques

Le captage dit de la Ville Héllio sur la commune de Plourhan se situe dans un secteur relativement plat constituant un plateau à une altitude NGF de 100 m environ. Ce plateau est drainé par des ruisseaux plus ou moins notés comme temporaires sur les cartes IGN au 1/25 000, et qui s'écoulent d'Ouest en Est depuis le plateau puis peuvent prendre des directions nord-sud ou nord-ouest-sud-est.

Les pentes sont faibles sur tout le plateau et s'accentuent fortement de parts et d'autres du plateau, où les vallons sont encaissés sur environ une vingtaine de mètres avec des pentes qui peuvent atteindre localement 45 à 50° (talwegs).

Le captage AEP de la Ville Héllio se situe le long d'un petit cours d'eau qui s'écoule d'ouestnord-ouest vers l'est-sud-est, et dont le cours est encaissé sur environ 4 à 5 mètres (Illustration 37).

À plus grande échelle, ce plateau a une orientation nord-ouest/sud-est (N150) et il est encadré par deux réseaux de drainage plus importants. Le site est donc situé sur un niveau haut de la péninsule du Trégor.



Illustration 37 : Carte topographique du site de la ville Hellio.

Le plateau qui culmine autour de 100 m NGF, borde les côtes occidentales de la Baie de Saint-Brieuc située à l'Est de la Ville-Héllio. Cette bordure occidentale de la Baie de Saint-Brieuc a, comme pour les deux réseaux de drainage les plus importants, une orientation nord-ouest/sudest, correspondant aux faisceaux de failles et fractures de l'accident de Quessoy-Nort/Erdre, structure tectonique d'échelle régionale qui coupe la Bretagne en deux partie distinctes. Des premières investigations géologiques réalisées dans le cadre de cette dès 2016 sur le site de la Ville Héllio sont (Illustration 39) concernent :

- la recherche de l'ensemble des affleurements rocheux autour du captage de la Ville-Hellio dans un périmètre approximatif de 3,5 km sur 3,5 km. 9 affleurements contenaient des informations géologiques d'intérêt, permettant une amélioration de la carte géologique au 1/50 000 du BRGM (Feuille Pontrieux n° 204);
- chaque affleurement a été positionné par rapport au profil d'altération théorique défini par Wyns 1998. Ainsi si l'affleurement était rocheux, il a été mentionné ZF pour Zone Fissurée, Isalt. pour Isaltérites et Allo. pour allotérites ;
- la *limite* entre les altérites meubles s.l. et les altérites massives s.l. (*limite entre ZF et Isalt./Allo.*) a été cartographiée afin de mettre en évidence d'éventuels jeux de failles ou re-jeux tectoniques de structures post profil d'altération ;
- 4) pour les affleurements situés dans la Zone Fissurée, les mesures structurales ont été levées et notamment les réseaux de diaclases permettant de mettre en évidence le réseau de fracturation du secteur d'étude. Ces mesures structurales ont été résumées à l'aide d'une rosace schématique montrant la direction *principale* de l'affleurement *en noir* et *secondaire en blanc*.

L'analyse géologique s'est appuyée sur deux rapports : le rapport d'hydrogéologie de Calligée de 2009 qui contient un suivi de l'évolution de la nappe en basses eaux en novembre 2007, autour du captage et un rapport de géophysique réalisé par Géoscope en 1987 sur le site de Beaugoyen plus au nord du secteur d'étude, et qui contient un profil électrique exploitable.

Le premier a permis de préciser l'allure en profondeur du drainage autour du captage et d'avoir un instantané (une image figée) de l'hydraulique souterraine au droit de l'ouvrage et le second a permis de valider l'existence de structures tectoniques potentielles (Illustration 38).



Illustration 38 : Profil électrique du site de Beaugoyen au nord de la Ville-Hellio (Geoscope 1987) retraité et ré-interprété (trait rouge fin : limite résistant-conducteur et trait rouge épais : failles – trait plein pour certaines et tiret pour incertaines).

Les deux rapports cités ci-dessus permettent de mettre en évidence une structure qui pourrait influencer les circulations souterraines. La carte piézométrique montre que le pompage de la nappe entraine la création de deux directions préférentielles de drainage souterrain : l'une N150 et une N050. Le profil électrique montre une structure assez pentée (subverticale ?) séparant à l'Ouest un domaine résistant d'un domaine conducteur à l'Est (Illustration 38,

localisation sur l'Illustration 39) ; et possiblement deux autres structures (tiret rouge) parallèles à la première.

Les principales lithologies mentionnées sur la carte géologique au 1/50 000, avaient été échantillonnées lors de la réalisation de la carte et envoyées pour des analyses géochimiques. Les 3 échantillons de ces trois principales lithologies prélevés et analysés sont :

- à la station 1 (Illustration 39), l'échantillon (Ph1-A/B/C) le plus proche de la Ville Héllio, correspond d'après la carte géologique, Feuille Pontrieux, à des amphibolites très altérées, très fracturées. La roche n'est pas reconnaissable sur le terrain, son altération présente un aspect rougeoyant et des argiles collantes. D'un point de vue géochimique, la notice de la carte donne pour cette formation un profil de roches plutôt basique (SiO₂ < 50 %) qui correspond à la *Formation de Lanvollon*, notée : *bδ (Membre du Roselier : amphibolites)*;
- à la station 4 (Illustration 39), l'échantillon (Ph4-A/B/C) correspond à des métasédiments fins (siltites (limons à sables fins indurés), altérés et fracturés, localement injectés intrusions mineures felsiques. Les analyses géochimiques contenues dans la notice de la carte géologique montrent pour cette formation un profil plutôt acide (SiO₂ > 70 %) et correspond à la *Formation de Binic, notée : bB (faciès grés et pélites)*;
- enfin à la station 8, l'échantillon (Ph8-A/B) correspond à un paragneiss assez frais, dont le profil est plutôt celui d'une roche acide (SiO₂ > 70 %) correspondant à la *Formation de Binic, notée : bB (faciès paragneissique).*

D'*autres lithologies* ont été identifiées lors des levés de terrain, qui ne sont pas mentionnées sur la carte géologique au 1/50 000, hélas sans qu'il ne soit possible d'en proposer une cartographie précise.

À la station 7, alors que la carte géologique montre que le secteur est composé par le faciès « grés et pélites » de la Formation de Binic (notée : bB), nous avons trouvé côté aval de la route *une roche tachetée (de type cornéenne)* montrant un métamorphisme de contact avec une intrusion magmatique, et côté amont de la route *une roche granitique* pouvant correspondre à l'intrusion magmatique responsable du métamorphisme de contact identifié à l'échelle de la carte (IIIIustration 39).

Le secteur est fortement altéré comme l'atteste notre cartographie de la limite (allotéritesisaltérites) – Zone Fissurée. Le profil d'altération forme une paléo surface à l'altitude NGF de 80 m et semble être légèrement affecté par les accidents tectoniques N150 et N055.



Illustration 39 : Carte géologique harmonisée au 1/50 000 du site de captage de la ville Hellio enrichie par les observations de terrains (points n° 1 à 9).

Structures tectoniques : le levé de l'ensemble des structures tectoniques sur les différents affleurements permet d'affiner un canevas structural du secteur du captage de la Ville Héllio qui s'accorde autant avec l'allure du cône de rabattement de la nappe réalisé par Calligée en 2006 lors de l'essai de pompage qu'avec le profil électrique réalisé par Géoscope en 1987.

Ainsi le captage de la Ville Héllio, se situe dans un système de plis d'orientation sub est-ouest, et plus particulièrement sur un axe anticlinal encadré par deux synclinaux (traits gris pointillés sur l'Illustration 39). L'allure cartographique des flancs des plis pourrait souligner le fait que les grés & pélites de la Formation de Binic sont discordants sur les amphibolites de la Formation de Lanvollon (stations 1, 3, 4 et 7 et station sans numéro tout au Nord de la carte proche du profil électrique).

Cet ensemble plicatif est-ouest est affecté par des failles ayant trois orientations principales préférentielles N150 et NS (de N020 à N170) et N055. Le système de failles NS au sens large et N150 pourrait être un système synchrone alors que le système N055 pourrait être un système antécédent au premier.

Ces deux systèmes tectoniques postérieurs aux plis affectent le profil d'altération.

Ces premières investigations ont permis :

- de préciser le niveau d'altération des roches du secteur du captage, montrant que le plateau situé au-dessus de la source de la Ville Héllio était un plateau composé de roches altérées dont la base était approximativement à 80 m NGF;
- que ces mêmes roches étaient affectées par trois réseaux de fracturation : N150, NS et N050 et qu'elles étaient plissées suivant des plis N100 en moyenne ;
- enfin que l'intrusion de diorite et gabbro de Saint-Quay-Portrieux était proche de la surface par l'identification de schistes tachetés.

2.6.2. Investigations par tomographie de résistivité

Suite aux premières investigations géologiques, enrichissant la carte géologique au 1/50 000 harmonisée, des questions ont été soulevées :

- Quels peuvent être les écoulements souterrains autour du captage ?
- Peut-on se satisfaire des cartes piézométriques existantes ?
- Quelles géométries du sous-sol en profondeur au droit du captage ?
- Qu'est-il possible de proposer pour améliorer la connaissance du secteur ?

L'existence d'environ une dizaine de forages réalisés pour le suivi de la nappe et la caractérisation du captage (piézomètres 1 à 12, forage SR1 et ouvrages disponibles dans la BSS, Calligée, 2006 et 2008), a permis la réalisation d'une coupe géologique orientée ouestnord-ouest à est-sud-est, depuis le plateau vers le captage.

Cette coupe géologique (Illustration 40), synthèse des données existantes et des données acquises sur le terrain, confirme l'existence de ce plateau entièrement altéré dont la base des altérites meubles ne semble pas se raccorder avec celle autour du forage, ni plus au sud.



Illustration 40 : Coupe géologique précisée autour du captage de la Ville-Héllio réalisée afin de mieux comprendre les écoulements au niveau du captage.

Les failles et fractures identifiées sur le secteur semblent donc affecter la base des altérites avec un jeu tectonique plutôt en faille normale, dont les déformations se localisent à la limite entre les deux formations géologiques principales du secteur que sont les amphibolites d'une part, et les grès & pélites d'autre part.

Cependant, les rejets tectoniques apparents (jeux tectoniques verticaux), observés au niveau de ces failles et fractures, d'une vingtaine de mètres, sont basés sur l'interprétation de forages existants. Ces rejets peuvent être d'origine tectonique ou n'être en réalité qu'un approfondissement du profil d'altération, lié localement à la fracturation des roches ou au contraste lithologique entre les amphibolites et les grès & pélites.

Afin d'avoir une image plus précise au droit du forage et une interprétation univoque, des investigations complémentaires ont été menées.

Des profils électriques, parallèles entre eux, et perpendiculaires aux structures tectoniques identifiées, pouvaient être la solution pour mieux contraindre et comprendre la géométrie en profondeur et apporter des éléments de réponses au fonctionnement hydrogéologique du captage. Trois profils ont ainsi été réalisés, deux parallèles et un troisième haute-résolution, colocalisé sur l'un des deux profils parallèles, au niveau du champ captant.

La méthode d'imagerie géophysique dite ERT (*Electrical Resistivity Tomography* – Tomographie des résistivités électriques) permet de caractériser la répartition 2D des résistivités électriques du sous-sol. Le principe de la mesure repose sur l'injection d'un courant électrique dans le sol (couple d'électrodes A-B, Illustration 41) et la mesure de la différence de potentielle ainsi générée (couple d'électrode M-N).



Illustration 41 : Schéma de principe de la méthode ERT.

Les dispositifs de mesures sont constitués d'électrodes métalliques plantées dans le sol, reliées à des câbles eux-mêmes connectés à l'instrument de mesure. L'espace entre les électrodes (espace inter-électrode ou inter-trace) varie en fonction des profondeurs d'investigations à atteindre.

La méthode électrique a été mise en œuvre afin de contraindre l'agencement des formations géologiques au niveau du forage SR1 et plus précisément le contact géologique entre les amphibolites et les grès/pélites ainsi que les éventuelles failles recoupant le secteur.

L'acquisition des profils électriques a eu lieu du 26 au 30 août 2019 (Illustration 42). Les profils d'acquisition ont été positionnés (coordonnées X, Y dans le système Lambert 93) grâce à un Trimble Geo7X associé à une antenne externe de type Tornado. Ce récepteur permet de capter les satellites GPS ainsi que les satellites GLONASS.

Les valeurs obtenues ont été corrigées en post-traitement, grâce au logiciel GPS Pathfinder® Office v5.85 et à l'aide des éphémérides la station du Réseau GNSS Permanent de l'IGN la plus proche (voir détail en annexe 3).

- Station STBR à Saint-Brieuc, distante de 13 km de la zone d'étude.

Ce post-traitement permet d'aboutir à une précision en X, Y de l'ordre de 10 cm (dans les conditions optimales d'utilisation).

Le détail des protocoles d'acquisition ainsi que les coupes de distribution des résistivités électriques obtenues après inversion des données filtrées se trouvent en annexe 3.



Illustration 42 : Carte de localisation des profils électriques (fond de carte : carte géologique harmonisée au 1/50 000 enrichie par les observations de terrain).

Coupes géoélectriques interprétées : les coupes de distribution des résistivités électriques ont été interprétées grâce aux données des logs géologiques de forage disponibles dans la zone d'étude. Six logs géologiques ont été présélectionnés pour être projetés le long des coupes géoélectriques (Illustration 43).

Les résultats obtenus le long du profil PE2 (profil haute résolution au niveau du champ captant) étant totalement cohérents avec ceux obtenus sur le profil PE3, l'interprétation a été focalisée sur ce dernier et sur le profil PE1 uniquement.

Enfin, l'objectif du projet étant de comprendre la circulation des eaux superficielles, les interprétations ont été réalisées à partir des coupes obtenues avec les dispositifs dipôle-dipôle, qui offrent une meilleure résolution dans les 20-30 premiers mètres. Les résultats obtenus du dispositif Wenner-Schlumberger ont toutefois permis de préciser la position de certaines discontinuités ou interfaces (contacts, failles).



Illustration 43 : Détail des logs géologiques de forage utilisés pour l'interprétation des coupes de résistivités électriques.

L'analyse des résultats géoélectriques s'est déroulée en 3 étapes :

- 1. en première analyse, tous les logs géologiques de forages ont été projetés sur les coupes de résistivités. De cette projection, deux grands domaines de résistivités ont été interprétés lithologiquement parlant :
 - le domaine très résistant à l'ouest (avant 690 m d'abscisse sur PE1 et 715 m d'abscisse sur PE3) correspondant aux amphibolites et méta-volcanites (formation de Lanvallon),
 - le domaine conducteur à l'est associé aux grès et pélites (formation de Binic).

Ces deux grandes unités géologiques sont séparées par une faille F5 (Illustration 44).

- 2. suite à cette analyse, deux logs de forages ont alors présenté des incohérences entre lithologies et signatures électriques ; il s'agit des logs des forages Pz4 et Pz8, tous deux dans le domaine lithologique des grès et pélites et se retrouvant, en projection, dans le domaine géoélectrique des amphibolites (profil PE1, Illustration 44 en haut). Ces deux forages ont été écartés de l'interprétation des coupes géoélectriques *stricto sensu*, mais intégrés à l'analyse en carte (Illustration 47) ;
- 3. à partir des 4 logs géologiques de forage retenus, une clé d'interprétation des coupes géophysiques, reliant faciès lithologiques et unités géoélectriques a pu être élaborée (Illustration 45).

Projet Poldif : qualité des eaux souterraines sur le bassin Loire-Bretagne



Illustration 44 : Coupes géoélectriques interprétées pour PE1 (haut) et PE3 (bas) sur la base des logs géologiques de forages.

En plus de mettre en évidence les deux grands domaines lithologiques qui constituent le secteur, les coupes géoélectriques interprétées précisent les différents états de la roche.

Au sein des amphibolites et (méta-)volcanites (formation de Lanvollon), les horizons de résistivité croissante avec la profondeur sont interprétés comme les niveaux d'un profil d'altération. Sous les altérites superficielles conductrices (C0), se trouve l'horizon fissuré (R1) puis la roche saine (R2). Des unités massives (R2') isolées ou en cours d'isolement sont également visibles au sommet de l'horizon fissuré. Les altérites et l'horizon fissuré sont probablement aquifères.

Dans les grès et pélites, ce découpage est plus délicat à observer, ces formations n'étant présentes que sur le tiers des coupes géoélectriques (diminution de la profondeur d'investigation). Cependant, les formations superficielles C0 semblent correspondre aux altérites, et l'unité légèrement moins conductrice (C1) sous-jacente, à l'horizon fissuré. L'unité très conductrice sous-jacente (C3) est quant à elle interprétée comme des grès et pélites affectés par un métamorphisme de contact dû à l'intrusion de diorite et gabbro de Saint-Quay-Portrieux (voir investigations géologiques). Les fortes conductivités pourraient indiquer une fracturation intense et connectée de cette roche potentiellement aquifère (signature électrique = forte porosité de fracture + eau).

Unité géoélectrique	Résistivité (ohm.m)	Lithologies	État	Niveau du profil d'altération	Épaisseurs
C0	ρ~150	Amphibolites et volcanites (formation de Lanvollon)	Formations superficielles	Altérites	~ 10 m
R1, R1'	400 < ρ < 650		Fracturé à très fracturé	Horizon fissuré	30-50 m sur PE1 15-20 m sur PE3
R2, R2'	ρ > 1000		Sain, massif, fracturation possible mais non connectée. Présence de boules isolées ou en cours d'isolement (R2')	Roche saine	R2' : 5 à 10 m
C1	20 < ρ < 150 20 30 40 50 60 80 100	Grès et pélites (formation de	Formations superficielles	Altérites	5-15 m
C2, C2'	80 < p < 300	` Binic)	Peu fracturé (C2') à fracturé-très fracturé (C2)	Horizon fissuré	/
C3	ρ < 20 1 5 7.5 10 15 20	Grès et pélites métamorphiques (formation de Binic)	Sain, massif, fracturation connectée très probable (conductivité = signature de la présence d'eau ?)	Horizon fissuré ?	/

Illustration 45 : Clé d'interprétation des coupes géoélectriques du site du captage de la Ville Hellio. En bleu, les niveaux potentiellement aquifères.

Enfin, les coupes géoélectriques montrent six failles majeures, identifiées sur chacune des coupes grâce aux lithologies affectées et aux rejets apparents principaux observés, et notés FX (Illustration 46). Deux failles secondaires, notées F, sont également reconnues.

Failles identifiées sur les coupes géoélectriques	Valeur de reje	Direction de	
	PE1	PE2	rejet
F1	/	10	0
F2	20-50	15	0
F3	30	(30)	E
F4	30	25	0
F6	55	/	0
F	/	15	E

Illustration 46 : Synthèse des caractéristiques des failles observées sur les coupes géoélectriques. Les rejets apparents extraits sont indicatifs. La faille F correspond à la faille la plus à l'est des coupes. **Analyse cartographique des résultats** : l'Illustration 47 représente la carte de localisation des principales failles identifiées sur les coupes géoélectriques précédemment décrites.

Les failles identifiées sur les coupes géoélectriques ont des directions NS, N50 ou N150, directions largement observées dans la zone d'étude (voir section « investigations géologiques »). Elles délimitent un système en « horst et graben », en forme d'éventail. Ces données ont permis d'alimenter la carte géologique de détail du captage de la Ville Hellio.



Illustration 47 : Carte de localisation des principales failles identifiées sur les coupes géoélectriques.

2.6.3. Apports des investigations géologiques et géophysiques sur la connaissance du système hydrogéologique

Avec l'acquisition de ces trois profils électriques, des informations complémentaires, disponibles au BRGM, comme le levé aéroporté magnétique du Massif Armoricain, mais aussi une analyse de la géomorphologie du secteur à une plus grande échelle, ont été utilisées afin de produire un modèle géologique plus global pour mettre en cohérence les éléments observés à l'échelle du site avec la connaissance géologique à l'échelle de la bordure Ouest de la Baie de Saint-Brieuc (Illustration 48).

Ces éléments complémentaires permettent de faire concorder les informations géologiques qui suivent :

 l'allure générale des plis sub est-ouest entre les amphibolites et les grès & pélites de la carte géologique au 1/50 000 et relevée sur la campagne de terrain, mise en évidence par les contrastes des signatures magnétiques des deux formations géologiques ;

- de confirmer que le site est sur un haut topographique altéré, bordé par deux structures certainement tectoniques, d'orientation nord-ouest / sud-est (N150), et mesurées sur les affleurements disponibles autour du site ;
- d'être en accord avec les descriptions des logs des différents piézomètres réalisés par Calligée pour le suivi de la nappe lors de l'essai de pompage ;
- et d'intégrer les résultats des profils électriques PE1 et PE3 qui confirment et précisent certaines observations de terrain (comme l'existence d'une auréole de métamorphisme de contact sous-jacente aux grès & pélites).



Illustration 48 : Levé aéromagnétique du massif armoricain disponible autour du site : les amphibolites ont des signatures plus énergétiques (teinte de jaune) par rapport aux grès et pélites en teinte de rouge/gris ; en cartouche carte de synthèse du site.

Grâce à l'acquisition de nouvelles données et à la réinterprétation de données existantes, une nouvelle carte de synthèse du site (Illustration 49), peut être dressée. L'ensemble des observations et données acquises convergent et confirment l'ébauche du premier modèle géologique proposé.

Le captage de la Ville Héllio se situe sur un axe anticlinal d'âge cadomien orienté N100/110 environ. Cet axe anticlinal est recoupé par des failles N150, sub NS et N050 qui ont pu être identifiées avec précision sur chaque profil électrique.

La corrélation entre les différentes failles d'un profil électrique à l'autre s'est faite par la corrélation des rejets apparents principaux identifiés sur chaque profil.

Les orientations des failles identifiées sur les profils électriques et mises en carte (Illustration 49) montrent les mêmes orientations que les directions de fractures mesurées sur le terrain.

La base des altérites meubles (limite entre la zone fissurée et les isaltérites) identifiées sur le terrain semblent se retrouver sur les deux profils électriques.



Illustration 49 : Carte géologique de détail du captage de la ville Hellio (en rouge : les profils électriques, ronds barrés : forages avec la couleur correspondant à la lithologie, ronds et chiffres : affleurements et directions de fracturation mesurées, triangles se faisant face : axes synclinaux et s'opposant : axes anticlinaux.

Les failles affectent l'ensemble de l'histoire géologique du secteur. Elles recoupent autant l'histoire cadomienne que l'histoire méso à cénozoïque de la Bretagne, en affectant le profil d'altération.

Elles décrivent un système de « horsts et grabens », d'orientation nord-sud à nord-ouest/sudest, d'où une direction d'extension est-ouest à nord-est/sud-ouest.

Outre l'illustration claire de cette géométrie par les profils électriques qui valident les hypothèses relevées par les observations de terrain, ces profils mettent aussi en évidence un niveau avec de faibles résistivités électriques (en bleu sur les profils de l'Illustration 50). Ce niveau à faible résistivité électrique est recoupé par le forage SR1 (Illustration 50) et correspond à ce qui était décrit comme des paragneiss. Ces paragneiss sont aussi mentionnés dans la notice de la carte géologique et interprétés comme correspondant aux faciès métamorphiques des grès & pélites de l'auréole de métamorphisme de contact des diorites & gabbros de Saint-Quay-Portrieux.

Les auréoles de métamorphisme de contact et notamment les faciès de roches de type « cornéennes ou schistes tachetés » et paragneiss, sont statistiquement des roches pour lesquelles, à l'échelle de la Bretagne, les débits instantanés mesurés sur les eaux des forages captant les aquifères associés sont bons.
Les niveaux avec ces faibles résistivités correspondent donc à l'auréole de métamorphisme de contact des grès & pélites générée par l'intrusion magmatique de la Diorite et gabbro de Saint-Quay-Portrieux (Illustration 50).



Illustration 50 : Profils électriques et coupes géologiques interprétatives réalisées sur le site du captage de la Ville Héllio.

Les profils électriques confirment ainsi le modèle géologique ébauché lors des investigations de terrain et la coupe géologique de synthèse et font un apport important :

- en précisant la géométrie du sous-sol immédiat au niveau du captage ;
- en confirmant et en mettant en évidence des failles et leurs orientations ;
- et en confirmant l'existence d'une auréole de métamorphisme.

Cette géométrie clarifiée permet de mieux interpréter le fonctionnement hydraulique et hydrogéologique du captage de la Ville Héllio.

2.7. FONCTIONNEMENT HYDROGÉOLOGIQUE DU SITE DE PLOURHAN

2.7.1. Pompage d'essai de 2006 et évolutions piézométriques

Le site de captage de la Ville Héllio comporte plusieurs ouvrages captant les eaux souterraines :

- le puits exploité pour l'alimentation en eau potable ;
- le forage profond SR1 ;
- 12 piézomètres réalisés en 2006 pour le suivi de l'essai de pompage longue durée sur le forage SR1.

Le suivi du niveau d'eau dans ces ouvrages permet d'évaluer le sens d'écoulement de la nappe et d'identifier les différents régimes d'écoulement pendant l'essai de pompage.

Un essai de pompage longue durée a été réalisé par Calligée sur le forage SR1 du 17/10 au 10 novembre 2006 (24 jours) à 11 m³/h. Cet essai de pompage a été réinterprété par le BRGM par la méthode des dérivées afin d'identifier la succession des régimes d'écoulement (projet ANAFORE, Schroëtter *et al.*, à paraître).



Illustration 51 : Réinterprétation de l'essai de pompage réalisé en 2006 sur le site de la Ville Héllio (BRGM, 2019 – d'après données Calligée, 2006).

On remarque aux premiers temps du pompage des effets de puits avec une pente de dérivée de -1 (droite orange) pendant 50 min. Cette durée relativement longue indique une zone très fracturée à proximité immédiate du puits. La suite de l'essai indique un écoulement linéaire (pente de dérivée 0.5, droite verte) lié à 2 limites étanches (zone de fracture). Entre ces deux périodes, un plateau (droite bleue) semble apparaitre. Il peut s'agir d'un écoulement radial temporaire ou d'une phase de transition. La transmissivité estimée lors de ce plateau est de 4.42.10⁻³ m²/s. La durée de l'essai n'est pas suffisante pour identifier d'autres limites.

La forme du rabattement sur la carte piézométrique réalisée par Calligée en 2006 (Illustration 52) indique un axe de drainage préférentiel dans une direction N050. Compte-tenu du faible nombre de piézomètres situés au sud du secteur d'étude et de l'absence de nivellement des piézomètres au moment de la réalisation de la carte piézométrique, la direction N050 reste incertaine. Elle correspond toutefois aux axes des accidents majeurs identifiés. L'Illustration 53 présente les niveaux piézométriques dans les différents ouvrages suivis sur le site à la fin du pompage d'essai (en prenant en compte le nivellement des piézomètres réalisé en 2007). La densité de piézomètres est insuffisante au sud du secteur d'étude pour permettre une

délimitation certaine de l'aire d'alimentation du captage. La carte piézométrique montre cependant que l'aire d'alimentation du forage s'étend en dehors du bassin versant topographique. La circulation des eaux souterraines se fait globalement d'ouest en est lors de ce pompage.



Illustration 52 : Esquisse piézométrique après 24 jours de pompage sur le site de la Ville Héllio (Calligée, 2006).



Illustration 53 : Niveau piézométrique à la fin du pompage d'essai (BRGM, d'après données Calligée 2006).

Par ailleurs, les piézomètres ayant réagi lors de l'essai (Illustration 54) sont situés tout autour du forage SR1 et dans différentes lithologies, ce qui semble valider la présence de l'écoulement radial et le peu d'influence de la lithologie sur les écoulements superficiels. En effet, sur les profils électriques réalisés en 2019, on remarque la même signature conductrice au niveau des altérites des amphibolites et des altérites des grès et pélites.



Illustration 54 : Carte de localisation des ouvrages influencés ou non par le pompage sur le forage SR1 (Calligée, 2006).



Illustration 55 : Évolutions temporelles des niveaux d'eau dans chacun des piézomètres – site de Plourhan et du piézomètre voisin (Goudelin). Les triangles indiquent les dates de campagnes spatiales (novembre 2016, avril 2017, octobre 2017 et mai-juin 2018).

Les niveaux d'eau des 7 piézomètres encore accessibles (Pz3, Pz5, Pz6, Pz7, Pz8, Pz9, Pz10 - Illustration 54) ainsi que le forage SR1 ont été suivis entre novembre 2016 et juillet 2019 sur le site de la Ville Héllio (Illustration 55). Les variations piézométriques, même si elles sont plus ou moins marquées selon les piézomètres, sont similaires et correspondent aux cycles annuels de recharge et de vidange de la nappe (Illustration 55). Ils sont tout à fait cohérents avec les observations faites au niveau du piézomètre de Goudelin disposant de chroniques plus longues, qui sera utilisé ultérieurement pour la modélisation. Ainsi on constate que les campagnes spatiales d'avril 2017 et juin 2018 sont plutôt en hautes eaux alors que novembre 2016 et octobre 2017 correspondent à des basses eaux.

2.7.2. Stratification de la nappe : impact sur la chimie

Lors de la campagne spatiale d'octobre 2016, des diagraphies chimiques (conductivité électrique, teneur en oxygène, température et pH) ont été réalisées sur les Pz3, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et SR1. Pour Pz3, 5, 7, 9 et 10, peu de variations de conductivité électrique sont observées avec la profondeur. En revanche, pour Pz6, Pz8 et SR1, la conductivité électrique varie la profondeur témoignant d'une stratification de la chimie de nappe. Si ce type de résultat pouvait être attendu pour le forage profond, il est plus surprenant pour des ouvrages dans lesquels l'épaisseur de zone saturée ne représente que quelques mètres.

En ce qui concerne le SR1 (Illustration 56), on constate une augmentation brutale de la conductivité électrique vers 70 m de profondeur qui ne correspond pas au début des crépines (de 47 à 128 m) mais à une arrivée d'eau mentionnée lors de la réalisation de l'ouvrage (entre 70 et 75 m). Au-delà de cette profondeur, la conductivité électrique reste stable à l'exception des dernières mesures au-delà de 115 m qui pourraient aussi témoigner de venues d'eau. Cette venue d'eau importante vers 70 m se traduit aussi pour les autres paramètres (chute de la température qui ne suit plus le gradient géothermique et baisse significative du potentiel redox).

En ce qui concerne le Pz8 (crépiné entre 8 et 22 m, bas du piézomètre - Illustration 57), la conductivité électrique augmente brutalement vers 15 m de profondeur puis de manière plus continue au-delà de cette profondeur jusque environ 20 m. Ce changement de conductivité électrique s'accompagne de peu de modifications sur les autres paramètres. À noter que lors de la foration, des traces d'humidité ont été relevées entre 15.5 et 21.5 m dans des pélites sombres à noires avec intercalation de grès gris vert très fracturés (formation observée depuis environ 10 m de profondeur après une mince intercalation d'arène argilo-sableuse ocre à bariolée qui se trouve sous une arène argileuse noire sombre avec fragments de pélites et grès altérés et éléments de quartz).



