

DOCUMENT PUBLIC

*Contrat de plan Etat - Région Bretagne 1994 - 1998*  
*Programme : Bassins versants et transmission*  
*des pollutions au littoral*

*Dénitrification et transferts de nitrate :*  
*le bassin versant du Coët Dan*

H. Pauwels, J.L. Pinault,  
*avec la collaboration de W. Kloppmann, J.C. Foucher, A. Martelat,*  
P. Lachassagne, V. Fritsche et H. Talbo

décembre 1997  
R 39832



Mots clés : Dénitrification, Analyse spectrale, Modélisation inverse, Pyrite, Fer ferreux, Cinétique, Transferts de polluant, Coët Dan, Bretagne.

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

Pauwels H., Pinault J.L. avec la collaboration de Kloppmann W., Foucher J.C., Martelat A., Lachassagne P., Fritsche V. et Talbo H. (1997) - Contrat de plan Etat-Région Bretagne 1994-1998. Programme Bassins versants et transmission des pollutions au littoral. Dénitrification et transferts de nitrate : le bassin versant du Coët Dan. Rap. BRGM R 39832, 29 p., 12 fig., 1 tabl.

© BRGM, 1997, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

Ce rapport établit la synthèse des travaux de la 3<sup>ème</sup> année du programme "Bassin versant et transmission des pollutions au littoral" du contrat de plan Etat-Région Bretagne, réalisés par le BRGM et financés par la Direction de la Recherche du BRGM, la Région Bretagne et le ministère de l'Environnement.

Les eaux de l'aquifère du bassin du Coët Dan (Morbihan) présentent des concentrations très variables en nitrate depuis moins de 0,1 mg/l jusqu'à 200 mg/l. Ces variations ont en partie été expliquées par des processus naturels de dénitrification.

Une interprétation quantitative des données (débit, flux de nitrate et de sulfate) recueillies par le Cémagref à la station de jaugeage du Coët Dan située à l'exutoire du bassin versant a été réalisée par modélisation inverse du bassin à partir des séries temporelles pluies, débits, flux de nitrate et de sulfate à l'exutoire. Elle montre qu'à l'échelle du bassin versant du Coët Dan, la part d'eau dénitrifiée arrivant au cours d'eau représente 19 % de l'apport souterrain.

L'interprétation du test de traçage aux nitrates réalisé en 1995 entre 2 forages montre que la dénitrification est induite non seulement grâce à l'oxydation des pyrites (minéral dont la composition chimique est  $\text{FeS}_2$ ) et de la matière organique, mais également du fer dissous dans l'eau (sous forme ferreux). Le test montre également que le processus de dénitrification dans la nappe est un processus rapide. Lorsqu'une eau chargée en nitrate pénètre dans la partie fissurée de l'aquifère, les concentrations en nitrate chutent de moitié après 2 à 8 jours selon la taille des fissures (fractures) dans lesquelles cette eau circule.

Le suivi de la composition chimique de l'eau dans les premiers mètres de l'aquifère (1 à 4 m) a été entrepris en 1995 avec un prélèvement tous les deux jours. Ce suivi concerne une partie de l'aquifère où la dénitrification n'est pas active. Depuis janvier 1997, des prélèvements sont réalisés avec la même fréquence dans un ouvrage permettant de capter des eaux entre 7 et 15 m de profondeur, c'est-à-dire dans une partie de l'aquifère où la dénitrification est active. Ce suivi permettra de mieux appréhender les échanges entre les zones dénitrifiantes et non-dénitrifiantes de l'aquifère.

## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>1. Modélisation des mécanismes affectant le transport des nitrates et la dénitrification par méthode inverse.....</b>	<b>9</b>
1.1. Méthode de débit.....	9
1.2. Le modèle pour les flux de nitrate et de sulfate.....	10
1.3. Nature du débit .....	10
1.4. Analyse des réponses impulsionnelles .....	12
1.5. Reconstitution de l'hydrogramme à partir des réponses impulsionnelles des flux de nitrate et sulfate .....	14
<b>2. Etude de la dénitrification par traçage artificiel entre deux forages.....</b>	<b>15</b>
2.1. Description du test.....	15
2.2. Résultats .....	16
<b>3. Suivi des teneurs en nitrate dans l'aquifère .....</b>	<b>23</b>
3.1. Procédure.....	23
3.2. Résultats .....	23
<b>Conclusion.....</b>	<b>27</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>29</b>

## Liste des illustrations

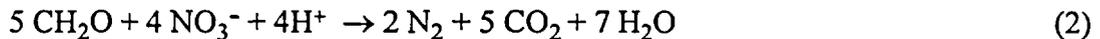
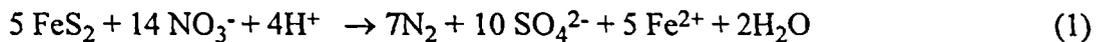
Fig. 1A - Débit observé et modélisé.....	11
Fig. 1B - Transformée de Fourier du seuil de pluie efficace.....	11
Fig. 1C - Transformée de Fourier de la surface relative du bassin induisant l'écoulement rapide. ....	11
Fig. 2 - Réponses impulsionnelles normalisées du débit et des flux de NO <sub>3</sub> et SO <sub>4</sub> à une pluie efficace. A : composante lente ; B : composante rapide ; C : hydrogramme calculé à partir des débits et hydrogramme reconstitué = 0.19 x SO <sub>4</sub> +0.81 x NO <sub>3</sub> . ....	13
Fig. 3 - Représentation schématique du test de traçage entre F1 et DNS1.....	15
Fig. 4 - Concentration en bromures dans le puits de production DNS1 après la première injection de Na Br dans F1. ....	16
Fig. 5 - Courbe de restitution des bromures et des nitrates dans DNS1 et courbes analytiques modélisée avec CATTI.....	18
Fig. 6 - Représentation schématique de l'aquifère à double perméabilité : cinétique de dénitrification. ....	19
Fig. 7 - Log C/Co en fonction du temps.....	20
Fig. 8 - Représentation schématique de l'évolution de la teneur en NO <sub>3</sub> au cours de la dénitrification d'une eau contenant initialement 100 mg/l de NO <sub>3</sub> . ....	20
Fig. 9 - Composition chimique des échantillons prélevés dans DNS1 au cours du test de traçage.....	22
Fig. 10 - Evolution des teneurs en NO <sub>3</sub> au cours du temps..... a : eaux prélevées dans DNS4 (1-4 m) ; b : eaux du ruisseau. Données Cémagref	24
Fig. 11 - Evolution des teneurs en SO <sub>4</sub> du cours du temps dans DNS4 (1-4 m).....	25
Fig. 12 - Evolution des teneurs en NO <sub>3</sub> et SO <sub>4</sub> au cours du temps dans le forage DNS3 (7-15 m). ....	26
Tabl. 1 - Identification bactérienne dans deux échantillons de DNS1 prélevés au cours du test de traçage.....	21



## Introduction

L'aquifère du bassin versant du Coët Dan (Morbihan) est caractérisé par des teneurs très variables en nitrate pouvant atteindre 200 mg/l. Cette pollution nitratée importante est due à l'activité agricole (élevage et culture) intense qui s'y est développée. Ce bassin est situé sur des schistes protérozoïques (530 Ma) dont les premiers mètres sont constitués de schiste altéré, d'alluvions et de colluvions. Les teneurs en nitrate sont très élevées dans la partie supérieure de l'aquifère qui est un compartiment à porosité d'interstices. En dessous, dans la partie fissurée de l'aquifère, les teneurs en nitrate chutent jusqu'à devenir nulles.

Les études précédentes (Pauwels *et al.*, 1996) ont montré que la diminution des teneurs en nitrate concomitante à la croissance des teneurs en  $\text{SO}_4$  et en  $\text{CO}_2$  s'explique en partie par des réactions de dénitrification faisant intervenir le carbone organique dissous et la pyrite disséminée dans la roche. Les deux réactions s'écrivent :



Ces réactions contribuent à une meilleure qualité des eaux souterraines, mais également des eaux de surface, puisque les aquifères contribuent au régime des cours d'eau. Pour une meilleure appréhension des paramètres fixant la qualité des eaux de surface qui transfèrent jusqu'au littoral, il est important de connaître les processus de dénitrification en aquifère (longévité du processus, cinétiques des réactions...) ainsi que les mécanismes qui règlent les transferts de la pollution depuis et vers l'aquifère.

