

**DOCUMENT PUBLIC**

*Le phosphore dans les eaux souterraines en  
France  
Etat des connaissances  
Année 1*

Etude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 99-D-715

Jun 2000  
(annule et remplace la version d'avril 2000)  
RP 40857-FR



**DOCUMENT PUBLIC**

*Le phosphore dans les eaux souterraines en  
France  
Etat des connaissances  
Année 1*

Etude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 99-D-715

*Rédigé sous la responsabilité de  
J. Barbier et L. Chéry  
Avec la collaboration de  
N. Ruppert*

Jun 2000  
(annule et remplace la version d'avril 2000)  
RP 40857-FR



Mots clés : Phosphore, Phosphates, Eaux souterraines, Base de données, France

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

L. Chery, J. Barbier - Le phosphore dans les eaux souterraines de France. Etat des connaissances. Année 1. Rapport BRGM/RP 40857 -FR, p., fig., tabl., annexes.

© BRGM, 2000, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

Dans le cadre de son activité de Service Public, le BRGM a été chargé par le Ministère chargé de la Recherche, en concertation avec la direction de l'eau du ministère chargé de l'environnement, de présenter un état des connaissances pluriannuel (sur 2 ans) sur la présence de phosphore dans les eaux souterraines, en France.

A partir des 400 000 données de la base de l'Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines, base chargée principalement à partir des résultats d'analyses obtenues dans le cadre des contrôles réglementaires sanitaires effectués par les DDASS, un bilan des données existantes sur le territoire national sur le phosphore dans les eaux souterraines a été réalisé. Une carte nationale des teneurs en phosphore et en orthophosphates a été esquissée à partir des données extraites, et montre une répartition des données plus importante dans la partie Nord du territoire. Une approche statistique a permis de mettre en évidence une mauvaise qualité des données existantes. Cette base chargée auprès de différents organismes avec des formats d'échange différents, des données pas forcément validées par les fournisseurs de données, témoigne de nombreux problèmes de saisie, de cohérence des données, d'origine des données, de méthode analytique utilisée. Les seuils analytiques correspondent à ceux nécessaires pour le contrôle de potabilité, valeur très élevée par rapport aux valeurs rencontrées dans le milieu naturel. Des investigations à caractère "patrimonial", destinées à suivre l'évolution de la qualité des eaux souterraines, devraient être faites avec un seuil maximum de sensibilité du dosage des orthophosphates de 0,03 mg/l de PO<sub>4</sub> (soit 0,01 mg/l, exprimé en P) ; les valeurs naturelles seraient en effet de cet ordre de grandeur.

Les quelques données disponibles, recoupées avec les résultats de la consultation de la littérature scientifique internationale ont permis d'esquisser un tableau relativement cohérent sur l'état des connaissances sur les teneurs en phosphore dans les eaux souterraines. Les concentrations naturelles sont, en général, comprises entre 0,001 et 0,05 mg/l P ; il est possible que des valeurs plus fortes existent, mais en tout état de cause ce seraient plutôt des exceptions, et liées à des pollutions anthropiques. Le phosphore est présent principalement sous forme d'orthophosphates.

Une synthèse documentaire a été faite sur l'état des connaissances sur le transfert (processus, mécanismes) du phosphore dans les eaux souterraines. Globalement, la bibliographie est plus importante sur le comportement des phosphates d'origine "biologique" (effluents d'assainissement, ou fuites en régions densément peuplées, pollutions animales des pays d'élevage), que sur l'influence de pratiques agricoles intensives. Le phosphore est un élément naturellement peu mobile dont le transfert est discontinu dans le temps et dans l'espace. Dans les aquifères, les phosphates issus d'apports volontaires se comportent comme des composés sorbants et sont donc fortement retardés dans leur migration, par rapport à d'autres polluants comme les nitrates. Les coefficients de retard, évalués dans des aquifères calcaires, seraient de

l'ordre de 20 à 100. Dans les aquifères non calcaires, l'adsorption du phosphore serait plus importante.

Ce rapport est une première étape sur l'état des connaissances des teneurs en phosphore dans les eaux souterraines en France. L'année 2 du programme pourrait s'orienter ainsi :

- Etude du transfert vers les eaux souterraines à l'échelle de petits bassins versants. Le mieux serait de s'orienter vers les BVRE (Bassins Versants Représentatifs Expérimentaux), disposant de piézomètres pour les prélèvements, et de chroniques agricoles. Les bassins seraient choisis sur des zones à forte pression agricole, liée principalement à des activités d'élevage et des zones sans pression marquée, pour comparaison.
- Pour un même type de pression polluante, l'échantillonnage serait fait sur des sites représentatifs de la gamme naturelle de pH, c'est-à-dire des secteurs à eaux agressives ( $\text{pH} < 6$ ) d'une part, et des secteurs à eaux dures comme celles des aquifères calcaires d'autre part,
- Sur les deux types de sites, les mesures porteraient sur le phosphore total et les orthophosphates seuls. Il serait utile de vérifier l'existence ou non de variations saisonnières, qui pourront donner des renseignements utiles sur la vitesse de migration du phosphore et des orthophosphates.

## Sommaire

Synthèse.....	3
Sommaire.....	5
Liste des figures.....	7
Liste des tableaux.....	7
Liste des annexes.....	8
Introduction.....	9
<b>1 – LES CONCENTRATIONS EN PHOSPHORE DANS LES EAUX.....</b>	<b>10</b>
1.1. LE PHOSPHORE : SPECIATION ET DOSAGE.....	10
1.1.1. Spéciation du phosphore.....	10
1.1.2. Dosage et méthode analytique.....	11
1.1.3 . Le problème des bases de données.....	12
1.1.4 . Les normes pour la qualité des eaux.....	13
1.2. CRITERES DE POLLUTION.....	14
1.3. LE PHOSPHORE DANS LE TERME-SOURCE : L'EAU DE PLUIE.....	15
1.4. LE PHOSPHORE DANS LES EAUX SOUTERRAINES NON POLLUEES ..	16
1.4.1. Eaux de surface de têtes de bassins.....	17
1.4.2 Aquifères calcaires et sableux.....	17
1.4.3 Aquifères des terrains cristallins.....	18
1.4.4. Eaux de volcanites (basaltes).....	20
1.4.5. Conclusion sur les concentrations en phosphore dans les eaux souterraines non polluées.....	20
1.5. LE PHOSPHORE DANS LES EAUX SOUTERRAINES AFFECTEES PAR DES APPORTS ANTHROPIQUES.....	21
1.5.1. Les nappes alluviales ou aquifères associées (vallée de la Seine).....	21
1.5.2. Aquifères poreux calcaires.....	21
1.5.3. Aquifères en milieu fissuré.....	22
1.5.4. Conclusion.....	22
1.6. Le contenu des bases de données.....	23
1.6.1. Cartographie des concentrations en phosphates mesurées à l'échelle du territoire.....	24
1.6.2. Répartition statistique des valeurs.....	32
1.7. Conclusions.....	36
<b>2 – LES MECANISMES DE TRANSFERT VERS LES EAUX SOUTERRAINES ET LES AQUIFERES.....</b>	<b>37</b>
2.1. LES INTERACTIONS ENTRE SOLS ET PHOSPHATES.....	37
2.2. COMPORTEMENT DU PHOSPHORE DANS LA ZONE NON SATUREE... 37	
2.2.1. Modélisation au laboratoire.....	37
2.2.2. Observations sur le terrain.....	38
2.3. COMPORTEMENT DU PHOSPHORE DANS LES AQUIFERES.....	40
2.3.1. La spéciation du phosphore.....	40
2.3.2. Les panaches de dispersion dans les aquifères.....	40
2.3.3. La coprécipitation avec les carbonates.....	41
<b>3 – DISCUSSIONS - PERSPECTIVES.....</b>	<b>42</b>

3.1 – LA RETENTION DE PHOSPHATES SOUS FORME DE MINERAUX DANS LA ZONE NON SATUREE .....	42
3.2 – LA RETENTION DE PHOSPHATES SOUS FORME DE MINERAUX DANS LA ZONE SATUREE.....	43
3.3 – LES SOURCES DE POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES EN PHOSPHATES .....	43
3.4 - INCIDENCE DU COMPORTEMENT DES PHOSPHATES DANS LES EAUX SOUTERRAINES POUR LES CONTROLES DE QUALITE.....	44
3.4.1 – Les seuils analytiques nécessaires pour l'évaluation des phosphates dans les eaux souterraines .....	44
3.4.2 – Le besoin de mesures spécifiques .....	45
3.4.3 – La fréquence des mesures.....	45
3.4.4 – Le cas des circulations karstiques.....	46
4 - CONCLUSIONS - ROLE DES EAUX SOUTERRAINES DANS LE BILAN EN PHOSPHORE DES EAUX DE SURFACE.....	47
Bibliographie.....	50

## Liste des figures

Fig. 1 – Répartition des teneurs en phosphore total (valeurs maximales exprimées en mg/l) obtenues à partir des données NON VALIDEES de l'ONQES (mesures obtenues entre 1985-1998) sur le territoire national, reportées sur le fond des limites des systèmes aquifères à l'échelle du 1/1 000 000<sup>ème</sup>. Signification des zones blanches = absence d'information.

Fig. 2– Répartition des teneurs en orthophosphates (valeurs maximales exprimées en mg/l) obtenues à partir des données NON VALIDEES de l'ONQES (mesures obtenues entre 1985-1998) sur le territoire national, reportée sur le fond des limites des systèmes aquifères à l'échelle du 1/1 000 000<sup>ème</sup>. Signification des zones blanches = absence d'information.

Fig. 3 – Répartition des teneurs en phosphore total (valeurs maximales exprimées en mg/l) obtenues à partir des données NON VALIDEES de l'ONQES (mesures obtenues entre 1985-1998) sur le territoire national, reportée sur le fond des limites administratives départementales. Signification des zones blanches = absence d'information.

Fig. 4 – Répartition des teneurs en orthophosphates (valeurs maximales exprimées en mg/l) obtenues à partir des données NON VALIDEES de l'ONQES (mesures obtenues entre 1985-1998) sur le territoire national, reportée sur le fond des limites administratives départementales. Signification des zones blanches = absence d'information.

Fig. 5 - Principe de représentation en courbe de fréquence cumulée, d'une population dont une partie des valeurs est inférieure à un seuil analytique.

Figure 6 – Courbes cumulées représentant la population des concentrations en orthophosphates dans les eaux du territoire national, données issues de l'ONQES.

## Liste des tableaux

Tabl. 1 - Composition chimique de la neige sur un massif forestier, d'après Littek et Trefz-Malcher (1985).

Tabl. 2 -Bilan des données extraites de l'ONQES



## **Liste des annexes**

Annexe 1 – Les données disponibles sur le phosphore total dans les sols

## **Introduction**

Dans le cadre de son activité de Service Public, le BRGM a été chargé par le Ministère chargé de la Recherche, en concertation avec la direction de l'eau du ministère chargé de l'environnement, de présenter un état des connaissances pluriannuel (sur 2 ans) sur la présence de phosphore dans les eaux souterraines, en France.

Le phosphore figure dans le domaine d'activité du CORPEN (Comité d'Orientation pour la Réduction de la Pollution des Eaux par les Nitrates, les Phosphates et les produits phytosanitaires). L'importance des phénomènes d'eutrophisation nécessite d'initier des actions relatives au problème des polyphosphates, mais aussi aux phosphates d'origine agricole. Le programme d'action comprend 3 axes de travail :

- mieux connaître les transferts de phosphore et ses conséquences pour l'eutrophisation,
- évaluer les risques de transfert du phosphore agricole vers les eaux,
- maîtriser les rejets à la source.

On prévoit à moyen terme de grandes difficultés pour évaluer les masses de phosphore en transfert, et la composante souterraine de ces transferts à ce jour est mal connue. Des incertitudes demeurent sur le transfert des phosphates depuis le sol vers les aquifères.

La pollution des eaux souterraines par le phosphore a été peu étudiée, à la différence de celle induite par les nitrates ou les pesticides. Il est important d'étudier le rôle potentiel ou possible, des nappes d'eaux souterraines en tant que vecteur de propagation, dans les relations nappe-rivière, en tenant compte également de l'effet capacitif des aquifères (stockage et déstockage).

Cette étude en fin de première année fait un premier point sur l'état des connaissances. Le présent rapport présente un état de la distribution du phosphore dans les eaux souterraines, à partir des données bibliographiques, et des données extraites des bases de données, et en deuxième partie les mécanismes de transfert, les processus à l'origine des teneurs en phosphore dans les eaux souterraines, avant de conclure.

L'année 2 prolongera cette acquisition de connaissances en accentuant les efforts sur la distribution du phosphore dans les eaux, à l'échelle de bassins versants, les mécanismes de transfert, les processus à l'origine des teneurs en phosphore dans les eaux souterraines, et en recherchant les autres paramètres indicateurs associés à la présence de phosphore dans les eaux souterraines.

# 1 – LES CONCENTRATIONS EN PHOSPHORE DANS LES EAUX

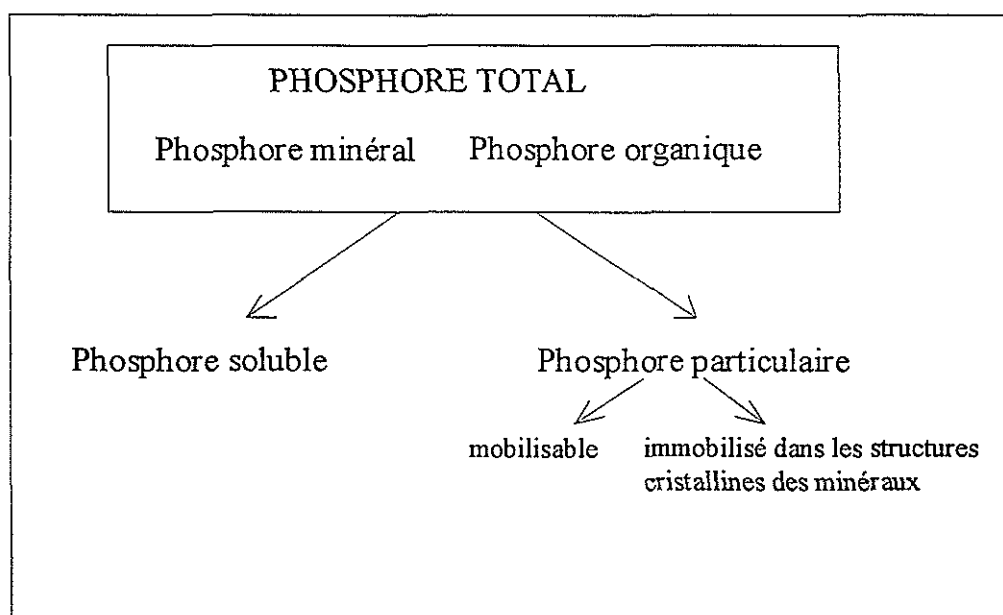
Les phosphates peuvent être d'origine naturelle (produit de décomposition de la matière vivante, lessivage de minéraux contenant du phosphore), mais à l'heure actuelle, leur présence dans les eaux est principalement associée à des apports anthropiques (engrais, déjections animales, stations d'épuration, polyphosphates des détergents, eaux traitées aux phosphates, industrie chimique,...). Un des thèmes de la présente étude portant sur l'impact des apports anthropiques sur les concentrations en phosphore, il est utile de donner d'emblée quelques rappels sur les pollutions et leurs caractéristiques chimiques, ainsi que sur la caractérisation du phosphore dans les eaux, ou en d'autres termes sur sa spéciation. Il s'agit d'évaluer les quantités en transfert dans les eaux souterraines.

## 1.1 – LE PHOSPHORE : SPÉCIATION ET DOSAGE

### 1.1.1. Spéciation du phosphore

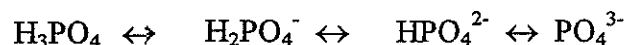
Qu'il soit présent naturellement ou qu'il provienne d'apports extérieurs, la spéciation (répartition des espèces chimiques) du phosphore se présente sous une grande diversité de formes. S'ajoutent à cette diversité les différents mécanismes de transformation au sein du milieu sol : hydrolyse, complexation, adsorption, associations diverses.

On peut donc schématiquement classer les différentes formes du phosphore ainsi :



Dans les eaux souterraines, diverses formes oxydées du phosphore peuvent être rattachées à l'orthophosphate, les méthodes d'analyse ne permettent pas de les séparer. Sous forme acide, on peut identifier : les acides méta ( $\text{HPO}_3$ ), pyro ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) et ortho - phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), les deux premiers en milieu aqueux tendent à se convertir dans la forme ortho plus stable.

L'acide orthophosphorique (ou ses anions) peut s'ioniser de différentes façons :



Dans le cas des eaux naturelles de pH compris entre 5 et 8, seules les formes  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  existent en quantité appréciables. A pH basique, c'est la forme  $\text{PO}_4^{3-}$  qui est prédominante.

Les polyphosphates employés dans les lessives et dans le traitement des eaux ont tendance à s'hydrolyser en phosphates plus simples. Les phosphates de métaux alcalins sont solubles dans l'eau, les autres (alcalino-terreux) sont plus ou moins insolubles, à l'exception du phosphate monocalcique, soluble, et des phosphates de magnésium très légèrement solubles.

Dans la suite du travail, les concentrations seront exprimées en orthophosphates ( $\text{PO}_4$ ) ou en P, selon les cas. En effet, les analyses du phosphore total (qui comprend le phosphore organique) sont nécessairement exprimées en P, alors que les orthophosphates, seule forme naturelle du phosphore minéral, peuvent être exprimés en  $\text{PO}_4$  ou en P. Comme les masses atomiques de P et  $\text{PO}_4$  sont respectivement de 31 et 95, on retiendra l'équivalence :

$\text{PO}_4 = 3,06 \times \text{P} \quad \text{ou} \quad \text{P} = 0,29 \times \text{PO}_4.$
--

### 1.1.2. Dosage et méthode analytique

La norme européenne NF EN 1189 d'octobre 1996, la plus couramment utilisée, est une des normes en vigueur pour le dosage du phosphore présent dans les eaux sous diverses formes. Elle remplace la norme homologuée NF T 90-023 de septembre 1982. Fondée sur le dosage spectrophotométrique à l'aide du molybdate d'ammonium, elle spécifie les méthodes de dosage :

- des orthophosphates,
- des orthophosphates par extraction au solvant,
- des orthophosphates et des phosphates hydrolysables,
- du phosphore soluble total et du phosphore total après décomposition.