Illustration 56 : Diagraphie chimique effectuée dans SR1 (octobre 2016).



Illustration 57 : Diagraphie chimique effectuée dans le piézomètre Pz8 (octobre 2016).

En ce qui concerne le piézomètre Pz6 (crépiné de 7 à 19 m de profondeur - Illustration 58), la conductivité électrique augmente brutalement vers 8 m de profondeur, reste assez stable jusqu'à 17 m de profondeur puis augmente fortement et de manière relativement régulière, cette augmentation s'accompagnant d'une forte baisse du potentiel redox. De manière également surprenante, la température baisse avec la profondeur. Lors de la foration, il est noté un passage dans un schiste pélitique gris et altéré avec passages argileux et présence d'humidité vers 10 et 17 m (odeur de gaz).



Illustration 58 : Diagraphie chimique effectuée dans le piézomètre Pz6 (octobre 2016).

Sur les ouvrages SR1 et Pz8, qui montrent donc une stratification de la qualité de l'eau dans la zone saturée, des prélèvements ont été réalisés à différentes profondeurs lors de la campagne suivante (avril 2017) afin d'évaluer précisément l'évolution avec la profondeur de la chimie des eaux. Pour le piézomètre Pz8, 2 prélèvements ont été effectués à 14 et 18 m avant tout pompage, puis avec pompage avec une pompe installée à 16 m de profondeur. En ce qui concerne les produits phytosanitaires, seules l'atrazine et la dééthylatrazine ont été quantifiées. Les écarts entre les teneurs sont très faibles (0.038 et 0.032 en atrazine et 0.015 et 0.013 μ g/L en dééthylatrazine à 14 et 18 m de profondeur, respectivement). Après pompage, les teneurs en atrazine et dééthylatrazine sont de 0.042 et 0.017 μ g/L, respectivement. En terme de chimie des éléments majeurs, des différences apparaissent. Elles seront décrites plus tard. Brièvement on peut retenir que la teneur en nitrate est divisée par 2 (11.8 et 6 mg/l entre 14 et 18 m) alors qu'il y a un enrichissement en calcium (80.3 et 103.7 mg/L, respectivement).

Pour l'ouvrage SR1, en octobre 2017, un préleveur de fond a été utilisé pour échantillonner 4 profondeurs différentes (20, 55, 71 et 105 m - sans pompage). Les teneurs en calcium sont plus importantes à 105 et 71 m (69.1 et 45.1 mg/L) qu'aux 2 profondeurs supérieures (environ 40 mg/L). Les teneurs en sulfate ont tendance à diminuer avec la profondeur (80.9, 81.8, 79.2 et 65.3 mg/L depuis la profondeur la moins importante). À toutes ces profondeurs, les teneurs en nitrate sont inférieures à la limite de quantification (0.5 mg/L). En ce qui concerne les produits phytosanitaires, très peu de molécules ont été quantifiées. Le prosulfocarbe a été quantifié uniquement à 55 m de profondeur. L'ESA-métolachlore, a une teneur plus faible à 105 m (0.028 μ g/L), qu'à 71 et 55 m (0.049 et 0.046 μ g/L) mais comparable à la celle mesurée à 20 m (0.023 μ g/L).

Pour cet ouvrage SR1, une deuxième campagne de prélèvements à différents niveaux (50 et 90 m) a été réalisée en juin 2018 mais cette fois avec pompage (pompe MP1). Les teneurs en ESA-métolachlore sont légèrement plus faibles à 90 m (0.038 μ g/L vs. 0.04 μ g/L à 50 de profondeur). Les teneurs en calcium augmentent avec la profondeur (44.1 vs. 38.3 mg/L) et les teneurs en sulfate augmentent avec la profondeur (91.3 vs. 87 mg/L à 50 m).

Ces différentes investigations montrent donc qu'une stratification verticale de la nappe en terme de chimie est possible y compris lorsque l'épaisseur de la zone saturée n'est que de quelques mètres. Cette stratification peut concerner les éléments majeurs et/ou les produits phytosanitaires. Les préconisations d'échantillonnage pour un suivi de la qualité de l'eau doivent en tenir compte.

2.7.3. Variabilité spatiale et temporelle à l'échelle du bassin

Au-delà de cette stratification verticale au sein d'un ouvrage, on a cherché également à caractériser la variabilité spatiale et temporelle de la qualité des eaux souterraines au sein de ce bassin de taille très restreinte (environ 100 ha).

Dans cette étude, il n'était pas prévu de réaliser des enquêtes sur les pratiques agricoles ou d'essayer d'établir un lien entre la pression actuelle et passée et la qualité de l'eau souterraine. Un examen des occupations des sols a toutefois été réalisé (bilan des enquêtes historiques, utilisation du registre parcellaire graphique via geoportail⁵). Les cartes d'occupation du sol sont présentées en annexe 4. Il serait bien sûr hasardeux de faire des liens directs entre occupation du sol et présence d'une substance phytosanitaire donnée, en l'absence d'investigations plus poussées (et notamment d'enquêtes sur les usages réels). Toutefois, comme premiers éléments de réflexion, on peut regarder aux abords immédiats du piézomètre les cultures principales.

⁵ Précisons qu'à ce jour le RPG 2018 et 2019 ne sont pas disponibles.

Pour le Pz10, la dééthylatrazine a été quantifiée à chacune des campagnes à des teneurs comparables (~ 0.012 µg/L) alors que les teneurs en ESA-métolachlore, même si elles restent faibles, ont eu tendance à augmenter (0.013, 0.022, 0.025, 0.038 µg/L). Le prosulfocarbe a été quantifié uniquement lors de la dernière campagne de mai 2018 (0.007 µg/L). Il faut préciser que le Pz10 est hors périmètre strict du captage. Il n'existe pas de données historiques disponibles sur les usages. La parcelle était cultivée en maïs en 2016 et en blé en 2017. Le (S)-métolachlore a des usages autorisés sur maïs.

Pour le Pz3, aucune molécule n'a été quantifiée au cours des 4 campagnes d'échantillonnage. Le Pz3 est également en dehors du périmètre, situé à proximité d'une zone boisée mais aussi de parcelles cultivées.

Pour le Pz5, le prosulfocarbe et le tétraconazole ont été quantifiés lors de la dernière campagne de mai 2018 à des teneurs comparables à la limite de quantification (0.005 μ g /L). Le Pz5 est situé plutôt en partie aval d'une zone boisée. De 2009 à 2017, la parcelle située à proximité est exploitée en prairie. En amont, une parcelle a été cultivée jusqu'en 2012 avec une rotation culturale (protéagineux, blé, maïs).

Pour le Pz6, un panel plus important de substances quantifiées est observé. Les teneurs en atrazine sont proches ou inférieures à la limite de quantification (0.005 µg/L) alors que son métabolite est quantifié systématiquement à des teneurs de l'ordre de 0.03 µg/L pour les 3 premières campagnes puis à une teneur plus faible en mai 2018 (0.007 µg/L). Lors de la première campagne de novembre 2016 l'ESA-diméthénamide a une teneur de 0.17 µg/L qui baisse en avril 2017 (0.038 µg/L) puis passe ensuite en 2018 sous la limite de quantification. De la même facon, les teneurs en ESA-métazachlore sont les plus importantes en novembre 2016 (0.65 µg/L) puis diminuent (0.135, 0.137 et 0.084 µg/L). En revanche pour l'ESAmétolachlore, les teneurs sont plus importantes en avril 2017 (0.118 µg/L) (0.065 µg/L en novembre 2016, 0.072 µg/L en octobre 2017 et 0.029 µg/L en juin 2018). Pour le Pz6, le tétraconazole (fongicide) a (aujourd'hui) des usages autorisés sur plusieurs cultures dont l'orge, le blé, les betteraves industrielles et fourragères. Le métazachlore a des usages autorisés sur colza parfois en mélange avec le diméthénamide et le diméthénamide et le Smétolachlore ont des usages autorisés sur maïs. Le Pz6 se situe dans une parcelle cultivée sur laquelle des apports de produits phytosanitaires sont probables. La parcelle était cultivée en colza en 2016, en orge en 2017. En 2011 et 2013, la parcelle était cultivée en maïs.

Pour le Pz9, quelques substances ont parfois été quantifiées à des teneurs proches des limites de quantification. Le diféconazole a été quantifié uniquement en novembre 2016 (0.006 μ g/L), la déséthylatrazine en avril 2017 et juin 2018 (0.017 μ g/L), le prosulfocarbe et le tétraconazole uniquement en juin 2018 (0.009 et 0.006 μ g/L, respectivement). Le Pz9 est située dans une parcelle qui est exploitée en prairie depuis 2009. En amont, une parcelle a été cultivée jusqu'en 2012.

Pour le Pz7, l'atrazine et la déisopropylatrazine ont été quantifiées systématiquement à des teneurs de l'ordre de 0.014 μ g/L et 0.006 μ g/L, respectivement. Les teneurs en dééthylatrazine sont plus fluctuantes avec un maximum en avril et octobre 2017 (0.77 μ g/L) contre 0.512 μ g/L en novembre 2016 et 0.666 μ g/L en mai 2018. L'ESA métazachlore a été quantifié systématiquement à des teneurs de l'ordre de 0.03 μ g/L. Le prosulfocarbe a été quantifié uniquement en mai 2018 (0.005 μ g/L). On peut indiquer que le Pz7 se trouve en bordure d'un bosquet qui n'était pas inclus dans la 1ère délimitation du périmètre de protection⁶. C'est pourquoi il n'y a pas de données historiques, puisque les informations d'usage ont été collectées uniquement sur le périmètre de protection. Grâce au RPG 2012, on constate que la parcelle à proximité était cultivée en colza (avant de basculer en prairie temporaire jusqu'en

⁶ Le périmètre a été révisé. Pour plus d'informations, voir le chapitre « approche économique ».

2017 au moins). Précisons que le métazachlore a des usages autorisés sur le colza. Le prosulfocarbe à des autorisations d'usage sur différentes cultures dont le blé.

Au niveau du captage, l'Illustration 59 montre les évolutions temporelles des principales molécules quantifiées ainsi que l'évolution du niveau piézométrique au niveau de Goudelin. Du fait de la mise en herbe depuis 2009 et plus encore depuis 2013, les teneurs observées sont faibles et pour la plupart les fluctuations temporelles sont assez limitées. Pour d'autres molécules ou leurs métabolites, les fluctuations sont plus importantes (notamment ESAmétazachlore) sans doute en lien avec des usages plus récents. Certaines parcelles, sur la base des RPG 2016 et 2017 sont cultivées en maïs sur lesquelles des usages de Smétolachlore auraient pu avoir lieu (à vérifier). Une parcelle au moins a été identifiée en 2017 comme cultivée en colza et aurait donc pu recevoir des applications de métazachlore. Dans la mesure où dans la base ADES très peu d'informations sont disponibles sur les ouvrages du champ captant concernant les concentrations en produits phytosanitaires (premières analyses en 2005) et encore moins sur les métabolites (par exemple l'ESA-métazachlore n'est pas suivi), il n'est pas possible de remettre nos observations dans un contexte plus large pour saisir une évolution ou une tendance à moyen ou long terme. Aussi pour les molécules dont des potentiels usages récents ont pu exister au vu de l'occupation du sol, on ne peut conclure que leur présence ou celle de leurs métabolites résultent d'apports récents. La présence de substance active comme l'atrazine et son métabolite la dééthylatrazine, malgré l'arrêt des applications depuis 2003 a minima, montre que les processus de remobilisation, de transfert dans la zone non saturée et/ou de renouvellement de l'eau de la nappe sont à considérer. Ces volets (remobilisation/effet retard, temps de transfert) sont abordés dans la suite du rapport.



Illustration 59 : Évolutions temporelles des molécules les plus fréquemment quantifiées à Plourhan et évolution du niveau piézométrique à Goudelin (chronique piézométrque de référence).

2.7.4. Interactions eau-roche et apports anthropiques : impact sur la qualité des eaux souterraines

Précisons que les données utilisées ici sont à la fois les données acquises au cours de ce projet et les données obtenues dans la précédente étude (rapport BRGM/RP-60280-FR).

Le faciès chimique des eaux souterraines est déterminé par deux facteurs principaux, qui sont (1) la dissolution des minéraux constitutifs de l'encaissant aquifère et (2) les apports en éléments dissous liés aux activités anthropiques. Dans la plupart des cas l'apport en éléments dissous via les pluies ne représente qu'une faible proportion de la minéralisation totale. La minéralisation de l'eau s'apprécie avec deux paramètres, la conductivité électrique (EC, exprimée en μ S.cm⁻¹) et la concentration totale en ions dissous (total dissolved solids - TDS, exprimé en mg.L⁻¹) qui correspond à la somme des éléments majeurs dissous dans l'eau. Ces deux paramètres sont toujours corrélés.

Le TDS mesuré à la source du captage de Plourhan présente de faibles variations au cours des deux périodes d'échantillonnage (2009-2011 et 2016-2018) avec des valeurs comprises entre 205 et 257 mg.L⁻¹). Il en est de même pour la plupart des eaux souterraines du bassin versant avec des valeurs comprises entre 182 et 235 mg.L⁻¹ (Pz1, Pz2, Pz3, Pz4, Pz7, Pz9 et Pz10). Quatre échantillons d'eau souterraine (Pz6, Pz8, Pz12 et SR1) présentent des valeurs de TDS nettement plus élevées, comprises entre 274 et 675 mg.L⁻¹, avec des variations importantes entre et pendant les 2 périodes d'échantillonnage, mais aussi en fonction de la profondeur d'échantillonnage.



Illustration 60 : Diagramme de Piper présentant les faciès des échantillons d'eau souterraine du site de Plourhan pour la source et l'ensemble des piézomètres. Les deux périodes étudiées (2009-2011 et 2016-2018) sont présentées. Les symboles évidés (Pz1, Pz12, Pz2 et Pz4) indiquent les piézomètres qui n'étaient plus accessibles lors de la campagne de 2016-2018.

Les échantillons présentent des faciès chimiques hétérogènes à l'échelle du bassin, d'un faciès bicarbonaté calcique Ca-HCO₃ à un faciès sulfaté calcique Ca-SO₄ (Illustration 60). Les proportions de cations varient entre un pôle sodique (>50 % Na+K), représenté par Pz10 drainant les leptynites, et un pôle calcique (jusqu'à 60 % Ca), représenté par Pz6 et Pz8 drainant les grès et pélites altérés (Illustration 60). Ainsi, les échantillons les plus calciques (Pz6, Pz8 et SR1), présentant aussi les TDS les plus élevés semblent marquer des interactions eau-roche avec le compartiment des grès et pélites altérés de la partie Est de la zone d'étude. Pour SR1, on notera que la proportion de calcium tend à augmenter avec la profondeur. Les autres échantillons issus du compartiment des amphibolites altérées présentent une minéralisation totale moins élevée (TDS plus faible) et des teneurs en calcium réduites.

La pression anthropique est marquée par des teneurs en nitrate allant jusqu'à 88 mg.L⁻¹ (Pz1, oct-2009). On note que pour les ouvrages ayant pu faire l'objet de prélèvements aux deux périodes d'échantillonnage (2009-2011 et 2016-2018), l'évolution des teneurs en nitrates diffère. Ainsi, la Source et PZ7 qui présentent des teneurs en nitrate en baisse nette entre 2009-2011 et 2016-2018, passant de 80 à 61 mg.L⁻¹ et de 77 à 62 mg.L⁻¹ en moyenne pour la Source et PZ7 respectivement. Pz8 présente la baisse de nitrate la plus marquée passant de 39 à 10 mg.L⁻¹ en moyenne entre les deux périodes d'échantillonnage. Les variations temporelles entre les deux périodes de prélèvements sont beaucoup moins marquées pour les ouvrages Pz3 et Pz6. Les eaux issues des ouvrages PZ5, Pz9 et SR1 ont en très grande majorité des teneurs en nitrate inférieures à 10 mg.L⁻¹. Ceci est illustré dans le triangle des anions du diagramme de Piper (Illustration 60) où la proportion de Cl+NO₃ varie de moins de 10 % dans Pz8 à plus de 70% dans les ouvrages Pz1, Pz2 et Pz12 (2009). Les bicarbonates représentant 10 % du total des anions dans Pz12 à environ 70% dans Pz8, les sulfates quant à eux représentent moins de 20 % du total des anions dans la plupart des ouvrages, pouvant atteindre presque 40 % dans SR1.



Illustration 61 : Teneurs en Na en fonction des teneurs en CI (gauche) et teneurs en NO₃ en fonction des teneurs en CI (droite). Sur le diagramme de gauche sont représentés la droite de dilution de l'eau de mer (Berner-Kay et Berner,1987) ainsi que la signature des pluies côtières de la station de Brest (Négrel et al., 2007). La limite réglementaire des 50 mg.L⁻¹ de nitrate est représentée en tirets rouges sur le diagramme de droite.

L'Illustration 61 (figure de gauche) représente les concentrations en sodium par rapport à celles en chlorure dans les échantillons de la zone d'étude. En l'absence d'évaporites (de type halite notamment) dans les formations géologiques locales, le chlorure peut provenir des apports atmosphériques, ou d'apports anthropiques. Il est à noter que des teneurs importantes en chlorures ont pu être mises en évidence dans le socle breton (>80m) en lien avec les dernières transgressions marines du Mio-Pliocène (Aquilina *et al.*, 2015). Ce diagramme met

en évidence pour la plupart des échantillons d'eau souterraine un excès de sodium par rapport au ratio Na/CI de la droite de dilution de l'eau de mer. Ceci traduit une interaction des eaux souterraines avec des minéraux silicatés de l'encaissant aquifère. Seul un point présente un excès en chlorure par rapport au ratio Na/CI de la droite de dilution de l'eau de mer, il s'agit du point Pz12 (échantillonné seulement dans la période 2009-2011) ce qui peut traduire un apport anthropique de CI (la teneur en Na étant plus élevée d'une vingtaine de mg.L⁻¹ par rapport aux autres échantillons).

L'Illustration 61 (figure de droite) représente les concentrations en NO₃ vs. celles en Cl, elle confirme une composante anthropique pour Pz12 avec des teneurs en NO₃ entre 75 et 80 mg.L⁻¹. Elle permet aussi de mettre en évidence une part de CI anthropique dans les échantillons de la Source, des Pz7, Pz3, Pz2 et Pz1 bien que présentant un excès en sodium. En effet ces échantillons s'alignent sur une droite corrélant nitrate et chlorure. On notera notamment qu'entre les deux périodes de prélèvement les teneurs en NO₃ et Cl baissent conjointement dans la Source et Pz7, traduisant une origine commune de ces deux éléments. Le point Pz12 présente des proportions différentes de NO₃ et Cl, pouvant traduire une source anthropique différente. Le piézomètre Pz12 n'étant plus accessible, il n'a pas été possible d'aller plus loin dans les investigations lors de la présente étude. L'Illustration 61 (figure de droite) montre par ailleurs des eaux souterraines qui se distinguent clairement du groupe précédent avec des teneurs en CI similaires mais des teneurs en NO₃ plus faibles. Deux groupes de points se distinguent (1) un groupe avec des teneurs en nitrates faibles à nulles (<<20 mg.L⁻¹; Pz5, Pz9, SR1) qui peuvent résulter d'une perte de nitrate par un processus de dénitrification ou encore d'une absence d'apport de nitrate à la nappe (résultant d'un temps de transfert long entre le sol et la zone non saturée et/ou pas d'apport sur le sol) : (2) un groupe avec des teneurs en nitrates intermédiaires (~30-50 mg.L-1; Pz6, Pz10 et un échantillon de SR1) qui pourraient résulter d'une dénitrification partielle ou encore d'un mélange entre un pôle anthropique de type Pz12 et une eau pauvre en NO₃ et Cl typique de la recharge. Enfin, les eaux de Pz8 présentent des teneurs en NO₃ et Cl qui ont fortement diminué entre les deux périodes de prélèvement, dans les mêmes proportions que ce que l'on observe pour le groupe de points en lien avec la Source. On note en outre que pour les échantillons de 2018, à teneur en Cl identique, les teneurs en NO₃ baissent avec la profondeur de prélèvement, ce qui traduit une stratification de la nappe avec un processus de dénitrification particulièrement actif dans la partie la plus profonde échantillonnée. Les différences de teneurs observées entre les 2 périodes échantillonnées peuvent s'expliquer soit par un accroissement du processus de dénitrification, soit par une modification des conditions de prélèvement. Compte-tenu de la stratification de la chimie, démontrée notamment par diagraphie chimique pour ce point, il est évident qu'un positionnement différent de la pompe et/ou du débit de pompage va impacter le résultat.

Les faciès chimiques des eaux souterraines établis sur la base des éléments majeurs permettent ainsi de distinguer les formations drainées à l'échelle de la zone d'étude. Ces résultats sont confrontés avec les résultats obtenus lors des investigations géologiques et géophysiques pour améliorer la compréhension du fonctionnement hydrogéologique du site (voir section bilan). Cet examen des données géochimiques permet aussi de mettre en évidence la variabilité de l'impact anthropique suivant les ouvrages échantillonnés. Dans le paragraphe suivant, il s'agira de préciser les processus régissant les teneurs en nitrate, extrêmement variables à l'échelle de la zone d'étude.

2.7.5. Sources de nitrate, devenir et processus associés : les isotopes N et O du NO3

Le processus de dénitrification conduit à une baisse des concentrations en nitrate dans les eaux souterraines, voire à leur disparition complète (teneur inférieur à la limite de quantification analytique), c'est-à-dire la transformation du NO₃ en N₂ (ou N₂O) gazeux. Cette transformation implique plusieurs espèces intermédiaires de l'azote (e.g. NO₂, NO) à travers diverses réactions.

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

Le processus de dénitrification dans les aquifères est généralement régi biologiquement par des bactéries (autotrophes ou hétérotrophes), tandis que l'hydrogène, le sulfure d'hydrogène, le méthane, le carbone organique, le fer dissous (Fe²⁺), les Fe-silicates et les minéraux sulfurés sont les donneurs d'électrons potentiels. La dénitrification par oxydation de la pyrite (FeS₂), c'est-à-dire la dénitrification lors de la respiration chimio-autotrophique des Thiobacillus denitrification dans les aquifères de socle où la pyrite est abondante (e.g. Pauwels et al, 2000, dans le socle breton).

14 NO₃⁻ + 5 FeS₂ + 4 H⁺
$$\rightarrow$$
 7 N₂ + 10 SO₄²⁻ + 5 Fe²⁺ + 2 H₂O.

L'oxydation de la pyrite libère ainsi du sulfate dissous en solution. L'Illustration 60Illustration 62 montre une tendance globale à l'augmentation de la teneur en sulfate quand la teneur en nitrate baisse pour les échantillon SR1, voire Pz8 et Pz6, ce qui pourrait traduire de la dénitrification par oxydation de pyrite. Cependant, les échantillons Pz5 et Pz9, pauvres à très pauvres en nitrate, ont des teneurs en sulfates faibles. De même, si les teneurs en nitrate baissent significativement entre les deux périodes de prélèvement dans La Source et Pz7, on ne note pas d'augmentation significative de sulfate.



Illustration 62 : Teneurs en sulfate en fonction des teneurs en nitrate selon les 2 périodes de prélèvement.

Les isotopes de l'azote et de l'oxygène du nitrate (δ^{15} N-NO₃ et δ^{18} O-NO₃) constituent des traceurs pertinents pour mettre en évidence un processus de dénitrification. En effet, lors de la réduction de NO₃, ce sont les liaisons entre les isotopes légers qui vont être le plus facilement rompues, conduisant ainsi à un enrichissement de la solution résiduelle en isotopes lourds (augmentation conjointe du rapport isotopique δ^{15} N-NO₃ et δ^{18} O-NO₃).

L'approche isotopique de l'azote et de l'oxygène du nitrate a été appliquée sur une sélection d'échantillons appartenant à chaque grand groupe défini précédemment (Illustration 63). Parmi ces échantillons prélevés lors de la campagne de prélèvement d'avril 2017, 10

échantillons contenant des teneurs en nitrate suffisantes ont pu faire l'objet d'analyses isotopiques. Les 3 échantillons de SR1 n'ont pu être analysés car les concentrations en nitrate étaient inférieures à la limite de quantification.

Les rapports isotopiques δ^{15} N-NO₃ de l'ensemble des échantillons varient entre 7 et 17 ‰, pour des concentrations en nitrate allant de 1 mg.L⁻¹ dans Pz5 à 74 mg.L⁻¹ dans Pz3. Pour les échantillons avec les concentrations en nitrate les plus élevées, ceux de la Source et Pz7 ont des signatures δ^{15} N-NO₃ ~ 7-7.5 ‰ qui reflètent une influence mixte d'engrais minéraux et d'engrais organiques, Pz3 quant à lui, avec un δ^{15} N-NO₃ ~ 10.8 ‰ semble être plus influencé par des apports de nitrate de type engrais organiques (Illustration 63 , droite). Précisons que en 2014, sur le périmètre de la Ville Héllio, 7 exploitations agricoles sont concernées dont 4 produisant des déjections animales (bovins, porcs, volailles) et que 5 ont des parcelles inscrites dans un plan d'épandage (déjections animales, compost de déchets verts et/ou ordure ménagère) (Chambre d'Agriculture des Côtes d'Armor, 2014). Sur le périmètre, historiquement et donc encore récemment, sur les parcelles cultivées, les apports d'azote se font donc à la fois sous forme d'azote minéral et/ou organique selon les parcelles. La mise en évidence d'une signature mixte sur différents piézomètres est donc tout à fait plausible.

L'Illustration 63, graphique de droite, montre par ailleurs, qu'à l'exception de Pz5 et Pz9, les échantillons présentent une augmentation de δ^{15} N-NO₃ lorsque la concentration en NO₃ diminue, cette tendance est typique d'un processus de dénitrification. La dénitrification suit le modèle de distillation de Rayleigh, où la signature isotopique du nitrate résiduel en solution s'exprime de la façon suivante :

$$\delta^{15}N = \,\delta^{15}N_0 + \,\varepsilon \,\ln \frac{[NO_3]}{[NO_3]_0}$$

Avec : $\delta^{15}N$: composition isotopique du nitrate résiduel (i.e. après dénitrification).

 $\delta^{15}N_0$: composition isotopique du nitrate initial (i.e. avant dénitrification).

[*NO*₃] : concentration de nitrate résiduel.

 $[NO_3]_0$: concentration de nitrate initial.

 ε : coefficient d'enrichissement isotopique.

Ainsi, un modèle de dénitrification à partir de la signature de Source et Pz7 (δ^{15} N-NO₃ = -7 ‰, [NO3] = 62 mg.L⁻¹) avec un facteur d'enrichissement ϵ = -5 ‰, permet d'expliquer une dénitrification partielle pour les échantillons Pz6, Pz10 et Pz8 à différentes profondeurs (Illustration 63 , droite). Cette relativement faible valeur de ϵ correspond à ce que Pauwels *et al.* (2000) ont observé dans l'aquifère profond des schistes briovériens pyriteux du site de Naizin (Morbihan), et suggère un processus de dénitrification relativement rapide (Mariotti *et al.*, 1988) en plein accord avec les résultats de Pauwels *et al.* (1998) dans la même zone.



Illustration 63 : Teneurs en nitrate en fonction de la teneur en Chlorure des échantillons d'avril 2017 (gauche). Rapport isotopique δ^{15} N-NO₃ en fonction de la teneur en nitrate des échantillons d'avril 2017, gammes de valeurs des sources potentielles de nitrate issues de la littérature (droite).

Le couplage des signatures δ^{15} N-NO₃ et δ^{18} O-NO₃ permet de confirmer un processus de dénitrification par une augmentation conjointe des deux rapports isotopiques au fur et à mesure de la perte de nitrates en solution. On notera tout d'abord que la signature isotopique originelle en δ^{18} O des engrais minéraux synthétiques (δ^{18} O ~ 20 ‰) n'est pas retrouvée dans les échantillons d'eaux souterraines, y compris avant tout processus de dénitrification (La source, Pz7). La signature isotopique en ¹⁸O est « perdue » en raison de processus d'immobilisation et de minéralisation de l'azote dans le sol. Une partie significative de l'azote des fertilisants minéraux appliqués sur les sols agricoles est d'abord immobilisée sous forme d'azote organique, puis minéralisée pour former de l'ammonium (NH4⁺) puis nitrifiée en nitrate (NO₃⁻). C'est majoritairement ce nitrate « secondaire » qui est lessivé et transporté vers les eaux souterraines. Ainsi le nitrate d'origine (appliqué sous forme d'ammonitrate par exemple) avec sa signature typique en δ¹⁸O subit une succession de transformations avant de redevenir du nitrate qui aura alors un δ^{18} O différent. Lors de la nitrification les sources d'azote et d'oxygène ne sont pas liées, l'azote provenant du NH₄ (et/ou NO₂) et l'oxygène du O₂ de l'air et de H₂O. Ainsi, sur les trois atomes d'oxygène, associés à l'azote pour former NO₃, deux sont dérivés de l'eau locale (dont la signature δ¹⁸O-H₂O varie suivant la localisation) et un de $I'O_2$ de l'air ($\delta^{18}O-O_2 \sim 23$ ‰) :

$$\delta^{18}O - NO_3 = 2/3 (\delta^{18}O - H_2O) + 1/3 (\delta^{18}O - O_2)$$

La signature isotopique des eaux souterraines locales peut être approximée par celle de la valeur des pluies locales en moyenne pondérée des hauteurs d'eau précipitées. D'après la carte établie par Millot et al. (2010), la signature des eaux souterraines locale est estimée à $\delta^{18}O-H_2O = -6$ ‰. Selon l'équation ci-dessus, la valeur théorique $\delta^{18}O-NO_3$ du « nouveau » nitrate formé dans le sol est de $\delta^{18}O-NO_3 = 3.8$ ‰, ce qui est tout à fait en accord avec les valeurs mesurées à la Source et Pz7 (respectivement 4.1 et 4.6 ‰).



Illustration 64 : Rapport isotopique δ¹⁸O-NO₃ en fonction de δ¹⁵N-NO₃ avec les valeurs typiques de δ¹⁵N et δ¹⁸O des nitrates dérivés ou nitrifiés à partir de diverses sources d'azote (d'après Kendall, 1998). Les deux flèches « dénitrification » indiquent les pentes typiques attendues pour les données résultant de la dénitrification des nitrates avec un δ¹⁵N initial = +7‰ et δ¹⁸O initial = +4 ‰. Les gammes de valeurs typiques du δ¹⁸O-NO₃ produit par nitrification de l'ammonium et de la matière organique sont désignées par « nitrification ». La taille des cercles de chaque échantillon de la campagne d'avril 2017 est proportionnelle à la concentration en nitrate mesurée.