Plusieurs points sont abordés dans ce rapport qui établit la synthèse des travaux de la 3<sup>ème</sup> année du programme "Bassin versant et transmission des pollutions au littoral" du contrat de plan Etat-Région Bretagne, réalisés par le BRGM et financés par la Direction de la Recherche du BRGM, la Région Bretagne et le ministère de l'Environnement. Il traite des travaux de modélisation menés pour évaluer les relations entre d'une part les eaux chargées en nitrates et les eaux dénitrifiées de l'aquifère, et d'autre part la rivière. Il traite également du processus de dénitrification, de sa cinétique et des réactions secondaires qu'il engendre, cette étude étant basée sur un test de traçage artificiel entre deux forages. Enfin, il aborde les travaux mis en oeuvre pour étudier les relations entre le compartiment pollué en nitrates et le compartiment où se produit la dénitrification.



# 1. Modélisation des mécanismes affectant le transport des nitrates et la dénitrification par méthode inverse

Une interprétation quantitative des débits à l'exutoire du bassin, ainsi que des flux de nitrate et de sulfate a été réalisée par modélisation inverse (Pinault *et al.*, 1997).

L'ensemble des données de débit, nitrate et sulfate a été recueilli par le Cémagref.

## 1.1. MODELE DE DEBIT

Le débit d'eau à l'exutoire du Coët Dan  $D(t)$  résulte de deux composantes : l'écoulement superficiel et la contribution de la nappe. Ces deux composantes peuvent être distinguées à partir de leur réponse impulsionnelle à une pluie : l'hydrogramme unitaire produit par les écoulements de surface décroît rapidement, alors que la contribution de la nappe souterraine induit une décroissance beaucoup plus lente. La séparation de l'hydrogramme unitaire en deux composantes du débit, la composante rapide et la composante lente mène à la formulation suivante :

$$D(t_i) = S. [\Gamma_l * P_l + \Gamma_r * P_r](t_i) \quad (3)$$

où  $S$  est la surface du bassin. La pluie  $P(t_i)$  se divise également en 3 fractions :

$P_f$  la fraction qui permet la recharge du sol,

$P_l$  la fraction qui transite par l'aquifère : celle qui induit la composante lente de l'écoulement,

$P_r$  la fraction qui rejoint rapidement la rivière : celle qui induit la composante rapide de l'écoulement.

La pluie s'exprime alors par la relation :

$$P(t_i) = P_f(t_i) + P_l(t_i) + P_r(t_i) \quad (4)$$

$\Gamma_l$  et  $\Gamma_r$  sont les réponses impulsionnelles normalisées (de surface unitaire), elles correspondent respectivement à la composante lente et à la composante rapide de l'écoulement.

La fraction de pluie  $P_f$  qui permet la recharge du sol est exprimée au moyen du seuil de pluie efficace ( $\Omega(I)$ ) qui dépend de l'évapotranspiration, de la réserve d'eau dans le sol et de la végétation.

La surface du bassin est divisée en deux parties,  $\alpha(t_i)$  est alors la fraction responsable de la génération d'un flux superficiel, elle dépend de la végétation et de la réserve en eau du sol. La surface du bassin responsable de la génération d'un flux rapide s'exprime alors par  $\alpha(t_i)$ . S et celle responsable de l'infiltration s'exprime par  $(\alpha(t_i)-1) \cdot S$ .

Les fonctions déterminées par modélisation inverse sont alors les réponses impulsionnelles  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_r$ , le seuil de pluie efficace  $\Omega(I)$  et la surface relative  $\alpha(t_i)$  engendrant un flux rapide. Le calcul se fait par itérations : tout d'abord les valeurs de  $\Omega$  et  $\alpha$  sont initialisées, le calcul porte alors sur  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_r$  qui permettent d'atteindre de nouvelles valeurs de  $\Omega$  et  $\alpha$ .

## 1.2. LE MODELE POUR LES FLUX DE NITRATE ET DE SULFATE

Les calculs effectués à partir des flux de nitrate et de sulfate à l'exutoire du bassin sont similaires aux précédents. La pluie est décomposée en 3 composantes :

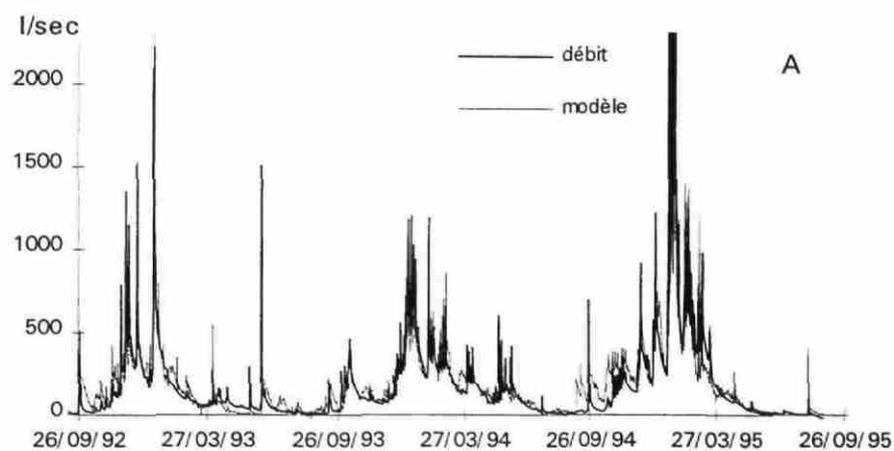
$$P(t_i).c = P_b(t_i) \cdot c + P_l(t_i) \cdot c_l(t_i) + P_r(t_i) \cdot c_r(t_i) \quad (5)$$

où  $c$  est la concentration moyenne en nitrate ou en sulfate à l'exutoire du bassin,  $c_l$  et  $c_r$  sont respectivement les concentrations dans les composantes lentes et rapides du débit. Ces concentrations varient au cours de l'année, à cause par exemple du stockage dans les végétaux, de la minéralisation de la matière organique ou des apports (épandages). L'expression  $P_b(t_i)c$  représente la variation des entrées de nitrate ou de sulfate, directement reliées à la pluie efficace. Là encore, les différentes fonctions (réponses impulsionnelles lentes et rapides des flux de nitrate et de sulfate, le seuil de pluie efficace ainsi que la fraction de la surface générant l'écoulement rapide à l'exutoire sont calculés par modélisation inverse).

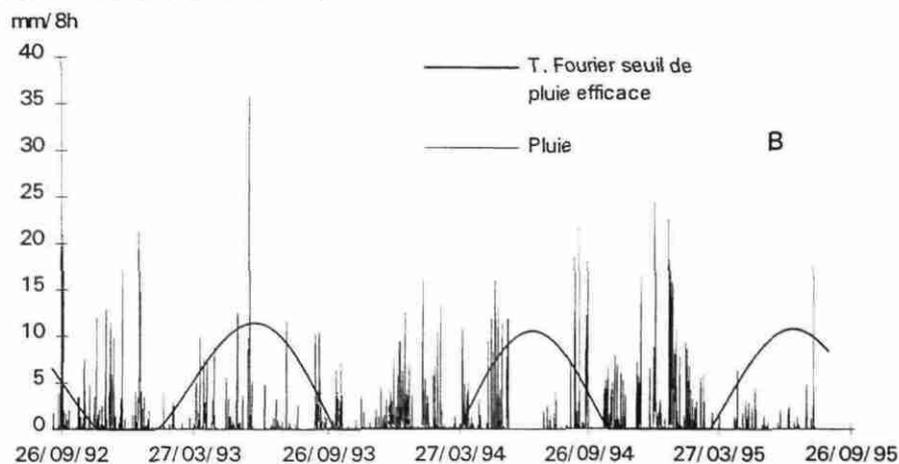
## 1.3. NATURE DU DEBIT

La figure 1 compare le débit mesuré à l'exutoire du bassin au débit calculé par le modèle. On note un très bon accord général entre les deux courbes. Les quelques divergences observées sont très probablement dues au manque de représentativité de l'échantillonnage des pluies : des variations à l'échelle du bassin peuvent dépasser 20 %. La figure 1b illustre la transformée de Fourier (ordre 3) du seuil de pluie efficace  $\Omega(t_i)$ . Ce seuil varie au cours de l'année, il atteint son maximum en été, l'infiltration est alors de 10 mm/8 h.