Ces méthodes sont applicables à tous types d'eaux. Les teneurs en phosphore peuvent être déterminées sans dilution pour des échantillons dont les concentrations se situent entre 0.005 mg/l et 0.8 mg/l. La procédure au solvant permet de déterminer des concentrations en phosphore plus faibles (en dessous de 0.01 mg/l), exprimées en phosphore (P) avec une limite de détection d'environ 0.0005 mg/l

Les principes de l'analyse sont les suivants :

- réaction des ions orthophosphates avec une solution acide contenant des ions de molybdate et d'antimoine pour former un complexe d'antimmonyl-phosphomolybdate.
- réduction du complexe par l'acide ascorbique pour former un complexe de molybdène fortement coloré en bleu. Mesurage de l'absorbance de ce complexe pour déterminer la concentration en orthophosphates présents.

Les polyphosphates et certains composés organophosphorés sont dosés après transformation, par hydrolyse par l'acide sulfurique, en orthophosphates réagissant au molybdate.

De nombreux composés organophosphorés sont transformés en orthophosphates par minéralisation à l'aide de persulfate. Une minéralisation acide sulfo-nitrique est utilisée lorsqu'un traitement plus énergique est nécessaire.

Les échantillons sont systématiquement filtrés pour le dosage des orthophosphates.

Les résultats sont exprimés soit :

- en *phosphore total*, concentration exprimée en P, en mg/l (sensibilité de  $\pm 0.001$  mg/l pour des valeurs  $< 0.1$  mg/l, de  $\pm 0.01$  mg/l jusqu'à 10 mg/l, de 0,1 mg/l au-delà). Les valeurs ne doivent pas comporter plus de trois chiffres significatifs.
- en *orthophosphates*, concentration exprimée en PO<sub>4</sub> et en mg/l (P-PO<sub>4</sub>, sensibilité de  $\pm 0.001$  mg/l pour des valeurs  $< 0.1$  mg/l, de  $\pm 0.01$  mg/l jusqu'à 10 mg/l, de 0,1 mg/l au-delà). Les valeurs ne doivent pas comporter plus de trois chiffres significatifs. Pour avoir des seuils de détection plus faibles, il faut réaliser préalablement une extraction avec solvant, l'expression des résultats est en mg/l : la valeur est indiquée à 0.0001 mg/l près. Les valeurs inférieures à la limite de détection sont exprimées sous la forme  $< 0.0005$  mg/l.

D'autres normes existent :

- NF EN ISO 11 885 de mars 1998 pour le dosage du phosphore total (norme T90136), dosage spectrométrique à l'aide du molybdate d'ammonium,
- NF EN ISO 10304-1 de juin 1995 (norme T 90042), et 10304-2 de septembre 1996, ainsi que NF EN ISO 10304-2 (norme T90046) pour les orthophosphates.

La norme NF EN ISO 10304 correspond au dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide. Elle définit le dosage des ions bromure, chlorure, nitrate, nitrite, orthophosphate et sulfates dans les eaux faiblement contaminées pour la première (10304-1) et dans les eaux usées pour la seconde (10304-2). Les rapports d'essai doivent reporter les résultats avec au maximum trois chiffres significatifs. Les résultats peuvent être exprimés en phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ou en phosphate-phosphore (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P).

En résumé, les analyses issues actuellement des laboratoires d'analyse agréés soit au titre du Ministère de la Santé, soit au titre de l'agrément du Ministère de l'Environnement devraient être réalisées conformément à ces normes européennes.

Actuellement dans les bases de données, l'expression des résultats est variée. On retrouve dans les bases de données les différentes expressions de résultats suivantes : P total, PO<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P de PO<sub>4</sub>(P-PO<sub>4</sub>), P de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (P-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

La méthode utilisée n'est pas indiquée, il est donc difficile de savoir si la concentration correspond à du phosphore total ou à des orthophosphates, si elle est exprimée en phosphore ou en orthophosphates.

Il apparaît souhaitable qu'une unicité de l'expression des résultats soit spécifiée afin d'éviter les problèmes d'interprétation des résultats, les erreurs d'unité, les erreurs liées à l'expression même des espèces de phosphore réellement mesurées.

En effet mettre à disposition plusieurs expressions est dangereux pour la qualité de la donnée, et difficilement gérable. La normalisation SANDRE est faite pour pallier à ces problèmes. Les bases de données devront s'y référer.

### **1.1.3 – Les normes pour la qualité des eaux**

Dans les eaux souterraines, les critères de potabilité pour les eaux destinées à la consommation humaine par rapport au paramètre phosphore sont les suivants :

- dans le décret du 3 janvier 1989 modifié du 10 avril 1990 et du 7 mars 1991 pour les eaux destinées à la consommation humaine, la valeur de concentration doit être inférieure ou égale à 5 mg/l de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- dans les exigences de qualité des eaux douces superficielles utilisées ou destinées à être utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine les valeurs guides sont les suivantes :

Groupes de traitement eaux superficielles	A1	A2	A3
Phosphore exprimé en mg/l de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.4	0.7	0.7

- avec les eaux des groupes A1, A2, A3 correspondant aux traitements suivants :
  - A1 : traitement physique simple et désinfection
  - A2 : traitement normal physique, chimique et désinfection
  - A3 : traitement physique, chimique poussé, affinage et désinfection
- dans la nouvelle directive européenne 98/83 du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, aucune indication n'est donnée sur le paramètre phosphore. Cette directive est en effet axée sur le risque sanitaire, le phosphore n'étant pas un paramètre problématique. Il faut donc se référer à la

directive du 15 juillet 1980 pour avoir un niveau guide pour le phosphore de 400 µg/l exprimée en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et une concentration maximale admissible de 5000 µg/l exprimée en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Le fait que le paramètre phosphore ne soit pas clairement identifié comme un paramètre important en terme de potabilité dans les eaux souterraines, fait que peu d'analyses intègrent sa mesure. On verra plus loin que les données *précises* sur le phosphore sont assez rares dans les eaux souterraines.

## **1.2 – CRITERES DE POLLUTION**

Pour évaluer l'impact des pratiques humaines, il faut avoir au préalable une connaissance du milieu naturel, en l'occurrence du fond géochimique. Mais celui-ci est difficile à déterminer, notamment à partir des bases de données.

### **1.2.1 – Nécessité du choix d'indicateurs de pollution**

En effet lorsque l'on consulte les bases de données, il est rare d'avoir une description suffisamment précise du contexte hydrogéologique, et du contexte en terme de pression polluante. Il est donc difficile de savoir si la composition de l'eau a été modifiée par l'activité humaine. De manière à pouvoir faire la distinction entre une eau "altérée" et une eau ayant gardé sa composition originelle, il est donc nécessaire, faute de mieux et à titre d'hypothèse de travail, de se fonder sur les valeurs de certains paramètres, ou plus exactement de plusieurs.

En effet, un seul paramètre pourrait être par lui-même non significatif. C'est le cas par exemple des nitrates : en fortes concentrations (> 10 mg/l) ils sont évidemment un signe de pollution, mais il n'est pas absolu et la réciproque est inexacte : en milieu anaérobie il y a en effet réduction des nitrates. Les contaminations se traduisent alors par des traces d'azote ammoniacal ou de nitrites.

Par ailleurs les activités anthropogéniques susceptibles d'avoir un impact sur la géochimie des eaux souterraines, sont multiples : elles peuvent être agricoles, urbaines, ou industrielles. Il faut donc sélectionner des paramètres qui puissent traduire cette diversité.

### **1.2.2 – Le choix des indicateurs**

L'agriculture via les traitements phytosanitaires et l'utilisation d'engrais, constitue une source importante d'apports, notamment en nitrates par les engrais azotés et les déjections animales, en sulfates (sulfates de cuivre en milieu viticole par exemple), mais aussi en Ca, Na, K, et cations associés, et en phosphates et phosphore.

Les eaux usées de stations d'épuration ou de lagunage en milieu rural apportent elles aussi des chlorures, des nitrates, des phosphates issus notamment des détergents mais

aussi des déchets organiques. Les eaux polluées (eaux résiduaire, engrais) sont plus riches en cations Na, K, Ca, ..., que les eaux indemnes de toute contamination. Ces dernières ont en général de faibles concentrations en K, quelques mg/l ou moins : en conséquence, l'apport d'eaux polluées ou le mélange avec celles-ci se traduit très vite par une augmentation des concentrations en K (une ou plusieurs dizaines de mg/l), qui peut être considérée comme un bon indicateur d'une altération de la qualité de l'eau.

Finalement, les paramètres retenus comme indicateurs d'un apport anthropique dans le système sont au nombre de trois : les nitrates, le potassium, et les chlorures. Le choix des deux premiers vient d'être justifié, et le choix du chlorure apparaît préférable au sulfate : en effet l'apport en chlorures d'origine géologique est beaucoup plus faible que celui en sulfates. Par suite une augmentation des concentrations en chlorures doit être considérée comme plus significative d'une contamination, que celle en sulfates.

Par conséquent, une eau d'un aquifère peu profond, qui présente des concentrations élevées en deux des paramètres nitrates, chlorures (plusieurs dizaines de mg/l) ou potassium (plusieurs mg/l), a de bonnes chances d'avoir eu sa composition originelle modifiée sous l'influence de facteurs anthropiques. Par suite et à titre de méthode de travail, nous considérerons les analyses correspondantes comme relatives à des eaux contaminées, et nous les écarterons lorsqu'il s'agira de définir le fond géochimique des eaux dans un milieu donné.

### **1.3 – LE PHOSPHORE DANS LA FONCTION D'ENTREE : L'EAU DE PLUIE**

L'eau de pluie est un acide faible (gaz carbonique dissous), de pH proche de 4 - 5 environ. Les émissions anthropiques peuvent accentuer cette acidité avec l'émission de SO<sub>3</sub>, qui conduit à la formation d'acide sulfurique dissous. La décomposition des matières organiques végétales fournit également des gaz et des aérosols, qui contribuent à la composition chimique des précipitations. Par ailleurs les concentrations en métaux lourds peuvent être élevées, toujours en liaison avec les activités humaines : ainsi le plomb peut dépasser la teneur de 50 µg/l.

Le tableau 1 donne les compositions de neige en forêt, d'une part en haut des arbres et au sol, et d'autre part en lisière et à l'intérieur du massif lui-même.

Les valeurs obtenues montrent que l'apport de phosphore par les pluies, fonction d'entrée d'un système aquifère, n'est pas négligeable, et que les concentrations sont du même ordre que les valeurs rencontrées dans des eaux souterraines non affectées par des pollutions anthropiques (cf. § 1.4). Une part est probablement due à des particules ou à des colloïdes, plutôt qu'à une solution vraie.



	Unité	Lisière du massif			Intérieur du massif		
		Sommet des arbres		Sol	Sommet des arbres		Sol
SO <sub>4</sub>	mg/l	12,23	10,87	2,37	12,84	10,76	3,01
NO <sub>3</sub>	mg/l	9,85	7,84	3,66	9,19	7,31	3,58
Cl	mg/l	7,99	5,72	2,67	7,05	5,22	2,33
Ca	mg/l	3,82	2,84	1,44	2,72	3,11	0,81
Na	mg/l	3,93	2,56	0,80	2,90	2,12	0,82
K	mg/l	0,54	0,52	0,43	0,58	1,07	1,25
NH <sub>4</sub>	mg/l	2,53	2,40	0,22	2,69	2,26	0,25
Mg	mg/l	0,30	0,22	0,25	0,22	0,37	0,13
<b>PO<sub>4</sub></b>	<b>mg/l</b>	<b>0,078</b>	<b>0,057</b>	<b>0,022</b>	<b>0,064</b>	<b>0,064</b>	<b>0,059</b>
Mn	µg/l	32	23	5	27	35	14
Zn	µg/l	194	133	35	181	128	29
Pb	µg/l	66	57	11	66	44	14

Tableau 1 . Composition chimique de la neige sur un massif forestier et teneurs en orthophosphates (d'après Littek et Trefz-Malcher, 1985).

#### 1.4. LE FOND GEOCHIMIQUE DU PHOSPHORE DANS LES EAUX SOUTERRAINES

La documentation disponible s'est avérée peu abondante, en bonne partie à cause du manque d'analyses de qualité suffisante, mais aussi faute de renseignements suffisamment précis. Par ailleurs plusieurs constats peuvent être faits lors de l'interrogation de bases de données, ou à la lecture des documents techniques accessibles en France :

- 1- Les phosphates sont rarement dosés dans les eaux souterraines : leur contribution à la balance ionique entre cations et anions, est en effet minime,
- 2- lorsque les phosphates sont dosés, la sensibilité analytique est souvent insuffisante : les concentrations doivent, pour être utilisables, être dosées avec un seuil analytique de 0,05 voire 0,01 mg/l (ou 10 µg/l). C'est rarement le cas, du moins pour les analyses de routine,
- 3- certaines données de la base contiennent des valeurs " répétitives ", donc suspectes ; ainsi sur 15 mesures faites par un même laboratoire, dont certaines sur les mêmes eaux, la valeur 0 revient 7 fois, une même valeur dépassant 1 apparaît 2 fois, et même valeur comprise entre 0,15 et 0,20 revient 5 fois. De nombreuses valeurs correspondant à des seuils analytiques, sans que cela soit précisé par un signe associé < ou ≤). Il est clair que ces valeurs ne représentent, au mieux, que des ordres de grandeur,

- 4- enfin, le caractère protégé ou non de l'aquifère (nappe libre ou captive, présence d'une couverture naturelle, forage protégé des écoulements superficiels notamment au niveau de la tête de puits) est rarement spécifié : ceci demanderait une étude spécifique pour chaque point d'eau.

Pour identifier les eaux indemnes d'apports anthropiques, l'analyse s'est fondée sur l'argumentation donnée au § 1.2, à partir des concentrations en Cl, NO<sub>3</sub> et K, qui doivent être aussi basses que possible (proches du fonds géochimique) pour être censées représenter des eaux non contaminées.

#### **1.4.1. Eaux de surface de têtes de bassins**

Comme on l'a déjà dit, les mesures précises sur le phosphore dans les eaux souterraines sont rares. Faute de mieux et à titre d'hypothèse de travail, nous avons fait appel à d'autres sources documentaires.

Ainsi M. Meybeck (1984) a fourni des données intéressantes sur la géochimie des eaux de tout petits tributaires situés en tête de bassins, le phosphore étant un des éléments pris en compte dans l'étude. Ces petits tributaires sont en connection étroite avec les eaux souterraines. Les sites d'échantillonnage ont été choisis de façon à éviter toute pollution, dans la mesure du possible : on peut donc estimer (en première approximation) qu'à l'étiage au moins, ces petits tributaires sont l'exutoire des nappes souterraines, et que leur géochimie est assez représentative de celle de ces nappes.

Les analyses de cette étude ont porté sur P total (donc y compris P organique, qui ne nous intéresse pas ici), mais surtout sur les orthophosphates (méthode colorimétrique au phosphomolybdate). Les valeurs les plus basses étant chiffrées à 1 µg/l P (soit 0,03 mg/l PO<sub>4</sub>, limite de sensibilité analytique de la méthode mise en œuvre).

Cependant, ces données risquent d'être affectées par un biais, celui de la photosynthèse du zooplancton, qui emprunte P pour former de la matière chlorophyllienne, et tend donc à déprimer les concentrations. Inversement, les mesures d'hiver sont affectées par les pluies : elles se sont révélées dans l'ensemble un peu plus fortes que les mesures d'été (médiane pour les orthophosphates à 12 µg/l P l'hiver contre 6 µg/l P l'été, soit 0,036 mg/l PO<sub>4</sub> contre 0,018 mg/l PO<sub>4</sub>). Ce fait peut être interprété comme la conséquence de l'assimilation chlorophyllienne, mais aussi par un apport direct par les pluies (cf. tableau 1).

Quel que soit le type de fond géologique, les valeurs médianes, de l'ordre de 10 µg/l P (soit 0,01 mg/l P ou 0,03 mg/l PO<sub>4</sub>), sont assez nettement en dessous du seuil où l'eutrophisation peut démarrer.

#### **1.4.2 Aquifères calcaires et sableux**

Les exemples se limitent au bassin de Paris et au bassin aquitain.

### ***Eocène –Oligocène de l'Essonne (Bassin de Paris)***

Les eaux apparemment non polluées contiennent de l'ordre de 12 à 15 mg/l de chlorures, et 1 à 3 mg/l au maximum de K (André et Mazenc, 1986). Dans ces conditions, les concentrations en nitrates sont évidemment faibles. Les teneurs en orthophosphates sont faibles, et inférieures aux seuils analytiques (du reste variables) :

Commune	Aquifère	Nature	pH	Ca	Cl	NO3	K	PO4
		Point d'eau		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Lardy	Calc. de Champigny	Forage	7,3	94,2	20,0	<0,1	2,5	<0,03
Janville	Calc. de Champigny	Forage	7,7	105,8	14,0	1,5	2,8	<0,03
Ormoy	Calc. de Brie	Forage	8,1	83,0	8,0	0	1,3	<0,10
Janville	Calc. St Ouen	Forage	7,7	105,8	14,0	1,5	2,8	<0,03
Abbeville	Calc. de Beauce	Source	7,4	83,4	10,0	0,7	2,0	<0,04

Toutefois des eaux à apports anthropiques, caractérisées par des concentrations en Cl, K et nitrates plus élevées, peuvent avoir des niveaux de concentration en phosphates à peine plus élevés (cf. § 1.5).

### ***Aquifères peu profonds du bassin aquitain***

Dans les nappes peu profondes du bassin aquitain (rapport BRGM R 40675), certains points d'eau (uniquement des forages) apparaissent pratiquement indemnes d'apports anthropiques, d'après leurs concentrations en chlorures, nitrates et potassium. Les concentrations en orthophosphates sont égales ou inférieures à 0,1 mg/l.

aquifère	pH	Ca	HCO <sub>3</sub>	Cl	NO3	K	PO <sub>4</sub>
		Mg/l	Mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Miocène	7,77	60,4	180,0	17,6	3,67	1,9	0,03
Oligocène	7,77	39,9	150,9	15,3	0,04	1,2	0,10
Oligocène	7,78	35,0	139,0	15,8	1,18	1,2	0,10
Oligocène	7,78	38,5	153,5	14,2	0,07	1,7	0,11
Oligocène	8,40	27,9	115,2	14,4	0,07	1,7	0,10
Oligocène	7,81	32,5	151,8	14,9	0,02	1,7	0,08
Eocène	7,30	36,0	180,0	12,4	<0,05	3,0	<0,05

### **1.4.3 – Aquifères des terrains cristallins**

Deux types d'eaux sont distingués : les eaux les plus superficielles (sources, eaux peu profondes) d'une part, et d'autre part les eaux situées vers 40 à 100 m de profondeur, et

mises en production par forages. Les quelques données disponibles laissent en effet entrevoir une possible différence.