Le couplage δ^{15} N-NO₃ et δ^{18} O-NO₃ confirme un processus de dénitrification pour plusieurs échantillons avec une augmentation conjointe des rapports isotopiques δ^{15} N et δ^{18} O du nitrate résiduel (Illustration 64). La compilation d'un grand nombre d'études a montré que la dénitrification fait augmenter δ^{15} N et δ^{18} O dans un rapport d'environ 2:1 ; ce qui correspond à un ^{15N}ε environ deux fois plus grand que ^{18O}ε (e.g. Mengis *et al.* 1999). Bien qu'aucun mécanisme clair n'ait été suggéré pour ce phénomène et que d'autres études ont montré des rapports pouvant dépasser 0.7, il est généralement accepté que lorsque les données isotopiques des nitrates s'alignent le long d'une pente d'environ 0,5 à 1 (δ^{18} O/ δ^{15} N), la tendance peut être interprétée comme un processus de dénitrification (Kendall *et al.*, 2007).

Ainsi, les échantillons Pz6, Pz10 et les trois Pz8 (14, 16 et 18m de profondeur) semblent bien marqués par un processus de dénitrification avec un alignement décrivant une pente entre 0.5 et 1 dans l'Illustration 64. Par ailleurs, les échantillons Pz6 et Pz10 montrent, suivant les campagnes d'échantillonnages, des teneurs en N₂O dissous (produit intermédiaire de la dénitrification) qui peuvent atteindre 200 μ g.L⁻¹. On notera que Pz3, bien que dans ce même alignement, n'est pas affecté par un processus de dénitrification, mais plutôt par une source différente de nitrate (organique en l'occurrence, Illustration 63) avec des teneurs qui sont les plus élevées de la zone d'étude. Quant à Pz5 et Pz9, avec des teneurs en nitrate très faibles et des signatures isotopiques δ^{15} N-NO₃ ne marquant pas un processus, ils semblent répondre à un autre mode de fonctionnement que les échantillons ci-dessus.

2.7.6. Estimation du temps de résidence des eaux souterraines : CFCs, SF6 et autres gaz dissous

Les gaz dissous (CFCs et SF6) ont été analysés pendant les deux périodes d'échantillonnage 2009-2011 et 2016-2018) afin d'évaluer le temps de séjour des eaux souterraines et la dynamique de l'aquifère local. Dans ce type d'aquifère, le modèle exponentiel, qui reflète une recharge diffuse à l'échelle du bassin entraînant un mélange d'eaux souterraines anciennes et jeunes à la sortie, est souvent le plus approprié. Cependant, ici le modèle binaire de mélange, correspondant au mélange de différents réservoirs, pourrait être tout aussi adapté pour refléter la structure de l'aquifère de socle constitué d'un substrat rocheux fracturé recouvert par un horizon altéré.

Les échantillons de La Source sont systématiquement contaminés en CFC-11 et CFC-12, traceurs qui ne sont donc pas utilisables pour la datation. Seuls le CFC-113 et le SF6 peuvent être utilisés, augmentant l'incertitude associée à l'estimation du temps de résidence moyen. Sur la base de ces deux traceurs, le temps de résidence moyen des eaux sur le point de la Source serait de l'ordre de 10-20 ans avec des variations importantes observées sur la durée des investigations.

Un premier groupe de points peut se distinguer (illustration 64), caractérisés par des températures de recharge significativement plus basses que l'actuel :

- les échantillons issus de SR1, montrent des températures de recharge basses par rapport à la température moyenne de la recharge actuelle du secteur d'étude, estimée à 12 °C. En effet, les teneurs en gaz nobles (He, Ne, Ar) permettent d'estimer des températures de recharge de l'ordre de 5 à 6 °C, correspondant à des eaux anciennes. De plus, les teneurs en CFCs-SF6 traduisent des temps de résidence des eaux souterraines de plus d'une centaine d'années. Une composante récente de l'ordre de 10 à 20 % peut cependant être présente pouvant traduire un apport d'eau plus superficiel (contenant des nitrates), apport lié au pompage de l'ouvrage ;
- les échantillons de Pz5 se caractérisent aussi par des températures de recharge de l'ordre de 6°C, marquant aussi des eaux anciennes, avec une composante d'eau ancienne d'au moins 70 % à 85 %.

Pour ces deux ouvrages, il semble donc que les eaux pompées soient anciennes et probablement infiltrées avant les apports d'engrais azotés sur le secteur d'étude, pouvant ainsi expliquer l'absence de nitrate dans ces eaux. Pour SR1, une concentration de l'ordre de 35 mg.L⁻¹ a été mesurée au maximum, pouvant traduire une arrivée ponctuelle d'eau récente, chargée en NO₃, dans le système à la faveur d'une sollicitation importante de l'ouvrage par pompage.

Le point Pz9 présente un temps moyen de résidence long, avec une proportion d'eau ancienne de 80-90 % (de plus de 60 ans), sans pour autant marquer de température de recharge basse. Les eaux de ce point semblent donc être moins anciennes que celles de Pz5 et SR1, mais suffisamment anciennes pour ne pas être impactées par un nitrate d'origine anthropique.

Le point Pz8, sur la base de deux échantillonnages, présente une forte contamination en CFC-12 et plus modérée en CFC-11. Les eaux auraient en moyenne une trentaine d'années, ce qui pourrait correspondre à un mélange entre des eaux anciennes (~60% d'une eau d'environ ~30 ans et ~40 % d'une eau actuelle). En effet, la chimie des éléments majeurs des eaux de ce piézomètre est très variable dans le temps, mélange d'eau au sein d'un aquifère réactif constitué de grès et pélites.

Les autres échantillons présentent des âges apparents de l'ordre de la trentaine d'années, tels que Pz10, Pz3. Pz6 présente une variabilité entre les deux échantillonnages dédiés à la

datation pouvant traduire des mélanges en proportions variables entre eaux anciennes et récentes, selon la période du cycle hydrologique : mélange de 50 % d'eau actuelle avec une eau très ancienne pour la campagne de 2018, et de 30 ans pour la campagne de 2017. Cette variabilité est aussi observée pour les éléments majeurs, ce qui semble typique de l'aquifère des grès et pélites. Pz7 présente une forte contamination en SF6, les eaux pourraient correspondre à un mélange avec une large composante d'eau actuelle (70-80 %) et une eau ancienne de 30 à 40 ans.



Illustration 65 : Concentration en nitrate en fonction du temps de résidence moyen des eaux sur la base des CFC-SF6 (gauche). Concentration en nitrate en fonction de la proportion estimée d'eau récente/actuelle dans le mélange avec une eau ancienne (droite).

2.7.7. Bilan

Les teneurs élevées en nitrate de la source du captage de Ville Héllio à Plourhan, dépassant encore les 50 mg/L malgré les programmes de mesures mis en œuvre depuis les années 1990, ont conduit à mener des investigations plus poussées à l'échelle de l'aire d'alimentation du captage pour améliorer les connaissances en terme de fonctionnement de l'hydrosystème.

Plusieurs méthodes complémentaires ont été mises en œuvre à l'échelle de l'aire d'alimentation du captage d'une superficie d'environ 100 ha :

- une approche chimique avec l'analyse des éléments majeurs,
- une approche de microbiologie et biologie moléculaire,
- une approche isotopique ciblée sur les nitrates,
- une approche d'estimation du temps de résidence moyen des eaux par les gaz dissous CFC-SF6 et gaz rares,
- une approche de géophysique de type tomographie de résistivité couplée à des investigations géologiques de terrain.

Plusieurs campagnes de terrain ont été réalisées, avec :

- un suivi mensuel de la source captée : chimique de nov-2016 à juil-2019, microbiologique de nov-2016 à mai 2018, gaz dissous de nov-2016 à juil-2019 ;

- quatre campagnes spatiales sur les 9 ouvrages disponibles, y compris la source captée, avec des approches de type chimie et microbiologie : nov-2016, avril-2017, oct-2017, maijuin 2018. La campagne spatiale d'avril-2017 a aussi été dédiée à l'isotopie des nitrates.

Ces approches ont permis de mettre en évidence une très forte variabilité de la qualité des eaux souterraines : (1) une variabilité temporelle à l'échelle de temps de cette étude, mais aussi par rapport aux données historiques disponibles à la source captée et aux données spatiales d'une précédente étude en 2019-2010. (2) Une variabilité spatiale, au sein de l'aire d'alimentation du captage pourtant de taille réduite (100 ha).

Cette variabilité spatio-temporelle de la qualité chimique est en particulier marquée pour les nitrates. Si le lien avec les pratiques agricoles et l'occupation des sols est un des facteurs clés, d'autres facteurs explicatifs sont à prendre en compte tel que le fonctionnement hydrobiogéochimique du système aquifère qui peut aussi contrôler en grande partie la qualité des eaux du milieu.

Ainsi, l'approche menée avec les isotopes des nitrates (N et O) a permis de mettre clairement en évidence des processus de dénitrification dans quelques ouvrages de l'aire d'alimentation du captage. Un tel processus a été conforté par l'approche de type microbiologie et biologie moléculaire qui a mis en évidence la présence de gènes de fonction impliqués dans la dénitrification. D'autres ouvrages présentent des teneurs en nitrate faibles, voire en dessous de la limite de quantification, sans qu'un processus de dénitrification n'ait pour autant été mis en évidence, une autre hypothèse est donc nécessaire pour expliquer ces faibles teneurs dans ce bassin agricole. L'étude des temps de résidence moyens des eaux par l'analyse des gaz dissous CFCs, SF6 et gaz rares a permis de mettre en évidence localement des eaux anciennes, en particulier dans les ouvrages présentant une absence de nitrate. Il s'agit donc d'eaux qui n'ont jamais « vu »de nitrate. Un ouvrage présente même une eau très ancienne, présentant une température de recharge plus froide que la température moyenne actuelle du secteur, reflétant une eau datant de la dernière période de glaciation (entre -19 000 à -17 000 ans).

La présence d'eaux anciennes à très anciennes dans certains ouvrages de l'aire d'alimentation du captage, interroge quant à la structure du système aquifère à l'échelle de l'aire d'alimentation. Les investigations géologiques et géophysiques avec la réalisation de profils de tomographie électrique ont permis une amélioration du modèle structurel local en mettant en évidence un grand nombre de compartiments délimités par des failles, dont l'orientation a pu être affinée, mais aussi de montrer que la zone altérée a une épaisseur très variable à l'échelle de la zone d'étude. Ces nouvelles connaissances de la structure fine de la zone d'étude, ont ainsi permis de montrer que l'hydrosystème n'est pas homogène et que des compartiments « isolés » de la circulation souterraine générale existent pouvant ainsi expliquer la présence d'eaux résiduelles anciennes non impactées par l'activité agricole du bassin.

De plus, la composition chimique en éléments majeurs des eaux souterraines (hors nitrate) varie à l'échelle de l'aire d'alimentation du captage et est à mettre en regard des lithologies drainées, constituées de deux grands ensembles, les grès et pélites de la formation de Binic et les amphibolites de la formation de Lanvallon. Les investigations géologiques et géophysiques avec la réalisation de profils de tomographie électrique ont permis d'affiner les contours de chacune de ces formations par rapport à celles tracées sur la carte géologique au 1/50 000. Ces contours affinés sont cohérents avec les signatures géochimiques des eaux souterraines. On notera cependant que pour 1 à 2 ouvrages des interrogations subsistent, ces deux points étant trop éloignés des profils géophysiques réalisés, ne permettant pas des projections suffisamment fiables.

Le site de Plourhan a permis de montrer toute la pertinence de réaliser des approches couplées pour améliorer de façon significative les connaissances en terme de fonctionnement des hydrosystèmes complexes tels que ceux des domaines de socle. Ces approches combinées sont donc tout à fait transposables à d'autres sites notamment en domaine de socle où des processus de dénitrification peuvent intervenir et profondément modifier localement la qualité des eaux, et où la structure géologique est souvent complexe (compartiments plus ou moins connectés, épaisseurs variables de la zone altérée, etc.) et peut être révélée via les approches de géophysique. Ce niveau de connaissance est requis pour mettre en œuvre les programmes de mesures les plus pertinents mais aussi définir le (ou les) point(s) de suivi les plus représentatifs du secteur, afin d'évaluer l'efficacité de programmes de mesures de reconquête de la qualité des eaux.

3. Rôle de la zone non saturée

Même si les pressions anthropiques étaient nulles à partir d'aujourd'hui, il est clair que l'existence d'un stock de solutés (nitrate, phytosanitaires) dans les sols et la zone non saturée ne permettrait pas un retour instantané à une eau de bonne qualité. Des études en cours ou achevées ont permis de démontrer l'existence des stocks de nitrate dans la zone non saturée. La plupart des études ont porté sur la zone non saturée crayeuse (Baran *et al.*, 2006 ; Chiesi, 2006), parfois les formations alluviales (Gourcy *et al.*, 2008) ou encore dans les calcaires lutétiens (BRGM, données non publiées) ou bien encore des lœss (Arnaud et Baran, 2009).

En ce qui concerne les produits phytosanitaires, très peu de tentatives ont été réalisées à ce jour pour mettre en évidence l'existence de ce stock dans la zone non saturée. Cette absence de données s'explique probablement par 2 verrous techniques majeurs : la difficulté à obtenir des solides de la zone non saturée comparativement aux sols de surface par exemple et la difficulté analytique liée aux effets matrices lorsqu'on travaille sur des solides comparativement à des eaux souterraines par exemple.

Au-delà de la mise en évidence des stocks de solutés, il est important d'obtenir des informations sur la vitesse moyenne d'infiltration de l'eau et des solutés associés et de voir comment ces solutés peuvent être ou non remobilisés.

3.1. STOCKS DE SOLUTÉS DANS LA ZONE NON SATURÉE

3.1.1. Principes

Les solides géologiques ont été prélevés par sondage destructif et carotté (sans eau) sur les sites de Pentvert et Plourhan. Les échantillons collectés par sondage destructif (pour des segments d'environ 50 cm d'épaisseur) ont été utilisés pour la détermination des profils de solutés (nitrate, nitrite, ammonium et pesticides) dans la zone non saturée, alors que les carottages ont servi aux expérimentations de remobilisation et percolation en laboratoire.

Pour le site de Pentvert, 2 parcelles ont été sélectionnées (illustration 66). À Saint-Rémy, la mise en place d'une jachère pendant plusieurs années et l'enregistrement des fertilisations azotées constitue deux atouts pour travailler sur le transfert des nitrates. À Louvigny, les pratiques de traitements phytosanitaires sont parfaitement connues, rendant le site intéressant même si légèrement en dehors de l'aire d'alimentation du captage. Précisons que selon la carte géologique, la formation géologique rencontrée est similaire à celle de l'aire d'alimentation du captage. Pour chacune des 2 parcelles, un sondage carotté et un sondage destructif ont été réalisés à quelques mètres de distance.

Pour le site de Plourhan, 2 parcelles ont été sélectionnées nommées « site 1 » et « site 2 ». D'après la carte géologique, le site 1 correspond à la formation des amphibolites (formation de Lanvollon) et le site 2 à des grès et pélites (formation de Binic). Pour des raisons techniques, le carottage à des profondeurs importantes n'était pas réalisable. Aussi pour chacun des 2 sites, les premiers mètres ont été carottés, puis les sondages ont été poursuivis en mode destructif ; la partie carottée correspond donc plutôt à la zone des altérites. Depuis 2014 *a minima*, ces deux parcelles sont en prairie.

Les nitrates, nitrites et ammonium sont extraits des solides par lixiviation selon la norme NF ISO TS 14256-2 (AFNOR 2007). Le solide brut, tamisé et broyé à 2 mm (40g) est extrait avec une solution de chlorure de potassium à 1 mol/l, dans un rapport de 1:5 (concentration massique) à 20 °C, dans des flacons en polyéthylène. Au bout d'une heure d'agitation des

flacons dans un agitateur tête-bêche, les surnageants sont centrifugés et conservés à 4 °C en vue de l'analyse. Les concentrations en nitrate, nitrite et ammonium sont déterminées dans ces surnageants. Les concentrations en nitrite et ammonium sont mesurées par analyse colorimétrique à l'aide d'un spectrophotomètre automatique Gallery (Thermo scientifique) suivant la norme NF ISO 15923-1. Les nitrates sont dosés par chromatographie ionique (ICS 3000, Dionex) avec une colonne AS15 et une pré-colonne AG15 (4mm) selon la norme NF EN ISO 10304-1. La limite de quantification est de 0,05 mg/kg pour les ions ammonium et 0,5 mg/kg pour les nitrates.

Les concentrations en pesticides et métabolites sont recherchées dans les solides de la zone non saturée de Louvigny, et des sites 1 et 2 de Plourhan par extraction QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe). Celle-ci est réalisée avec la méthode EN (réf 5982-5650), i.e. avec des sachets pré-pesés contenant 4g de MgSO4, 1g de NaCl, 1g de citrate de sodium et 0.5 g de sesquihydrate de citrate disodique. Cette méthode d'extraction a été choisie suite aux résultats concluants obtenus lors de pré-tests effectués en 2016 sur des solides de Plourhan (cf. Annexe 5). Des tests similaires ont été réalisés sur les calcaires du site de Pentvert (cf. Annexe 5).

Dans un tube à centrifugation, une masse de 5 g de solide <2 mm est mis en contact avec 8 mL de tampon phosphate et 10 mL d'acétonitrile acidifiée à 5 % avec de l'acide formique. Après agitation pendant 30 secondes manuellement, le sachet pré-pesé est ajouté puis le tube est agité pendant 1 min sur une plaque d'agitation. Après centrifugation (4 000 tours par minute/ pendant 5 min), l'intégralité du surnageant (acétonitrile) est récupérée puis évaporée jusqu'à 0.5 mL sous flux d'azote. Trois réplicats d'extraction sont réalisés par échantillon. Les extraits finaux des 3 réplicats sont regroupés pour obtenir un volume d'environ 1.5 mL (méthode A). À Louvigny pour les 4 premiers échantillons collectés dans la zone non saturée ([0;-0.5 m],]-0.5;-1 m],]-1;-1.5 m],]-1.5;-2 m]) ainsi que pour les horizons]-6.5;-7 m],]-8;-8.5 m] et]-8.5,-9 m], et à Plourhan pour les échantillons collectés dans les horizons]-4 ;-4.5 m],]-5.5 ;-6 m],]-7 ;-7.5 m] et]-9.5 ;-10 m] sur le site 1, et pour les horizons]-3 ;-3.5 m],]-4.5 ; - 5 m],]-5.5 ;-6 m] et]-7 ;-7.5 m] sur le site 2, une seconde série d'extractions a été réalisée à partir de 6 réplicats d'extraction. Les surnageants de 6 réplicats d'extraction sont évaporés jusqu'à 0.2 mL et regroupés dans un extrait final de 1.2 mL (méthode B). Les standards d'extraction deutérés, atrazine d5 et métolachlore d6, sont ajoutés dans les solides juste avant l'extraction (80 µL de solution de dopage à 5 365 et 5 323 µg/L respectivement). Les rendements moyens d'extraction toutes molécules confondues sont de 65, 70 et 70 % pour l'amphibolite, le paragneiss et la sablite, respectivement.

Les extraits sont analysés par UPLC-MSMS (Quattro TQD, Waters) et 60 pesticides et métabolites sont recherchés⁷. La simazine d10 est ajoutée dans les extraits avant l'injection comme standard interne. En réalisant l'extraction sur 3 réplicats par échantillon (méthode A), la limite de quantification des composés est de 1,5 μ g/kg de solide excepté pour le diuron et l'isoproturon-2CH3 pour lesquels la limite de quantification est de 3 μ g/kg de solide, et pour le boscalide pour lequel la LQ est de 6 μ g/kg de solide. Lorsque l'extraction est réalisée pour 6 réplicats par échantillon (méthode B), la limite de quantification est abaissée à 0,6 μ g/kg de solide, et à 1,2 μ g/kg de solide pour le diuron et l'isoproturon-2CH3, et à 2,4 μ g/kg de solide pour le boscalide.

⁷ Les molécules recherchées sont les mêmes que celles qui ont été recherchées dans les eaux et dans les extraits des échantillonneurs intégratifs passifs.



3.1.2. Profils nitrate obtenus

Illustration 66 : Localisation des parcelles ayant fait l'objet de carottages en 2017 (Saint-Rémy-du-Val et Louvigny) et en 2010 (Saint-Rémy-du-Val).

À Pentvert (Illustration 67) dans le calcaire oolithique, la teneur en eau moyenne des solides de la zone non saturée, lors de leur prélèvement en septembre 2017 est de 10,2 % à Louvigny et 8,7 % à Saint Rémy-du-Val. Pour les 2 parcelles, au-delà du 1^{er} mètre de sol, les teneurs en eau fluctuent de manière plus ou moins importante et particulièrement pour les échantillons les plus profonds pour lesquels la teneur en eau augmente significativement en lien avec la proximité du niveau de nappe.

Pour ces 2 parcelles, les teneurs en nitrate fluctuent assez peu au-delà du 1^{er} mètre pour Louvigny et au-delà de 4 m pour Saint-Rémy (Illustration 67). Rappelons que pour les horizons de surface (sols), la valeur mesurée est à considérer avec précaution puisqu'elle est susceptible de varier fortement au cours de l'année (apports d'engrais, consommation par les plantes, minéralisation dans le sol etc.). Elle est donc juste mentionnée sur le graphe pour mémoire.



Illustration 67: Profils de teneurs en eau pondérale et nitrate obtenus dans les 2 parcelles du site de Pentvert (septembre 2017).



Illustration 68: Profils de teneurs en eau pondérale et nitrate obtenus dans 2 parcelles du site de Pentvert (août 2010), l'une cultivée (F1), l'autre boisée depuis le début des années 90 (F2).

Pour mémoire, l'Illustration 68 présente les résultats obtenus en 2010 sur 2 parcelles (BRGM/RP-60280-FR). Les 2 carottages concernent d'après la carte géologique le calcaire sublithographique du bathonien ; les sols sont peu épais (quelques décimètres). Le sondage F1 correspond à une parcelle toujours cultivée alors que le sondage F2 correspond à une parcelle cultivée entre 1982 et le reboisement au début des années 90. Pour ces 2 parcelles (pour les horizons plus profonds que le sol), on constate que les teneurs en eau pondérale mesurées sont proches de celles mesurées en 2017. Pour les teneurs en nitrate de la parcelle cultivée F1, on constate qu'elles sont plutôt légèrement inférieures à celles des 2 parcelles carottées en 2017 en lien probablement avec des assolements et apports d'azote différents (non connus dans le détail).



Illustration 69: Localisation des parcelles ayant fait l'objet de carottages en 2017 sur le site de Plourhan.

À Plourhan (illustration 69), les teneurs en eau ont été mesurées pour les échantillons collectés au-delà de 4 et 3 m de profondeur (pour la Formation de Lanvollon et la formation de Binic respectivement), qui correspondent au prélèvement par forage destructif à l'issue du carottage (Illustration 70). Dans les amphibolites de la formation de Lanvollon, les valeurs sont comprises entre ~11 et ~26 g/100 g de sol sec. À l'arrêt du sondage à 13 m de profondeur, aucune nappe n'avait été rencontrée. Dans les grès et pélites de la formation de Binic, les valeurs sont comprises entre ~11 % et ~27 g/100 sol sec. La nappe a été rencontrée vers 7.4 m de profondeur.



Illustration 70 : Profils de teneurs en eau pondérale, nitrate et ammonium obtenus dans les 2 parcelles du site de Plourhan (sondages destructifs, octobre 2017).

Pour le site 1 (formation de Lanvollon – amphibolites), les teneurs en nitrate varient de ~19 à ~57 mg NO₃/kg sol sec. Les teneurs les plus importantes (> 40 mg NO₃/kg sol sec) pourraient correspondre aux pratiques antérieures à la mise en prairie. Toutefois faute d'autres éléments de calage, il est difficile de conclure. En plus des nitrates, ammonium et dans une moindre mesure des nitrites ont été mesurés.

Pour le site 2 (formation de Binic, grès et pélites), les teneurs en nitrate varient de ~20 à ~43 mg NO₃/kg sol sec. Les teneurs les plus importantes sont plutôt observées dans la partie supérieure du profil rendant difficile une quelconque intégration sur la vitesse de transfert en lien avec les pratiques. En plus des nitrates, ammonium et dans une moindre mesure des nitrites ont été mesurés.

3.1.3. Estimation de la vitesse de transfert dans les calcaires, site de Pentvert

Pour la parcelle de Saint-Rémy du Val, les assolements et pratiques culturales sont connus depuis 2003. La parcelle a été mise en jachère/prairie entre 2006 et 2013. Pendant ces années, on peut considérer qu'il n'y a pas eu d'apports d'azote (vs. environ en moyenne 200 unités d'azote par année pour une parcelle cultivée et fertilisée), ce qui marque un changement majeur de pratiques que l'on cherche à identifier dans le profil nitrate. Bien que globalement les teneurs en nitrate soit plus faibles entre 5 et 12 m de profondeur que sur le reste du profil, les teneurs restent assez importantes et il est difficile de trancher.

Lors des carottages de 2010, il n'avait pas été possible de déterminer précisément une vitesse moyenne du fait d'un profil « trop court ». Une gamme de valeurs avait toutefois pu être déterminée entre 0,6 m à 1,5 m/an. En reprenant ces estimations appliquées à la période entre le carottage et la fin de la jachère (4 ans) et la période entre le carottage et le début de période sans fertilisation (11 ans), on estime que cela correspond à 2,4 à 6,6 m de profondeur pour la vitesse 0,6 m/an ou 6 à 16,5 m de profondeur pour la vitesse 1,5 m/an (Illustration 71). Ainsi

sur le carottage 2017, les teneurs en nitrate plus faibles entre 5 et 12 mètres sont cohérentes avec ces estimations et on peut alors imaginer que la vitesse moyenne est de l'ordre de 1 à 1,2 m/an pour la période 2003-2017. Compte-tenu du pas d'échantillonnage retenu pour avoir un nombre d'échantillonnages raisonnables (tous les 50 cm), il n'est de toute façon pas possible d'affiner cette estimation.



Illustration 71: Estimation de la vitesse de transfert des nitrates sur la parcelle de Saint-Rémy-du-Val (secteur Pentvert).

3.1.4. pesticides

Pour la parcelle de Louvigny (site de Pentvert), l'historique des assolements et applications de produits phytosanitaires est connu depuis 1998 (sauf pour l'année culturale 2004-2005). Ainsi, entre 1998 et 2017, 34 substances actives ont été appliquées au moins une fois. Les molécules recherchées sont les molécules pour lesquelles le laboratoire disposait d'une méthode analytique. Aucun développement spécifique n'a pu être réalisé dans le cadre de ce projet. Ainsi, certaines molécules appliquées n'ont pas été recherchées.

La quantification de substances a été possible uniquement dans l'horizon de surface (0 à 0,5 m de profondeur) alors que 6 sous-échantillons ont été extraits et regroupés (Illustration 72). Elle concerne 6 molécules qui ont été appliquées entre 1998 et 2017 ou pour lesquelles aucune application n'a été enregistrée (rappelons que l'historique est incomplet) :

- l'alachlore, herbicide ayant eu des usages autorisés jusqu'en juin 2008, a été appliqué en mars 1998 et mars 2000 ;
- l'époxiconazole, un fongicide pouvant être appliqué sur céréales ou betteraves, a été appliqué au cours des printemps 2009, 2013, 2015 et 2016 ;
- le flusilazole et le metconazole, deux fongicides n'ont pas été mentionnés dans les applications mais ont été quantifiés ;

- le prochloraze, fongicide utilisé sur blé, a été appliqué au cours des printemps 2009, 2013 et 2015 ;
- le tébuconazole, fongicide utilisé sur blé, a été appliqué au cours des mois de juin 2011, 2013, 2015 et 2017.

Alachlore	Epoxiconazole	Fluzilazole	Metconazole	Prochloraze	Tébuconazole	Nombre de réplicats par échantillon extrait
<lq< td=""><td>3,5</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>x3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	3,5	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>x3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>x3</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>x3</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>x3</td></lq<>	x3
2,5	7,5	2,9	1,1	1,9	3,2	x6

Illustration 72: Concentrations en pesticides sur les solides de la zone non saturée de Louvigny (Pentvert), horizon 0 à 0,5 m de profondeur (exprimé en µg/kg de matière sèche, < LQ = inférieur à la limite de quantification – uniquement les substances quantifiées).

Pour le site de Plourhan, avec les extractions en triplicat (méthode A), aucune molécule n'a pu être quantifiée dans les extraits issus des deux formations géologiques de Plourhan (audelà de 3 m de profondeur). Dans la seconde série d'extractions, menée à partir de 6 réplicats par échantillon sur les horizons]-4 ;-4.5 m],]-5.5 ;-6 m],]-7 ;-7.5 m] et]-9.5 ;-10 m] de la formation de Lanvollon (site 1 de Plourhan), aucune molécule n'a pu être quantifiée. Dans la formation de Binic, le boscalide et l'époxiconazole ont été quantifiés à des concentrations de 3,3 µg/kg MS et 0,7 µg/kg MS respectivement dans l'horizon de sol [0 ;-0,5 m] (Illustration 73). Aucune autre molécule n'a pu être quantifiée dans les autres horizons extraits, plus profonds (]-3 ;-3,5 m],]-4,5 ;-5 m],]-5,5 ;-6 m] et]-7 ;-7,5 m]).

Boscalide	Epoxiconazole	Nombre de réplicats par échantillon extrait
<lq< td=""><td><lq< td=""><td>x3</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>x3</td></lq<>	x3
3,3	0,7	x6

Illustration 73 : Concentrations en pesticides sur les solides de la zone non saturée de Plourhan Site 2, horizon 3 à 3,5 m de profondeur (exprimé en μg/kg de matière sèche, < LQ = inférieur à la limite de quantification – uniquement les substances quantifiées).

3.1.5. Processus de remobilisation des contaminants présents dans la zone non saturée

En complément de la détermination des stocks de nitrate et de produits phytosanitaires dans la zone non saturée, une approche expérimentale a été réalisée afin de juger de la cinétique de remobilisation des contaminants et des éventuels effets retard dans leur transfert comparativement à l'eau.

Pour cela, les solides obtenus par carottage ont été utilisés. Il a donc fallu dans un premier temps, identifier les sections de carottes suffisamment grandes pour autoriser un surcarottage afin d'obtenir une carotte aux dimensions acceptables pour l'expérimentation (de l'ordre de 8-10 cm de haut pour un diamètre de 4 cm).

Il a été possible de sélectionner 2 carottes par site (2 carottes issues de la parcelle de Louvigny – Pentvert et 2 carottes issues des 2 parcelles forées à Plourhan).

Pour chacune des carottes la démarche expérimentale a été la suivante :

- apport d'eau synthétique de chimie proche de celle du site pour mise en évidence de la remobilisation des nitrates et pesticides dès le début de la percolation ;

- après stabilisation, injection d'une eau synthétique de chimie proche de celle du site contenant un traceur conservatif (bromure) et un mélange de pesticides et métabolites pendant un créneau de durée variable ;
- injection d'une eau synthétique.

La durée des créneaux est estimée en amont sur la base d'une estimation du volume poral de la carotte et pendant l'expérimentation par le suivi en continu de la conductivité électrique, cette dernière étant connue pour chaque solution injectée.