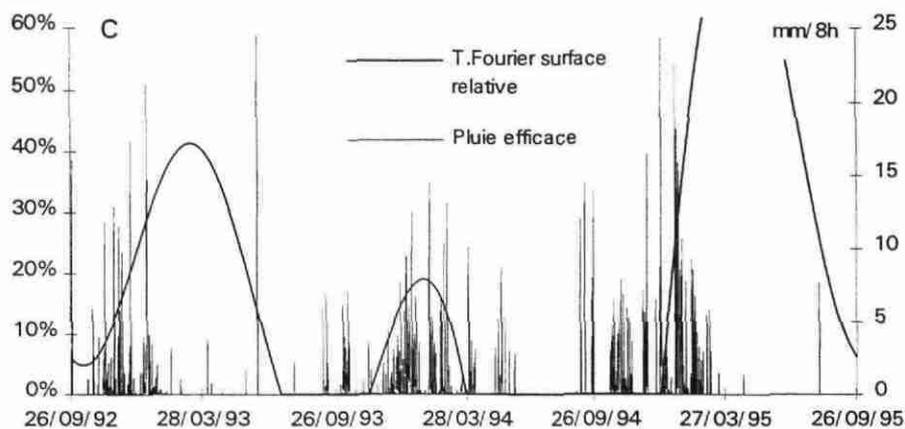
La transformée de Fourier (ordre 3) de  $\alpha(t_i)$ , la fraction de surface capable de générer un écoulement rapide est représentée sur la figure 1c. On voit clairement sur cette figure que la fraction est très variable d'une année à l'autre car elle est fortement dépendante de l'état de saturation des sols. Cette fraction augmente au cours de l'automne et atteint son maximum au printemps et peut dépasser 40 %.



**Fig. 1A - Débit observé et modélisé.**



**Fig. 1B - Transformée de Fourier du seuil de pluie efficace.**



**Fig. 1C - Transformée de Fourier de la surface relative du bassin induisant l'écoulement rapide.**

#### 1.4. ANALYSE DES REPONSES IMPULSIONNELLES

Les réponses impulsionnelles normalisées du débit, des nitrates et des sulfates à une pluie sont représentées sur la figure 2. La composante lente est illustrée sur la figure 2A alors que la réponse impulsionnelle de la composante rapide est illustrée sur la figure 2B, celle-ci est très courte et ne dure que deux jours après la pluie. Par contre, après une pluie la réponse de l'écoulement lent dure beaucoup plus longtemps. Puisque les réponses impulsionnelles sont normalisées, il est possible de comparer celles des flux d'éléments (nitrate ou sulfate) à celles du débit :

$\Gamma_{\text{fluxNO}_3}(t) = \Gamma_{\text{débit}}(t)$  c'est-à-dire lorsque les courbes de flux d'éléments et celle de débit sont confondues : la concentration en nitrate dans le ruisseau à ce moment est égale à la concentration moyenne.

$\Gamma_{\text{fluxNO}_3}(t) > \Gamma_{\text{débit}}(t)$  c'est-à-dire lorsque la courbe des nitrates est au-dessus de celle du débit : la concentration en nitrate est supérieure à la concentration moyenne, la contribution relative du compartiment supérieur chargé en  $\text{NO}_3$  est plus importante.

$\Gamma_{\text{fluxNO}_3}(t) < \Gamma_{\text{débit}}(t)$  c'est-à-dire lorsque la courbe des nitrates est en dessous de celle du débit : la concentration en nitrate est inférieure à la concentration moyenne ; la contribution relative du compartiment inférieur de l'aquifère est plus importante.

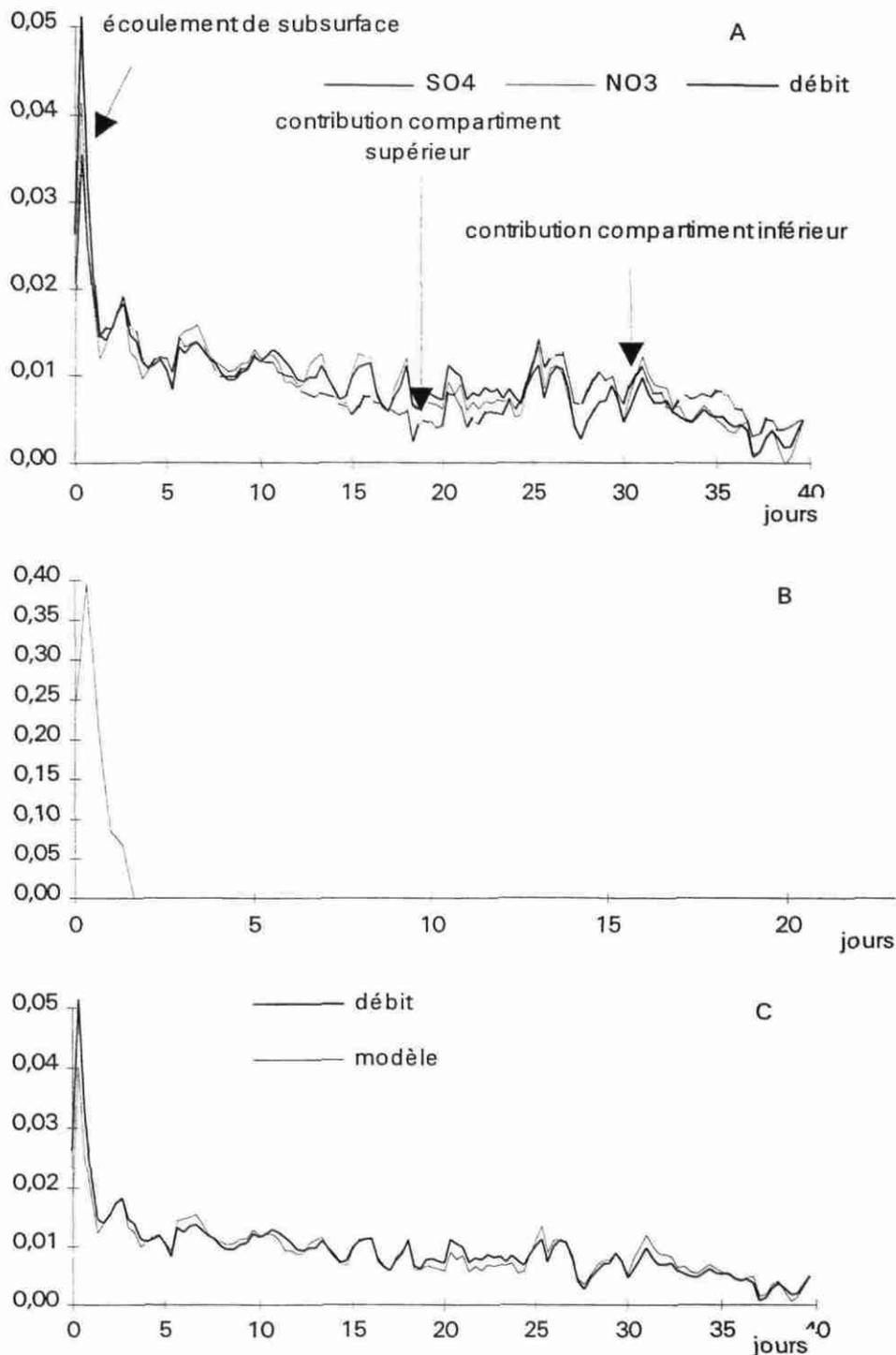
De même, puisque le compartiment où se produit la dénitrification est plus riche en  $\text{SO}_4$  que le compartiment sus-jacent :

$\Gamma_{\text{fluxSO}_4}(t) > \Gamma_{\text{débit}}(t)$  : la contribution relative du compartiment dénitrifiant est importante ;

$\Gamma_{\text{fluxSO}_4}(t) < \Gamma_{\text{débit}}(t)$  : la contribution relative du compartiment pollué en nitrate est importante.

Sur la figure 2A, on observe un pic juste après l'événement pluvieux qui est interprété par une séparation incomplète entre les composantes rapides et lentes, parce qu'une partie du flux rapide est reliée à la quantité d'eau infiltrée.

Deux à cinq jours après l'événement pluvieux, les teneurs en sulfate sont supérieures à la moyenne alors que celles de nitrate sont inférieures. A ce moment la contribution du compartiment dénitrifiant de l'aquifère doit être relativement importante. Puis, 5 à 13 jours après l'événement pluvieux, les teneurs en nitrate et sulfate sont proches de la moyenne, la contribution du compartiment supérieur a par conséquent augmenté. Entre 13 et 22 jours après l'événement pluvieux, la concentration en sulfate est inférieure à la concentration moyenne alors que celles en nitrate est plutôt située au-dessus. Durant cette période, la contribution du compartiment aquifère supérieur a continué de croître pour devenir relativement important. Après 22 jours, la situation s'inverse, les concentrations en sulfate augmentent et celles de nitrate diminuent, la contribution de la partie dénitrifiante de l'aquifère redevient relativement plus importante.