### **Eaux de sources et eaux superficielles**

Dans un granite du Limousin (Auriat, Creuse), quelques eaux semblent dépourvues d'apports anthropiques, si l'on en juge par leurs concentrations faibles en chlorures, nitrates et potassium (Chery, 1988). Les concentrations en orthophosphates se situent vers 0,03 mg/l PO<sub>4</sub>.

Nature du point d'eau	pH	Cl	NO <sub>3</sub>	K	PO <sub>4</sub>
		mg/l	Mg/l	Mg/l	mg/l
Source granite	6,5	4,1	2,2	0,8	0,02
Source granite	7,3	6,6	0,9	1,2	0,03
Source granite	8,0	4,4	2,2	1,5	0,03

Ces valeurs sont confirmées par d'autres mesures faites en Auvergne et Limousin (Barbier et Chery, 1996), puisque dans le même type d'eaux, les valeurs en orthophosphates sont restées presque systématiquement inférieures à 0,1 mg/l.

Nature du point d'eau	PH	Cl	NO <sub>3</sub>	K	PO <sub>4</sub>
		mg/l	mg/l	Mg/l	mg/l
Forage	5,03	3,2	1,5	0,4	<0,1
Source	5,47	2,8	0,3	0,5	<0,1
Source	6,00	1,8	1,2	0,7	<0,1

Elles corroborent surtout les mesures de M. Meybeck (1984) sur les orthophosphates dans les eaux de petits tributaires en têtes de bassin (exutoires des nappes souterraines, à l'étiage) : environ 13 µg/l P (soit 0,013 mg/l P) pour les granites, ou exprimé différemment, 40 µg/l PO<sub>4</sub> (donc 0,04 mg/l PO<sub>4</sub>), et pour les roches métamorphiques 0,008 mg/l P (0,02 mg/l PO<sub>4</sub>). On peut donc estimer raisonnablement que dans les granites, les concentrations de P dans les eaux doivent être de l'ordre de 0,03 mg/l PO<sub>4</sub> (soit 0,01 mg/l P).

### **Eaux profondes.**

Trois cas de forages ayant produit des eaux à 0,2 mg/l d'orthophosphates, peuvent être signalés (Barbier et Chery, 1996).

Ces mesures ont été faites dans le cadre d'analyses de première adduction, donc juste après les travaux de forage. Il convient de s'assurer, avant de formuler une conclusion, qu'aucun produit de forage contenant des phosphates n'a été utilisé (par exemple, les hexaméthaphosphates sont employés comme dispersants lors de forage à la bentonite). De telles contaminations des eaux par des additifs de forage ont en effet été identifiées dans

d'autres contextes, par exemple pour les chlorures induits par les travaux d'acidification destinés à développer le débit des puits.

Dans l'incertitude, comme les détails techniques de réalisation de forages sont rarement conservés dans les bases de données relatives à la géochimie des eaux, il sera prudent de ne pas tenir compte des analyses faites avant une mise en production pendant un temps suffisant.

Même si ces concentrations de 0,2 mg/l sont originelles et non induites, la contribution des eaux correspondantes situées vers 50-100 m de profondeur, à la qualité des eaux de surface, reste indéterminée.

#### 1.4.4. – Eaux de volcanites (basaltes)

Elles ont un pH qui se situe au voisinage de la neutralité, ce qui les démarque des eaux de granites ou de schistes. Sur deux points d'eau échantillonnés dans ce type de contexte, les analyses sont les suivantes (Barbier et Chery, 1996) :

Nature du point d'eau	pH	Cl	NO3	K	PO4
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Forage	6,92	2,9	3,5	2,9	<0,1
Source	7,36	5,1	2,8	3,1	<0,1

De fait les concentrations mesurées par M. Meybeck (1984) pour les eaux drainant des basaltes ou autres roches voisines, se situent pour l'essentiel en dessous de 0,01mg/l pour le phosphore des orthophosphates (PO4-P) soit 0,03 mg/l exprimé en PO4.

#### 1.4.5. – Conclusion sur les concentrations en phosphore dans les eaux souterraines non polluées.

Les concentrations originelles en P (c'est-à-dire en orthophosphates) des eaux souterraines ne sont pas connues avec précision, étant donné le peu de données disponibles. Selon les sources documentaires, elles seraient en moyenne de l'ordre de 0,02 mg/l à 0,04 mg/l d'orthophosphates ; c'est-à-dire que certaines d'entre elles, beaucoup plus basses, sont difficilement déterminables compte-tenu des techniques analytiques les plus fréquemment utilisées.

## 1.5 - LE PHOSPHORE DANS LES EAUX SOUTERRAINES AFFECTÉES PAR DES APPORTS ANTHROPIQUES

Plusieurs sources documentaires ont identifié, ou permettent d'identifier, des eaux dont la composition a manifestement évolué sous l'influence d'apports anthropiques. On trouve ainsi des analyses relatives à des eaux souterraines de la vallée de la Seine en aval de Paris, sur les nappes aquifères de l'Eocène-Oligocène du département de l'Essonne, et sur les eaux de granites en Limousin.

Il est important de souligner dès maintenant que ces échantillonnages sont de nature différentes : dans les deux premiers cas il s'agit d'eaux utilisées pour certains usages publics ou industriels, donc qui ont fait l'objet d'une certaine sélection ou de contrôles. Dans le troisième cas, les eaux ne sont qu'à usage privé ou agricole et leur qualité n'est pas forcément contrôlée avant usage.

### 1.5.1 – Les nappes alluviales ou aquifères associées (vallée de la Seine)

Certaines nappes de la vallée de la Seine sont affectées par des rejets domestiques, comme l'indiquent les traces de bore (ingrédient blanchissant des lessives). Ainsi pour les Yvelines (Berger et Mazenc, 1984) les valeurs suivantes ont été mesurées en aval de Paris (phosphore total exprimé en orthophosphates) :

Commune	Aquifère	PH	Cl	NO3	K	NH4	PO4	B	Cr	Pb	Ni
			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Les Mureaux	Sénonien	7,2	51,0	53,0	7,25	0,80	<0,1	155	25	5	7
Vernouillet	Alluvions	7,3	35,5	30,0	7,65	1,00	<0,1	107	<2	<2	<2
Rosny	Alluvions	7,2	29,0	46,0	7,00	<0,1	<0,1	40	54	6	3
Porcheville	Sénonien	7,5	36,0	9,0	4,30	<0,1	<0,1	350	<2	3	2
Le Pecq	Sénonien	6,9	31,0	31,0	5,00	0,95	<0,1	85	<2	<2	10
Limay	-	7,3	29,0	74,0	1,10	<0,1	<0,1	62	56	<2	<2
Epone	Sénonien	7,4	27,0	4,0	4,80	<0,1	<0,1	123	<2	5	3

On remarquera dans les eaux, outre la présence de bore, la présence de métaux lourds, ainsi que de chlorures, de nitrates et de potassium. Malgré ces signes de pollution, les concentrations exprimées en orthophosphates restent inférieures à 0,1 mg/l.

### 1.5.2 – Aquifères poreux calcaires

Les concentrations totales en phosphates (exprimées en orthophosphates, PO4-P) sont en général inférieures à 0,03 mg/l. Mais dans certains points d'eau où un apport anthropique est certain à cause des concentrations en chlorures, nitrates ou potassium, des valeurs de 0,04 à 0,2 mg/l sont rencontrées. Ainsi dans le département de l'Essonne, les valeurs suivantes ont été relevées (André et Mazenc, 1986).

Commune	Aquifère	pH	Cl	NO3	K	NH4	PO4
			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Brières	Eocène	7,4	49	80,0	15,0	0,03	0,24
Morigny	Sénonien	7,5	30	42,3	3,3	<0,01	0,10
Monnerville	Sabl. de Fontainebleau	8,1	29	38,7	6,3	0,01	0,06
Menecy	Calc.de Champigny	7,4	33	4,8	4,8	<0,01	0,07
Etrechy	Calcaire de Brie	7,4	30	83,4	4,2	<0,01	0,08
Etiolles	Calc.de Champigny	7,6	96	22,9	5,9	<0,01	0,04

### 1.5.3 – Aquifères en milieu fissuré.

Dans le granite d'Auriat en Limousin (Chery, 1988), les apports anthropiques sont évidents et affectent certains points d'eau (augmentation des teneurs en Cl, NO3, K). Des puits fermiers et quelques sources sont probablement touchés par des rejets d'effluents humains ou d'animaux :

Nature du point d'eau	pH	Cl	NO3	K	PO4
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Puits	6,0	2,4	14,1	12,4	1,76
Puits	7,0	26,6	86,4	35,3	4,05
Source	5,8	37,9	12,8	9,2	0,04
Source	5,9	15,2	34,1	29,5	0,20
Source	6,5	4,1	2,2	0,8	0,02
Source	7,3	6,6	0,9	1,2	0,03
Source	8,0	4,4	2,2	1,5	0,03

Alors que dans les eaux indemnes d'apports anthropiques (peu de chlorures et de nitrates), les concentrations en totales en phosphore exprimées en orthophosphates sont très faibles (<0,03 mg/l PO4), dans les autres les concentrations sont beaucoup plus élevées et peuvent dépasser plusieurs mg/l. La présence d'une source de pollution au niveau des points d'eau est évidente, mais doit rester ponctuelle. Elles sont donc nettement plus fortes que dans les exemples précédents de la vallée de la Seine et du département de l'Essonne.

### 1.5.4 – Conclusion

Dans des points d'eau où la présence d'un apport anthropique est certaine, augmentation des concentrations en chlorures, nitrates et potassium, les concentrations totales en phosphates (exprimées en orthophosphates) peuvent dépasser occasionnellement 0,1 mg/l voire 1 mg/l, mais dans l'ensemble même les eaux affectées par des apports anthropiques ne présentent pas de grande quantité de phosphore, en tout cas à des teneurs

inférieures au seuil de potabilité. Les teneurs observées peuvent cependant poser des problèmes pour le phénomène d'eutrophisation.

Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie d'exemples liés à des épandages agricoles, mais l'influence de l'assainissement paraît évidente : dans les secteurs où ce dernier est suspect d'absence ou de défaillance, les eaux des aquifères de subsurface peuvent être enrichies en phosphates.

## **1.6 – LE CONTENU DES BASES DE DONNEES**

Les données concernant le phosphore dans les eaux souterraines ont été extraites de l'ONQES : Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines. Cet observatoire créé en 1983 à l'initiative de la Direction de l'eau du MATE avait pour principaux objectifs de disposer d'un outil d'orientation de la politique nationale de préservation de la qualité de l'eau et de lutte contre la pollution, de créer une dynamique de meilleure gestion des eaux souterraines aux niveaux national, de bassin et local. L'opérateur de cette banque était le BRGM.

La base de données au format SANDRE était accessible via un serveur ORACLE. L'observatoire était constitué de 2 types de fichiers : un fichier d'identification de captages, un fichier analyses. Le chargement de la banque s'effectuait à partir des données contenues dans chacune des banques de bassin existantes. En fait, les fournisseurs principaux des données de l'observatoire étaient les DDASS dans le cadre des analyses du contrôle sanitaire. L'ONQES a été abandonné fin 1998. Actuellement cette banque disponible à la direction de l'eau et au BRGM a été séparée en informations disponibles par bassin sous forme de cederom. Elle regroupe l'ensemble des analyses effectuées sur 41 568 points, 229 764 analyses. Des tests de cohérence ont été faits sur une partie des données.

Les principaux problèmes de cette banque sont :

- que les données fournies par les DDASS ne sont pas toutes validées. De nombreux problèmes de format, de localisation, de codification rendent l'information douteuse, et seules quelques données saisies dans la base ont fait l'objet de tests de cohérence.
- que ces informations ne prennent en compte que la qualité de l'eau souterraine à travers l'usage eau potable, et ne rendent donc pas compte de l'état réel de la qualité des eaux de l'aquifère.

Les données ont été extraites sur la totalité du territoire national, pour la période 1975-1998. A partir du lexique de l'ONQES (aux normes SANDRE), l'extraction comportait les données avec présence d'un résultat pour le paramètre phosphore avec les codes suivants : P, Ptot, PT, PO4, ORTHO ou OPHO. Associés à ces données, ont été extraits le numéro du point d'eau, la nature du point d'eau, le code nappe, les coordonnées du point d'eau, le numéro INSEE de la commune du point d'eau, la date de l'analyse, la valeur mesurée.



Pour les points avec présence d'une valeur pour le paramètre phosphore, ont été extraits les paramètres conductivité, pH, température, oxygène dissous, les cations et anions majeurs, quelques éléments traces et quelques pesticides, afin de voir si des corrélations pouvaient se dégager.

#### **Bilan de l'extraction :**

29623 données ont été extraites :  
27090 concernent le paramètre orthophosphate  
2533 concernent le phosphore total.

Période d'analyses : 1975-1998.

Le tableau 2 présente le nombre de données associées à une valeur ou un intervalle de valeurs. Cette présentation sommaire permet d'émettre quelques observations en préalable :

- De nombreuses données présentent la valeur 0 : quelle est sa signification : paramètre non mesuré ? valeur en dessous du seuil analytique de la méthode utilisée ?
- La méthode utilisée n'est jamais spécifiée
- L'unité est en principe le mg/l, mais certaines valeurs très élevées (jusqu'à 3000 et plus...) sont manifestement exprimées en µg/l
- La précision analytique est très variable en fonction des laboratoires de mesure,
- Il existe des données avec de très bonnes précisions analytiques de l'ordre de 0.001 mg/l.

#### **1.6.1. Cartographie des concentrations en phosphates mesurées à l'échelle du territoire**

Les valeurs figurant dans la base de l'ONQES, du moins celles qui sont supérieures aux seuils analytiques, ont été reportées sur 4 cartes, avec le fond des limites des systèmes aquifères à l'échelle du 1/1 000 000<sup>ème</sup> (fig. 1 et 2), et avec le fond des limites départementales (fig.3 et 4).

La première représente le report des teneurs en phosphore total. Pour chaque point d'eau, lorsque plusieurs analyses existent, c'est la valeur maximale obtenue sur ce point qui a été prise en compte. La seconde concerne la cartographie des teneurs en orthophosphates. Les valeurs sont exprimées en mg/l. Aucune correction n'a été apportée sur les données, même quand clairement les données semblaient aberrantes.

Nombre de données	Valeur ou intervalle de valeurs
	En mg/l
5805	0 ou rien
948	$\leq 0.01$
1603	$0.01 \leq 0.02$
1000	$0.02 < \leq 0.03$
451	$0.03 < \leq 0.04$
2146	$0.04 < \leq 0.05$
352	$0.05 < \leq 0.06$
397	$0.06 < \leq 0.07$
256	$0.07 < \leq 0.08$
210	$0.08 < \leq 0.09$
8571	$\leq 0.1$
232	$0.1 < \leq 0.11$
229	$0.11 < \leq 0.12$
401	$0.12 < \leq 0.13$
177	$0.13 < \leq 0.14$
592	$0.14 < \leq 0.15$
131	$0.15 < \leq 0.16$
135	$0.16 < \leq 0.17$
122	0.18
89	$0.18 < \leq 0.19$
1485	$\leq 0.2$
1103	$0.2 < \leq 0.3$
476	$\leq 0.3$
379	$0.3 < \leq 0.4$
504	$0.4 < \leq 0.5$
388	$\leq 0.5$
145	$0.5 < \leq 0.6$
154	$0.6 < \leq 0.7$
93	$0.7 < \leq 0.8$
90	$0.8 < \leq 0.9$
51	$0.9 < \leq 1$
70	$1 < \leq 2$
306	$2 < \leq 5$
31	$5 < \leq 10$
491	$10 < \leq 3610$
<b>Données</b>	<b>29623</b>
<b>orthophosphates</b>	<b>27090</b>
<b>Phosphore total</b>	<b>2533</b>

Tableau 2 : Bilan des données extraites de l'ONQES (1975-1998)

Les seuils reportés dans la légende de ces cartes correspondent aux principaux seuils analytiques des différents laboratoires présents dans la base de données. Ils n'ont aucune signification par rapport à des seuils normatifs, et ne font référence ni à un usage particulier, ni à une fonction.

A la lecture de ces cartes, quelques commentaires peuvent être apportés :

- 1- la répartition des mesures est très hétérogène, avec un maximum dans la moitié nord du territoire,
- 2- de nombreux départements n'ont aucune donnée sur le paramètre phosphore, même dans les départements qui ont transmis des données pour l'ONQES,
- 3- certaines valeurs fortes paraissent caractériser tel ou tel département, ce qui correspond à des biais manifestes (exemple du département de la Manche). Il peut s'agir de problèmes analytiques, mais des questions de saisie, d'expression d'unité peuvent aussi être envisagées. La valeur de 3610 mg/l est totalement incohérente et rend compte bien évidemment d'un problème de saisie.

Les problèmes évoqués précédemment (problèmes de report, d'unité, de données non validées, d'incertitude sur le paramètre réellement mesuré) rendent délicate l'estimation des fonds naturels de concentration en phosphore et l'identification de l'origine des valeurs élevées.

Pour le bassin Seine-Normandie où les données sont assez nombreuses, on peut quand même dire que les concentrations en orthophosphates restent faibles, et ne dépassent guère 0.5 mg/l.