Le mélange de pesticides et métabolites est identique pour chaque modalité afin de pouvoir évaluer l'effet de la matrice solide sur les interactions avec le panel de molécules. Le choix a été guidé par la présence de ces molécules dans les eaux des captages suivis dans cette étude ou plus largement en France ainsi que les propriétés physico-chimiques des substances afin de couvrir une diversité de couples propriétés des molécules/matrice solide. Il s'agit de :

- *pour les substances actives* : Diméthénamide-P, Métazachlore, S-Métolachlore, Atrazine et Chlortoluron ;
- *et pour les métabolites* : ESA-Diméthénamide, OXA-Diméthénamide, ESA-Métazachlore, OXA-Métazachlore, ESA- Métolachlore, OXA-Métolachlore, Deethylatrazine.

Remobilisation des nitrates

Pour la colonne 1 de Louvigny (site de Pentvert), un problème expérimental n'a pas permis de suivre de manière détaillée, la restitution des nitrates initialement présents dans la carotte. Un seul échantillon est disponible cumulant les percolats sur plus de 24 h. Pour les autres colonnes, un suivi de la restitution a été possible (Illustration 74). L'évolution des teneurs en nitrate est représentée en fonction du volume percolé cumulé en sortie de colonne. L'injection d'un traceur de l'eau (iodure) permet de caractériser cette percolation ; le créneau d'injection de la solution synthétique contenant l'iodure est représenté.

Pour le calcaire et l'amphibolite, on constate qu'à la fin de l'injection du traceur, la concentration en sortie est équivalente à la concentration de la solution injectée, signe que toute la porosité de la colonne a été visitée et est occupée car cette solution. Pour les grès et pélites, en revanche, le créneau a été un peu court puisque la concentration en iodure en sortie de colonne n'a pas atteint la concentration injectée.

En ce qui concerne la courbe d'élution des nitrates, on constate qu'elles sont assez proches dans leur allure pour la colonne de calcaire et la colonne grès et pélites : les teneurs en nitrate décroissent très rapidement pour devenir inférieures à la limite de quantification après quelques échantillons. Pour le calcaire, les premiers échantillons pour lesquels la teneur est sub-nulle correspondent aux échantillons pour lesquels la teneur en iodure est comparable à la solution injectée. Ainsi on peut conclure que toute la porosité a été visitée et que les nitrates ont été lessivés. Pour les grès et pélites, les teneurs en nitrate sub-nulles sont atteintes bien avant que la teneur en iodure soit comparable à celle de la solution injectée. On peut donc imaginer que c'est donc essentiellement un type de porosité (et/ou une portion seulement de la porosité) qui contribue à la remobilisation des nitrates. Pour la colonne amphibolite, la courbe d'élution des nitrates est plus complexe avec une forte décroissance, une remontée de concentration, un pseudo-pallier puis à nouveau une décroissance pour aboutir à des teneurs inférieures à la limite de quantification. La première partie de la courbe d'élution est comparable aux autres colonnes, à savoir une remobilisation depuis l'ensemble de la porosité qui est visitée par l'iodure qui atteint des concentrations similaires à la concentration injectée. L'augmentation des teneurs en nitrate ensuite indique qu'une remobilisation depuis d'autres sites se produit. On peut imaginer qu'un autre type de porosité soit visité et que cela représente un volume assez faible comparativement à la première (relative stabilité des teneurs en

iodure). Enfin, lorsque tous les pores ont été visités, les teneurs en nitrates décroissent et deviennent nulles, comparables à la solution synthétique injectée. L'hypothèse d'une contribution d'un « second type » de porosité est confirmée par le suivi de la restitution des teneurs en bromure injecté plus tardivement. En effet, on constate que le pallier des teneurs est obtenu après un volume percolé plus important que pour les iodures autrement dit la porosité totale est un peu plus importante qu'initialement. Il est possible que de légères différences de pression exercée sur la colonne qui est relativement meuble modifie sensiblement la porosité.



Illustration 74 : Évolution de la teneur en nitrate en sortie de colonnes (calcaire, amphibolite altérée et grès et pélites) lors de l'injection d'une solution synthétique sans nitrate.

Pour les 3 colonnes, la remobilisation des nitrates est possible et se passe dans les premiers échantillons c'est-à-dire dès qu'une solution synthétique (sans nitrate) percole dans la colonne. Globalement pour le calcaire et les grès et pélites, après la percolation d'un volume poral (approximé par la percolation en iodure), plus aucun nitrate ne sort de la colonne. Pour l'amphibolite, on ne peut pas exclure que les conditions expérimentales aient généré une modification de la porosité donnant ainsi l'impression que la remobilisation se poursuit après un volume poral injecté.

Très schématiquement, on peut considérer que la concentration en iodure dans les percolats est équivalente à la solution injectée après environ 55 mL qui correspondrait au volume poral. Après l'arrêt d'injection de la solution contenant les iodures (vers 90 mL), la teneur en iodure dans les percolats devient nulle vers 160 mL, ce qui équivaudrait à un volume poral d'environ 70 mL (la diffusion pour expliquer cette valeur plus grande que celle estimée lors de la montée). Il faudrait donc une percolation environ 2 à 3 volumes poraux pour remobiliser l'ensemble des nitrates. On peut aussi imaginer que la dispersivité est très importante dans cette colonne du fait d'une structure spécifique.

Remobilisation des molécules organiques

Pour chacune des colonnes, une analyse exhaustive pesticides et métabolites (similaire à l'analyse des échantillons d'eau des sites) a été effectuée dans les 1ers percolats lors de l'injection de l'eau synthétique contenant des iodures (et exempte de pesticides). En complément, avant l'injection des 12 pesticides et métabolites, un contrôle supplémentaire a été fait sur les percolats. Pour les 2 colonnes calcaires de Pentvert et la colonne « grès et pélites » de Plourhan aucune des molécules n'a été retrouvée. Pour la colonne « amphibolite », les 2 premiers percolats lors mise à saturation ont révélé la présence ESAmétazachlore (0.125 et 0.269 µg/L respectivement). Ces échantillons ont également révélé la présence de DEA (dééthylatrazine). Des échantillons complémentaires ont ainsi été analysés y compris les différentes solutions de dopage pour vérifier l'absence de DEA dans la solution synthétique contenant l'iodure. Sur l'Illustration 75, on constate qu'avant l'injection de la solution contenant bromure et pesticides (y compris DEA), les percolats montrent une teneur d'environ 0.25 à 0.3 µg/L. Lorsque l'injection débute, les teneurs en DEA baissent (comme les nitrates et les iodures) jusqu'à environ 30 mL après le début de l'injection (environ 140 mL cumulés depuis le début de l'expérimentation), volume à partir duquel les teneurs en bromure commencent à augmenter, signe qu'une partie de la porosité a été visitée par cette solution. Bien que le nombre de mesures soit limité sur la première partie de l'expérimentation, on pourrait imaginer que comme pour les nitrates, la remobilisation de la DEA soit possible pour des volumes percolés cumulés largement supérieurs à un volume poral.



Illustration 75 : Évolutions des teneurs en nitrate, iodure, bromure et deethylatrazine (DEA) dans les percolats en sortie de colonne « amphibolite » (la solution d'injection Bromure + PP contenait de la DEA à environ 10 000 ng/L).

Estimation du facteur retard entre le transfert de l'eau et des molécules organiques

Après stabilisation des conditions expérimentales, les substances actives et métabolites ont été injectés pendant au moins un volume de pores avant de poursuivre avec l'injection d'une eau synthétique sans pesticide. Les courbes d'élution des différentes molécules et du traceur sont présentées pour les différents matériaux géologiques (Illustration 76). Précisons que les 2 colonnes de calcaires ont donné des résultats similaires, une seule des 2 est donc présentée ici. Les concentrations et volumes sont normalisés (par rapport à la concentration injectée C0 et au volume poral V0) pour autoriser les comparaisons.



Illustration 76 : Courbes d'élution des métabolites, substances actives ainsi que du traceur conservatif (bromure) dans les carottes non remaniées constituées de différents matériaux géologiques.

Il apparait clairement que pour les colonnes « calcaire » et « grès et pélites », les courbes d'élution sont très similaires entre le traceur de l'eau, les métabolites et les substances actives. On peut donc conclure que pour ces molécules et ces matériaux géologiques, il n'y a pas (ou très peu) d'interactions et donc pas d'effet retard dans le transfert des molécules organiques vs. l'eau. En revanche, pour l'amphibolite (partie altérée de l'amphibolite), les courbes peuvent être décalées mais aussi montrer un maximum différent (< 1). Ce type de restitution traduit la mise en place d'interactions entre la molécule et la matrice solide. Dans le cas présent, pour l'amphibolite on peut classifier les interactions croissantes en fonction des molécules : bromure ~ ESA métazachlore ~ OXA métazachlore < ESA-diméthénamide ~ OXA-diméthénamide ~ OXA-métolachlore < ESA-métolachlore << dééthylatrazine ~métazachlore < diméthénamide ~ chlortoluron < atrazine < S-métolachlore.

Schématiquement pour l'amphibolite, on constate que :

- les métabolites d'une substance active donnée sont moins retardés que la substance active ;
- l'ordre d'élution entre métabolites est le même qu'entre molécules mères.

Estimation du coefficient de retard

Dans le but d'affiner l'analyse des résultats et mieux préciser et quantifier les effets retard, une modélisation de ces résultats a été réalisée. Ces travaux de modélisation ont été effectués à l'aide du code de calcul PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 2013) et de la base de données THERMODDEM (Blanc *et al.*, 2012). Le code de calcul PHREEQC permet la modélisation de nombreuses réactions géochimiques réversibles et irréversibles incluant, les réactions intraaqueuses, les réactions thermo-cinétiques de dissolution/précipitation, les réactions d'exsolution/dissolution de composés chimique de la phase gaz à la phase aqueuse, les réactions de complexation de surface, les réactions d'échanges d'ions, les réactions intraaqueuses, les réactions thermo-cinétiques d'oxydoréduction ainsi que la dépendance de ces réactions à la température et à la pression du milieu. Ces calculs peuvent être réalisés dans des conditions fermées ou dans des conditions dynamiques dans un système unidimensionnel (1D).

La démarche de modélisation mise en place pour réaliser ces simulations a nécessité 1) de déterminer les valeurs des propriétés hydrodynamiques à l'aide des tests de traçage au bromure puis 2) de calculer les coefficients de retard pour chacun des pesticides et des métabolites étudiés pour chacun des matériaux géologiques testés.

• Étape 1 : détermination des propriétés hydrodynamiques

Pour chacune des colonnes, une eau synthétique à l'équilibre thermodynamique avec la phase solide a été utilisée comme solution d'entrée. Pour chacun des dispositifs une première phase d'alimentation des colonnes a été réalisée. Suite à cette première phase d'alimentation, la solution en entrée de la colonne a été modifiée par ajout d'un traceur (Br) et de 12 pesticides et métabolites. Suite à cette phase d'injection, une phase d'élution du traceur et des contaminants a été effectuée. Pour chacune des colonnes, la durée de chacune de ces phases diffère. Pour la colonne « calcaire », une phase d'injection puis une d'élution supplémentaire ont été effectuées.

Pour chacune des colonnes, la mesure des volumes de percolat en sortie de colonne a été utilisée pour calculer de manière effective le débit imposé. Les mesures montrent une certaine variabilité du débit lors d'évènements ponctuels, aussi bien durant les phases d'injection des pesticides et du traceur que durant les phases d'élution. La durée des phases d'injection et d'élution étant longues au regard de la brièveté de ces évènements ponctuels, leur prise en compte dans les simulations n'a pas été effectuée.

Les simulations ont été réalisées sur les 3 expérimentations pour lesquelles une interaction entre les contaminants et la phase solide est suspectée (expérimentations réalisées sur les colonnes 2, 3 et 4)

Pour chacune des 3 colonnes simulées, celles-ci ont été représentées sous la forme d'un domaine cartésien à 1 dimension discrétisé en 30 blocs chacun d'une longueur de 0.27 cm.

Deux conditions limites ont été imposées en entrée et en sortie de la colonne. La première condition correspond au débit médian imposé pour chacune des colonnes tel qu'il est calculé à partir des pesées réalisées sur les percolats. Le débit médian correspond à la médiane des débits imposés lors des phases d'injection et d'élution, ceux utilisés dans les simulations sont

listés dans l'Illustration 78. Lors des phases d'injection, une solution contenant du Br et les 12 contaminants est imposée comme solution d'entrée dans les simulations tandis qu'une solution d'eau synthétique (exempte de bromure et pesticides) est appliquée en entrée de colonne lors des phases d'élution. Au sein de chacune des 2 phases (injection ou élution), la composition de la solution d'entrée est considérée comme constante au cours du temps, ceci correspond à une condition de Dirichlet. Pour la condition limite en sortie de colonne, l'eau porale ne contient pas de traceur ni de contaminants en début de simulation puis la composition chimique de cette eau évolue librement au cours de la simulation (condition de Cauchy).

En plus de ces conditions aux limites, des conditions initiales ont été fixées pour la phase aqueuse et la phase solide. Au début de chacune des simulations, il est supposé que les concentrations en traceur et en contaminants sont nulles. De même, l'hypothèse est faite que la quantité de contaminants sorbés sur la phase solide au démarrage de l'expérimentation est négligeable au regard des quantités injectées. Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'une phase d'élution a été réalisée avant de proposer à l'injection des contaminants dans la colonne. En conséquence, la concentration en contaminants sorbés sur la phase solide au début des simulations est égale à zéro dans les différentes simulations réalisées.

Les propriétés hydrodynamiques de transport des différents matériaux géologiques ont été déterminées. Ces propriétés ont été calculées en réinterprétant les tests de traçage réalisés pour chacune des colonnes simulées. Pour réaliser ces simulations, la vitesse porale au sein de chacune des colonnes a été déterminée sur la base du débit médian imposé à chaque colonne et la porosité de chacun des matériaux. Ensuite, la dispersivité longitudinale a été calculée en ajustant le modèle pour reproduire les données expérimentales pour chacune des 3 colonnes (Illustration 77). Les valeurs de ces paramètres sont listées dans l'Illustration 78. L'ajustement des simulations sur les données mesurées a été réalisé par une approche d'optimisation par minimisation de la fonction des résidus. Des travaux de simulations préliminaires ont été réalisés pour tester l'impact du choix d'un débit médian imposé dans la colonne. Ces modélisations ont montré que la prise en compte de la variation de débit pour calculer les propriétés hydrodynamiques n'améliorait pas significativement la qualité des simulations.

Dans le cadre des simulations réalisées sur l'amphibolite de Plourhan, les simulations ont nécessité de considérer une représentation du milieu poral sous forme d'une fraction mobile et une fraction immobile. Un processus d'échange diffusif entre eau mobile et eau immobile a été pris en compte, ce qui implique de modifier la discrétisation de la colonne. Au sein de cette nouvelle représentation, la colonne est discrétisée en blocs au sein duquel se déroule l'écoulement de l'eau porale. Chacun de ces blocs est associé avec un bloc où l'eau porale est considérée comme immobile. L'échange diffusif est représenté à l'aide d'une loi de première ordre de formule suivante :

$$\frac{dM_{im}}{dt} = \theta_{im}R_{im}\frac{dC_{im}}{dt} = \alpha(C_m - C_{im}) \tag{1}$$

où l'indice *m* est utilisé pour indiquer la fraction d'eau mobile et l'indice *im* est utilisé pour indiquer la fraction immobile, M_{im} symbolise la quantité de moles d'un composé chimique dans la fraction immobile (moles), θ_{im} est la porosité de la fraction immobile (-), R_{im} est le coefficient de retard dans la fraction immobile (-), C_{im} est la concentration d'un composé chimique dans la fraction immobile (mol l⁻¹), C_m est la concentration d'un composé chimique dans la fraction immobile (mol l⁻¹), C_m est la concentration d'un composé chimique dans la fraction mobile (mol l⁻¹), t est le temps (s), α est le coefficient d'échange (s⁻¹). Le coefficient de retard est égal à $R = 1 + \frac{dq}{dC}$, qui est calculé implicitement par PHREEQC sur la base des réactions de sorption se déroulant dans la fraction eau immobile. Ce calcul est similaire à celui réalisé pour calculer le coefficient de retard à partir du coefficient de partitionnement présenté ci-dessous.
L'équation 1 peut être intégrée en utilisant les conditions suivantes, $C_{im} = C_{im0}$ et $C_m = C_{m0}$ à t = 0, et en faisant l'hypothèse de conservation de la matière, sous la forme :

$$C_m = \beta f C_{m0} + (1 - \beta f) C_{im0}$$
(2)

avec

$$\beta = \frac{R_m \theta_m}{R_m \theta_m + R_{im} \theta_{im}} \tag{3}$$

et

$$f = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha t}{\beta \theta_{im} R_{im}}\right) \tag{4}$$

où θ_m est la porosité de la fraction mobile (-), R_m est le coefficient de retard dans la fraction mobile (-).

La fraction mobile a une valeur qui a été fixée à 0.11. Une valeur identique a été retenue pour la fraction immobile. Le coefficient de transfert entre eau mobile et eau immobile est égale à $6.03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La valeur de ce terme est comparable à celle mesurée estimée pour d'autres matériaux solides (Appelo et Postma, 2005). En outre, une vitesse porale plus faible que celle calculée à partir du débit médian et de la porosité a été utilisée ($3.5 \mu \text{I} \text{ min}^{-1}$ au lieu de $5.5 \mu \text{I} \text{ min}^{-1}$). Cet écart pourrait être expliqué par plusieurs hypothèses telles qu'une porosité efficace plus élevée que la valeur estimée d'après les données expérimentales ou encore des problèmes d'estimation du débit à l'aide des pesées effectuées sur les percolats.



Illustration 77 : Évolution de la concentration normalisée en Br en sortie de colonne en fonction du temps pour 3 matériaux de sub-surface prélevés sur les sites de Plourhan (grès et pélites ; amphibolite), et de Pentvert/Louvigny (calcaire), respectivement. La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges représentent les données mesurées. Le trait noir symbolise les résultats de la simulation.

	Débit médian (µl min ⁻¹)	Porosité efficace (-)	Dispersivité longitudinale (m ⁻¹)
calcaire	7.3	0.15	0.041
grès et pélites	6.0	0.22	0.021
amphibolite	8.0	0.51	0.005

Illustration 78 : Propriétés hydrodynamiques pour les 3 expérimentations en colonne.

Coefficients de retard

La réactivité des 12 contaminants étudiés envers les matériaux géologiques a été modélisée à l'aide d'un isotherme de sorption linéaire (K_D). Cette représentation implique une évolution linéaire de la concentration en contaminant sorbé en fonction de la concentration en solution :

$$C_{sorb} = K_D \cdot C_{sol} \tag{5}$$

où le terme K_D correspond au coefficient de partitionnement (l kg⁻¹) et les termes C_{sol} et C_{sorb} sont les concentrations en contaminant dans l'eau porale (g l⁻¹) et sur la phase solide (g kg⁻¹).

Les valeurs de coefficients de partitionnement ont été déterminées en ajustant le modèle sur les données expérimentales. Une méthode de minimisation de la fonction des résidus a été utilisée pour ajuster les simulations sur les données mesurées.

Le choix de l'utilisation d'un isotherme de sorption linéaire pour représenter l'interaction entre les contaminants et les matériaux de sub-surface repose sur l'hypothèse que la quantité de contaminant injectée dans la colonne est faible au regard de la quantité des différents sites de sorption présents à la surface des minéraux de la phase solide susceptibles d'interagir avec les contaminants. En conséquence, la saturation de ces sites est peu probable, ne nécessitant pas l'utilisation de modèles plus développés prenant en compte ces effets de saturation ou non linéarité (modèle de Freundlich ou modèle de Langmuir, par exemple). Les valeurs de K_D ainsi calculées peuvent être transformées en coefficients de retard, qui est un terme adimensionnel permettant une comparaison directe entre les différentes expérimentations. La relation entre le coefficient de partitionnement et le coefficient de retard, *R*, est définie selon la formule suivante :

$$R = 1 + \frac{K_D \cdot \rho_d}{\theta} \tag{6}$$

où le terme ρ_d est la densité apparente de la phase solide (g cm⁻³) et θ est la porosité efficace (cm3 cm⁻³).

Le volume poral utilisé correspond à celui déterminé à partir des données expérimentales.

L'évolution des concentrations en 6 pesticides en sortie de colonne « amphibolite » en fonction du temps est présentée dans l'Illustration 80 . L'Illustration 81 montre l'évolution des concentrations des 7 métabolites en fonction du temps pour cette colonne « amphibolite ». Les concentrations sont exprimées sous la forme de valeur normalisées par rapport à la concentration initiale en entrée de colonne afin de pouvoir comparer les résultats entre les 12 contaminants testés. Les coefficients de retard déterminés pour chacun de ces contaminants sont listés dans l'Illustration 79 . Les courbes d'élution et les données modélisées pour la colonne « calcaire » et la colonne « grès et pélites » sont présentées en annexe 6.

	Calcaire- Louvigny (Pentvert)	Grès et pélites Plourhan	Amphibolite - Plourhan
Métolachlore OXA	1.0	1.0	3.5
Métolachlore ESA	1.0	1.0	3.5
Métazachlore OXA	1.0	1.0	1.1
Métazachlore ESA	1.0	1.0	1.1
Diméthénamide OXA	1.0	1.0	2.3
Diméthénamide ESA	1.0	1.0	2.6
Diméthénamide	1.0	1.0	11.0
Métazachlore	1.0	1.0	9.0
Métolachlore	3.7	3.5	22.5
Atrazine	1.0	1.0	21.0
Chlortoluron	1.0	1.0	11.0
DEA	1.0	10	11.0



Parmi les molécules mères, les simulations mettent en évidence que les coefficients de retard les plus élevés sont obtenus pour le métolachlore et l'atrazine (22.5 et 21.0, respectivement). Les valeurs calculées pour les autres molécules sont au minimum 2 fois plus faibles. Ainsi, un coefficient de retard de 11.0 est calculé pour le diméthénamide et le chlortoluron. Le métazachlore est la substance active la plus mobile.

Les simulations ont permis de confirmer l'examen visuel des courbes d'élution et de montrer que le coefficient de retard est plus élevé pour les molécules mères que pour les métabolites correspondants. L'écart le plus important a été calculé entre le métazachlore et ses métabolites. Pour ces contaminants, le coefficient de retard est 8 fois plus élevé pour la molécule mère que pour les 2 métabolites. Le métolachlore et ses métabolites présentent un écart légèrement plus faible (6 fois moins élevé pour les métabolites que pour la molécule mère). Le diméthénamide a un coefficient de retard 4 fois plus élevé que ses métabolites. Dans le cas de l'atrazine, le coefficient de retard est 2 fois plus faible entre ce composé et la dééthylatrazine.

La comparaison des coefficients de retard calculés pour les différents métabolites montre que la dééthylatrazine possède le coefficient de retard le plus élevé. Il est équivalent à celui défini pour plusieurs molécules mères. Les autres métabolites présentent des valeurs de coefficients de retard inférieures d'un ordre de grandeur. Parmi ces métabolites, celles issues du métolachlore possèdent les coefficients de retard les plus élevés suivies par celles provenant du diméthénamide et du métazachlore. Ces dernières (métazachlore OXA et métazachlore ESA) ont des coefficients de retard proche de 1.0, suggérant que ces composés interagissent peu avec les minéraux présents dans la colonne d'amphibolites.

La nature du groupement fonctionnel porté par les métabolites (soit oxalique soit sulfonique) ne semble pas affecter la sorption de ces composés. En effet, les coefficients de retard calculés pour ces 2 types de métabolite sont identiques. Ce résultat est retrouvé pour les métabolites issus du métolachlore aussi bien que pour celles provenant du métazachlore ou du diméthénamide.



Illustration 80 : Évolution de la concentration normalisée de 6 pesticides en sortie de la colonne « amphibolite » en fonction du temps. La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges représentent les données mesurées. Le trait noir symbolise les résultats de la simulation.



Illustration 81 : Évolution de la concentration normalisée de 7 métabolites en sortie de la colonne « amphibolite » en fonction du temps. La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges représentent les données mesurées. Le trait noir symbolise les résultats de la simulation.

Facteurs explicatifs à l'effet retard dans le transfert

Les expériences de percolation des pesticides dans les matériaux géologiques montrent des différences significatives dans leur mobilité en fonction du type de molécule et des matériaux étudiés (illustration 81). La mobilité des molécules dans l'environnement est liée aux propriétés physico-chimique intrinsèques des molécules (e.g., groupements fonctionnels, hydrophobicité, charge de surface, encombrement stérique) et des matériaux.

Structure des molécules et groupements fonctionnels



Illustration 82 : Structures des molécules étudiées.

L'Illustration 82 permet de visualiser la structure des différentes substances ainsi que celles des métabolites ESA et OXA avec l'exemple du métolachlore. L'atrazine appartient à famille des triazines avec un cycle azoté. Le chlortoluron appartient à la famille des urées substituées avec un groupe urée (NH-CO-N). Le S-métolachlore, le diméthénamide-P, le métazachlore appartiennent à la famille des chloroacétamides (R-CO-N-). Ces molécules sont dites neutres. En revanche les métabolites ESA et OXA ont des groupements qui peuvent être chargés négativement (SO3 ou groupement carboxylique).

Composition des matériaux et charges de surface

La composition minéralogique (e.g., argiles, d'oxydes) et granulométrique (présence de particules fines ou grossières) du milieu poreux a été étudiée. La proportion de particules fines (<50µm) a été quantifiée. Des analyses de diffraction à rayons X (DRX) ont également été réalisées, avec des mesures spécifiques sur la fraction argileuse. Pour ce faire, les roches ont été broyées puis mises en suspension. Après 30 minutes de décantation, le surnageant (contenant la fraction argileuse) a été échantillonné, déposé sur des lames minces avant d'être analysé. Des traitements (e.g., glycol) ont été appliqués pour différencier les argiles présentes dans la roche.

% massique	Plourhan - Amphibolite	Plourhan - grès altéré	Pentvert - calcaire
Smectite	33 - 42		
Kaolinite + serpentine (chrysotile ?)	24 - 37	8 - 14	
Illite et/ou micas	5 - 13	6 - 17	
Goethite	5 - 11	11 - 26	
Quartz	4 - 9	27 - 68	< 1
Feldspath potassique (microcline)	2 - 5	3 - 26	
Plagioclase (albite)	1 - 2	1 - 3	
Calcite	0 - 1	Présence possible	> 99
Hématite	0 - 1		
Anatase	0 - 2		
Lépidocrocite	0 - 1		
Hématite	0 - 1		
Chlorite	Présence possible		
Amphibole (hornblende)		0 - 1	
Jarosite		0 - 1	

Illustration 83 : Composition minéralogique des 3 matériaux géologiques étudiés (résultats DRX).

Les compositions minéralogiques (illustration 83) sont contrastées entre les matériaux avec une prédominance des argiles de type smectite et kaolinite pour l'amphibolite (altérée), la présence d'oxyde de fer (goethite), de quartz et feldspath dans les grès et pélites et une prédominance de la calcite dans le calcaire.

Dans le milieu poreux, la rétention d'une molécule peut être due à des liaisons covalentes (fortes), hydrogènes (faibles), des interactions électrostatiques (type Van der Waals), hydrophobes ou encore aux effets stériques (encombrement)... Les charges de surface de la molécule (définie par son pKa) et des minéraux jouent un rôle prépondérant dans certaines interactions. La charge de surface d'un minéral résulte de l'agencement des atomes à sa surface. Ainsi, par exemple, une argile n'aura pas la même charge de surface que la calcite. De plus, comme pour les molécules ioniques, cette charge dépend du pH et de la composition de la solution.

Les charges de surface apparentes moyennes des carbonates, des amphibolites et des grès altérés étudiés ont été déterminées sur les fractions grossières (> 50 µm) et fines (i.e., argile : < 2 µm). Pour la fraction grossière, la charge de surface (plus précisément le potentiel électrocinétique) a été obtenue par la mesure du potentiel d'écoulement (ZetaCad, CAD Instruments, France). Le principe est de forcer le passage d'une solution électrolytique au moyen d'air comprimé dans une cellule contenant la roche étudiée. Le potentiel électrique ainsi généré est mesuré par deux électrodes aux bornes de la cellule. Les potentiel zêta (autrement dit, la charge de surface) de la roche. Pour des raisons techniques (i.e., porosité des filtres de l'appareil), le ZetaCad ne peut pas être utilisé pour les fractions fines. Les charges de surface (i.e., potentiel zêta) ont été mesurées à l'aide d'un Zetasizer (Malvern

Zetasizer nanoZS) équipé d'une électrophorèse laser doppler. Les résultats sont présentés dans l'Illustration 84 .



Illustration 84 : Charges de surface obtenues pour les fractions > 63 μm et < 2 μm pour les 3 matériaux géologiques (graphe de gauche) et proportions des fractions fines et grossières pour amphibolite et grès (graphe de droite).

Les résultats obtenus montrent que les différences de charge de surface sont les plus contrastées pour la fraction grossière notamment entre amphibolite d'un côté et grès et calcaire de l'autre. Toutefois, on observe que la proportion de particules > 63 µm est faible dans l'amphibolite. La différence de réactivité ne peut donc pas s'expliquer uniquement par la charge de surface du matériau.

La composition minéralogique joue donc un rôle essentiel. Dans le cas présent la réactivité des molécules avec l'amphibolite est probablement liée à la présence de smectites, type d'argiles dont on sait qu'elles peuvent favoriser l'adsorption de molécules organiques type pesticides (argiles gonflantes à feuillet). Des expérimentations complémentaires seraient nécessaires pour aller plus en détail dans la compréhension du mécanisme impliqué. Toutefois, on sait déjà que la capacité d'adsorption du métolachlore à la surface d'argiles gonflantes de type montmorillonite a été démontrée (El-Nahhal 2003 ; Liu et al. 2002, 2000 ; Torrents et Jayasundera 1997). L'adsorption est fortement dépendante du type de montmorillonite (Nennemann et al. 2001) et des cations qui la saturent avec dans l'ordre d'adsorption Ca₂+ ~ Mg₂+ <Al₃+ ≤ Fe₃+ (El-Nahhal 2003 ; Liu *et al.* 2002). Deux mécanismes d'adsorption sont envisagés : i) soit par formation d'une liaison hydrogène entre l'oxygène du groupement carbonyle (C=O) du métolachlore et les hydrogènes des molécules d'eau qui hydratent le cation échangeable à la surface des feuillets d'argile, ii) soit par la formation d'une liaison hydrogène entre les groupements méthyles (_CH₃ ou _CH₂) du métolachlore et les oxygènes des molécules d'eau à la surface des feuillets d'argile (Liu et al 2000 ; Pusino et al. 1992). La création de liaisons hydrogènes à la surface des feuillets d'argile a aussi été reportée sur la montmorillonite pour l'alachlore (Li et al. 2006 ; Bosetto et al. 1993), qui appartient aussi à la famille des herbicides acétanilides avec une formule structurale très proche de celle du métolachlore.

4. Modélisation de la qualité des eaux souterraines

La méthodologie détaillée et l'ensemble des résultats obtenus sont présentés dans le rapport BRGM/RP-69118-FR (Surdyk *et al.*, 2019). Les paragraphes suivants décrivent brièvement l'approche et les faits marquants.