**Fig. 2 - Réponses impulsionnelles normalisées du débit et des flux de  $NO_3$  et  $SO_4$  à une pluie efficace.**

A : composante lente ; B : composante rapide ; C : hydrogramme unitaire du débit et hydrogramme reconstitué =  $0.19 \times SO_4 + 0.81 \times NO_3$

### **1.5. RECONSTITUTION DE L'HYDROGRAMME A PARTIR DES REPONSES IMPULSIONNELLES DES FLUX DE NITRATE ET SULFATE**

La figure 2C présente la reconstitution de l'hydrogramme à partir des réponses impulsionnelles des flux de nitrate et de sulfate. Le meilleur ajustement pour la composante lente de l'hydrogramme est obtenu avec 81 % d'eau enrichie en nitrate et 19 % d'eau enrichie en sulfate.

Cette proportion 81-19 % de chaque type d'eau est probablement assez hétérogène à l'échelle du bassin, et la contribution d'eau dénitrifiée au cours d'eau est certainement plus importante par endroits. Ce rapport reflète la consommation de pyrite par dénitrification, il est très certainement variable d'un bassin à l'autre et risque de diminuer au cours du temps. Le suivi de l'évolution de ce rapport au cours du temps est un moyen de suivre l'évolution du bassin vis-à-vis de la dénitrification.

## 2. Etude de la dénitrification par traçage artificiel entre deux forages

### 2.1. DESCRIPTION DU TEST

Le test de traçage artificiel a été réalisé entre deux forages F1 et DNS1 distants de 15,2 m situés près de la station de Stimoës. L'injection a été réalisée selon le schéma de la figure 3. Le traceur ou le mélange de traceurs a été injecté dans F1 dont le tubage est crépiné entre 32 et 82 m de profondeur. Un pompage régulier au débit constant de  $0.39 \text{ l.s}^{-1}$  a été mis en place dans DNS1 dont le tubage est crépiné depuis 1 m de profondeur jusqu'à 97 m. Après l'injection, l'eau du forage F1 a été continuellement mélangée par circulation grâce à une pompe installée en surface : elle prenait l'eau en surface et la réinjectait au fond du forage.

Le test s'est déroulé en deux étapes : une première injection de 5 kg de bromure de sodium a été réalisée. Les teneurs en Br ont été suivies régulièrement à la sortie de DNS1. Lorsque celles-ci sont redescendues au niveau de la limite de détection, une seconde injection a été réalisée. Le mélange injecté était alors constitué de 3 kg de bromure de sodium et de 5 kg de nitrate de sodium. Le bromure a été choisi comme référence pour étudier le comportement des nitrates puisqu'il s'agit d'un composé chimiquement inerte avec de très faibles capacités d'adsorption.

Après la première injection, le pompage a été stoppé dans DNS1 pendant 10 heures afin d'effectuer des prélèvements à diverses profondeurs dans le forage avec un outil développé au BRGM : le préleveur multi-entrées (Foucher *et al.*, 1996) qui fonctionne avec un système de 4 packers gonflables permettant d'isoler simultanément 3 niveaux différents.

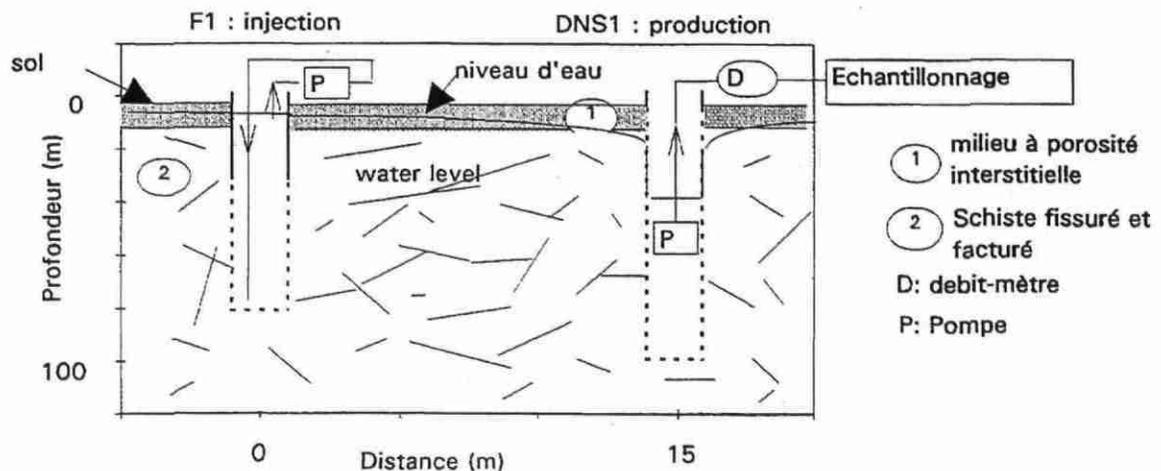


Fig. 3 - Représentation schématique du test de traçage entre F1 et DNS1.

## 2.2. RESULTATS

Les teneurs en bromures dans l'aquifère examinées à partir du forage DNS1 augmentent en fonction de la profondeur (fig. 4). Compte tenu de l'outil utilisé, les fluides prélevés proviennent des fissures et fractures de l'aquifère (ce ne sont pas des prélèvements dans le forage). Néanmoins, entre l'arrêt de pompage et le prélèvement, il y a eu des mélanges par le forage entre les différents niveaux producteurs qui ont provoqué un lissage de l'information. Toutefois, cette figure montre que la restitution du traceur se fait sous 50 m de profondeur, c'est-à-dire dans le compartiment dénitrifiant. Etant donné que l'injection a eu lieu sous 32 m de profondeur, les traceurs, qui incluent les nitrates, n'ont circulé que dans le compartiment dénitrifiant.

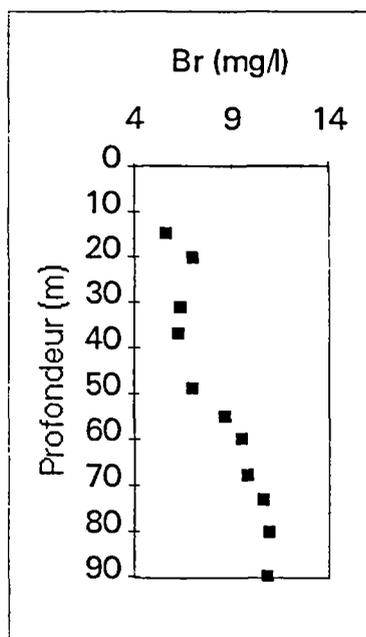


Fig. 4 - Concentration en bromures dans le puits de production DNS1 après la première injection de Na Br dans F1.

Après son injection dans F1, le traceur (ou le mélange de traceurs) apparaît après seulement 5 heures dans DNS1 et le maximum de concentration dans DNS1 est observé 20 heures après l'injection (fig. 5). Ce temps est identique pour les deux traceurs  $\text{NO}_3$  et Br. Les différences apparaissent dans la partie décroissante de la courbe : la teneur en bromures descend moins vite que la teneur en nitrate. La restitution globale des deux traceurs après les 210 heures de suivi est de 73 % pour les bromures alors qu'elle n'est que de 47 % pour les nitrates, les 26 % manquants étant alors attribués à des processus de dénitrification.

Le logiciel CATTI (Sauty *et al.*, 1989) a alors été utilisé pour modéliser les courbes de restitution de Br et  $\text{NO}_3$ . Il permet de modéliser des tests de traçage dans un aquifère poreux homogène et d'extension latérale infinie. D'après les résultats des tests de pompage (Martelat et Lachassagne, 1995), la zone dans laquelle circule l'eau chargée en traceurs

(milieu fissuré sous 50 m de profondeur), se comporte de façon similaire à un milieu poreux homogène, justifiant ainsi le choix du modèle. Cependant, la modélisation de la courbe de restitution des bromures n'est pas satisfaisante lorsque l'aquifère est assimilé à un simple milieu poreux car la position et la hauteur du pic de restitution ainsi que la queue de la courbe ne peuvent être ajustés simultanément aux points de mesure. Le modèle alors proposé est un modèle à double perméabilité, schématisé par la figure 6. Une fraction de l'eau contenant le traceur atteint rapidement le forage de pompage. L'eau circule dans un milieu à forte perméabilité : les fissures et les fractures les plus larges. Ce milieu est caractérisé par une porosité et une dispersivité faibles. La courbe de restitution correspondant à une circulation exclusive dans ce milieu serait trop étroite, le pic de restitution trop précoce. Au cours de son transit entre les deux ouvrages, une partie de l'eau circule vers les plus petites fissures, il s'agit alors d'un milieu à plus faible perméabilité caractérisé par une porosité et une dispersivité plus fortes. La courbe de restitution correspondant à ce milieu est plus tardive et plus étalée. Les courbes de restitution de la figure 5 sont alors modélisées en appliquant un facteur 8 sur la porosité et un facteur 2 sur la dispersivité longitudinale entre les deux milieux. La courbe de restitution globale est la somme des 2 courbes correspondant à chaque milieu de perméabilité distincte. A peu près les mêmes quantités de Br et de NO<sub>3</sub> sont restituées après une circulation préférentielle dans le milieu à plus forte perméabilité, respectivement 28 et 25 % des masses injectées (modèle 1 de la figure 5). Par contre, lorsque la solution tracée circule dans le milieu à plus faible perméabilité, la restitution des nitrates est plus faible, elle représente uniquement 22 % de la masse injectée contre 45 % dans le cas des bromures (modèle 2 de la figure 5).