Pour le bassin Loire-Bretagne, peu de données mais globalement, dans les zones de forte production agricole affectées par les apports nitrates (départements du Finistère, des Côtes-d'Armor, du Morbihan), les concentrations en phosphore total restent inférieures à 0,1 mg/l avec cependant certains points dont les valeurs sont entre 0,1 et 0,5 mg/l. Quelques points montrent des teneurs en phosphore total supérieures à 0,5 mg/l :

Département	Désignation du point d'eau	Système aquifère Code Margat	P (mg/l)	P-PO4 (mg/l)
29	Dourmap	617b	0.72	
29	Roudguen	615a		0.7
29	Gramec	639c		0.5
29	Kernevez	583a		0.6
22	La Roche	583a		0.73

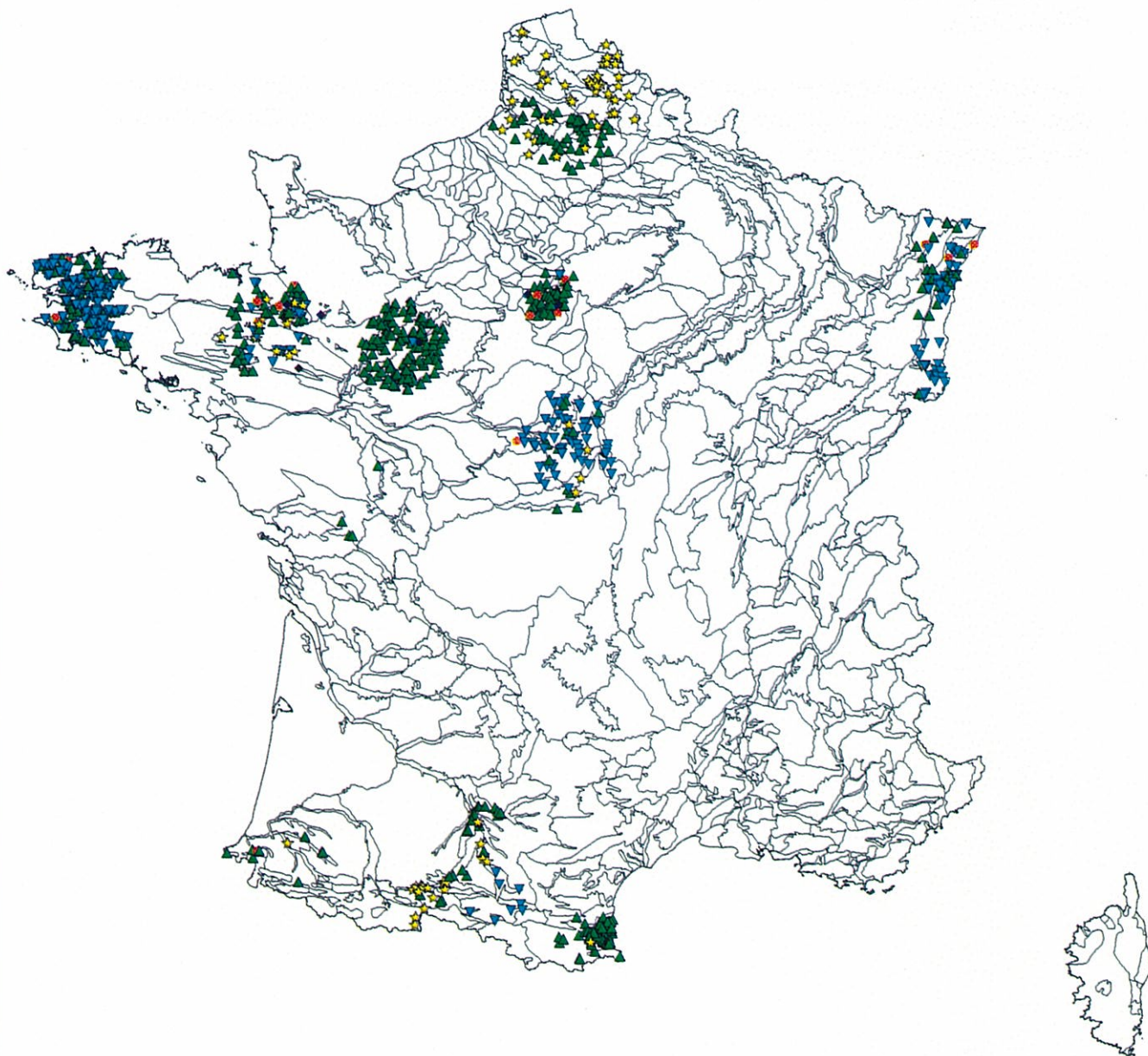
Aucun autre paramètre ne semble corrélé avec ces valeurs sur le phosphore. Il semble difficile à partir des données de l'ONQES d'établir des corrélations et d'élaborer des

constats par rapport à l'origine de ce phosphore : pollution diffuse, apports liés aux stations d'épuration. Les analyses chimiques ne sont pas complètes.

On pourra essayer au cours de l'année 2 de travailler ponctuellement sur des bassins définis au préalable, et d'affiner l'interprétation en utilisant les données issues de la base SISE-EAUX.

**Ces cartes correspondent donc à un état des connaissances des valeurs présentes dans l'ONQES, et ne prétendent pas refléter une cartographie actuelle des teneurs en phosphore en France.**

**Fig.1-Répartition des teneurs en phosphore total (valeurs maximales exprimées en mg/l) obtenues à partir des données NON VALIDÉES de l'ONQES (mesures obtenues entre 1985 - 1998) sur le territoire national, reportées sur le fond des limites des systèmes aquifères à l'échelle du 1/1000000ème**  
**Signification des zones blanches = absence d'information**



**PHOSPHORE TOTAL**

(VALEURS MAXIMALES en mg/l de P)

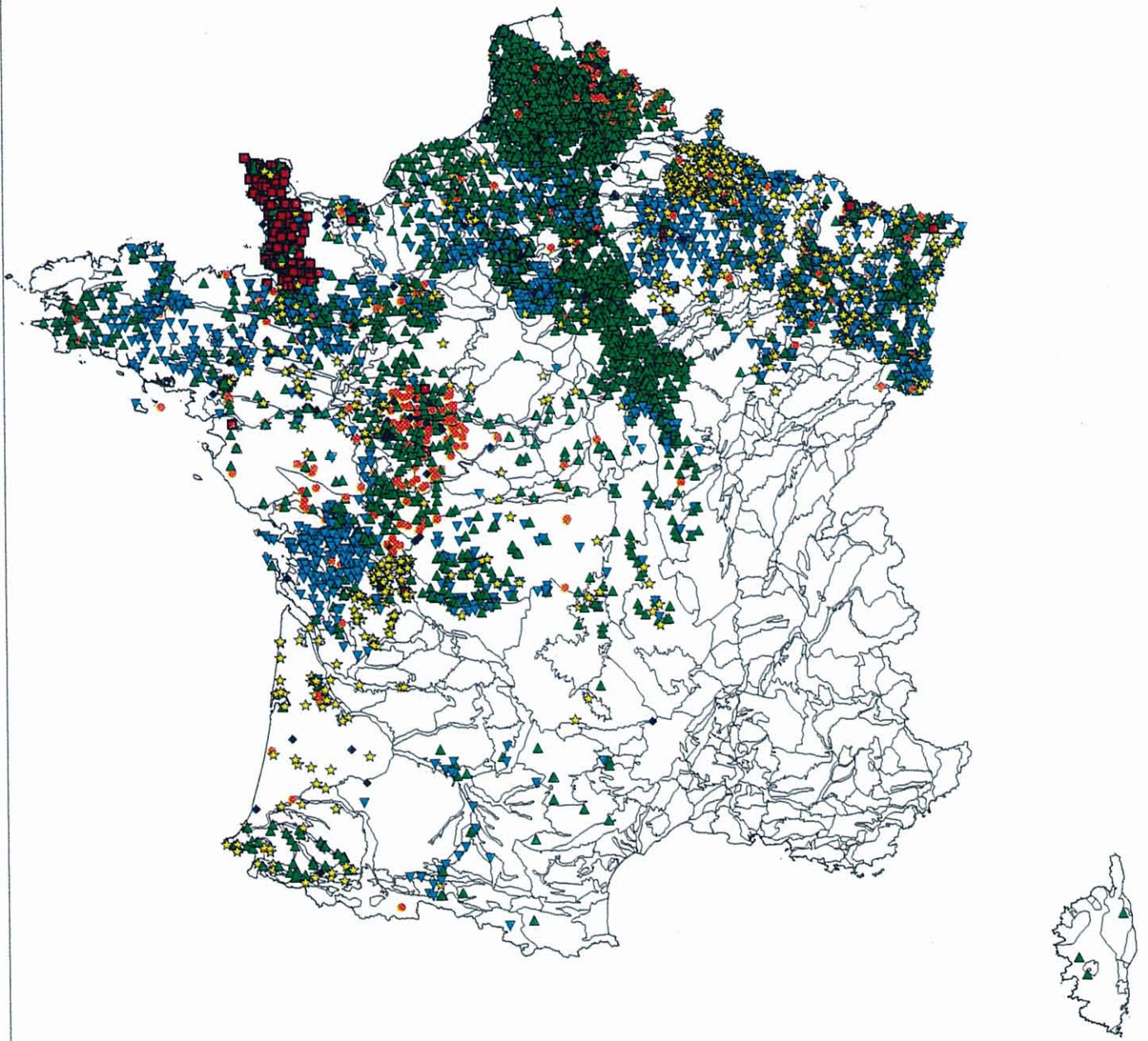
- ★ ≤ 0
- ▼ ≤ 0,1
- ▲ > 0,1 - < 0,5
- ◆ ≥ 0,5 - < 1
- ◆ ≥ 1 - < 10

— LIMITES DES SYSTÈMES AQUIFÈRES

Les Choix de seuils correspondent aux principaux seuils analytiques affichés par les laboratoires d'analyses

ECHELLE PAPIER 1cm = 66 km

**Fig.2-Répartition des teneurs en orthophosphate total (valeurs maximales exprimées en mg/l) obtenues à partir des données NON VALIDEES de l'ONQES (mesures obtenues entre 1985 - 1998) sur le territoire national, reportées sur le fond des limites des systèmes aquifères à l'échelle du 1/1000000ème**  
**Signification des zones blanches = absence d'information**



**ORTHOPHOSPHATES**

(VALEURS MAXIMALES en mg/l de PO<sub>4</sub>)

- ★ ≤ 0
- ▼ ≤ 0,1
- ▲ > 0,1 - < 0,5
- >= 0,5 - < 1
- ◆ >= 1 - < 10
- >= 10

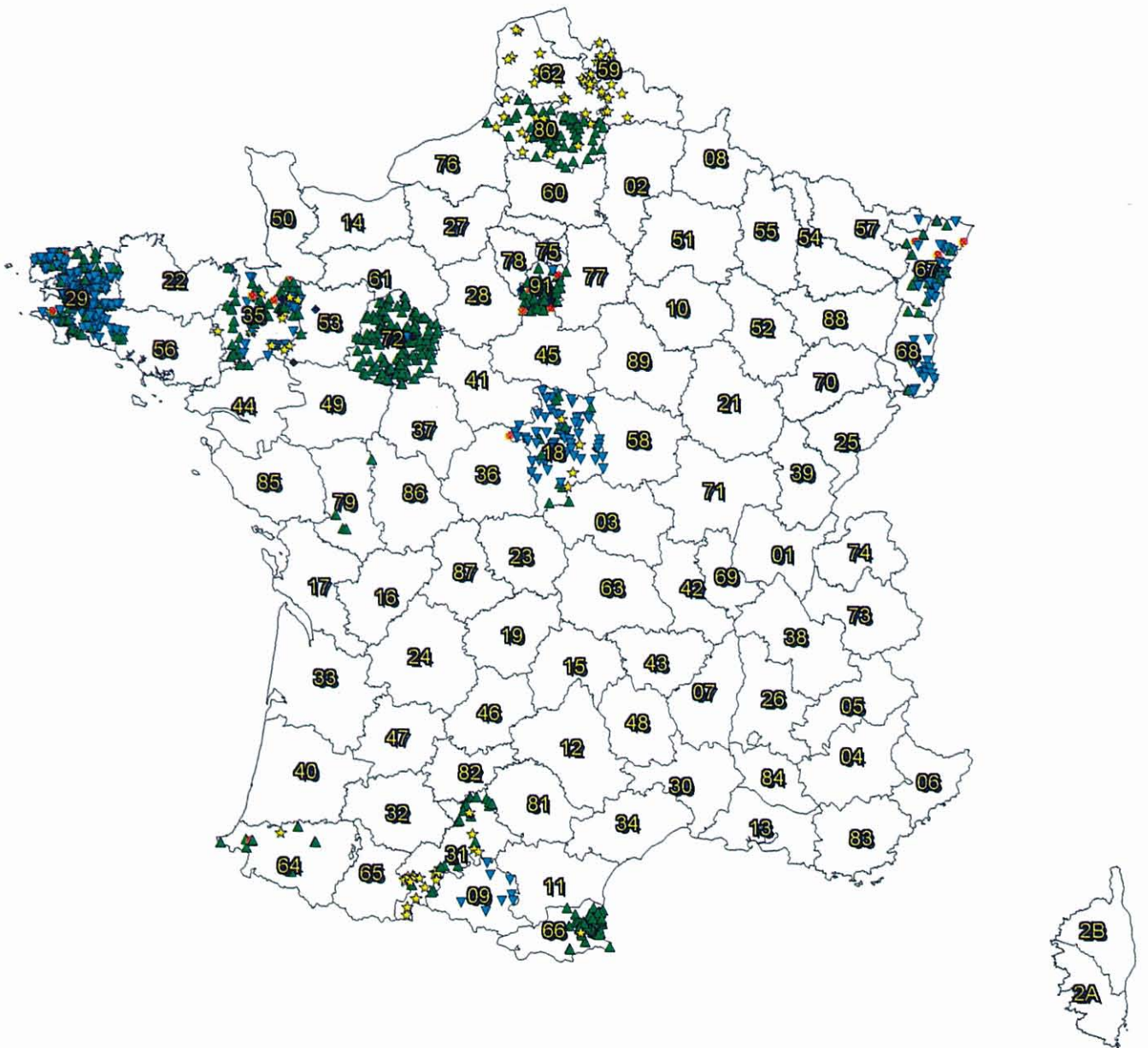


LIMITES DES SYSTÈMES AQUIFÈRES

Les Choix de seuils correspondent aux principaux seuils analytiques affichés par les laboratoires d'analyses

ECHELLE PAPIER 1cm = 66 km

**Fig.3-Répartition des teneurs en phosphore total (valeurs maximales exprimées en mg/l) obtenues à partir des données NON VALIDÉES de l'ONQES (mesures obtenues entre 1985 - 1998) sur le territoire national, reportées sur le fond des limites administratives départementales**  
 Signification des zones blanches = absence d'information



**PHOSPHORE TOTAL**  
 (VALEURS MAXIMALES en mg/l de P)

- ★  $\leq 0$
- ▼  $\leq 0,1$
- ▲  $> 0,1 - < 0,5$
- $\geq 0,5 - < 1$
- ◆  $\geq 1 - < 10$

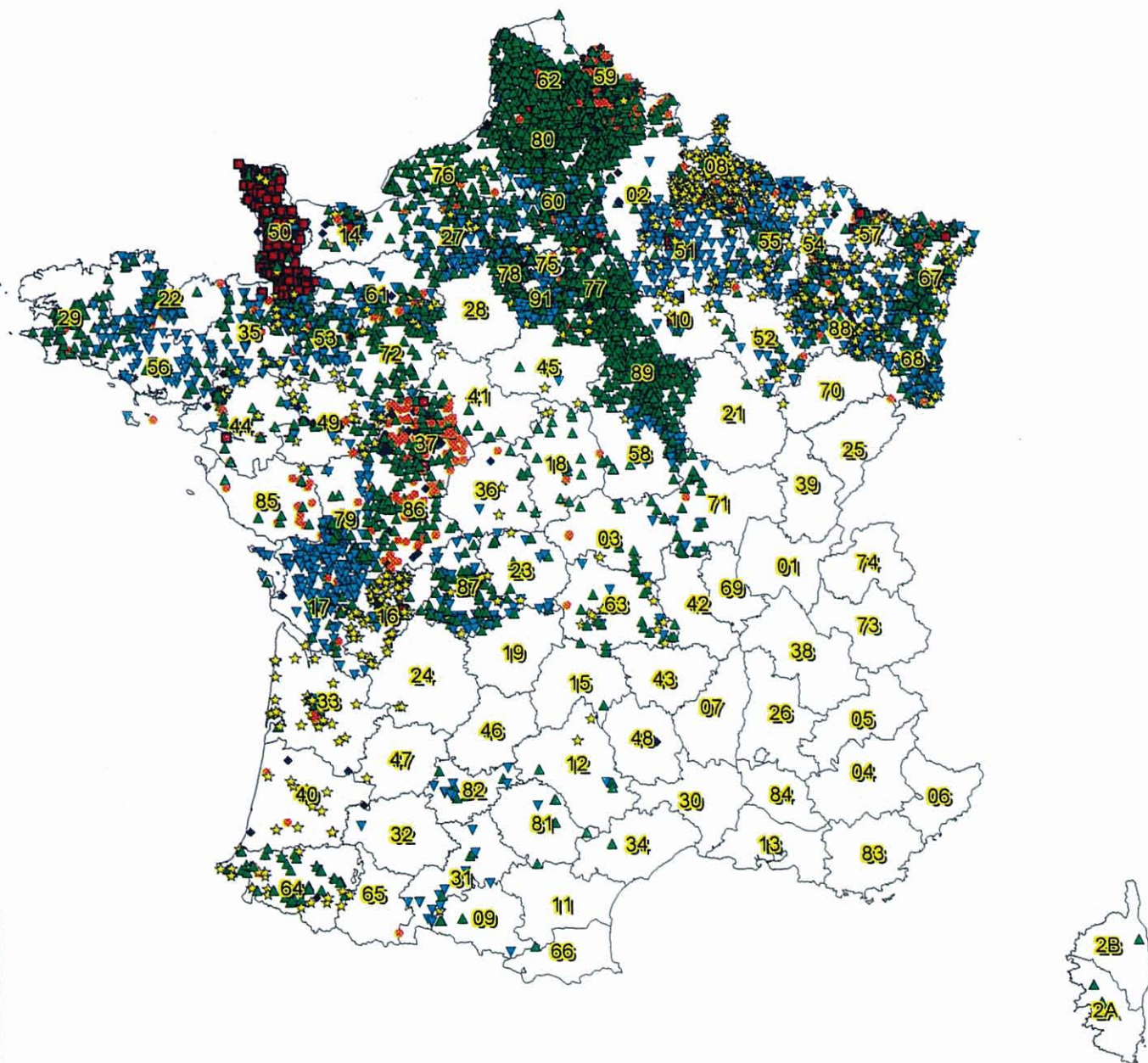
— LIMITES DE DÉPARTEMENTS

Les Choix de seuils correspondent aux principaux seuils analytiques affichés par les laboratoires d'analyses

ECHELLE PAPIER 1cm = 66 km

**Fig.4-Répartition des teneurs en orthophosphate total (valeurs maximales exprimées en mg/l) obtenues à partir des données NON VALIDÉES de l'ONQES (mesures obtenues entre 1985 - 1998) sur le territoire national, reportées sur le fond des limites administratives départementales**

Signification des zones blanches = absence d'information



**ORTHOPHOSPHATES**

(VALEURS MAXIMALES en mg/l de PO<sub>4</sub>)

- ☆ ≤ 0
- ▼ ≤ 0,1
- ▲ > 0,1 - < 0,5
- ≥ 0,5 - < 1
- ◆ ≥ 1 - < 10
- ≥ 10

— LIMITES DE DÉPARTEMENTS

Les Choix de seuils correspondent aux principaux seuils analytiques affichés par les laboratoires d'analyses

ECHELLE PAPIER 1cm = 66 km



### **1.6.2. Répartition statistique des valeurs**

Un autre moyen de représentation des données à l'échelle nationale est l'établissement d'histogrammes ou de courbes de fréquences cumulées. Bien évidemment, cela ne supprime pas l'existence des biais (analytiques ou de report de saisie des analyses), mais cela permet une vue globale sur l'ensemble de la population.