4.1. UTILISATION DU MODÈLE GLOBAL BICHE POUR LE TRANSFERT DES NITRATES SUR LES 3 SITES ÉTUDIÉS : LA DÉMARCHE

En phase 2 de l'étude « Temps de transfert Loire-Bretagne » 3 bassins versants hydrogéologiques de petites tailles (< 50 km²) ont été sélectionnés afin de modéliser, grâce au modèle global BICHE développé par le BRGM, les transferts de nitrate vers les eaux souterraines (BRGM/RP-60280-FR). Après collecte des données sur les évolutions climatiques, agronomiques, hydrodynamiques et hydrochimiques, le modèle s'est avéré très pertinent pour décrire les processus de transfert des nitrates, identifier les types de réponses des différents hydrosystèmes aux changements de pratiques culturales et/ou d'assolement et de prédire les évolutions probables des concentrations en nitrates sous différents scénarii climatiques.

La modélisation globale entreprise préalablement sur les 3 sites (Plourhan, Pentvert, Montet-Chambon) à l'aide du modèle BICHE a été globalement concluante pour décrire les évolutions temporelles de la qualité des eaux souterraines vis-à-vis du paramètre nitrate. Rappelons que ces 3 sites sont contrastés du point de vue hydrogéologique et des pressions agricoles. Cela permet par conséquent d'imaginer de pousser plus avant cette approche.

Toutefois, au vu de ces résultats des questions se posent quant à une potentielle utilisation du modèle sur d'autres sites. En effet, si les résultats obtenus sont encourageants, il convient de mentionner que les sites retenus avaient été sélectionnés car :

- ils avaient connu un changement majeur de pratiques agricoles (mise en jachère, boisement, ajustement fin des fertilisations) ;
- ils disposaient de données assez fines et extensives, ce qui peut représenter une situation assez exceptionnelle.

Avant d'envisager une utilisation plus généralisée de cet outil, il convient donc de répondre à plusieurs questions qui ont été abordées dans cette étude :

- Le modèle peut-il être validé? En intégrant les données météorologiques et les informations sur les pratiques/occupation du sol de la période 2010-2015^a, sans modifier les paramètres du calage précédent, les nouvelles simulations sont-elles comparables aux chroniques de nitrate observées depuis 2010 ?
- Le modèle peut-il être amélioré ? La prise en compte de chroniques de débit et/ou piézométriques plus longues permet-elle d'obtenir un meilleur calage du modèle ?
- Le modèle donnerait-il des résultats acceptables à partir de données moins précises ? La connaissance fine des assolements et des pratiques de fertilisation étant généralement partielle à l'échelle d'un bassin ou d'une aire de captage, l'utilisation de données plus

⁸ Certaines actions locales d'animation se sont achevées en 2015, qui représente alors la dernière année disposant de données détaillées sur les pratiques obtenues par enquête. Précisons aussi que les données piézométriques à Pentvert (02873X005/Pz6) ne sont disponibles dans ADES que jusqu'au 24/10/2016.

globales (départementales voire régionales) est-elle envisageable et quelle sera son impact sur la qualité de modélisation ?

Pour répondre à ces questions, le travail proposé s'articule de la manière suivante :

- validation des 3 modèles calés jusqu'en 2010 dans la précédente étude, sur les 5 années suivantes⁸. Après actualisation des données d'entrée (pratiques agricoles, météorologie, ...), le modèle est repris en l'état c'est-à-dire en utilisant les paramètres issus du précédent calage pour vérifier la cohérence du modèle avec des chroniques plus longues ; ce diagnostic portera le nom de « Scénario Validation ». S'il s'avère qu'il peut être encore amélioré par un complément de calage, il constituera une « Nouvelle référence » qui servira de base aux comparaisons avec les autres scénarios ;
- afin de juger de la faisabilité et de la fiabilité d'utiliser cet outil sur des sites pour lesquels les pratiques agricoles (assolement et pratiques de fertilisation) sont moins bien connues, l'utilisation de jeux de données volontairement réduits est testée sur ces mêmes sites. La comparaison des résultats obtenus d'une part avec des jeux de données locales (Scénario « statistiques communales ») et d'autre part avec des jeux de données plus régionales (Scénario « statistiques départementales »), permettra d'évaluer la pertinence d'utiliser le modèle BICHE sans enquêtes agricoles détaillées, ni sur l'occupation du sol et son évolution annuelle, ni sur les apports réels de fertilisation parcelle par parcelle. En préalable à la modélisation, une étape de développement de méthodologie pour passer des informations régionales à des données utilisables dans le modèle est proposée. De même, une proposition de simplification du travail de constitution des fichiers d'entrée des données agricoles est proposée (Scénario « Simplification »).

L'Illustration 85 permet de synthétiser la démarche.

La qualité des ajustements est évaluée à la fois sur un examen visuel et sur la détermination du coefficient de corrélation (r²) entre les données observées et les données simulées.

La démarche a inclus plusieurs étapes :

- actualisation des données d'entrée nécessaires à tous les sites :
 - climatiques (Pluie et évapotranspiration potentielle),
 - piézométriques,
 - concentration en nitrate dans les eaux souterraines,
 - minéralisation de la matière organique du sol, libération des nitrates par les résidus culturaux ;
- données d'entrée spécifique à chaque scénario :
 - l'occupation des sols, c'est-à-dire la proportion qu'occupent non seulement les cultures sur la surface agricole utile mais également les espaces boisés, les friches, zones enherbées et zones urbaines sur le territoire,
 - les besoins des plantes : ils sont obtenus pour chaque culture de manière indirecte, en analysant les rendements des cultures sur le territoire (souvent relevés à la parcelle par les exploitants),
 - les fertilisations : elles sont estimées soit sur avis d'expert, soit indirectement à partir du rendement des cultures.

Projet Poldif : qualité des eaux souterraines sur le bassin Loire-Bretagne



Illustration 85 : Schéma synthétisant les différentes approches et étapes de modélisation.

4.2. LES RÉSULTATS OBTENUS

Les résultats obtenus pour chacun des scenarios sont regroupés dans l'Illustration 86.



Illustration 86 : Comparaison des données observées et simulées pour chacun des sites (Montet-Chambon, Plourhan et Pentvert) et chacun des scenarios (volet hydrologique en haut et volet agronomique en bas).

4.2.1. Scenario « validation »

Le scénario « Validation » est une extension du scénario réalisé en 2011 (Baran, *et al.*, 2011). La poursuite de la simulation a été réalisée en utilisant les mêmes méthodes de collecte pour les données agronomiques 2011-2015 ainsi que les données météorologiques appropriées. Les mêmes valeurs de paramètres de calage que celles utilisées en 2011 ont été utilisées.

En reprenant le modèle BICHE calibré sur les trois sites en 2011, et en ajoutant les données d'entrée de 5 années supplémentaires sans modifier les paramètres de calage, le scénario « validation » a démontré l'intérêt et la validité des trois modèles. Pour chacun, les tendances simulées tant sur les fluctuations de niveau piézométrique que de concentrations en nitrate dans la nappe sont bien respectées. Pour l'un d'entre eux, Montet-Chambon, la simulation passe remarquablement au milieu des observations.

Cette étape permet de valider l'utilisation du modèle en mode prédictif.

Évidemment, le scénario « Validation » n'a pas consisté à comparer les prédictions faites en 2011 avec les observations. Cela n'aurait pas de sens pour valider le modèle, puisque les prédictions étaient basées sur des hypothèses de données d'entrée impossibles à connaitre avec précision à l'avance : variables climatiques et assolements en particulier.

En réalité, tout ajout de nouvelles données constitue le plus souvent un élément complémentaire utile au calage. C'est la raison pour laquelle, les exercices de validation sont difficiles à réaliser dans une modélisation. Comme l'indiquent Barthelemy et Seguin dans leurs recommandations sur la modélisation (Barthelemy & Seguin, 2016), « plusieurs arguments militent en général pour étendre au maximum la période de calage, en incluant notamment les dernières observations disponibles car les périodes les plus récentes contiennent souvent des informations déterminantes pour le calage du modèle, soit pour le consolider avec des observations inédites, soit pour le confronter à de nouvelles configurations ». En reprenant le modèle après plusieurs années, l'exercice de validation est au contraire la première étape de tout nouveau scénario.

Dans le cas des trois sites modélisés, même si les modèles apparaissent valides car ils représentent relativement bien les tendances observées (piézométrie et concentrations en nitrate), ils peuvent encore être améliorés suite à l'ajout de ces nouvelles données. C'est pourquoi il est proposé un scénario « Nouvelle référence », qui reprendra le scénario « Validation » mais en se donnant l'autorisation d'ajuster au mieux les paramètres de calage afin d'épouser du mieux possible les observations des années les plus récentes. Cette condition est indispensable pour élaborer de nouveaux scénarios prédictifs.

4.2.2. Scénario « nouvelles références »

Dans cette partie, le modèle a été recalé afin de constituer un paramétrage de référence qui tient compte du meilleur ajustement possible avec la totalité des données disponibles c'est-à-dire jusqu'à fin 2015. Il sera utilisé ensuite pour comparaison avec les différents scénarios de paramétrage des données agronomiques présentés par la suite (« simplification » ; « statistiques communales » ; « statistiques départementales »).

Il s'agit donc des mêmes types de données d'entrée que celles utilisées pour le scénario « Validation », mais en recherchant l'optimisation des paramètres d'ajustement. Des contraintes ont néanmoins été ajoutées lors du calage des scénarios « Nouvelles références ». D'abord, lors des simulations hydrologiques, une attention plus importante a été apportée à la recharge⁹. Il s'agit d'un résultat de simulation au même titre que la concentration en nitrate ou que le niveau d'eau. Lors des simulations de 2011, ce résultat n'avait pas été pris en compte. Dans ce rapport, la moyenne annuelle 1995-2015 est prise en compte.

Ensuite, lors des simulations des concentrations en nitrate, les coefficients de correction agronomique (c'est-à-dire les coefficients qui portent sur les applications, les besoins en nitrate et la minéralisation) ont été minimisés. Pour cela des bornes arbitraires à -5% ou 5% ont dû être fixées. Cette contrainte a été imposée au modèle pour s'assurer que les données agronomiques simulées (rendements, fertilisation, surfaces) ne soient pas trop altérées lors de l'optimisation.

Que ce soit sur la simulation du niveau piézométrique ou des concentrations en nitrate dans la nappe, les coefficients de régression obtenus après ce nouveau calage sont proches des valeurs obtenues pour le scenario validation. La valeur légèrement plus faible obtenue dans certains cas s'explique notamment par les modifications des choix réalisés lors du calage, décrites ci-dessus.

Parce que les chroniques utilisées pour ce calage sont plus longues et compte-tenu que la qualité de la simulation est comparable, il est décidé que ce nouveau calage « nouvelles références » sert de base pour les comparaisons avec les scenarios testés ensuite (ainsi que dans l'approche économique).

4.2.3. Scénarios « simplification », « statistiques communales » et « statistiques départementales »

Les 3 prochains scenarios, utilisent des données agricoles d'entrée de plus en plus simplifiées ou « dégradées » comparativement aux données obtenues par enquêtes locales. Ils doivent permettre de juger de la faisabilité et de la fiabilité d'utiliser le modèle BICHE sur des sites pour lesquels les pratiques agricoles (assolement et pratiques de fertilisation) sont moins bien connues que les 3 sites de référence.

En ce qui concerne « la simplification de l'estimation des fertilisations », les modifications des données d'entrée nécessitent pour au moins deux cas sur trois une recalibration du modèle. Cela résulte du fait que sur les sites de Plourhan et Pentvert, les fertilisations calculées sont significativement différentes des estimations obtenues sur le terrain. Dans ces deux cas, la méthode de simplification proposée surestime les intrants nitratés en fin de simulation. Toutefois après recalage, une nouvelle relation entrée/sortie est établie (la surestimation est compensée par un ajustement interne des paramètres). Les coefficients de corrélation hydrologique et chimique restent acceptables en comparaison de ceux obtenus dans le scénario « Nouvelle référence », mais la cohérence avec la valeur de recharge supposée est dégradée en ce qui concerne Pentvert.

En ce qui concerne le site de Montet-Chambon, l'impact du scénario « Simplification » est très faible. Les données calculées sont proches des données supposées réellement appliquées probablement parce que les agriculteurs suivent les préconisations de la Chambre d'Agriculture. Cette dernière fixe un objectif de rendement et calcule les quantités de fertilisants à appliquer. La méthode « simplification » considère les rendements obtenus et retrace les quantités de fertilisants qu'il a fallu appliquer.

⁹ L'amélioration des connaissances hydrogéologiques sur les sites de Plourhan et Pentvert obtenues par ailleurs a conduit et justifie ces modifications.

L'adéquation de l'un avec l'autre indique donc que les préconisations sont suivies et les rendements prévus globalement obtenus.

Cela prouve que dans certaines conditions il est possible d'utiliser des équations pour calculer la fertilisation et des bases de données pour obtenir le rendement. Dans d'autres cas, cette méthode dégrade plus ou moins la représentativité du modèle mais permet à celui-ci d'être utilisé dans un plus grand nombre de situations, lorsque les données agricoles sont fragmentaires ou absentes. La simplification ne dégrade pas forcément la performance du modèle et sa capacité à prédire les concentrations futures. Toutefois, l'écart obtenu entre les deux modes d'estimation des fertilisations ne permet pas de mélanger les deux types d'approche dans une même modélisation. Autrement dit, si les données de fertilisation ne sont disponibles que sur une courte période, il est préférable de ne pas s'en servir et d'utiliser un mode de calcul cohérent tout au long de la simulation.

L'exercice du scénario « Simplification » est intéressant car il illustre la multiplicité des solutions. Il serait erroné d'en déduire que n'importe quelle chronique de données peut être calée avec le modèle BICHE. Les données d'entrée sont certes parfois significativement modifiées mais elles demeurent dans des plages parfaitement plausibles ainsi que tous les paramètres de calage qui évoluent lors de l'optimisation à l'intérieur d'une plage de valeurs fixée par le modélisateur, et pour certains paramètres très étroites (la pluie moyenne ne peut varier que globalement et dans une plage de -10 à 10% de sa valeur, qui tient compte de l'incertitude et de la représentativité de la mesure pour le site). Ces considérations mettent en évidence l'importance d'analyser la sensibilité des paramètres du modèle, comme cela sera décrit ultérieurement.

L'étape suivante de simplification repose sur l'utilisation de données statistiques obtenues à l'échelle communale ou départementale au travers des outils mis en place par le Ministère de l'Agriculture (et donc accessibles quel que soit les sites). On se prive donc volontairement des informations collectées au travers des enquêtes agricoles spécifiques dont l'existence avait en partie guidé le choix des sites lors de la première étude.

Dans le cadre de ce scénario, les données suivantes sont modifiées par rapport à la « simulation de référence »:

- la fertilisation (similaire à celle du scénario « Simplification ») ;
- la minéralisation (similaire à celle du scénario « Simplification ») ;
- l'occupation du sol (utilisation des données du Recensement Général Agricole à l'échelle de la commune ou département selon le cas).

Pour les 3 sites étudiés, les simulations utilisant des jeux de données agricoles à l'échelle communale provenant de bases de données aboutissent à une dégradation plus ou moins prononcée des simulations, et pour deux d'entre elles, une diminution de la cohérence entre la recharge simulée par la simulation hydrologique et celle estimée par un bilan hydrologique sommaire.

Néanmoins, pour les bassins de Montet-Chambon et Pentvert, les résultats globalement respectueux des tendances et des teneurs moyennes en nitrate montrent qu'il est possible de préparer des données d'entrée BICHE avec des données issues des bases de données nationales à l'échelle communale. En revanche, pour le petit bassin de Plourhan, où l'assolement de la zone étudiée est très différent de la moyenne communale, l'impact est important. Pour ce type de site, des enquêtes de terrain sont nécessaires.

Dans les trois cas, les simulations utilisant des jeux de données agricoles à l'échelle départementale provenant de bases de données aboutissent à une dégradation plus ou moins prononcée des simulations de référence. Tout comme pour le scénario « statistiques communales », ce scénario montre qu'il est possible de préparer des données d'entrée BICHE avec des données issues des bases de données nationales à l'échelle départementale, avec une légère dégradation en passant des « statistiques communales » aux « statistiques départementales ». Toutefois, considérant que l'effort nécessaire pour constituer les fichiers d'entrée sur la base de statistiques communales ou de statistiques départementales est équivalent et que les données sont disponibles pour les mêmes dates, l'utilisation de données communales est à privilégier afin de permettre de mieux refléter des spécificités locales (à l'exception de cas extrêmes comme à Plourhan pour lesquels des enquêtes restent nécessaires du fait d'actions locales très marquées).

4.2.4. Application de la méthode simplifiée à deux nouveaux sites

Les résultats obtenus sur les 3 sites de référence montrent que l'utilisation de données simplifiées et dégradées est envisageable. L'objectif est d'appliquer la méthode « simplifiée » sur des sites ayant fait l'objet de moins d'études, donc moins bien connus, pour lesquels seules les informations provenant des bases de données existantes seront utilisées. Le choix s'est porté, en accord avec l'Agence de l'Eau, sur deux sites :

- Bonneval (28) : bassin du captage des Près Nollets ;
- Saint-Lactencin (36) : bassin du captage de Grosse Planche à Buzançais.

Pour constituer des exemples d'application avec peu de données, la constitution des fichiers de données agricoles a privilégié les estimations par le calcul laissant de côté les éventuelles informations complémentaires qui auraient sans doute permis de dégager des estimations à dire d'expert. En outre, seules les principales cultures présentes sur les bassins ont été prises en compte à partir des bases de données à l'échelle communale. La méthodologie appliquée ici se rapporte donc à la méthode des scénarios « simplification » et « statistique communale » et des chapitres précédents.

Le modèle BICHE a donc été utilisé de façon pratiquement opérationnelle. Les données de superficies communales ont été obtenues grâce aux RGA et au RPG, sources les plus facilement disponibles comparativement à des enquêtes de terrain. De même, les rendements à l'échelle départementale qui permettent de calculer les besoins et les fertilisations sont issus de bases de données du ministère de l'agriculture. Les données plus fines provenant d'enquêtes réalisées sur les sites ont été écartées uniquement dans un cadre de démonstration pour ce rapport. Elles ont toutefois été examinées pour juger de la représentativité des données communales ou départementales.

Les résultats de simulations sont bons pour les deux sites autant pour les simulations hydrologiques que pour les simulations des concentrations en nitrate. En effet, pour les simulations hydrologiques, le R² est de 0.90 à Bonneval et 0.85 à Buzançais. Pour les simulations des concentrations en nitrate, le R² est de 0.85 à Bonneval et 0.85 à Buzançais.

Ces applications sur 2 nouveaux sites montrent que :

- le modèle peut être utilisé de manière satisfaisante sur des sites moins bien connus que les 3 sites de référence que sont Plourhan, Montet-Chambon et Pentvert ;
- toutefois, bien que l'outil soit plus facile d'appréhension et d'utilisation qu'un modèle maillé, il nécessite une utilisation experte mettant en œuvre des compétences en agronomie et en hydrologie.

4.3. ANALYSES DE SENSIBILITÉ

L'objectif de l'analyse de sensibilité est d'étudier dans quelle mesure une variation ou une incertitude sur les données d'entrée influence le résultat du modèle. Jacques (2011) distingue trois classes d'analyse de sensibilité :

- le screening, qui consiste en une analyse qualitative de la sensibilité de la variable de sortie aux variables d'entrée ;
- l'analyse locale, qui évalue quantitativement l'impact d'une petite variation autour d'une valeur de donnée d'entrée ;
- l'analyse globale, qui s'intéresse à la sortie du modèle dans l'intégralité de son domaine de variation.

Identifier les variables les plus influentes sur le modèle permet de mettre l'accent sur la qualité de leur estimation : réduire l'incertitude de ces variables améliorera la qualité du modèle.

Identifier les variables les moins influentes, permet à l'inverse d'utiliser des valeurs moyennes et de les fixer lors de l'optimisation ou d'en réduire la plage de variation possible, concentrant les efforts de calage sur les variables les plus sensibles.

L'intérêt majeur est d'identifier quelles sont les variables indépendantes et celles qui interagissent entre elles. Si des variables sont liées, l'augmentation de l'une et la réduction d'une autre peut produire un résultat de qualité comparable. Le choix des valeurs des paramètres dépendra alors de l'expérience ou de l'habitude du modélisateur, sans pour autant qu'une valeur soit meilleure qu'une autre tant que le résultat est bon. En effet, en modélisation il est fréquent que plusieurs jeux de paramètres aboutissent à un résultat d'une même qualité.

L'analyse de sensibilité est abordée de différentes façons :

- en faisant varier chacune des variables indépendamment de toutes les autres, ce qui est à la fois une méthode de screening pour identifier les variables les plus sensibles et une méthode d'analyse locale ;
- en observant les variations induites par des modifications conjointes de variables, ce qui est une forme d'analyse globale.

Les analyses de sensibilité ont porté selon les cas sur les variables d'entrée ou les paramètres du modèle et sur un ou plusieurs sites. En complément de cette analyse de la modification d'un ou plus paramètres sur la sortie du modèle, un examen des corrélations entre paramètres est réalisé. L'évaluation est faite selon les cas en regardant l'impact sur le coefficient de régression entre les données observées et les données simulées ou en définissant un intervalle de confiance sur la sortie lors de l'analyse multi-paramètres. Précisons que les résultats obtenus pour un site ne sont pas directement et totalement transposables à un autre. Aussi, une mise en œuvre systématique pourrait être recommandée.

5. Approche économique : coût-bénéfice/ coût efficacité

La démarche et les résultats obtenus sur les sites de Plourhan et Pentvert sont détaillés dans le rapport BRGM/RP-69435-FR (Hérivaux *et al.,* 2019). Les éléments majeurs sont repris ici.

L'évaluation menée dans ce document suit le cadre général d'analyse décrit par Hérivaux et Grémont (2017), qui proposent une analyse de trajectoires d'évolution contrastées des territoires, considérant les coûts de la reconquête de la qualité et des actions curatives sur le long terme, ainsi que la diversité des bénéfices environnementaux associés à la protection. Les principaux éléments sont rappelés ci-dessous.

L'Illustration 87 (a) représente de manière schématique trois trajectoires d'évolution contrastées d'un territoire disposant de ressources en eau souterraine de bonne qualité, et utilisées pour l'AEP. À t_0 , les gestionnaires sont amenés à faire un choix concernant la protection de la qualité de la ressource en eau :

- le choix de la « Préservation » consiste à maintenir en surface une occupation du sol et des pratiques compatibles avec une bonne qualité de l'eau. Sa mise en œuvre dès t₀ (trajectoire n° 1) implique des coûts de préservation « P » qui peuvent être évalués comme des coûts d'opportunité pour les territoires à préserver puisqu'elle peut contraindre les acteurs locaux à renoncer aux revenus potentiels que pourraient générer les projets d'aménagement concurrents (urbanisation, zones d'activité économique, etc.). Sur le long terme, la ressource reste de bonne qualité et les actions de préservation peuvent générer des co-bénéfices pour le territoire (attractivité touristique, amélioration du bien-être des habitants, préservation de la biodiversité, etc.) ;
- à l'inverse, le choix du « Laisser-faire » (par exemple : maintenir en place ou laisser s'implanter des activités potentiellement polluantes) entraîne un risque de dégradation de la qualité de la ressource en eau à partir de t₁. Dans ce cas, les services d'eau potable sont contraints de mettre en œuvre des actions « curatives » pour garantir aux consommateurs un approvisionnement en eau respectant les normes de qualité, pour un coût « C ». Rester sur cette trajectoire sur le long terme est aujourd'hui incompatible avec la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) qui impose l'atteinte du bon état en 2027 sur toutes les masses d'eau et requiert la mise en place d'actions de reconquête, et donc le passage de la trajectoire n° 2 à la trajectoire n° 3. Elle est cependant présentée ici à titre illustratif, car elle est représentative de trajectoires historiquement observées sur de nombreux territoires ;
- une fois la ressource dégradée, la « Reconquête » de la qualité doit être mise en œuvre (trajectoire n° 3). Elle consiste à modifier l'occupation du sol et/ou les pratiques de manière à les rendre compatibles avec une bonne qualité de l'eau. La « Reconquête » génère un surcoût « R » lié aux changements d'occupation du sol et/ou de pratiques. Le territoire supporte alors à la fois des coûts de « Reconquête » (R), et les coûts du recours au « Curatif » (C) qui doit rester en place, jusqu'à ce que la qualité de la ressource soit rétablie. Selon l'efficacité des actions de reconquête mises en œuvre et le temps de réponse de l'aquifère, cette trajectoire vise à reconquérir durablement la qualité des eaux souterraines, et basculer à terme vers des actions de préservation.



• Changement d'action | Fin de l'action (changement obligatoire) $\frac{1}{\sqrt{2}}$ Changement de trajectoire

1	L \	
1	n١	
۰.	ບເ	

)			Coûts Moyens Annuels				Bénéfices		
	Trajectoire	Actions	t ₀ -t ₁	t ₁ -t ₂	t ₂ -t ₃	t ₃ -t ₄	Bon état	Co-bénéfices environnementaux	
	1	I	Р	Р	Р	Р	Oui, dès t _o	Oui, dès t _o	
	2	_	-	С	С	С	Non	Non	
	3		-	С	C+R	Р	Oui, à partir de t_3	Oui, à partir de t_2	

Illustration 87 : Exemple de représentation de différentes trajectoires de gestion de ressources en eau utilisées pour l'alimentation en eau potable (a) ; Tableau de synthèse présentant les coûts et les bénéfices de trois trajectoires contrastées (b).

L'évaluation économique (illustration 87 b) permet de mettre en évidence les implications économiques – sur le court, moyen et long terme – du choix d'une trajectoire plutôt qu'une autre, de manière à aider les décideurs locaux à comprendre et à communiquer l'intérêt pour leurs territoires de protéger les eaux souterraines.

- ★ A : préserver plutôt que Laisser-faire ? Sur le court-terme (jusqu'à t₁), il peut être plus intéressant d'un point de vue économique de « Laisser-faire » plutôt que de « Préserver » qui implique un coût annuel P. À plus long terme cependant, en cas de dégradation de la qualité de la ressource en eau, le basculement obligatoire vers le « Curatif » et la « Reconquête » (trajectoire n° 3) implique des coûts annuels C et R tandis que la « Préservation » garantit un maintien du bon état de la ressource et des co-bénéfices environnementaux dès t₀. L'évaluation économique peut ici mettre en évidence l'intérêt de préserver la ressource en montrant que cela permet d'éviter les coûts du recours au « Curatif » et de la « Reconquête » potentiellement importants, et garantit le maintien de cobénéfices environnementaux à l'échelle d'un territoire ;
- ★ B : reconquérir la qualité d'une ressource dégradée. Le passage de la trajectoire n° 2 à la trajectoire n° 3 implique des coûts annuels plus importants (C + R) pendant une période de temps qui peut être longue (t₂-t₃), selon le délai nécessaire à la mise en œuvre de la « Reconquête » et le temps de réponse de l'aquifère. La « Reconquête » peut cependant générer des co-bénéfices environnementaux dès t₂. Le choix du programme de «

Reconquête » peut influencer le coût R, le délai entre t_2 et t_3 , mais également l'importance des co-bénéfices environnementaux. L'évaluation économique peut ici permettre de cibler les actions de reconquête permettant de réduire le délai nécessaire pour l'atteinte du bon état (t_2 - t_3), tout en minimisant les coûts du recours au « Curatif » et de la « Reconquête », et en générant des bénéfices pour le territoire.

Le travail a consisté à appliquer ce cadre d'analyse à deux territoires situés sur le bassin Loire-Bretagne et utilisant pour l'AEP une ressource en eau souterraine dont la qualité est dégradée par les nitrates :

- le périmètre de protection du captage de la ville Héllio (aussi appelé dans ce document « territoire de Plourhan ») situé dans le département des Côtes-d'Armor (22), exploité depuis 1968 pour l'AEP, et dont les concentrations en nitrates avoisinent les 60 mg/L. Les prélèvements annuels sont de l'ordre de 86 000 m³/an et le territoire étudié s'étend sur 101 ha ;
- la zone de protection de l'aire d'alimentation de captage de Pentvert, dans le département de la Sarthe (72), exploité depuis le début des années 1980, et dont les concentrations en nitrates sont supérieures à 80 mg/L. Le territoire de Pentvert s'étend sur 2 700 ha, et les volumes prélevés sont de l'ordre de 1 Mm³/an.

La démarche proposée dans ce document s'articule autour de trois principaux volets.

Volet 1 : analyse historique des actions mises en œuvre. Ce volet vise à comprendre les trajectoires passées d'évolution des territoires (évolution des concentrations en nitrates, des volumes prélevés, des actions mises en œuvre, etc.) et à évaluer leurs implications économiques : évaluation des coûts des actions de reconquête et des actions curatives, sous la forme de coûts moyens annuels (coûts d'opération et de maintenance annuels + coûts d'investissement annualisé) sur une durée T différente selon les territoires. Il s'est appuyé sur la réalisation d'entretiens auprès d'acteurs clés des territoires et la revue de documents relatifs aux choix de gestion réalisés dans le passé. Ce volet historique a été étudié de manière similaire sur les deux territoires d'étude.

Volet 2 : évaluation des coûts des scénarios d'action futurs. Ce volet vise à construire et évaluer des scénarios d'action de reconquête de la qualité de l'eau en termes de coût et d'efficacité. Il utilise un modèle de transfert de nitrates (BICHE) afin d'identifier les actions permettant de reconquérir durablement le bon état chimique de la nappe et évaluer le temps nécessaire pour rétablir le bon état chimique vis-à-vis du paramètre nitrate. Ce volet a été mené de manière différenciée sur les deux territoires. En effet, les simulations BICHE ont montré dès le début de l'évaluation que les actions déjà mises en œuvre sur le territoire de Plourhan sont suffisantes pour reconquérir durablement la qualité de l'eau du captage, contrairement au territoire de Pentvert, sur lequel ce volet a été découpé en deux étapes : (1) la co-construction de scénarios d'action et (2) l'évaluation de scénarios d'action.

Volet 3 : évaluation des bénéfices environnementaux de la préservation. Cette étape mobilise une démarche d'évaluation des services écosystémiques décrite par Hérivaux et Grémont (2015). Elle consiste à considérer que mettre en place et maintenir un usage du sol compatible avec la reconquête de la qualité des eaux souterraines peut générer de multiples bénéfices pour les territoires qui s'apparentent à des mosaïques d'écosystèmes (forêts, prairies, zones cultivées) fournissant divers services aux populations (production d'eau potable, production de bois, stockage de carbone, rétention des crues, activités récréatives, etc.). Ce raisonnement a la particularité de ne pas s'intéresser uniquement aux bénéfices de la protection des captages pour les usagers de l'eau, mais de considérer comme des cobénéfices l'ensemble des services délivrés par les écosystèmes présents sur le territoire, et compatibles avec une amélioration de la qualité de la ressource prélevée. Ce volet a été développé uniquement sur le territoire de Plourhan, sur lequel les écosystèmes actuellement

présents sont compatibles avec une bonne qualité de l'eau, contrairement au territoire de Pentvert.