Les résultats présentés mènent à la conclusion évidente que le processus de dénitrification est un processus rapide et qu'il se produit préférentiellement dans les fissures les plus petites. Les teneurs en nitrate sont représentées dans un diagramme  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps (fig. 7). C est la concentration en nitrate mesurée et C<sub>0</sub> est la concentration en nitrate qui serait observée si la dénitrification n'avait pas eu lieu. Cette valeur se calcule à partir des teneurs en bromure en appliquant simplement le rapport de concentrations Br/NO<sub>3</sub> dans le mélange de traceur injecté. Dans un tel diagramme, une cinétique de premier ordre est représentée par une droite. Dans le cas présent, on constate l'existence de deux segments de droite (fig. 7). Pour les fluides récupérés au cours des 40 premières heures après l'injection, la pente de la droite est faible par rapport au segment de droite correspondant aux échantillons prélevés au-delà des 40 premières heures. Les échantillons d'eau prélevés au début du test ont donc subi un processus de dénitrification plus lent que ceux prélevés plus tard. En examinant la figure 5, on constate que cette limite de 40 h correspond à une différence en terme de circulation des fluides, puisque c'est à ce moment que les courbes de restitution déduites des deux modèles (forte et faible perméabilité) se recoupent. La dénitrification est donc plus rapide dans les fissures étroites que dans les fissures les plus larges et les fractures. La vitesse de dénitrification peut être déduite de chacun de ces segments et être exprimée en demie vie, c'est-à-dire le temps au bout duquel la concentration en nitrate est divisée par deux. Dans le milieu à forte perméabilité, cette demie vie est de 7,9 jours ; elle est seulement de 2,1 jours dans le milieu à plus faible

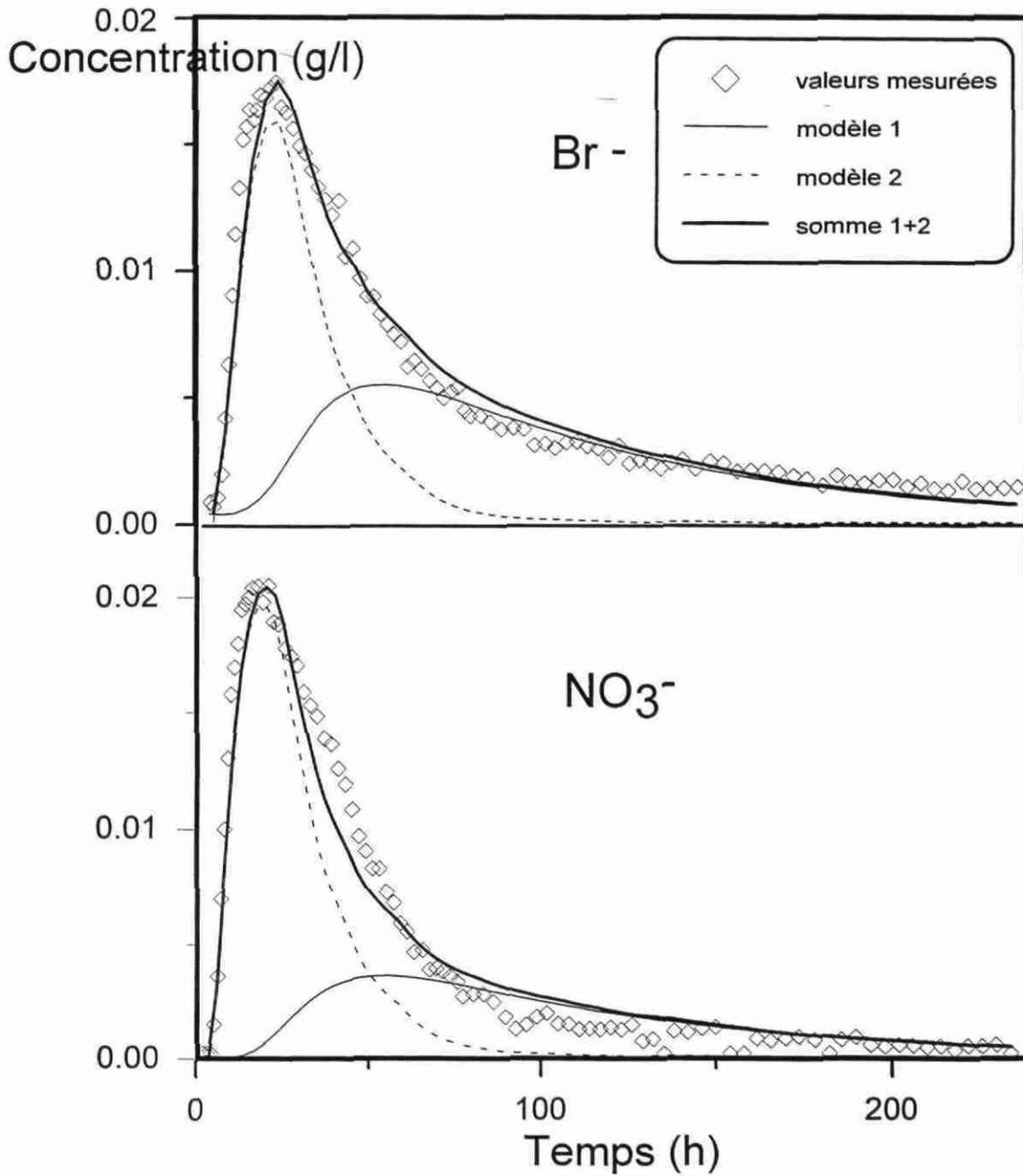
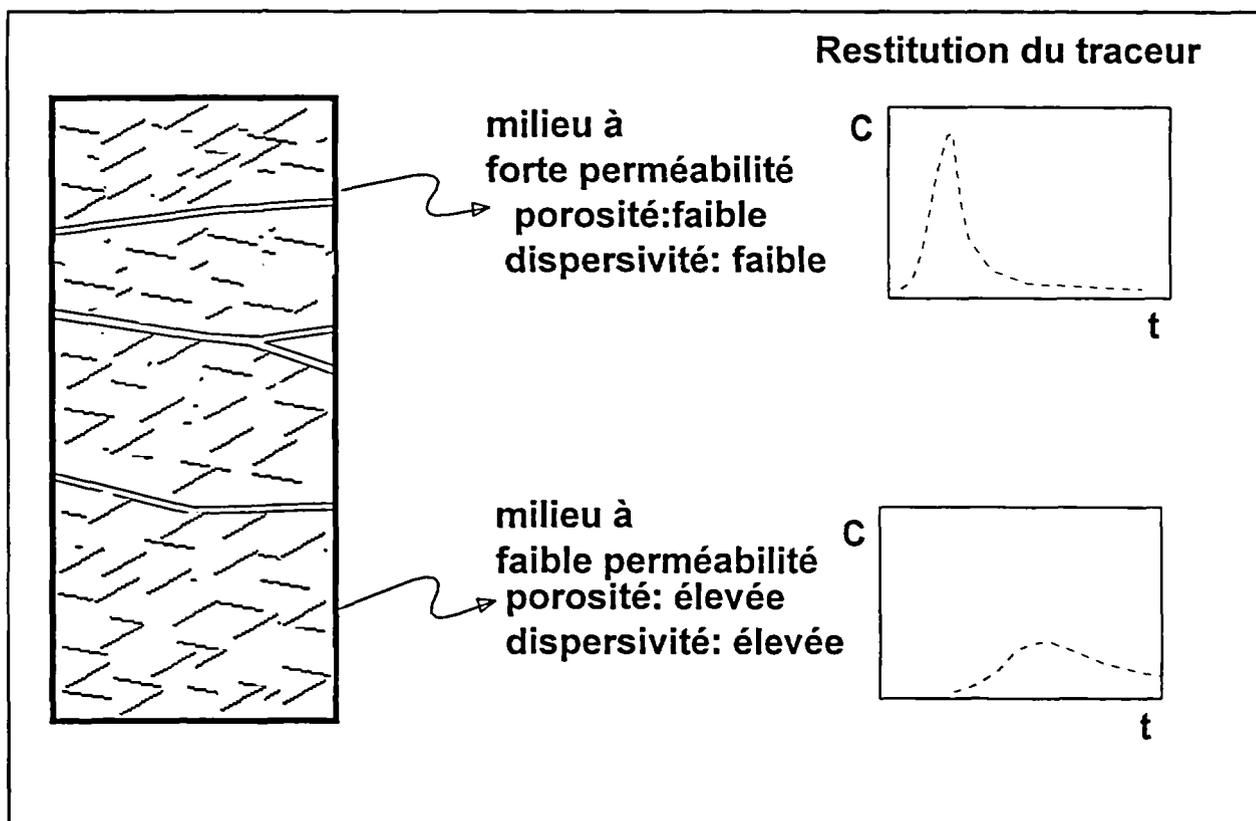


Fig. 5 - Courbe de restitution des bromures et des nitrates dans DNS1 et courbes analytiques modélisées avec CATTI.