Le principe des deux méthodes ne sera pas rappelé ici, mais les problèmes évoqués précédemment nécessitent quelques justifications et précautions d'utilisation.

Les données disponibles comprennent des mesures dont pour certaines, seule une borne supérieure de valeur a pu être fournie (concentrations inférieures à un seuil analytique), et dont pour le reste, une valeur effectivement mesurée a pu être proposée. De plus, les seuils analytiques signalés sont variables, en général fixés à 0,1 mg/l, mais on retrouve des seuils de 0,001 ou 0,05 mg/l, etc....

Pour représenter à la fois des valeurs inférieures à un seuil, et des valeurs bien déterminées, les courbes de fréquence cumulée ont été utilisées. En effet par définition, elles indiquent quelle est la proportion d'une population, pour laquelle les valeurs mesurées sont supérieures à un seuil donné. On les fait donc démarrer à partir du seuil analytique, le début de la courbe indiquant par conséquent la proportion des valeurs inférieures à ce seuil. Ainsi, la série numérique suivante prise comme exemple :

<5, <5, <5, 6, 8, 8, 9, 12, 15, 21

peut être représentée par la courbe de la figure 5. Les valeurs inférieures au seuil, en l'occurrence 5, représentent 30 % de l'échantillonnage. Le point A représente la valeur-seuil (abscisse), et la proportion de l'échantillonnage inférieure à cette valeur (ordonnée). Le problème se complique lorsqu'il y a, pour une population de mesures, plusieurs seuils analytiques, par exemple pour la série de valeurs <5, <5, <5, 6, 8, 8, <10, 12, <20, 24, une représentation similaire n'est évidemment pas possible.

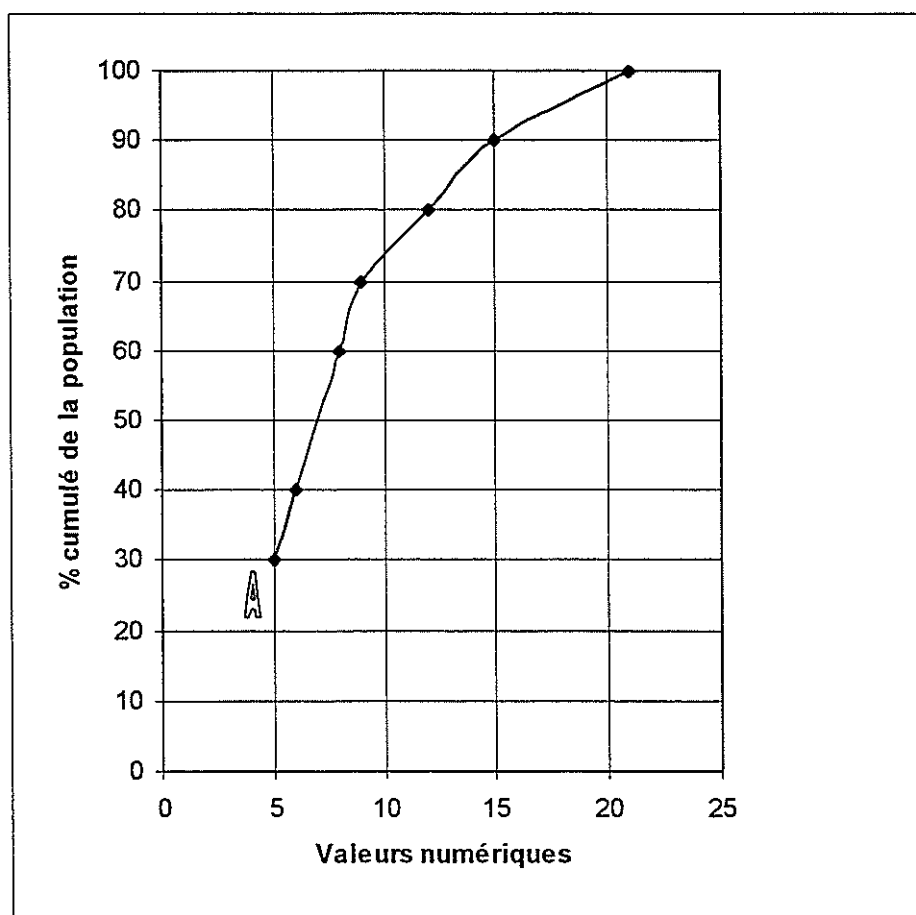


Fig. 5 - Principe de représentation en courbe de fréquence cumulée, d'une population dont une partie des valeurs est inférieure à un seuil analytique.

Pour pallier ce problème qui est rencontré dans les données issues de l'ONQES, et plus globalement dans des données issues de différents laboratoires d'analyses avec différents seuils analytiques, une solution consiste à faire figurer simultanément, non pas une mais deux courbes cumulées. Ces courbes correspondent à deux hypothèses qui ont l'avantage de fixer les bornes, ou les limites, d'un champ d'incertitude, même si elles sont parfaitement improbables d'un point de vue statistique :

- La première hypothèse maximalise toutes les valeurs indéterminées : on considère que toutes les valeurs inférieures à un seuil donné, n'en diffèrent que d'une valeur infinitésimale. On suppose donc que  $<5$  équivaut à  $\#5$ ,  $<10$  à  $\#10$ , etc. La courbe correspondante sera appelée  $C_{\max}$ .
- La seconde au contraire minimise toutes les valeurs indéterminées : on considère que toutes les valeurs non mesurables sont assimilables à zéro, donc  $<5 \# 0$ ,  $<10 \# 0$ , etc. Pour les représentations en valeurs logarithmiques, on leur assigne évidemment une valeur arbitraire très faible, mais non nulle. La courbe correspondante sera appelée  $C_{\min}$ .

Ces deux courbes encadrent et délimitent un domaine d'incertitude, dans lequel se situe la population réelle.

L'adoption de la méthode graphique décrite ci-dessus est présentée pour les données extraites de la base ONQES est présentée sur la figure 6.

L'extrémité de la courbe  $C_{\min}$  vers les valeurs basses correspond à la proportion des valeurs inférieures à un seuil analytique quelconque lors des analyses ; elles représentent ici 60 % des mesures.

Les sauts brusques de la courbe  $C_{\max}$  sont dus aux différents seuils analytiques. L'espace d'incertitude est important : il est en effet impossible de définir une médiane, qui est en tout état de cause inférieure à 0,1 mg/l. Seuls peuvent être définis les déciles :

- le huitième décile avec une certaine imprécision : entre 0,1 et 0,2 mg/l,
- le neuvième décile : 0,25 mg/l.

La signification de ces valeurs est très incertaine, puisque certains biais analytiques existent dans les fortes valeurs. De plus, il n'est pas possible de savoir dans quelle mesure les valeurs décrites correspondent à des valeurs naturelles, ou si les concentrations élevées reflètent des pollutions agricoles ou liées à l'assainissement, individuel ou collectif.

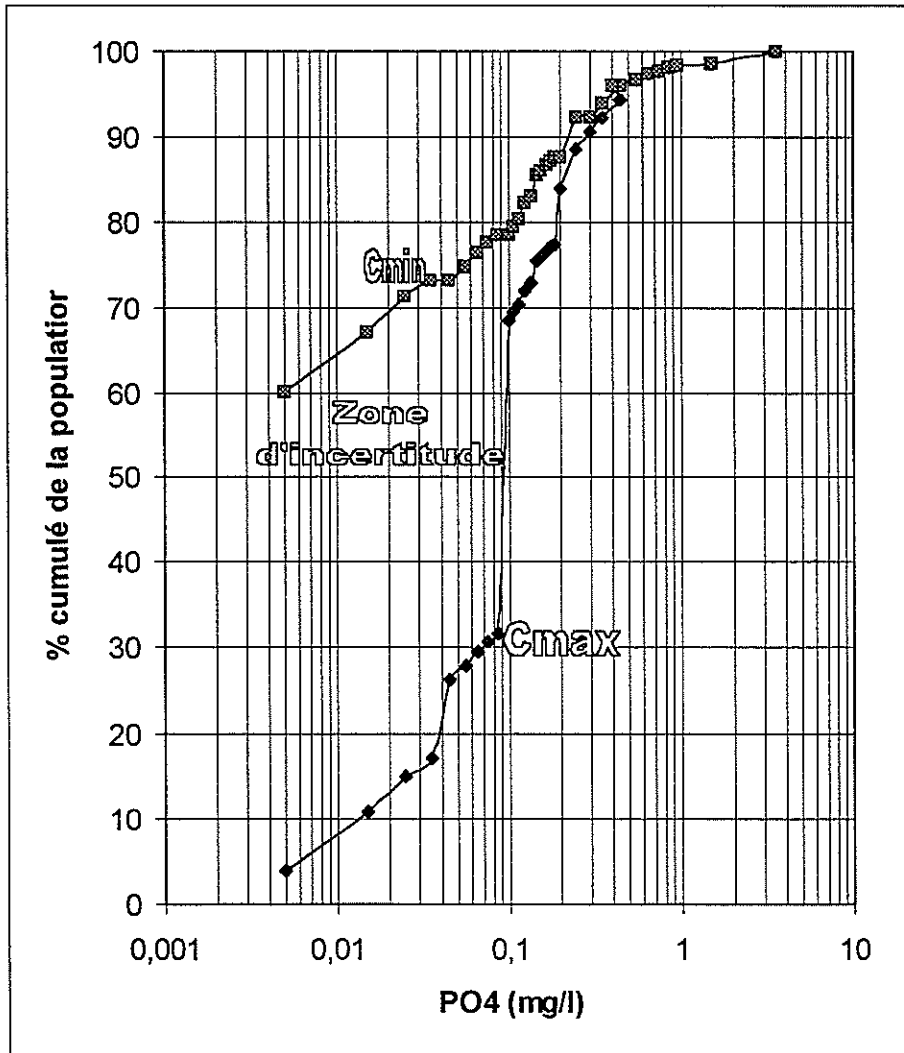


Figure 6 – Courbes cumulées représentant la population des concentrations en orthophosphates dans les eaux du territoire national, données issues de l'ONQES.

## **1.7. Conclusions**

Les analyses issues de la base de l'ONQES ne permettent pas de connaître précisément les teneurs en phosphore rencontrées actuellement dans les eaux souterraines en France. Plusieurs remarques peuvent être faites :

- le caractère erratique des mesures, d'un département à l'autre,
- l'absence d'une analyse chimique complète associée à ces valeurs de phosphore qui ne permettent pas de rechercher d'éventuelles corrélations avec d'autres paramètres, et de mieux définir l'origine de la présence du phosphore dans la nappe (relations linéaires ou pas avec les paramètres bore, nitrate, potassium, chlorure),
- des dérives analytiques manifestes, ou des erreurs de saisie,
- des sensibilités analytiques différentes et non associées à la méthode analytique utilisée, ce qui ne permet pas de savoir sous quelle forme est réellement dosé le paramètre phosphore,
- des seuils analytiques insuffisants pour estimer l'éventuelle contribution des eaux souterraines à l'eutrophisation des eaux de surface.

Des mesures plus précises et plus homogènes, seraient nécessaires. En règle générale, les analyses en phosphates devraient être faites avec une meilleure sensibilité, et la méthode analytique utilisée systématiquement connue.

Le protocole sur les règles de conception du réseau national de connaissance des eaux souterraines, signé entre le ministère de l'environnement et les agences de l'eau, en juillet 1999, ne prévoit pas la mesure du paramètre phosphore dans le suivi du réseau qualité.

Si l'on veut avoir une bonne connaissance de la présence de phosphore dans les eaux souterraines, ce paramètre devrait être rajouté à ce protocole. Les résultats devraient être exprimés en orthophosphates,  $\text{PO}_4$ , en mg/l avec un seuil analytique de 0.01 mg/l ; un seuil de 0,001 mg/l serait même préférable pour connaître avec précision les concentrations dans les eaux souterraines, et évaluer leur impact potentiel sur les eaux de surface, et donc leur influence sur le risque d'eutrophisation (§ 3.4).

## **2 – LES MECANISMES DE TRANSFERT VERS LES EAUX SOUTERRAINES ET LES AQUIFERES**

Les pollutions phosphatées des eaux souterraines peuvent avoir plusieurs origines :

- des épandages minéraux (engrais chimiques) ou industriels (scories),
- des effluents organiques apportés volontairement (fumier, lisiers) ou involontairement (défauts ou insuffisance de réseaux d'assainissement individuel ou collectif).

Dans un premier temps, la différence entre ces divers termes-source ne sera pas prise en compte : en effet, les données de la bibliographie sur la géochimie du phosphore dans les eaux, ne sont pas assez denses pour rendre possible cette distinction.

### **2.1. LES INTERACTIONS ENTRE SOLS ET PHOSPHATES**

La littérature sur le phosphore dans les sols est extrêmement volumineuse, compte tenu de son rôle dans la croissance des végétaux. Une synthèse sur ce thème ne sera pas traitée dans le cadre du présent rapport. On rappellera seulement que le phosphore est un élément sorbant, qui a tendance à se fixer sur les silicates ainsi que sur les hydroxydes d'aluminium et de fer. En annexe 1, un état des lieux sur les données disponibles en  $P_2O_5$  dans les sols est présenté, à partir des données de l'inventaire géochimique réalisé dans les années 80 par le BRGM, sur le territoire national.

### **2.2 - COMPORTEMENT DU PHOSPHORE DANS LA ZONE NON SATURÉE**

Une étude bibliographique a permis de disposer de données issues d'études au laboratoire, mais aussi à partir de mesures de terrain.

#### **2.2.1 - Modélisation au laboratoire**

En vue de comprendre le comportement du phosphore dans les eaux souterraines, Isenbeck-Schröter et al. (1993) ont procédé à des expériences de lixiviation en colonnes, sur du sable (élution en circuit ouvert). Le phosphore de la solution percolante était introduit sous forme d'orthophosphates. Les résultats obtenus ne peuvent s'expliquer par la seule sorption de ces orthophosphates sur le sable, mais plutôt par des phénomènes de précipitation. Ces auteurs ont ainsi calculé la saturation des eaux par rapport au phosphate de calcium le plus courant, l'hydroxy-apatite (eaux neutres) et un phosphate d'aluminium, la variscite (eaux acides à pH proche de 5). Leur conclusion est la suivante : c'est la formation de ces minéraux qui contrôle la concentration de phosphore

en solution. Elle résulterait de la combinaison du phosphore avec de l'aluminium libéré par le sable, soit par désorption, soit par dissolution d'hydroxydes d'aluminium (gibbsite).

## 2.2.2 - Observations sur le terrain

Les observations ou mesures sur le comportement des phosphates dans les eaux de la ZNS (Zone Non Saturée), sont rares. Quelques cas toutefois ont été bien étudiés, et fournissent des résultats concordants.

### a) effluents de dispositifs septiques

Des mesures de teneurs en phosphates ont été effectuées au Canada sous dix dispositifs septiques d'évacuation d'eaux usées (résidences privées, ou secondaires, écoles ou campings), pendant leur fonctionnement et ensuite après leur arrêt (Robertson *et al.*, 1998 ; Robertson et Harman, 1999).

Un enrichissement en phosphates de la ZNS près de la source de pollution a été mesuré, et est attribué à des phénomènes de précipitation (Zanini *et al.*, 1998). Ainsi sur un des sites, 85 % du phosphate d'origine biologique aurait été retenu à moins de 2 mètres du lieu d'émission. Le mécanisme serait la précipitation de phosphates de fer (vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , strengite  $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) ou de phosphates d'aluminium (variscite  $\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ).

A propos de ces minéraux, les auteurs précités ont fait une comparaison avec les techniques de traitement tertiaires des eaux usées, qui contrôlent les concentrations en phosphates. L'addition de chaux conduit en effet à la précipitation d'hydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , celle d'alun à la formation de variscite, celle de chlorure ferreux amène la précipitation de vivianite, celle de chlorure ferrique forme de la strengite. Ici évidemment ce ne sont pas des additifs qui sont en cause, c'est la matrice de la zone non saturée qui fournit les ions aluminium, fer ferreux et fer ferrique. Mais les eaux des aquifères sous-jacents montrent de fréquentes sursaturations par rapport à l'hydroxyapatite, ce qui indique que ce n'est pas la précipitation de ce minéral qui peut limiter les concentrations en phosphates.

En conclusion, une bonne partie des phosphates, issus de fosses septiques et épandus dans la zone non saturée précipiterait, ce qui réduirait d'autant la contamination de l'aquifère sous-jacent.

### b) pollutions agricoles

Des mesures de phosphore dans les eaux interstitielles de sols agricoles ayant bénéficié d'apports de phosphore (9-17 kg/ha/an de  $P_{\text{total}}$ ) sous forme d'engrais inorganique, ont été données par Beauchemin *et al.* (1998) dans quelques cas du Québec ; les eaux provenaient de drainage à 90 cm de profondeur. La spéciation, estimée en phosphore particulaire, dissous, réactif, s'est avérée très fluctuante, de même que les concentrations

en phosphore (P-tot.). Ces dernières se situaient aux environs de 0,03 mg/l de P total. Les auteurs concluaient que l'impact sur la qualité des eaux de surface n'était pas évident.