Sauf mention contraire, toutes les valeurs présentées dans ce rapport sont exprimées en \in pour l'année de référence 2015. Tous les coûts antérieurs sont exprimés en valeur de l'année de référence en utilisant l'indice annuel des prix à la consommation (IPC) en France, pour l'année de base 2015 (INSEE). Prenons l'exemple d'un coût survenu en 1993, pour une valeur V en \in_{1993} . Sa valeur en \notin_{2015} correspond alors à :

$$V_{\text{€2015}} = V_{\text{€1993}} \frac{IPC_{2015}}{IPC_{1993}}$$

Les trois volets ont été plus ou moins développés selon les spécificités des territoires étudiés. Sur les deux territoires, un atelier final a été organisé auprès des acteurs locaux afin de présenter et mettre en débat les résultats de l'évaluation.

5.1. TERRITOIRE DE PLOURHAN

La démarche est organisée selon les trois volets précédemment décrits. Les résultats de ces différentes étapes ont été présentés et mis en débat lors d'un atelier de restitution d'une demijournée organisé en avril 2018 à Saint-Brieuc. Rappelons que les éléments détaillés de la méthodologie sont décrits dans le rapport BRGM/RP-69435-FR.

Le volet 1 « **Analyse historique des actions mises en œuvre** » consiste à évaluer rétrospectivement le coût des actions de gestion mises en œuvre sur le périmètre de protection du captage (PPC) depuis 1991. Ces coûts sont évalués à partir d'informations chiffrées fournies par les partie-prenantes (Syndicat des Eaux de Plourhan-Lantic, Chambre d'agriculture des Côtes d'Armor, Conseil départemental, Agence de l'eau Loire-Bretagne, etc.). Pour certains postes de dépenses, la donnée primaire n'a cependant pas pu être collectée. Dans ce cas, des coûts moyens ont été estimés à partir de la littérature. La base de données des aides financières attribuées par l'Agence de l'eau Loire-Bretagne dans le cadre de son 10^e programme (2013-2018) a notamment été utilisée pour estimer le coût d'actions similaires mises en place récemment sur d'autres territoires du bassin Loire-Bretagne.

Schématiquement, on peut retenir que depuis la création du captage de la Ville Héllio, de nombreuses actions volontaristes de reconquête de la qualité de l'eau ont été mises en œuvre par les acteurs locaux (acquisitions foncières, changement d'assolement et de pratiques agricoles, extension du PPC, etc.), afin de reconquérir la qualité de la ressource en eau. L'Illustration 88 positionne dans le temps les différentes actions mises en œuvre sur le territoire de Plourhan, en parallèle de l'évolution des concentrations en nitrates dans le captage depuis sa création. Trois principaux types d'actions ont été mises en œuvre :

- les actions de reconquête de la qualité de l'eau basées sur des instruments contractuels (en rouge ;
- les actions de reconquête réglementaires (en mauve) ;
- et les actions curatives mises en œuvre pas les services d'eau potable pour pouvoir continuer à distribuer une eau de bonne qualité (en bleu).



Illustration 88 : Historique des actions mises en œuvre sur le territoire de Plourhan, en lien avec la concentration en nitrates de l'eau du captage de la ville Héllio.

D'après les données disponibles, le coût moyen annuel associé aux actions curatives et de reconquête liées à la pollution par les nitrates de l'eau du captage de la Ville Héllio est estimé à 46 k€/an en moyenne sur la période 2008-2015, soit 0,92 €/m3 prélevé ou 456 €/ha/an. Cette valeur sous-évalue vraisemblablement le coût total pour la société, plusieurs postes de coûts n'ayant pas pu être estimés, notamment les actions curatives.

L'Illustration 89 et l'Illustration 90 montrent la distribution des coûts dans le temps :

- absence de coûts dans la période « Laisser-faire » jusqu'en 1991 ;
- premiers coûts associés aux actions de reconquête sur les périodes 1992-2002 puis 2003-2007 (coût estimé entre 3,6 et 7,4 k€/an, soit 0,07 0,15 €/m3 prélevé ou 56 116 €/ha/an) pendant lesquelles la concentration en nitrate continue d'augmenter puis se stabilise ;
- augmentation des coûts associés aux actions de reconquête après les premières études relatives à l'extension du périmètre de protection et les acquisitions foncières qui les ont suivis (coût estimé à 46 k€/an en moyenne, soit 0,92 €/m3 ou 456 €/ha/an) depuis 2008, période pendant laquelle on observe une diminution de la concentration en nitrates.



Illustration 89 : Estimation des coûts annuels de mise en œuvre des actions de reconquête de la qualité de l'eau mises en œuvre depuis 1991 sur le captage de la Ville Héllio (en €/an)¹⁰.

		"Laisser-faire"	Curatif + Reconquête		
		1968-1991	1992-2002	2003-2007	2008-2015
CMA Reconquête	k€/an	-	3,6	7,4	46,0
CMA Curatif	k€/an	-	n.d.	n.d.	n.d.
CMA Préservation	k€/an	-	-	-	-
Total	k€/an	-	3,6	7,4	46,0
Volume prélevé	m3/an	50 000	50 000	50 000	50 000
CMA Reconquête	€/m3	-	0,07	0,15	0,92
CMA Curatif	€/m3	-	n.d.	n.d.	n.d.
CMA Préservation	€/m3	-	-	-	-
Total	€/m3	-	0,07	0,15	0,92
Superficie de l'AAC	ha	-	64	64	101
CMA Reconquête	€/ha/an	-	56	116	456
CMA Curatif	€/ha/an	-	n.d.	n.d.	n.d.
CMA Préservation	€/ha/an	-	0	0	0
Total	€/ha/an	-	56	116	456

Illustration 90 : Synthèse des coûts associés aux actions mises en œuvre sur le territoire de Plourhan sur la période 1968-2015.

¹⁰ Les coûts moyens annuels cumulés sont estimés avec un taux d'actualisation de 2 % et les hypothèses de durée de vie suivantes : 6 ans pour les études et coûts administratifs, 25 ans pour les acquisitions foncières, et 3 ans pour les indemnisations liées aux PPC, conformément au protocole d'accord relatif à la protection des points d'eau publics destinés à l'alimentation en eau potable dans les Côtes d'Armor et au barème d'indemnisation forfaitaire des exploitants agricoles évincés à la suite d'acquisitions immobilières réalisées dans le cadre d'une procédure d'expropriation qui stipulent que l'indemnité d'exploitation est forfaitairement estimée à raison de trois années de perte de marge brute dans le cas d'un exploitant en fermage.

Le volet 2 « Évaluation des coûts des scénarios d'action futurs » consiste à évaluer les coûts futurs nécessaires pour reconquérir durablement la qualité de l'eau du captage.

Les simulations effectuées à l'aide de l'outil BICHE montrent que le maintien des pratiques agricoles actuelles (en considérant une poursuite des variations climatiques passées) permet de reconquérir durablement la qualité de l'eau du captage : les concentrations en nitrates devraient passer sous le seuil des 50 mg/l autour de 2025 (Illustration 91).

La trajectoire d'évolution du territoire de Plourhan peut se décomposer de la manière suivante (Illustration 91): après une phase de Laisser-faire de plus de vingt ans (1968-1991), une phase de reconquête de la qualité de l'eau se met en place, accompagnée de quelques actions curatives. D'après les résultats de simulation BICHE, cette phase de reconquête durera 34 ans (jusqu'en 2025), pour laisser place ensuite à une phase de préservation. Les coûts associés à cette phase de reconquête sont estimés en moyenne à 21,3 k€/an (soit 0,43 €/m³ prélevé) sur une période de 34 ans, avec une grande variation dans le temps.

Les actions mises en œuvre à l'échelle du PPC permettent de reconquérir durablement la qualité de l'eau du captage dès 2025. Ces actions peuvent également générer des bénéfices environnementaux non liés directement à la qualité de l'eau du captage. Le volet suivant s'intéresse à leur évaluation.



Illustration 91 : Actions passées et potentielles futures mises en œuvre sur Plourhan, en lien avec la concentration en nitrates de l'eau du captage.

Le volet 3 « Évaluation des bénéfices environnementaux de la préservation » identifie, caractérise et quantifie la valeur économique des bénéfices environnementaux générés par les écosystèmes présents sur le PPC de la Ville Héllio.

Brièvement, la réalisation d'entretiens auprès d'une douzaine d'acteurs locaux (élus, collectivités, chambre d'agriculture, centre régional de la propriété forestière, fédération départementale des chasseurs, centre d'étude et de valorisation des algues, etc.) ont permis d'identifier et de quantifier sept services écosystémiques présents sur le PCC de la Ville Héllio :

- deux services d'approvisionnement : la production de bois et la production agricole ;
- trois services de régulation : le stockage et la séquestration du carbone, la régulation du cycle de l'eau et la réduction des algues vertes ;
- et deux services culturels liés aux activités récréatives : la chasse et le cyclisme.

L'Illustration 92 présente l'évolution de la valeur économique des bénéfices fournis par ces sept services écosystémiques avant et après la mise en œuvre d'actions de reconquête de la qualité de l'eau sur le PPC. La situation « avant » correspond à la situation qui prévalait en 1991 et la situation « après » correspond à l'année 2015. Chaque service est valorisé en €₂₀₁₅, en considérant les prix (tonne de CO2, stère de bois de chauffage, etc.) et les usages (fréquentation du circuit VTT, mortalité des arbres, OTEX des exploitants agricoles, etc.) de 2015. Seule l'occupation du sol est considérée évoluer entre 1991 et 2015. Les résultats montrent qu'outre le vélo, dont le linéaire et la fréquentation ne sont pas supposés avoir évolué avec la mise en œuvre des actions de reconquête, et la production agricole dont la valeur économique a diminué de 36 % du fait de la moindre valeur ajoutée générée par les prairies par rapport aux grandes cultures et aux légumes majoritairement cultivés en 1991, la valeur économique des cinq autres services écosystémiques a considérablement augmenté avec la reconquête. En particulier, la valeur des bénéfices associés à la séquestration et au stockage de carbone a triplé sur la période.



Illustration 92 : Évolution de la valeur économique par service écosystémique entre 1991 et 2015 pour le site de Plourhan.

Alors que la reconquête de la qualité des eaux souterraines peut être difficile à justifier auprès des acteurs socio-économiques, puisqu'elle implique des coûts immédiats pour des bénéfices futurs parfois incertains, ces résultats illustrent que le maintien d'écosystèmes compatibles avec la reconquête de la qualité de l'eau génère dès aujourd'hui – et garantit sur le long terme – des co-bénéfices environnementaux non négligeables à l'échelle d'un territoire, pour toute une diversité de bénéficiaires.

5.2. TERRITOIRE DE PENTVERT

L'évaluation menée sur le territoire de Pentvert couvre deux volets. Elle s'est déroulée en trois principales étapes (Illustration 93):

- le volet 1 (étape ①) a consisté à mener une analyse historique des actions engagées depuis la création du forage et une évaluation des coûts associés, à partir de la consultation de documents techniques et la réalisation d'entretiens début 2017 auprès d'une dizaine d'acteurs impliqués sur le territoire de Pentvert ;
- le volet 2 s'est déroulé en deux étapes :
 - dans un second temps (étape ②), un atelier d'une demi-journée a réuni 13 acteurs impliqués sur le territoire de Pentvert en septembre 2017 afin de (i) définir l'objectif de scénarios d'action ; (ii) proposer et décrire les actions techniques à simuler dans le cadre du projet POLDIF ; et (iii) proposer les critères potentiels à intégrer dans l'évaluation multicritères. La synthèse de cet atelier de travail et les retours des acteurs ont permis de construire cinq scénarios d'action à explorer,
 - l'étape

 a consisté à évaluer les scénarios d'action en termes de coût et d'efficacité. Deux types de scénarios d'action ont été analysés : les scénarios directement issus des résultats de l'atelier (3a) et des scénarios complémentaires exploratoires élaborés à partir des résultats de l'analyse coût-efficacité des précédents (3b). Un atelier de présentation et de mise en débat des résultats de l'évaluation a été organisé en avril 2019 auprès des acteurs sollicités à l'étape



Illustration 93 : Vue d'ensemble de la démarche appliquée au territoire de Pentvert.

Le volet 1 « Analyse historique des actions mises en œuvre » consiste à évaluer rétrospectivement le coût des actions de gestion.

L'Illustration 94 positionne dans le temps les différentes actions mises en œuvre sur le territoire de Pentvert, en parallèle de l'évolution des concentrations en nitrates dans le captage depuis sa création. Trois principaux types d'actions ont été mis en œuvre :

- les actions de reconquête de la qualité de l'eau basées sur des instruments contractuels (en rouge);
- les actions de reconquête réglementaires (en mauve) ;
- et les actions curatives mises en œuvre pas les services d'eau potable pour pouvoir continuer à distribuer une eau de bonne qualité (en bleu).



Illustration 94 : Historique des actions mises en œuvre sur Pentvert, en lien avec la concentration en nitrates de l'eau du captage.

D'après les données disponibles, le coût moyen annuel associé aux actions curatives et de reconquête liées à la pollution par les nitrates de l'eau du captage de Pentvert est estimé à 466 k€/an en moyenne sur la période 2004-2017, soit 0,30 €/m3 prélevé ou 160 €/ha/an. Le coût relatif aux actions de reconquête de la qualité représente 23 % de ce coût moyen annuel.



Illustration 95 : Estimation des coûts annuels de mise en œuvre des actions curatives et de reconquête de la qualité de l'eau sur la période 1980-2017.

L'Illustration 95 et l'Illustration 96 montrent la distribution des coûts dans le temps :

- absence de coûts dans la période « Laisser-faire » de 1980-1992, période pendant laquelle la qualité de l'eau se dégrade ;
- coûts associés aux actions curatives et de reconquête sur les périodes 1993-2001 puis 2002-2004 (C+R estimé entre 352 et 374 k€/an, soit 0,21 - 0,22 €/m3 prélevé ou 391 -416 €/ha/an) pendant lesquelles la concentration en nitrates continue d'augmenter puis se stabilise ;
- augmentation des coûts associés aux actions curatives et de reconquête (C+R estimé à 431 k€/an en moyenne, soit 0,30 €/m3 ou 160 €/ha/an) depuis 2004, période pendant laquelle on observe une diminution de la concentration en nitrates.

		1980-1992	1993-2001	2002-2004	2004-2017	
		"Laisser-faire"	Cur	uête		
CMA Reconquête	k€/an	-	41	18	98	
CMA Curatif	k€/an	-	333	333	333	
Total	k€/an	-	374	352	431	
Volume prélevé	Mm3/an	1,68*	1,68*	1,68*	1,45	
CMA Reconquête	€/m3	-	0,02	0,01	0,07	
CMA Curatif	€/m3	-	0,20	0,20	0,23	
Total	€/m3	-	0,22	0,21	0,30	
Superficie de l'AAC	ha	-	900	900	2 700	
CMA Reconquête	€/ha/an	-	45	20	36	
CMA Curatif	€/ha/an	-	370	370	123	
Total	€/ha/an	-	416	391	160	
*Les volumes prélevés sont connus sur la période 2004-2017. On fait ici l'hypothèse que les volumes prélevés avant 2004 sont en moyenne les même qu'en 2004 (1,680 Mm3).						

Illustration 96 : Synthèse des coûts associés aux actions mises en œuvre sur le territoire de Pentvert sur la période 1980-2017.

Malgré les actions mises en œuvre et décrites ci-dessus, les concentrations en nitrate dépassent encore aujourd'hui le seuil des 50 mg/l sur le captage de Pentvert. La simulation BICHE d'un scénario de type statu quo avec maintien des pratiques actuelles montre que celles-ci ne permettent pas de reconquérir durablement la qualité de l'eau du captage (Illustration 97). Face à cette situation, des scénarios potentiels d'action de reconquête de la qualité de l'eau sont envisagés et leur impact sur l'évolution des concentrations futures en nitrate est évalué.



Illustration 97 : Simulation de la concentration en nitrates future en cas de maintien des pratiques actuelles (statu quo).

Le volet 2 « Évaluation des coûts des scénarios d'action futurs » consiste à évaluer les coûts futurs nécessaires pour reconquérir durablement la qualité de l'eau du captage.

Les scénarios d'action de reconquête de la qualité de l'eau sur le captage de Pentvert ont été élaborés avec la participation des acteurs concernés.

Tout d'abord, un atelier de travail a été organisé en septembre 2017, avec pour objectif de faire des propositions de potentielles actions de reconquête de la qualité de l'eau du captage de Pentvert vis-à-vis des nitrates. Cet atelier de travail a rassemblé 13 acteurs impliqués sur le territoire, issus de la profession agricole, de la Chambre d'Agriculture de la Sarthe, du syndicat d'eau potable exploitant le captage de Pentvert, de la DDT, de l'ARS, du conseil départemental de la Sarthe, et de l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne. Les participants ont défini ensemble que l'objectif des actions devait être de « reconquérir durablement la qualité de l'eau du captage de Pentvert vis-à-vis des nitrates ».

Dans un premier temps, les acteurs ont participé à un brainstorming collectif sur les actions pouvant être envisagées. Ce travail collectif a permis d'identifier trois grands types d'action :

- implantation de nouvelles cultures ;
- modification des rotations et gestion des couverts ;
- modification des pratiques de fertilisation.

Dans un deuxième temps, les participants à l'atelier ont travaillé en trois sous-groupes, un par grand type d'action identifié, afin de proposer une description technique des actions envisagées et un taux de mise en œuvre associé.

Enfin, les trois sous-groupes ont restitué les résultats de leur travail devant l'ensemble des participants.

À l'issue de l'atelier, le BRGM a synthétisé les résultats de cette restitution dans des « Fiches Action », complétées par « Le point de vue du modélisateur », c'est-à-dire un éclairage technique sur la possibilité de simuler les différentes actions avec le modèle BICHE. Ces

Fiches Action sont présentées en Annexe du rapport BRGM/RP-69435-FR. Ces fiches ont ensuite été diffusées aux participants afin de recueillir leurs retours et compléments.

Suite à ces échanges, 5 scénarios d'action ont finalement été retenus, pouvant être simulés d'un point de vue technique avec le modèle BICHE. Il s'agit de :

Deux des scénarios retenus concernent les pratiques de fertilisation et d'interculture, tandis que les trois autres consistent en des modifications de l'assolement :

- scénario « Mise en place de couverts en interculture courte » ;
- scénario « Fractionnement de la fertilisation en 4 apports » ;
- scénario « Tournesol » ;
- scénario « Chanvre » ;
- scénario « Luzerne ».

L'impact de ces cinq scénarios d'action a ensuite été évalué, à la fois en termes d'efficacité et en termes de coût.

Le coût de la mise en œuvre des actions pour l'agriculture est évalué en termes de différentiel de marge semi-nette, entre les pratiques actuelles et le scénario d'action considéré. La marge semi-nette a été privilégiée plutôt que la marge brute car elle permet d'intégrer les frais spécifiques de récolte et de séchage, très variables entre les différentes cultures considérées. Elle permet également de prendre en compte les coûts additionnels associés à des modifications de pratiques (couverts, fractionnement) à assolement constant.

Le calcul de la marge semi-nette prend en compte les éléments suivants :

- produits :
 - rendements,
 - prix,
 - éventuelles aides couplées ;
- charges :
 - semis,
 - fertilisation,
 - phytosanitaires,
 - récolte,
 - autres coûts spécifiques à la culture (ex : séchage).

Le critère utilisé pour mesurer l'efficacité des actions est la différence de concentration en nitrates au niveau du captage par rapport au scénario laisser-faire. L'évolution des concentrations en nitrates est évaluée pour tous les scénarios en procédant à des simulations avec le modèle BICHE.

En complément de l'Illustration 98, l'Illustration 99 propose une représentation graphique synthétique du coût et de l'efficacité de chaque scénario d'action, avec le coût annuel en abscisses et en ordonnées l'efficacité calculée comme la réduction de la concentration en nitrates à l'horizon 2050 par rapport au scénario Laisser-faire. Ainsi, plus la pente est élevée, meilleur est le ratio coût-efficacité (action moins coûteuse et/ou plus efficace).

		Luzerne	Tournesol	Couverts courts	Chanvre	Fertilisation 4 apports
	Concentration moyenne à horizon 2050 (mg/l)	61	79	79	82	85
Efficacitá	Passage sous le seuil des 50 mg/l	non	non	non	non	non
Emcacite	Delta total par rapport au laisser-faire 2050 (mg/l)	- 25 mg/l	- 7 mg/l	- 7 mg/l	- 3 mg/l	- 1 mg/l
	Delta moyen annuel (mg/l/an)	- 0,77	- 0,23	- 0,23	- 0,08	- 0,02
Coût	Delta marge total sur le périmètre (€/an)	- 39 000	- 43 500	- 198 000	+ 33 000	- 17 500
Coût- Efficacité	€/mg/l/an	51 000	188 000	865 000	- 399 000	822 000

Illustration 98 : Efficacité, coût et coût-efficacité des cinq scénarios d'action, ordonnés par efficacité décroissante.

En termes d'efficacité, aucun scénario ne permet de repasser sous le seuil des 50 mg/l de nitrates à horizon 2050. Toutefois, le scénario luzerne se démarque comme étant le plus efficace.

En termes de coût moyen (Illustration 100 et Illustration 101), deux scénarios se démarquent. D'un côté, la mise en place de couverts en intercultures courtes apparait comme étant de loin la mesure la plus coûteuse. D'un autre côté, le scénario « Chanvre » est le seul présentant un bénéfice économique et non un coût.

Ainsi, globalement, deux scénarios se distinguent. Le scénario « Chanvre » est le seul scénario présentant un bénéfice économique, mais pour une très faible efficacité (82 mg/l à horizon 2050). Le scénario « Luzerne » présente l'efficacité la plus importante (61 mg/l à horizon 2050), pour un ordre de grandeur de coût modéré par rapport aux autres scénarios.



Illustration 99 : Coût-efficacité des cinq scénarios d'action testés sur le territoire de Pentvert.



Illustration 100 : Variation de marge semi-nette par hectare concerné par le scénario d'action, pour les différents scénarios. Le scénario « Luzerne » a trois composantes, étant donné que trois types de rotations sont allongées.



Illustration 101 : Variation de marge semi-nette totale annuelle sur l'ensemble du territoire, pour les différents scénarios.

L'étude a été complétée pour différents aspects (voir BRGM/RP-69435-FR). L'évaluation du coût moyen des actions a été réalisée pour des prix moyens. Afin de prendre en compte la variabilité des prix des produits agricoles, le coût des actions a été également évalué pour deux contextes de prix contrastés :

- « prix hauts » : on évalue le différentiel de marge semi-nette dans un contexte où les prix de vente de toutes les cultures seraient hauts ;
- « prix bas » : on évalue le différentiel de marge semi-nette dans un contexte où les prix de vente de toutes les cultures seraient bas.

Les résultats montrent une forte variabilité entre les situations « prix hauts » et « prix bas », en particulier pour le scénario « Luzerne ».

De plus, étant donné qu'aucun des cinq scénarios d'action retenus ne permettait de repasser sous le seuil des 50 mg/l de nitrates et donc d'atteindre l'objectif défini par le groupe de travail de « reconquérir durablement la qualité de l'eau du captage de Pentvert », le BRGM a proposé et simulé quelques scénarios exploratoires complémentaires¹¹, afin de fournir plus d'information aux acteurs locaux.

Tout d'abord, le système hydrologique semblant présenter une inertie importante, il a été décidé de simuler un scénario « tout en herbe », c'est-à-dire un arrêt total des activités de production agricole, remplacées par de la prairie (100% de la SAU). Le but de ce scénario est de renseigner quant à l'inertie du système en l'absence de tout apport de nitrates.

En outre, il a été décidé de simuler des scénarios d'action basés sur les scénarios d'action coconstruits par les acteurs mais avec un taux de mise en œuvre plus élevé. Les scénarios « Tournesol », « Chanvre » et « Luzerne » ont donc été repris, mais en doublant le taux de mise en œuvre, c'est-à-dire en doublant les surfaces de ces cultures dans l'assolement. Ces scénarios sont notés « Tournesol x2 » (30 % de la SAU), « Chanvre x2 » (20 % de la SAU) et « Luzerne x2 » (40 % de la SAU).

¹¹ Précisons que ces scénarios exploratoires sont théoriques et sont utilisés à des fins démonstratives d'efficacité. Leur possible mise en œuvre, par exemple vis-à-vis des rotations qui seraient à modifier, n'a pas été évaluée.

Il apparait que deux scénarios exploratoires permettent de repasser sous le seuil des 50 mg/l de nitrates d'ici 2050 :

- 100 % de la SAU en herbe (concentration inférieure à 50 mg/L à partir de 2032) ;
- 40 % de la SAU en luzerne (concentration inférieure à 50 mg/L à partir de 2044).

Le coût de ces deux scénarios a été estimé. Pour le scénario « Tout en herbe », on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de valorisation économique de l'herbe. Le coût total du scénario correspond donc à 100 % de la marge semi-nette de l'agriculture sur le territoire de Pentvert, soit 1,2 M€/an (Illustration 102).

Pour le scénario « Luzerne x2 » (40 % de la SAU en luzerne), les surfaces de luzerne à intégrer sont très conséquentes. On considère que la rotation « maïs / blé / culture de printemps / blé » est allongée sur l'ensemble de la sole qu'elle occupe, et la rotation « colza / blé / blé » est allongée sur 46 % de la SAU (). Étant donné les coûts par hectare calculés précédemment et le nombre d'hectares concernés par un allongement des rotations (Illustration 103), le coût total de ce scénario est de 81 000 €/an sur le territoire, soit 7 % de la marge semi-nette totale annuelle de l'agriculture sur le territoire.

Le scénario d'action « Luzerne x2 » est de loin le plus coût-efficace des deux scénarios.

Après une première étape d'analyse historique des actions engagées et une évaluation des coûts associés, une démarche de co-construction de scénarios d'action de reconquête de la qualité de l'eau sur le captage de Pentvert a été mise en œuvre. 13 acteurs impliqués sur le territoire de Pentvert ont contribué à construire cinq scénarios d'action à explorer. Ces scénarios d'action ont enfin été évalués en termes de coût et d'efficacité. À noter que deux types de scénarios d'action ont été analysés : les scénarios co-construits avec les acteurs, ainsi que et des scénarios complémentaires exploratoires élaborés à partir des résultats de l'analyse coût-efficacité des scénarios précédents.

Les résultats de l'évaluation montrent que seuls deux des scénarios d'action sont efficaces et permettent d'atteindre l'objectif fixé par le groupe de travail, à savoir « reconquérir durablement la qualité de l'eau vis-à-vis des nitrates ». Il s'agit des scénarios « Tout en herbe » et « Luzerne x2 » (i.e. 40 % de la SAU en luzerne). Le scénario « Tout en herbe » - dont le coût est estimé à 1,2 M€/an - présente cependant un mauvais ratio coût-efficacité, plus de huit fois supérieur à celui du scénario « Luzerne x2 ».

Le scénario « Luzerne x2 » est l'action avec le meilleur ratio coût-efficacité. Son coût de mise en œuvre est estimé à 81 000 €/an (avec une hypothèse de valorisation en luzerne fourrage). Le ratio coût-efficacité du scénario pourrait être encore plus élevé avec une valorisation en luzerne déshydratée. Cependant, le développement d'une filière de valorisation nécessite une superficie minimale pour être viable économiquement (superficie supérieure à 400 ha (Comité de développement du Velay Volcanique, 2010)). S'il n'est pas possible de mettre en place une filière luzerne déshydratée (superficie disponible insuffisante, difficulté d'implantation d'un site de déshydratation), l'alternative serait de cibler la mise en place de la luzerne sur les parcelles des secteurs les plus vulnérables, avec un débouché fourrage.

Ainsi, on identifie deux pistes d'action selon le périmètre retenu pour la mise en œuvre d'actions de reconquête de la qualité du captage de Pentvert :

 l'implantation de la luzerne avec le développement d'une filière de déshydratation. Il s'agit de l'action la plus coût-efficace. Son coût est évalué au maximum à 81 000 €/an (hypothèse de prix de vente fourrage). Elle nécessite cependant un grand périmètre de mise en œuvre. Elle permet la poursuite de la dynamique collective engagée sur le territoire, le maintien du tissu agricole, et le développement de l'emploi local ; - l'implantation de la luzerne avec une valorisation fourrage sur les secteurs où la vulnérabilité de la nappe est la plus forte vis-à-vis des nitrates. Son coût est évalué à environ 33 000 €/an. Le ratio coût-efficacité est moins bon qu'avec une valorisation en déshydratation, mais cette action permettrait de minimiser les superficies à convertir et le nombre d'exploitations concernées. Cependant, le ciblage des actions sur un zonage plus restreint que celui sur lequel des efforts de reconquête ont été mis en œuvre depuis plus de 10 ans constitue un risque important de rupture de la dynamique collective engagée sur la ZPAAC dans le passé.

Le coût moyen annuel de ces actions est du même ordre de grandeur que le CMA des actions de reconquête mises en œuvre sur la période 1993-2017 (70 k€/an en moyenne, cf. section Illustration 103), et devrait permettre d'après les simulations BICHE de reconquérir durablement la qualité de l'eau du captage à partir de 2043.



Illustration 102 : Actions passées et potentielles futures mises en œuvre sur Pentvert, en lien avec la concentration en nitrate de l'eau du captage.

Ainsi, la trajectoire d'évolution du territoire de Pentvert peut se décomposer de la manière suivante (Illustration 102) : après une phase de Laisser-faire d'une douzaine d'années (1981-1993), une phase de reconquête de la qualité de l'eau du captage se met en place, accompagnée d'actions curatives. D'après les résultats de simulation, cette phase de reconquête durera une cinquantaine d'années (1993-2043), pour laisser ensuite place à une phase de préservation. Les coûts associés à cette phase de reconquête ne sont pas négligeables, ils sont estimés à environ 400 k€/an en moyenne, pendant 50 ans (Illustration 103).
		"Laisser-faire"	Curatif + F	Reconquête		Préservation	
		1980-1992	1993-2017	2017-2043		2043	
				Min	Max	Min	Max
CMA Reconquête	k€/an	-	70	33	81	-	
CMA Curatif	k€/an	-	333	333	333		
CMA Préservation	k€/an	-	-	-	-	33	81
Total	k€/an	-	403	366	414	33	81
Volume prélevé	Mm3/an	1,68	1,57	1,06*	1,06*	1,06*	1,06*
CMA Reconquête	€/m3	-	0,04	0,03	0,08	-	-
CMA Curatif	€/m3	-	0,21	0,31	0,31	-	-
CMA Préservation	€/m3	-	-	-	-	0,03	0,08
Total	€/m3	-	0,26	0,35	0,39	0,03	0,08
Superficie de l'AAC	ha	-	2700	1150	2700	1150	2700
CMA Reconquête	€/ha/an	-	26	29	30	-	-
CMA Curatif	€/ha/an	-	123	123	290	-	-
CMA Préservation	€/ha/an	-	-	-	-	29	30
Total	€/ha/an	-	149	319	153	29	30
* nous faisans iai l'hypothèse d'un volume prélové qui rocte constant donuis 2015. Or							

* nous faisons ici l'hypothèse d'un volume prélevé qui reste constant depuis 2015. Or, d'après les échanges durant l'atelier d'avril 2019, il est très probable que les volumes prélevés diminuent fortement sur le long terme, du fait de la création de nouveaux forages et d'une usine de décarbonatation par le SIDPEP.