**Fig. 6 - Représentation schématique de l'aquifère à double perméabilité : cinétique de dénitrification.**

perméabilité. Ces valeurs sont très faibles (la dénitrification est très rapide) par rapport à ce qui a été observé dans d'autres aquifères. Par exemple, dans un aquifère près de Hannover, la dénitrification par oxydation de pyrite suit une cinétique de premier ordre dont la demie vie est comprise entre 1 et 2,3 ans (Frind *et al.*, 1990). Il apparaît que lorsqu'une eau chargée en nitrate pénètre dans le compartiment dénitrifiant, elle est rapidement dénitrifiée. En illustration, l'évolution de la teneur en nitrate d'une eau contenant initialement 100 mg/l de nitrate est représentée sur la figure 8. Cette évolution ne tient pas compte de la dilution par les eaux déjà dénitrifiées.

Deux processus de dénitrification ont été déduits de l'interprétation de la composition chimique des eaux de l'aquifère : la dénitrification par oxydation des sulfures et la dénitrification par oxydation de la matière organique. Dans le cas présent, les teneurs en matière organique dans le forage d'injection sont trop faibles (0,5 mg/l) pour expliquer la chute des teneurs en nitrate par ce processus sachant qu'il n'y a pas de matière organique dans la matrice rocheuse. La présence de bactéries de type *Thiobacillus denitrificans* (tabl. 1) dans les fluides de DNS1 au cours du test montre que la dénitrification par voie

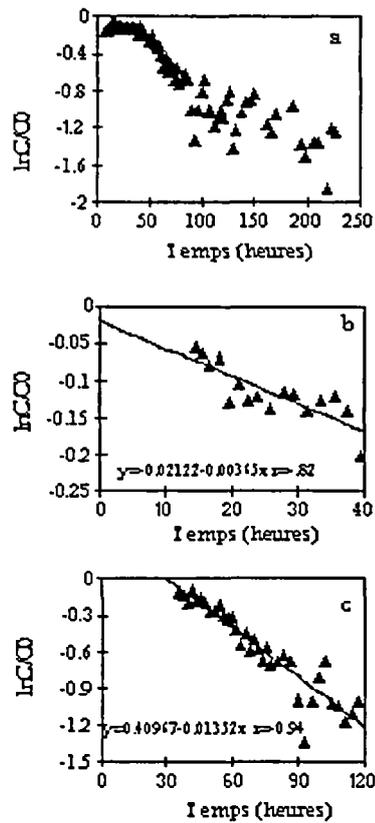


Fig. 7 -  $\ln C/C_0$  en fonction du temps.

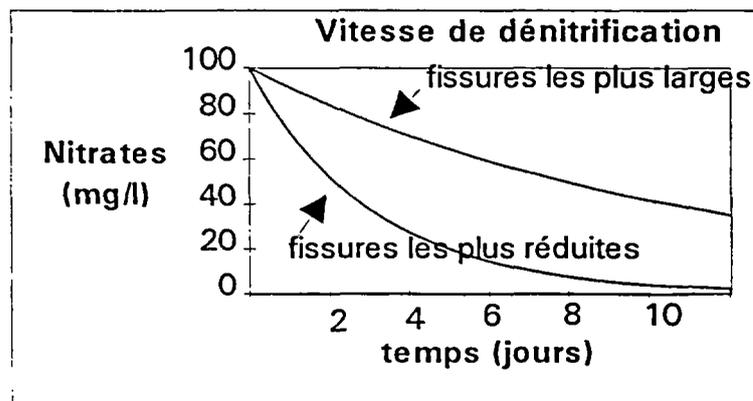
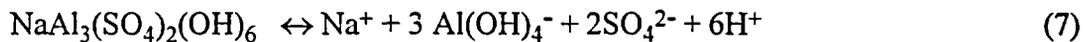


Fig. 8 - Représentation schématique de l'évolution de la teneur en  $\text{NO}_3$  au cours de la dénitrification d'une eau contenant initialement 100 mg/l de  $\text{NO}_3$ .

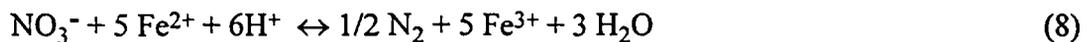
bactérienne par oxydation de la pyrite peut avoir lieu. D'après la réaction 1, une augmentation des teneurs en sulfate devrait être observée. D'après les nitrates consommés, cette augmentation atteindrait 3,3 mg/l ce qui devrait être détecté sans aucun problème puisque la teneur dans le fluide avant le début du test était autour de 23 mg/l (fig. 9). De plus, les concentrations en fer devraient également croître, or on constate plutôt une diminution de ces teneurs (fig. 9). Il faut en déduire que les sulfates et le fer sont parties prenantes d'un autre processus, la seule possibilité étant leur précipitation dans des minéraux secondaires, sachant qu'il n'y a pas de sulfures dans les eaux et que les sulfates ne semblent donc pas réduits. Au cours de l'examen de cuttings, deux minéraux sulfatés ont été identifiés : la jarosite ( $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) et la natroalunite ( $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ). Ces deux minéraux sont des puits de sulfate et le premier contient également du fer. Ils peuvent expliquer dans ce test les courbes d'évolution des sulfates et du fer. La réaction de dissolution-précipitation de la jarosite s'écrit :



celle de dissolution-précipitation de la natroalunite s'écrit :



Il est clair que la précipitation de jarosite implique l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  en ions  $Fe^{3+}$ . Le seul accepteur d'électrons dans le milieu est l'ion nitrate. Ainsi, une troisième réaction de dénitrification a pu être identifiée :



Denitrifying bacteria		Echantillon 1	Echantillon 2
Thiobacillus ferrooxidans	(nb/ml)	<0.5	0.6
Thiobacillus denitrificans	(nb/ml)	200000	25000
Bactéries hétérotrophes capables de réduire $NO_3$ en $N_2$	(nb/ml)	13000	600
Bactéries hétérotrophes capables de réduire $NO_3$ en $NO_2$	(nb/ml)	13000	25000