### ***c) exemples de formation de phosphate d'aluminium : la variscitisation***

Des exemples naturels de précipitation de phosphates sont connus depuis longtemps. Sur les rochers qui servent d'habitat aux oiseaux, l'épandage millénaire des déjections a modifié la composition des roches. " Sous l'action chimique des déjections de guano " (Lacroix, 1893-1913, t. IV, p. 481), s'est formée une croûte de variscite (phosphate d'aluminium  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,) qui peut atteindre plusieurs mètres d'épaisseur.

Le phénomène a certes été observé dans des conditions qui ne sont pas celles de la France, puisqu'il concerne les régions intertropicales. Mais il montre bien la possibilité, d'un point de vue chimique, de précipitation de phosphates solides par réaction entre les roches, et les apports de phosphate d'origine biologique.

### ***d) exemples de formation de phosphates de calcium (phosphorites)***

Deux types de minéraux sont connus : un phosphate acide, la brushite  $\text{HCaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et une variété d'apatite carbonatée (francolite  $\text{Ca}_5(\text{CO}_3, \text{PO}_4)(\text{OH}, \text{F})$ , autrefois appelée quercyite). La source de phosphates serait à chercher dans la décomposition de cadavres ou de charognes d'animaux ayant occupé les lieux, à savoir des grottes ou cavernes. Cette décomposition aurait libéré les phosphates organiques des parties molles (les os restant pratiquement insolubles), et on a pu ainsi retrouver les moulages en phosphates de cerveaux de chauve-souris, de corps reptiles ou de batraciens, etc.

#### La brushite

Ce minéral, ou plutôt ses pseudomorphoses (figures de remplacement), a été trouvé en cavernes (Lacroix, 1893-1913, t. IV, p. 495-497), en enduits de parements dans la grotte de la Minerve, dans les Cévennes, et dans des poches à phosphorites du Quercy (Lot et Tarn-et-Garonne). Sa transformation en francolite indique qu'il s'agit d'un minéral relativement instable (bien que ses formes cristallines aient été conservées) et transitoire.

#### Les francolites

On connaît des stalagmites, plus rarement des stalactites, phosphatées à francolite. L'habitus même de ces minéralisations (stalactites et revêtement de parois) indiquerait une formation en milieu non saturé, dans des grottes ou cavernes (Lacroix, 1893-1913, t. IV, p. 583).

La bonne conservation des empreintes de parties molles, qui devraient se détruire assez vite à l'air, résulte probablement d'une évolution en atmosphère anoxique. En milieu non noyé, une telle évolution peut être attribuée à l'existence locale de poches de gaz carbonique  $\text{CO}_2$ , (connues pour exister dans les grottes) : les animaux auraient donc péri asphyxiés.



## 2.3 - COMPORTEMENT DU PHOSPHORE DANS LES AQUIFERES

### 2.3.1 – La spéciation du phosphore

Les travaux cités plus haut ont porté non seulement sur la ZNS (Zone Non Saturée), mais aussi sur les aquifères et sur le panache en phosphates qui y est induit par les dispositifs d'assainissement.

La spéciation du phosphore n'a pas été étudiée en détail, car les auteurs considèrent généralement que les orthophosphates constituent la forme largement dominante, du moins dans les cas de pollutions par des eaux usées. Ainsi Omoike et Vanloon (1999) se sont appuyés sur les chiffres fournis par Jenkins *et al.* (1971). Le phosphore serait à 50 % sous forme d'orthophosphates (concentrations de l'ordre de 5 mg/l de P), 30 % de tripolyphosphates (environ 3 mg/l P), 10 % de pyrophosphate et 10 % de phosphates organiques.

La dominance des orthophosphates a été confirmée sur le terrain : dans une pollution par des fosses septiques, le phosphore total dans les eaux d'un aquifère s'est avérée n'excéder que de 8 % la concentration en orthophosphates (Robertson *et al.*, 1998). Les orthophosphates représentaient donc 93 % du phosphore total. Ces informations rejoignent celles de Reneau et Pettry (1976) ainsi que de Harman *et al.* (1996), pour lesquels le dosage des orthophosphates seul est suffisant pour décrire les panaches de pollutions dans des aquifères, en cas de pollution par des eaux usées.

### 2.3.2 – Les panaches de dispersion dans les aquifères

Deux types d'aquifères sableux ont été étudiés dans la bibliographie, les uns sans calcaire, caractérisés par des eaux à pH relativement bas (de 4,5 à 6,3), les autres calcaires avec des eaux à pH de 6,6 à 7,0. Les concentrations des divers éléments ont été déterminées à partir de prélèvements faits dans des piézomètres multiples.

Dans les aquifères sableux (non calcaires), les concentrations élevées en phosphore présent dans les orthophosphates, et supérieures à 1 mg/l, ne se rencontrent qu'à proximité immédiate (moins de 3 m) de l'entrée des effluents dans l'aquifère (Robertson *et al.*, 1998). La rétention des phosphates est donc très marquée.

Dans le cas d'aquifères de nature calcaire, la rétention des phosphates semble moindre. Les eaux de l'aquifère peuvent avoir des concentrations de 1 à 5 mg/l de P présent sous forme d'orthophosphates, jusqu'à des distances d'une vingtaine de mètres de l'entrée des effluents.

Cependant, les panaches en orthophosphates s'avèrent beaucoup plus courts que ceux d'éléments non sorbants comme les nitrates, les chlorures ou le sodium. Les ratios entre les teneurs en phosphates et celles des autres solutés permettent d'évaluer les coefficients de retard correspondants. Ils sont de l'ordre de 20 à 100, valeurs relativement fortes. Le

mécanisme invoqué est une fixation des orthophosphates, ions négatifs, sur des hydroxydes métalliques ayant une surface chargée positivement. La nature de ces hydroxydes n'est pas mentionnée, mais il est probable qu'il s'agit d'hydroxydes ferriques. La vitesse d'avancement des panaches serait de l'ordre du mètre par an, ce qui suffit à prévoir une possible influence des dispositifs septiques, sur les eaux de surface.

En conclusion, la différence de comportement des aquifères calcaires ou non calcaires est compatible avec les connaissances acquises sur les processus de sorption. Pour des anions comme les phosphates, ces processus sont moins efficaces à pH élevé que pour des pH acides. Or les terrains calcaires sont caractérisés par des pH plus élevés que ceux des terrains non calcaires, il est normal que la rétention des phosphates y soit moins forte.

### **2.3.3 – La coprécipitation avec les carbonates**

La coprécipitation de phosphate de calcium (en traces) avec la calcite est connue. Il y a alors formation d'un minéral de composition  $(Ca,M)(CO_3,PO_4)$ , M étant un cation monovalent (éventuellement le sodium ou le potassium) qui compense la différence de charge entre  $CO_3^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$ .

Deux possibilités se présentent suivant la prédominance des carbonates ou des phosphates :

- prédominance des carbonates : la calcite est susceptible de précipiter par baisse de la pression partielle du  $CO_2$  dissous, peut donc fixer une certaine quantité de phosphates (Otzuki et Wetzel, 1972 ; Dittrich et al., 1997).
- prédominance de phosphates : le minéral n'a plus la structure d'une calcite mais celle d'une apatite. Ce sont les phosphates sédimentaires, parfois appelés collophanite, francolite, etc.

Les données sur le contenu en phosphates de dépôts calcaires dans les aquifères ne sont pas connues. Le remplacement de nombreux fossiles par des phosphates dans certains aquifères montre cependant qu'il peut y avoir précipitation, avec ou sans calcite.

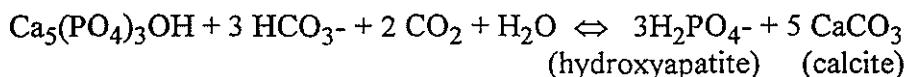
### 3 – DISCUSSIONS - PERSPECTIVES

Les points développés plus haut sont assez fragmentaires, mais ils permettent déjà de poser un certain nombre de questions relatives au contrôle de la qualité des eaux souterraines pour le paramètre phosphore, et sur l'origine de celui-ci.

#### 3.1 – LA RETENTION DE PHOSPHATES SOUS FORME DE MINERAUX DANS LA ZONE NON SATURÉE

La formation de minéraux de phosphates de calcium en milieu non saturé peut être expliquée par le déplacement de certains équilibres chimiques. Cependant, les phosphates qui résultent d'apports anthropiques ne seront pas forcément faciles à mettre en évidence. Dans les exemples cités, figurent les fossiles inclus dans les phosphorites du Quercy. Il semble admis d'après l'état de conservation de ces fossiles, que la source des phosphates est la décomposition post-mortem de tissus animaux.

Lacroix (1893-1913, t. IV, p. 585) insiste sur le rôle du gaz carbonique dans la formation des phosphorites. Il est possible d'illustrer cette idée par la réaction chimique :



Un départ de  $\text{CO}_2$ , comme cela se produit dans les grottes ou cavernes, déplace effectivement cet équilibre vers la gauche, avec formation de phosphate de calcium (ici, l'exemple est l'hydroxyapatite) à partir des ions phosphates en solution et aux dépens de la calcite.

La comparaison avec des cas d'apports anthropiques ne se justifie que si l'on considère que la décomposition de cadavres est géochimiquement analogue à l'évolution de fientes ou de lisiers. Dans l'affirmative, on pourrait alors s'attendre à la formation de phosphates de calcium (brushite ou francolite) dans des milieux calcaires, induite par des apports de phosphates issus de matières organiques.

Que ce soient des phosphates de calcium, ou bien de fer ou d'aluminium, dont la formation a également été invoquée (Robertson *et al.*, 1998), ces minéraux ne sont pas faciles à identifier. Ainsi Eighmy *et al.* (1997), étudiant l'influence d'ajouts de phosphates solubles dans des sols, ont affirmé qu'il se formait des minéraux phosphatés de la taille d'un nanomètre ( $10^{-9}$  m). Il est clair que l'identification de tels corps n'est pas aisée.

Elle peut passer inaperçue dans des expériences de sorption-désorption, une sorption apparemment irréversible étant difficile à distinguer d'une simple précipitation, et de la formation de minéraux de très faibles dimensions.

### 3.2 – LA RETENTION DE PHOSPHATES SOUS FORME DE MINERAUX DANS LA ZONE SATURÉE

En dehors des phosphates de calcium mentionnés ci-dessus (francolite), le phosphate de fer ferreux ou vivianite mentionné par Robertson *et al.* (1998) a été effectivement signalé en plusieurs points du territoire français.

Ce minéral a été décrit en milieu saturé (zones hydromorphes) : dans sa “ Minéralogie de la France ”, Lacroix (1893-1913, t. IV) le mentionne dans les prairies marécageuses de la Loire-Atlantique, dans le lit de la Maine, et dans la tourbe aux environs de Troyes. Il s'agit évidemment de milieux réducteurs, conditions nécessaires pour que le fer soit à l'état  $Fe^{+II}$ . Les tourbières et prairies marécageuses constituent des milieux de surface plutôt que des aquifères. La vivianite est donc susceptible de constituer un piège à phosphates, dans ce type de milieu réducteur. De telles conditions peuvent exister dans les eaux souterraines.

### 3.3 – LES SOURCES DE POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES EN PHOSPHATES

Les sources de documentation consultées sur les apports phosphatés dans les eaux souterraines font majoritairement, voire uniquement, référence à des impacts liés à des problèmes d'assainissement, plus qu'à des pratiques agricoles : effluents de dispositifs septiques (Robertson *et al.*, 1998), absence de réseau d'assainissement, ou éventuellement fuites de réseaux (régions peuplées de la banlieue parisienne). Faut-il faire une distinction, pour le comportement du phosphore, avec les apports liés à l'activité agricole ?

Les apports d'engrais peuvent se faire sous des formes variées, effluents urbains (boues d'épuration), résidus industriels (scories phosphatées), rejets d'élevages agricoles (lisiers, fientes), engrais chimiques... Quelle que soit la nature de ces apports, en règle générale les orthophosphates sont la forme dominante du phosphore, comme dans les eaux usées. (Rappelons que dans ces dernières, le phosphore s'exprime, selon Jenkins *et al.*, 1971, à 50 % sous forme d'orthophosphates).

Qu'il s'agisse d'apports d'engrais, ou de pollutions par des eaux usées, il y aura donc certains points communs, liés au comportement des orthophosphates. Des différences pourront survenir s'il existe dans les deux catégories des formes différentes du phosphore, c'est-à-dire si la spéciation est nettement différente.

Nous n'avons pu identifier dans la recherche bibliographique effectuée à ce jour des exemples de pollution des aquifères, induits par des formes particulières comme des phosphites, des polyphosphates, ou autres.

Il n'est pas certain que les épandages agricoles soient la principale menace pour une eutrophisation future des cours d'eau induite *via* les eaux souterraines. Les questions d'assainissement sont probablement aussi importantes. En tous cas, les exemples de pollution des aquifères décrits dans la littérature, correspondent plus souvent à des impacts liés à des questions d'assainissement, qu'à des apports agricoles.

*A contrario*, on peut citer l'exemple des points d'eau situés en aval de Paris dans la vallée de la Seine, qui montrent l'existence d'impacts anthropiques certains (nitrates, bore, métaux lourds), mais pas de présence identifiée de phosphates. On peut éventuellement y voir l'influence des stations d'épurations, et d'une rétention importante des phosphates dans le milieu.

### **3.4 - INCIDENCE DU COMPORTEMENT DES PHOSPHATES DANS LES EAUX SOUTERRAINES POUR LES CONTROLES DE QUALITE**

La figure 6 montre clairement que la plupart des laboratoires effectuent des mesures avec un seuil analytique de 0,1 mg/l pour les orthophosphates. Ce seuil est largement suffisant pour le contrôle de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine, mais est-il suffisant pour évaluer la qualité des eaux souterraines dans une optique de lutte contre l'eutrophisation des cours d'eau ?

#### **3.4.1 – Les seuils analytiques nécessaires pour l'évaluation des phosphates dans les eaux souterraines**

Dans certaines études scientifiques, des seuils analytiques très bas sont employés, jusqu'à 0,001 mg/l en P (mesures faites sur les orthophosphates). Les méthodes homologuées par l'AFNOR ou au niveau européen permettent de descendre jusqu'à ces seuils de détection (cf §1.1.2.). Ce sont ces niveaux de sensibilité analytique qui devraient être adoptés, si l'on veut estimer l'impact des eaux souterraines sur l'eutrophisation des eaux de surface.

En effet, les seuils critiques de concentration au-delà desquels l'eutrophisation est accélérée, se situeraient à un niveau très bas. Selon des travaux récents (Daniel *et al.*, 1998), l'opinion de Sawyer (1947) et Vollenreider (1968), selon laquelle ce seuil se situerait vers 0,01 mg/l pour le phosphore inorganique et 0,02 mg/l pour le phosphore soluble (soit respectivement 0,03 et 0,06 mg/l compté en PO<sub>4</sub>), ne doit pas être remise en cause.

Dans le cas du lac Léman, un seuil voisin a été proposé, soit 20-30 µg/l (0,02 – 0,03 mg/l) pour le phosphore soluble (Commission Internationale pour la Protection des Eaux du lac Léman, CIPEL, 1990 ; *in* Dorioz et Fehri, 1994), ce qui correspond à 0,06-

0,09 mg/l P-PO<sub>4</sub>. La norme pour la qualité des eaux au Québec est quasiment identique, en l'occurrence 0,03 mg/l pour le phosphore total (Beauchemin et al., 1998) soit 0,09 mg/l de phosphore compté en tant que PO<sub>4</sub>. On remarquera que ces normes sont très voisines du seuil analytique de 0,1 mg/l, fréquemment en vigueur dans le dosage des orthophosphates.

Les analyses de routine actuelles sur les eaux souterraines, faites dans un cadre réglementaire, principalement pour les eaux destinées à un usage eau potable, ont généralement un seuil analytique de 0,1 mg/l pour les orthophosphates. Ce seuil n'est pas suffisamment sensible pour que l'on puisse évaluer l'impact éventuel de la qualité des eaux souterraines sur le développement de l'eutrophisation dans les eaux de surface. On remarquera toutefois que ce seuil correspond à la limite de tolérance fixée aux Pays-Bas, pour le phosphore total dissous dans les eaux interstitielles des sols (Breeuwsma et Silva, 1992).

### **3.4.2 – Le besoin de mesures spécifiques**

Les contrôles réglementaires des eaux souterraines n'ont pas pour but d'évaluer les risques d'eutrophisation des cours d'eau, mais de maîtriser la qualité des eaux pour différents usages. Aussi, toujours dans l'optique de surveiller une évolution qui pourrait avoir un impact négatif futur sur la qualité des eaux de surface, des mesures spécifiques pour les phosphates sont donc nécessaires. Il faudrait réfléchir à un cadre qui permettrait ce type de surveillance.

### **3.4.3 – La fréquence des mesures**

Robertson et al. (1998) ont attribué des coefficients de retard de 20 à 100, aux phosphates migrant dans des aquifères carbonatés : la vitesse des fronts d'avancement des fronts phosphatés, serait de l'ordre de 1 m/an. De toute évidence, un tel comportement singularise les phosphates par rapports à d'autres polluants, comme les nitrates, ces derniers migrent à peu près à la même vitesse que l'eau des aquifères.

En conséquence, un contrôle éventuel des concentrations dans les nappes souterraines, ne devra pas être fait avec la même fréquence. La vitesse de migration des phosphates dans les aquifères étant plus faible, les changements de concentration devraient être également moins rapides.

Par conséquent, un coefficient de retard de 20 ou de 100 signifie que les changements de concentration, par rapport à des éléments en solution non sorbants et migrant à la même vitesse que l'eau (chlorures, nitrates...), devraient être plus lents, et ce dans les mêmes proportions. En toute rigueur, là où un contrôle de concentration serait fait tous les trois mois pour des chlorures ou des nitrates, un contrôle tous les 5 ou 25 ans devrait suffire pour les phosphates. Ceci dépend évidemment de la validité des coefficients de retard en question : la connaissance de ces coefficients reste un point à vérifier.