Illustration 103 : Synthèse des coûts associés aux actions mises en œuvre sur le territoire de Penvert sur la période 1980-2050 .

5.3. CONCLUSION DE L'APPROCHE ÉCONOMIQUE

Les travaux menés sur les territoires de Plourhan et de Pentvert ont permis de faire ressortir trois phases distinctes en termes de choix de protection des captages :

- une phase de Laisser-faire de 10 à 20 ans, pendant laquelle aucune action spécifique de protection des eaux souterraines n'est mise en œuvre, avec par conséquence une dégradation progressive de la qualité de l'eau des captages ;
- une phase de *Reconquête* de la qualité de l'eau avec mise en œuvre d'actions curatives étalée sur une période de 30 à 50 ans ;
- une phase de *Préservation*, une fois la qualité de l'eau du captage rétablie, pendant laquelle certains co-bénéfices peuvent apparaître.

Dans ces deux situations, l'évaluation économique couplée à des simulations BICHE a permis de mettre en évidence la « dette écologique » liée au choix du *Laisser-faire* pendant une période de temps plus ou moins longue. Cette dette s'est progressivement réduite par la mise en œuvre d'actions curatives et de reconquête de la qualité de l'eau coûteuses pour la collectivité dès le début des années 1990 :

- sur Plourhan, cette dette a déjà généré des coûts de 19 k€/an en moyenne sur la période 1992-2015, et les coûts restant à payer pour effacer la dette sont estimés à 28 k€/an (0,33 €/m³ prélevé) en moyenne pendant 10 ans (sur la période 2016-2025);
- sur Pentvert, la dette écologique a déjà généré des coûts de 403 k€/an en moyenne et les coûts restant à payer pour l'effacer sont estimés entre 366 et 414 k€/an (entre 0,35 et 0,39 €/m³ prélevé) en moyenne pendant 26 ans (sur la période 2018-2043). L'évaluation menée

sur Plourhan souligne également que la reconquête durable de la qualité des eaux souterraines peut générer toute une diversité de services écosystémiques, en plus du bénéfice pour l'usage AEP.

D'un point de vue méthodologique, la pertinence et la possible mise en œuvre d'une approche innovante couplant analyse économique, modélisation BICHE et participation des acteurs permettant d'évaluer la dette écologique de territoires à enjeu AEP ayant laissé se dégrader la qualité de l'eau de leur captage pendant une période plus ou moins longue sont démontrées. L'analyse historique a permis de mettre en évidence la diversité des actions engagées en réponse à la dégradation de la qualité de l'eau des captages, et les coûts associés. Le couplage de l'analyse économique et de la modélisation BICHE a permis d'identifier les actions permettant de reconquérir durablement la qualité de l'eau au moindre coût (analyse coût-efficacité), et d'estimer le temps et les coûts nécessaires pour effacer la dette écologique. Cette démarche peut être répliquée sur d'autres territoires à enjeu AEP.

Les résultats montrent des implications économiques et des temporalités très différentes sur les deux territoires, en lien avec leurs caractéristiques hydrogéologiques (temps de réponse plus ou moins longs des aquifères), les systèmes de production agricole et les choix historiques de protection des captages. Ces résultats ne sont donc pas transférables tels quels sur d'autres territoires.

6. Bilan et perspectives

Pollution diffuse des eaux souterraines : le constat à l'échelle nationale et à l'échelle du bassin Loire-Bretagne

La surveillance accrue de la qualité des eaux souterraines depuis plusieurs années a mis en évidence une contamination plus ou moins importante des aquifères par les nitrates et/ou les produits phytosanitaires à l'échelle nationale.

Le principal objectif initial fixé par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE - 2000/60/CE) est que les masses d'eau présentent d'ici 2015, (1ere échéance) un bon état quantitatif et qualitatif. La Directive impose ainsi aux États Membres non seulement de caractériser le niveau de la contamination des eaux souterraines mais aussi d'étudier les tendances d'évolution des concentrations des polluants. Les États Membres doivent également mettre en place un programme de mesures afin d'atteindre le bon état. À l'issue de la première caractérisation des masses d'eau souterraine en France, il apparaissait que pour 99 % des masses d'eau présentant un risque de non atteinte du bon état, les États Membres doivent être en mesure d'expliquer les raisons de ce constat et des demandes de dérogation de délai étayées doivent être réalisées.

L'état des lieux réalisé en 2013 sur le bassin Loire-Bretagne, montrait que 39 masses d'eau souterraines (sur les 143) présentaient un risque qualité de non-atteinte des objectifs à échéance 2021(seconde échéance) dont 37 vis-à-vis des nitrates (parmi lesquelles 18 ne respectaient pas les objectifs absence de tendance à la hausse des teneurs en nitrates - au titre du registre des zones protégées pour l'alimentation en eau potable) et 12 vis-à-vis des pesticides, ces deux paramètres étant les 2 seuls paramètres identifiés comme déclassants.

Dans le cadre de l'état des lieux 2019, la caractérisation des masses d'eau souterraine ainsi que la caractérisation des pressions significatives ont été réalisées afin de définir le risque de non atteinte des objectifs environnementaux de la DCE (RNAOE). L'évaluation de l'état chimique des masses d'eau souterraine pour la période 2011-2016 montre que 93 masses d'eau souterraine (soit 64 %) sont en bon état chimique. Les 53 masses d'eau en mauvais état chimique le sont pour 40 % à cause des nitrates seuls, 38 % à cause des nitrates et des pesticides, et 22 % à cause des pesticides seuls. *Les masses d'eau concernées pour ce risque de non atteinte du bon état chimique se situent principalement en domaine sédimentaire et sur le domaine de socle du massif armoricain*. L'évaluation du risque qualitatif a été réalisé vis-à-vis des nitrates et des phytosanitaires. Sur ces 48 masses d'eau souterraine en risque nitrates, 20 masses d'eau le sont aussi pour phytosanitaires. Sur ces 32 masses d'eau souterraine en risque phytosanitaires, 20 le sont aussi pour les nitrates.

La problématique de la qualité des eaux souterraines vis-à-vis des nitrates et des produits phytosanitaires reste donc *importante à l'échelle du bassin Loire-Bretagne*.

Le présent projet visait donc à apporter des éléments pour voir si il est possible :

- d'adapter les suivis pour juger de l'efficacité des programmes de mesures par des optimisations du monitoring et la mise en œuvre d'approches métrologiques innovantes (*e.g.* échantillonneurs passifs);
- d'améliorer les connaissances sur l'évolution probable des contaminations qui sont nécessaires pour la réalisation des états des lieux ;
- et de proposer des outils opérationnels de gestion.

Pour atteindre ces objectifs, une approche pluridisciplinaire a été entreprise à différentes échelles : de l'ensemble du bassin Loire-Bretagne à l'échelle de l'aire d'alimentation de captage en passant par des approches expérimentales de laboratoire. Concernant les aires d'alimentation de captages, deux sites ont été privilégiés. Il s'agit du secteur de Pentvert (Sarthe) et de Plourhan (Côtes-d'Armor). Ce choix repose sur plusieurs critères : sites déjà bien connus ayant fait partie d'une étude précédente (BRGM/RP-60280-FR), implication des acteurs locaux d'une manière générale et accord de participer à cette étude, caractéristiques contrastées tant du point de vue hydrogéologique (sédimentaire vs. socle) que agricole (grandes cultures vs. cultures légumières et mise en herbe) et actions de reconquête de la surface concernée). Enfin, il s'agit de bassins représentatifs du bassin Loire-Bretagne. Il ne s'agissait donc pas de focaliser sur ces sites en particulier mais de profiter des connaissances déjà acquises et du dynamisme local pour développer et tester de nouveaux outils.

Adapter les suivis de la qualité de l'eau

À l'échelle du bassin Loire-Bretagne, un travail sur **la sectorisation des masses d'eau** souterraines a été réalisé. Cette sectorisation est nécessaire à la fois pour conduire une réflexion autour des réseaux de surveillance DCE et pour réfléchir à leur gestion. La méthodologie déployée est différente selon le contexte hydrogéologique autrement dit selon la lithologie (monocouche, multicouche, alluvions, craie et calcaire). Ce travail a permis de constituer un système d'information géographique qui peut être utilisé tel quel ou servir de base à la poursuite des travaux de sectorisation au fur et à mesure que de nouvelles données de connaissance deviennent disponibles (par exemple, informations sur la pression). L'établissement d'un référentiel permet de distinguer des secteurs au sein de masses d'eau pour lesquels la gestion pourra être optimisée. Il a vocation à devenir l'unité spatiale de référence pour le rapportage au niveau de l'Europe.

Les données de base utiles à ce rapportage peuvent être d'une volumétrie importante (plusieurs milliers d'analyses), et sont diffusées dans des formats standardisés, dont l'utilisateur n'est pas nécessairement familier. De plus, un prétraitement des données brutes est nécessaire, en vue d'éliminer les erreurs résiduelles de la base Ades (erreurs d'unité, erreurs de bancarisation, etc.). Enfin, l'analyse statistique des données doit être réalisée en prenant en compte l'ensemble des caractéristiques du signal : type de distribution statistique des données, régularité des pas de temps d'acquisition, présence de données inférieures aux seuils de quantification/détection, etc.

La réalisation de ces étapes est facilitée par l'usage du plugin pour QGis Squalinet développé par le BRGM. Du fait des spécifications techniques du système d'information de l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne, un support à l'utilisation a été réalisé, comprenant notamment une installation des sources du plugin, et de ses dépendances, ainsi qu'une copie intégrale des données nécessaires aux analyses. À cela s'ajoute un travail de mise à jour des bases de données (copies locales à l'AELB) de manière à garder synchrone la base de donnée locale (copie) avec Ades, et des actions de support à l'utilisation et à la mise à jour.

À ce jour, les suivis réglementaires des masses d'eau souterraines s'appuient sur l'arrêté de surveillance du 7 août 2015. Il comporte des informations sur les méthodes ou principes d'échantillonnage, de traitement et d'analyse des échantillons mais aussi sur les densités minimales des sites, paramètres et fréquence pour le programme de surveillance de l'état chimique des eaux souterraines (analyse régulière, analyse photographique, analyse intermédiaire). Ce présent projet de recherche a permis d'évaluer la pertinence d'utiliser une méthode d'échantillonnage innovante (échantillonneurs intégratifs passifs) en eau souterraine et de mettre en évidence la présence de métabolites de substances actives de produits phytosanitaires qui ne sont pas aujourd'hui listés dans l'arrêté de 2015.

Dans le cas présent, les échantillonneurs intégratifs passifs retenus sont de type POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler équipé d'une phase réceptrice ici OASIS HLB), dont on sait qu'ils sont adaptés au type de composés visés à savoir des produits phytosanitaires et leurs métabolites (substances organiques hydrophiles avec 1 < log Kow < 3). Le suivi de la qualité de l'eau souterraine a été entrepris pendant plus de 2 années sur les sites de Plourhan et de Pentvert, à l'aide d'échantillonneurs passifs et d'analyses ponctuelles encadrant la pose et la dépose de l'échantillonneur passif. Pour les 2 sites, il apparait clairement que l'utilisation des échantillonneurs passifs a permis de mettre en évidence la présence de plus de composés qu'une analyse classique sur un échantillon ponctuel. La confrontation avec les taux d'échantillonnage disponibles dans la littérature ou obtenus en laboratoire par des expérimentations menées dans le cas de ce projet, montre qu'il s'agit plutôt de composés présents à faibles teneurs que de composés dont la présence dans le milieu est très sporadique. La mise en œuvre d'une phase de calibration en laboratoire a également permis de déterminer des valeurs de taux d'échantillonnage pour des métabolites pour lesquels aucune donnée n'était disponible dans la littérature. Il s'agit de métabolites très hydrophiles de la famille des chloroacétanilides dont la présence est avérée pour certains d'entre eux sur les 2 sites de référence et potentiellement présents sur de nombreux sites à l'échelle du bassin Loire-Bretagne, voire au niveau national. Précisons que certains sont inclus dans l'arrêté de 2015 (ESA-acétochlore, OXA acétochlore, ESA-alachlore, OXA-alachlore, ESA-métolachlore, OXA-métolachlore), d'autres non (ESA-dimethénamide, OXA-Diméthénamide, ESAdimétachlore, OXA-dimétachlore). Rappelons que les listes de substances de l'arrêté de 2015 constituent le socle minimal de substances à surveiller et que chaque bassin peut compléter cette surveillance en fonction des enjeux.

D'un point de vue qualitatif, la mise en œuvre a montré un intérêt sur les 2 sites. En revanche, l'approche (semi-)*quantitative* entreprise montre des résultats plus hétérogènes entre ces 2 sites. Cette approche vise, à partir des quantités accumulées dans l'échantillonneur et des taux d'échantillonnage (Rs), acquis en laboratoire ou disponibles dans la littérature, à estimer une concentration moyenne intégrée. Dans le cas du site de Pentvert pour lequel l'échantillonneur intégratif passif était placé près de la pompe, les résultats sont plus mitigés, sans doute du fait d'un changement important de vitesse de circulation d'eau près du POCIS au cours du temps.

Sur le site de Plourhan, la présence de piézomètres installés lors de la délimitation de l'aire d'alimentation de captage a permis d'une part d'illustrer la variabilité spatiale de qualité des eaux souterraines mais aussi de mettre une évidence (diagraphie chimique, prélèvements à différents niveaux) dans certains ouvrages même peu profonds, une stratification de la qualité de nappe. Outre la **variabilité temporelle** à considérer dans les interprétations d'évolution de la qualité d'eau, cela illustre la difficulté de sélectionner des points représentatifs pour la surveillance et la nécessité de déterminer et fixer des protocoles d'échantillonnage. Les approches couplées de géochimie, isotopie (N et O des nitrates), datation des eaux souterraines, prospection géologique et investigations géophysiques (tomographie de résistivité électrique) ont permis de préciser le fonctionnement hydrogéologique du site et **d'expliquer la variabilité spatiale de la qualité**, notamment vis-à-vis des nitrates.

Ainsi, l'approche menée avec les isotopes des nitrates (N et O) a permis de mettre clairement en évidence des processus de dénitrification dans quelques ouvrages de l'aire d'alimentation du captage. Un tel processus a été conforté par l'approche microbiologie et biologie moléculaire qui a mis en évidence la présence de gènes de fonction impliqués dans la dénitrification. D'autres ouvrages présentent des teneurs en nitrates faibles, voire en dessous de la limite de quantification, sans qu'un processus de dénitrification n'ait pour autant été mis en évidence, une autre hypothèse est donc nécessaire pour expliquer ces faibles teneurs dans ce bassin agricole. L'étude des temps de résidence moyens des eaux par l'analyse des gaz dissous CFCs, SF6 et gaz rares a permis de mettre en évidence localement la présence d'eaux anciennes, en particulier dans les ouvrages présentant une absence de nitrate. Il s'agit donc d'eaux qui n'ont jamais vu de nitrate. Un ouvrage présente même une eau très ancienne, présentant une température de recharge plus froide que la température moyenne actuelle du secteur, reflétant une eau datant probablement de la dernière période de glaciation (entre - 19 000 à -17 000 ans).

La présence d'eaux anciennes à très anciennes dans certains ouvrages de l'aire d'alimentation du captage, interroge quant à la structure du système aquifère à l'échelle de l'aire d'alimentation. Les investigations géologiques et géophysiques avec la réalisation de profils de tomographie électrique ont permis une amélioration du modèle structurel local en mettant en évidence un grand nombre de compartiments délimités par des failles, dont l'orientation a pu être affinée, mais aussi de montrer que la zone altérée a une épaisseur très variable à l'échelle de la zone d'étude. Ces nouvelles connaissances de la structure fine de la zone d'étude, ont ainsi permis de montrer que l'hydrosystème n'est pas homogène et que des compartiments « isolés » de la circulation souterraine générale existent pouvant ainsi expliquer la présence d'eaux résiduelles anciennes non impactées par l'activité agricole du bassin.

La mise en œuvre de l'approche géophysique sur le site de Plourhan a donné des résultats tout à fait probants pour contraindre le modèle géologique. À notre connaissance, elle est rarement mise en œuvre dans ce type de contexte ; une réflexion autour d'une utilisation plus systématique pourrait être engagée.

Améliorer les connaissances sur l'évolution probable des contaminations

Aujourd'hui, on sait qu'il reste difficile et particulièrement pour les eaux souterraines de faire le lien entre la pression et l'impact. Cette difficulté résulte de la méconnaissance des stocks et des temps de transfert dans la zone non saturée des nitrates et encore plus des produits phytosanitaires. Pour pallier à ces lacunes de connaissances, des carottages et sondages destructifs ont été entrepris sur les sites de Plourhan et Pentvert. La détermination des stocks de nitrate depuis le sol jusqu'au toit de la nappe a été réalisé sans problème pour ces 2 sites. Pour les produits phytosanitaires, malgré une évolution des méthodes analytiques au cours des dernières années, les résultats restent peu concluants ; il n'a pas été possible d'obtenir des profils verticaux de concentration des substances actives. Un effet matrice important impacte la limite de quantification sur les solides. De plus, s'agissant de secteurs agricoles avec des rotations (et pas des monocultures), les molécules ne sont pas appliquées systématiquement chaque année, réduisant ainsi les chances de les mettre en évidence vs. les nitrates qui sont utilisés chaque année (hors légumineuses). La bonne connaissance des pratiques agricoles sur les parcelles étudiées a permis d'estimer une vitesse de transfert des nitrates via la matrice. Pour le site de Pentvert, les estimations obtenues sont cohérentes avec les estimations obtenues lors d'une précédente étude (de l'ordre du mètre/an ; Rapport BRGM/RP-59464-FR).

Les expérimentations menées en laboratoire sur les carottes non remaniées (2 carottes calcaires issues du site de Pentvert, une carotte de type grès et pélites et une carotte de type amphibolite altérée issues du site de Plourhan) ont permis de caractériser dans un premier temps la remobilisation des solutés et dans un second temps, les effets retards du transfert des substances actives et métabolites (Diméthénamide-P, Métazachlore, S-Métolachlore, Atrazine et Chlortoluron ; *métabolites* : ESA-Diméthénamide, OXA-Diméthénamide, ESA-Métazachlore, OXA-Métazachlore, ESA- Métolachlore, OXA-Métazachlore, Deethylatrazine) liées aux interactions entre ces molécules et la matrice solide.

En ce qui concerne *la remobilisation des nitrates*, pour les 2 carottes calcaires¹² et la carotte de grès et pélites, les teneurs en nitrate baissent rapidement dans les 1ers percolats obtenus après injection d'une solution synthétique exempte de nitrate et de composition proche de celle de chacun des sites. Les teneurs sont inférieures à la limite de quantification après élution d'un volume cumulé proche d'un volume poral traduisant une interaction faible entre les nitrates et la matrice solide. Pour l'amphibolite, la cinétique est très différente avec une diminution des teneurs en nitrate suivie d'une augmentation, d'un pallier puis à nouveau d'une baisse. Le volume percolé cumulé pour obtenir des teneurs inférieures à la limite de quantification est plus important qu'un volume poral. Ces résultats suggèrent soit un biais expérimental soit une dispersivité importante dans la matrice ou encore des échanges limités entre eau mobile et eau immobile.

Pour chacune des colonnes, une analyse exhaustive pesticides et métabolites (similaire à l'analyse des échantillons d'eau des sites) a été effectuée dans les 1ers percolats lors de l'injection de l'eau synthétique contenant des iodures. Pour les 2 colonnes calcaires de Pentvert et la colonne « grès et pélites » de Plourhan aucune des molécules recherchées n'a été retrouvée. Pour la colonne « amphibolite », les 2 premiers percolats lors mise à saturation ont révélé la présence ESA-métazachlore (0.125 et 0.269 µg/L respectivement). Ces échantillons ont également révélé la présence de DEA (dééthylatrazine). Pour cette colonne « **amphibolite »**, on observe donc une **remobilisation de certaines molécules organiques**.

Pour compléter l'amélioration de la connaissance sur le transfert des molécules dans la zone non saturée (au-delà du sol), des solutions contenant différentes substances actives et métabolites (Pour les substances actives : diméthénamide-P, métazachlore, S-métolachlore, atrazine et chlortoluron ; pour les métabolites : ESA-diméthénamide, OXA-diméthénamide, ESA-métazachlore. OXA-métazachlore, ESA-métolachlore, OXA-métolachlore. dééthylatrazine) ainsi qu'un traceur de l'eau (bromure) ont été injectées dans chacune des 4 colonnes. Les courbes d'élution suivies permettent d'illustrer l'existence d'interactions entre la matrice solide (et particulièrement l'amphibolite) et les molécules organiques. La modélisation (via PHREEQC) de ces données expérimentales permet d'estimer un coefficient de retard entre l'eau et le soluté compris entre 1 (pas d'effet retard) à 22.5 (métolachlore/amphibolite). La caractérisation minérale des matériaux géologiques, la détermination des charges de surface de ces matériaux permettent de proposer différentes hypothèses quant aux interactions possibles. Les résultats obtenus ici montrent clairement que l'établissement du lien pression-impact pour les molécules organiques doit tenir compte de ce facteur retard et qu'ils ne sont transposables facilement et immédiatement à d'autres matériaux géologiques (ou molécules).

Outils opérationnels de gestion

En phase 2 de l'étude « Temps de transfert Loire-Bretagne » 3 bassins versants hydrogéologiques de petites tailles (< 50 km²) ont été sélectionnés afin de modéliser, grâce au modèle global BICHE développé par le BRGM, les transferts de nitrate vers les eaux souterraines. Il s'agit de bassins hydrogéologiques aux caractéristiques contrastées tant du point de vue de l'hydrogéologie : sédimentaire et socle, nappe présentant une inertie variable) que du point de vue de la pression agricole (élevage, grandes cultures). Après collecte des données sur les évolutions climatiques, agronomiques, hydrodynamiques et hydrochimiques, le modèle s'est avéré très pertinent pour décrire les processus de transfert des nitrates, identifier les types de réponses des différents hydrosystèmes aux changements de pratiques culturales et/ou d'assolement et de prédire les évolutions probables des concentrations en nitrates sous différents scénarii climatiques (BRGM/RP-60280-FR).

¹² Pour une des 2 carottes calcaires, un problème expérimental n'a pas permis de décrire finement la percolation dans les 1ers échantillons mais la cinétique est similaire à celle obtenue sur la 2nd carotte calcaire.

Au vu de ces résultats des questions se posaient quant à une potentielle utilisation du modèle sur d'autres sites. En effet, si les résultats obtenus sont encourageants, il convient de mentionner que les sites retenus avaient été sélectionnés car ils :

- avaient connu un changement majeur de pratiques agricoles (mise en jachère, boisement, ajustement fin des fertilisations) ;
- disposaient de données assez fines et extensives, ce qui peut représenter une situation assez exceptionnelle.

Avant d'envisager une utilisation plus généralisée de cet outil, il convenait donc de répondre à plusieurs questions qui ont été abordées dans cette étude :

- Le modèle peut-il être validé? En intégrant les données météorologiques et les informations sur les pratiques/occupation du sol de la période 2010-2015¹³, sans modifier les paramètres du calage précédent, les nouvelles simulations sont-elles comparables aux chroniques de nitrate observées depuis 2010 ?
- Le modèle peut-il être amélioré ? La prise en compte de chroniques de débit et/ou piézométriques plus longues permet-elle d'obtenir un meilleur calage du modèle ?
- Le modèle donnerait-il des résultats acceptables à partir de données moins précises ? La connaissance fine des assolements et des pratiques de fertilisation étant généralement partielle à l'échelle d'un bassin ou d'une aire de captage, l'utilisation de données plus globales (départementales voire régionales) est-elle envisageable et quel sera son impact sur la qualité de modélisation ?

Pour les 3 sites, les données d'entrée (pratiques agricoles, météorologie, …) ont été actualisées et le modèle a été repris en l'état c'est-à-dire avec les paramètres issus du calage précédent. Il ressort de cette confrontation que les trois modèles se comportent bien, parvenant à reproduire les tendances observées dans les 5 années sans modification des paramètres (en particulier pour le modèle de Montet-Chambon) tant du point hydrologique que des concentrations en nitrate dans la nappe. Cet exercice tient lieu de validation et *conforte l'utilisation du modèle en mode prédictif, lorsque le calage initial et la durée de simulation ont été jugés suffisants par le modélisateur*. L'utilisation du modèle peut ainsi être envisagée dans différents contextes hydrogéologiques et agricoles, sur des sites bien caractérisés.

En revanche, la connaissance relativement détaillée des sites, en particulier de leur historique d'occupation du sol, des quantités utilisées de fertilisants et des rendements des cultures sur ces bassins sur une période longue pourrait induire un biais. Pour savoir si un tel résultat aurait pu être obtenu à partir de données moins précises, de nouvelles modélisations ont été réalisées en prenant comme données d'entrée des données simplifiées ou « dégradées ». Ces données sont soit simplifiées dans leur calcul (scénario « simplification » portant essentiellement sur l'estimation de la fertilisation), soit dégradées pour reconstituer l'occupation du sol et les données associées (rendements et donc besoins en azote et fertilisation) en utilisant des sources de données largement disponibles à l'échelle du bassin Loire-Bretagne mais aussi à l'échelle nationale telles les statistiques agricoles communales, voire départementales.

Ces données (simplifiées ou dégradées) ont été ainsi introduites dans le modèle BICHE pour chacun des sites comme si elles constituaient les seules données disponibles (en faisant donc abstraction de la connaissance détaillée des sites). D'une manière générale, les simulations

¹³ Certaines actions locales d'animation se sont achevées en 2015, qui représente alors la dernière année disposant de données détaillées sur les pratiques obtenues par enquête.

sont très concordantes sur les données anciennes (avant 2000), excepté pour les premières années à Montet-Chambon car la période d'initialisation du modèle est différente (artéfact). Ensuite, la situation est différente selon les sites. Les données agricoles à l'échelle communale et départementale n'étant disponibles qu'à l'occasion de 5 enquêtes ponctuelles de 1970 à 2010 et pour des surfaces plus grandes que celle du seul bassin d'alimentation du captage, l'occupation du sol parait plus homogène au cours du temps que celle utilisée dans la simulation de référence, reflet de la réalité du site. Ainsi, pour le petit bassin de Plourhan, dont l'occupation du sol est bien différente à l'échelle du bassin (notamment du fait d'une politique du syndicat de favoriser les surfaces toujours en herbe) par rapport aux échelles communale et départementale, les simulations s'écartent légèrement des observations pour le scénario « statistiques communales » et plus franchement pour le scénario « statistiques départementales ». Le modèle perd de sa capacité prédictive. En revanche, pour les deux autres sites qui s'étendent sur plusieurs communes, l'occupation du sol estimée par les statistiques est plus proche de la simulation de référence reprenant la réalité du terrain, du moins dans les grandes tendances. L'optimisation permet d'obtenir des résultats acceptables avec ces données simplifiées et dégradées.

Il semble donc que la taille du bassin est déterminante, particulièrement dans les cas où des actions de gestion telles que des acquisitions foncières ont déjà été mises en œuvre sur une grande partie du bassin.

L'ensemble des résultats obtenus pour les trois sites a permis d'envisager l'utilisation du modèle sur deux nouveaux sites (Bonneval, craie du séno-turonien, grandes cultures dont céréales à paille représentant plus de 50 % de la SAU et Buzançais, jurassique supérieur, grandes cultures dont céréales à paille représentant presque 50 % de la SAU) pour lesquels des données simplifiées ont été utilisées pour la fertilisation et où l'évolution de l'occupation des sols est estimée à partir des bases de données statistiques agricoles (RGA et RPG). Les résultats confirment la possible utilisation du modèle sur des sites moins bien renseignés, dans différents contextes hydrogéologiques et de pression agricole.

Les travaux réalisés permettent **d'encadrer une utilisation opérationnelle du modèle BICHE** en complément à une application jusqu'à présent limitée à des projets sur des sites connus en détail. En complément, plusieurs méthodes ont été mises en œuvre sur un ou plusieurs sites pour juger de la sensibilité des paramètres sur les variables de sortie (principalement, la concentration en nitrate dans l'eau souterraine). Il s'agit de déterminer comment une variation du paramètre d'entrée se traduit sur la sortie du modèle.

En parallèle, des travaux d'évaluation économique ont été conduits sur les territoires de Pentvert et Plourhan. L'objectif général est d'éclairer les gestionnaires des territoires dont la ressource en eau est dégradée par les nitrates et utilisée pour l'alimentation en eau potable (AEP) sur les implications économiques passées et futures des différents choix possibles de reconquête de la qualité de la ressource en eau. L'évaluation porte sur une analyse de trajectoires d'évolution contrastées des territoires, considérant les coûts de la reconquête de la qualité et des actions curatives sur le long terme, ainsi que la diversité des bénéfices environnementaux associés à la protection.

Pour ces 2 territoires, l'évaluation économique couplée à des simulations à l'aide du modèle global BICHE a permis de mettre en évidence la « dette écologique » liée au choix du *Laisserfaire* pendant une période de temps plus ou moins longue.

Pour le territoire de Plourhan, les écosystèmes présents permettent de générer une diversité de services écosystémiques. Sept d'entre eux ont été évalués monétairement. Alors que la reconquête de la qualité des eaux souterraines peut être difficile à justifier auprès des acteurs socio-économiques, puisqu'elle implique des coûts immédiats pour des bénéfices futurs parfois incertains, ces résultats illustrent que le maintien d'écosystèmes compatibles avec la

reconquête de la qualité de l'eau génère dès aujourd'hui – et garantit sur le long terme – des co-bénéfices environnementaux non négligeables à l'échelle d'un territoire, pour toute une diversité de bénéficiaires.

Pour le territoire de Pentvert, la simulation BICHE des actions de reconquête actuelles montre que celles-ci ne suffiront pas à reconquérir durablement la qualité de l'eau du captage de Pentvert à une échelle de temps acceptable. Face à ce constat, une démarche de coconstruction de scénarios d'action de reconquête de la qualité de l'eau a été mise en œuvre avec une douzaine d'acteurs impliqués sur le territoire. Ainsi, un atelier avec les acteurs locaux a permis de i) définir et partager les objectifs de scénarios d'actions, i) les actions techniques à simuler à l'aide de BICHE et iii) proposer les critères d'évaluation. Après évaluation des scénarios d'action en terme de coûts et d'efficacité¹⁴, un atelier de présentation et de mise en débat des résultats de l'évaluation a été réalisé (avril 2019) auprès des acteurs précédemment sollicités.