**Tabl. 1 - Identification bactérienne dans deux échantillons de DNS1 prélevés au cours du test de traçage.**

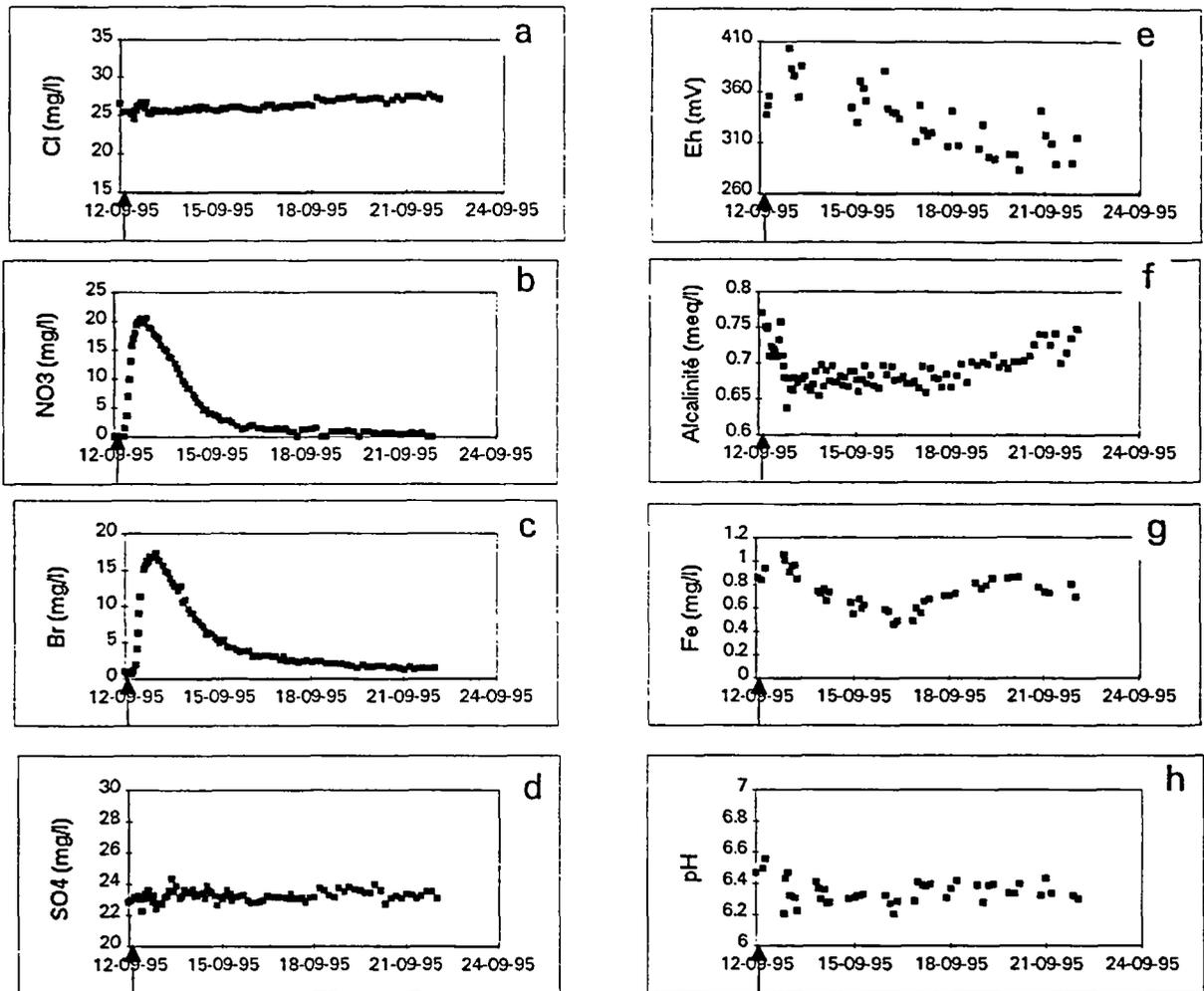


Fig. 9 - Composition chimique des échantillons prélevés dans DNS1 au cours du test de traçage.

### **3. Suivi des teneurs en nitrate dans l'aquifère**

#### **3.1. PROCEDURE**

Un suivi à intervalle court des teneurs en nitrate dans l'aquifère a été engagé début 1995 par des prélèvements près de la station de Stimoës (exutoire du bassin). Un échantillonneur automatique a été installé dans le forage DNS4 qui capte l'aquifère entre 1 et 4 m de profondeur, c'est-à-dire dans la partie supérieure de l'aquifère où les eaux sont très chargées en nitrate.

Début 1997, un second échantillonneur a été installé sur site pour effectuer des prélèvements dans le forage DNS3 situé près de DNS4, mais permettant d'atteindre les eaux entre 7 et 15 m de profondeur. Le schiste sain et fissuré est déjà atteint à ces profondeurs, les eaux prélevées sont donc situées dans la zone dénitrifiante.

Les deux échantillonneurs ont été programmés pour effectuer un prélèvement tous les 2 jours. Il y a eu toutefois au cours du temps quelques défauts de fonctionnement. Sur chacun des prélèvements trois anions ont été dosés : les nitrates, les chlorures et les sulfates.

Dans le même temps, le suivi piézométrique engagé en 1995 dans chacun de ces ouvrages à pas de temps de 4 heures a été poursuivi.

#### **3.2. RESULTATS**

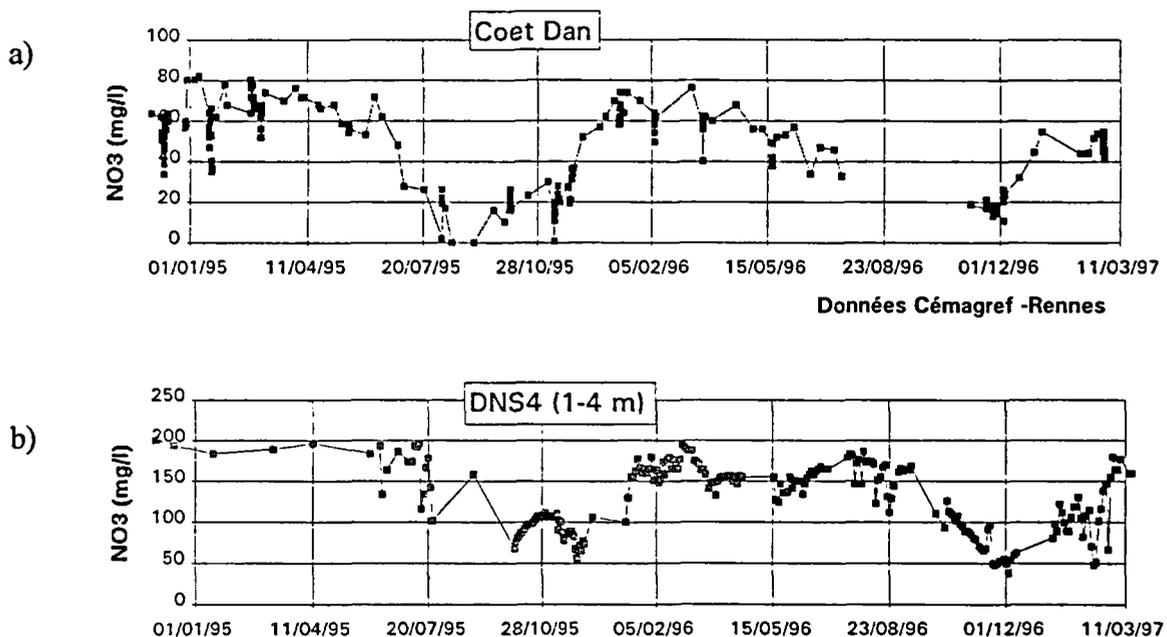
Un examen approfondi des données (piézométriques et chimiques) devrait permettre de mieux appréhender les échanges entre les deux types de compartiment aquifère. Le nitrate est suivi parce que le premier objectif est d'étudier le transfert de cet élément. Le chlorure est un élément inerte chimiquement, mais dont les différences de teneurs entre les deux compartiments aquifères sont très marquées ; les eaux du compartiment supérieur étant plus chargées que celles du compartiment inférieur. Cet élément doit permettre de suivre des transferts d'eau entre les deux compartiments. Le sulfate est un produit de la dénitrification, sa teneur est plus importante dans le compartiment inférieur. Cet élément aide à suivre la dénitrification et les transferts ascendants entre les deux compartiments.

Le suivi a été stoppé au mois d'octobre 1997, les données sont en cours d'interprétation. Néanmoins, quelques grandes lignes peuvent être observées.

Dans le compartiment supérieur de l'aquifère, les teneurs en nitrate varient au cours du temps (fig. 10), les teneurs les plus basses sont rencontrées en été et les teneurs les plus

élevées sont observées en hiver. Une comparaison avec les données recueillies par le Cémagref dans le ruisseau montre que ces variations saisonnières sont identiques. De plus, le suivi sur le ruisseau avait permis au Cémagref de mettre en évidence des variations de concentrations au moment des crues : la concentration en nitrate diminue par effet de dilution avec les eaux de ruissellement qui ne se sont pas ou n'ont pas eu le temps de se charger en nitrate, puis remontent au niveau initial (cf. fig. 2A). Ces mêmes variations au moment des pluies sont observées sur la nappe, cependant, il semblerait que le temps nécessaire pour retrouver le niveau de concentration initial soit plus long dans l'aquifère que dans le ruisseau.

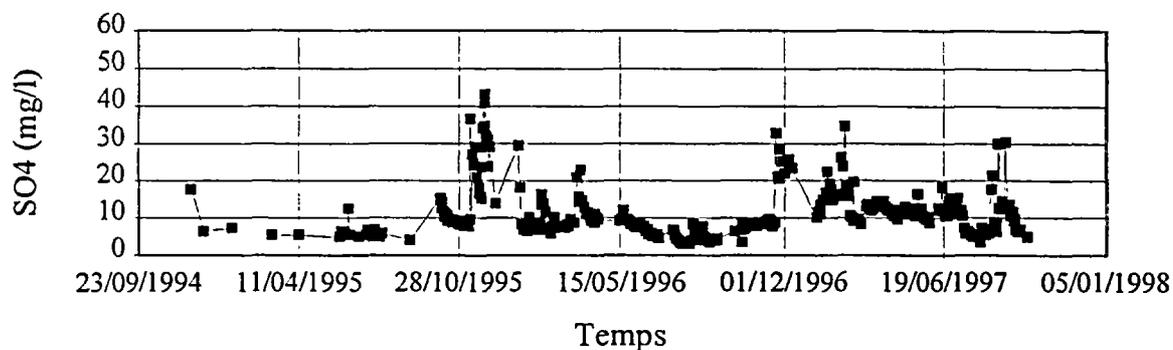
D'une manière générale, les teneurs en nitrate dans le compartiment supérieur de l'aquifère et le ruisseau doivent correspondre aux mêmes grands processus (lessivages, minéralisation de la matière organique, assimilation par les plantes...).