Quoiqu'il en soit, le comportement sorbant des phosphates étant d'une manière générale bien établi à la suite des études agronomiques pour les sols, on peut conclure que la périodicité des contrôles devrait être beaucoup plus lâche que pour d'autres paramètres, ce qui devrait permettre en revanche, de consentir un effort particulier dans la qualité des mesures, notamment en matière de niveau de détection analytique.

#### **3.4.4 – Le cas des circulations karstiques**

Nous n'avons pas jusqu'à présent identifié de travaux sur le comportement du phosphore dans des aquifères karstiques. Compte tenu de la rapidité des circulations, les réflexions données ci-dessus sur la périodicité des contrôles ne doivent probablement pas être appliquées à ces systèmes, et être limitées aux aquifères à porosité de matrice.

## **4 - CONCLUSIONS - ROLE DES EAUX SOUTERRAINES DANS LE BILAN EN PHOSPHORE DES EAUX DE SURFACE**

Les données précises sur le phosphore ou sur les orthophosphates dans les eaux souterraines du territoire national sont à ce jour mal connues. La seule base de données consultée pour cette étude, la base de l'ONQES ne permet pas une étude exhaustive. Plusieurs explications peuvent être apportées pour expliquer le manque de données et le problème de leur qualité :

- Les principales analyses consultées proviennent d'une base de données chargée à partir d'analyses acquises dans le cadre du contrôle qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Cette base (l'ONQES) abandonnée depuis ne reflète pas l'ensemble des données acquises sur le territoire national.
- La répartition des données est plus importante dans la partie Nord du territoire, dans les bassins Loire-Bretagne, Artois-Picardie et Seine-Normandie.
- Cette base chargée auprès de différents organismes, avec des formats d'échange différents, des données pas toujours validées par leurs fournisseurs, montre de nombreux problèmes portant sur la saisie, la cohérence des données, leur origine, les méthodes analytiques utilisées.
- Actuellement dans cette base de données, l'expression des résultats est variée. On retrouve les différentes expressions de résultats suivantes : P total, PO<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P de PO<sub>4</sub>, P de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- Les seuils analytiques correspondent à ceux nécessaires pour le contrôle de potabilité, valeur très élevée par rapport aux valeurs rencontrées dans le milieu naturel.
- Les phosphates ne jouent qu'un rôle mineur dans la balance ionique, et donc du point de vue du bilan chimique global pour une analyse, leur détermination ne s'impose guère dans la majorité des analyses faites dans un cadre général.
- La limite de sensibilité des dosages est relativement élevée, souvent 0,1 mg/l pour les orthophosphates, ce qui fait que de très nombreuses déterminations fournissent des valeurs inférieures au seuil analytique, alors que certains travaux scientifiques sur la chimie des phosphates dans les eaux utilisent des seuils beaucoup plus bas, par exemple 0,03 mg/l pour les orthophosphates (et donc 0,01 mg/l pour les concentrations exprimées en P).

Cependant les quelques données disponibles, recoupées avec les résultats de la consultations de la littérature scientifique internationale, permettent d'esquisser un tableau relativement cohérent :



- les concentrations **naturelles** en orthophosphates (seule forme naturelle dans les eaux) seraient, en général, de l'ordre de **0,02 à 0,04 mg/l** de PO<sub>4</sub>. Il est possible que des valeurs plus fortes existent, mais en tout état de cause ce seraient plutôt des exceptions, donc globalement les **eaux souterraines sont potables par rapport au paramètre phosphore (décret 89-3)**,
- A l'aval d'épandages sur les sols ou d'effluents d'assainissement, des réactions se produisent dans la ZNS entre phosphates des solutions et la matrice solide. Il en résulte la formation de phosphates solides comme les phosphates d'aluminium et/ou de fer : ce sont donc des phases assez semblables à celles dont on provoque délibérément la formation, lors du traitement des eaux résiduaires. Le résultat est une « séquestration » des phosphates sous des formes relativement insolubles, accompagnée d'une forte diminution des concentrations restantes en solution,
- Dans les aquifères, **les phosphates issus d'apports anthropiques se comportent comme des composés sorbants et sont donc fortement retardés dans leur migration, par rapport à d'autres polluants comme les nitrates**. Les coefficients de retard, évalués dans des aquifères poreux calcaires, seraient de l'ordre de 20 à 100. Dans les aquifères non calcaires, la rétention du phosphore est beaucoup plus forte. A quelques mètres de la source polluante, la teneur en phosphore est redevenue faible.

Globalement, le constat est de dire que la bibliographie est plus importante sur le comportement des phosphates d'origine "biologique" (effluents d'assainissement, ou fuites en régions densément peuplées, pollutions animales des pays d'élevage), que sur l'impact de pratiques agricoles intensives. A côté des impacts d'origine agricole, l'absence ou l'insuffisance ancienne de l'assainissement est également à prendre en compte.

Ce premier état des lieux a évidemment besoin d'être confirmé. Notamment, l'étude plus fine, sur des petits bassins versants, des teneurs en orthophosphates comparées avec les teneurs d'autres paramètres anthropiques pourrait permettre la mise en évidence d'indicateurs de présence ou d'absence du paramètre phosphate dans le milieu souterrain.

Si les travaux à venir confortaient ces premiers résultats, les conséquences pourraient être les suivantes :

- les investigations à caractère "patrimonial", destinées à suivre l'évolution de la qualité des eaux souterraines, devraient être faites avec un seuil de sensibilité du dosage du phosphore de 0,01 mg/l (soit 0,03 mg/l pour les orthophosphates), et même plus bas si possible,
- en contrepartie de cet effort dans le domaine analytique, le suivi pourrait être allégé dans le temps et fait à un pas de temps assez lâche, de 5 ou 10 ans par exemple : des vitesses de 1 m/an pour l'avancement de fronts phosphatés dans des aquifères, ont été avancées. On n'oubliera pas que le caractère sorbant des phosphates, déjà connu dans le cas des sols, les différencie nettement des autres polluants comme les nitrates, ou même les pesticides.

Ce rapport est une première étape sur l'état des connaissances des teneurs en phosphore dans les eaux souterraines en France. L'année 2 du programme pourrait être orientée dans le sens suivant :

- Le contrôle des apports de phosphore dans les eaux souterraines concerne surtout (hors questions d'assainissement), les zones d'élevage. En effet dans les régions de culture, il est d'ores et déjà parfaitement possible de dissocier et de maîtriser les apports d'intrants, azote et phosphore, par le contrôle des apports d'engrais. Ce n'est pas possible dans le cas d'effluents d'élevage. En conséquence, la suite des travaux doit être orientée vers des **zones d'élevage intensif**.
- Pour ce faire, il faut pouvoir estimer la pression anthropique, et disposer de moyens d'échantillonnage appropriés. Une solution proposée est de s'orienter vers les BVRE (Bassins Versants Représentatifs Expérimentaux), disposant de piézomètres pour les prélèvements, et de chroniques agricoles.
- La bibliographie ayant mis en relief le rôle possible du pH sur la migration du phosphore dans les aquifères, on essaiera d'échantillonner des sites représentatifs de la gamme naturelle de pH, c'est-à-dire des secteurs à eaux agressives ( $\text{pH} < 6$ ) comme ceux de Bretagne ou du Massif Central, et des secteurs à eaux dures comme celles des plaines calcaires du bassin Parisien, du Poitou, ou autres.
- Dans le premier cas, le BVRE de Naizin en Bretagne a déjà fourni des renseignements sur la géochimie des eaux, et pourra à nouveau être mis à contribution. Pour le second cas, une recherche doit être faite pour identifier un site correspondant aux conditions requises.
- Sur les deux types de sites, les mesures porteraient sur le phosphore total et les orthophosphates seuls. Il sera utile de vérifier l'existence ou non de variations saisonnières, qui pourront donner des renseignements utiles sur la vitesse de migration du phosphore et des orthophosphates.

## Bibliographie

André P., Mazenc B. (1986) – Réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines dans le département de l'Essonne - Surveillance 1985. Rapport BRGM 86 SGN 665 IDF.

Anonyme (1987) - World Survey of Phosphate Deposits (1987). The British Sulfur, Londres, 274 p.

Barbier J., Chery L. (1996) – Relation entre fond géochimique naturel et teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux (antimoine, arsenic, baryum, chrome, nickel, plomb, zinc). Application (Auvergne et Limousin) et validation. Rapport BRGM R39544, 47 p.

Beauchemin S., Simard R. R., Cluis D. (1998) – Forms and Concentration of Phosphorus in Drainage Water of Twenty-Seven Tile-Drained Soils. *J. Environ. Qual.*, vol. 27, pp. 721-728.

Berger G., Mazenc B. (1984) – Réseau de surveillance hydrochimique des nappes souterraines du département des Yvelines – Année 1984. Rapport BRGM 85 SGN 192 IDF.

Breeuwsma A., Reijerink J. G. A. (1992) – Phosphate-saturated soils : A « new » environmental issue. In G. R. B. ter Meulen et al. (ed.) chemical time bombs. Proc. European Conf., veldhoven, 2-5 sept. 1992 , p. 79-85.

Chery L. (1988) – Essai de caractérisation géochimique et isotopique d'émergences de circulations profondes dans deux types de massifs granitiques : Auriat (Creuse) et la Sposata (Corse). Thèse Univ. Paris XI, 224 p.

Daniel T. C., Sharpley A. N., Lemunyon J. L. (1998) – Agricultural Phosphorus and Eutrophication: A Symposium Overview. *J. Environ. Qual.*, vol. 27, pp. 251-257.

Dittrich M., Dittrich T., Sieber I., Koschel R. (1997) – A balance analysis of phosphorous elimination by artificial calcite precipitation in a stratified hardwater lake. *Wat. Res.*, vol. 31, n° 2, PP. 237-248.

Dorioz J. M., Fehri A. (1993) – Pollution diffuse et gestion du milieu agricole : transferts comparés de phosphore et d'azote dans un petit bassin versant agricole. *Wat. Res.*, vo. 28, n° 2, pp. 395-410.

Eighmy T., Crannell B., Cartledge F., Emery E., Oblas D., Krzanowski J., Eusser D., Shaw E., Francis C ; (1997) – Heavy metal stabilisation of municipal solid waste

combusted dry scrubber residue using soluble phosphate. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 3330-3338.

Harman J, Robertson W. D. Cherry J. A. (1996) – Impacts on a sand aquifer from an old septic system : Nitrate and phosphate. *Ground Water*, vol. 34, n° 6, pp. 1105-1114.

Isenbeck-Schröter M., Döring U., Möller A., Schröter J., Matthess (1993) – Experimental approach and simulation of the retention processes limiting orthophosphate transport in groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 14, pp. 143-161.

Jenkins D., Ferguson J. F., Menar A. B. (1971) – Chemical processes for phosphorus removal. *Water Res.*, vol. 5, p. 369-389.

Lacroix L. (1893-1913) - *Minéralogie de la France et des Territoires d'Outre-mer*. 5 vol., Paris.

Landhuydt C. J. (1990) – Micromorphology of iron minerals from bog ores of the Belgian campine area. In L. A Douglas ed., *Soil micromorphology ; a basic and applied science*. Proceedings of the International Working Meeting on Soil Micromorphology, vol. 8, pp.289-294.

Littek Th., Trefz-Malcher (1985) – Wie sauer is der Schnee? In : *Allgemeine Fortzeitschrift*, vol. 23, p. 581.

O'Sullivan P. E. (1983) – Annually laminated lake sediments and the study of Quaternary environmental changes; a review. *Quaternary Science Review*, vol. 1, n° 4, pp. 245-313.

Omoike A. I., Vanloon G. W. (1999) – Removal of phosphorus and organic matter removal by alum during wastewater treatment. *Wat. Res.*, vol. 33, n° 17, pp. 3617-3627.

Meybeck M. (1984) – *Les fleuves et le cycle géochimique des éléments*. Thèse d'Etat, Univ. P. et M. curie (Paris VI), Ecole Normale Supérieure, pag. mult.

Otzuki A., Wetzel R. G. (1972) – Coprecipitation of phosphate with carbonates in a marl lake. *Limnol. Oceanogr.*, vol. 17, pp. 763-767.

Postma O. (1981) – Formation of siderite and vivianite and the pore water composition of a recent bog sediment in Denmark. *Chemical Geology*, vol. 31, n° 3, pp. 225-244.

Reneau R. B. Jr., Pettry D. E. (1976) – Phosphorus distribution from septic tank effluent in coastal plain soils. *J. Environ. Qual.*, vol. 5, n° 1, pp. 34-38.

Robertson W. D., Schiff S. L., Ptacek C. J. (1998) – Reviews of Phosphate Mobility and Persistence in 10 Septic System Plumes. *Ground Water*, vol. 36, n° 6, pp. 1000-1009.

Robertson W. D., et Harman J. (1999) – Phosphate Plume Persistence at Two Decommissioned Septic System Sites. *Ground Water*, vol. 37, n° 2, pp. 228-236.

Sawyer C. N. (1947) – Fertilization of lakes by agricultural and urban drainage. *J. New England Water Works Assoc.*, vol. 61 pp. 109-127.

Viel A. (1983) – Etude sédimentologique et géochimique du Lac Majeur. Institut Physique de l'Université de Genève, série Guide géologique, n° 2, 129 p.

Voigt H. J. (1990) – Hydrogeochemie. Springer-Verlag, 310 p.

Vollenreider R. A. (1968) – Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters with particular reference to nitrogen and phosphorus. OECD Rep. DAS/CSI/68.27. Paris, France.

Zanini L., Robertson W. D., Ptacek C. J., Schiff S. L., Mayer T. (1998) – Phosphorus characterization in sediments impacted by septic effluent at four sites in central Canada. *J. Contamin. Hydrology*, vol. 33, n° 3-4, pp. 405-429.

## **ANNEXE 1**

# **LES DONNEES DISPONIBLES SUR LE PHOSPHORE TOTAL DANS LES SOLS**

D'après le rapport du programme d'action CORPEN d'octobre 1998 (p. 24), "*La teneur en phosphore de sols français est une donnée plus difficile à cerner...*" Après avoir constaté que les données disponibles concernent surtout le phosphore assimilable, lesquelles sous-estiment fortement les réserves disponibles pour le phosphore du sol, le rapport en question préconise (p. 25) un effort pour "rassembler les données existantes sur la teneur en phosphore *total* des sols". De même il préconise, parmi d'autres orientations, que les organismes compétents de l'Administration et des Etablissements publics, réalisent "un inventaire de la teneur en phosphore total des sols". Ce travail devrait être fait à l'échelle des Petites Régions Agricoles (PRA). Cette annexe présente les données disponibles sur le phosphore dans les sols acquises par l'inventaire minier réalisé sur le territoire national.

## **1. RAPPEL DES DONNEES EXISTANTES**

Un inventaire a déjà été réalisé à l'échelle nationale pour les teneurs en sol en  $P_2O_5$ , dont certaines ont été déterminées à la maille de 500 m : le volume correspondant est de plusieurs dizaines de milliers de mesures. Viennent s'y adjoindre environ 200 000 mesures dans des alluvions de têtes de bassins. Ce travail a été fait dans le cadre de l'Inventaire minier de la France, qui a comporté entre autres, un important volet de géochimie des sols. Si l'effort de ce travail a porté essentiellement sur les métaux lourds, le phosphore a aussi été dosé. On trouvera l'exposé de quelques résultats sur la répartition du phosphore dans les sols dans les références suivantes : Barbier (1979), rapports BRGM R 38938, R38937, R39544, R 38721, R40207, R 39979.

Actuellement, on peut estimer que 20 % du territoire national a fait l'objet d'investigations systématiques, avec une densité de mesures qui est de l'ordre de 2 à 4 pour chaque kilomètre carré. Localement la densité est parfois bien supérieure et peut atteindre 400 mesures au kilomètre carré. Les zones couvertes se situent essentiellement dans les massifs anciens, Bretagne, Massif Central, Vosges, et également à un moindre titre dans les Alpes et les Pyrénées.

Il s'agit bien de phosphore total puisque les échantillons ont été dosés après une mise en solution acide à chaud au moyen d'acide perchlorique (150°C), puis d'acides chlorhydrique et fluorhydrique (85°C). Bien qu'elle laisse un résidu, cette catégorie d'attaque triacide à chaud est généralement dite totale. Les mesures elles-mêmes ont été faites par spectrométrie à plasma diffusif (DCP), d'autres plus récentes à l'ICP.

Les données correspondantes sont disponibles au BRGM, à Orléans, à partir notamment du serveur Infoterre, et ont été diffusées auprès du MATE et des DIREN pour le Ministère chargé de l'environnement, et auprès de la DGS, des DRASS et des DDASS pour le ministère de la Santé.

## **2 - DEUX EXEMPLES DE CARTES DE TENEURS EN SOLS POUR LE PHOSPHORE TOTAL**

La cartographie des teneurs en phosphore dans les sols fournit quelques renseignements utiles. Un des principaux résultats, est que la teneur en phosphore mesurée s'avère variable et dépend fortement de la roche-mère : c'est le seul paramètre qui ait pu être mis en évidence, faute d'avoir pris en compte plusieurs horizons pédologiques lors de l'échantillonnage. Deux cartes sont présentées ici à titre d'exemple, l'une en Limousin, l'autre en Montagne Noire.

### **2.1 - Monts de Blond et d'Ambazac (Limousin)**

Le secteur considéré (fig. 1) est celui des coupures IGN au 1/50.000<sup>e</sup> d'Oradour-sur-Glane et d'Ambazac. La comparaison des teneurs en sols pour le phosphore et de la géologie, montre une nette influence de la géologie : les zones de granites à mica blanc (muscovite) sont plus riches en P (de 0,23 à 0,45 % P-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) que les gneiss et schistes environnants (dans l'ensemble <0,18 % P-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Dans un autre contexte granitique, une autre carte de détail pour la répartition du phosphore dans les sols du Mont Lozère, a été publiée antérieurement (Barbier, 1979).

### **2.2 - Montagne Noire**

Les contrastes sont beaucoup plus marqués, puisque des niveaux de calcaires phosphatés se signalent dans les sols par des teneurs supérieures à 1,8 % P-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pour un fond ne dépassant pas 0,3 % P-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (fig. 2).