Ces scénarios ont été évalués en termes de coût et d'efficacité. L'approche couplée évaluation de l'efficacité sur la qualité de l'eau souterraine et coûts économiques associés aux scénarios d'action est apparue comme une approche très puissante. D'une part, les échanges ont été constructifs et fructueux à la fois en amont (co-construction des scénarios) et à l'aval (débat des résultats). D'autre part, grâce aux éléments concrets de coûts et d'impact (même si bien évidemment ces 2 éléments pourraient être affinés et souffrent de quelques incertitudes e.g. évolution du climat dans les années à venir), les acteurs locaux ont pu mieux quantifier les efforts nécessaires et les coûts associés pour atteindre l'objectif qu'ils ont eux-mêmes défini. Ce projet n'avait pas vocation à aboutir à la finalisation d'un nouveau programme de mesures mais il a permis aux acteurs locaux de s'approprier les résultats. L'avenir dira si une suite aura été donnée.

Dans le cadre du projet, l'intérêt et la faisabilité de coupler les 2 approches ont clairement été démontrés, tant pour l'estimation de la dette écologique que pour l'évaluation coût-efficacité de scénarios d'actions. La déclinaison de la méthodologie à d'autres sites est donc tout à fait possible d'autant qu'à la lumière des tests de validation et de sensibilité du modèle effectués dans ce projet, il est possible d'envisager une utilisation du modèle sur des sites moins bien renseignés que les sites étudiés préalablement.

¹⁴ À l'issue du 1^{er} atelier, 5 scénarios d'action avaient été imaginés par les acteurs locaux. L'impact environnemental des scénarios co-construits s'étant révélé faible, une 2^{nde} série de scénarios a été testée (augmentation des surfaces concernées par les changements).

7. Bibliographie

Appelo CAJ, Postma D., (2005). Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema Publishers, Netherlands. 658 pp.

Aquilina, L., Vergnaud-Ayraud, V., Armandine Les Landes, A., Pauwels, H., Davy, Ph., Petelet-Giraud, E., Labasque, T., Roques, C., Chatton, E., Bour, O., Ben Maamar, S., Dufresne, A., Khaska, M., Le Gal La Salle, C., Barbecot, F., (2015). Impact of climate changes during the last 5 million years on groundwater in basement aquifers. Nature Scientific Reports, 5, 14132; doi: 10.1038/srep14132.

Arnaud L., Baran N., (2009)(. Détermination des vitesses de transfert de l'eau et des nitrates dans la zone non saturée de l'aquifère crayeux en Haute-Normandie. Rapport BRGM/RP-57828-FR

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

Baran N., Gourcy L., Lopez B., Bourgine B., Mardhel V., (2009). Transfert des nitrates à l'échelle du bassin Loire-Bretagne. Phase 1 : temps de transfert et typologie des aquifères. Rapport BRGM RP-54830-FR

Baran N., Gutierrez A., Lopez B., Surdyk N., Gourcy L., (2011). Transfert de nitrates à l'échelle du bassin d'alimentation de captages d'eau souterraine du bassin Loire-Bretagne : modélisation et datation. Rapport final BRGM/RP-60280-FR

Barthelemy, Y., Seguin, J.J. (2016) - Modélisation maillée des écoulements souterrains. Principes, démarche et recommandations. Rapport final. Version 2. BRGM/RP-62549-FR.

BEGR,()1985. Étude agro-pédologique- protection des captages de Brengolo et de la Ville-Hellio. 25p.

Berho C, Robert S., Togola A., Bruchet A, (2015). Calibration en pilote d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour le suivi des pesticides dans les eaux souterraines. BRGM/RP-64952-FR, rapport final

Berner-Kay, E.K., Berner, R.A., (1987). The Global Water Cycle Geochemistry and Environment. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 397 pp.

Blanc P., Lassin A., Piantone P., Azaroual M., Jacquemet N., Fabbri A., Gaucher E.C., (2012). Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. Applied Geochemistry 27: 2107-2116.

Bosetto, M., Arfaioli, P., Fusi, P., (1993). Interactions of alachlor with homoionic montmorillonites. Soil Sciences 155, 105-113.

Calligée, (2006). Étude hydrogéologique du site de la VIIe Héllio. Recherche en eau profonde. Suiv des travaux de forage. Intreprétation des essais de pompage. Commune de Plourhan (22). Rapport B06-222027C

Calligée, (2008). Suivi piézométrique (octobre 2006 à mars 2008). Détermination de l'aire d'alimentation Site de la ville Héllio. Commune de Plourhan. Rapport B06-22027 D rév3.

Chambre d'agriculture des Côtes-d'Armor (2014), Suivi agricole, Périmètre de la Ville Héllio, Communauté de Communes Sud Goëlo, Campagne 2014, octobre 2014.

Chiesi F., (2006). Protection des captages d'alimentation en eau potable. Impact des mesures agri-environnementales sur la qualité des eaux de la zone non saturée crayeuse en Champagne. Rapport Adequat Environnement. 53 p

Clark, I and Fritz, P., (1997). Environmental Isotopes in Hydrogeology. CRC Press LLC, New York, 328 p.

Comité de développement du Velay Volcanique, (2010). Dossier de candidature. Pôle d'Excellence Rurale. Bio'Luz du Velay (Saint-Paulien, 43). Déshydratation de luzerne par cogénération, un projet innovant, durable et intégré à l'environnement.

Commission européenne, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, Centre National pour l'Aménagement des Structures des Exploitations Agricoles, (2008)., Evaluation ex post du Plan de Développement Rural National, Soutien à l'agroenvironnement, Rapport d'évaluation, Décembre 2008.

CORPEN, (2009). Rapport d'étape de l'appui du CORPEN à l'appel à projets. Rapport d'étape CORPEN - "Aires de captage/Erosion/Zones Humides" 52p.

Desaulty A.M. et Petelet-Giraud E., (2018). Les outils isotopiques dans la compréhension des cycles des nutriments (N, P), des sources et des transferts des métaux (Pb, Zn, Cu, Ni) dans l'environnement. Rapport final. BRGM/RP-68565-FR

EI-Nahhal, Y., (2003). Adsorption mechanism of chloroacetanilide herbicides to modified montmorillonite. Journal of Environnemental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes 38(5), 591-604.

Geoscope, (1987). Reconnaissance géophysique par panneaux de résistivité. Site de Beaugouyen en Plourhan.

Geotomo Software Sdn Bhd, (2019). RES2DINVx64 ver. 4.09 with multi-core and 64-bit support.

Gourcy L., Pettenati M., Gutierrez A., Baran N., Brenot, A., Crouzet C., Lopez B., Winckel A., (2008). Impact sur la qualité de la ressource en eaux souterraines du surstockage dans la plaine alluviale de la Bassée. Rapport BRGM/RP-56695-FR

Hérivaux C., Neverre N., Grémont M., Surdyk N., (2019). Implications économiques de la reconquête de la qualité (nitrates) des eaux souterraines pour l'alimentation en eau potable. Rapport final. BRGM/RP-69435-FR

Kendall, C., (1998). Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: Isotope Tracers in catchment Hydrology (Eds C. Kendall & J.J. McDonnell), pp. 519–576. Elsevier, Amsterdam.

Kendall, C., Elliott, E.M, Wankel, S.D., (2007). Chapter 12: Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, Robert Michener and Kate Lajtha (editors), 2nd edition.

Li, H., Teppen, B.J., Laird, D.A., Johnston, C.F., Boyd, S.A., (2006). Effects of increasing potassium chloride and calcium chloride ionic strength on pesticide sorption by potassium- and calcium-smectite. Soil Science Society of America Journal 70, 1889-1895.

Liu, W., Gan, J., Papiernik, S.K., Yates, S.R., (2000). Structural influences in relative sorptivity of chloroacetanilide herbicides on soil. Journal of Agricultural and Food Chemistry 48, 4320-4325.

Liu, W., Gan, J., Yates, S.R., (2002). Influence of herbicide structure, clay acidity, and humic acid coating on acetanilide herbicide adsorption on homoionic clays. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50, 4003-4008.

Marescot, L., (2008). Imagerie électrique pour géologues : acquisition, traitement et interprétation.

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

Mengis, M., Schiff, S.L., Harris, M., et al., (1999). Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO3- elimination in a riparian zone. Ground Water, 37, 448–457.

Négrel, Ph., Guerrot, C., Millot, R., (2007). Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in France: influence of sources and hydrogeochemical implications. Isotopes Environ. Health Studies 43, 179–196.

Nennemann A., Mishael Y., et al., (2001). Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching. Applied clay science. 18: 265-275

Parkhurst D.L., Appelo CAJ, (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3_A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS 519p.

Pauwels, H., Foucher, J.-C., Kloppmann, W., (2000). Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes. Chemical Geology, 168, 307–324.

Pauwels, H., Kloppmann, W., Foucher, J.-C., Martelat, A., Fritsche, V., (1998). Field tracer test for denitrification in a pyrite-bearing schist aquifer. Appl. Geochem. 13(6), 767–778.

Prinn R. G., Weiss R.F., Fraser P.J. *et al.*, (2000). A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE, J. Geophys. Res., 105(D14), 17751-17792. Website: http://agage.mit.edu.

Prinn R. G., Weiss R.F., Krummel P.B *et al.*, (2016). The ALE / GAGE AGAGE Network, Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC), Oak Ridge National Laboratory (ORNL), U.S. Department of Energy (DOE).

Pusino, A., (1992). Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil. Pesticide Science 36, 283-286.

Robain, H., Bobachev, A., (2017). X2IPI : user manual.

Surdyk N., Gutierrez A, Thiery D., (2019). Transfert de nitrates à l'échelle du bassin d'alimentation de captages d'eau souterraine du bassin Loire-Bretagne : actualisation des modélisations et essais de simplification Rapport final. BRGM/RP-69118-FR

Torrents, A., Jayasundera, S., (1997). The sorption of nonionic pesticides onto clays and the influence of natural organic carbon. Chemosphere 35 (7), 1549-1565.

Visser, A., Broers, H.P., Bierkens, M.F., (2007). Dating degassed groundwater with 3H/3He. Water Resources Research 43.

Annexe 1

Évolutions temporelles des teneurs en produits phytosanitaires sur les sites de Plourhan et Pentvert







Annexe 2

Comparaison des résultats obtenus sur échantillon d'eau ponctuel et échantillonneurs intégratifs passifs



Site de Plourhan











Site de Pentvert









Annexe 3

Investigations par tomographie de résistivité électrique

La méthode d'imagerie géophysique dite ERT (*Electrical Resistivity Tomography* – Tomographie des résistivités électriques) permet de caractériser la répartition 2D des résistivités électriques du sous-sol. Le principe de la mesure repose sur l'injection d'un courant électrique dans le sol (couple d'électrodes A-B,Illustration 104) et la mesure de la différence de potentielle ainsi générée (couple d'électrode M-N).



Illustration 104 : Schéma de principe de la méthode ERT.

Les dispositifs de mesures sont constitués d'électrodes métalliques plantées dans le sol, reliés à des câbles eux-mêmes connectés à l'instrument de mesure. L'espace entre les électrodes (espace inter-électrode ou inter-trace) varie en fonction des profondeurs d'investigations à atteindre.

L'acquisition des profils électriques a eu lieu du 26 au 30 août 2019. Les profils d'acquisition ont été positionnés (coordonnées X, Y dans le système Lambert 93) grâce à un Trimble Geo7X associé à une antenne externe de type Tornado. Ce récepteur permet de capter les satellites GPS ainsi que les satellites GLONASS.

Les valeurs obtenues ont été corrigées en post-traitement, grâce au logiciel GPS Pathfinder® Office v5.85 et à l'aide des éphémérides la station du Réseau GNSS Permanent de l'IGN la plus proche (voir détail plus bas) :

- Station STBR à Saint-Brieuc, distante de 13 km de la zone d'étude.

Ce post-traitement permet d'aboutir à une précision en X, Y de l'ordre de 10 cm (dans les conditions optimales d'utilisation).



Illustration 105 : Carte de localisation des profils électriques (fond de carte : carte géologique harmonisée au 1/50 000 enrichie par les observations de terrain).

L'acquisition des tomographies électriques a été réalisée à l'aide d'un résistivimètre Syscal-Pro (Iris Instruments, France) connecté à 96 électrodes métalliques. Deux types de géométrie d'acquisition ont été utilisés en fonction des objectifs à atteindre :

- un espacement inter-électrode (ou inter-trace) de 10 m, soit une longueur propre de 950 m et une profondeur maximale d'investigation d'environ 170 m. Cette géométrie a été mise en œuvre pour préciser le contact entre les formations géologiques le long des deux profils parallèles PE1 et PE3. Le profil PE3 ne compte que 80 électrodes (soit une longueur de 790 m) en raison de i) l'impossibilité de traverser la route départementale D9 et ii) de la présence d'un roncier de plusieurs mètres de haut puis de cultures de blé au-delà de la route ;
- un espacement inter-électrode (ou inter-trace) de 5 m, soit une longueur propre de 475 m et une profondeur maximale d'investigation d'environ 85 m. Cette géométrie a été mise en œuvre sur PE2 afin d'obtenir une résolution plus fine qu'avec le dispositif précédent au niveau du champ captant.

Les électrodes ont été plantées après réalisation d'un avant-trou. Elles ont ensuite été arrosées d'eau salée (300 g/l) afin d'avoir un contact optimal avec le sol. Ceci a permis d'obtenir des résistances de prise de 0.5 à 2 kOhm, avec une valeur moyenne de 0.7 kOhm sur l'ensemble des profils.

Deux protocoles d'acquisition ont été mis en œuvre dans le cadre de cette étude. Un protocole correspond à un agencement géométrique des électrodes d'injection et de réception utilisées pour réaliser les mesures. Il en existe plusieurs, chacun présentant des avantages et des inconvénients, notamment en ce qui concerne l'amplitude du signal, la profondeur d'investigation et la résolution. Les deux protocoles utilisés sont (Illustration 106):

- le dipôle-dipôle (DD) : très sensibles aux variations latérales de résistivité, il permet de bien imager les discontinuités géologiques verticales. Mais son rapport signal/bruit décroit rapidement avec la profondeur, ce qui limite sa profondeur d'investigation ;
- le Wenner-Schlumberger reverse (WSR) : sensible aux variations verticales de résistivité, il est donc bien adapté à l'identification de discontinuités géologiques horizontales. De plus, sa profondeur d'investigation est bonne, du fait d'un rapport signal/bruit excellent. En revanche, il s'avère plus sensible aux effets latéraux (de part et d'autre de la ligne de mesure) et la résolution des niveaux de subsurface est moins bonne. Ce protocole, qui place les électrodes d'injection en position centrale dans le quadripôle de mesure permet de diviser le temps d'acquisition d'un facteur 4 par rapport à un dispositif Wenner-Schlumberger classique (électrodes d'injection en potion latérale).



Illustration 106 : Schéma des protocoles de mesure utilisés pour cette étude. L'agencement des électrodes en surface permet d'obtenir des données à des positions et profondeurs différentes permettant de construire une image 2D du sous-sol.

Pour tous les dispositifs et pour chaque protocole employé, les paramètres d'acquisition sont :

- Durée des créneaux d'injection : 0,5 s ;
- Nombre de cycle de mesures : 3 à 6 (3 si Q < 0,5 %, 6 si Q > 0,5 %) ;
- Déviation standard : Q < 0,5 % ;
- Tension d'injection : 400 V.

Les données brutes ont ensuite été traitées à l'aide des logiciels PROSYS (V03.13.06, IRIS Instrument) et X2ipi (Robain et Bobachev, 2017). Les paramètres de filtrage suivants ont été appliqués :

- Vmin ≥ 0.2 mV ;
- Imin ≥ 20 mA ;
- Q≤5%.

Ce filtrage a été complété par une élimination manuelle des points aberrants (éloignés de la tendance générale des mesures).

La topographie a été intégrée aux données à la suite des opérations de filtrage.

Les données ont ensuite été inversées avec le logiciel RES2DINV (v.4.9.3, Geotomo Software Sdn Bhd, 2019). A partir des données de résistivités apparentes mesurées, ce logiciel permet de reconstruire le modèle de distribution des résistivités électriques selon un processus itératif (Illustration 107).

D'après les formations géologiques présentes dans le secteur (Illustration 42), de forts contrastes de résistivités sont attendus entre les amphibolites et les grès. Une inversion suivant une régularisation de type « robuste » a donc été choisie, plus adaptée à ce type de contraste.



Illustration 107 : Schéma de principe de l'inversion des données électriques (d'après Marescot, 2008).

Un facteur d'amortissement isotrope a été retenu pour la modélisation afin de ne pas privilégier la mise en évidence de structures plutôt verticales/horizontales. Toutes les tomographies de résistivité ont été inversées avec les paramètres dont le détail est présenté plus bas.

Les illustrations suivantes présentent les coupes de distribution des résistivités électriques obtenues après inversion des données filtrées.



Illustration 108 : PE1 -: coupe de distribution des résistivités électriques.

Les valeurs de résistivité s'étendent de 1 à 4 000 ohm.m. Globalement, les profils PE1 (Illustration 108) et PE3 Illustration 109) montrent un gradient de résistivité d'ouest en est qui se traduit par :

- des terrains très résistants (ρ¹⁵ >500 ohm.m) de l'ouest jusqu'au centre (avant 690 m d'abscisse sur PE1 et 715 m d'abscisse sur PE3). Ces unités résistantes sont présentes sous une couverture peu résistante d'environ 10 m d'épaisseur ;
- des terrains peu résistants (100 < ρ < 400 ohm.m) ensuite (entre 690 et 765 m d'abscisse sur PE1 et entre 751 m et 815 m de distance sur PE3). Ces unités sont relativement homogènes depuis la surface vers la profondeur ;
- des terrains conducteurs à très conducteurs (ρ < 40 ohm.m) vers l'est. Sur PE1, cette unité conductrice est couverte de terrain peu résistants sur 10 m d'épaisseur en moyenne. Un nouvel ensemble peu résistant semble également apparaitre au-delà de 875 m d'abscisse sur PE1.

Sur PE1 (Illustration 108) un passage très conducteur des formations superficielles est identifié entre 600 et 680 m d'abscisses.



Illustration 109 : PE3 - coupe de distribution des résistivités électriques. L'encadré en pointillé représente l'emprise de la coupe PE2 (Illustration 110).

Le profil PE2 se superpose au profil PE3 dans sa partie orientale. Mis en œuvre pour affiner la caractérisation de l'agencement du bâti géologique au niveau du champ captant, sa profondeur d'investigation maximale est de 85-90 m.

 $^{^{15}\,\}rho$: symbole usuel de la résistivité électrique

Le même gradient ouest-est de résistivités électriques précédemment décrit est observé. Ce profil offre l'avantage de met en exergue les différentes interfaces électriques.



Illustration 110 : PE2 - coupe de distribution des résistivités électriques.

Caractéristiques de la station du réseau GNSS utilisée pour le post traitement des données GPS


Projet Poldif : qualité des eaux souterraines sur le bassin Loire-Bretagne

Début validit	é Finv	anuice		Jeux de co	ordonnées	
			Système		RGF93	
		en cours	Cartésiennes	х	Y	Z
				4228886.495 m	-203375.706 m	4754509.199 n
			Geographiques	Longitude	Latitude	Hauteur
17/10/2012	eno			02° 45' 12.05481" O	48° 30' 24.39088" N	150.036 m
			En projection (Lambert-93)	E	N	Altitude (IGN
				275397.401 m	6838422.900 m	100.69 m
			Hauteur d'antenne	0.0000 m	Statut de stabilité	Groupe : B
Installé le	Le tableau II Re Retirê le	ci-dessous, nformations écepteur	Équipeme prend uniquement en comp plus précises (numéro de si Marque et modèle	nt de la station te la marque et le modèle di trie. de firmware) veuillez Installée le R	is équipements. Pour avoir de consulter le logsheet . Antenne etirée le Marq	s ue et modèle
Installé le	Le tableau Ir Retiré le	ci-dessous, nformations écepteur	Équipeme orend uniquement en comp plus precises (numero de si Marque et modèle LEICA	nt de la station te la marque et le modèle de frie. de firmware) veuillez Instatlée le R	is équipements. Pour avoir de consulter le logsheet . Antenne etirée le Marq	\$ ue et modèle LEICA
Installé le	Le tableau It Retirê le en cours	ci-dessous nformations ècepteur	Équipeme prend uniquement en comp plus precises numéro de si Marque et modèle LEICA GR10	nt de la station te la marque et le modèle de de firmware	is équipements. Pour avoir de consulter le logsheet Antenne etirée le Marq n cours	s ue et modèle LEICA LEIAR10
Installé le 17/10/2012	Le tableau Ir Retiré le en cours Pho	ci-dessous, iformations ècepteur to du site	Équipeme prend uniquement en comp plus precises (numero de su Marque et modèle LEICA GR10	nt de la station te la marque et le modele de trice de firmware) veuillez Installée le R 17/10/2012 e	is équipements. Pour avoir de consulter le logsheet Antenne etirée le Marq n cours Photo de l'antenne	s ue et modèle LEICA LEIAR10

Paramètres d'inversion RES2DINV

Inversion settings Initial damping factor (0.01 to 1.00) 0.1000 Minimum damping factor (0.001 to 0.75) 0.0100 Local optimization option (0=No, 1=Yes) Convergence limit for relative change in RMS error in percent (0.1 to 20) 5.0000 Minimum change in RMS error for line search in percent (0.5 to 100) 0.5000 Number of iterations (1 to 30) Vertical to horizontal flatness filter ratio (0.25 to 4.0) 0.5000 Model for increase in thickness of layers(0=default 10%, 1=default 25%, 2=user defined) Number of nodes between adjacent electrodes (1, 2 or 4) Flatness filter type, Include smoothing of model resistivity (0=model changes only,1=directly on model) Reduce number of topographical data points? (0=No,1=Yes. Recommend leave at 0) 0 Carry out topography modeling? (0=No,1=Yes) Type of topography trend removal (0=Average,1=Least-squares,2=End to end) Type of Jacobian matrix calculation (0=Quasi-Newton, 1=Gauss-Newton, 2=Mixed) Increase of damping factor with depth (1.0 to 2.0) 1.0500 Type of topographical modeling (0=None, 1=No longer supported so do not use, 2=uniform distorted FEM, 3=underwater, 4=damped FEM, 5=FEM with inverse Swartz-Christoffel) Robust data constrain? (0=No, 1=Yes) Cutoff factor for data constrain (0.0001 to 0.1)) 0.0500 Robust model constrain? (0=No, 1=Yes) Cutoff factor for model constrain (0.0001 to 1.0) 0.0050 Allow number of model parameters to exceed data points? (0=No, 1=Yes) Use extended model? (0=No, 1=Yes) Reduce effect of side blocks? (0=No, 1=Slight, 2=Severe, 3=Very Severe) Type of mesh (0=Normal,1=Fine,2=Finest) Λ Optimise damping factor? (0=No, 1=Yes) Time-lapse inversion constrain (0=None,1&2=Smooth,3=Robust) 3 Type of time-lapse inversion method (0=Simultaneous,1=Sequential) Thickness of first layer (0.25 to 1.0) 0.5000 Factor to increase thickness layer with depth (1.0 to 1.25) 1.2000 USE FINITE ELEMENT METHOD (YES=1,NO=0) WIDTH OF BLOCKS (1=NORMAL WIDTH, 2=DOUBLE, 3=TRIPLE, 4=QUADRAPLE, 5=QUINTIPLE) MAKE SURE BLOCKS HAVE THE SAME WIDTH (YES=1,NO=0) RMS CONVERGENCE LIMIT (IN PERCENT) 0.100 USE LOGARITHM OF APPARENT RESISTIVITY (0=USE LOG OF APPARENT RESISTIVITY, 1=USE RESISTANCE VALUES, 2=USE APPARENT RESISTIVITY) 0 TYPE OF IP INVERSION METHOD (0=CONCURRENT,1=SEQUENTIAL) Λ PROCEED AUTOMATICALLY FOR SEQUENTIAL METHOD (1=YES,0=NO) 0 IP DAMPING FACTOR (0.01 to 1.0) 0.250 USE AUTOMATIC IP DAMPING FACTOR (YES=1,NO=0) CUTOFF FACTOR FOR BOREHOLE DATA (0.0005 to 0.02) 0.00010 TYPE OF CROSS-BOREHOLE MODEL (0=normal,1=halfsize) n LIMIT RESISTIVITY VALUES(0=No,1=Yes) 0

Upper limit factor (10-50) 50.000 Lower limit factor (0.02 to 0.1) 0.020 Type of reference resistivity (0=average,1=first iteration) 0 Model refinement (1.0=Normal,0.5=Half-width cells) 1.00 Combined Combined Marquardt and Occam inversion (0=Not used,1=used) 0 Type of optimisation method (0=Gauss-Newton,2=Incomplete GN) 2 Convergence limit for Incomplete Gauss-Newton method (0.005 to 0.05) 0.005 Use data compression with Incomplete Gauss-Newton (0=No,1=Yes) 0 Use reference model in inversion (0=No,1=Yes) Damping factor for reference model (0.0 to 1.0) 0.01000 Use fast method to calculate Jacobian matrix. (0=No,1=Yes) Use higher damping for first layer? (0=No,1=Yes) Extra damping factor for first layer (1.0 to 100.0) 10.00000 Type of finite-element method (0=Triangular,1=Trapezoidal elements) Factor to increase model depth range (1.0 to 5.0) 1.050 Reduce model variations near borehole (0=No, 1=Yes) 0 Factor to control the degree variations near the boreholes are reduced (2 to 100)

5.0 Factor to control variation of borehole damping factor with distance (0.5 to 5.0)

Factor to control variation of borehole damping factor with distance (0.5 to 5.0) 1.0

Floating electrodes survey inversion method (0=use fixed water layer, 1=Incorporate water layer into the model)

1

Annexe 4

Évolutions temporelles de l'occupation du sol à Plourhan

1992- 1995 : Données Chambre d'Agriculture des Côtes d'Armor 2009- 2016 : Registre Parcellaire Graphique







Annexe 5

Détermination des rendements d'extraction sur solides – méthode QuEChERS

L'applicabilité de la technique QuEChERS (méthode EN, réf 5982-5650) pour l'extraction de pesticides sur des solides géologiques a été testée à partir de 3 solides géologiques différents prélevés à l'affleurement à Plourhan ; un premier solide correspondant aux amphibolites de la Formation de Lanvollon, un second correspondant aux grès et pélites de la Formation de Binic, et un paragneiss aussi issu de la Formation de Binic. Les solides bruts ont été broyés et tamisés à < 2mm, puis 5 g ont été dopés avec 500 µL d'une solution mélange des pesticides PN1 pour atteindre un niveau de contamination dans les solides de 150 µg/kg. Immédiatement après le dopage, les sols ont été extraits par la méthode EN QuEChERS : agitation avec 8 mL de tampon KH₂PO₄ et 10 mL d'acétonitrile acidifié à l'acide formique (5%) (vortex pendant 3 sec), puis ajout de la poudre QuEChERS (sachets pré-pesés contenant 4g de MgSO4, 1g de NaCl, 1g de citrate de sodium et 0.5g de sesquihydrate de citrate disodique). Après agitation pendant 1 min (plaque d'agitation), les surnageants sont centrifugés (4000 rpm pendant 5 min) et la phase organique (environ 8 mL) est récupérée. Cette phase organique est ensuite évaporée sous flux d'azote jusqu'à un volume de reprise de 2 mL, qui est ensuite analysé en UPLC-MSMS. Un rendement d'extraction est calculé à partir de la concentration théorique et de la concentration analysée par UPLC-MSMS dans les extraits.

Une phase de purification par SPE est testée sur une série d'échantillons amphibolites. Après dopage, puis extraction suivant le protocole décrit ci-dessus, l'extrait organique de 8 mL (récupéré par réplicat) est placé dans un tube à centrifugation contenant 150 mg de PSA et 900 mg de MgSO4 (méthode SPE dispersive EN, référence 5982-5056). L'extrait organique subit ainsi une phase de purification par agitation pendant 1 min au vortex. L'extrait est ensuite centrifugé (4000 rpm pendant 5 min), et évaporé sous flux d'azote jusqu'à un volume final de 2 mL, qui est ensuite analysé en UPLC-MSMS.

L'existence ou non d'effets matrices sur l'analyse est recherchée à partir d'extrait de solides, dopés après extraction QuEChERS. L'extraction est réalisée en triplicat comme décrite plus haute (sans la phase de purification SPE). La concentration théorique en chaque composé est de 400 μ g/L dans l'extrait. Un rendement analytique est calculé à partir de la concentration théorique et de la concentration analysée par UPLC-MSMS dans les extraits.

Les rendements moyens d'extraction sont globalement dans la même gamme de valeurs pour les 3 solides géologiques testés, et compris entre 54 et 72% pour l'amphibolite, 60 et 78% pour le paragneiss et 59 et 79% pour le grès/pélite. Sur chaque solide, le plus faible rendement d'extraction est observé pour la cyanazine (Illustration 111).



Illustration 111 : Rendement d'extractions obtenues pour différentes substances actives et métabolites sur des materiaux géologiques collectés dans le secteur de Plourhan

Les mêmes tests ont été effectués sur les calcaires issus du site de Pentvert (Illustration 112).



Illustration 112 : Rendement analytique obtenus pour différentes molécules sur des solides collectés sur le site de Pentvert

Annexe 6

Modélisation des courbes d'élution obtenues expérimentalement (percolation sur carotte non remaniée)

L'Illustration 113 et l'Illustration 114 illustrent l'évolution des concentrations normalisées en pesticides en sortie de colonne en fonction du temps pour les expérimentations réalisées sur les matériaux de Plourhan (grès et pélites) et de Louvigny (calcaires), respectivement. Les résultats pour les métabolites sont présentés dans l'Illustration 115 et l'Illustration 116), respectivement



Projet Poldif : qualité des eaux souterraines sur le bassin Loire-Bretagne

Illustration 113 : Évolution de la concentration normalisée de 6 pesticides en sortie de la colonne en fonction du temps. Le matériel de sub-surface utilisé lors de cette expérimentation a été prélevé sur le site de Louvigny (calcaire). La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges représentent les données mesurées. Le trait noir symbolise les résultats de la simulation.





Illustration 114 : Évolution de la concentration normalisée de 6 pesticides en sortie de la colonne en fonction du temps. Le matériel de sub-surface utilisé lors de cette expérimentation a été prélevé sur le site de Plourhan (grès et pélites). La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges représentent les données mesurées. Le trait noir symbolise les résultats de la simulation.



Projet Poldif : qualité des eaux souterraines sur le bassin Loire-Bretagne

Illustration 115 : Évolution de la concentration normalisée de 7 métabolites en sortie de la colonne en fonction du temps. Le matériel de sub-surface utilisé lors de cette expérimentation a été prélevé sur le site de Louvigny (calcaire). La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges représentent les données mesurées. Le trait noir symbolise les résultats de la simulation.



Illustration 116 : Évolution de la concentration normalisée de 7 métabolites en sortie de la colonne en fonction du temps. Le matériel de sub-surface utilisé lors de cette expérimentation a été prélevé sur le site de Plourhan (grès et pélites). La concentration normalisée correspond à la concentration en sortie de colonne rapportée à la concentration dans la solution d'injection. Les points rouges représentent les données mesurées. Le trait noir symbolise les résultats de la simulation.



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