**Fig. 10 - Evolution des teneurs en NO<sub>3</sub> au cours du temps.**

a : eaux du ruisseau. Données CEMAGREF ; b : eaux prélevées dans DNS4 (1-4 m)

Dans ce compartiment il n'y a pas de dénitrification, les conditions rédox requises pour que ce processus soit mis en oeuvre ne sont pas atteintes. De plus sur les premiers mètres, la présence de pyrite n'a pas été observée. Pourtant, des augmentations de teneurs en sulfate (fig. 11) sont observées par moment ; elles traduisent des transferts ascendants depuis la zone dénitrifiante.



*Fig. 11 - Evolution des teneurs en  $SO_4$  du cours du temps dans DNS4 (1-4 m).*

Lorsque l'on regarde les teneurs en nitrate dans le forage DNS3 (fig. 12), on constate que les concentrations ont plutôt tendance à croître lorsque l'été approche. Les concentrations sont beaucoup plus faibles que dans le compartiment susjacent. En fait, ces concentrations ne reflètent plus que la dénitrification et les transferts descendants depuis la zone polluée en nitrate. On ne retrouve plus trace des variations saisonnières due à l'assimilation par les plantes et au relargage.

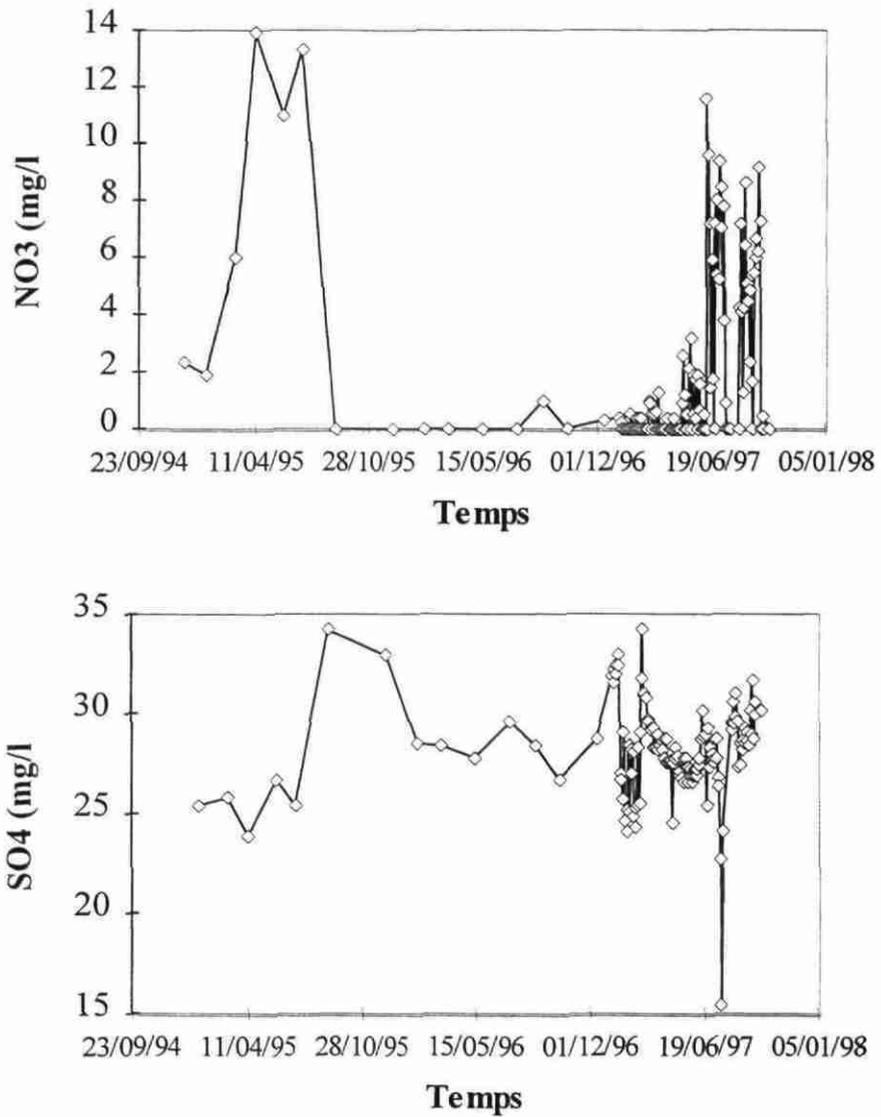


Fig. 12 - Evolution des teneurs en NO<sub>3</sub> et SO<sub>4</sub> au cours du temps dans le forage DNS3 (7-15 m).

## **Conclusion**

Les derniers travaux menés sur le bassin du Coët Dan ont permis d'affiner notre connaissance des processus de dénitrification dans l'aquifère, de leur impact sur le transfert des nitrates, ainsi que leur quantification. En l'absence de dénitrification, les teneurs en nitrate dans l'aquifère peuvent être importantes et présentent des variations saisonnières, les teneurs les plus faibles étant observées en été (probablement en raison de l'absence de recharge de la nappe). Les échanges vers la partie fissurée de l'aquifère permettent de dénitrifier les eaux. Cette dénitrification est très rapide, avec des temps de demie vie des nitrates compris entre 2,1 et 7,9 jours. Cette rapidité présente un avantage certain vis-à-vis de la qualité des eaux, cependant elle entraîne l'existence d'un front de dénitrification dans la partie fissurée de l'aquifère qui va s'enfoncer au cours du temps. Au fur et à mesure de cet enfoncement, la contribution des eaux dénitrifiées au régime du Coët Dan risque de diminuer bien qu'elle soit déjà faible. En effet, aujourd'hui elle ne représente plus que 19 % de la contribution totale des eaux souterraines, cette contribution devait être plus importante il y a peu de temps.

Les transferts entre le compartiment pollué en nitrate et celui où se déroule la dénitrification ont une incidence très marquée sur la qualité des eaux et une meilleure connaissance de ces transferts à l'échelle régionale devrait contribuer à définir des directives pour améliorer la qualité des eaux souterraines, mais également des eaux de surface.



## Bibliographie

- Foucher J.C., Brach M., Pauwels H. (1995) - Préleveur Multi-entrées. Patent No. 95.15366 registered on 22/12/95.
- Frind E.O., Duynisveld W.H.M., Strelbel O., Boettcher J. (1990) - Modeling of multicomponent transport with microbial transformation in groundwater: the fuhrberg case. *Water Resour. Res.* 26, p. 1707-1719.
- Martelat A., Lachassagne P. (1995) - Bassin versant représentatif du Coët Dan (Naizin Morbihan) - hydrologie : détermination des caractéristiques hydrodynamiques du système aquifère au lieu-dit Le Stimoes. Unpubl. BRGM Report No. R38474DR/HYT95, 54 p.
- Pauwels H. (1994) - Natural denitrification in groundwater in the presence of pyrite: Preliminary results obtained at Naizin (Brittany, France). *Mineral. Mag.* 58A, p. 696-697.
- Pauwels H. (1996) - Preliminary results on chemical variations in a schist aquifer: implications for nitrate transport and denitrification. In *Hydrology and les pays celtiques* (Ed. P. Mérot and A. Jigorel). INRA, Paris, 1996, *les Colloques* 79, p. 111-117.
- Pauwels H., Martelat A., Lachassagne P., Foucher J.C., Legendre O. (1996) - Evolution des teneurs en nitrate dans l'aquifère du bassin versant du Coët Dan (Naizin, Morbihan). ESRA'96 l'eau souterraine en région agricole, Poitiers, September 9-12 1996, S4-81.
- Pinault J.L., Pauwels H., Fritsche V., Cann C. (1996) - Mechanisms affecting streamflow and stream water quality: A new approach via Spectral analysis of time series, International Hydrological Programme, Strasbourg, September 24-26, 1996.
- Sauty J.P., Kinzelbach W., Voss A. (1989) - Computer aided tracer test interpretation. BRGM Report N° 89 SGN 217 EEE, 72 pp.