D'autres niveaux phosphatés sont connus ailleurs, comme ceux de la craie du Bassin de Paris, on se rapportera pour plus de renseignements, à la carte des gîtes minéraux au 1/500.000<sup>e</sup>, et à la description qui en a été faite dans le World survey of phosphate deposits (1987). En d'autres termes, il existe de nombreux endroits du territoire, où les teneurs naturelles en phosphore sont fort élevées.

## **3 - PHOSPHORE TOTAL ET PHOSPHORE MOBILE**

Le programme d'action CORPEN d'Octobre 1998 souligne que les données agronomiques actuellement disponibles pour évaluer la "pression polluante" sur les sols, concernent un phosphore assimilable, c'est-à-dire mobilisable en quelque mois par les plantes. Le phosphore « utilisable par les végétaux dans un délai plus long » doit-il être déterminé par dosage du phosphore total ? Les deux cartes données ici permettent de s'interroger, puisqu'à l'évidence l'on dose ainsi surtout du phosphore issu des roches-mères.

Ce phosphore est-il lui-même mobilisable ? Une étude ancienne permet un début de réponse affirmative (fig. 3). Une coupe géochimique réalisée dans le granite des monts d'Ambazac (granite de St Sylvestre), a montré une nette baisse des teneurs en phosphore



dans les roches altérées sous les arènes. A l'évidence, le phosphore de la roche altérée (ici provenant essentiellement de phosphates de calcium ou apatites) est mobile lors de l'altération météorique. Mais il peut s'agir ici de phénomènes se déroulant, non à l'échelle de quelques années, mais de plusieurs millénaires.

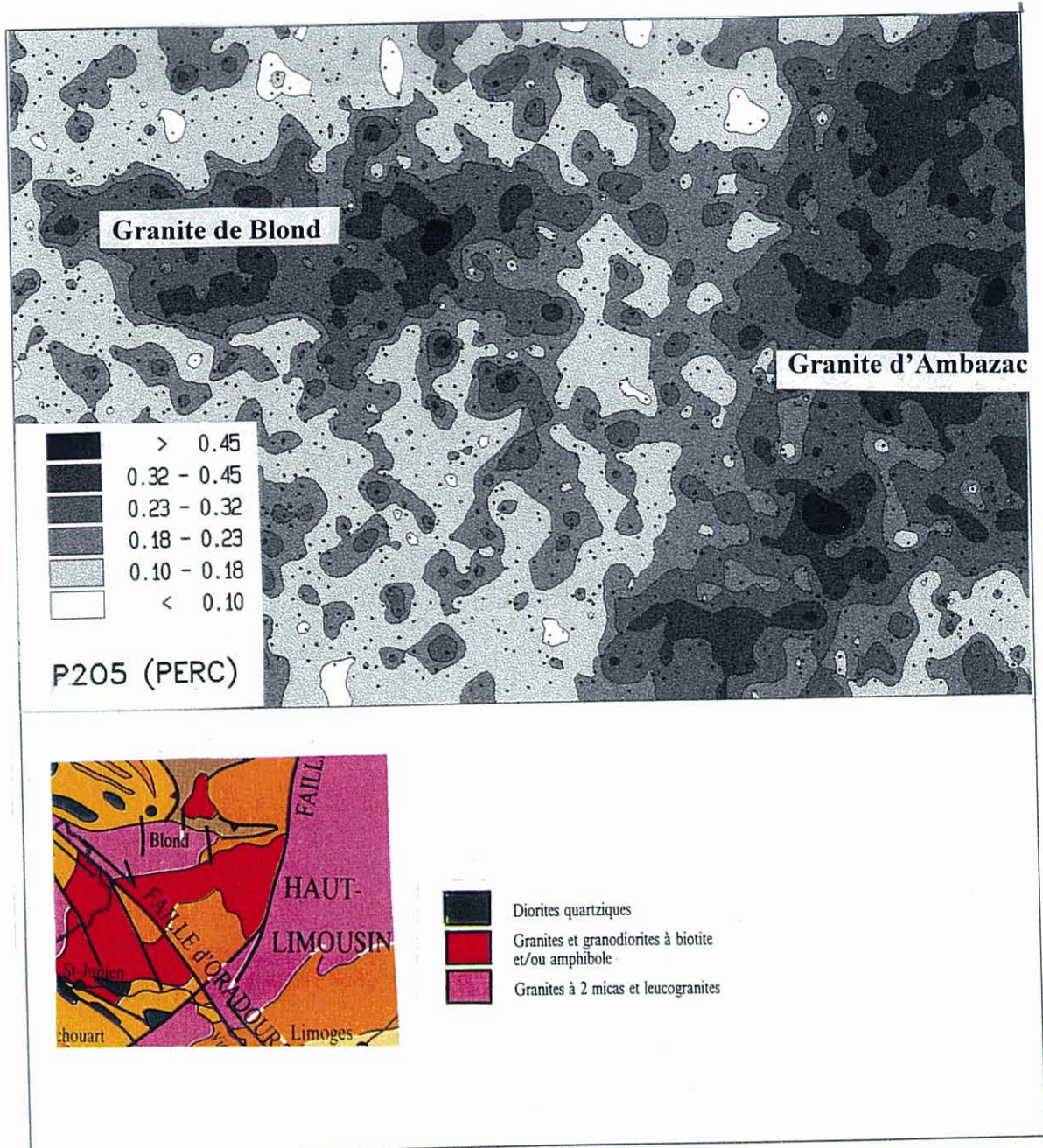


Figure 1 – Répartition en phosphore total (P-P2O5) dans les sols et les alluvions de têtes de bassins des régions des Monts de Blond et d'Ambazac (Haute-Vienne, Limousin)

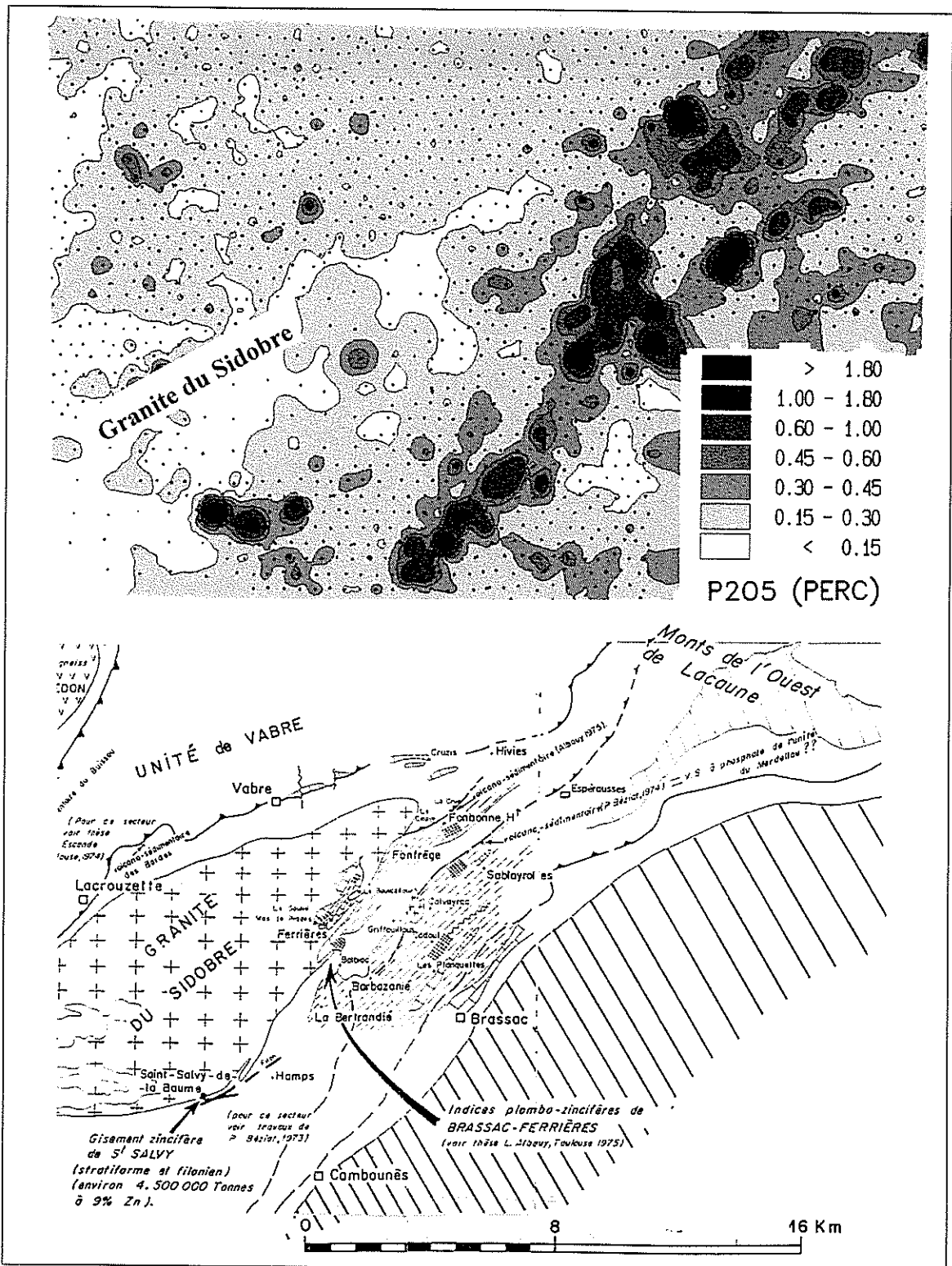


Figure 2 – Répartition des teneurs en phosphore total (P-P2O5) dans les sols de la Montagne Noire

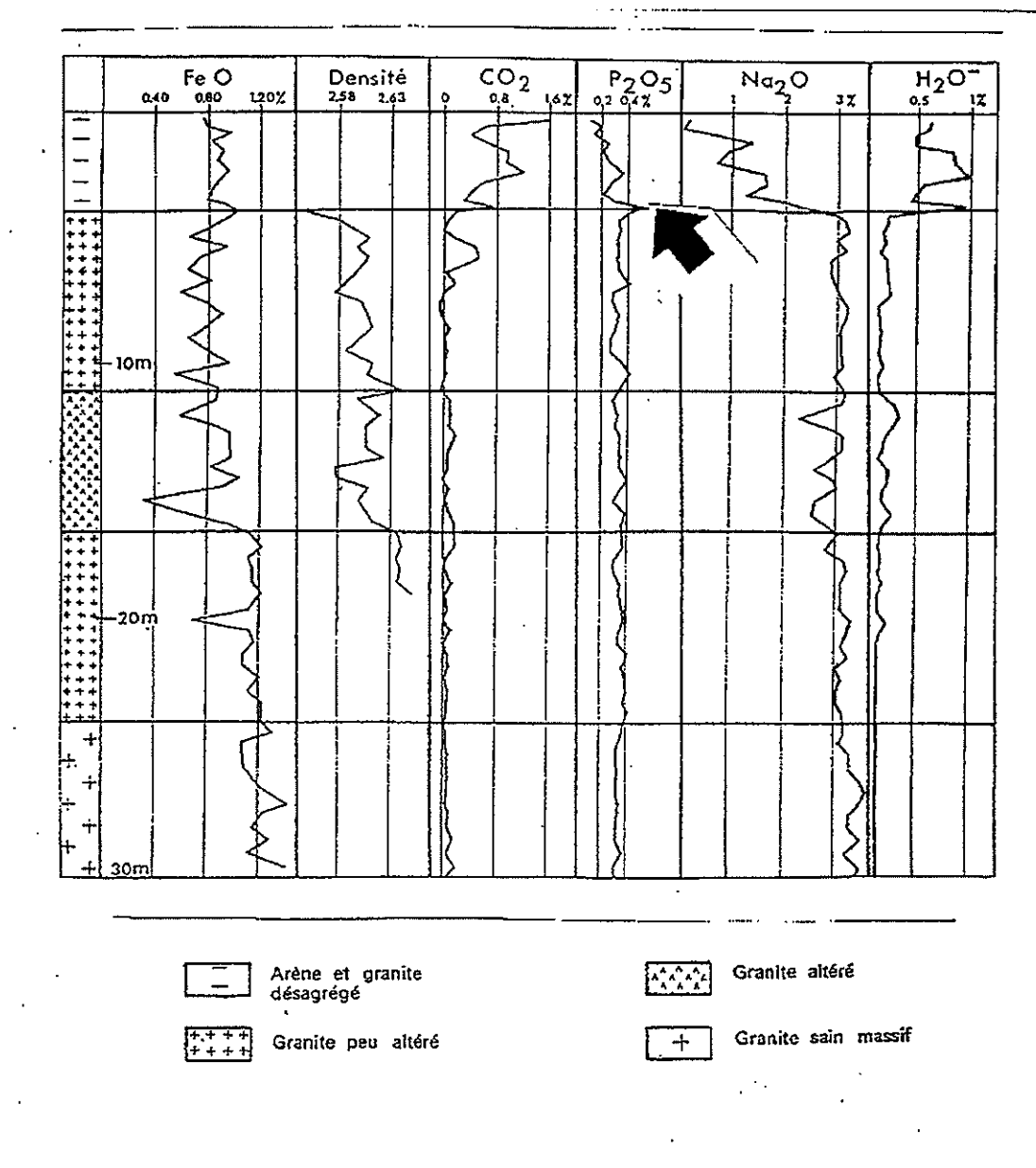


Figure 3 – Répartition du phosphore (P-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) dans une coupe d'altération du granite de St Sylvestre (Monts d'Ambazac). Le départ de phosphore sous la zone d'arènes est clairement visible (Barbier, 1972).

Cela ne veut donc pas dire que les phosphates ainsi libérés par altération, constituent un risque pour l'eutrophisation des cours d'eau.

Si un tel risque devait être évalué, les premières régions à être étudiées seraient celles connues pour receler des roches à fortes teneurs en phosphates : dans certaines régions, des teneurs en sol de plus de 1 % pour le phosphore total, s'étendent sur plusieurs kilomètres.

### **3 – LIMITATIONS RELATIVES AUX DONNEES DISPONIBLES**

Ces données malheureusement ne sont probablement pas toujours compatibles avec les besoins souhaités par des agronomes, pour de multiples raisons :

- au plan de leur répartition, elles ne couvrent pas les grandes régions agricoles françaises : elles concernent essentiellement les terrains hercyniens, qui sont plutôt des régions de forêt et de bocage. Manquent donc les plaines du Bassin parisien et du bassin aquitain,
- seul l'horizon superficiel des sols a été étudié,
- au plan de la représentativité, seule la fraction fine < 125  $\mu$  a été analysée, alors que généralement c'est la fraction < 2 mm qui est prise en compte. Les quelques comparaisons qui ont pu être faites entre fraction fine et fraction totale, ne montrent pas de grande différences. Du moins ces différences sont-elles plus faibles que celles que l'on constate entre différents secteurs,
- une part majeure des données correspond, non à des sols, mais à des sédiments de têtes de bassins, dans de tout petits cours d'eau drainant quelques parcelles. Une opinion est que la géochimie de ces sédiments est, en première approximation, équivalente à celle de la moyenne des sols du bassin versant : cette argumentation demandera sans nul doute à être très étayée, avant d'être acceptée. Les prélèvements de fines d'alluvions ont été faits à l'échelle du petit bassin versant (2 à 3 points au kilomètre carré), celles de sols à une maille de l'ordre de 500 m.

### **4 - CONCLUSIONS**

Par rapport aux préoccupations exposées dans le programme d'action CORPEN d'Octobre 1998, les conclusions à tirer de ces données de teneurs en phosphore dans les sols se situent au moins à trois niveaux :

- il existe de nombreuses données numériques (300 000 points de mesure) relatives au phosphore total,
- les teneurs paraissent largement contrôlées par la nature de la roche-mère et sa richesse en orthophosphates,
- elles représentent localement des charges importantes en phosphore total à prendre en compte dans le bilan phosphore du milieu naturel.

## Bibliographie

Artignan D., Chery L., Husson Y. (1995) - Valorisation de l'inventaire géochimique du département de l'Ardèche. Rapport BRGM n° R 38938, mars 1995.

Artignan D., Chery L., Husson Y. (1995) - Valorisation de l'inventaire géochimique du département de la Loire. Rapport BRGM n° R 38397, mars 1995.

Barbier J. (1972) – Altération superficielle et mobilisation du sodium dans certains granites à deux micas. *Bull. BRGM*, sect. IV, n° 4, pp. 33-48.

Barbier J. (1979) – Images géochimiques du socle hercynien dans le Massif central français. *Bull. BRGM*, sect. II, n° 2-3, pp. 175-194.

Barbier J., Chery L. (1996) – Relation entre fond géochimique naturel et teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux (antimoine, arsenic, baryum, chrome, nickel, plomb, zinc). Application (Auvergne et Limousin) et validation. Rapport BRGM R39544, 47 p.

Barbier J., Chery L. (1995) - Valorisation des données de l'inventaire géochimique pour l'identification des risques de teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux. Vol.1 : Etude de faisabilité. Vol. 2 : Inventaire géochimique du territoire français, commentaires et explications pour une meilleure exploitation des données. Rapport BRGM n° R 38721. Décembre 1995.

Barbier J., Chery L. (1997) - Relation entre fond géochimique naturel et teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux (antimoine, arsenic, baryum, chrome, nickel, plomb, zinc). Application (Auvergne et Limousin) et validation. Rapport BRGM R39 544.

Chery L., Gateau C. (1998) - Mise à disposition de l'inventaire géochimique sur le territoire national (pour identifier les zones à risques de teneurs naturelles élevées en métaux lourds dans les eaux destinées à l'AEP). Rapport BRGM R40207

BRGM (1998) – Cartographie des concentrations et des fonds géochimiques métalliques connus du massif des Vosges. Rapport BRGM R 39979, 17 p..

CORPEN (1998) – Programme d'action pour la maîtrise des rejets de phosphore provenant des activités agricoles. Groupe « Programme d'action phosphore », octobre 1998, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 85 p.

Prian J. P. (1980) – Les phosphorites cambriennes du versant septentrional de la Montagne Noire au sud du bassin permien de Camarès (Aveyron). Cadre stratigraphique, structural et sédimentologique, leur genèse en milieu sédimentaire et volcanosédimentaire. Thèse Univ. Paris VI, 2 vol., 409 p.

**BRGM**  
**SERVICE EAU**  
**Unité Gestion de la Ressource et Impacts environnementaux**  
BP 6009 – 45060 Orléans cedex 2 – France – Tél. : 33 (0)2 38 64 34 34